

UNIVERSITE DES ANTILLES
Faculté des Sciences Exactes et Naturelles
École doctorale pluridisciplinaire

Thèse pour le doctorat en chimie des matériaux

Lisa VIDIL

***Etude de matériaux naturels 2D –
Potentialités d'utilisation comme renfort de
matériaux composites***

Sous la direction du PR Marie-Ange ARSENE,
du PR Ketty BILBA,
et du MCF Cristel ONESIPPE

Soutenue le 22 juillet 2019 à Pointe-à-Pitre

Jury :

Yann LE PETITCORPS, Professeur, Université de Bordeaux 1, Rapporteur et Président
Hélène CARRERE, Directeur de recherche, INRA de Narbonne, Rapporteur
Mario TOMMASIELLO FILHO, Professeur, Université de São Paulo, Rapporteur
Jimmy NAGAU, Maître de Conférence, Université des Antilles, Examineur
Ketty BILBA BOURGUIGNON, Professeur, Université des Antilles, Co-Directrice de thèse
Cristel ONESIPPE POTIRON, Maître de Conférence, Université des Antilles, Encadrante

TABLE DE MATIERES

| | |
|--|-----------|
| REMERCIEMENTS | 6 |
| RESUME..... | 8 |
| ABSTRACT | 10 |
| LISTE DES TABLEAUX..... | 12 |
| LISTE DES FIGURES | 15 |
| INTRODUCTION | 22 |
| PARTIE I - ETAT DE L'ART | 26 |
| I - FIBRES VEGETALES : RENFORT DE COMPOSITES | 27 |
| I.1 - Enjeux et contexte | 27 |
| I.2 - Structure et morphologie des fibres végétales..... | 32 |
| I.3 - Composition chimique des fibres végétales | 36 |
| I.3.1 - La cellulose | 36 |
| I.3.2 - Les hémicelluloses | 39 |
| I.3.3 - Les lignines | 42 |
| I.3.4 - Les pectines | 47 |
| I.4 - Propriétés mécaniques et physiques des fibres végétales | 49 |
| I.5 - Mise en forme textile des fibres végétales | 53 |
| I.5.1 - Les bidimensionnels..... | 54 |
| I.5.1.1 - Les tissés..... | 54 |
| I.5.1.2 - Les tricotés..... | 55 |
| I.5.1.3 - Les tressés..... | 55 |
| I.5.2 - Les tridimensionnels | 56 |
| I.5.2.1 - Les cousus..... | 56 |
| I.5.2.2 - Les tissés..... | 57 |
| I.5.2.3 - Les tricotés et les tressés | 58 |
| I.6 - Conclusion..... | 59 |
| II - LES COMPOSITES MATRICE POLYMERE/FIBRES VEGETALES..... | 60 |
| II.1 - Les matrices organiques : les polymères | 61 |
| II.1.1 - Les thermoplastiques | 62 |
| II.1.2 - Les thermodurcissables..... | 64 |
| II.2 - Effet du renfort fibreux sur les propriétés des composites polymères renforcés par des fibres végétales brutes..... | 65 |

| | |
|--|------------|
| II.2.1 - Fibres courtes..... | 66 |
| II.2.2 - Fibres longues | 74 |
| II.3 - Les panneaux de particules | 83 |
| II.4 - Conclusion..... | 92 |
| III - OPTIMISATION DE L'INTERFACE MATRICE/FIBRES VEGETALES | 95 |
| III.1 - Adhésion fibre/matrice | 95 |
| III.2 - Modification des fibres lignocellulosiques..... | 98 |
| III.2.1 - Traitements physiques..... | 98 |
| III.2.1.1 - Plasma..... | 98 |
| III.2.1.2 - Corona..... | 99 |
| III.2.1.3 - Pyrolyse | 100 |
| III.2.2 - Traitements chimiques..... | 102 |
| III.2.2.1 - Traitement alcalin..... | 103 |
| III.2.2.2 - Agents de couplage | 108 |
| III.2.3 - Traitements enzymatiques..... | 108 |
| III.2.3.1 - Les ligninases..... | 111 |
| III.2.3.1.1 - Les peroxydases..... | 112 |
| III.2.3.1.2 - Les laccases | 114 |
| III.2.3.2 - Les hémicellulases..... | 116 |
| III.3 - Conclusion..... | 120 |
| IV - SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | 122 |
| PARTIE II - MATERIELS ET METHODES | 125 |
| I - CARACTERISTIQUES DES GAINES FOLIAIRES..... | 126 |
| I.1 - Présentation et préparation des gaines..... | 126 |
| I.2 - Traitements des gaines..... | 128 |
| I.2.1 - Traitement thermique par pyrolyse | 128 |
| I.2.2 - Traitement chimique à la chaux | 128 |
| I.2.3 - Traitements enzymatiques..... | 128 |
| I.3 - Caractéristiques morphologiques des gaines | 129 |
| I.3.1 - Observation à la loupe binoculaire..... | 129 |
| I.3.2 - Observation au microscope optique | 129 |
| I.3.3 - Observation au microscope électronique à balayage..... | 130 |
| I.3.4 - Application sur images | 130 |
| I.4 - Caractéristiques physico-chimiques et chimiques des gaines | 136 |
| I.4.1 - Masse volumique spécifique..... | 136 |
| I.4.2 - Coefficient et cinétique d'absorption d'eau | 138 |
| I.4.3 - Isothermes de sorption de vapeur d'eau | 138 |
| I.4.4 - Masse volumique apparente et épaisseur..... | 139 |
| I.4.4.1 - Masse volumique apparente..... | 139 |

| | |
|--|------------|
| I.4.4.2 - Epaisseur | 139 |
| I.4.5 - Densité linéique | 140 |
| I.4.6 - Analyse thermogravimétrique..... | 140 |
| I.4.7 - Spectroscopie infrarouge..... | 141 |
| I.4.8 - Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X..... | 143 |
| I.4.9 - Analyses botaniques..... | 144 |
| I.4.10 - Teneur en humidité..... | 144 |
| I.5 - Caractéristiques mécaniques des fibres unitaires et des gaines : traction uniaxiale | 144 |
| I.5.1 - Fibres unitaires | 146 |
| I.5.2 - Gainés | 148 |
| I.5.2.1 - Evaluation expérimentale..... | 148 |
| I.5.2.2 - Evaluation théorique..... | 151 |
| II - CARACTERISTIQUES DES PANNEAUX DE PARTICULES..... | 154 |
| II.1 - Elaboration des panneaux..... | 154 |
| II.2 - Propriétés physiques | 157 |
| II.2.1 - Masse volumique apparente | 157 |
| II.2.2 - Gonflement en épaisseur et absorption d'eau..... | 157 |
| II.3 - Propriétés mécaniques..... | 158 |
| II.3.1 - Tests en flexion trois points | 158 |
| II.3.2 - Cohésion interne | 159 |
| II.4 - Propriété thermique | 160 |
| III - Analyses statistiques | 161 |
| III.1 - Analyse de variance et test de comparaisons multiples..... | 161 |
| III.2 - Loi de Weibull..... | 162 |
| PARTIE III - RESULTATS..... | 164 |
| I - CARACTERISATION DES GAINES FOLIAIRES DE COCOTIERS..... | 165 |
| I.1 - Morphologie et organisation fibreuse | 166 |
| I.1.1 - Généralités..... | 166 |
| I.1.2 - Modélisation du maillage des gaines foliaires | 170 |
| I.1.2.1 - Extraction des épaisseurs et des angles formés par les fibres avec l'horizontale | 171 |
| I.1.2.2 - Schématisation en 2D du maillage des gaines foliaires de cocotiers | 177 |
| I.2 - Composition chimique | 179 |
| I.3 - Caractéristiques physico-chimiques | 182 |
| I.4 - Caractéristiques mécaniques..... | 187 |
| I.4.1 - Fibres unitaires | 187 |
| I.4.2 - Textiles..... | 194 |
| I.5 - Conclusion..... | 199 |
| II - IMPACT DES TRAITEMENTS CHIMIQUE, THERMIQUE ET ENZYMATIQUES SUR LES PROPRIETES DES GAINES FOLIAIRES | 201 |

| | |
|--|------------|
| II.1 - Analyses chimiques..... | 202 |
| II.2 - Analyses thermogravimétriques..... | 203 |
| II.3 - Analyses des groupements de surface..... | 208 |
| II.4 - Absorption d'eau..... | 210 |
| II.5 - Morphologie de surface..... | 214 |
| II.6 - Propriétés à la traction..... | 216 |
| II.7 - Composition atomique de surface..... | 217 |
| II.8 - Conclusion..... | 221 |
| III - APPLICATION POTENTIELLE DE GAINES FOLIAIRES COMME RENFORT DE MATERIAUX COMPOSITES : LES PANNEAUX DE PARTICULES..... | 224 |
| III.1 - Propriétés physiques..... | 224 |
| III.1.1 - La masse volumique apparente..... | 224 |
| III.1.2 - Absorption d'eau..... | 226 |
| III.1.3 - Gonflement en épaisseur..... | 230 |
| III.2 - Propriétés mécaniques..... | 233 |
| III.2.1 - Résistance à la flexion et rigidité..... | 233 |
| III.2.2 - Adhésion interne..... | 241 |
| III.3 - Conductivité thermique..... | 243 |
| III.4 - Vérification de la conformité aux normes européennes des panneaux..... | 247 |
| III.5 - Conclusion..... | 250 |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... | 252 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 259 |
| LEXIQUE..... | 295 |
| ANNEXES..... | 298 |
| Annexe 1 : Détermination de la teneur en extractibles des fibres..... | 299 |
| Annexe 2 : Détermination de la teneur en cellulose..... | 300 |
| Annexe 3 : Détermination de la teneur en lignine..... | 301 |
| Annexe 4 : Détermination de la teneur en hémicelluloses (pentosanes)..... | 302 |
| Annexe 5 : Algorithme de Freeman, algorithme de suivi des contours..... | 303 |
| Annexe 6 : Algorithme 1, algorithme d'extraction de points désignant la fibre..... | 303 |
| Annexe 7 : Algorithme 2, algorithme d'extraction de points supplémentaires désignant la fibre..... | 304 |
| Annexe 8 : Résultats de l'application de la loi de Weibull et des données empiriques correspondantes..... | 305 |

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire COVACHIM-M2E à l'Université des Antilles, à Fouillole en Guadeloupe. Cette expérience a pu être concrétisée et achevée grâce à la contribution de nombreuses personnes.

Je tiens à remercier tout d'abord mes directrices de thèse, Mme Arsène Marie-Ange et Mme Bilba Ketty ainsi que ma co-encadrante de thèse, Mme Onésippe Cristel pour m'avoir accueillie dans leur équipe et m'avoir accordé leur confiance pour mener à bien ce projet malgré mes grandes lacunes dans cette thématique, étant biologiste de formation. Je les remercie également pour leurs remarques et leurs corrections pertinentes ainsi que pour le temps et l'intérêt qu'elles ont consacrés et portés à ce travail.

Ce travail n'aurait pu se faire sans l'aide précieuse de la technicienne du laboratoire COVACHIM-M2E, Mme Jean-Marius Corine qui a toujours su se rendre disponible quand j'en avais besoin malgré son emploi du temps chargé.

Je suis gratifiée d'avoir eu comme rapporteurs Mme Carrère Hélène et Mr Tommasiello Filho Mario et comme membres du jury Mr Le Petitcorps Yann, Mr Nagau Jimmy, Mme Bilba Ketty et Mme Onésippe Cristel qui m'ont fait l'honneur d'évaluer la qualité de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du laboratoire de Construction et d'Ambiance au Brésil avec lequel nous avons collaboré pour réaliser les travaux sur les panneaux de particules. Un grand merci au Professeur Savastano et au Professeur Fiorelli ainsi qu'aux techniciens du laboratoire, Zaqueu, Mariana et Diego pour leurs compétences scientifiques et techniques ; sans oublier les doctorants, à l'époque, Gloria, Caro, Nubia, Gonzalo, Julio, Stephen. Je tiens à les remercier très sincèrement pour leur accueil, le partage de leurs connaissances dans le domaine, leurs conseils avisés et leur sympathie.

J'aimerais également adresser toute ma reconnaissance à Jimmy Nagau, Maître de Conférence au Laboratoire LAMIA à l'Université des Antilles pour son travail sans relâche sur l'élaboration et la mise au point du modèle des caractéristiques morphologiques des gaines.

Je tiens par ailleurs à exprimer mes réels remerciements à tous mes amis avec lesquels j'ai pu partager de profondes discussions mais aussi des moments de défoulement total. Merci pour votre écoute, votre disponibilité, vos encouragements et votre joie de vivre.

Pour finir, je tiens à remercier particulièrement, du fond du cœur, mon collègue Valéry devenu mon conjoint, pour m'avoir portée quand je n'avais plus de force et avoir toujours cru en moi quand je n'y croyais plus. Merci à Dieu de m'avoir fait rencontrer une personne aussi humaine et bienveillante que toi.

RESUME

Depuis quelques dizaines d'années, la prise de conscience de la crise écologique, sociale et économique, tant au niveau national qu'international, a incité les chercheurs à développer de nouveaux composites bon marché, plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine en y incorporant des fibres végétales comme renfort. Comparativement aux renforts synthétiques conventionnels, les fibres lignocellulosiques présentent de nombreux avantages. En plus d'être renouvelables, peu onéreuses, largement disponibles et saines, les fibres végétales possèdent des propriétés mécaniques spécifiques relativement élevées combinées à une faible densité. Dans la littérature, la plupart des travaux de recherche concernant les éco-matériaux portent sur les composites renforcés par des fibres naturelles courtes, d'ordinaire à répartition aléatoire dans la matrice. Peu d'études ont exploré jusqu'à ce jour l'utilisation de textiles à fibres végétales comme renfort de polymères à usage potentiel structurel. Dans ce contexte, la potentialité de renforcement de matériaux par un renfort lignocellulosique, naturellement sous forme textile, les gaines foliaires du cocotier *Cocos nucifera* L. a été évaluée dans ce travail. A cet effet, les caractéristiques morphologiques, chimiques, physiques et mécaniques des gaines foliaires brutes ont été déterminées dans un premier temps. L'étude des effets des traitements par pyrolyse, à la chaux, à la laccase et à la xylanase sur la composition botanique, la stabilité thermique, l'absorption en eau, les performances en traction, les propriétés morphologiques et chimiques de surface des gaines a été menée dans un second temps. Enfin, dans le prolongement de la loi «Grenelle II», la faisabilité du développement de panneaux de particules de coir liées par une résine polyuréthane à base d'huile de ricin à usage d'isolant thermique renforcé en surface par des gaines a été vérifiée.

Les résultats révèlent le grand potentiel des gaines foliaires de cocotiers comme renfort textile naturel de polymères. Cette ressource se présente sous la forme d'un textile bidirectionnel composé majoritairement de cellulose. Comparativement aux renforts végétaux classiques, elle se montre moins hygroscopique et plus légère. Les propriétés mécaniques à la traction des gaines effectuées dans les deux directions préférentielles des fibres se montrent supérieures et donc compétitives face à celles des renforts végétaux naturellement sous forme textile.

Les traitements enzymatiques à la xylanase et à la laccase ne présentent pas d'effet significatif sur les propriétés physiques, morphologiques et mécaniques des gaines. Pour ces traitements, seule une modification chimique de surface très légère est observée. Les fibres pyrolysées se montrent quant elles moins sensibles à l'eau par une teneur plus élevée en lignines mais plus fragiles et moins résistantes traduisant un endommagement de ces dernières après traitement par pyrolyse. Les gaines traitées à la chaux présentent une plus grande stabilité thermique en raison de l'extraction presque intégrale des hémicelluloses sans modification de leur morphologie de surface et de leurs caractéristiques mécaniques. Dès lors, pour la suite de l'étude, les gaines brutes ont été retenues pour renforcer les panneaux de particules, la température de mise en œuvre des panneaux étant bien inférieure à la température de début de dégradation des gaines non traitées assurant ainsi la conservation de leurs propriétés.

Le panneau revêtu sur ses deux faces de la partie haute des gaines brutes constitue le candidat le plus prometteur pour le développement d'isolant thermique plus respectueux de l'environnement et de la santé des usagers. Une partie des propriétés mécaniques et physiques de cette configuration de panneau satisfait les exigences requises par les normes américaines et européennes. Ses caractéristiques thermiques sont similaires à celles relevées dans la bibliographie pour les panneaux de faible masse volumique à particules lignocellulosiques.

Mots-clés : renfort textile, bidirectionnel, gaines de cocotiers, composite, traitement, panneaux de particules, isolant thermique, propriétés mécaniques, propriétés physiques, propriétés chimiques, propriétés thermiques, développement durable.

ABSTRACT

For recent decades, the environmental, social and economic crisis awareness, both at national and international level, has encouraged researchers to develop new cheap composites safer for environment and human health by incorporating vegetable fibers as reinforcement. In contrast to conventional synthetic reinforcements, lignocellulosic fibers display several advantages. In addition to being renewable, low cost, readily available and healthy, vegetable fibers have quite high specific mechanical properties with a low density. In the literature, most of research works about eco-materials are on composites reinforced by short natural fibers with random distribution in the matrix usually. To date, few studies have explored the use of vegetable fibers textiles to reinforce polymers in potential structural applications. In this context, the possibility of reinforcing materials by a lignocellulosic textile reinforcement, the coconut leaf sheaths from *Cocos nucifera* L. was assessed in this work. To this end, the morphological, chemical, physical and mechanical features of raw leaf sheaths were evaluated in a first phase. The study of the pyrolysis, lime, laccase and xylanase treatments effects on the botanical composition, thermal stability, water absorption, tensile, morphological and surface chemical properties of the sheaths were carried out in a second phase. Finally, in line with the law «Grenelle II», the feasibility of developing thermal insulating coir particleboards binded by polyurethane resin derived from castor oil and reinforced by sheaths externally was checked.

The results reveal the high potential of coconut leaf sheaths as natural textile reinforcement of polymers. This resource forms a two-way textile made up of cellulose mostly. In contrast to classic vegetable reinforcements, it is less hygroscopic and lighter. Sheaths tensile mechanical properties made in both preferential fibers directions show higher and so competitive faced with these ones of vegetable reinforcements naturally in textile form. Xylanase and laccase enzymatic treatments don't have significant effect on sheaths physical, morphological and mechanical properties. For these treatments, only a very slight surface chemical change is noticed. Pyrolysed fibers as for them show less water sensitive by a higher lignins content but are more brittle and less resistant translating a damaging of them after pyrolysis treatment. Lime treated sheaths show a higher thermal stability owing to almost full hemicelluloses removal without changing their surface morphology and their mechanical characteristics. Consequently, for the next study part, raw sheaths were retained to reinforce

particleboards, the temperature of panels manufacture being greatly lower than the start degradation temperature of the raw sheaths insuring thus their properties preservation.

The two-faces panel covered with raw sheaths top part forms the most promising candidate to develop more environmentally and healthy friendly thermal insulator. Some of its mechanical and physical properties fulfill american and european standards. Its thermal properties are similar to the ones noticed in the bibliography for low density lignocellulosic particleboards.

Keywords : textile reinforcement, two-way, coconut sheaths, composite, treatment, particleboards, thermal insulator, mechanical properties, physical properties, chemical properties, thermal properties, sustainable development.

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Comparaison des coûts de production et des modules par unité de coût entre certaines fibres conventionnelles et fibres lignocellulosiques | 29 |
| Tableau 2 : Nombre de groupes fonctionnels des lignines de l'épicéa et du bouleau pour 100 unités de phénylpropane..... | 44 |
| Tableau 3 : Teneur en méthoxy des lignines de mono/dicotylédones ³ herbacées | 44 |
| Tableau 4 : Propriétés mécaniques des principales fibres naturelles comparées aux fibres synthétiques conventionnelles | 50 |
| Tableau 5 : Paramètres structuraux de certaines fibres naturelles | 52 |
| Tableau 6 : Principaux secteurs d'application des polymères | 61 |
| Tableau 7 : Caractéristiques des thermoplastiques les plus communs | 63 |
| Tableau 8 : Caractéristiques des thermodurcissables les plus courants | 65 |
| Tableau 9 : Comparaison des propriétés mécaniques des composites acide poly-lactique renforcés par différentes fibres (les pourcentages sont relatifs aux valeurs trouvées pour l'acide poly-lactique seul) | 68 |
| Tableau 10 : Propriétés mécaniques de la résine phénolique pure et du composite résine phénolique/tissu de sisal..... | 76 |
| Tableau 11 : Comparaison des propriétés mécaniques des composites renforcés par différents tissages | 78 |
| Tableau 12 : Torsion de fils des tissus de ramie et propriétés à la traction des composites | 83 |
| Tableau 13 : Synthèse bibliographique des propriétés mécaniques des panneaux de particules de haute densité à base de résine polyuréthane dérivée d'huile de ricin | 88 |
| Tableau 14 : Propriétés physiques, mécaniques et thermiques de panneaux de particules végétales de faible densité..... | 91 |
| Tableau 15 : Exigences physiques et mécaniques requises pour les panneaux de particules de faible densité..... | 92 |
| Tableau 16 : Effet du traitement plasma de fibres végétales sur les propriétés mécaniques des composites finaux | 99 |
| Tableau 17 : Effet du traitement corona des fibres sur les propriétés mécaniques des composites résultants | 100 |
| Tableau 18 : Propriétés mécaniques des composites fibres Cissus Quadrangularis/polyester | 106 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 19 : Principales applications industrielles des enzymes pectinolytiques, ligninolytiques, hémicellulolytiques | 110 |
| Tableau 20 : Effet de traitement des peroxydases sur le nombre kappa de pâte à papier | 114 |
| Tableau 21 : Impact du traitement à la laccase de fibres végétales sur les propriétés mécaniques des composites résultants | 116 |
| Tableau 22 : Fonctions des principales hémicellulases et leurs sites d'action dans l'hémicellulose | 118 |
| Tableau 23 : Propriétés mécaniques des composites polyester renforcés par des fibres de jacinthe d'eau brutes (NT) et traitées à la xylanase (T) | 120 |
| Tableau 24 : Enzymes et conditions d'application des traitements enzymatiques | 129 |
| Tableau 25 : Récapitulatif des panneaux à particules de coir renforcés | 156 |
| Tableau 26 : Comparaison de la composition chimique des fibres de gaines foliaires de cocotiers | 179 |
| Tableau 27 : Synthèse bibliographique sur la composition chimique des différents types de fibres végétales | 181 |
| Tableau 28 : Synthèse bibliographique de la teneur en humidité à l'équilibre et de la densité de différentes fibres végétales et de celles de gaines foliaires de cocotiers étudiées | 186 |
| Tableau 29 : Comparaison des propriétés mécaniques entre les fibres de gaines foliaires de cocotiers étudiées et celles trouvées dans la littérature | 191 |
| Tableau 30 : Synthèse bibliographique des caractéristiques mécaniques de différentes fibres végétales et de celles des gaines foliaires de cocotiers étudiées | 192 |
| Tableau 31 : Synthèse bibliographique des propriétés mécaniques de textiles naturels et des gaines foliaires de cocotiers étudiées | 196 |
| Tableau 32 : Synthèse des propriétés mécaniques théoriques et expérimentales à la traction des gaines foliaires de cocotiers | 198 |
| Tableau 33 : Caractéristiques des pics d'holocelluloses obtenus par déconvolution à l'aide du logiciel OriginPro des fibres de gaines foliaires de cocotiers non traitées et traitées | 206 |
| Tableau 34 : Attributions des bandes d'absorption observées sur les spectres IRTF des fibres de gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées | 209 |
| Tableau 35 : Synthèse bibliographique du coefficient d'absorption d'eau à saturation de différentes fibres végétales brutes | 213 |
| Tableau 36 : Composition élémentaire de la surface des gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées | 219 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 37 : Masse volumique apparente des panneaux de particules en fonction de leurs formulations..... | 225 |
| Tableau 38 : Synthèse bibliographique du pourcentage d'absorption d'eau et du gonflement en épaisseur de panneaux à particules végétales de faible masse volumique..... | 227 |
| Tableau 39 : Synthèse bibliographique de la résistance à la flexion et du module d'élasticité de panneaux à particules végétales de faible masse volumique. Les propriétés mécaniques spécifiques ont été évaluées. | 240 |
| Tableau 40 : Synthèse bibliographique de la conductivité thermique de panneaux à particules végétales de faible masse volumique..... | 246 |
| Tableau 41 : Confrontation des propriétés mécaniques, physique et thermiques des panneaux étudiés dans ce travail aux exigences normatives européennes | 248 |
| Tableau 42 : Synthèse de la p-value du test de Kolmogorov-Smirnov, des paramètres estimés de la loi de Weibull et des moyennes empiriques des propriétés mécaniques des fibres de gaines foliaires de cocotiers, de leur agencement sous forme textile et des différentes configurations des panneaux de particules..... | 305 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Cycle de vie des biocomposites | 29 |
| Figure 2 : Disponibilité et répartition de la production mondiale de fibres végétales 2001-2008 (hors coton et bois) | 30 |
| Figure 3 : Classification des fibres cellulosiques | 31 |
| Figure 4 : Processus d'extraction des fibres végétales | 32 |
| Figure 5 : Représentation multi-échelle des coupes transversales des fibres de lin..... | 33 |
| Figure 6 : Organisation en réseau des composés botaniques formant la paroi cellulaire | 34 |
| Figure 7 : Angle microfibrillaire θ formé entre l'axe longitudinal de la fibre et les microfibrilles de cellulose | 35 |
| Figure 8 : Motif répétitif de la cellulose | 37 |
| Figure 9 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose et des liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires..... | 38 |
| Figure 10 : Les principaux monomères entrant dans la composition des hémicelluloses | 40 |
| Figure 11 : Représentation schématique de deux polysaccharides hémicellulosiques | 41 |
| Figure 12 : Formule chimique des alcools précurseurs des lignines..... | 43 |
| Figure 13 : Structure d'une lignine..... | 45 |
| Figure 14 : Exemples de type de liaisons rencontrées dans la structure des lignines | 46 |
| Figure 15 : Schéma de chaînes homogalacturonanes stabilisées par l'intermédiaire d'ions calcium entre les groupes carboxyles non estérifiés : structure dite « cage »..... | 48 |
| Figure 16 : Représentation conventionnelle de la structure des pectines (A) et d'une configuration plus récente (B)..... | 49 |
| Figure 17 : Les grandes familles de tissés 2D..... | 54 |
| Figure 18 : Quelques types de tricotés 2D..... | 55 |
| Figure 19 : Les grandes catégories de tressés 2D..... | 56 |
| Figure 20 : Multicouche unidirectionnel cousu | 57 |
| Figure 21 : Différents types de « tissage angle Interlock » | 57 |
| Figure 22 : Un exemple de motif du « tissage orthogonal »..... | 58 |
| Figure 23 : Tricoté 3D (a) et Tressé 3D (b) | 58 |
| Figure 24 : Caractéristiques mécaniques de composites à renfort végétal | 67 |

| | |
|--|----|
| Figure 25 : Influence de la teneur en fibres sur les contraintes maximales à la traction et à la flexion des composites polypropylène/abaca | 68 |
| Figure 26 : Résistance maximale à la traction des composites polyéthylène haute densité renforcés par des fibres de lin et de coque de riz | 69 |
| Figure 27 : Module d'Young à la traction des composites polyéthylène haute densité renforcés par des fibres de lin et de coque de riz..... | 70 |
| Figure 28 : Conductivité thermique des composites fibres de feuille d'ananas/phénol-formaldéhyde en fonction de la fraction volumique des fibres | 71 |
| Figure 29 : Relation entre les propriétés mécaniques des composites (résine à base d'amidon/bambou) et la longueur des fibres..... | 72 |
| Figure 30 : Absorption d'eau de composites acide poly-lactique (PLA)/fibres de bambou | 73 |
| Figure 31 : Les différentes échelles d'étude d'un renfort textile | 75 |
| Figure 32 : Architectures des tissus sisal : a-taffetas, b-sergé, c-mat..... | 77 |
| Figure 33 : Influence du mode de tissage sur la tenue à l'impact des composites..... | 77 |
| Figure 34 : Effet de l'architecture des tissus sur les propriétés à la traction des matériaux | 77 |
| Figure 35 : Composites avec différentes architectures tissées : a-le taffetas, b-le sergé, c-le basket | 78 |
| Figure 36 : Effet de la teneur en fibres sur la résistance maximale et le module à la traction des composites..... | 79 |
| Figure 37 : Effet de la teneur en fibres sur la résistance à l'impact des composites..... | 79 |
| Figure 38 : Effet de la teneur en fibres sur la résistance maximale et le module à la flexion des composites..... | 80 |
| Figure 39 : Effet de la teneur en fibres sur la résistance au cisaillement inter-laminaire des composites..... | 80 |
| Figure 40 : Tissu de bambou..... | 81 |
| Figure 41 : Courbes contrainte/déformation à la traction de l'acide poly-lactique pur et du composite acide poly-lactique/tissu de bambou | 81 |
| Figure 42 : Courbes contrainte/déplacement à la flexion de l'acide poly-lactique pur et du composite acide poly-lactique/tissu de bambou | 82 |
| Figure 43 : Structure chimique de la ricinoléine | 85 |
| Figure 44 : Formation du polyuréthane - Réaction entre les groupes isocyanate du polyuréthane et les fibres cellulosiques | 86 |
| Figure 45 : Comparaison de l'adhésion matière lignocellulosique/résine (polyuréthane/phénol-formaldéhyde)..... | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figure 46 : Ancrage mécanique d'un adhésif sur un substrat | 96 |
| Figure 47 : Mouillabilité et angle de contact solide-liquide..... | 96 |
| Figure 48 : Enchevêtrement moléculaire | 97 |
| Figure 49 : Réaction chimique entre les groupes A sur une surface et les groupes B sur l'autre surface | 97 |
| Figure 50 : Images MEB de la paroi de fibres brutes (a) et pyrolysées (b) de pseudo-troncs de bananier | 102 |
| Figure 51 : Processus de gonflement de la cellulose..... | 104 |
| Figure 52 : Structures des réseaux de cellulose I et cellulose II | 105 |
| Figure 53 : Réaction de traitement par la soude de fibres lignocellulosiques | 107 |
| Figure 54 : Cycle catalytique des peroxydases | 113 |
| Figure 55 : Oxydation de sous-unités phénoliques de la lignine par les laccases..... | 115 |
| Figure 56 : Mécanisme de l'oxydation du substrat par le système laccase-médiateur..... | 115 |
| Figure 57 : Enzymes impliquées dans la dégradation des hémicelluloses | 117 |
| Figure 58 : Résistance à la traction des composites chitosane/bagasse..... | 119 |
| Figure 59 : Absorption en humidité des composites chitosane/bagasse-20% à 75% d'humidité relative..... | 119 |
| Figure 60 : Photographies d'un cocotier <i>Cocos nucifera L.</i> en Guadeloupe (a) et de ses gaines (b)..... | 126 |
| Figure 61 : Aperçu de la gaine avant et après le nettoyage à l'eau à haute pression | 127 |
| Figure 62 : Cliché de gaine foliaire observée à la loupe binoculaire (a), | 131 |
| Figure 63 : Représentation du contour d'une zone de vide par des mini-segments..... | 131 |
| Figure 64 : Image originale (a), Carte de contours (b), Image binarisée (c) | 132 |
| Figure 65 : Evaluation de la pertinence d'une portion de fibre | 133 |
| Figure 66 : Illustration des traitements effectués par l'algorithme 2. | 134 |
| Figure 67 : Procédure de reconstruction d'une fibre | 135 |
| Figure 68 : Schéma simplifié du pycnomètre à hélium Pycnomatic Thermo Electron..... | 137 |
| Figure 69 : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique | 141 |
| Figure 70 : Schéma du fonctionnement de l'IRTF-ATR avec plusieurs réflexions internes . | 142 |
| Figure 71 : Schéma de principe de la machine d'essai de traction | 145 |
| Figure 72 : Montage de la préparation des fibres unitaires pour l'essai de traction | 147 |
| Figure 73 : Section transversale des fibres de gaines foliaires observée à la loupe binoculaire | 148 |
| Figure 74 : Dispositif expérimental du test à la traction des gaines..... | 149 |

| | |
|--|-----|
| Figure 75 : Illustration des épaisseurs longitudinales évaluées pour une fibre d'une éprouvette de gaine foliaire de cocotiers brute avant test (a) après avoir localisé sa zone de rupture après test (b) ; les éprouvettes sont photographiées aux rayons X..... | 150 |
| Figure 76 : Modélisation de l'aire transversale des fibres unitaires en fonction de leur épaisseur longitudinale..... | 150 |
| Figure 77 : cocotier (a), noix de coco verte (b), fibres de coir (c), gaine foliaire (d) (PS : partie supérieure ; PI : partie inférieure) | 154 |
| Figure 78 : Composants de la résine polyuréthane : l'huile de ricin (a) et le pré-polymère (catalyseur) (b)..... | 155 |
| Figure 79 : Principe du test en flexion trois points sur une éprouvette | 158 |
| Figure 80 : Dispositif expérimental du test de cohésion interne | 160 |
| Figure 81 : Sonde anneau..... | 161 |
| Figure 82 : Photographies de la gaine foliaire dans son intégralité (a), de sa paroi externe (b) et de sa paroi interne (c)..... | 167 |
| Figure 83 : Densité linéique des gaines foliaires de cocotiers | 168 |
| Figure 84 : Observation des « coutures fibreuses » solidarissant les fibres de la couche III à la paroi externe des gaines | 168 |
| Figure 85 : Observations au MEB de sections transversales de gaines foliaires de cocotiers noyées dans de la résine | 170 |
| Figure 86 : Cliché de gaine foliaire observée à la loupe binoculaire | 171 |
| Figure 87 : Aperçus d'un cliché initial de gaines foliaires obtenu à la loupe binoculaire (a), d'une portion agrandie du fichier image résultat mettant en évidence les points détectés par les algorithmes de coordonnées (x,y) (en rouge), milieux de segments de coupe dont l'un est représenté en jaune (b), d'une partie du fichier excel (c) | 173 |
| Figure 88 : Correspondance entre la coloration des données du tableau (épaisseur, angle par rapport à l'horizontale) et celle des points les plus proches de la zone de clique dans le fichier image résultat | 174 |
| Figure 89 : Imagettes du fichier image résultat illustrant des portions de fibres erronées détectées par l'application..... | 175 |
| Figure 90 : Imagettes du fichier image résultat illustrant des portions de fibres correctes détectées par l'application..... | 176 |
| Figure 91 : Illustration de la modélisation obtenue par l'application (imagettes du cliché initial (A), segmentations des imagettes (B), reconstruction du maillage par le modèle (C)).. | 178 |

| | |
|--|-----|
| Figure 92 : Coupe transversale d'une fibre de gaine foliaire de cocotiers colorée au carmin-vert de Mirande observée au microscope optique | 182 |
| Figure 93 : Isotherme de sorption de vapeur d'eau à (20 ± 2) °C de la gaine foliaire de cocotiers | 184 |
| Figure 94 : Mécanismes de sorption des molécules d'eau par les groupes hydroxyle..... | 184 |
| Figure 95 : Résistance à la traction des trois catégories de fibres de gaine foliaire de cocotiers : les fines, les moyennes et les grosses..... | 187 |
| Figure 96 : Module d'Young des trois catégories de fibres de gaine foliaire de cocotiers : les fines, les moyennes et les grosses..... | 188 |
| Figure 97 : Déformation à la rupture des trois catégories de fibres de gaine foliaire de cocotiers : les fines, les moyennes et les grosses..... | 188 |
| Figure 98 : Observation de nœuds présents à la surface de fibres de lin..... | 190 |
| Figure 99 : Courbes contrainte-déformation à la traction caractéristiques des fibres de chanvre, de lin et de gaines foliaires de cocotiers | 194 |
| Figure 100 : Sens de découpe des éprouvettes des gaines foliaires | 194 |
| Figure 101 : Résistance à la traction (a), Module d'Young (b), Déformation à la rupture (c), Energie spécifique (d) des gaines foliaires de cocotiers sous forme textile sollicitées en traction dans la direction des fibres des couches I et III (GFNT-I-III) et de celles de la couche II (GFNT-II) | 195 |
| Figure 102 : Comportement mécanique à la traction des gaines foliaires de cocotiers sous forme textile sollicitées dans la direction des fibres des couches I et III (GFNT-I-III) et de celles de la couche II (GFNT-II)..... | 197 |
| Figure 103 : Effet des traitements sur la composition chimique des gaines foliaires de cocotiers | 202 |
| Figure 104 : Analyse thermogravimétrique (a-ATG ; b-DTG) des fibres de gaines foliaires de cocotiers avant et après traitement..... | 204 |
| Figure 105 : Spectres infrarouge des fibres de gaines foliaires de cocotiers non traitées et traitées | 208 |
| Figure 106 : Cinétique d'absorption d'eau des gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées | 211 |
| Figure 107 : Processus de relaxation moléculaire des fibres végétales | 212 |
| Figure 108 : Morphologie de surface des fibres des gaines foliaires pyrolysées observée au MEB..... | 215 |

| | |
|--|-----|
| Figure 109 : Cartographie EDS des grains observés à la surface des gaines foliaires pyrolysées illustrant la répartition de l’Oxygène (b), du Silicium (c), du Soufre (d) et du Potassium (e) du cliché initial (a)..... | 215 |
| Figure 110 : Résistance à la traction (a), Module d’Young (b), Déformation à la rupture (c), Energie spécifique (d) des gaines foliaires de cocotiers sous forme textile sollicitées en traction dans la direction des fibres de la couche II..... | 216 |
| Figure 111 : Spectres XPS des fibres de gaines foliaires de cocotiers avant et après traitements | 218 |
| Figure 112 : Pourcentage d’absorption d’eau des panneaux SG, PS1S, PS2S, PI2S..... | 226 |
| Figure 113 : Pourcentage du gonflement en épaisseur des panneaux SG, PS1S, PS2S, PI2S après 2 h et 24 h d’immersion | 230 |
| Figure 114 : Régression linéaire du gonflement en épaisseur en fonction de la masse volumique pour les périodes d’immersion de 2 h et 24 h | 231 |
| Figure 115 : Gonflement en épaisseur en fonction de la masse volumique | 231 |
| Figure 116 : Résistance à la flexion (MOR) des quatre formulations de panneaux..... | 233 |
| Figure 117 : Positionnement des éprouvettes PS1S lors des tests à la flexion trois points | 234 |
| Figure 118 : Module d’élasticité (MOE) des quatre formulations de panneaux..... | 235 |
| Figure 119 : Photographies de la a) Paroi externe des gaines-Partie haute ; b) Paroi interne des gaines-Partie haute ; c) Paroi externe des gaines-Partie basse ; d) Paroi interne des gaines-Partie basse (décollement des fibres de la couche III (Figure 82-c)) | 236 |
| Figure 120 : Evolution du MOR (a) et du MOE (b) en fonction de la masse volumique des panneaux de particules | 237 |
| Figure 121 : Régression linéaire entre le MOR (a), MOE (b) du test à la flexion et la masse volumique des panneaux..... | 238 |
| Figure 122 : Résultats du test d’adhésion interne des quatre configurations de panneaux | 241 |
| Figure 123 : (a) Concentration de la résine délimitée par des cercles rouges, (b) Procédé d’application de la résine sur les particules..... | 242 |
| Figure 124 : Localisation de la ligne de rupture des éprouvettes après l’application du test d’adhésion interne..... | 243 |
| Figure 125 : Conductivités thermiques des quatre formulations de panneaux | 244 |
| Figure 126 : Schéma de principe de l’extraction des matières extractibles | 299 |
| Figure 127 : Description du montage expérimental de l’extraction de la cellulose | 300 |
| Figure 128 : Schéma de principe de l’extraction de la lignine..... | 301 |
| Figure 129 : Description du montage expérimental de l’extraction du furfural | 303 |

INTRODUCTION

Avec la découverte et la production industrielle de fibres synthétiques, pour les plus utilisées, les fibres de verre, l'arrivée sur la marché de composites a littéralement explosé depuis la Seconde Guerre Mondiale (Fery, 2013) et ce, dans de nombreux secteurs industriels aussi diversifiés que le transport, le bâtiment, le domaine médical, les loisirs, L'utilisation croissante de ces matériaux réside dans l'amélioration de la qualité de la matière (mécanique, physique, chimique, thermique, acoustique) face à une certaine utilisation pour de faibles densités. Toutefois, dans un contexte où le développement durable est devenu une priorité majeure, la volonté grandissante de limiter les impacts de l'activité humaine sur l'environnement tout en réduisant les inégalités sociales incitent fortement les industriels et les chercheurs au développement d'alternatives aux matériaux issus de ressources fossiles et minérales non renouvelables, moins gourmandes en énergie, à faible coût financier et facilement accessibles. Celles-ci passent par le développement de composites à fibres végétales comme substituts aux fibres synthétiques. De surcroît, dans le prolongement de ces démarches alliant préservation de l'environnement et bien-être de l'Homme, le secteur de l'habitat, plus gros consommateur d'énergie (45,1%) et émetteur de gaz à effet de serre (26,7%) en France (DGEC, 2016), se doit de repenser son savoir-faire et ses procédés de construction mais aussi de développer et de diffuser des matériaux innovants respectueux de l'environnement et de la santé des usagers pour atteindre les objectifs fixés par la loi POPE, à commencer par la division par 4 des gaz à effet de serre d'ici 2050 (Loi POPE, 2005). Pour ce faire, le gouvernement français a mis en vigueur la loi « Grenelle II » visant, dans le secteur du bâtiment, à réduire les consommations énergétiques des constructions neuves et existantes impliquant la mise en place d'un programme de réglementation thermique tendant à réduire les déperditions thermiques des logements (Loi « Grenelle II », 2010).

L'utilisation des composites à fibres végétales n'est pas récente et remonte à plusieurs milliers d'années ; le torchis (terre renforcée par des brins de paille) en est un exemple illustre. A l'heure actuelle, les différentes utilisations de ces matériaux à renforts naturels disponibles sur le marché sont souvent limitées à des applications peu sollicitées mécaniquement, ces derniers étant pour l'essentiel renforcés par des fibres courtes distribuées aléatoirement. Néanmoins, les recherches portant sur l'extension de l'utilisation de ces biocomposites dans des applications structurelles se dynamise fortement. Elles concernent en

partie l'étude de polymères à renforts végétaux longs se distinguant par deux catégories, les unidirectionnels, et les composites textiles.

Les fibres végétales présentent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues synthétiques : coûts financier et environnemental moindres, faible densité combinés à des propriétés mécaniques spécifiques satisfaisantes. Néanmoins, les fibres végétales affichent certaines caractéristiques indésirables à savoir une faible stabilité thermique limitant le choix de la matrice et un caractère hautement hydrophile responsable de leur incompatibilité avec les polymères hydrophobes, leur mauvaise dispersion dans la matrice et l'instabilité dimensionnelle des composites résultants dont les propriétés mécaniques sont altérées par de faibles capacités de transfert de charge interfacial. Afin de limiter ces inconvénients, la surface des fibres peut être modifiée par des traitements physiques, chimiques ou biologiques.

Dans ce contexte global et dans la continuité de ces axes de recherches s'affiliant aux principes de la chimie verte, cette thèse se propose de contribuer à l'identification de nouveaux renforts textiles naturels, et pour ce faire, de valoriser et d'étudier l'utilisation potentielle des gaines foliaires du cocotier *Cocos nucifera* L. dans la réalisation de biomatériaux finis. Cette ressource, non encore exploitée jusqu'à ce jour, a été choisie car en plus d'être de nature végétale et disponible localement (Guadeloupe) en abondance toute l'année, elle présente l'avantage d'être naturellement un textile, nous affranchissant ainsi de l'étape intermédiaire de fabrication du renfort sous forme textile. Dès lors, l'exploitation potentielle de ce renfort à l'avenir, permettra de minimiser les coûts de production et de transport mais aussi de favoriser une industrie régionale, aujourd'hui touchée par la crise.

Ce travail de recherche s'appuie avant tout sur une démarche exploratoire de caractérisation des gaines foliaires brutes et traitées. Des traitements de différentes catégories aux impacts environnemental et sanitaire limités ont été sélectionnés. Cette thèse vise par ailleurs la conception et le développement de nouveaux matériaux composites adaptés à l'isolation thermique s'inscrivant dans une démarche de développement durable. A cet effet, une étude expérimentale a été menée sur des panneaux de particules de coir de faible densité renforcés par des gaines de cocotiers et liés par une résine biosourcée.

Pour mener à bien ce travail, ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique rappelant tout d'abord le contexte et les enjeux de cette étude suivis d'une description de la structure, des propriétés chimiques et physico-mécaniques des fibres végétales et des différentes architectures textiles. Après avoir exposé les généralités sur les composites et les matrices polymères, la deuxième partie de ce chapitre met l'accent sur les travaux de recherche concernant les composites polymères renforcés par des fibres végétales courtes d'une part et longues d'autre part principalement agencées sous forme textile. Est également abordée dans cette partie une synthèse sur les panneaux de particules lignocellulosiques. Ce chapitre s'achève par un état de l'art sur les notions d'adhésion et les différents traitements de modification de surface des fibres végétales.

Le second chapitre décrit les démarches expérimentales utilisées pour la réalisation de ces travaux. Les critères de choix des gaines de cocotiers, les protocoles des traitements, l'élaboration des panneaux, les méthodes de caractérisation, les appareils utilisés, les conditions opératoires, y sont présentés en détail.

Le troisième chapitre concerne les caractérisations morphologique, chimique, physique et mécanique des gaines foliaires de cocotiers brutes dont les résultats sont comparés avec ceux issus de la littérature pour d'autres fibres végétales ou synthétiques utilisées comme renforts de polymères. Dans ce chapitre, une application sur images permettant d'extraire l'épaisseur et l'orientation des fibres par rapport à l'horizontale est proposée. La validation de ce modèle est discutée dans cette partie par une étude comparative entre les données prédites et les données expérimentales.

Le quatrième chapitre porte sur l'influence des traitements physique (pyrolyse), chimique (chaux), et enzymatiques (laccase et xylanase) sur la composition botanique, la stabilité thermique, l'absorption en eau, les propriétés à la traction, les propriétés morphologiques et chimiques de surface des gaines de cocotiers. A l'issue de ce chapitre est discuté le traitement des gaines retenu pour la suite des travaux.

Le cinquième chapitre présente l'étude menée sur les panneaux de particules dont l'application visée concerne l'isolation thermique. Pour ce faire, des panneaux de faible

densité dont la masse volumique nominale choisie est de 300 kg/m^3 ont été élaborés. Dans le prolongement de la démarche d'éco-conception appliquée tout au long de ce travail, les matières isolantes conventionnelles (mousse de plastique, laine de verre) ainsi que les particules de bois et liants synthétiques à base de formaldéhyde utilisés classiquement dans la fabrication des agglomérés ont été remplacés par des particules de coir et une résine polyuréthane à base d'huile de ricin. Les surfaces externes des panneaux ont été renforcés par des gaines foliaires de cocotiers afin d'améliorer potentiellement leurs performances mécaniques. Les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des différentes configurations ont été déterminées dès la fin du séchage des panneaux. Les résultats sont affichés et analysés dans ce dernier chapitre.

Pour finir, une conclusion générale de l'étude et les perspectives de recherche sont présentées.

PARTIE I - ETAT DE L'ART

I - FIBRES VÉGÉTALES : RENFORT DE COMPOSITES

I.1 - Enjeux et contexte

Au cours des trois dernières décennies, l'utilisation potentielle de fibres végétales comme renfort dans l'élaboration de matériaux composites a fait l'objet de nombreux travaux de recherche (Saheb & Jog, 1999; Anson *et al.*, 2002; Bledzki *et al.*, 2002; Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; Thomas & Pothan, 2009; Hughes, 2011; Thakur, 2013; Jawaid *et al.*, 2016a). Face à la crise écologique, sociale et économique, aujourd'hui mondialisée, est née une prise de conscience des acteurs économiques, de la société civile et des politiques de l'urgence d'adopter de nouvelles valeurs « responsables » visant à réduire les inégalités sociales et la pression anthropique sur l'environnement. Les observations inquiétantes les plus criantes concernent d'une part le réchauffement climatique conséquent du rejet intensif de gaz à effet de serre dans l'atmosphère (Monteiro *et al.*, 2009), d'autre part, la raréfaction des ressources naturelles indispensables à notre survie et notre confort offert par nos sociétés (pétrole, gaz, eau douce, bois, ...) (Swart *et al.*, 2003) mais aussi le problème de stockage des déchets non recyclables, non dégradables (Mohanty *et al.*, 2000). Pour se rendre compte de la gravité de la situation, reprenons les faits révélés par Halada (Halada, 2003) : chaque seconde, sur Terre, une surface de forêt équivalente à 19 courts de tennis disparaît, le désert augmente de 78 m² en Chine, 1600 tonnes de glace fondent au Groenland et 720 tonnes de CO₂ sont émises à partir de pétrole dans l'atmosphère. C'est dans ce cadre que les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations s'inscrivant dans la conception du développement durable ont permis l'arrivée sur le marché de nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Les fibres végétales utilisées pendant très longtemps dans la filière textile, la papeterie et quelques peu dans les infrastructures (torchis), n'ont pas manqué d'atouts pour leur incorporation dans l'élaboration de matériaux composites trouvant de nouvelles applications dans tous les domaines de la vie tels que la plasturgie, le bâtiment, l'automobile, le milieu médical, le sport, l'aérospatial et l'aéronautique (Huang & Netravali, 2007; Scarponi *et al.*, 2009) :

- dans le bâtiment, un grand nombre d'études se sont intéressées à la substitution des fibres d'amiante, reconnues cancérigènes, par des fibres végétales (Swamy, 1988; Tolêdo Filho *et al.*, 2009). La Directive 83/477/EEC a interdit la production d'éléments préfabriqués profilés en fibrociment (bardage, tuiles, plaques) renforcés par ces fibres minérales (Azuma *et al.*, 2009; Kumagai & Kurumatani, 2009). D'autre

part, l'utilisation de matériels fibreux naturels (exemple : tiges de bambou) comme seul renfort du béton s'est révélée comme un nouveau challenge visant à remplacer les barres d'acier dont la corrosion est instiguée par les phénomènes de carbonatation et attaque des ions chlorure dans le ciment (Bentur & Mitchell, 2008; Glasser *et al.*, 2008),

- le remplacement des fibres de pétrole et de verre par des fibres naturelles est un enjeu (Thakur, 2013). A ce jour, certaines techniques mettant en jeu des matrices thermodurcissables ou thermoplastiques à renfort fibreux végétal sont déjà industrialisées et commercialisées notamment dans l'automobile (panneaux intérieurs, garnitures de toit, planchers de camions), la construction (profilés de portes et de fenêtres, clôtures, bardages) ou encore dans l'équipement domestique (meubles de jardin) (Kalia, 2016).

Par rapport aux fibres synthétiques, les fibres végétales entrant dans la composition de matériaux composites présentent des avantages certains quant à leur impact environnemental : elles ont un bilan carbone nul et sont recyclables, biodégradables, renouvelables et faiblement énergivores quant à leur production : moins de 10% de l'énergie nécessaire pour la fabrication de fibres de polypropylène suffit pour produire une même quantité de fibres naturelles (Dam & Bos, 2004). Selon Patel et Narayan, les composites à fibres naturelles économiseraient 20MJ d'énergie non renouvelable et éviteraient la libération d'un kilogramme de CO₂ par kilogramme de polymère (Patel & Narayan, 2005).

Par ailleurs, si la matrice est biodégradable, les matériaux sont compostables après broyage (Figure 1). En outre, les fibres végétales, résolvent les problèmes de poussière et d'abrasion de laine de verre et la mise à disposition de ces dernières est peu gourmande économiquement parlant (Tableau 1).

Tableau 1 : Comparaison des coûts de production et des modules par unité de coût entre certaines fibres conventionnelles et fibres lignocellulosiques
(Bisanda & Ansell, 1992)

| Fibre | Carbone | Acier | Verre | Sisal | Jute | Coir |
|--------------------------------|---------|-------|-------|-------|------|------|
| Coût (\$/kg) | 200 | 30 | 3,25 | 0,36 | 0,30 | 0,25 |
| Module/coût (GPa kg/\$) | 2,0 | 6,7 | 21,5 | 41,7 | 43,3 | 20,0 |

D'autre part, les composites à fibres naturelles permettent de rétablir un équilibre social entre les pays développés et ceux en développement à savoir que certains de ces matériaux, moins coûteux sont, en ce sens, accessibles à un plus large public et permettent d'ouvrir de nouveaux débouchés économiques aux produits et résidus agricoles locaux dès lors valorisés dans les pays peu industrialisés (Wyk, 2007).

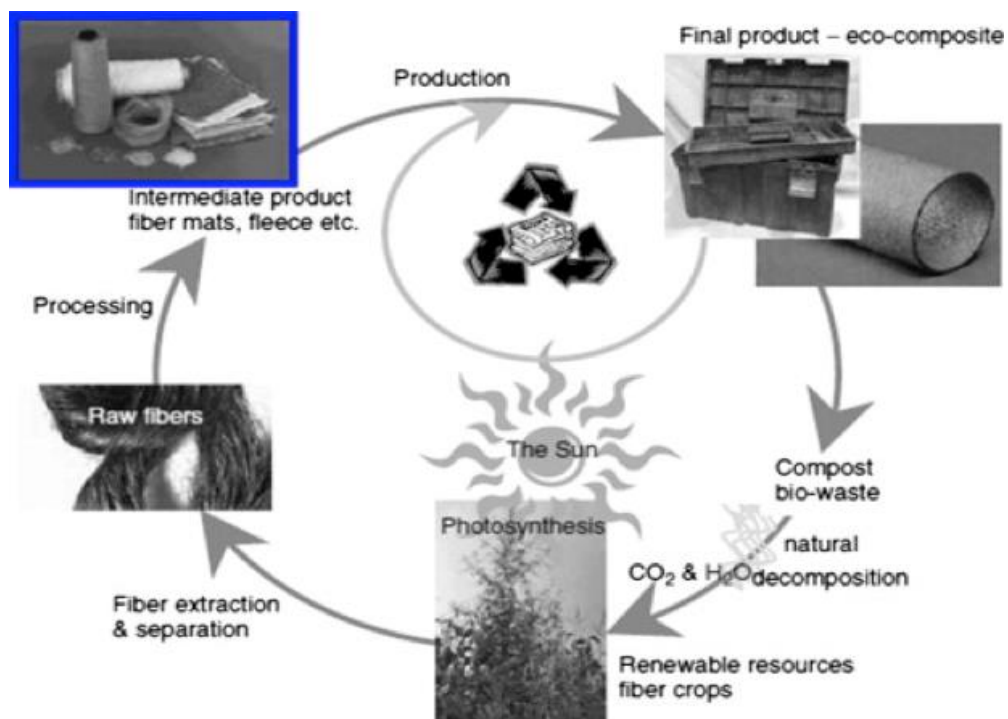


Figure 1 : Cycle de vie des biocomposites
(Akil *et al.*, 2011)

Dans le monde, les fibres végétales sont largement disponibles et réparties (Figure 2), très abondantes et très variées quant à leur provenance : elles peuvent être issues des poils séminaux des graines (coton, kapok, ...), de tiges (dans ce cas, on parle de fibres libériennes : lin, chanvre, jute, ramie, ...), de feuilles ou de troncs (sisal, abaca, ...), d'enveloppes de fruits (coir, ...), ou encore de cannes, de joncs, de graminées (bambou, bagasse, blé, maïs, riz, ...), et de bois (Brouwer, 2000; Faruk *et al.*, 2012). D'autres fibres naturelles sont utilisées dans l'industrie du composite. Parmi elles, on retrouve les fibres animales (alpaga, soie) et les fibres minérales (basalte) peu utilisées comme renfort des composites, l'attention majeure étant portée sur les fibres végétales.

Les différents types de fibres végétales sont présentés sur la Figure 3.

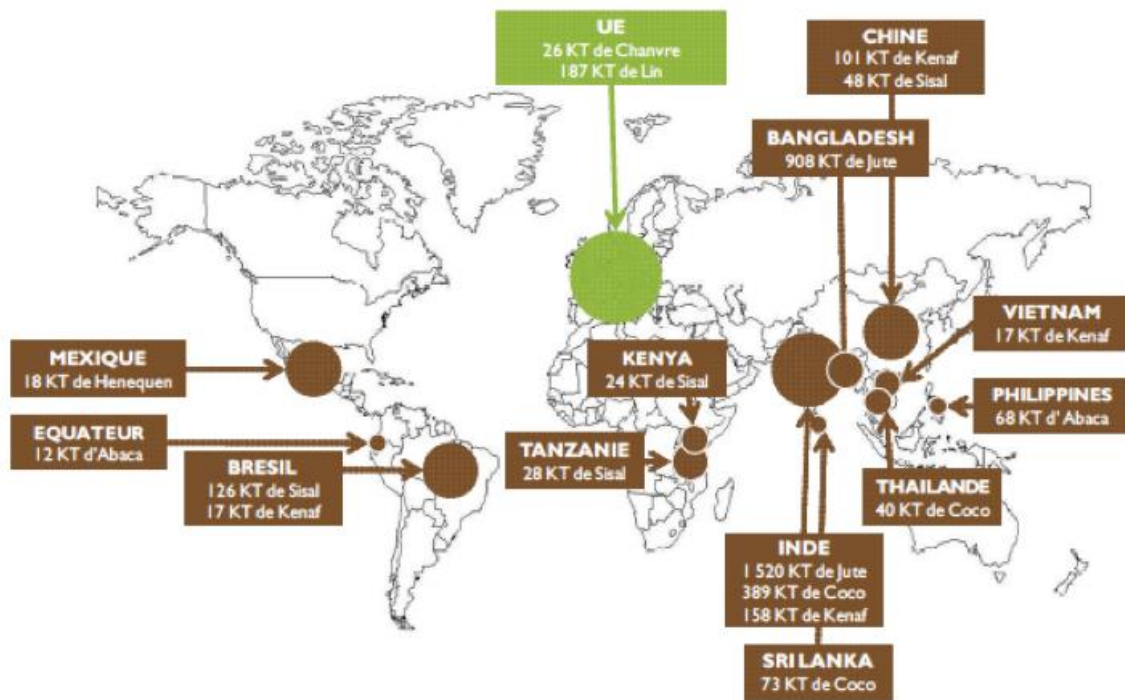


Figure 2 : Disponibilité et répartition de la production mondiale de fibres végétales

2001-2008 (hors coton et bois)

(FAO, 2009) (FRD, 2011)

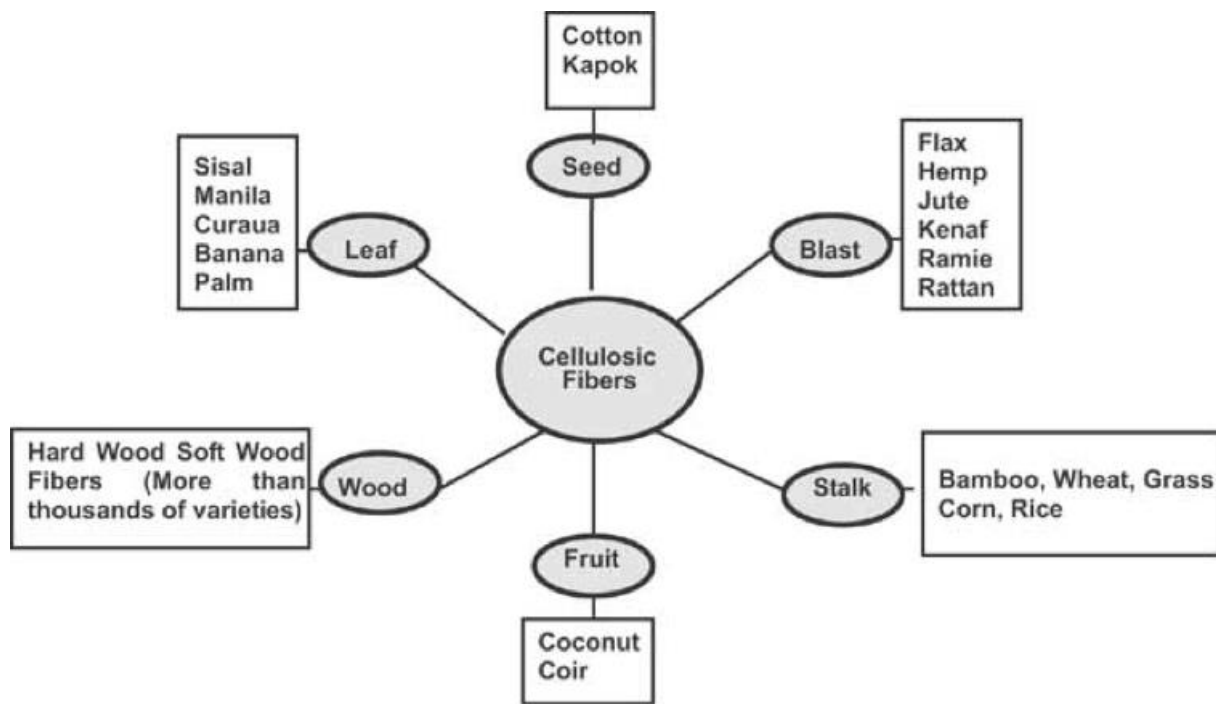


Figure 3 : Classification des fibres cellulosiques

(Pandey *et al.*, 2010)

Avant l'incorporation des fibres dans la matrice, les fibres végétales doivent être généralement extraites des plantes les renfermant. Le procédé dépend de la localisation des fibres dans la plante et de l'objectif visé. A titre d'exemple, les fibres techniques de lin et de chanvre se trouvent entre l'écorce et le bois de la tige soit, dans la partie corticale. Assemblées en paquet sous forme de faisceaux, elles assurent une fonction de soutien des tiges leur permettant de garder leur stature verticale. Plusieurs étapes d'extraction de ces fibres libériennes sont nécessaires : le rouissage, vise à séparer les faisceaux de fibres des tiges (placées à même le sol ou dans l'eau) en éliminant les pectines par action de micro-organismes, facilitant ainsi leur extraction ultérieure au teillage. Lors de cette seconde étape, après battage des fibres rouies, des granulats, des fibres courtes, des fibres longues sont obtenues, ces dernières démêlées lors du peignage. Des traitements chimiques et /ou enzymatiques peuvent compléter voire remplacer certains procédés pour des raisons environnementales (le rouissage posant d'importants problèmes de pollution) et de rentabilité. De façon générale, le processus de séparation des fibres du reste de la plante est composé de trois étapes (Dittenber & GangaRao, 2012) (Figure 4) :

- la décortication, consiste à désolidariser la biomasse des tiges, en général par une opération mécanique,

- la séparation, vise à séparer les différentes fractions végétales obtenues,
- l'affinage, permet la réduction du nombre de fibres unitaires par faisceau jusqu'à éventuellement, l'obtention de fibres élémentaires.

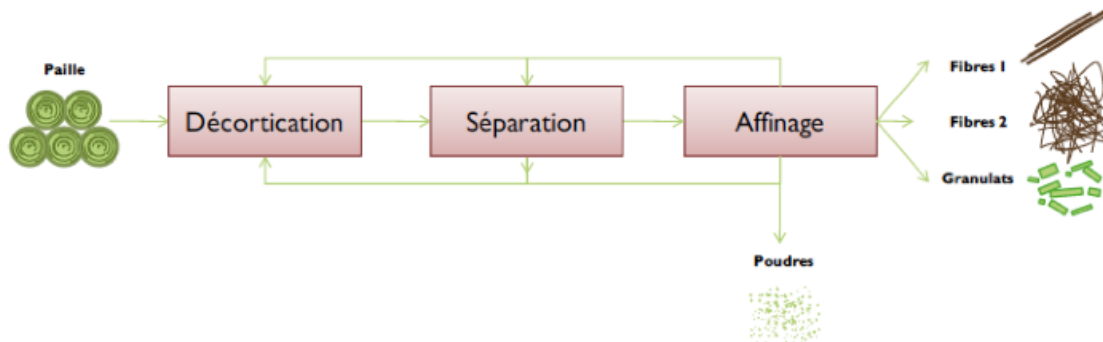


Figure 4 : Processus d'extraction des fibres végétales
(FRD, 2011)

Suivant l'architecture des fibres recherchée, ces dernières, une fois extraites peuvent subir de nouveaux processus de mise en forme comme par exemple le tissage, le tressage, le tricotage, la fabrication de non-tissé,

Les fibres végétales, à faible coût financier et environnemental, constituent une alternative de choix aux fibres synthétiques conventionnelles. Toutefois, les applications des matériaux composites à renfort fibreux, issu de ressources renouvelables sont encore très limitées. Leur industrialisation dans les prochaines années devrait connaître un essor grandissant, ces matériaux étant au centre de nombreux projets d'études quant à leurs avantages écologique, économique et social. Selon Satyanarayana et al., l'industrie des fibres naturelles connaît un taux de croissance de l'ordre de 10% à 22% par an (Satyanarayana *et al.*, 2009).

I.2 - Structure et morphologie des fibres végétales

Le terme communément employé « fibres végétales » ou « fibres techniques » utilisées dans le textile, la papeterie, l'élaboration de composites, ..., désigne généralement des faisceaux de fibres constitués de plusieurs fibres élémentaires appelées « fibres ultimes » (Morvan *et al.*, 2003).

A titre d'exemple, la structure et la morphologie de la fibre de lin, l'un des renforts végétaux le plus utilisé pour l'heure sont illustrées sur la Figure 5, de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique.

La structure à l'échelle macroscopique est propre à la fibre de lin. Aux autres échelles, l'organisation structurale est commune à l'ensemble des fibres végétales.

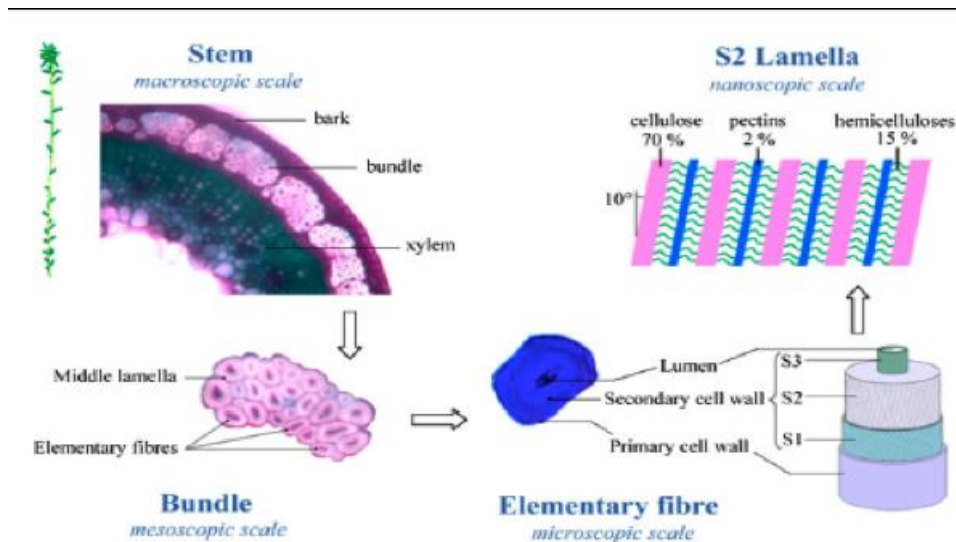


Figure 5 : Représentation multi-échelle des coupes transversales des fibres de lin
(Charlet *et al.*, 2007)

Ces faisceaux, à l'échelle mésoscopique, sont formés d'une à trois douzaines de fibres unitaires liées entre elles par une lamelle mitoyenne (Hughes, 2011). Ce lien interstitiel entre les fibres, composé essentiellement de substances pectiques dans les tissus jeunes, se lignifie dans les tissus plus âgés. Les fibres techniques et élémentaires se caractérisent par leur forme allongée par rapport à leur diamètre (Morvan *et al.*, 2003; Hughes, 2011).

Au niveau microscopique, les fibres végétales « ultimes » sont constituées au centre, d'une cavité, le lumen, entouré d'une paroi primaire et d'une paroi secondaire, plus interne, elle-même formée de trois sous-couches S1, S2 et S3. La paroi secondaire plus dense et rigide, est synthétisée postérieurement à la paroi primaire : la paroi externe a une épaisseur de l'ordre du demi-micromètre contre une dizaine de micromètres pour la paroi interne (Nakagaito & Yano, 2003; Eichhorn & Young, 2004). Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multi-couches dans lequel des fibrilles de cellulose jouant le rôle de renfort baignent dans une matrice amorphe composée pour l'essentiel de lignines, d'hémicelluloses et de pectines (Jayaraman, 2003; Jawaid *et al.*, 2011). Les compositions moyennes de la biomasse sont de

40% à 50% de cellulose, 20% à 40% d'hémicelluloses et de 20% à 30% de lignines (Quiroz-Castañeda & Folch-Mallol, 2011). A cela s'ajoutent des composants non structuraux, en moindre quantité : les produits d'extraction (cires, graisses, sucres libres, tannins, ...) et les composés inorganiques tels que les minéraux (Dinwoodie, 2002) (Figure 6). La cohésion de l'ensemble des macromolécules pariétales est assurée aussi bien par des liaisons faibles (liaisons de Van der Waals et liaisons hydrogène) que par des liaisons ioniques et covalentes.

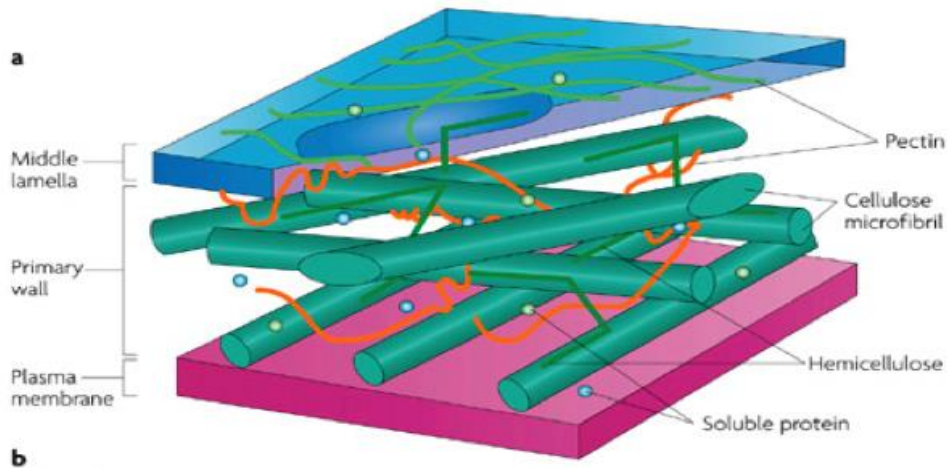


Figure 6 : Organisation en réseau des composés botaniques formant la paroi cellulaire
(Sticklen, 2008)

La structure des couches, la répartition et la proportion des constituants botaniques varient selon la nature de la fibre, les conditions de croissance du végétal, l'âge et la période de récolte de la plante, les méthodes d'extraction des fibres, ... (Mohanty *et al.*, 2000). La composition chimique des fibres végétales montre une variabilité aussi bien interspécifique qu'intraspécifique (Faruk *et al.*, 2012). Ces variabilités structurales et chimiques des parois cellulaires sont à l'origine de la complexité de l'étude des caractéristiques des fibres végétales.

La paroi pecto-cellulosique confère à la cellule des propriétés biomécaniques de rigidité et d'élasticité : d'une part, la structure rigide permet le maintien de l'organisme, d'autre part, l'enveloppe souple et extensible assure la croissance des cellules (Wei *et al.*, 2001).

Outre la proportion en cellulose, composant majoritaire des parois, les propriétés mécaniques et physiques des fibres sont conditionnées en partie par l'angle microfibrillaire formé entre les microfibrilles de cellulose cristalline et l'axe des fibres (Figure 7).

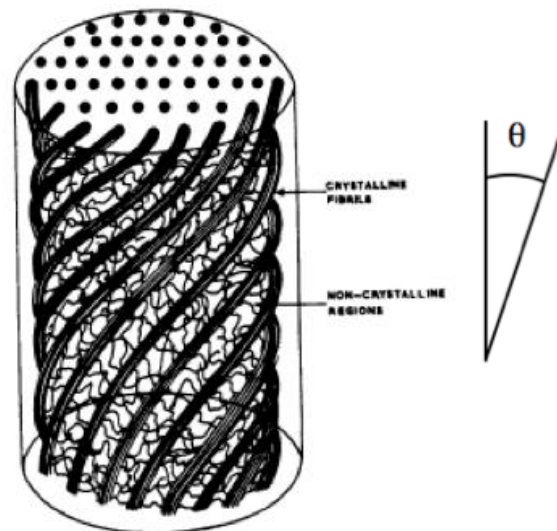


Figure 7 : Angle microfibrillaire θ formé entre l'axe longitudinal de la fibre et les microfibrilles de cellulose
(Hearle, 1963)

Les microfibrilles de cellulose, de quelques nanomètres de diamètre résultent de l'assemblage d'une trentaine de chaînes de cellulose (Somerville, 2006). Dans la paroi cellulaire, les microfibrilles sont disposées en forme de spirale sous forme de lamelles concentriques. L'angle formé entre les microfibrilles de cellulose et l'axe des fibres dans la sous-couche S2, la plus dense, conditionne le comportement mécanique des fibres, plus spécifiquement les propriétés à la traction axiale de celles-ci : l'épaisseur totale de S2 représente 80% de la paroi cellulaire. Dans la strate S1, l'orientation de la cellulose contrôle la stabilité en compression des fibres en limitant l'expansion cellulaire latérale alors que S3 assure la régulation de la pression hydrostatique à l'intérieur de la cellule végétale. La propagation des fissures trans-pariétales et intra-pariétales est contrôlée par la structure en couches concentriques des parois des fibres (Booker & Sell, 1998).

L'orientation des microfibrilles de cellulose variant d'une strate à l'autre délimite les trois régions de la paroi secondaire S1, S2, S3 : dans la couche S2, le sens d'orientation des

microfibrilles de cellulose en forme d'hélice est à droite alors que dans S1 et S3, les chaînes de cellulose tournent dans l'autre sens, vers la gauche (Dinwoodie, 2002).

Selon Page *et al.*, il existe une corrélation entre les propriétés mécaniques des fibres végétales et l'angle microfibrillaire de S2. Plus l'angle microfibrillaire de S2 sera faible, plus la rigidité et la résistance de la fibre seront élevées. Plus l'angle microfibrillaire sera important et plus l'allongement à la rupture de la fibre sera grand (Page *et al.*, 1977). En ce sens, pour exemple, il est préférable d'utiliser des fibres de chanvre comme renfort de composites comparativement aux fibres de trachéides de bois d'épicéa dont l'angle microfibrillaire est de 10° à 30° (Dinwoodie, 2002) contre moins de 10° pour le chanvre (Thygesen *et al.*, 2006).

I.3 - Composition chimique des fibres végétales

Les fibres lignocellulosiques sont constituées d'un réseau de composés macromoléculaires dont les principaux sont la cellulose, les lignines, les hémicelluloses, et les pectines. Une bonne connaissance de la composition chimique de ces éléments est nécessaire pour mieux comprendre leurs influences sur les propriétés des fibres végétales.

Les substances de faible masse moléculaire (matières extractibles, inorganiques, ...) ne seront pas abordées dans cette partie. Celles-ci en moindre proportion dans les fibres influent peu sur leurs propriétés mécanique et physique.

I.3.1 - La cellulose

La cellulose est la molécule organique la plus abondante que l'on trouve dans la nature. Elle constitue le principal composé de structure des cellules végétales. La proportion en cellulose dans les fibres détermine en grande partie les propriétés, le coût de leurs production, et les choix d'application de ces dernières (Pandey *et al.*, 2010).

L'utilisation de la cellulose est fortement répandue dans le monde en tant que matière première pour la fabrication des matériaux de construction (utilisation directe du bois), de textiles (coton, viscose), de papiers et cartons. La cellulose est aussi utilisée pour fabriquer des dérivés cellulosiques sous forme d'éthers ou d'esters (acétate de cellulose par exemple) qui nécessitent de la dissoudre préalablement avant d'effectuer des réactions chimiques (Chanzy *et al.*, 1980; Marchessault & Sundararajan, 1983).

La teneur en cellulose varie selon l'espèce végétale : le coton contient 82,7% de cellulose contre 65,8% pour les fibres de sisal et 64,4% pour le jute (Bledzki & Gassan, 1999).

La cellulose est un homopolymère linéaire composé de D-anhydroglucose ($C_6H_{11}O_5$), unité de répétition reliée par des liaisons 1,4- β -D-glycosidiques en position C1 et C4 (Nevell & Zeronian, 1985). Le motif dimérique constitutif de la cellulose, composé de deux motifs monomériques de glucose constitue le cellobiose (Figure 8).

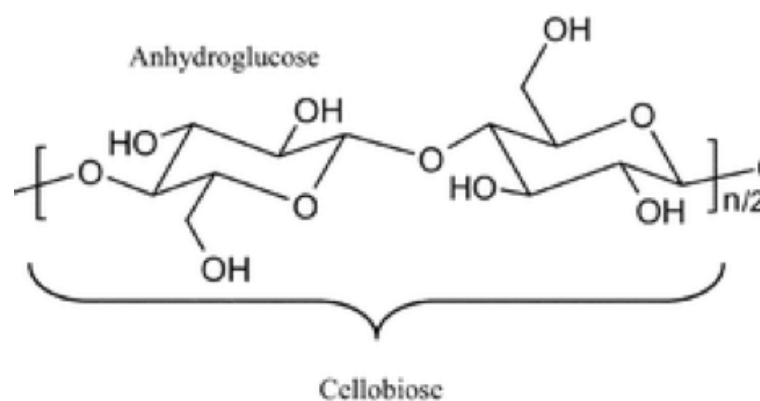


Figure 8 : Motif répétitif de la cellulose

(Kontturi *et al.*, 2006)

Le nombre d'unités glucose constituant une chaîne de cellulose, appelé degré de polymérisation, dépend beaucoup de l'origine et du traitement subi par la cellulose. Il peut varier de quelques centaines à des milliers d'unités de glucose : le degré de polymérisation est de 10000 pour le coton ou le bouleau, de 9000 pour le chanvre, le lin et le ramie, ou encore de 8000 pour l'épicéa (Joly, 2003).

Les groupes hydroxyl libres alcooliques présents sur chacune des unités de répétition de la cellulose interagissent entre eux pour former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (Williams & Wool, 2000; Stamboulis *et al.*, 2001). Ce type de liaisons est à l'origine de la formation de structures supramoléculaires et stables, les microfibrilles à partir desquelles se forment des agrégats nommés fibrilles. Les unités de glucose orientées à 180° les unes par rapport aux autres, assurent l'orientation linéaire des chaînes de cellulose (Festucci-Buselli *et al.*, 2007). Les microfibrilles cellulosiques sont constituées par

l'alternance de régions hautement ordonnées, les zones cristallines et de régions irrégulières, les parties amorphes formées principalement par les chaînes de surface et les défauts de cristallinité survenant lors de la biosynthèse ou le traitement de la cellulose (Bledzki & Gassan, 1999) (Figure 9).

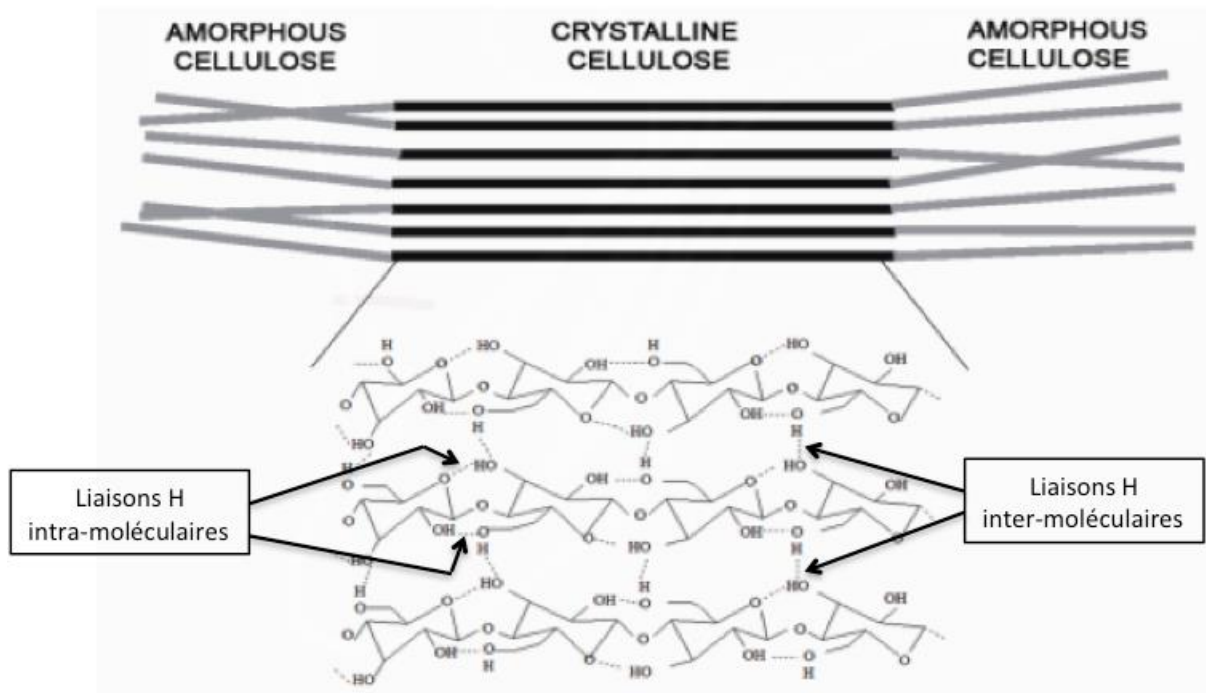


Figure 9 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose et des liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires

(Quiroz-Castañeda & Folch-Mallol, 2011)

La cristallinité de la cellulose conférée par la stabilité spatiale des unités de cellobiose et la cohésion de la structure par des liaisons hydrogène intercaténares assurent une certaine rigidité aux fibres végétales. La partie amorphe apporte à la paroi son caractère élastique (Ragoubi, 2010).

Les groupements $-OH$ de la cellulose sont aussi susceptibles de se lier aux groupes hydroxyl de l'air et de l'eau, à l'origine de son caractère hydrophile : son taux d'humidité dans les conditions normales est de l'ordre de 8% à 12,6% (Bledzki *et al.*, 1996). Cependant la structure fibrillaire très condensée de la cellulose présentant un haut degré de cristallinité explique son caractère non soluble dans l'eau, sa résistance aux attaques chimiques et enzymatiques. La fraction cellulosique est considérée comme étant le résidu insoluble après

l'extraction des autres polysaccharides par des agents chélateurs et des bases minérales. Bien que résistante aux alcalins forts, la cellulose, de par la présence d'oxygène dans sa chaîne principale est hydrolysable par les acides (John & Thomas, 2008).

La cellulose existe sous diverses formes appelées allomorphes. Ces formes diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques (par exemple la solubilité, la densité, la température de fusion) et dans une plus grande mesure par leur forme cristalline. Six allomorphes pour la cellulose (I, II, III, IIII, IVI, IVII) ont été mis en évidence (Isogai, 1994; Festucci-Buselli *et al.*, 2007). L'allomorphe I correspond à la cellulose native fibrillaire. Les autres formes sont obtenues par conversion du type I lors de traitements chimiques ou thermiques (Malcolm Brown *et al.*, 1996).

I.3.2 - Les hémicelluloses

Les hémicelluloses représentent après la cellulose, le polysaccharide le plus abondant dans la nature. Elles constituent par définition des polymères hydrophiles, solubles en milieu alcalin et facilement hydrolysables par les acides (John & Anandjiwala, 2008). Les hémicelluloses regroupent tous les polysaccharides qui ne sont ni cellulosiques, ni pectiques présents dans la paroi cellulaire végétale. Elles jouent le rôle d'agent de pontage entre la cellulose polaire et la lignine de nature hydrophobe : des liaisons hydrogène sont formées avec les microfibrilles de cellulose et des liaisons covalentes avec les lignines (Koshijima & Watanabe, 2003).

Les hémicelluloses sont formées d'un enchaînement de monosaccharides pouvant être constitué d'un seul type de monomères (homopolysaccharide) ou de plusieurs types de monomères (hétéropolysaccharide) à l'origine de sa grande diversité structurale. Elles se composent d'une combinaison de cycles à 5 et 6 carbones : des hexoses (glucose, mannose, galactose), des pentoses (arabinose, xylose) et des désoxyhexoses (rhamnose, fucose). Elles comprennent aussi en moindre quantité des acides uroniques (acide glucuronique, galacturonique) (Catal *et al.*, 2008) (Figure 10).

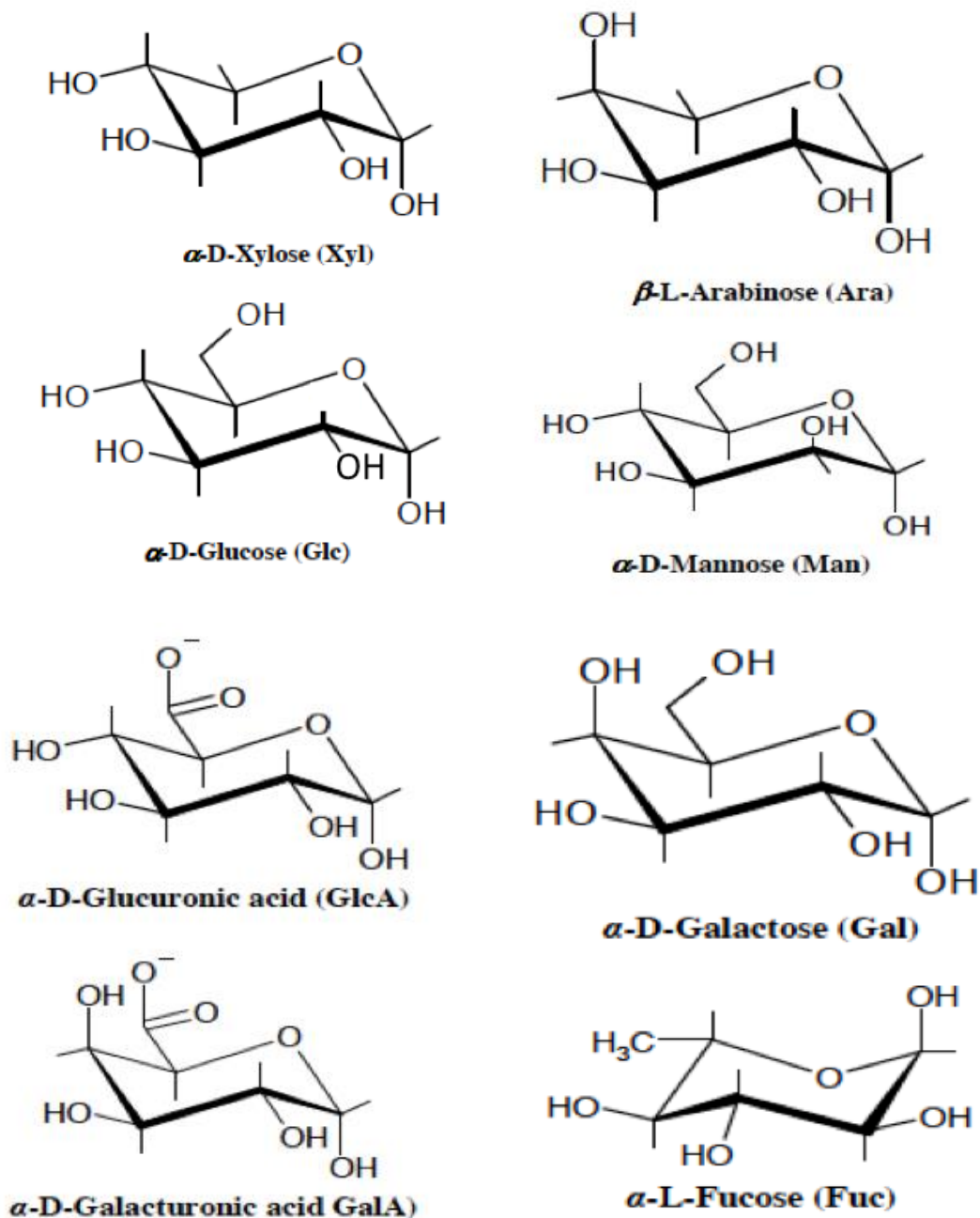


Figure 10 : Les principaux monomères entrant dans la composition des hémicelluloses
(Wertz, 2011)

Les chaînes principales d'hémicelluloses peuvent être ramifiées par le greffage d'autres unités glucidiques ou de groupements acétyles qui empêchent le rapprochement des chaînes et donc l'arrangement cristallin : l'absence de réseau cristallin les rend plus réactives que la cellulose. Parmi les hémicelluloses les plus fréquentes de la paroi végétale, se distinguent les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. La classe

d'hémicelluloses la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fucose (Barbier, 2010).

Leur structure diffère suivant l'âge des cellules, leur localisation dans la plante et le type du végétal duquel les cellules sont extraites : chez les conifères¹, les galactoglucomannanes sont majoritaires alors que chez les feuillus¹, on retrouve principalement des glucomannanes et des xylanes. Ce dernier est aussi le composé dominant chez les graminées. Les xylanes possèdent un squelette de résidus xylopyranose liées en β -1,4 pouvant être ramifiées par des unités arabinofuranose liés en α -1,3 mais aussi par des acides glucuroniques fixés en α -1,2. Les résidus arabinose peuvent être estérifiés par des acides féruliques en position C2. Des acides acétiques peuvent aussi être liés en position C2 aux unités xylose du squelette principal par des liaisons esters. Dans les glucomannanes, les unités D-mannose de la chaîne principale sont intercalées par des unités de D-glucose liées en β -1,4. On peut rencontrer des résidus D-galactose liés sur des unités mannose : il s'agit dans ce cas de galactoglucomannanes (Juturu & Wu, 2012). Deux exemples de structures d'hémicelluloses sont présentés sur la Figure 11 ci-après.

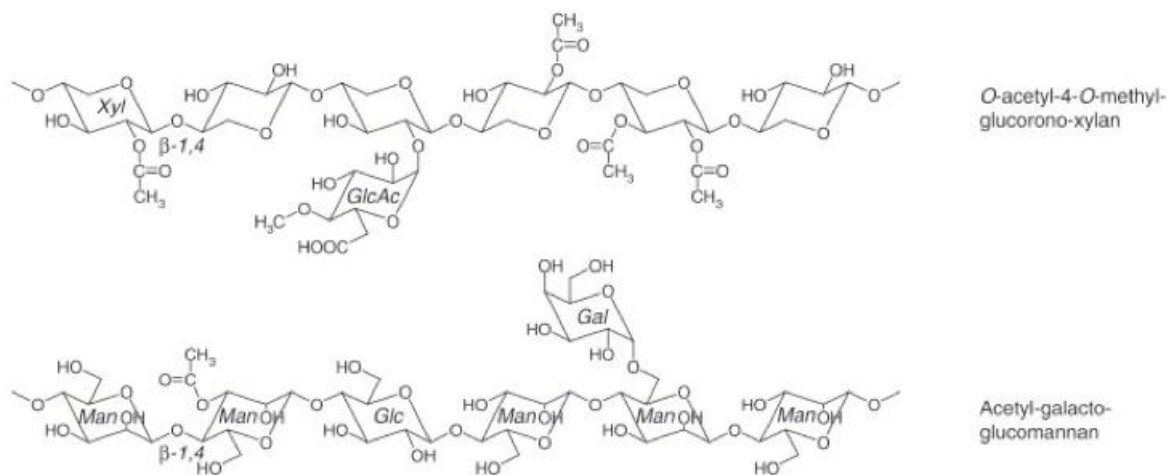


Figure 11 : Représentation schématique de deux polysaccharides hémicellulosiques
(Sandgren *et al.*, 2005)

¹ Cf. Lexique-Définition 1

Les hémicelluloses diffèrent de la cellulose par trois aspects (Bledzki & Gassan, 1999; John & Thomas, 2008) :

- elles sont composées de différentes unités de sucres neutres et d'acides uroniques alors que la cellulose ne contient que des unités 1,4- β -D-glucopyranose,
- elles présentent un degré considérable de branchements contenant des groupes latéraux à l'origine de sa nature non-cristalline,
- à l'état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 50 et 300, tandis que celui de la cellulose native est 10-100 fois plus élevé,
- les hémicelluloses sont thermiquement moins stables que la cellulose.

I.3.3 - Les lignines

Après la cellulose, les lignines constituent la structure macromoléculaire amorphe la plus abondante chez les végétaux : elles représentent 20% à 32% de la matière sèche du bois (Sjostrom, 2013).

Lors de la synthèse et la différenciation des parois cellulaires, les lignines sont incorporées dans l'espace autour des éléments polysaccharidiques déjà formés pour constituer des complexes lignines-polysaccharides. Les lignines assurent ainsi la cohésion des éléments botaniques des parois cellulaires formant le ciment du tissu pariétal fibreux. Le processus de lignification participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les végétaux contre l'attaque des organismes pathogènes et microbiens, leur conférant ainsi une résistance à la pourriture (Mohanty *et al.*, 2000). De nature hydrophobe, les lignines imperméabilisent les plantes aidant ainsi à la conservation de l'humidité chez ces dernières en limitant la transpiration de la plante (Wertz, 2010).

Les lignines constituent le seul groupe de polymères biosynthétisés à squelette aromatique de type phénolique lié à des constituants aliphatiques. Ce sont des macromolécules tridimensionnelles complexes dont la synthèse se fait par la polymérisation déshydrogénative de trois monomères de type phénylpropène, les alcools hydroxycinnamiques nommés monolignols : l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique, et l'alcool sinapylique, précurseurs respectifs des unités p-hydroxyphénylpropanes (H), gäiacylpropanes (G) et syringylpropanes (S) différant entre eux par leur degré de

méthoxylation en position 3 et 5 du noyau phénolique (Widsten & Kandelbauer, 2008) (Figure 12).

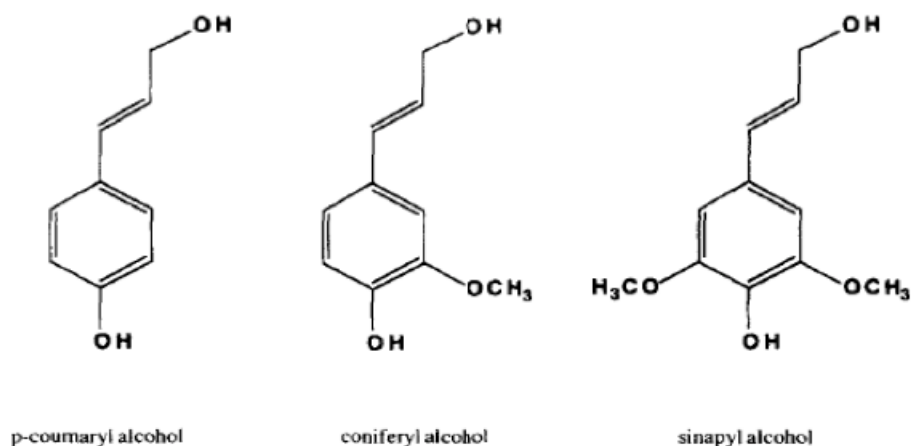


Figure 12 : Formule chimique des alcools précurseurs des lignines

(Tuor *et al.*, 1995)

Les monolignols oxydés en radicaux libres sous l'influence d'enzymes (laccases, peroxydases) se polymérisent plus ou moins aléatoirement. Cette biosynthèse radicalaire entraîne la formation de polymères avec une absence d'ordre dans la répétitivité des unités constitutives et une multitude de motifs et de liaisons intermonomériques (Brudieux, 2007). La complexité de l'organisation macromoléculaire des lignines justifie l'emploi du pluriel pour désigner ce composé botanique.

La proportion des différentes unités monomériques des lignines varie en fonction de l'espèce végétale :

- les lignines des conifères² (« softwood ») sont constituées à plus de 95% d'unités guaiacyl (G) et de traces de p-hydroxyphényl (H) et de syringyl (S) (Chang & Sarkanen, 1973),
- les feuillus² (« hardwood ») contiennent essentiellement les unités G et S. Les quantités de ces monomères ligneux peuvent varier de 26% à 60% selon l'espèce (Chang & Sarkanen, 1973),

² Cf. Lexique-Définition 1

- les lignines des graminées quant à elles, en plus de la présence des unités guaïacyl et syringyl, présentent une teneur significative en p-hydroxyphényl (Widsten & Kandelbauer, 2008).

Les différences dans la composition chimique des lignines suivant les espèces végétales peuvent aussi être appréciées par la teneur de leurs groupes fonctionnels. Les exemples de l'épicéa, du bouleau et de mono/dicotylédones³ herbacées sont exposés dans le Tableau 2 et dans le Tableau 3 respectivement.

Tableau 2 : Nombre de groupes fonctionnels des lignines de l'épicéa et du bouleau pour 100 unités de phénylpropane
(Tuor *et al.*, 1995)

| Groupes fonctionnels | Epicéa | Bouleau |
|------------------------------|--------|---------|
| Méthoxy | 92-96 | 139-158 |
| Hydroxy phénolique (libre) | 15-30 | 9-13 |
| Alcool benzylique | 15-20 | |
| Ether benzylique noncyclique | 7-9 | |
| Carbonyle | 20 | |

Tableau 3 : Teneur en méthoxy des lignines de mono/dicotylédones³ herbacées
(Gordon, 1978)

| | Méthoxy (%) | |
|-------------------------------|--|------|
| Mono Cotylédones ³ | Trèfle d'Alexandrie Bersem (<i>Trifolium alexandrinum bersem</i>) | 5,1 |
| | Trèfle d'Alexandrie Fahli (<i>Trifolium alexandrinum fahli</i>) | 5,8 |
| | Foin de graminées (<i>Bromus inermis</i>) | 11,9 |
| Dico Tylédones ³ | Foin d'arachide (<i>Arachis hypogaea</i>) | 4,3 |
| | Foin de Luzerne (<i>Medicago sativa</i>) | 8,1 |

³ Cf. Lexique-Définition 1

En plus de la différence de composition des lignines en fonction de l'espèce végétale, ces dernières varient aussi selon la localisation dans la paroi, l'âge des cellules, les conditions environnementales des plantes, le tissu végétal étudié, ... (Jouanin, 2010).

La structure chimique des lignines n'est pas encore totalement identifiée : les méthodes d'extraction, bien que douces ne permettent pas d'isoler les lignines de leur environnement natif (protolignine) sans certaines déstructurations et dénaturations de ces dernières (Mohanty *et al.*, 2000). A cela s'ajoute, la copolymérisation complètement désordonnée des unités constitutives non répétitives des lignines rendant ainsi difficile la définition d'une structure de ce composé de manière claire. Un exemple de la structure partielle d'une lignine est exposé sur la Figure 13.

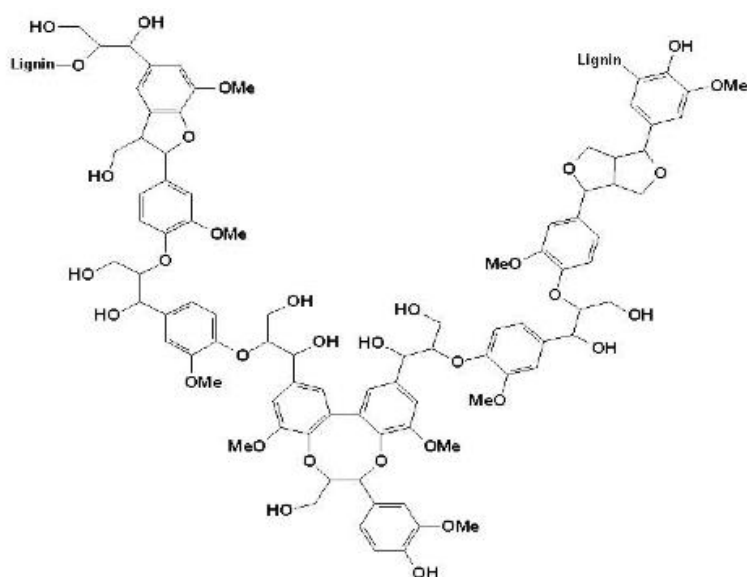


Figure 13 : Structure d'une lignine

(Wertz, 2010)

La réticulation des monomères phénylpropanes dans les lignines est assurée par des liaisons pouvant être regroupées en deux classes (Widsten & Kandelbauer, 2008):

- les liaisons aryl-alkyl-éther (exemples : β -O-4, α -O-4, 4-O-5), liaisons non condensées donc labiles. Elles impliquent plus particulièrement les unités S et sont en ce sens les liaisons inter-monomériques les plus fréquentes chez les feuillus⁴ (par extension, les

⁴ Cf. Lexique-Définition 1

angiospermes⁵). En effet, les lignines de ces plantes contiennent des unités S, où les carbones C3 et C5 méthoxylés ne peuvent établir de liaisons. Seule la fonction phénolique en position C4 et la chaîne latérale restent libres pour le couplage radicalaire. La liaison la plus représentée est la liaison β -O-4 : elle compte pour environ 40% des liaisons intermonomériques (Barbier, 2010),

- les liaisons carbone-carbone, condensées donc plus résistantes. Elles impliquent plus particulièrement les unités G et H. Elles sont abondantes chez les conifères (par extension les gymnospermes⁵) dont la forte proportion en unités G assure l'engagement du carbone C5 dans des liaisons C-C. Elles sont aussi très fréquentes chez les graminées dont les lignines présentent en quantité significative des unités H.

Les principales liaisons intermonomères des lignines sont représentées sur la Figure 14.

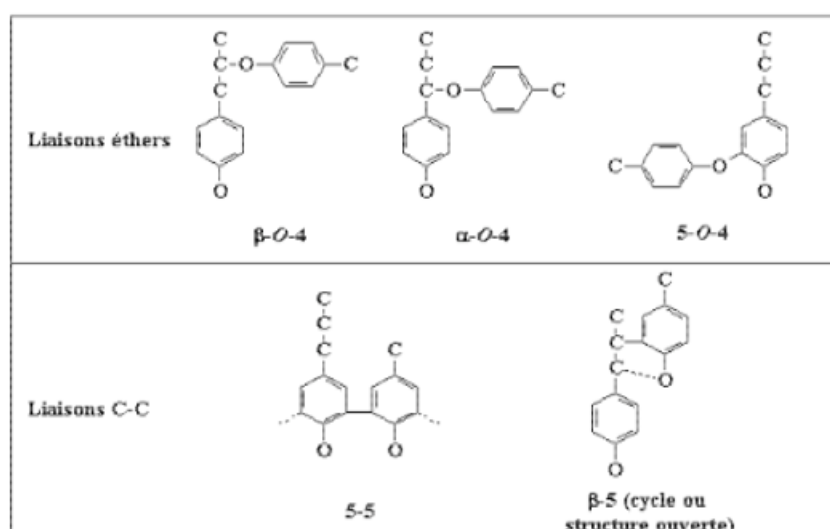


Figure 14 : Exemples de type de liaisons rencontrées dans la structure des lignines

(Elabed, 2007)

De plus, les lignines sont liées de façon covalente avec les différents polysaccharides des parois végétales. Les types de liaisons les plus rencontrés sont les liaisons éthers benzyliques, esters benzyliques et phénylglycosides (Lawoko *et al.*, 2003; Elabed, 2007). Ces fortes liaisons expliquent en partie la difficulté à isoler la protolignine de la matrice lignocellulosique sans modifications moléculaires et posent des problèmes lors de l'extraction des hémicelluloses.

⁵ Cf. Lexique-Définition 1

I.3.4 - Les pectines

Les pectines désignent un groupe d'hétéropolysaccharides, constituants essentiels de la paroi primaire et de la lamelle mitoyenne des végétaux supérieurs : la paroi primaire des dicotylédones⁶ et des monocotylédones⁶ non graminées est composée de 35% de pectines. Elles sont pratiquement absentes des parois secondaires (Lara-Márquez *et al.*, 2011).

Leurs fonctions sont très diverses au cours du développement et de la croissance des végétaux. Par exemple, dans les fruits immatures, la matrice pectique insoluble dans l'eau (la protopectine), liée aux microfibrilles celluloses confère aux parois cellulaires une rigidité élevée. Par la suite, au cours du processus de maturation, les pectines rendues plus solubles par l'action des enzymes pectinolytiques flexibilisent les cellules à l'origine du ramollissement des fruits (Kashyap *et al.*, 2001). Les pectines régulent également la porosité, l'hydratation, la charge ionique des parois et participent à l'expansion, la morphogenèse, l'adhésion et aux mécanismes de défense des cellules (Willats *et al.*, 2001).

Une grande variabilité de la teneur en pectines est observée suivant l'élément lignocellulosique. Chez les végétaux supérieurs et dans les tissus lignifiés, les pectines sont en faible proportion, de l'ordre de 1%. La biomasse des légumes, des fruits et de certaines algues est représentée quant à elle à plus de 30% par les substances pectiques (Hoondal *et al.*, 2002).

Trois familles de polysaccharides pectiques, liés de façon covalente, ont été isolées : l'homogalacturonane formant les zones lisses (« smooth region ») et les rhamnogalacturonanes I et II, encore appelés zones hérissées (« hairy region ») (Willats *et al.*, 2001).

L'homogalacturonane est le composé pectique le plus abondant : il représente plus de 65% des pectines dans les parois. Il s'agit d'une chaîne linéaire d'acides α -D-galacturoniques liés en 1-4 dont certains sont méthylestérifiés ou acétylés (Mohnen, 2008). Leur degré de méthylestérification permet de les classer en deux catégories : l'homogalacturonane pourra être désigné par pectine lorsque le taux de méthylestérification est élevée ou d'acide pectique pour un taux de méthylestérification faible (Jayani *et al.*, 2005).

⁶ Cf. Lexique-Définition 1

Le degré de méthylestérfication influe sur l'extractabilité des pectines. En effet, deux chaînes d'homogalacturonanes faiblement méthylestérfifiées dont le degré de polymérisation est supérieure à 15 résidus peuvent interagir en présence d'ions calcium pour former une structure très stable, de type « la cage » représentée sur la Figure 15.

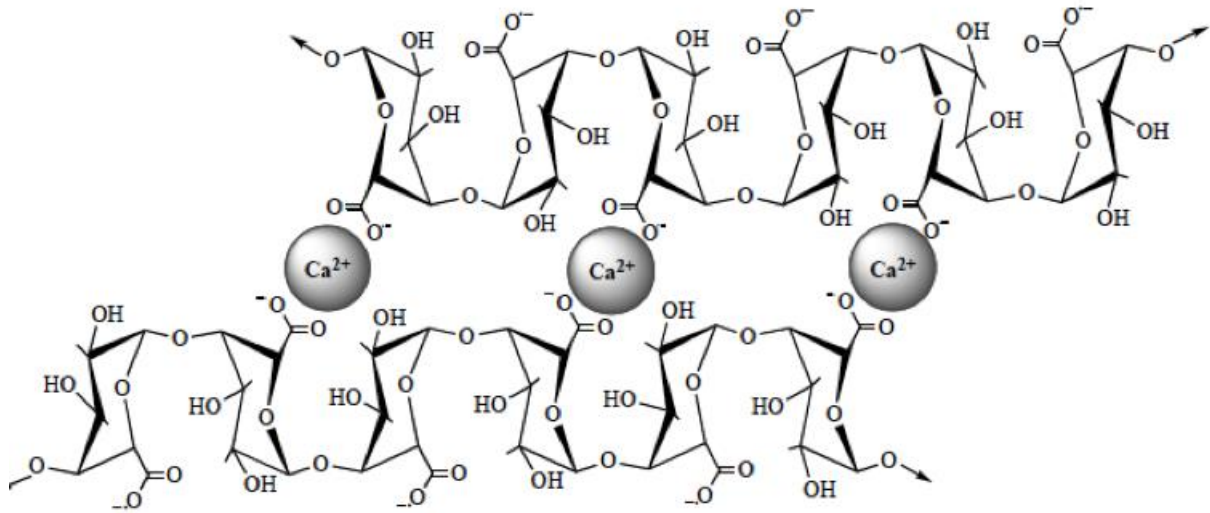


Figure 15 : Schéma de chaînes homogalacturonanes stabilisées par l'intermédiaire d'ions calcium entre les groupes carboxyles non estérifiés : structure dite « cage »
(Vincken *et al.*, 2003)

Chez les homogalacturonanes hautement méthylestérfifiées, les groupes méthyl sont liés par des liaisons hydrogène (Willats *et al.*, 2006). Ces dernières, peu stables peuvent être extraites à l'eau chaude, la structure « cage » nécessitant l'utilisation de chélateurs de cations divalents (EDTA, oxalate d'ammonium) pour l'extraction des pectines faiblement méthylestérfifiées.

L'homogalacturonane peut être substitué par un résidu xylose en C3 et occasionnellement en C4 formant ainsi les xylogalacturonanes (Coenen *et al.*, 2007; Mohnen, 2008) ou par l'apiose en position C2 et C3, les apiogalacturonanes (Hijazi, 2011).

Les rhamnogalacturonanes I représentent 20% à 35% des pectines. Sa chaîne principale est composée de la répétition de motifs disaccharidiques α -(1-4)-GalA- α -(1-2)-Rha. Entre 20% et 80% des résidus rhamnose sont substitués en position C4 par des chaînes latérales variées pouvant comporter de l'arabinose, du galactose, du fucose et plus rarement de l'acide glucuronique. L'insertion de rhamnose dans la chaîne principale d'acides polygalacturoniques confère aux pectines une configuration en zig-zag apportant une certaine flexibilité aux plantes. Les rhamnogalacturonanes II, malgré leur dénomination, sont des

homogalacturonanes auxquelles sont liées quatre chaînes latérales saccharidiques comprenant une douzaine de sucres différents (arabinose, galactose, xylose, fucose, acide acérique, acide glucuronique, apiose, ...) (Willats *et al.*, 2001; Mohnen, 2008).

La représentation schématique de la structure des pectines est exposée sur la Figure 16.

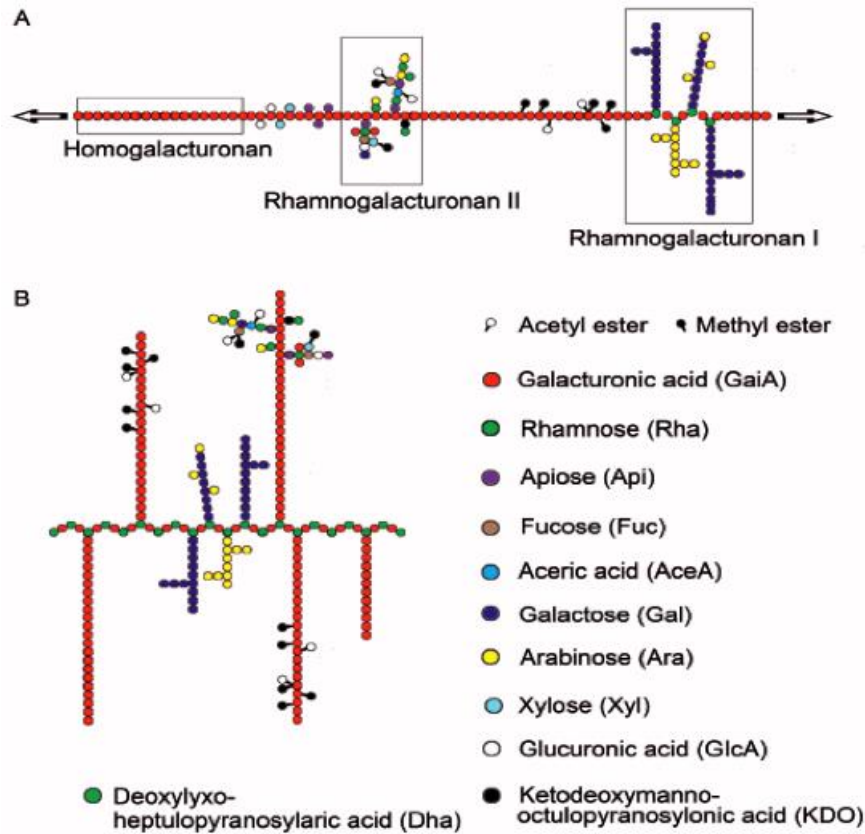


Figure 16 : Représentation conventionnelle de la structure des pectines (A) et d'une configuration plus récente (B)
(Pedrolli *et al.*, 2009)

I.4 - Propriétés mécaniques et physiques des fibres végétales

Comparativement aux fibres de verre, les fibres végétales représentent de bons candidats comme renforts fibreux de polymères en raison de leurs résistance et rigidité relativement grandes et leur faible densité (Bledzki & Gassan, 1999) (Tableau 4).

Tableau 4 : Propriétés mécaniques des principales fibres naturelles comparées aux fibres synthétiques conventionnelles

| Fibre | Caractéristiques | | | | Références |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------|--|
| | Masse volumique (g/cm ³) | Déformation à la rupture (%) | Résistance à la traction (MPa) | Module d'Young (GPa) | |
| Coton | 1,5-1,6 | 7,0-8,0 | 287-800 | 5,5-12,6 | (Sridhar <i>et al.</i> , 1982 ⁷ ; Zeronian, 1991 ⁷ ; Bisanda & Ansell, 1992 ⁷ ; Mohanty <i>et al.</i> , 2000; Satyanarayana <i>et al.</i> , 2009; Célineo <i>et al.</i> , 2014; Ramamoorthy <i>et al.</i> , 2015) |
| Jute | 1,3-1,4 | 1,2-1,8 | 393-773 | 10-30 | (Sridhar <i>et al.</i> , 1982 ⁷ ; Roe & Ansell, 1985 ⁷ ; Bisanda & Ansell, 1992 ⁷ ; Mohanty <i>et al.</i> , 2000; Célineo <i>et al.</i> , 2014) |
| Lin | 1,27-1,55 | 2,7-3,7 | 345-1339 | 50-70 | (Shan & Lakkard, 1981 ⁷ ; Bos, 2004; Baley, 2002; Faruk <i>et al.</i> , 2012; Dungani <i>et al.</i> , 2016) |
| Chanvre | 1,48 | 0,8-1,6 | 300-690 | 19-60 | (Ugbohue, 1990 ⁷ ; Mohanty <i>et al.</i> , 2000; Eichhorn & Young, 2004; Dhakal <i>et al.</i> , 2007; Faruk <i>et al.</i> , 2012; Ramamoorthy <i>et al.</i> , 2015) |
| Ramie | 1,50-1,56 | 1,2-3,8 | 400-1000 | 24-128 | (Sridhar <i>et al.</i> , 1982 ⁷ ; Zeronian, 1991; Angelini <i>et al.</i> , 2000; Goda <i>et al.</i> , 2006; Bodros & Baley, 2008; Célineo <i>et al.</i> , 2014; Ramamoorthy <i>et al.</i> , 2015) |
| Sisal | 1,5 | 2,00-5,12 | 227,8-1002,3 | 9,4-26,7 | (Sridhar <i>et al.</i> , 1982 ⁷ ; Khazanachi <i>et al.</i> , 1990 ⁷ ; Bisanda & Ansell, 1992 ⁷ ; Savastano Jr. <i>et al.</i> , 1999; Tolédo Filho <i>et al.</i> , 2000; Satyanarayana <i>et al.</i> , 2009) |
| Coir | 0,67-1,20 | 13,7-41,0 | 107,0-251,9 | 2,5-6,0 | (Khazanachi <i>et al.</i> , 1990 ⁷ ; Bisanda & Ansell, 1992 ⁷ ; Savastano Jr. <i>et al.</i> , 1999; Ramamoorthy <i>et al.</i> , 2015; Dungani <i>et al.</i> , 2016) |
| Bois de conifères craft | 1,5 | 4,4 | 1000 | 40 | (Michell & Willis, 1978 ⁷ ; Bogoeva-Gaceva <i>et al.</i> , 2007; Pandey <i>et al.</i> , 2010) |
| Verre-E | 2,5 | 2,5-3,4 | 2000-3500 | 70-71 | (Hancox, 1981; Saechtling, 1987 ⁷ ; Mohanty <i>et al.</i> , 2000; Summerscales <i>et al.</i> , 2010; Célineo |

⁷ Cité par (Bledzki & Gassan, 1999)

| Fibre | Caractéristiques | | | | Références |
|---------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------|---|
| | Masse volumique (g/cm ³) | Déformation à la rupture (%) | Résistance à la traction (MPa) | Module d'Young (GPa) | |
| Verre-S | 2,5 | 2,8 | 4570 | 86 | <i>et al.</i> , 2014; Ramamoorthy <i>et al.</i> , 2015) (Saechtling, 1987 ⁷ ; Bisanda & Ansell, 1992 ⁷ ; Mohanty <i>et al.</i> , 2000; Ramamoorthy <i>et al.</i> , 2015) |
| Aramide | 1,4 | 3,3-3,7 | 3000-3150 | 63-67 | (Saechtling, 1987 ⁷ ; Mohanty <i>et al.</i> , 2000; Ramamoorthy <i>et al.</i> , 2015) |
| Carbone | 1,7 | 1,4-1,8 | 4000 | 230-240 | (Saechtling, 1987 ⁷ ; Mohanty <i>et al.</i> , 2000; Célineo <i>et al.</i> , 2014; Ramamoorthy <i>et al.</i> , 2015) |

Dans le Tableau 4, les résistances mécaniques spécifiques des fibres de lin, de sisal, de ramie et de pâte kraft atteignent des valeurs du même ordre de grandeur que celles des fibres de verre-E.

Néanmoins, la dispersion des caractéristiques des fibres végétales observées dans le Tableau 4 est le résultat de plusieurs facteurs incluant (Bledzki & Gassan, 1999; Mohanty *et al.*, 2000; Hughes, 2011) :

- le type de fibres à savoir si les fibres testées sont des fibres techniques⁸ ou des fibres ultimes,
- la variabilité des fibres conditionnée par leur composition chimique, les paramètres structuraux (Tableau 5)⁹, les conditions pédo-climatiques de leur croissance, la position des fibres dans la tige, la maturité des plantes à partir desquelles les fibres sont extraites,
- le degré d'endommagement des fibres fonction de leur procédé d'extraction : industriel ou manuel,
- les paramètres des tests à la traction : longueur de jauge testée, le nombre d'éprouvettes effectivement testées, la précision de la machine effectuant les tests, la technique de mesure de l'aire transversale des fibres, l'humidité et la température de conditionnement et d'essai des éprouvettes,

⁸ Cf. Lexique-Définition 2

⁹ Cf. I.2 de la Partie I

Tableau 5 : Paramètres structuraux de certaines fibres naturelles

(Mukherjee & Satyanarayana, 1986)

| Fibres | Indice de cristallinité (%) | Angle d'hélice (°) | Aire de la section transversale (mm²) | Longueur de la fibre (mm) | Ratio d'aspect (facteur de forme) |
|----------------|------------------------------------|---------------------------|---|----------------------------------|--|
| Jute | | 8,0 | 0,12 | 2,3 | 110 |
| Lin | | 10,0 | 0,12 | 20,0 | 1687 |
| Chanvre | | 6,2 | 0,06 | 23,0 | 960 |
| Ramie | | 7,5 | 0,03 | 154,0 | 3500 |
| Sisal | 56,6-66,2 | 20,0 | 1,10 | 2,2 | 100 |
| Coir | | 45,0 | 1,20 | 3,3 | 35 |

Outre la grande dispersion des propriétés mécaniques à la traction, d'autres caractéristiques des fibres végétales constituent des inconvénients majeurs à leur utilisation comme renfort de polymères (John & Anandjiwala, 2008) :

- la nature hydrophile des fibres les rendant incompatibles avec les matrices polymères hydrophobes d'une part et étant à l'origine de leur capacité à absorber plus ou moins d'humidité d'autre part, responsable de leurs variations volumiques et de la diminution des propriétés mécaniques des composites,
- la dégradation des fibres à des températures supérieures à 200°C limitant ainsi le choix de la matrice de par la température de fabrication des composites,
- leur faible résistance microbienne et leur sensibilité à la pourriture posant de graves problèmes durant le transport, le stockage et la mise en œuvre des composites.

Toutefois, pour améliorer leur stabilité thermique ; leur compatibilité avec les polymères, et ainsi améliorer les propriétés des composites résultants ; réduire leur perméabilité à l'eau ..., la surface des fibres naturelles peut être modifiée par des méthodes physiques, chimiques ou biologiques (John & Anandjiwala, 2008).

I.5 - Mise en forme textile des fibres végétales

Afin de mieux comprendre et décrire par analogie l'architecture de notre matériau d'étude, les gaines foliaires de cocotiers, naturellement sous forme textile, une mise en lumière sur la terminologie et la mise en œuvre par l'Homme des textiles à partir de fibres végétales est révélée a posteriori.

De surcroît, les renforts textiles¹⁰ présentent un engouement de plus en plus prononcé pour les applications structurelles de par leurs excellentes intégrité, conformabilité¹¹ et performances mécaniques (Li *et al.*, 2009). A travers leur conception, ils offrent la possibilité de création du motif adapté aux performances désirées (Gendre, 2011). Pour toutes ces raisons, les textiles sont classés parmi les matériaux innovants de nos jours qui font l'objet de nombreuses études approfondies en tant que renfort.

La longueur des fibres végétales est une limite inhérente à leur agencement sous forme textile dû à leur origine naturelle qui limite leur longueur. Une des alternatives est de regrouper les fibres pour former des mèches ou fils. Ces derniers sont constitués de milliers voire dizaine de milliers de fibres simplement juxtaposées ou torsadées dans le sens « Z » (sens des aiguilles d'une montre) ou « S » (sens inverse des aiguilles d'une montre) (Cristaldi *et al.*, 2010). On se situe à l'échelle mésoscopique. A l'échelle macroscopique, les mèches, unidimensionnelles sont combinées entre elles pour former un textile. Il existe deux types de renforts « textiles » (Li *et al.*, 2009) :

- les bidimensionnels (2D) dont le transfert de charge est réalisé principalement dans les deux directions du plan,
- les tridimensionnels (3D) dont le transfert de charge se fait selon les trois directions de l'espace.

Les principales armures¹² sont présentées ci-après, certains textiles pouvant être la combinaison de plusieurs de ces motifs.

¹⁰ Cf. II.2.2 de la Partie I

¹¹ Cf. Lexique-Définition 3

¹² Cf. Lexique-Définition 4

I.5.1 - Les bidimensionnels

Dans les textiles bidimensionnels, les mèches sont continues, enchevêtrées, orientées selon deux directions et étendues dans le plan, leur donnant ainsi une épaisseur très petite. La majorité des textiles 2D sont les tissés, les tricotés et les tressés dont les modes de tissage diffèrent d'un type à l'autre.

I.5.1.1 - Les tissés

Les tissés 2D sont obtenus par entrecroisement de deux réseaux de mèches perpendiculaires selon deux directions chaîne et trame. Chaîne dans la longueur du tissu et trame pour le fil transverse afin de former le motif de tissage constituant un seul pli (Duquesne, 1976). Il existe trois grandes familles de tissés 2D selon le mode d'entrecroisement des fils (Tan *et al.*, 1997) (Figure 17):

- le taffetas dont le fil de trame passe alternativement dessus puis dessous chaque mèche de chaîne Figure 17-a). Le produit obtenu est plat, relativement rigide et peu déformable dû aux nombreux entrecroisements successifs des mèches.
- le sergé $n \times m$ dont le fil de trame passe au-dessus de m fils de chaîne, chacun passant à son tour sur n fils de trame (Figure 17-b). Les points de liage successifs forment une diagonale. Cette armure¹³ est à la fois souple et dense.
- le satin de n dont chaque fil de trame flotte au-dessus de $(n-1)$ fils de chaîne (Figure 17-c). Les points de liage ne sont pas consécutifs. Ces tissus sont très souples, plats et déformables. Ils présentent une bonne mouillabilité.

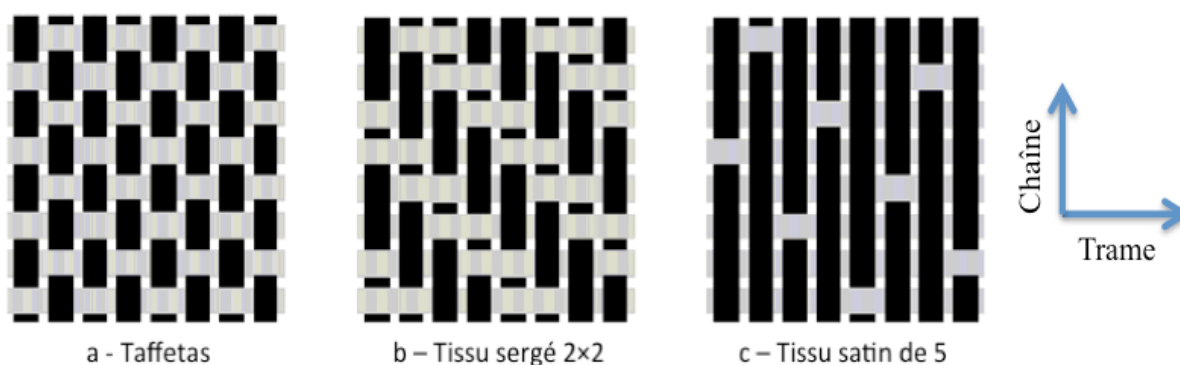


Figure 17 : Les grandes familles de tissés 2D
(Badel, 2008)

¹³ Cf. Lexique-Définition 4

Les tissus de la figure 17 sont équilibrés, c'est-à-dire qu'ils comportent autant de fils de trame que de fils de chaîne. Autrement, ils sont dits non équilibrés (Chabba, 2003).

1.5.1.2 - Les tricotés

Par opposition au tissé pour lesquels les fils sont droits et parallèles, le fil d'un tricoté suit un trajet en méandres, formant des boucles symétriques appelées mailles. Ces mailles en méandres peuvent facilement être étirées dans diverses directions, ce qui donne au tricoté beaucoup plus d'élasticité que n'en a le tissé (Spencer, 2001). La très forte déformabilité des mailles permet en plus d'une excellente formabilité, une très forte ténacité et une très bonne perméabilité qui permet plus d'aisance à l'injection de la résine (Hagege, 2004).

Le tricotage est exécuté à partir d'un seul fil tricoté par entrelacement selon une direction privilégiée sens chaîne ou sens trame pour obtenir un tricot simple (Figure 18-a et Figure 18-b) ou double (Figure 18-c).

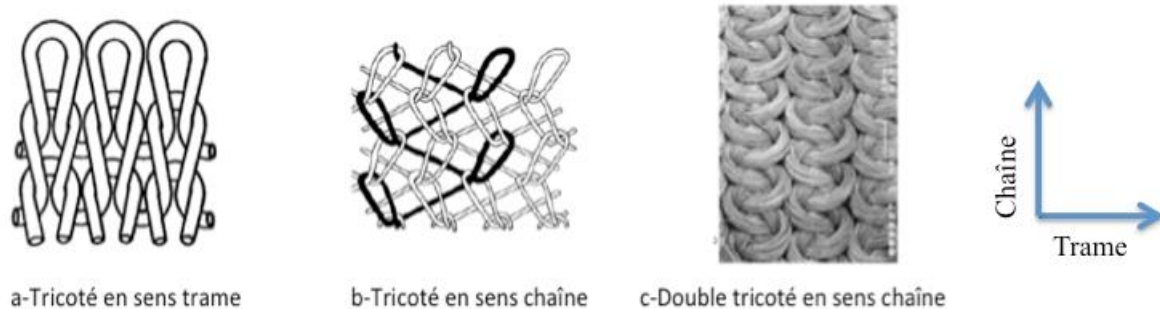


Figure 18 : Quelques types de tricotés 2D

(Rozant *et al.*, 2001; Falconnet *et al.*, 2002)

1.5.1.3 - Les tressés

Les tressés sont fabriqués à partir d'au moins deux types de mèches qui n'ont pas une trajectoire forcément droite mais dont la direction est privilégiée en renfort (El Hage, 2006).

Il existe deux grandes familles de tressés (Figure 19):

- les biaxiaux dont le tressage permet en général de rassembler des unidirectionnelles à travers des mèches tressées en diagonale à la direction des unidirectionnelles (Ruan *et al.*, 1999) (Figure 19-a).

- les triaxiaux constitués de trois directions de mèches dont une unidirectionnelle dirigée en sens chaîne ou en sens trame et les deux autres s'entrelacent sur les unidirectionnelles selon deux directions symétriques inclinées par rapport aux directions principales du plan. Les trois mèches forment une architecture hexagonale (Figure 19-b). Les triaxiaux ont la particularité d'être fortement isotropes avec une distribution uniforme du chargement en traction et en cisaillement (D'Amato, 2001).

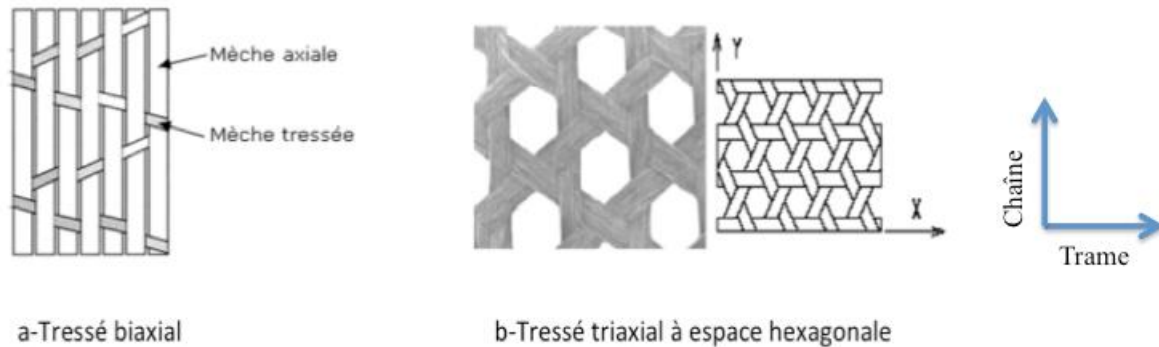


Figure 19 : Les grandes catégories de tressés 2D

(Ruan *et al.*, 1999; D'Amato, 2001)

I.5.2 - Les tridimensionnels

Les textiles tridimensionnels possèdent des fils dans plusieurs directions non coplanaires : les mèches dans des plans verticaux assurent avec les autres mèches dans le plan horizontal une résistance dans les trois directions cartésiennes x , y et z . Les renforts 3D ont donc des couches d'épaisseurs plus importantes car elles sont constituées de plis superposés et liés entre eux par des fils hors axe.

La majorité des textiles 3D sont les cousus, les tissés, les tricotés et les tressés.

I.5.2.1 - Les cousus

Les cousus sont constitués d'un empilement de couches pouvant être unidirectionnelles, bidirectionnelles (tissés, tricotés, tressés) ou un mélange des deux renforcés dans l'épaisseur par une mèche « couture » qui peut être verticale ou inclinée, avec ou sans entrecroisement (Drapier & Wisnom, 1999; Sickinger & Herrmann, 2001; Truong *et al.*, 2005).

Un exemple de textile cousu est représenté à la Figure 20.

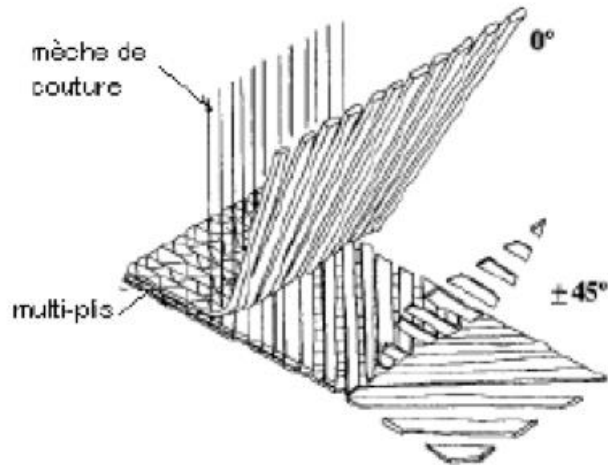


Figure 20 : Multicouche unidirectionnel cousu
(Drapier & Wisnom, 1999)

1.5.2.2 - Les tissés

Les tissés tridimensionnels sont constitués de plusieurs plans formés de mèches droites en sens chaîne et en sens trame qui peuvent être reliés entre eux par des mèches qui ondulent :

- à travers toute l'épaisseur et la traverse de surface en surface (Figure 21-a) (Adanur & Liao, 1998),
- à travers un nombre de couches d'empilement de mèches sens trame, inférieur au nombre de couches totales (Figure 21-b) (El Hage, 2006),
- entre deux couches successives d'empilement de mèches sens trame (Figure 21-c) (Tsai *et al.*, 2000).

Ce type de tissage est appelé « tissage angle Interlock ».

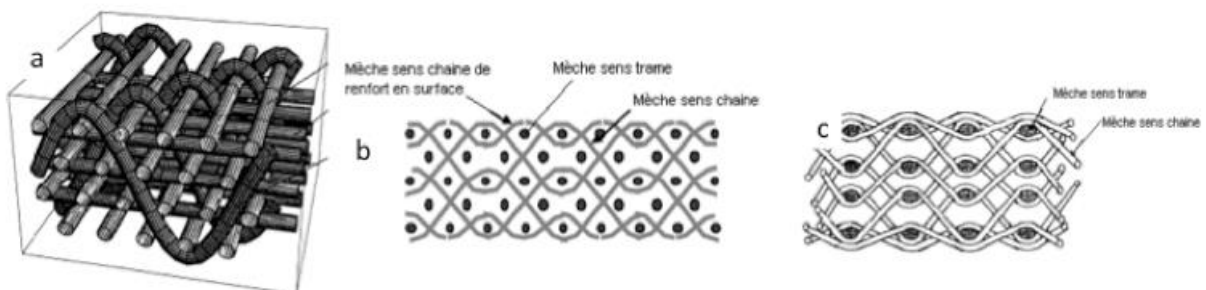


Figure 21 : Différents types de « tissage angle Interlock »
(El Hage, 2006)

Le « tissage orthogonal » représenté sur la Figure 22 se différencie du « tissage angle Interlock » de par l'orientation verticale de la mèche assurant le renfort de la direction de l'épaisseur (El Hage, 2006).

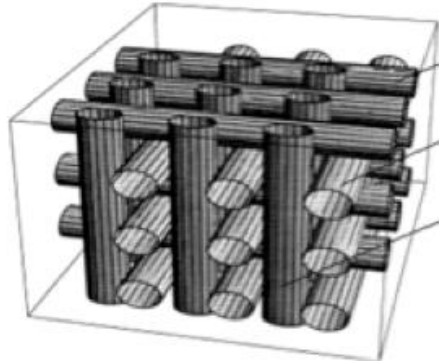


Figure 22 : Un exemple de motif du « tissage orthogonal »
(Adanur & Liao, 1998)

1.5.2.3 - Les tricotés et les tressés

A l'opposé des tricotés et tressés 2D, les tricotés et tressés 3D permettent d'obtenir des formes géométriques architecturales plus complexes, les mèches étant orientées dans les trois directions de l'espace, certaines correspondant à la direction « hors plan » du textile bidimensionnel.

Un tricoté 3D et un tressé 3D peuvent être observés sur la Figure 23-a et la Figure 23-b respectivement.

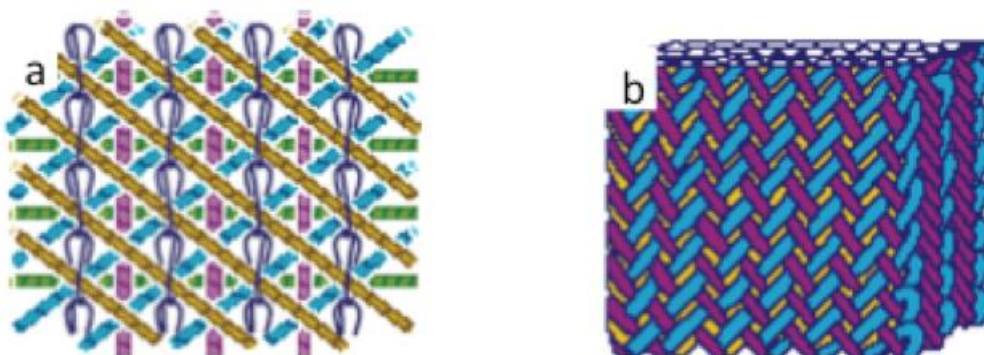


Figure 23 : Tricoté 3D (a) et Tressé 3D (b)
(Dexter, 1998)

I.6 - Conclusion

Le contexte environnemental, économique et social ont poussé les chercheurs et les industriels à remplacer les fibres synthétiques conventionnelles par des ressources renouvelables pour le développement de nouveaux matériaux composites dans de nombreux secteurs (aéronautique, automobile, bâtiment, ...). Les fibres naturelles, dont les plus utilisées, les fibres végétales, ont montré leur capacité à être de bons candidats en tant que renfort de matériaux composites, grâce à une combinaison de propriétés : résistance et module spécifiques relativement élevés, faible densité et faible impact environnemental. Elles sont également facilement accessibles d'où leur prix attractif.

Le caractère naturel, la maturité, les procédés d'extraction, les paramètres pédoclimatiques, l'organe de provenance leur confèrent une grande variabilité entre les espèces et entre les individus d'une même variété et expliquent en partie les informations divergentes de la littérature.

Les fibres végétales peuvent être considérées comme des composites de fibrilles de cellulose (composé cristallin) maintenues ensemble par une matrice constituée principalement de lignines, d'hémicelluloses et de pectines (principaux composés amorphes). Les fibrilles de cellulose sont orientées en hélice suivant un angle nommé angle microfibrillaire conditionnant en partie les propriétés mécaniques des fibres.

Il y a encore peu, la gamme des matériaux composites était limitée à des composants non-structurels. Cependant, l'apparition des composites textiles a permis l'introduction de ces matériaux dans des applications structurelles hautes performances. Les renforts sous forme textile peuvent être de deux types : bidimensionnels ou tridimensionnels. Pour chacune des catégories, il existe différents modes d'entrecroisement des fils.

Ainsi, la structure, la morphologie, la composition chimique, les propriétés mécaniques, physiques et la mise en forme textile des fibres végétales ont été largement détaillées dans ce chapitre afin de mieux appréhender la caractérisation et la compréhension de notre renfort potentiel : les gaines foliaires du cocotier *Cocos Nucifera L.*

II - LES COMPOSITES MATRICE POLYMERE/FIBRES

VEGETALES

Un matériau composite est un matériau hétérogène formé d'au moins deux constituants non miscibles. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés finales que les composants pris individuellement ne possèdent pas.

Dans un matériau composite, on distingue (Chinesta, 2011) :

- le renfort, prenant la forme de fibres ou de particules qui assure une part importante de la tenue mécanique finale du composite. De plus, selon les cas, il permet aussi d'améliorer d'autres propriétés de la matrice seule telles que la résistance à l'usure, les propriétés thermiques, la masse volumique, ...,
- la matrice dans laquelle sont noyés les renforts qui assure le maintien de ces derniers en position, la cohésion du composite final, le transfert des efforts ainsi que l'essentiel des propriétés thermiques, physiques et morphologiques : protection contre diverses agressions (thermiques, chimiques, chocs), esthétique et forme du produit fini. On retrouve habituellement trois grandes familles de matrices, les organiques (assurent la production de la plupart des composites sur le marché : les matériaux à grande diffusion et certains matériaux à haute performance), les céramiques (utilisées dans des applications de haute technicité pour des conditions extrêmes : température élevée, milieu oxydant, sollicitations mécaniques fortes) et les métalliques (concilient les qualités des métaux : ductilité, bonne tenue face au vieillissement, au feu, ...).

L'engouement croissant de la part de nombreux secteurs industriels (automobile, aéronautique, nautique, ferroviaire, spatiale, le bâtiment, les sports et loisirs) pour l'utilisation de matériaux composites s'explique principalement par leur faible masse volumique mais aussi par leurs propriétés mécanique et physico-thermique intéressantes.

Nous limiterons notre étude bibliographique dans ce chapitre aux composites renforcés par les fibres et particules végétales brutes, peu onéreuses et faiblement énergivores à la différence des renforts naturels traités ; à matrices organiques, ces dernières étant les plus utilisées actuellement de par leur coût réduit et la bonne maîtrise de leurs procédés de mise en forme. Ces avantages leur permettent de pouvoir être présents dans tous les domaines. Les structures à matrice organique représentent plus de 99% des matériaux composites (Drapier,

2012). Les matrices métalliques et céramiques très onéreuses ne sont utilisées que pour des applications hautement technologiques spécifiques (secteurs aérospatial, militaire, nucléaire, ...) pour lesquelles les matrices organiques présentent des limites d'usage (Barry *et al.*, 2015).

Dans ce chapitre, sont passés en revue les matrices organiques suivies d'un état de l'art sur les propriétés des composites polymères renforcés par des fibres végétales courtes, longues puis par des particules. Les aspects concernant l'interaction fibres-matrice ainsi que les traitements du renfort fibreux seront abordés au chapitre suivant.

II.1 - Les matrices organiques : les polymères

Les matières polymères ont été découvertes durant le premier quart du 20^{ème} siècle en réponse à la recherche de nouveaux matériaux de plus en plus performants et mieux adaptés au confort de la vie quotidienne (Rutot & Dubois, 2004).

La plupart des polymères utilisés actuellement sont synthétiques : 80% des matrices organiques sont issues de la pétrochimie (Faruk *et al.*, 2012). Ces derniers trouvent leur application dans de nombreux secteurs industriels présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Principaux secteurs d'application des polymères

(Rutot et Dubois, 2004)

| Secteurs d'application | % |
|-------------------------------|----------|
| Emballage | 25 |
| Bâtiment | 21 |
| Industrie électrique | 15 |
| Industrie automobile | 7 |
| Ameublement | 5 |
| Agriculture | 4 |
| Articles ménagers | 3 |
| Divers | 20 |

Les matrices organiques se subdivisent généralement en deux grandes catégories de polymères :

- les matrices thermoplastiques,
- les matrices thermodurcissables.

II.1.1 - Les thermoplastiques

Les thermoplastiques présentent une structure moléculaire linéaire ou ramifiée dont les liaisons de type Van der Waals sont de faible niveau énergétique. Ils possèdent ainsi théoriquement la propriété de pouvoir être mis en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs, se ramollissant à la chaleur sans se déstructurer. Cette qualité rend les thermoplastiques potentiellement recyclables (Zoghi, 2013).

L'utilisation des thermoplastiques dans les matériaux composites est limitée par leur difficulté de mise en œuvre en raison de leur viscosité et température élevées (Bourban *et al.*, 2004). Jusqu'au début de ce siècle, les thermoplastiques étaient généralement renforcés par des fibres courtes par injection ou extrusion mais des techniques de formage de plaques ont permis de mettre en forme des thermoplastiques avec des renforts fibreux longs (Reyne, 1998).

Les principales résines thermoplastiques utilisées pour les composites de grande diffusion sont le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) et le polyamide (PA). Les thermoplastiques de haute performance comme le poly(éther-éther-cétone) (PEEK), le poly(phényl-ène-sulfide) (PPS) ou le poly(éther-imide) (PEI) ont été développés pour améliorer la tenue en température des composites.

Ces dernières années, face à la prise de conscience environnementale effective, de nombreux travaux de recherche s'orientent vers l'élaboration de nouvelles matrices issues de ressources renouvelables et biodégradables (Mohanty *et al.*, 2000). Parmi ces thermoplastiques, on retrouve le poly(acide lactique) (PLA) faisant l'objet de nombreuses études car commercialement disponible et relativement peu coûteux (Dittenber & GangaRao, 2012).

Les thermoplastiques ont en général une bonne résistance à l'impact (Bourban *et al.*, 2004). Ils peuvent être amorphes ou semi-cristallins (Ibeh, 2011). Les thermoplastiques amorphes n'ont pas un ordre établi dans la structure moléculaire qui les compose. Ils possèdent ainsi une seule transition thermique caractéristique, la transition vitreuse T_g correspondant à la rupture des liaisons faibles inter-chaînes à l'origine d'un assouplissement du matériau (Charmet, 2001). Les thermoplastiques semi-cristallins ont, quant à eux, une phase amorphe (disposition aléatoire des molécules) et une phase cristalline (état ordonné dans lequel les molécules sont réparties de façon périodique) en proportion variable. Ainsi, ils possèdent deux transitions thermiques caractéristiques, la transition vitreuse T_g

(caractéristique de la zone amorphe) et la fusion T_f (correspondant à la disparition de la phase cristalline).

La connaissance de ces températures de transition est primordiale, car elles conditionnent à la fois la température à laquelle il faut chauffer le polymère thermoplastique pour le ramollir suffisamment ou le fondre avant sa mise en forme et le comportement du matériau à une température donnée fonction de l'état du matériau désirée.

Le Tableau 7 regroupe certaines des propriétés physico-mécaniques des thermoplastiques les plus utilisés.

Tableau 7 : Caractéristiques des thermoplastiques les plus communs

(E : module d'élasticité à la traction ; σ_r : contrainte de rupture à la traction)

(Gay, 1997; Bourban *et al.*, 2004; Asthana *et al.*, 2006; Biron, 2014)

| Résine | Densité ρ | Température de transition vitreuse T_g (°C) | Température de fusion T_f (°C) | E (Gpa) | σ_r (Mpa) |
|------------------------------|----------------|---|----------------------------------|-----------|------------------|
| Polypropylène | 0,92 | 5 | 165 | 1,2 | 30 |
| Polyéthylène basse densité | 0,92-0,94 | -100 | 105-125 | 0,2-0,6 | 8-26 |
| Polyéthylène haute densité | 0,95-0,96 | -115 | 130 | 1,06-1,09 | 22-31 |
| Poly(chlorure de vinyle) | 1,39 | 75-105 | 160-220 | 2,9 | 58 |
| Polystyrène | 1,05 | 90-100 | - | 3,2 | 55 |
| Polyamide | 1,02-1,18 | 37-90 | 176-295 | 2 | 70 |
| Poly(éthyl-ène-téréphtalate) | 1,25 | 70 | 255-265 | 3-4 | 40-60 |
| Poly(acide lactique) | 1,1-1,3 | 50-60 | 150 | 3-4 | 35-60 |
| Poly(phényl-ène-sulfide) | 1,9-2 | 88-93 | 285 | 4 | 65 |
| Poly(éther-éther-cétone) | 1,27-1,32 | 143-157 | 334 | 4 | 90 |
| Poly(éther-imide) | 1,27-1,3 | 215 | - | 3,5 | 105 |

II.1.2 - Les thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables représentent plus des trois quarts du marché européen. Elles sont principalement appréciées pour leur faible viscosité à l'origine d'une bonne imprégnation des renforts et leur faible température de mise en œuvre (Bourban *et al.*, 2004).

Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matrices thermodurcissables ne peuvent être mises en forme qu'une fois (Tucker & Lindsey, 2002). En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé. Leur structure tridimensionnelle présente généralement des propriétés thermomécaniques (rigidité, résistance) et chimiques plus élevées que celles relatives aux matrices thermoplastiques (Tableau 8).

Ces polymères se présentent toujours sous forme amorphe. Ils sont donc caractérisés uniquement par leur température de transition vitreuse et n'ont pas de température de fusion (Combette & Ernoult, 2005) (Tableau 8). Parmi les plus courantes, on peut citer d'une part les résines polyesters insaturées, peu coûteuses et souvent utilisées dans les applications « grande diffusion », d'autre part les époxydes et les vinylesters très employés dans les applications « hautes performances ». On retrouve aussi les aminoplastes, les phénoplastes, les polyimides, les polyuréthanes et les formaldéhydes. Le procédé de mise en forme des résines thermodurcissables est essentiellement le moulage qui peut être fait par coulée ou par compression (Ashby *et al.*, 2001).

Tableau 8 : Caractéristiques des thermodurcissables les plus courants

(E : module d'élasticité à la traction ; σ_r : contrainte de rupture à la traction)

(Gay, 1997; Biron, 2001; Martienssen & Warlimont, 2006; Hyer, 2009)

| Résine | Densité ρ | Température de transition vitreuse T_g (°C) | E (Gpa) | σ_r (Mpa) |
|---------------------|----------------|---|---------|------------------|
| Polyester insaturé | 1,2 | 70-120 | 4 | 80 |
| Epoxyde | 1,2 | 50-250 | 4,5 | 130 |
| Polyimide | 1,2 | 280-320 | 4-19 | 70 |
| Vinylester | 1,12-1,34 | 100-150 | 3,3 | 75 |
| Uréthane | 1,1 | - | 0,7-7 | 30 |
| Urée Formaldéhyde | 1,2-1,5 | - | 6-10 | 40-80 |
| Phénol Formaldéhyde | 1,1-1,3 | - | 3-4 | 35-60 |

II.2 - Effet du renfort fibreux sur les propriétés des composites polymères renforcés par des fibres végétales brutes

La nature du renfort est fonction de l'application et du volume de pièces à réaliser. D'un point de vue géométrique, les polymères peuvent être renforcés par trois grands types de renforts (Wertz, 2014):

- les fibres longues dont la longueur est du même ordre de grandeur que les dimensions du composite pouvant être unidirectionnel, bidirectionnel ou multiaxial,
- les fibres courtes dont la longueur est faible devant les dimensions du composite, de l'ordre de quelques millimètres,
- les particules approximativement equi-axiales pouvant être de forme sphérique, cubique, tétraogonale, ... (Ratner, 2004). Contrairement aux renforts fibreux qui jouent un rôle majeur dans le comportement mécanique du composite, les particules sont généralement utilisées pour améliorer des caractéristiques telles que la résistance à l'abrasion ou la tenue en température de la matrice (Ashby *et al.*, 2001). Elles sont aussi dans de nombreux cas, simplement employées

comme charges pour réduire le coût du matériau (Thomas *et al.*, 2012). De surcroît, les particules entrent dans la composition de panneaux dont les fonctions sont multiples au regard de leur usage. Cette catégorie de composites sera abordée au II-3.

Les fibres longues sont généralement orientées dans une direction précise et utilisées pour des applications structurelles dont la disposition des fibres est adaptée aux sollicitations subies par la pièce. Dans ce cas de figure, les composites à fibres longues présentent un comportement mécanique anisotrope lié à l'orientation privilégiée des fibres. En revanche, la dispersion des fibres courtes dans la matrice est d'ordinaire aléatoire. Dans ces circonstances, les polymères renforcés par des fibres courtes sont utilisés pour des applications non structurelles et présentent un comportement isotrope (Goutianos *et al.*, 2006; Shi, 2008; Campbell, 2010; Porras & Maranon, 2012).

II.2.1 - Fibres courtes

L'utilisation de fibres végétales courtes comme renfort de matériaux composites polymères permet de les alléger, d'abaisser leur coût mais aussi d'améliorer leurs propriétés mécaniques qui varient en fonction de la nature des fibres (Faruk *et al.*, 2012). Ce phénomène est mis en évidence par la Figure 24 représentant les propriétés à la traction et à la flexion du polypropylène pur d'une part et de ce polymère renforcé à 33% en masse de fibres de chanvre et de la chènevotte d'autre part (Williams, 2003).

La résistance maximale à la flexion des composites renforcés par les fibres de chanvre et de la chènevotte est de 45 MPa et 69,6 MPa respectivement contre 28,7 MPa pour le polypropylène pur (Figure 24-a). De même, les modules à la flexion augmentent pour les composites : 3,01 GPa pour le chanvre, 3,21 GPa pour la chènevotte contre 1,38 GPa pour le propylène pur (Figure 24-b). Ces tendances sont observées pour les propriétés à la traction des matériaux. Les résistances maximales à la traction augmentent de 45 % et 107 % pour les composites chargés en chanvre et chènevotte comparativement à la matrice seule (Figure 24-c). Par ailleurs, en traction, les composites se montrent plus rigides que le polypropylène pur (Figure 24-d).

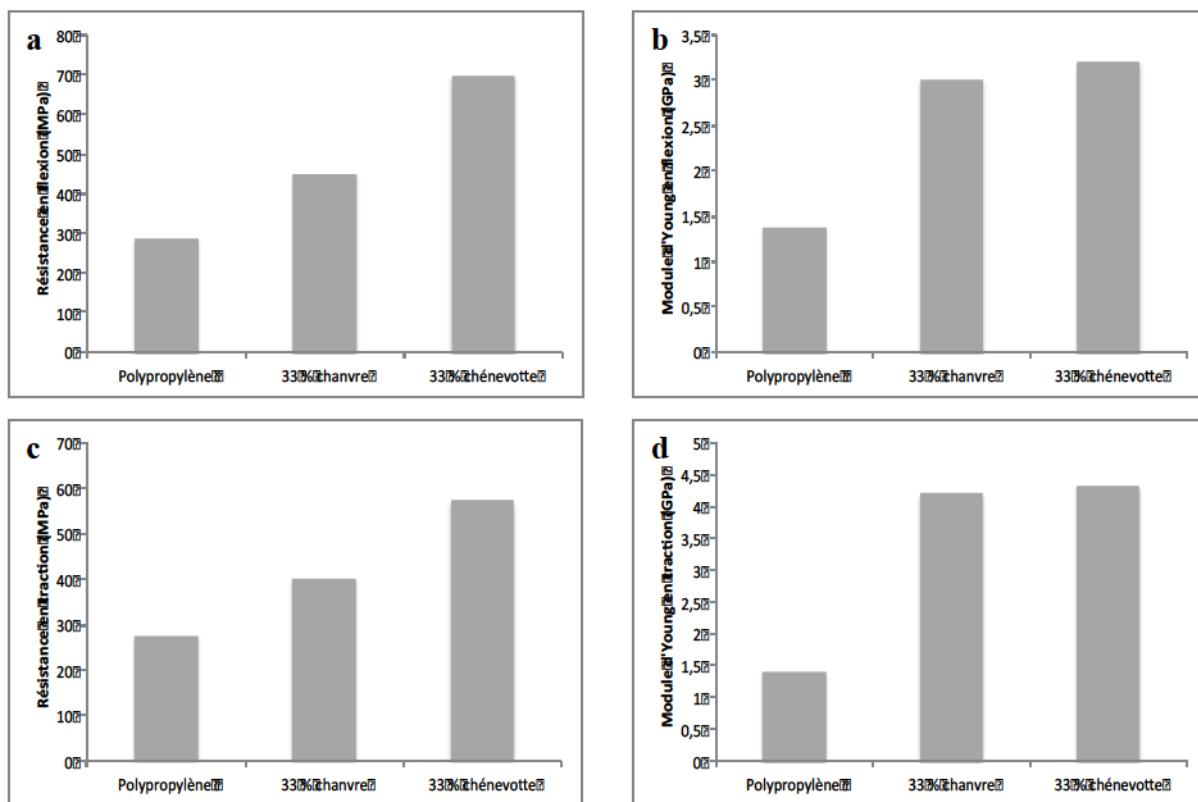


Figure 24 : Caractéristiques mécaniques de composites à renfort végétal

(a-Résistance maximale à la flexion ; b-Module à la flexion ;
c-Résistance maximale à la traction ; d-Module à la traction)

(Williams, 2003)

De même, Graupner et al. ont étudié les propriétés à la traction des composites à base d'acide poly-lactique chargés à 40% en masse de fibres de coton, chanvre et kénafe (Graupner *et al.*, 2009). Ils observent une augmentation des caractéristiques mécaniques des composites comparativement à celles de la matrice seule (Tableau 9) :

- les contraintes maximales à la traction s'améliorent de 32% pour le coton, 87% pour le chanvre et 71% pour le kénafe,
- le module d'Young à la traction augmente de 11% pour le coton, 113% pour le chanvre et 87% pour le kénafe.

Tableau 9 : Comparaison des propriétés mécaniques des composites acide poly-lactique renforcés par différentes fibres (les pourcentages sont relatifs aux valeurs trouvées pour l'acide poly-lactique seul)

(Graupner *et al.*, 2009)

| Fibres | Proportion en masse (%) | Résistance à la traction (%) | Module d'Young (%) |
|---------|-------------------------|------------------------------|--------------------|
| Coton | 40 | + 32 | +11 |
| Chanvre | 40 | +87 | +113 |
| Kénaf | 40 | +71 | +87 |

L'augmentation de la teneur en renforts naturels améliore quasi-systématiquement les propriétés mécaniques d'un composite polymère. Toutefois, les résistances à la flexion et à la traction augmentent jusqu'à une teneur optimale, au-delà de laquelle elles diminuent. Bledzki *et al.*, sur des composites polypropylène/abaca ont montré que les propriétés mécaniques (résistances maximales à la traction et à la flexion) s'améliorent jusqu'à 40% de fibres en poids et se détériorent ensuite, probablement du fait d'une plus mauvaise distribution des fibres à taux élevé (Figure 25) (Bledzki *et al.*, 2007).

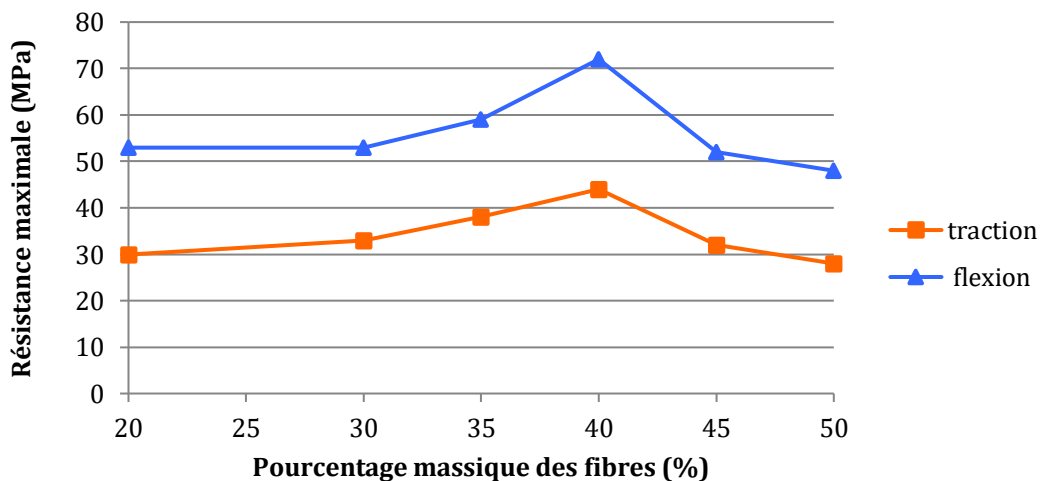


Figure 25 : Influence de la teneur en fibres sur les contraintes maximales à la traction et à la flexion des composites polypropylène/abaca

(Bledzki *et al.*, 2007)

Selon Ku et al., la contrainte maximale à la traction des composites polyéthylène haute densité présente un optimum pour une teneur en fibres de lin de 20% en volume et de 5% en volume pour les coques de riz (Figure 26) (Ku *et al.*, 2011).

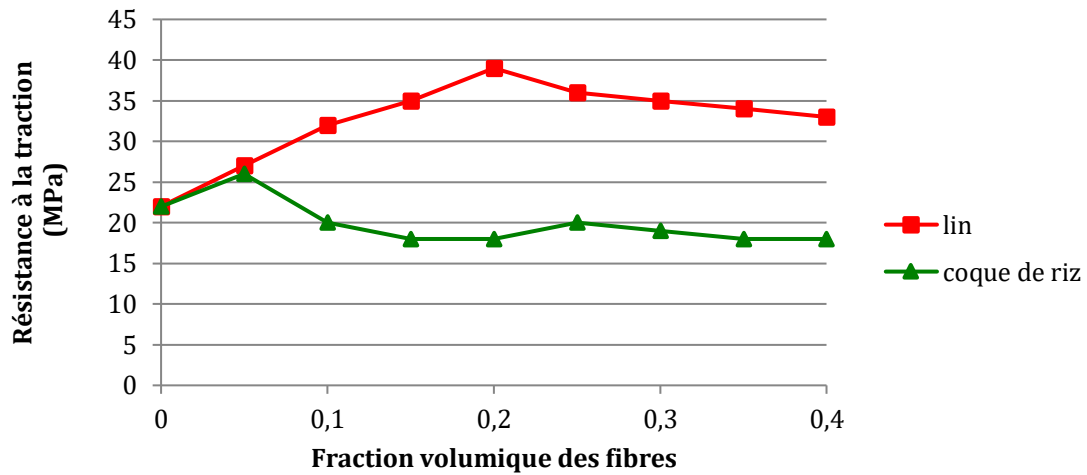


Figure 26 : Résistance maximale à la traction des composites polyéthylène haute densité renforcés par des fibres de lin et de coque de riz

(Ku *et al.*, 2011)

La diminution de la contrainte maximale à la traction au-delà de la teneur optimale en fibres a été attribuée par Ku et al. à une faible adhésion entre la fibre et la matrice qui serait à l'origine de la formation de microfissures à l'interface. En effet, selon Do Thi, un fort taux de fibres, conduit à la formation de plus de vides à l'interface fibres/matrice, rendant le transfert des contraintes aux fibres inefficace et provoquant la formation de microfissures lorsque le matériau est soumis à un effort et donc une réduction de la résistance à la traction (Do Thi, 2011).

La rigidité des matériaux montre quant à elle un accroissement régulier avec le pourcentage en fibres (Figure 27). D'autres auteurs comme Vilaseca et al. (fibres d'abaca/polypropylène) (Vilaseca *et al.*, 2010), Mutjé et al. (fibres de chanvre/polypropylène) (Mutjé *et al.*, 2006), Ma et al. (fibres de flanelle de coton/résine à base d'amidon de maïs) (Ma *et al.*, 2005) constatent également une augmentation du module d'élasticité avec la teneur en fibres.

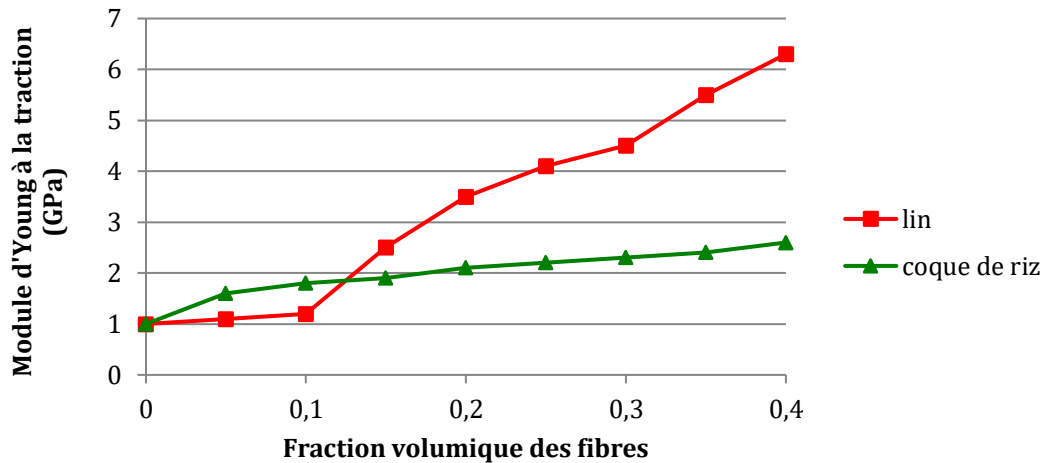


Figure 27 : Module d'Young à la traction des composites polyéthylène haute densité renforcés par des fibres de lin et de coque de riz

(Ku *et al.*, 2011)

L'élévation de la teneur en fibres a, par ailleurs, une influence majeure sur les propriétés thermiques des composites :

- selon Mangal *et al.*, il apparaît que la conductivité thermique des composites (fibres de feuille d'ananas/phénol-formaldéhyde) diminue avec une augmentation de la teneur en fibres (Mangal *et al.*, 2003). Sur la Figure 28, ils observent que la conductivité thermique des matériaux évolue de 0,29 W/mK à 0,25 W/mK pour des fractions volumiques allant de 0,15 à 0,45. La conductivité thermique des fibres de feuilles d'ananas (0,21 W/mK) est en effet plus faible que celle de la matrice phénol-formaldéhyde pure (0,34 W/mK),
- ces mêmes observations ont été faites par Mounika *et al.* sur des composites fibres de bambou/polyester (Mounika *et al.*, 2012).

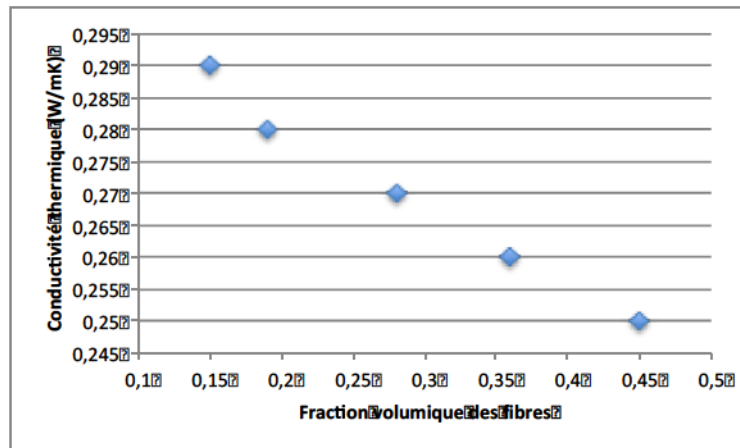


Figure 28 : Conductivité thermique des composites fibres de feuille d'ananas/phénol-formaldéhyde en fonction de la fraction volumique des fibres

(Mangal *et al.*, 2003)

De même, une teneur élevée en renforts lignocellulosiques multiplie les problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique sensible aux conditions hygroscopiques (Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; Summerscales *et al.*, 2010; Dittenber & GangaRao, 2012). Cette sensibilité joue un rôle important sur l'adhésion fibres/matrice mais aussi sur les caractéristiques mécaniques et physiques du composite (Saheb & Jog, 1999; Mohanty *et al.*, 2000; Faruk *et al.*, 2012).

De manière générale, l'incorporation de fibres naturelles dans une matrice polymère conduit à une augmentation de la reprise d'eau ou d'humidité du matériau du fait de la forte hydrophilicité des fibres végétales (Thwe & Liao, 2002; Xie *et al.*, 2010). Par ailleurs, en amont de la fabrication du composite, un fort taux d'humidité des fibres entraîne une diminution des propriétés mécaniques et de la stabilité dimensionnelle du composite (Alvarez *et al.*, 2004). Ce phénomène s'explique par la formation de bulles, le gonflement des fibres, la mauvaise adhésion fibres/matrice, ... (Akil *et al.*, 2011). Généralement, les fibres doivent être les plus sèches possibles avant la mise en forme : la littérature fait état d'un taux d'humidité inférieur à 8% (Sombatsompop *et al.*, 2003).

Les propriétés mécaniques et physiques des composites sont également influencées par la taille et la forme de l'élément renforçant :

- Takagi et Hichihara ont montré, pour une résine à base d'amidon renforcée à 50% en masse de fibres de bambou, une augmentation des contraintes maximales à la traction

et à la flexion avec la longueur des fibres, cette dernière se stabilisant à partir d'une longueur de fibres de 0,9 mm (Figure 29-a et Figure 29-b) (Takagi & Ichihara, 2004),

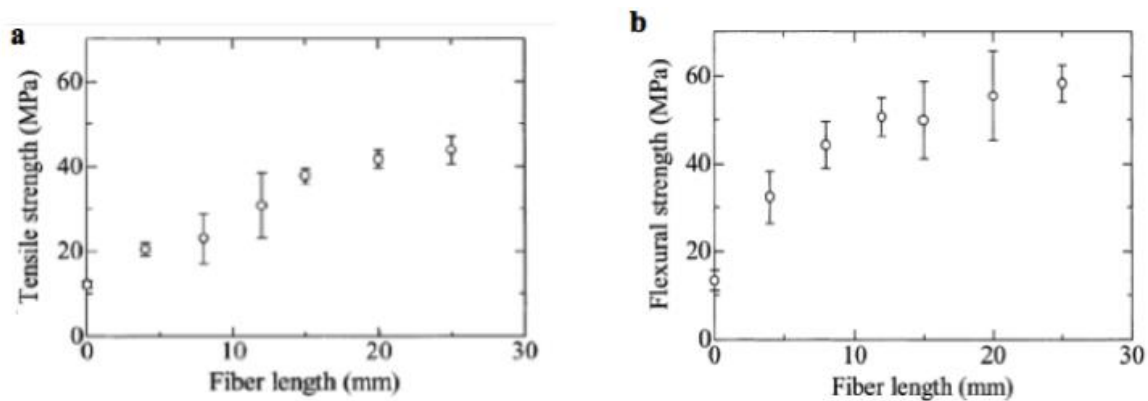


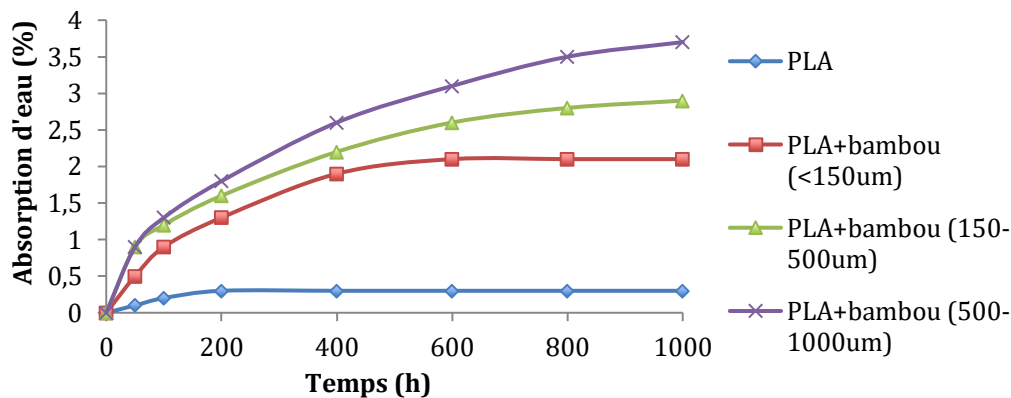
Figure 29 : Relation entre les propriétés mécaniques des composites (résine à base d'amidon/bambou) et la longueur des fibres

(a-Résistance maximale à la traction ; b-Résistance maximale à la flexion)

(Takagi & Ichihara, 2004)

- dans l'étude réalisée par Stark et Sanadi sur des composites polymère/bois, il apparaît que le facteur de forme (longueur/diamètre) est le paramètre prépondérant qui conditionne les caractéristiques mécaniques des matériaux (Stark & Sanadi, 2000). La plupart de ces propriétés s'améliorent avec l'augmentation du facteur de forme (Liu *et al.*, 2007). Toutefois, il existerait un facteur de forme critique nécessaire à un bon transfert de charge aux fibres. Ce dernier est défini comme étant le facteur de forme minimal permettant d'atteindre la contrainte limite de la fibre (Drzal *et al.*, 2000) dans (Bouzouita, 2011). Selon Joseph *et al.*, en-dessous de cette valeur, les fibres de composite soumis à une contrainte sont déchaussées de la matrice et le composite se rompt à de faibles charges (Joseph *et al.*, 1999). Les fibres sont donc extraites de la matrice avant d'être sollicitées jusqu'à leurs contraintes limites. Pour des valeurs supérieures, le composite contraint conduit à la rupture des fibres (non déchaussées) d'où une résistance du matériau plus élevée. De surcroît, pour des longueurs de fibres supérieures à une valeur optimale variable selon la nature de la fibre, une mauvaise dispersion des fibres dans la matrice est observée, ces dernières formant des agglomérats : des zones riches en fibres et en matrice sont aléatoirement réparties au sein du composite possédant dès lors de mauvaises propriétés (Bouzouita, 2011). Par ailleurs, une augmentation de la longueur des fibres conduit à une prise d'eau plus

élevée du matériau. C'est ce qu'observent González et al. qui ont étudié l'influence de la taille des fibres sur l'absorption d'eau des composites acide poly-lactique/bambou. Trois tailles ont été utilisées : $< 150 \mu\text{m}$, $150\text{-}500 \mu\text{m}$ et $500\text{-}1000 \mu\text{m}$ (Figure 30). La prise d'eau étant gouvernée par un processus de diffusion, une plus grande longueur de fibres facilite la pénétration d'eau dans le matériau (González *et al.*, 2011),



PLA : acide poly-lactique

Figure 30 : Absorption d'eau de composites acide poly-lactique (PLA)/fibres de bambou (González *et al.*, 2011)

- la forme des fibres entraîne un mélange plus ou moins intime des composants. D'après Ismail et al., la forme irrégulière des fibres de bambou à l'origine d'un moins bon contact entre les fibres et la matrice (caoutchouc naturel) conduit à une diminution de la résistance mécanique du composite. Selon les auteurs, les fibres présentent une plus grande difficulté à récupérer les contraintes transférées par la matrice (Ismail *et al.*, 2002).

Un des principaux inconvénients dans l'utilisation des fibres végétales comme renfort de matériaux composites réside dans leur faible stabilité thermique, ces dernières commençant à se dégrader à des températures proches de 200°C limitant leur température de mise en œuvre (Baley & Bodros, 2006). En effet, une mise en œuvre à des températures supérieures à la température de dégradation des fibres pourrait affecter les propriétés des composites.

II.2.2 - Fibres longues

Les fibres longues communément appelés fils (ou encore mèches ou torons dans le domaine textile) peuvent se présenter sous la forme d'une structure unitaire dans le cas des renforts synthétiques contrairement aux fibres végétales dont la longueur intrinsèquement courte nécessitent d'être assemblées (simplement juxtaposées ou torsadées) pour former un ensemble filamenteux long¹⁴. Leur longueur limitée explique que les fibres végétales sont habituellement utilisées et étudiées comme renfort court de polymères (Cristaldi *et al.*, 2010).

L'orientation des renforts longs dans des directions privilégiées en fonction des sollicitations extérieures que rencontrera la structure finale, peut être réalisée à partir de différentes architectures de renforts, allant des renforts placés (Mallick, 1997):

- dans une seule direction : les unidirectionnels,
- dans deux directions : les bidirectionnels (textiles plans, ...),
- dans trois directions ou plus : les multiaxiaux (textiles 3D, ...).

Parmi ces architectures, on distingue les tissés, les tricotés, les tressés et les cousus dont les armures¹⁵ sont décrites au I.5 de la partie I.

Depuis quelques années, les matériaux composites, à l'architecture textile, intéresse de plus en plus les industriels pour des applications hautes performances (aéronautique, aérospatial, industrie du sport, du génie civil, de la défense, du transport, ...) (Naik, 1993; Pandita *et al.*, 2002).

Dans les directions renforcées par les fibres, ces matériaux offrent de meilleures résistance mécanique et ténacité que les composites à renforts fibreux courts et unidirectionnels (Goda & Cao, 2007; Jawaid *et al.*, 2011). Selon Lomov *et al.*, l'enchevêtrement des fils des renforts textile augmente la tenue mécanique des structures car complémentaire à celle obtenue par l'adhésion fibres/matrice (Lomov *et al.*, 2006). De surcroît, en plus de présenter une bonne intégrité, une grande capacité de déformation rendant possible l'obtention de pièces de forme complexe, les composites textiles (plus particulièrement ceux à renfort tridimensionnel) réduisent de manière significative le délaminage (décohésion de l'interface entre les plis) qui reste un des problèmes majeurs des structures stratifiées unidirectionnelles (Bejan *et al.*, 2010; Pandya *et al.*, 2011). Ils sont

¹⁴ Cf. I.5 de la partie I

¹⁵ Cf. Lexique-Définition 4

habituellement utilisés pour leurs ratios résistance/masse et rigidité/masse élevés (Long, 2006; Ahmad & Yahya, 2014; Kumar, 2016). Un autre avantage des composites textiles par rapport aux stratifiés à base de plis unidirectionnels est une meilleure tenue aux sollicitations hors-plan (Long, 2006), à l'impact (Chou *et al.*, 1992) et aux défauts (tels que les entailles, trous, ...) (Cox *et al.*, 1996). De plus, les procédés issus du savoir faire de l'industrie textile permettent de réaliser des structures complexes en un nombre limité d'opérations, ce qui simplifie le nombre de pièces à assembler lors du process des composites réduisant ainsi les coûts de fabrication (Mouritz *et al.*, 1999).

Les renforts textiles, constitués de l'enchevêtrement de fils eux-mêmes constitués de fibres, sont des structures multi-échelles par nature illustrées sur la Figure 31 : la plus petite échelle (échelle microscopique) d'étude est celle de la fibre (une dizaine de microns), l'échelle supérieure (échelle mésoscopique) est celle du toron formé de l'assemblage de milliers de fibres et pour finir l'échelle du textile (échelle macroscopique) résultant de l'entrelacement des différents torons (Bansal & Lamon, 2014).

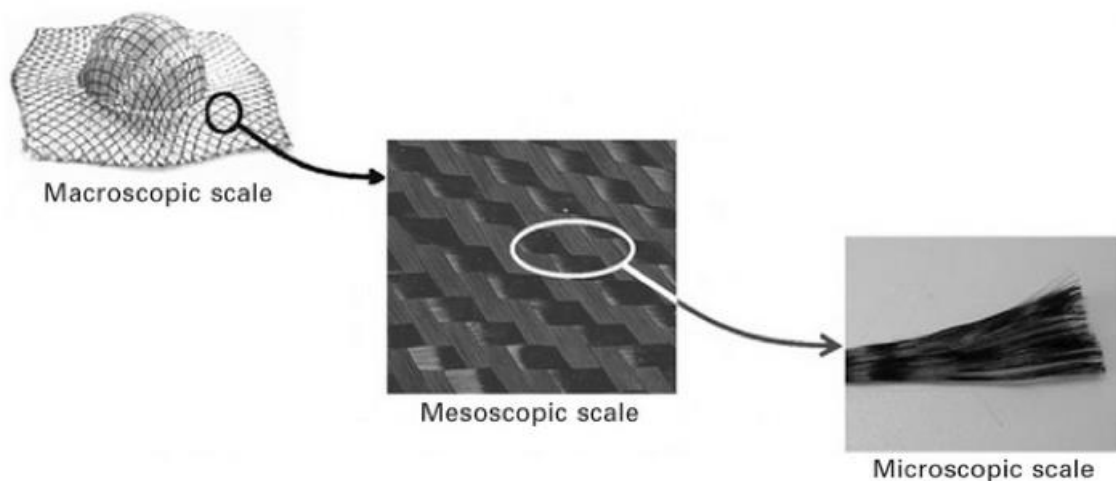


Figure 31 : Les différentes échelles d'étude d'un renfort textile

(Chen, 2009)

Compte tenu de la nature des constituants (fibres, matrice), des différentes possibilités d'arrangement des torons au sein du textile et des renforts au sein du composite, il existe une grande variété de composites textiles aux performances mécaniques multiples. L'émergence récente de ce type d'architecture composite fait que la caractérisation du comportement de ces matériaux est loin d'être complète et ce d'autant plus en ce qui concerne les renforts textiles à

base de fibres végétales dont les investigations d'utilisation dans les domaines d'ingénierie sont jeunes.

Seuls les composites textiles à fibres végétales feront l'objet d'une étude dans ce qui suit.

Dans l'étude réalisée par Milanese et al., les propriétés mécaniques de la résine phénolique d'une part et du composite résine phénolique/étouffe tissée de sisal d'autre part sont évaluées (Milanese *et al.*, 2012). Les résultats, présentés dans le Tableau 10, affichent une amélioration des propriétés mécaniques de la résine phénolique sans ajout par le renfort tissé.

Tableau 10 : Propriétés mécaniques de la résine phénolique pure et du composite résine phénolique/tissu de sisal

(Milanese *et al.*, 2012)

| | Propriétés à la traction | | Propriétés à la flexion | |
|---|---------------------------|------------------------------|---------------------------|--|
| | Résistance maximale (MPa) | Déformation à la rupture (%) | Résistance maximale (MPa) | Déflexion (déformation à l'allongement maximal) (mm) |
| Résine phénolique | 4,9±1,8 | 8,5±0,8 | 8,6±2,4 | 3,0±0,74 |
| Résine phénolique+33% en masse de tissu sisal | 25,2±2,5 | 0,16±0,05 | 10,7±1,1 | 14,0±0,3 |

Ces mêmes observations sont constatées par Ahmed et Vijayarangan (Ahmed & Vijayarangan, 2007) dans John et Thomas (John & Thomas, 2008) : la résistance et le module à la traction pour les composites polyester isophthalique/tissu de jute ont augmenté de 83,96% et 118, 97% respectivement par rapport aux performances de la résine pure.

Dans l'étude effectuée par Pothen et al. (Pothen *et al.*, 2002) dans Li et al. (Li *et al.*, 2009) sur des composites polyester/étouffe de sisal, il ressort que l'architecture du tissu est le paramètre prépondérant qui conditionne les caractéristiques mécaniques des matériaux. Trois motifs de tissage ont été étudiés : le taffetas, le sergé et le mat (Figure 32).



Figure 32 : Architectures des tissus sisal : a-taffetas, b-sergé, c-mat
(Pothen *et al.*, 2002) dans (Li *et al.*, 2009)

A partir des résultats (Figure 33 et Figure 34) il est constaté que les résistances à la traction et à l'impact sont maximales pour le composite renforcé avec du sergé. Les auteurs expliquent cette différence par le comportement d'écoulement de la résine couplée à la perméabilité des différents modes de tissage. En outre, selon eux, une plus grande distance inter-mèche des tissus diminuerait les propriétés mécaniques des composites.

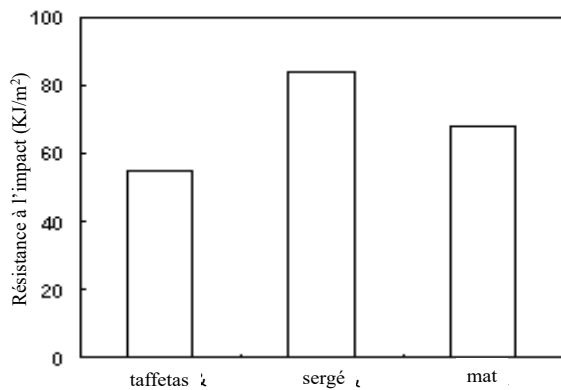
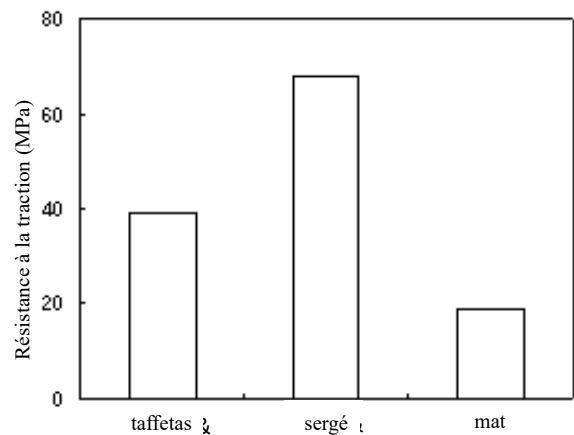


Figure 33 : Influence du mode de tissage sur la tenue à l'impact des composites
(Pothen *et al.*, 2002) dans (Li *et al.*, 2009)

Figure 34 : Effet de l'architecture des tissus sur les propriétés à la traction des matériaux
(Pothen *et al.*, 2002) dans (Li *et al.*, 2009)



D'autres auteurs ont montré l'influence de l'architecture du tissu sur les performances mécaniques des composites. Venkateshwaran et al. ont étudié trois modes de tissage de fibres de banane : le taffetas, le sergé et le basket (Figure 35) (Venkateshwaran *et al.*, 2012).

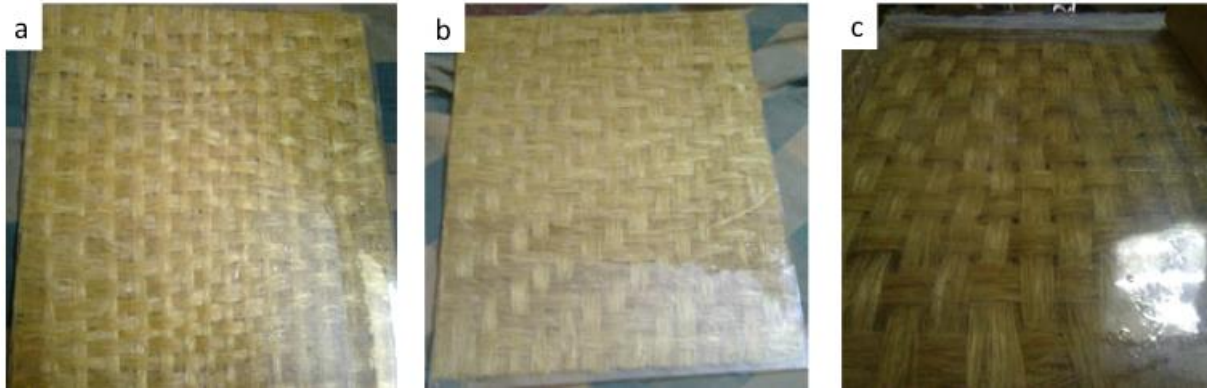


Figure 35 : Composites avec différentes architectures tissées : a-le taffetas, b-le sergé, c- le basket

(Venkateshwaran *et al.*, 2012)

Les performances mécaniques des composites époxy/tissu de banane apparaissent dans le Tableau 11. Le taffetas présente les meilleures propriétés à la traction et à la flexion. Ce résultat a été attribué aux entrecroisements plus fréquents des fibres pour ce mode de tissage. Toutefois, les composites aux différentes architectures montrent une tenue à l'impact similaire, la vitesse de déformation étant plus élevée pour ce type de test.

Tableau 11 : Comparaison des propriétés mécaniques des composites renforcés par différents tissages

(Venkateshwaran *et al.*, 2012)

| Type de tissage | Résistance à la traction (MPa) | Module à la traction (MPa) | Résistance à la flexion (MPa) | Module à la flexion (MPa) | Résistance à l'impact (KJ/m ²) |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|--|
| Taffetas | 30,0±3,3 | 410±10 | 56,5±3,5 | 6080±55 | 8,7±0,5 |
| Sergé | 13,1±4,1 | 376±13 | 34,2±3,9 | 4200±58 | 9,0±0,5 |
| Basket | 9,4±3,6 | 228±12 | 40,4±3,5 | 3310±65 | 8,0±0,7 |

Dans l'étude réalisée par Mishra et Biswas, il apparaît que la teneur massique en fibres a un effet sur les propriétés mécaniques des composites (Mishra & Biswas, 2013). Dans ce travail, la résine époxy a été renforcée par plusieurs pourcentages en masse de fibres de jute

bidirectionnelles : 12%, 24%, 36% et 48%. Il est observé que la résistance maximale et le module à la traction des composites croissent avec la teneur en fibres : la résistance varie de 43 MPa à 110 MPa et le module augmente de 0,15 MPa à 4,45 MPa pour une fraction massique de fibres allant de 0% à 48% (Figure 36). Cette tendance est observée pour les propriétés à l'impact dont la résistance maximale est de 4,875J (Figure 37). Une plus grande énergie nécessaire à la rupture des paquets de fibres entrelacées et une bonne adhésion fibre/matrice permettant une plus grande résistance à la propagation des fissures lors de l'essai expliquent ces observations. Des résultats similaires sont obtenus par Bijwe *et al.* pour des composites polyéthersulfone/tissu aramide (Bijwe *et al.*, 2004).

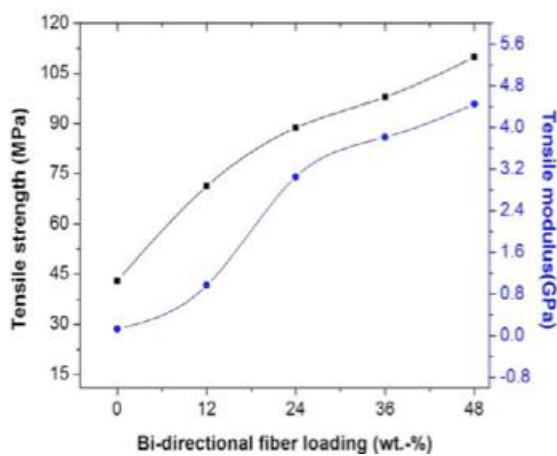


Figure 36 : Effet de la teneur en fibres sur la résistance maximale et le module à la traction des composites
(Mishra & Biswas, 2013)

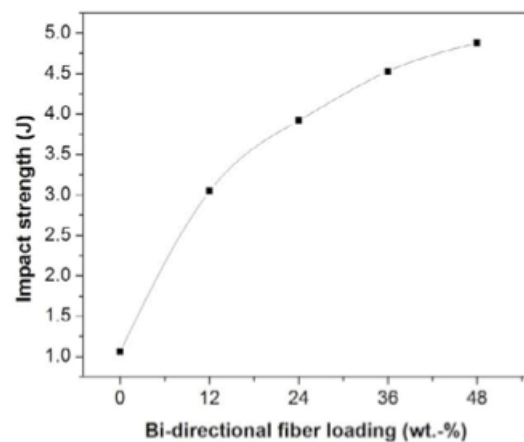


Figure 37 : Effet de la teneur en fibres sur la résistance à l'impact des composites
(Mishra & Biswas, 2013)

Concernant les propriétés à la flexion et au cisaillement inter-laminaire, ces dernières diminuent pour une teneur en fibres de 12% puis augmentent jusqu'à 48% (Figure 38 et Figure 39). La contrainte maximale à la flexion, le module à la flexion et la résistance au cisaillement ont augmenté respectivement de 20%, 37% et 29% comparativement à l'époxy pur.

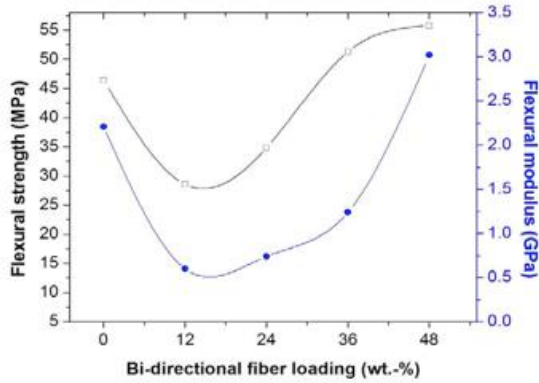


Figure 38 : Effet de la teneur en fibres sur la résistance maximale et le module à la flexion des composites
(Mishra & Biswas, 2013)

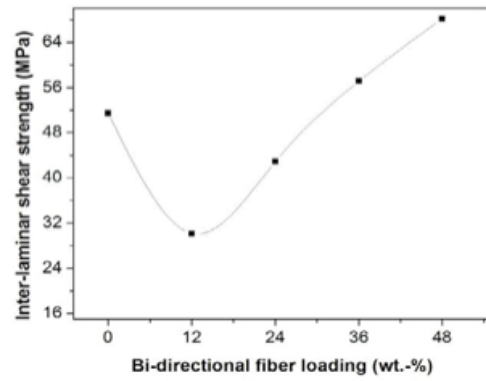


Figure 39 : Effet de la teneur en fibres sur la résistance au cisaillement inter-laminaire des composites
(Mishra & Biswas, 2013)

L'influence de la teneur en fibres sur les performances mécaniques des composites textiles a été mise en évidence par d'autres auteurs à savoir Paiva Junior et al. (Paiva Júnior *et al.*, 2004) et Mwaikambo et Bisanda (Mwaikambo & Bisanda, 1999).

Dans la littérature citée précédemment, il est noté que les auteurs ne précisent pas l'axe du renfort suivant lequel les composites sont sollicités. Or les propriétés mécaniques diffèrent suivant l'orientation de l'application de la charge et ce d'autant plus que le textile est non-équilibré (armure¹⁶ non symétrique) et/ou hybride (mèches de nature différente selon les directions) à l'origine d'une augmentation du degré d'anisotropie du matériau. Porras et Maranon ont étudié les performances mécaniques de composite acide polylactique/tissu de bambou non-équilibré (Figure 40) dans les directions trame et chaîne (Porras & Maranon, 2012) :

¹⁶ Cf. Lexique-Définition 4

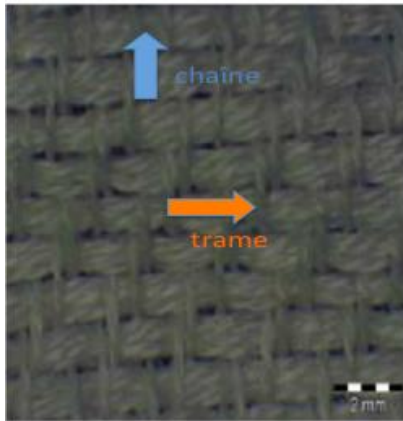


Figure 40 : Tissu de bambou non-équilibré
(Porras & Maranon, 2012)

- la résistance maximale à la traction, le module d'Young, et la déformation à la rupture sont respectivement de 48,72 MPa, 0,983 GPa et 9,8 % dans le sens chaîne contre 77,58 MPa, 1,75 GPa et 14,6 % dans le sens trame (Figure 41). Les auteurs expliquent cette différence par un nombre plus important de fils de trame par unité de longueur offrant une meilleure résistance à la propagation des fissures (il y a 2,3 fois plus de fils dans le sens trame que dans le sens chaîne). De plus, la portion linéaire des courbes traduit le comportement élastique des composites durant cette phase. Quand les courbes s'incurvent, les premières fissurations apparaissent dans la matrice et les fibres commencent à se rompre. Lors de la rupture du matériau les fibres sont rompues ou arrachées,

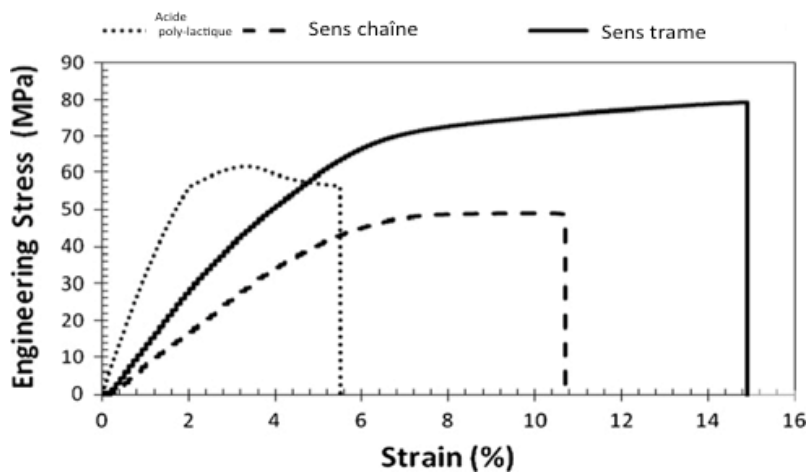


Figure 41 : Courbes contrainte/déformation à la traction de l'acide poly-lactique pur et du composite acide poly-lactique/tissu de bambou
(Porras & Maranon, 2012)

- dans la direction trame, la contrainte maximale et le module à la flexion augmentent de 42,5 % à 90,8 % par rapport au sens chaîne et se montrent supérieures aux performances de

la matrice pure (Figure 42). Aucun mode de rupture par délamination n'a été observé pour ce test.

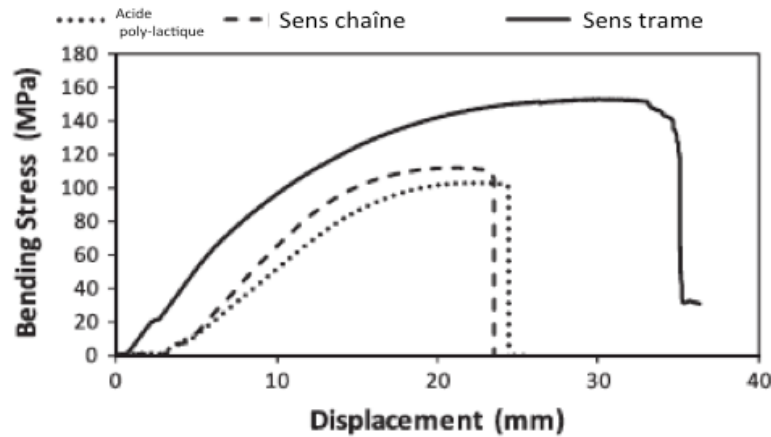


Figure 42 : Courbes contrainte/déplacement à la flexion de l'acide poly-lactique pur et du composite acide poly-lactique/tissu de bambou
(Porras & Maranon, 2012)

L'influence de la direction de sollicitation des tests mécaniques sur les composites textiles a aussi été mise en évidence par Khan et al. (Khan *et al.*, 2013) et De Medeiros et al. (De Medeiros *et al.*, 2005).

Un autre paramètre, la torsion des fils interfère sur le comportement mécanique des composites textiles. C'est ce qu'observent Nakamura et al. en déterminant dans le sens trame les propriétés mécaniques de matériaux résine d'amidon de maïs/taffetas de ramie et ce, pour trois torsions de fils différentes (Tableau 12) (Nakamura *et al.*, 2009).

Tableau 12 : Torsion de fils des tissus de ramie et propriétés à la traction des composites

(Nakamura *et al.*, 2009)

| Textile | Torsion faible | Torsion moyenne | Torsion élevée |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Torsion (tours par pouce) | 0,5 | 3,5 | 6,5 |
| Module d'Young (GPa) | 3,22 | 3,91 | 6,01 |
| Contrainte maximale à la traction (MPa) | 75,2 | 74,8 | 75,0 |
| Déformation à la rupture (%) | 4,11 | 4,28 | 2,83 |

A partir des résultats des tests mécaniques à la traction (Tableau 12), il apparaît que l'élévation de la torsion des fils rend le matériau plus rigide et moins ductile.

II.3 - Les panneaux de particules

Selon la norme EN 13986 (EN 13986, 2004), les panneaux de particules souvent appelés « agglomérés » dans le milieu industriel appartiennent à la catégorie des « panneaux à base de bois » dans laquelle on retrouve par ailleurs, les panneaux avec lamelles minces, longues et orientées (OSB, Oriented Strand Board), les contreplaqués, les lamibois (LVL, Laminated Veneer Lumber) et les panneaux de fibres.

Produits depuis 1940, les panneaux de particules ont été mis au point et développés dans le but d'utiliser les déchets de bois issus de l'industrie de transformation de cette ressource (scierie, menuiserie, ...). Leur commercialisation a été rendue possible grâce aux progrès réalisés dans la fabrication des colles thermodurcissables synthétiques dérivées de l'industrie pétrochimique (Iwakiri, 2005). Ces vingt dernières années, les panneaux de particules ont connu un essor important avec la mise au point et le développement de nouveaux procédés de fabrication caractérisés à titre d'exemple élémentaire par la substitution du pressage cyclique par un pressage continu améliorant significativement les propriétés physico-mécaniques et la productivité des agglomérés (Mattos *et al.*, 2008; Melo & Menezzi, 2010). Selon la Fédération Européenne des Panneaux (EFP), la production des panneaux dérivés du bois a atteint 65,1 millions de m³ en Europe en 2008 dont 61% étaient représentés

par des panneaux de particules (Barbier *et al.*, 2010). Ce développement important a entraîné une augmentation concomitante de la production des résines synthétiques industrielles et de l'exploitation des ressources forestières.

La définition et la classification des panneaux de particules sont réglementées au niveau européen par la norme EN 309 (EN 309, 2005). Selon cette norme, le panneau de particules est défini comme un « matériau en plaque fabriqué sous pression et chaleur à partir de particules de bois (grands copeaux, particules, « copeaux de rabotage », sciure et similaire) et/ou autres matériaux lignocellulosiques en forme de particules (chanvre, lin, fragments de bagasse, paille et similaire) avec addition d'un liant ».

Suivant leur domaine d'application et les conditions spécifiques de leur utilisation, la garantie de qualité et de performance des panneaux de particules requiert de ces derniers de satisfaire des exigences mécaniques (résistance à la flexion (MOR), module d'élasticité à la flexion (MOE), cohésion interne, arrachement de surface, ...), physiques (tolérances sur les dimensions et la masse volumique, gonflement en épaisseur, absorption d'eau, teneur en humidité, tenue des vis, ...) et d'ordre sanitaire (émission de formaldéhyde) régies par des normes, notamment la norme européenne EN 312 ou les normes américaines ANSI A208 et CS236-66. Les valeurs requises par la norme EN 312 sont fonction de l'usage des panneaux (structure, parement, ...) et de leur épaisseur (EN 312, 2010). Celles exigées par les normes ANSI A208 et CS236-66 relèvent, quant à elles, de la densité des panneaux (CS-236-66, 1968; ANSI A208, 1999).

Face au problème de désertification imputable à la déforestation touchant principalement les régions tropicales et l'utilisation croissante des panneaux de particules ces deux dernières décennies (Melo & Menezzi, 2010), les résidus agro-industriels ont constitué une alternative de choix aux particules de bois de par leur composition chimique¹⁷ similaire (Rowell *et al.*, 2000). De surcroît, ces matériaux agro-fibreux présentent d'autres avantages certains sur le plan social, économique et environnemental développés dans le chapitre I-1 de la partie 1. Selon Bektas *et al.*, plus de 30 plantes, autres que des arbres, sont déjà utilisées comme biomasse renouvelable dans la fabrication de panneaux de particules (Bektas *et al.*, 2005). A titre d'exemples, la potentialité d'utilisation de bagasse (Freire *et al.*, 2011; Garzón

¹⁷ Cf. I.3 de la partie I

et al., 2012), coir (Fiorelli *et al.*, 2012; Cravo, 2013), kénaf (Paridah *et al.*, 2014), tiges de tournesol (Bektas *et al.*, 2005), coques de noisette (Çöpür *et al.*, 2007), écorces de cacahuète (Guler *et al.*, 2008), coquilles de noix (Pirayesh *et al.*, 2012), coques d'amande (Pirayesh & Khazaeian, 2012), balles de riz (Melo *et al.*, 2009) a été avérée dans la fabrication d'agglomérés.

Les adhésifs les plus couramment employés dans l'industrie des panneaux de particules sont les résines thermodurcissables synthétiques à base de formaldéhyde que sont majoritairement l'urée-formaldéhyde et le phénol-formaldéhyde. Outre leurs avantages liés à un temps de pressage court, un prix de revient peu élevé et un bon comportement mécanique, ces colles sont directement visées par les préoccupations des émissions de formaldéhyde particulièrement toxiques faisant courir aux populations ainsi exposées un risque sanitaire grave (Collins & Lineker, 2004; Roulet, 2004; Aung *et al.*, 2014). En effet, selon l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer, le formaldéhyde est classé dans la catégorie des cancérogènes pour l'homme (IARC, 2006). Dès lors, un grand nombre de travaux de recherche ont été effectués afin de substituer les résines à base de formaldéhyde dans les panneaux de particules (Pizzi, 2006). Parmi ces nouveaux adhésifs d'origine biologique (polysaccharides (Trksak *et al.*, 2010; Tondi *et al.*, 2012), tannins (Roffael *et al.*, 2000; Nenonene *et al.*, 2014), protéines (Khosravi *et al.*, 2010), lignines (Mathiasson & Kubát, 1994; Çetin & Özmen, 2003), la littérature fait état de la résine polyuréthane dérivée de l'huile de ricin (Milanese *et al.*, 2011; Chahud *et al.*, 2012; Sartori *et al.*, 2012; Valarelli *et al.*, 2014), qui présente les avantages d'être en partie renouvelable et non toxique (Cravo, 2015). Cet adhésif est obtenu par l'extraction d'huile des graines de la plante *Ricinus communis*, dont la particularité est d'être composée essentiellement de ricinoléine (84% à 91%), triglycéride d'acide ricinoléique représenté à la Figure 43 (Merlini *et al.*, 2011).

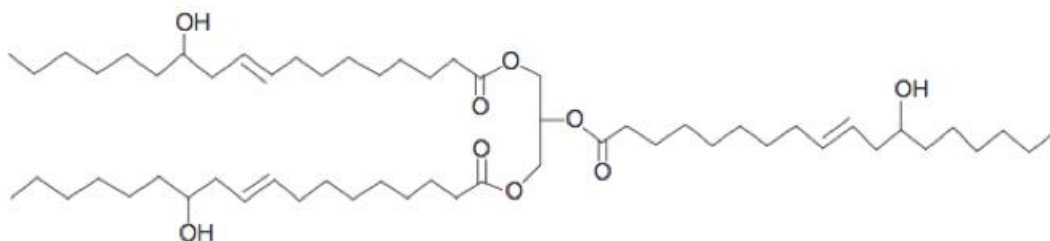


Figure 43 : Structure chimique de la ricinoléine

(Mosiewicki *et al.*, 2009)

Ce dernier lui confère les propriétés d'un polyol (alcool polyfonctionnel) par la présence de

groupes hydroxyle, lequel réagit avec le diisocyanate pour former le polyuréthane conformément à la réaction présentée à la Figure 44 (Hojabri *et al.*, 2009). En présence d'un catalyseur, ces résines sont dites bi-composantes. Dans le cas contraire, on parle de résines mono-composantes (Coutinho & Delpech, 1999). De surcroît, les résines polyuréthanes constituent une bonne alternative aux liants pétrochimiques de par leur grande compatibilité pour les fibres naturelles, les groupes isocyanate libres se liant aux groupes hydroxyle des fibres (Figure 44) (Silva *et al.*, 2006).

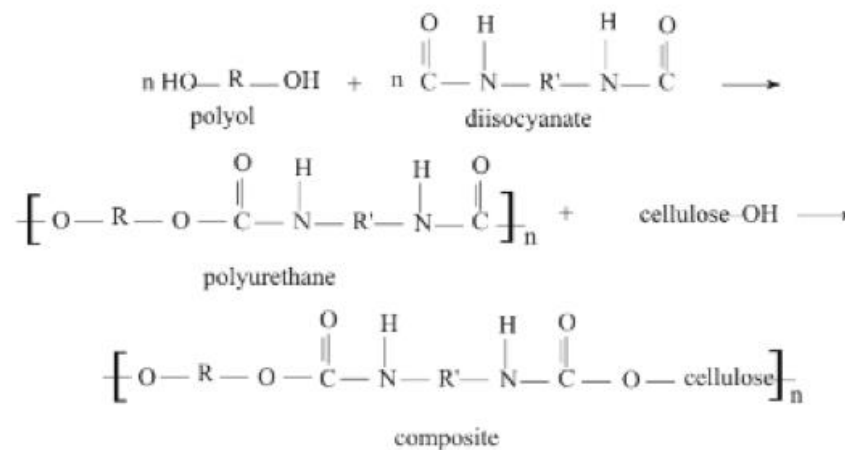
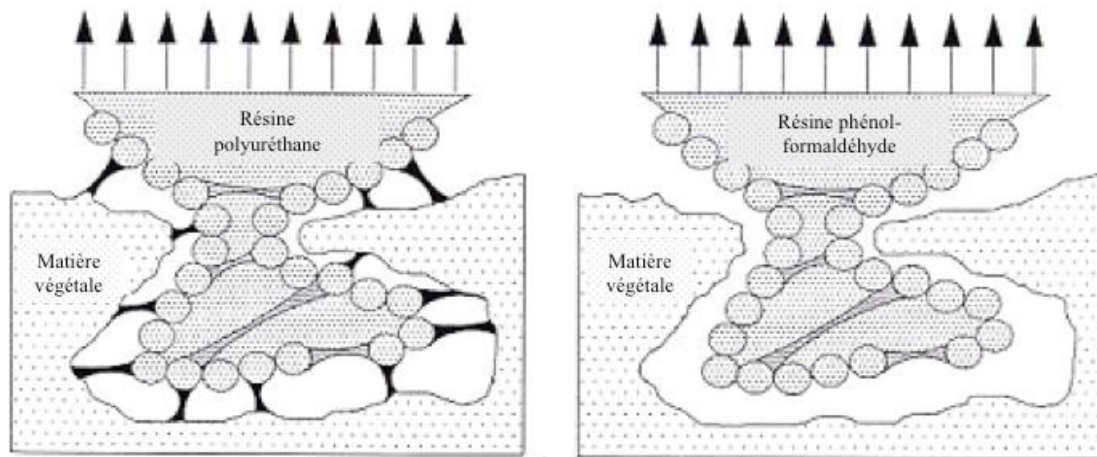


Figure 44 : Formation du polyuréthane - Réaction entre les groupes isocyanate du polyuréthane et les fibres cellulosiques

(Mothé *et al.*, 2009)

En effet, les adhésifs synthétiques communément utilisés dans l'élaboration des panneaux de particules (urée-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde) ne se lient à la matière lignocellulosique que par une adhésion mécanique : la pénétration de l'adhésif à l'intérieur des pores ou anfractuosités des éléments végétaux permet, une fois la polymérisation achevée, de lier les deux composants (Pizzi, 1994; Shi & Gardner, 2007). Les résines polyuréthanes ont, quant à elles, la capacité de former des liaisons chimiques avec la matière végétale, en plus de l'ancrage mécanique (Pizzi, 1994; Kurimoto *et al.*, 2000) (Figure 45).



La résine polyuréthane est liée chimiquement et mécaniquement aux particules

La résine phénol-formaldéhyde est « prise » dans la matière végétale : le lien est uniquement mécanique

Figure 45 : Comparaison de l'adhésion matière lignocellulosique/résine (polyuréthane/phénol-formaldéhyde)

(adapté de (Frazier & Ni, 1998))

Dans l'étude menée par Fiorelli et al. sur l'élaboration de panneaux de particules à base de coir, les auteurs observent que ceux formés avec du polyuréthane dérivé d'huile de ricin présentent, significativement, de meilleures propriétés physiques (gonflement en épaisseur, absorption d'eau) et mécaniques (MOR, cohésion interne) comparativement à ceux réalisés avec l'urée-formaldéhyde. Ces résultats, selon Fiorelli et al., s'expliquent par une répartition plus homogène du polyuréthane entre les particules végétales observée au MEB (Fiorelli *et al.*, 2012).

En outre, l'efficacité de la résine polyuréthane à base d'huile de ricin comme liant pour l'élaboration de panneaux de particules a été observée par d'autres auteurs, les propriétés mécaniques de leurs panneaux étant supérieures à celles recommandées par la norme américaine ANSI (ANSI A208, 1999). Les résultats de certains de ces travaux pour des panneaux de haute densité sont présentés dans le Tableau 13 ci-après.

Tableau 13 : Synthèse bibliographique des propriétés mécaniques des panneaux de particules de haute densité à base de résine polyuréthane dérivée d'huile de ricin

| Particules | Résistance à la flexion MOR (MPa) | Module à la flexion MOE (GPa) | Cohésion interne IB (MPa) | Références |
|-------------------------|--|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | > 16,50 | > 2,25 | > 0,90 | (ANSI A208, 1999) |
| Bambou | 37,50 | 5,86 | 3,01 | (Zaia <i>et al.</i> , 2015) |
| Hévéa | 18,79 | 2,59 | 3,26 | (Gava <i>et al.</i> , 2015) |
| Tauari | 19,58 | 2,38 | 1,70 | (Santos <i>et al.</i> , 2014) |
| Bagasse (canne à sucre) | 21,86 | 2,77 | 1,18 | (Garzón <i>et al.</i> , 2012) |
| | 22,60 | 2,85 | 1,18 | (Fiorelli <i>et al.</i> , 2013) |

D'une manière générale, dans la littérature, la fabrication des panneaux de particules se réalise en 3 étapes principales : la préparation du matériel lignocellulosique, l'encollage et le formage (Rowell & Rowell, 1996; Iwakiri, 2005; Walker, 2006).

Quel que soit le procédé de production utilisé (fractionnement mécanique ou thermomécanique précédé ou non d'une attaque chimique et/ou enzymatique), les particules sont séchées afin de diminuer leur teneur en humidité (Melo & Menezzi, 2010), qui, selon Iwakiri, engendrerait la formation de bulles de vapeur lors du pressage des panneaux (Iwakiri, 2005).

La deuxième étape, l'encollage, consiste à imprégner le matériel fibreux de résine (Melo & Menezzi, 2010). La répartition de la résine est un facteur déterminant pour la qualité des panneaux (NIIR, 2005).

Les particules ainsi encollées sont introduites dans un moule avant d'être pressées dans une presse thermo-hydraulique à une température, pression et durée déterminées. Selon Iwakiri, ces paramètres répondent aux finalités suivantes (Iwakiri, 2005) :

- la pression assure la densification du panneau et la distribution de l'adhésif entre les particules,
- la température permet la polymérisation de la résine et la plasticité des particules dont

la déformation augmente l'aire de contact inter-particulaire améliorant ainsi leur adhésion,

- la durée de pressage garantit que le centre du panneau atteigne la température donnée pour assurer le durcissement du liant à ce niveau.

Les panneaux de particules peuvent être classés suivant différents critères. La norme EN 309 (EN 309, 2005) ne donne pas une classification absolue. Dans ce document, les panneaux sont classés selon :

- leur état de surface (brut, poncé, revêtu (liquide, solide), ...),
- leur forme (plat, avec chant profilé, ...),
- la dimension et la forme de particules,
- la structure du panneau (monocouche, multicouches, ...),
- leur procédé de fabrication (pressage à plat, par cylindre, ...),
- selon l'usage (panneaux travaillants/non travaillants utilisés en milieu sec/humide, ...).

La norme américaine ANSI (ANSI A208, 1999), quant à elle, choisit la densité comme critère élémentaire de classification des panneaux de particules :

- les panneaux de haute densité ($> 800 \text{ kg/m}^3$),
- les panneaux de moyenne densité (entre 640 kg/m^3 et 800 kg/m^3),
- les panneaux de faible densité ($< 640 \text{ kg/m}^3$).

Selon Suchsland et Woodson, les panneaux de particules de faible densité sont utilisés à des fins d'isolation thermique, ceux de moyenne densité pour l'ameublement et l'agencement principalement alors que ceux de haute densité sont préférablement employés dans des constructions porteuses (Suchsland & Woodson, 1987). En effet, les propriétés mécaniques (MOR et MOE) des agglomérés augmentent avec la densité (Vital *et al.*, 1974; Xu *et al.*, 2004; Widyorini *et al.*, 2005; Panyakaew & Fotios, 2011; Cravo *et al.*, 2015). Réciproquement, moins les panneaux sont denses, plus ils contiennent de vides remplis d'air entre les particules et plus faible est leur conductivité thermique traduisant une plus grande capacité d'isolation thermique (Xu *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2010; Tangjuank & Kumfu, 2011; Wei *et al.*, 2015; Cravo *et al.*, 2015).

En France, le secteur du bâtiment est le plus gros consommateur d'énergie : il représente quasiment la moitié de la consommation énergétique finale, ce qui correspond à 25% des rejets de CO₂ sur le territoire national (GRIMFELD *et al.*, 2010). Face à ce constat,

le gouvernement français a mis en place le « Plan Bâtiment Grenelle » visant principalement, par la nouvelle réglementation thermique 2012 (RT 2012), à réduire les déperditions thermiques du parc bâti afin de diviser la consommation énergétique des logements neufs et existants par 3, d'ici 2020 (Costa & Jouvent, 2012). Outre le fait que l'isolation thermique des bâtiments permette de lutter contre le gaspillage d'énergie, il constitue aussi un moyen efficace de diminuer les dépenses liées au chauffage et à la climatisation tout en améliorant les conditions de confort (Paiva *et al.*, 2012; Carvalho *et al.*, 2013). Les isolants traditionnellement commercialisés, que sont les mousses de plastique, de verre et les laines minérales, sont reconnus préjudiciables à la santé humaine et à l'environnement : l'exposition à certaines de leurs particules provoquent des irritations de la peau, des voies respiratoires et leur production est hautement énergivore (Kawasaki *et al.*, 1998; Panyakaew & Fotios, 2011; Tangjuank, S., 2011). Dans le prolongement des démarches engagées par la France, l'Europe et à travers le monde par l'adoption du protocole de Kyoto pour mettre en oeuvre un développement durable, conciliant développement économique, équité sociale et préservation de l'environnement¹⁸, l'élaboration de matériaux isolants alternatifs à faible coût environnemental s'impose comme une problématique prioritaire. Dans ce contexte, une recherche bibliographique sur le développement de panneaux de particules de faible densité à partir de résidus lignocellulosiques a été effectuée. Les propriétés mécaniques, physiques et thermiques des matériaux résultants sont synthétisées dans le Tableau 14 ci-après.

¹⁸ Cf. I.1 de la partie I

Tableau 14 : Propriétés physiques, mécaniques et thermiques de panneaux de particules végétales de faible densité

(AE : Absorption d'Eau ; GE : Gonflement en Epaisseur ; MOR : Résistance à la flexion ;
MOE : Module à la flexion ; IB : Cohésion interne ; CT : Conductivité Thermique)

| Résidus | Liant | Densité des panneaux (kg/m ³) | Propriétés physiques | | Propriétés mécaniques | | | Propriétés thermiques | Références |
|--------------------------------|---------------------------|---|----------------------|------------|-----------------------|-----------|----------|-----------------------|--|
| | | | 24h-AE (%) | 24h-GE (%) | MOR (MPa) | MOE (MPa) | IB (MPa) | CT (W/m.K) | |
| Peau du Durian | Urée-formaldéhyde | 428 | 152 | 22 | - | - | - | 0,0640 | (Khedari, Charoenvai, et Hirunlabh 2003) |
| | Phénol-formaldéhyde | 442 | 157 | 15 | - | - | - | 0,0630 | |
| | Isocyanate | 357 | 189 | 31 | - | - | - | 0,0640 | |
| Coir | Urée-formaldéhyde | 338 | 156 | 24 | - | - | - | 0,0540 | (Xu <i>et al.</i> , 2004) |
| | Phénol-formaldéhyde | 409 | 186 | 18 | - | - | - | 0,0740 | |
| | Isocyanate | 329 | 62 | 29 | - | - | - | 0,0770 | |
| Noyau de kénaif | Sans résine | 150 | 450 | 6 | 0,40 | 130 | 0,060 | 0,0510 | (Zhou <i>et al.</i> , 2010) |
| | | 200 | 350 | 9 | 0,90 | 250 | 0,100 | 0,0580 | |
| | | 250 | 300 | 13 | 1,90 | 490 | 0,140 | 0,0630 | |
| Tige de cotonnier | Sans résine | 150 | - | - | - | - | - | 0,0590 | (Tangjuank, S., 2011) |
| | | 250 | - | - | - | - | - | 0,0675 | |
| | | 350 | - | - | 0,60 | 88 | 0,170 | 0,0740 | |
| | | 450 | - | - | - | - | - | 0,0820 | |
| Feuille d'ananas | Latex de caoutchouc | 178 | 413 | 25 | - | - | - | 0,0430 | (Tangjuank & Kumfu, 2011) |
| | | 210 | 310 | 34 | - | - | - | 0,0350 | |
| | | 232 | 250 | 27 | - | - | - | 0,0390 | |
| Feuille de papyrus | Latex de caoutchouc | 232 | 156 | 15 | - | - | - | 0,0296 | (Guler & Büyüksarı, 2011) |
| | | 258 | 145 | 31 | - | - | - | 0,0298 | |
| | | 266 | 120 | 33 | - | - | - | 0,0304 | |
| Coque d'arachide | Urée-formaldéhyde | 505 | 95 | 12 | 2,90 | 571 | 0,160 | - | (Panyakaew & Fotios, 2011) |
| | | 591 | 79 | 14 | 5,24 | 732 | 0,220 | - | |
| Coir | Sans résine | 250 | - | - | 0,12 | - | - | 0,0460 | (Cravo <i>et al.</i> , 2015) |
| | | 350 | - | - | 0,68 | 88 | 0,002 | 0,0680 | |
| | | 450 | - | - | 1,94 | 365 | 0,005 | 0,1160 | |
| Bagasse | Sans résine | 250 | - | - | 0,43 | 102 | 0,006 | 0,0490 | |
| | | 350 | - | - | 1,51 | 392 | 0,010 | 0,0550 | |
| | | 450 | - | - | 2,75 | 550 | 0,029 | 0,0980 | |
| Fibres de papier kraft | Polyuréthane bi-composant | 400 | 67 | 9 | 1,31 | 133 | - | 0,1310 | |
| | | 500 | 70 | 13 | 2,99 | 308 | - | 0,1410 | |
| constituant les sacs de ciment | | 600 | 57 | 12 | 4,35 | 464 | - | 0,1640 | |

Selon Wang, les matériaux recensés dans le Tableau 14 sont considérés comme isolants, leurs conductivités thermiques étant toutes inférieures à 0,25 W/m.K (Wang, S. H., 1988). Néanmoins, aucun de ces panneaux ne satisfait simultanément les exigences mécaniques et physiques régies par les normes américaines ANSI A208 et CS236-66 dont les valeurs recommandées sont résumées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Exigences physiques et mécaniques requises pour les panneaux de particules de faible densité

| Gonflement en épaisseur-24h (%) | Résistance à la flexion MOR (MPa) | Module à la flexion MOE (MPa) | Cohésion interne IB (MPa) | Références |
|--|--|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| - | > 3 | > 550 | > 0,10 | (ANSI A208, 1999) |
| < 30 | - | - | - | (CS-236-66, 1968) |

II.4 - Conclusion

Les matériaux composites connaissent actuellement une utilisation grandissante dans de nombreux domaines d'application aussi variés que le transport (automobile, aéronautique, aérospatial), le sport, le secteur médical, le bâtiment, L'engouement croissant pour ces matériaux de choix s'explique par leurs performances mécaniques et physico-thermiques élevées pour des masses volumiques faibles.

Un matériau composite résulte de l'association d'un renfort et d'une matrice dans le but d'obtenir un matériau affichant des performances améliorées, vis-à-vis d'un besoin spécifique (mécanique, thermique, physique, ...), par rapport à ses constituants. Les matériaux composites peuvent être classés suivant la géométrie du renfort (particules, fibres courtes, fibres longues) et la nature de la matrice (organique, céramique, métallique).

La matrice a pour but principal d'assurer la cohésion des renforts au sein de la structure et de faciliter la transmission des efforts mécaniques aux renforts. Les matrices organiques sont les plus répandues à l'échelle industrielle, les céramiques et les métalliques, étant plutôt utilisées pour des applications techniques extrêmes. Parmi les composites à matrice organique, la distinction est faite entre les résines thermodurcissables, les plus utilisées de par

leurs propriétés thermo-mécaniques élevées et leur facilité de mise en œuvre et les résines thermoplastiques, moins utilisées mais qui présentent l'avantage d'être recyclables.

Le rôle des renforts dans les propriétés finales des composites dépend en partie de leur géométrie :

- les renforts particuliers, contrairement aux fibres, présentent des dimensions approximativement égales dans toutes les directions au sens strict du terme. A titre d'exemples, les particules peuvent être utilisées pour améliorer la résistance au fluage, la résistance à l'usure, la température d'utilisation des polymères non chargés, la diminution de leur coût, Toutefois, il est à noter que les particules, dans la catégorie des composites « les panneaux de particules » dénotent une portée plus étendue à savoir que ce terme dans cette classe désigne aussi bien des copeaux, de la sciure que des fibres.
- les renforts fibreux, caractérisés par une longueur grande comparativement aux dimensions de la section transversale, fournissent aux composites ses propriétés mécaniques principales. Suivant leur longueur, les structures fibreuses végétales peuvent être classées en deux familles : les fibres courtes essentiellement utilisées dans les applications non structurelles et les fibres longues plutôt employées pour des applications fortement sollicitées. En effet, l'orientation généralement très variée des fibres courtes rend le comportement de la pièce obtenue plutôt isotrope alors que pour les matériaux composites fabriqués avec des fibres longues, les directions des fibres sont celles des sollicitations extérieures que rencontrera la structure. Parmi ce dernier type de composites, on retrouve les unidirectionnels et les composites textiles 2D ou 3D qui peuvent être tricotés, tressés, cousus ou tissés. L'intérêt des matériaux textiles réside dans leur grande capacité de déformation, leur réduction au délaminage et leur bonne tenue aux sollicitations hors-plan, à l'impact et aux défauts.

D'autres facteurs régissent le comportement des composites à savoir :

- la nature des fibres végétales, la teneur en fibres, leur taux d'humidité avant leur incorporation dans la matrice
- la taille et la forme des fibres pour le cas particulier des fibres discontinues
- la direction de sollicitation, l'architecture des préformes, la torsion des fils pour les fibres continues

Malgré leur nombreux avantages cités précédemment, le nombre d'études relatives

aux composites textiles naturels reste encore marginal comparativement à celles afférentes aux polymères renforcés par les fibres végétales discontinues. Ce constat s'explique vraisemblablement par leur longueur courte inhérente à leur origine naturelle dont la mise en forme textile nécessite dans un premier temps l'assemblage de milliers de fibres végétales pour former des mèches. Dès lors, l'évaluation des gaines foliaires de cocotiers comme renfort potentiel de composites prend toute sa place, ce matériau combinant les avantages liés à l'utilisation de fibres végétales et de préformes textiles sans coût supplémentaire lié à la transformation des fibres en textile.

Face aux enjeux du développement durable auxquels est confronté particulièrement l'habitat depuis le début de ce siècle, nous avons décidé de porter le choix de notre étude sur l'élaboration de panneaux de particules lignocellulosiques à des fins d'isolation thermique. En vue de limiter le recours à des matières isolantes non renouvelables (mousse de plastique, laine de verre, laine minérale) ainsi qu'à la ressource bois, matière première de choix pour l'industrie des panneaux de particules se raréfiant de plus en plus, nous nous sommes attachées à utiliser des ressources végétales alternatives largement disponibles en Guadeloupe, de par leurs avantages écologique, économique et sociale. Dans cette perspective, nous avons choisi de valoriser des composants issus du cocotier *Cocos Nucifera L.*, à savoir :

- le coir, comme source pour l'obtention des particules lignocellulosiques,
- notre matériau d'étude, les gaines foliaires, naturellement sous forme textile comme revêtement de surface des panneaux en vue d'améliorer leurs propriétés mécaniques afin de satisfaire potentiellement aux exigences régies par la norme américaine ANSI (ANSI A208, 1999) et par la norme européenne EN 622-5 (EN 622-5, 2009).

De plus, dans une optique de substituer les liants conventionnels synthétiques à base de formaldéhyde dont les émissions sont néfastes sur la santé humaine, notre choix s'est porté sur la résine polyuréthane dérivée de l'huile de ricin, respectueuse de l'environnement et sans risque sanitaire. De par sa structure chimique et les résultats prometteurs de la littérature sur la potentialité d'utilisation de ce liant dans la fabrication de panneaux de particules végétales, cet adhésif alternatif laisse présager une grande compatibilité avec nos fibres d'étude, le coir et les gaines foliaires de cocotiers, qui sera vérifiée par l'évaluation des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des composites résultants.

III - OPTIMISATION DE L'INTERFACE

MATRICE/FIBRES VEGETALES

Les propriétés des matériaux composites sont intimement liées aux propriétés de chacun de leurs constituants, mais également à l'interface fibre/matrice. Or, la nature hydrophile des fibres naturelles due à la présence de groupes hydroxyle et de leur polarité les rend incompatibles avec la plupart des polymères hydrophobes engendrant une baisse des propriétés mécaniques des composites (Li *et al.*, 2007; Pandey *et al.*, 2010; Dittenber & GangaRao, 2012). En effet, une adhésion de qualité à l'interface est nécessaire pour un transfert de contrainte efficace. De plus, les fibres naturelles hydrophiles et le caractère hydrophobe des polymères conduisent à des difficultés de dispersion des fibres dans la matrice, ces dernières créant des liaisons hydrogène entre elles (Saheb & Jog, 1999; Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007). Une autre restriction à l'exploitation des fibres naturelles pour des applications composites est leur sensibilité à l'humidité affectant la stabilité dimensionnelle du matériau résultant (Saheb & Jog, 1999; Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; Faruk *et al.*, 2012).

Pour améliorer la compatibilité entre le polymère et les fibres naturelles, mais aussi réduire leur absorption en eau et le phénomène d'agrégation, la surface des fibres peut être modifiée par des méthodes physiques ou chimiques (Bledzki & Gassan, 1999; Saheb & Jog, 1999; Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; John & Anandjiwala, 2008; Hughes, 2011) ou enzymatiques (Faruk *et al.*, 2012). Les méthodes de modification sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres (Sreekala *et al.*, 1997; Mwaikambo & Ansell, 1999).

Dans ce qui suit, les principaux aspects liés aux notions d'adhésion seront abordés dans un premier temps. Les différentes méthodes de modifications de surface du renfort fibreux seront décrites par la suite. Leurs principaux effets physico-chimiques sur les fibres ainsi que leurs apports sur les propriétés physico-mécaniques du matériau composite final seront examinés.

III.1 - Adhésion fibre/matrice

Les phénomènes d'adhésion entre les fibres et la matrice définissant l'interface des éléments constitutifs jouent un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. La notion d'adhésion ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées qui conditionne

la présence simultanée de différents mécanismes chimiques et/ou physiques mis en jeu au niveau de l'interface. Plusieurs théories complémentaires ont été proposées afin de décrire ces mécanismes par lesquels deux matériaux sont maintenus ensemble par un contact interfacial intime (Briant, 1989; Roche, 1991). Seules celles participant à la liaison fibre végétale/matrice sont présentées ci-après :

- selon la théorie mécanique proposée par McBain et Hopkins, l'adhésion est assurée par un ancrage mécanique du polymère qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surface des fibres avant sa solidification (McBain & Hopkins, 1924) (Figure 46),

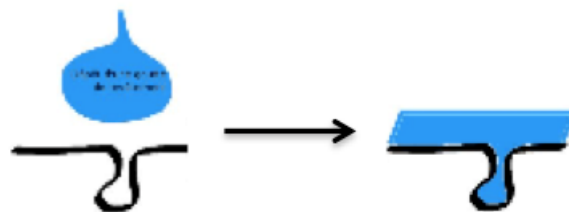


Figure 46 : Ancrage mécanique d'un adhésif sur un substrat
(Aufray, 2005)

- la théorie du mouillage ou thermodynamique initiée par Schonhorn et Sharpe (Schonhorn & Sharpe, 1963) considère que l'adhésion est attribuée à des interactions de type Van der Waals (dispersives), et des interactions polaires, acidobasiques ... (non dispersives). La mouillabilité est d'autant meilleure que l'angle de contact entre la matrice et le renfort est faible (Figure 47),

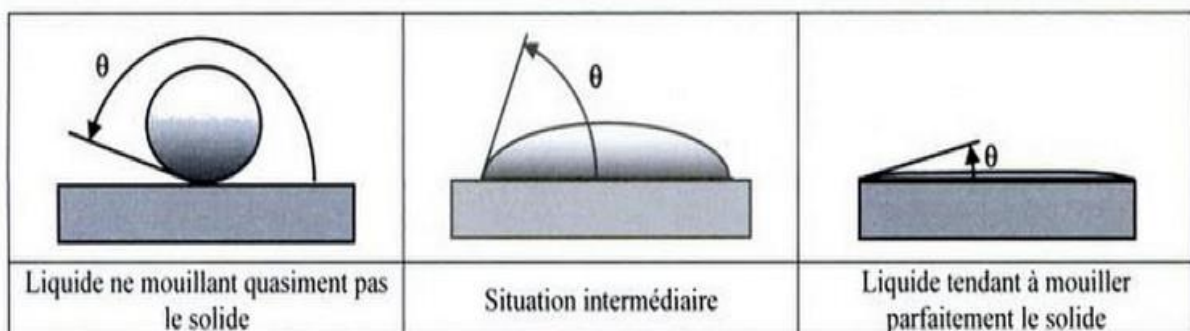


Figure 47 : Mouillabilité et angle de contact solide-liquid
(Thomas, 2006)

- la théorie de la diffusion a été proposée dans un premier temps pour décrire l'assemblage de deux polymères de même nature (Voyutskii, 1963). Toutefois, ce mécanisme intervient aussi dans l'adhésion fibre/matrice lors de l'usage d'agent de couplage (Smith *et al.*, 1994). Il se caractérise par un enchevêtrement moléculaire et une interpénétration des chaînes des deux constituants au niveau de l'interface (Figure 48),

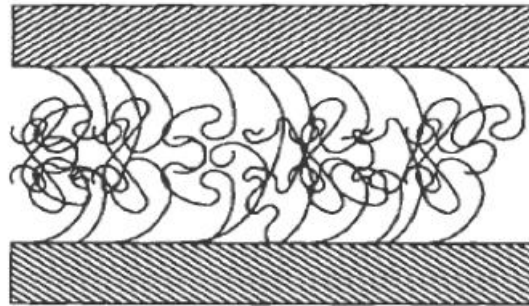


Figure 48 : Enchevêtrement moléculaire
(Kim & Mai, 1998)

- la théorie de l'adhésion chimique postule que les liaisons interfaciales chimiques sont covalentes ou ioniques entre la surface du substrat et le polymère (Buchan & Rae, 1946) (Figure 49). La force de la liaison dépend étroitement du type de la liaison ainsi que du nombre de liaisons par unité de surface.

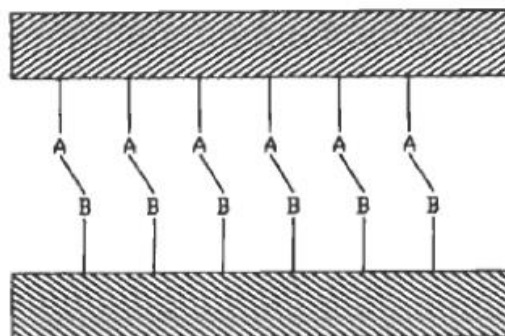


Figure 49 : Réaction chimique entre les groupes A sur une surface et les groupes B sur l'autre surface
(Kim & Mai, 1998)

III.2 - Modification des fibres lignocellulosiques

III.2.1 - Traitements physiques

Les méthodes physiques, telles que les traitements thermiques (pyrolyse, autoclave, ...), le laser, les rayons gamma, les ultra-violet, le traitement plasma, corona, ... modifient principalement les propriétés structurelles et de surface de la fibre et influencent ainsi les liaisons mécaniques avec les polymères. Ils influent peu sur la composition chimique des fibres. L'interface est donc généralement améliorée par une meilleure adhérence mécanique entre la fibre et la matrice (Bledzki *et al.*, 1996; Faruk *et al.*, 2012).

III.2.1.1 - Plasma

L'action d'un plasma sur un substrat modifie les propriétés de surface telles que la rugosité, la mouillabilité et la chimie de surface du substrat sans avoir recours à des produits chimiques ou à des solvants (Lee *et al.*, 2011). Selon le type et la nature des gaz utilisés, différentes modifications de surface peuvent être observées (Bledzki *et al.*, 1996; Li *et al.*, 1997). Des réticulations de surface peuvent être introduites, la tension de surface peut être augmentée ou diminuée, des radicaux libres réactifs peuvent être produits (Faruk *et al.*, 2012). Pendant le traitement plasma, le substrat est bombardé par des entités actives tels que des ions, des radicaux, des électrons et des photons créés par une décharge de gaz ionisé qui interagissent avec les surfaces mises en jeu. Il résulte à la surface des matériaux la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse utilisée. On parle alors d'activation ou de fonctionnalisation de surface. Il existe plusieurs sources de plasma (Ly, 2008; Ragoubi, 2010) :

- les plasmas oxygénés utilisés pour créer des hydroxyles, carbonyles et autres radicaux oxygénés,
- les plasmas azotés donnent lieu à la création de groupes hydrophiles tels que les isocyanates et les amines,
- les plasmas fluorés sont plus utilisés pour convertir des surfaces hydrophiles en surfaces hydrophobes,
- les plasmas de gaz rares sont utilisés pour réaliser des ablations des surfaces de polymères et y créer des radicaux libres.

Les modifications potentielles développées ci-dessus des caractéristiques de surface de fibres végétales traitées par la méthode plasma assurent l'amélioration de certaines propriétés mécaniques de composites polymères observée par Seki et al., Felix et al. et Marais et al. dont les résultats sont résumés dans le Tableau 16 ci-après.

Tableau 16 : Effet du traitement plasma de fibres végétales sur les propriétés mécaniques des composites finaux

| Fibres | Matrice | Gaz | Résistance à la traction (MPa) | Module à la traction (MPa) | Déformation à la rupture (%) | Résistance à la flexion (MPa) | Module à la flexion (MPa) | Références |
|-----------------|----------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Jute | Polyéthylène haute densité | - | - | - | - | 31,4 | 823,6 | (Seki <i>et al.</i> , 2009) |
| | | O ₂ | - | - | - | 45,6 | 1244,5 | |
| Hêtre + Bouleau | Polystyrène | - | 43,0 | 4100,0 | 2,2 | - | - | (Felix <i>et al.</i> , 1994) |
| | | NH ₃ | 39,0 | 3700,0 | 1,8 | - | - | |
| | | N ₂ | 40,0 | 3900,0 | 1,9 | - | - | |
| | | MAA | 46,0 | 4500,0 | 2,8 | - | - | |
| | Polypropylène | - | 22,0 | 3550,0 | 4,9 | - | - | |
| | | NH ₃ | 21,7 | 3480,0 | 4,4 | - | - | |
| | | N ₂ | 21,8 | 3500,0 | 4,5 | - | - | |
| | | MAA | 27,5 | 3700,0 | 5,4 | - | - | |
| Polyéthylène | - | 5,0 | 27,5 | 432,0 | - | - | | |
| | NH ₃ | 6,2 | 35,0 | 455,0 | - | - | | |
| | N ₂ | 6,3 | 37,0 | 450,0 | - | - | | |
| | MAA | 5,6 | 32,5 | 462,0 | - | - | | |
| Lin | Polyester insaturé | - | 115,0 | 11500,0 | 2,5 | - | - | (Marais <i>et al.</i> , 2005) |
| | | He | 102,0 | 13400,0 | 1,7 | - | - | |

III.2.1.2 - Corona

Le traitement par décharge corona est l'un des procédés les plus utilisés dans l'activation de l'oxydation en surface de la fibre (Bledzki *et al.*, 1996; Faruk *et al.*, 2012). Ce procédé modifie l'énergie de surface des fibres cellulosiques (Belgacem *et al.*, 1994) et, dans le cas du bois augmente le nombre de groupements aldéhydes (Sakata *et al.*, 1993).

Le traitement corona consiste à appliquer un champ électrique à haute tension (1300 à 1500 Volts) et à haute fréquence entre deux électrodes (Bouzouita, 2011). Les électrons sont accélérés par l'ionisation de l'air et interagissent avec la surface du support à traiter. Ainsi des radicaux libres tels que des peroxydes, des époxydes, des carbonyles, des hydroxyles et des

carboxyles sont créés sur la surface du support (Ly, 2008).

L'impact du traitement corona de fibres végétales sur certaines propriétés mécaniques de composites polymères est présenté sommairement dans le Tableau 17 ci-dessous.

Tableau 17 : Effet du traitement corona des fibres sur les propriétés mécaniques des composites résultants

(+ pourcentage d'augmentation ; - pourcentage de diminution)

| Fibres | Matrice | Résistance à la traction | Module à la traction | Déformation à la rupture | Energie à la rupture | Module à la flexion | Références |
|------------|--------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------|
| Cellulose | Polypropylène | +24,9% | +53,5% | - | +52,6% | - | (Belgacem <i>et al.</i> , 1994) |
| Lin | Tannin+lignines | +192,3% | -16,5% | - | - | +7,2% | (Pizzi <i>et al.</i> , 2009) |
| Chanvre | Polypropylène | +14,4% | +49,8% | +1,9% | - | - | (Ragoubi, 2010) |
| | Acide polylactique | +13,9% | +3,8% | +20% | - | - | |
| Miscanthus | Polypropylène | +43,2% | +27,5% | +9,3% | - | - | (Ragoubi, 2010) |
| | Acide polylactique | +14,5% | +14,1% | -1% | - | - | |

III.2.1.3 - Pyrolyse

La pyrolyse a pour principe de chauffer le composé organique en l'absence d'oxygène pour éviter l'oxydation et la combustion. Son action sur une surface a pour effet la modification de sa structure et la dégradation de certains de ses constituants botaniques fonction de la température : la cellulose se décompose rapidement à des températures aux alentours de 350°C, les autres composés lignocellulosiques (lignines, pectines, hémicelluloses, matières extractibles) se dépolymérisant partiellement ou complètement à des températures inférieures (Martins & Joekes, 2003; Sedan, 2007; Yang *et al.*, 2007).

Bilba et Arsène ont étudié l'impact de la pyrolyse (200°C, 2h) sur des fibres de bagasse. Les fibres pyrolysées présentaient une teneur moindre en hémicelluloses et en matières extractibles à l'origine d'une augmentation de leur porosité de 6%. Si les dimensions des fibres n'ont pas été modifiées, leurs surfaces sont devenues plus rugueuses présumant d'augmenter l'accrochage mécanique au niveau de l'interface entre les fibres et la matrice (Bilba & Arsène, 2008). Des résultats similaires ont été trouvés par Bilba et al. pour des fibres de dictame pyrolysées (Bilba *et al.*, 2004). En outre, les fibres pyrolysées étaient moins hydrophiles améliorant ainsi potentiellement le vieillissement et la stabilité dimensionnelle des fibres et des composites. En effet, selon Onésippe et al., et Boustingorry et al., la pyrolyse crée une nouvelle "pseudo-lignine" à la surface des fibres plus hydrophobe et plus rigide que la lignine des fibres brutes (Boustingorry *et al.*, 2005; Onésippe *et al.*, 2010). De même, Prasad et al. observent une séparation des paquets de fibres de chanvre pyrolysées dont les surfaces sont plus riches en lignines (Prasad *et al.*, 2004).

Beramendi-Orosco et al. décrivent la pyrolyse sous hydrogène du bois de chêne comme une technique potentiellement rapide pour obtenir des résidus de bois riches en lignines entre 300°C et 350°C (Beramendi-Orosco *et al.*, 2004).

Selon Saheb et Jog, les parois cellulaires des fibres lignocellulosiques soumises à la pyrolyse sont entourées d'une couche carbonisée les protégeant de dégradation thermique ultérieure et augmentant ainsi leur stabilité thermique (Saheb & Jog, 1999).

Des études réalisées par Bilba et al. montrent que la décomposition de fibres de gaines de cocotiers était plus importante que celle des fibres issues de pseudo-troncs de bananier suite à une pyrolyse à 300°C (Bilba *et al.*, 2007). Contrairement aux observations citées précédemment dans la littérature, ce phénomène, selon les auteurs, pourrait s'expliquer par une plus grande teneur en lignines des fibres de cocotiers, les lignines se dégradant à une température aux alentours de 250°C. De surcroît, après la pyrolyse, les surfaces des fibres sont devenues plus rugueuses (Figure 50) et le diamètre des parois a diminué suite à la perte de matières végétales et leur transformation en charbon.

Sur le plan mécanique, Arsène et al. suggèrent que la résistance de fibres végétales pyrolysées peut être augmentée par un facteur compris entre 3 et 5 (Arsène *et al.*, 2007).

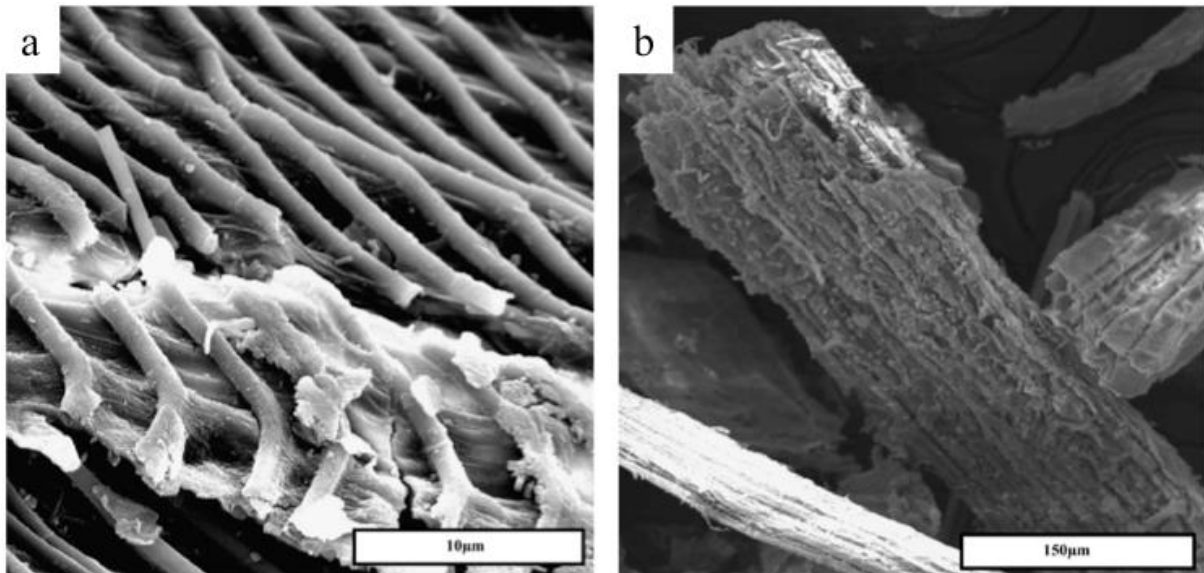


Figure 50 : Images MEB de la paroi de fibres brutes (a) et pyrolysées (b) de pseudo-troncs de bananier
(Bilba *et al.*, 2007)

III.2.2 - Traitements chimiques

Comme les fibres naturelles se composent majoritairement de groupements hydroxyle, elles se prêtent bien à une modification chimique. Des modifications chimiques peuvent activer ces groupes ou introduire de nouveaux groupements qui peuvent effectivement conduire à la formation de liaisons chimiques avec la matrice (Li *et al.*, 2007).

Les traitements chimiques permettent de nettoyer la surface de la fibre, de modifier la chimie de la surface, d'abaisser l'humidité et d'augmenter sa rugosité en vue d'améliorer les propriétés d'interface fibre/matrice (Malha, 2013).

Plusieurs procédés peuvent être envisagés : l'imprégnation, le couplage, le greffage, l'acétylation, la benzoïlation, l'estérification, l'étherification, ... (Bledzki & Gassan, 1999; Li *et al.*, 2007; John & Anandjiwala, 2008; Pandey *et al.*, 2010; Dittenber & GangaRao, 2012). Les traitements alcalins et ceux avec agents de couplage sont les principales méthodes chimiques de modification de la surface des substrats cellulosiques décrites dans la littérature. Seuls ces traitements seront abordés dans ce qui suit.

III.2.2.1 - Traitement alcalin

Le traitement alcalin ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et les thermodurcissables (Li *et al.*, 2007; Faruk *et al.*, 2012).

La définition standard du mercerisage proposée par la norme ASTM D1965 est la suivante (ASTM D1965, 1998) : procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important de la fibre résultant en des changements dans sa structure fine, sa dimension, sa morphologie et ses propriétés mécaniques (Aboul-Fadl *et al.*, 1985; Bledzki & Gassan, 1999).

La modification importante apportée par un traitement alcalin est l'élimination de liaisons hydrogène de la structure du réseau conduisant ainsi à l'élaboration d'une topographie de surface plus rugueuse des fibres (Li *et al.*, 2007; John & Anandjiwala, 2008; Faruk *et al.*, 2012), qui se traduit par une meilleure adhérence à l'interface fibre/matrice et une augmentation des propriétés mécaniques des composites (Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007). Le traitement alcalin permet l'élimination des cires, des graisses, partiellement des lignines, des pectines et des hémicelluloses présentes sur la surface externe de la paroi cellulaire des fibres, dépolymérise la cellulose et expose les cristallites augmentant ainsi le nombre de sites réactifs possibles et permettant un meilleur mouillage des fibres (Mohanty *et al.*, 2001; Misra *et al.*, 2002). L'élimination de ces composants affecte la résistance à la traction des fibres. En effet, leur extraction rend la région interfibrillaire moins dense et moins rigide, ce qui permet aux fibrilles de se réorganiser dans le sens de la traction. Lorsque les fibres sont étirées, de tels arrangements entre les fibrilles permettraient un meilleur partage de la charge et se traduirait donc par une contrainte plus grande dans la fibre (Bledzki & Gassan, 1999). Sauf que si le traitement est fait à haute concentration, il pourrait y avoir une extraction excessive des lignines et des hémicelluloses, ce qui peut se traduire par l'endommagement des parois des cellules ultimes. Des réductions des propriétés mécaniques ont été rapportées dans la littérature après traitement alcalin excessif (NaOH, 10% en masse) (Sydenstricker *et al.*, 2003) (Gu, 2009) ; (NaOH, 9% en masse) (Edeerozey *et al.*, 2007).

De surcroît, le traitement alcalin conduit à la fibrillation de faisceaux de fibres réduisant ainsi le diamètre des fibres et augmentant leur facteur de forme (Mohanty *et al.*, 2001; Misra *et al.*, 2002).

L'effet d'un alcalin sur la fibre de cellulose est une réaction de gonflement, durant

laquelle la structure cristalline naturelle de la cellulose relaxe (Figure 51) : la cellulose native (telle qu'elle existe dans la nature) possède un réseau cristallin de cellulose-I, qui peut être transformé en différentes formes polymorphes par des traitements chimiques ou thermiques (John & Anandjiwala, 2008).

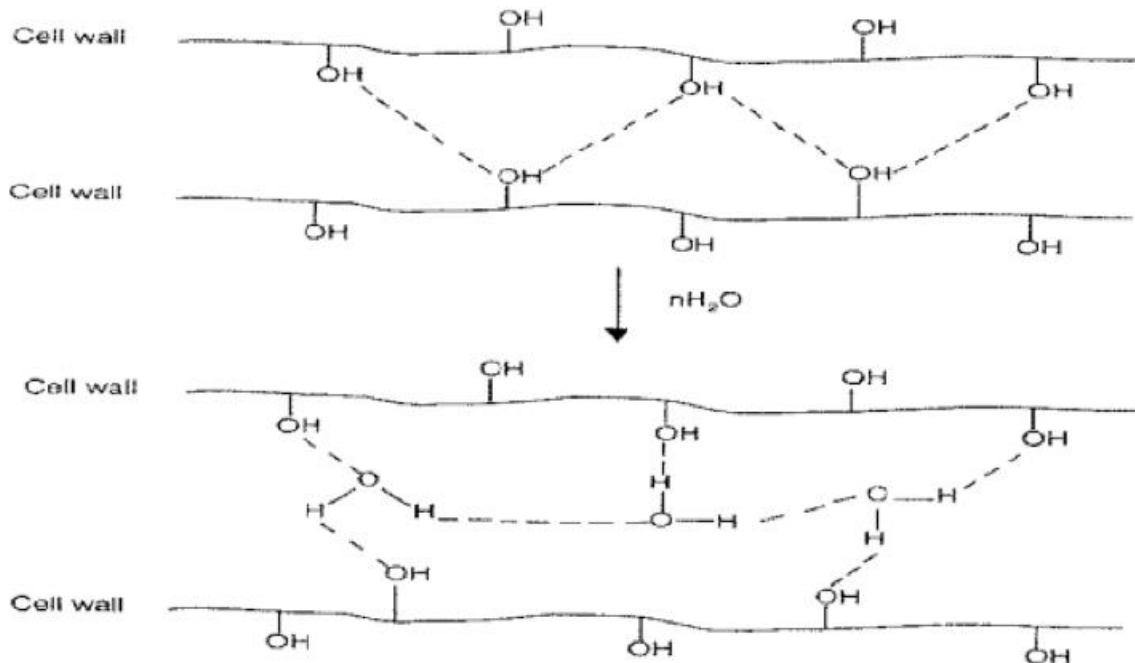


Figure 51 : Processus de gonflement de la cellulose

(Hashim *et al.*, 2012)

Le type d'alcalin (KOH, LiOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et sa concentration influent sur le degré de gonflement, et donc le degré de transformation du réseau en cellulose-II (Fengel & Wegener, 1983). L'effet de la soude sur la cellulose est détaillé dans ce qui suit à titre d'exemple. Des études ont montré que Na^+ a un diamètre favorable, capable d'élargir les plus petits pores entre les plans réticulaires et d'y pénétrer. Ainsi, le traitement à l'hydroxyde de sodium permet un gonflement plus important. Cela conduit à la formation d'un réseau Na-cellulose-I, réseau comportant des distances relativement grandes entre les molécules de cellulose. Les espaces créés sont remplis de molécules d'eau. Dans cette structure, les groupes -OH de la cellulose sont convertis en groupes -ONa, élargissant les dimensions des molécules. Des lavages ultérieurs à l'eau enlèveront les liaisons Na-ions et convertiront la cellulose en une nouvelle structure cristalline, la cellulose II qui est thermodynamiquement plus stable que la cellulose I. La soude permet une transformation complète du réseau de cellulose I en cellulose II, contrairement aux autres solutions alcalines qui ne conduisent qu'à une

transformation partielle du réseau (Figure 52) (John & Anandjiwala, 2008).

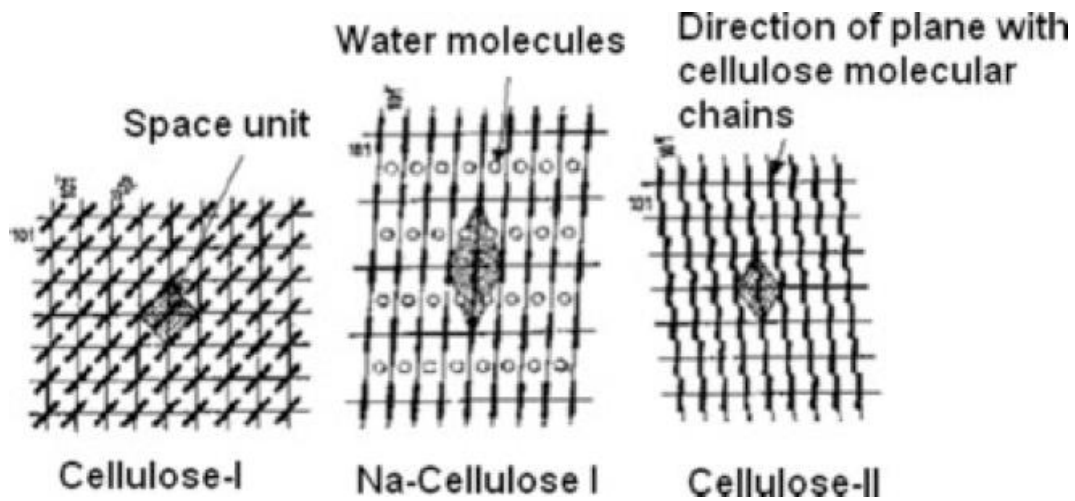


Figure 52 : Structures des réseaux de cellulose I et cellulose II

(Van de Weyenberg *et al.*, 2006)

Certains auteurs ont observé le changement de la cristallinité dû au traitement alcalin sur les fibres de coir (Varma *et al.*, 1984; Sreenivasan *et al.*, 1996) et de lin (Sharma *et al.*, 1995). L'augmentation de l'indice de cristallinité des fibres traitées s'explique par l'extraction des matériaux amorphes interfibrillaires permettant ainsi un meilleur conditionnement des chaînes de cellulose (Varma *et al.*, 1984). De plus, le traitement alcalin entraîne une diminution de l'angle microfibrillaire et augmente l'orientation moléculaire des cristallites de cellulose à l'origine d'une élévation du module élastique des fibres (Bledzki & Gassan, 1999).

Contrairement à la soude, traitement alcalin le plus appliqué, la modification de surface à la chaux de fibres végétales utilisées comme renfort de matrices polymères a jusqu'à ce jour été l'objet de très peu d'études. Parmi ces travaux, on retrouve ceux effectués par Mayandi *et al.*, dont l'étude repose sur l'impact de traitements à la soude (10% en masse) et à la chaux (15% en masse) de fibres de la liane *Cissus Quadrangularis* sur les caractéristiques des fibres ainsi que celles des composites *Cissus Quadrangularis*/polyester (Mayandi *et al.*, 2016). Comparativement au traitement à la soude, la cristallinité des fibres traitées à la chaux se montre supérieure. Selon les auteurs, cette différence s'explique par une plus grande extraction des substances non-cellulosiques (lignines, hémicelluloses, cires) à la chaux à l'origine d'une plus grande stabilité thermique. En outre, ces fibres présentent une hygroscopicité moindre et une résistance à la traction plus élevée : les propriétés mécaniques augmentent de 207.4MPa à 297.8MPa, et 353MPa pour les renforts brutes, traités avec NaOH

et Ca(OH)₂ respectivement. Les caractéristiques des composites à la traction, à la flexion et à l'impact présentées dans le Tableau 18 montrent que les matériaux renforcés par les fibres traitées à l'hydroxyde de calcium affichent les meilleures propriétés mécaniques. Ce résultat est corroboré par les images au MEB de la zone de fracture de ces composites : la proportion en fibres rompues est bien plus grande que celle en fibres arrachées traduisant une forte adhésion entre les renforts et le polyester.

Tableau 18 : Propriétés mécaniques des composites fibres Cissus

Quadrangularis/polyester

(Mayandi *et al.*, 2016)

| | Propriétés à la traction | | Propriétés à la flexion | | Propriétés à l'impact |
|--|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| | Résistance maximale (MPa) | Module (GPa) | Résistance maximale (MPa) | Module (GPa) | Résistance maximale (J/m) |
| Polyester pur | 18,88 | - | 29,45 | - | 7,20 |
| Polyester/fibres brutes | 27,34 | 1,195 | 63,70 | 2,116 | 39,91 |
| Polyester/fibres (NaOH) | 33,41 | 1,847 | 67,19 | 2,392 | 43,10 |
| Polyester/fibres (Ca(OH)₂) | 35,62 | 2,198 | 69,47 | 3,211 | 44,75 |

La plus grande stabilité thermique des fibres végétales traitées à la chaux comparativement au traitement à la soude a aussi été notée par Sedan pour des fibres de chanvre : pour le traitement au NaOH, leur température de début de dégradation n'est supérieure que d'environ 10°C par rapport à celle des fibres non traitées contre 60°C pour Ca(OH)₂ (Sedan, 2007). De surcroît, entre ces deux traitements alcalins, les meilleures propriétés mécaniques obtenues pour les fibres traitées à la chaux ont également été observées par Tolêdo Filho *et al.* et Ozerkan *et al.* pour des fibres de sisal et de palmier dattier respectivement (Tolêdo Filho *et al.*, 2000; Ozerkan *et al.*, 2013).

De même, Sun *et al.*, Mosier *et al.*, Arsène *et al.*, Onésippe *et al.* constatent l'élimination partielle de la structure amorphe (hémicelluloses, lignines, cires, ...) à la surface de leurs fibres d'étude traitées à l'hydroxyde de calcium (Sun *et al.*, 1995; Mosier *et al.*, 2005; Arsène *et al.*, 2007; Onésippe *et al.*, 2010). Les teneurs extraites varient en fonction de la nature de la fibre végétale. Ce phénomène promouvant le processus de fibrillation, augmente la surface de

contact fibre/résine. En outre, une meilleure adhésion renfort/matrice peut être observée, la surface des fibres traitées étant devenue plus rugueuse de par l'extraction des composants non-cellulosiques. Ces résultats obtenus par Anggono *et al.* pour des fibres de bagasse traitées par une solution contenant 14% en masse de chaux expliquent l'augmentation de 45% de la résistance à la traction des composites bagasse traitée/polypropylène comparativement aux matériaux non traités et ce, pour un ratio de masse (%) fibres/résine de 25/75 (Anggono *et al.*, 2015).

La chaux, peu utilisée comme traitement de fibres végétales avant leur incorporation dans des matrices polymères présente en plus de son efficacité mise en exergue dans ce qui précède, de nombreux avantages relativement à la soude, alcalin le plus communément employé. En effet, il apparaît que les traitements à la chaux sont moins onéreux et nécessitent des exigences de sécurité moindres (Mosier *et al.*, 2005; Alvira *et al.*, 2010).

Après un traitement alcalin, beaucoup de groupes $-OH$ sont présents sur la surface des fibres (Figure 53) facilitant leur traitement avec d'autres constituants chimiques comme les agents de couplage permettant aux fibres de mieux adhérer à la matrice polymère (Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; Dittenber & GangaRao, 2012).

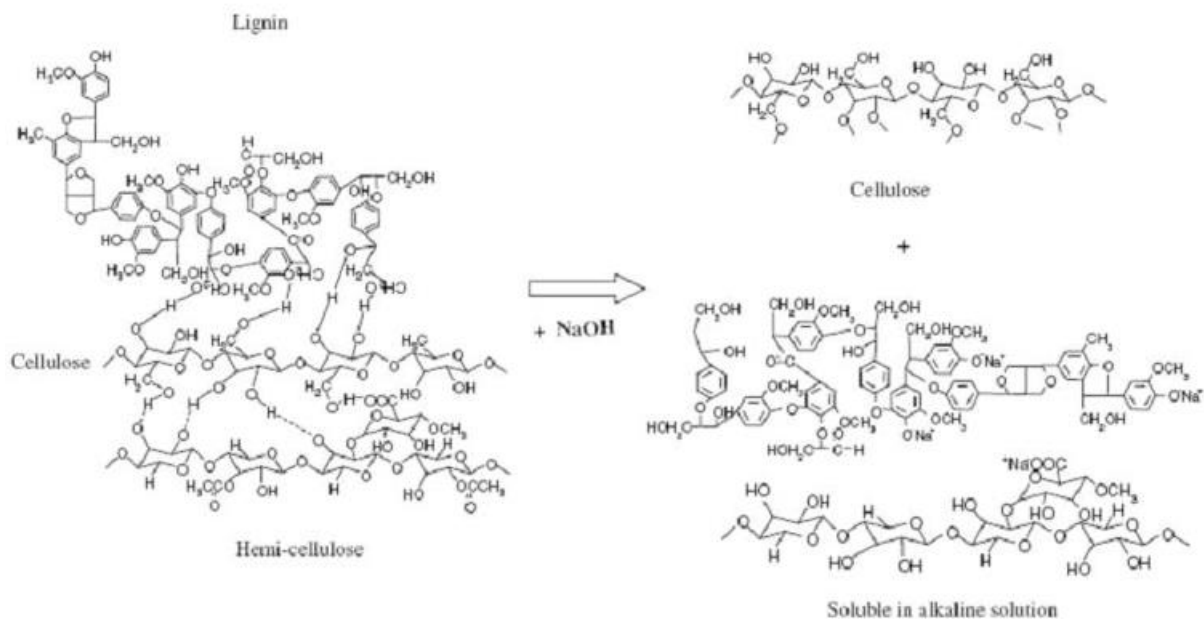


Figure 53 : Réaction de traitement par la soude de fibres lignocellulosiques

(Thi, 2011)

III.2.2.2 - Agents de couplage

Afin d'améliorer l'adhésion interfaciale fibres naturelles polaires-matrices polymères non-polaires de nature incompatible, un troisième matériau peut être introduit, ce dernier possédant des propriétés intermédiaires entre celles des fibres et des polymères (Dittenber & GangaRao, 2012; Faruk *et al.*, 2012). C'est sur ce principe que repose les traitements avec des agents de couplage formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice (Bledzki & Gassan, 1999). En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice (Li *et al.*, 2007; Pandey *et al.*, 2010).

Jusqu'alors, une quarantaine d'agents de couplage ont été utilisés dans l'industrie et la recherche en vue d'améliorer les interactions interfaciales entre les fibres naturelles et les matrices polymères. Les agents de couplage se classent en trois grandes catégories : les organiques, les inorganiques et les organiques-inorganiques (Lu *et al.*, 2007).

Les agents de couplage les plus populaires sont les isocyanates et les silanes (John & Anandjiwala, 2008). Ces derniers ont montré leur efficacité dans la modification de la surface des fibres naturelles en améliorant les propriétés mécaniques des composites résultants ainsi que leur stabilité dimensionnelle due à une reprise d'eau moindre des matériaux (Joseph *et al.*, 1996; Lee & Wang, 2006) dans (Bilba & Arsène, 2008; Pandey *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2010). Toutefois, les polymères renforcés avec des fibres traitées aux isocyanates présentent de meilleures propriétés mécaniques que ceux traités aux silanes, les liaisons covalentes et électrostatiques formées lors du traitement avec les isocyanates étant plus fortes créant ainsi une meilleure compatibilité des fibres avec la matrice (Maldas *et al.*, 1989; George *et al.*, 1996; Malkapuram *et al.*, 2009).

III.2.3 - Traitements enzymatiques

Les traitements enzymatiques sont considérés comme une alternative prometteuse pour la modification de surface des fibres naturelles (Faruk *et al.*, 2012). En effet, ce type de traitement biologique :

- s'inscrit dans une démarche respectueuse de l'environnement et de la santé, les enzymes étant des protéines donc totalement biodégradables et non-toxiques,

- se montre efficace sur l'extraction des composés non-cellulosiques de par la spécificité d'action des enzymes.

D'autres avantages de la technologie enzymatique ont été relevés par Aehle incluant la réduction du coût des traitements, les économies d'eau, d'énergie et l'amélioration de la qualité du produit traité (Aehle, 2006). Toutefois, la réticence des industriels à utiliser ce type de traitements comparativement aux traitements chimiques et physiques est leur longue durée d'action (Isroi *et al.*, 2011).

Synthétisées par les organismes vivants, les enzymes constituent des biocatalyseurs capables d'augmenter la vitesse des réactions chimiques, sans en modifier le résultat. A la fin de la réaction, leur structure se retrouve inchangée. Elles agissent sur une cible spécifique appelé substrat dont la nature donnera le nom à la famille des enzymes. Ainsi, à titre d'exemples, les cellulases décomposent la cellulose, les hémicellulases agissent sur les hémicelluloses, les ligninases altèrent les lignines et les pectinases, les pectines. Leur activité nécessite des conditions optimales de pH et de température (Champe *et al.*, 2005; Moussard, 2006).

Les applications de l'enzymologie visant l'amélioration des propriétés de surface des fibres végétales par l'extraction plus ou moins partielle des substances amorphes (pectines, lignines, hémicelluloses) présentes dans leurs parois font intervenir de ce fait, préférentiellement les pectinases, les ligninases et les hémicellulases. Ces enzymes peuvent être appliquées :

- par voie directe, simultanément ou alternativement,
- par l'inoculation de micro-organismes tels que des bactéries ou des champignons dont les plus efficaces sont ceux de la pourriture blanche (« white-rot fungi »), ces derniers étant capables de décomposer la paroi des fibres sans altérer la cellulose (Pickering *et al.*, 2007; Sánchez, 2009; Isroi *et al.*, 2011).

Bien qu'étant récemment étudiés en sciences des composites, les traitements de matières lignocellulosiques avec des pectinases, ligninases et hémicellulases font, depuis fort longtemps, l'objet d'investigations dans d'autres domaines industriels présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Principales applications industrielles des enzymes pectinolytiques, ligninolytiques, hémicellulolytiques

| Secteurs | Enzymes | Applications | Références |
|--|--|---|---|
| Agroalimentaire | Pectinases | Fermentation de thé et café | (Carr, 1985; Jayani <i>et al.</i> , 2005) |
| | | Extraction d'huiles végétales | (Kashyap <i>et al.</i> , 2001; Pedrolli <i>et al.</i> , 2009) |
| | Ligninases Hémicellulases | Amélioration du volume, de la texture du pain et de la maniabilité de la pâte | (Camacho & Aguilar O, 2003; Osma <i>et al.</i> , 2010) |
| | Pectinases Ligninases Hémicellulases | Extraction, clarification et stabilisation de jus de fruits et de vins rouges | (Baker & Wicker, 1996; Piacquadio <i>et al.</i> , 1997; Blanco <i>et al.</i> , 1999; Revilla & González-San José, 2003) |
| Augmentation de la digestibilité des aliments pour animaux | | (Hoondal <i>et al.</i> , 2002; Minussi <i>et al.</i> , 2002; Silva & Smithard, 2002; Revilla & González-San José, 2003) | |
| Textile | Pectinases | Rouissage ¹⁹ | (Jayani <i>et al.</i> , 2005; Foulk <i>et al.</i> , 2008) |
| | Ligninases | Amélioration de l'efficacité du procédé de teinture | (Xu, 2002) |
| | Pectinases Ligninases Hémicellulases | Dégommage, Décreusage (« scouring ») ²⁰ des fibres | (Shastri, 2006; Mojsov, 2012) |
| Papèterie | Pectinases Ligninases Hémicellulases | Blanchiment et transformation en pâte à papier des fibres | (Suurnäkki <i>et al.</i> , 1997; Viikari & Lantto, 2002; Kunamneni <i>et al.</i> , 2008) |
| Environnement | Pectinases Ligninases Hémicellulases | Décontamination et détoxification des déchets industriels et sols ou eaux pollués | (Madhavi & Lele, 2009; Lara-Márquez <i>et al.</i> , 2011) |
| Energie | Pectinases Ligninases Hémicellulases | Production de biogaz (méthane, ...) et biocarburants (éthanol, ...) | (Al-Zuhair <i>et al.</i> , 2011; Schroyen <i>et al.</i> , 2015) |

En vue de l'amélioration interfaciale fibres végétales/matrice, les enzymes pectinolytiques sont principalement utilisées pour le traitement des fibres libériennes telles

¹⁹ Cf. I.1 de la partie I

²⁰ Cf. Lexique-Définition 5

que le lin ou le chanvre. Ces dernières utilisées généralement sous la forme de fibres techniques se présentent sous la forme d'un faisceau de fibres ultimes reliées entre elles par une lamelle mitoyenne formée essentiellement de pectines²¹. Avant leur incorporation dans les polymères, leur traitement avec des pectinases assure la séparation des paquets de fibres en fibres élémentaires à l'origine d'une augmentation de l'aire de surface disponible entre les fibres et la matrice. En outre, ce procédé permet la pleine exploitation des propriétés mécaniques intrinsèques des fibres ultimes ainsi que l'accroissement de leur facteur de forme favorable à l'augmentation des caractéristiques mécaniques des composites résultants²² (Stuart *et al.*, 2006; Pietak *et al.*, 2007; Korte & Staiger, 2008).

Dans ce travail, le choix des enzymes pour les traitements biologiques de notre matériau d'étude non libérien, les gaines foliaires de cocotiers, se portera principalement sur les enzymes ligninolytiques et hémicellulolytiques. Les pectinases ne seront dès lors pas abordées dans ce qui suit.

III.2.3.1 - Les ligninases

La lignine, de par sa structure, est une molécule organique extrêmement résistante à la dégradation biologique. Bien que la lignine résiste à l'attaque de la majorité des micro-organismes, certains champignons de la pourriture blanche (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes Versicolor*, ...) sont capables de la dégrader totalement par des réactions d'oxydation faisant intervenir des enzymes extra-cellulaires. Parmi ces enzymes, on retrouve principalement les peroxydases et les laccases, caractérisées par des potentiels rédox élevés (Sigoillot *et al.*, 2005).

²¹ Cf. I.2 de la partie I

²² Cf. II.1.2 de la partie II

III.2.3.1.1 - Les peroxydases

Les peroxydases, dont le site actif est composé d'un cofacteur hème, catalysent des réactions uniquement en présence de peroxydes tels que le peroxyde d'hydrogène (Durán & Esposito, 2000).

Parmi les peroxydases intervenant dans la dégradation de la lignine, les lignine-peroxydases (LiP) et les manganèse-peroxydases (MnP) jouent un rôle majeur dans ce processus.

Les lignines-peroxydases, au potentiel redox élevé, sont capables de catalyser l'oxydation de substrats aromatiques phénoliques mais aussi non phénoliques de la lignine²³ aboutissant à la formation de radicaux cationiques aryl (Widsten & Kandelbauer, 2008). Les réactions catalysées par ces enzymes sont très diverses et incluent principalement le clivage des liaisons carbone-carbone ainsi que des processus d'hydroxylation et de déméthylation (Wang *et al.*, 2004). Au cours de ces réactions, la lignine-peroxydase est dans un premier temps oxydée par du peroxyde d'hydrogène, via un transfert de deux électrons, pour former le composant I. Ce composant I est ensuite réduit en composant II, puis en enzyme native par des substrats aromatiques. Ces deux réactions font intervenir chacune un électron et aboutissent à la formation de radicaux pouvant à leur tour attaquer la lignine. En l'absence de substrats réducteurs, le peroxyde d'hydrogène peut oxyder le composant II en composant III et ainsi inactiver l'enzyme (Castillo, 1997; Wan & Li, 2013).

Le cycle catalytique des manganèse-peroxydases est similaire à celui des lignine-peroxydases, à la différence près qu'elles utilisent le manganèse II (Mn^{2+}) comme substrat réducteur (Galindo & Ramírez, 2013). Le manganèse III (Mn^{3+}) ainsi produit se complexe à des acides organiques pouvant se diffuser dans la paroi cellulaire végétale et n'oxyder que les structures phénoliques de la lignine²⁴ en radicaux cationiques phénoxy. En effet, le potentiel redox des manganèse-peroxydases étant plus bas que celui des lignine-peroxydases, elles ne peuvent comme ces dernières oxyder des molécules aromatiques non phénoliques, prédominantes dans la lignine (Buckeridge & Goldman, 2011). Les mécanismes d'oxydation des lignine- et manganèse-peroxydases sont présentés à la Figure 54.

²³ Cf. I.3.3 de la partie I

²⁴ Cf. I.3.3 du chapitre I

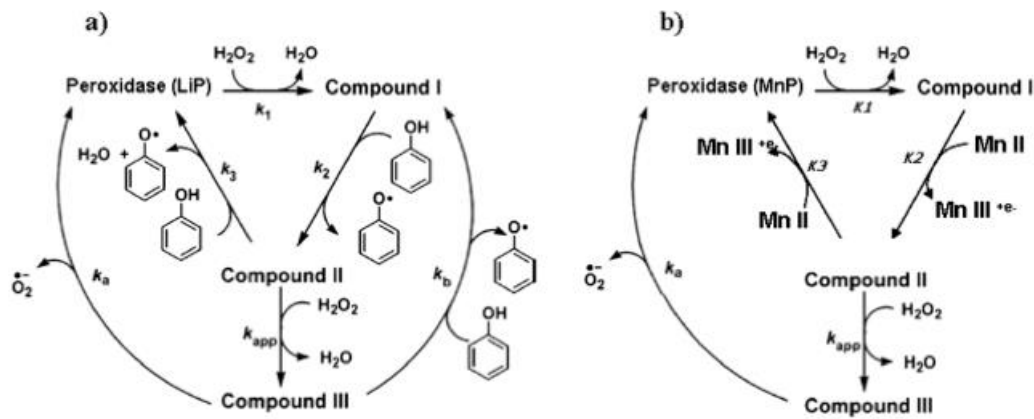


Figure 54 : Cycle catalytique des peroxydases
 (a-lignine-peroxydase ; b-manganèse-peroxydase)
 (Alarcón-Gutiérrez, 2007)

L'utilisation directe de peroxydases pour le traitement de fibres végétales employées comme renfort de matrice polymère ne fait pas encore l'objet d'études. Toutefois, dans la littérature, ces enzymes ont montré leur efficacité dans le processus de biodégradation de matériaux lignocellulosiques pour des durées de traitement relativement longues. Comme l'ont observé Silva et al., l'application directe pendant 4 heures de manganèse-peroxydase extraite de *Trametes villosa* ont permis l'extraction de lignines de l'ordre de 35% pour la bagasse de canne à sucre, de 63% pour les fibres de sisal et de 40% pour le coir (Silva *et al.*, 2014). De même, une dégradation de la bagasse de 64% a été observée par l'action de cette enzyme après 12 semaines de traitement par Dong et al. ((Dong *et al.*, 2013) cité par (Plácido & Capareda, 2015)). Concernant l'effet de la lignine-peroxydase, Arora et al. ont évalué la potentialité de plusieurs champignons de la pourriture blanche à dégrader la lignine de paille de blé. Les résultats et durée relevés ci-après sont ceux pour lesquels seule une activité de la lignine-peroxydase était observée, celles des autres (manganèse-peroxydase, laccase) étant nulles donc inactives pour ces périodes. Ainsi, pour *D. flavida*, la perte en lignine observée a été de l'ordre de 11% pour une période d'incubation de 24 jours, de 17% pour *P. chrysosporium* à 28 jours et de 18% pour *P. radiata* à 32 jours (Arora *et al.*, 2002).

En outre, le processus de dégradation par les peroxydases a été approuvé dans certains domaines tels que la papeterie dans lequel le traitement de pâte à papier par ces enzymes a permis une réduction de leur nombre kappa, indice estimant la teneur en lignine résiduelle dans la pâte (Tableau 20). A titre d'autres exemples, dans le secteur de l'énergie, la production de méthane à partir de la plante herbacée, panic, a été améliorée de 29% et 42%

par un pré-traitement à la lignine-peroxydase et manganèse-peroxydase respectivement (Frigon *et al.*, 2012).

Tableau 20 : Effet de traitement des peroxydases sur le nombre kappa de pâte à papier

| Pâte à papier | Enzyme | Diminution du nombre kappa | Références |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Feuillus (Hard wood kraft pulp) | Lignine-peroxydase | -31% | (Selvam <i>et al.</i> , 2011) |
| | Manganèse-peroxydase | -33% | |
| | Manganèse-peroxydase | -9% | (Paice <i>et al.</i> , 1993) |
| Paille de riz | Lignine-peroxydase | -14% | (El-Din <i>et al.</i> , 2013) |

III.2.3.1.2 - Les laccases

Au regard des peroxydases, les laccases présentent un plus grand potentiel pour un développement commercial. D'une part, ces enzymes ne nécessitent pas la présence de cofacteur hème. D'autre part, leurs activités n'astreignent pas un apport en peroxyde d'hydrogène : elles utilisent l'oxygène comme accepteur final d'électrons (Woolridge, 2014). Les laccases sont des métalloprotéines à quatre atomes de cuivre. Ces enzymes catalysent l'oxydation de structures phénoliques constitutives des lignines de 10% à 20%, par enlèvement d'un électron et formation de radicaux phénoxyles à l'origine du clivage des liaisons C α -C β et aryl-alkyl (Figure 55) (Pérez *et al.*, 2002; Madhavi & Lele, 2009). Toutefois, la palette de leurs substrats peut être étendue aux unités non-phénoliques des lignines²⁵ par l'inclusion d'un médiateur à faible poids moléculaire et au potentiel rédox élevé. Celui-ci joue le rôle de navettes d'électrons qui, après être oxydé par la laccase, diffuse dans la paroi cellulaire végétale alors que l'enzyme, de par sa taille encombrante, ne peut entrer directement dans cette maille lignocellulosique (Baiocco *et al.*, 2003; Morozova *et al.*, 2007; Kunamneni *et al.*, 2008). Le principe d'action du système laccase-médiateur (LMS) est présenté à la Figure 56.

²⁵ Cf. I.3.3 de la partie I

Parmi les médiateurs les plus utilisés, 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique) (ABTS), 1-hydroxybenzotriazole (HBT), l'acide violurique (VA), HBT se présente comme le plus efficace dans le processus de délignification. De nombreux auteurs observent une plus grande réduction du nombre kappa de pâtes à papier par le système laccase-HBT comparativement aux autres traitements enzymatiques laccase-médiateur (Bourbonnais *et al.*, 1997; Camarero *et al.*, 2004; Dyer & Ragauskas, 2004). De surcroît, cette combinaison assure une plus grande extraction de lignines que si la laccase est employée seule. Dans les études menées par Viikari *et al.*, le nombre kappa de la pâte kraft de conifères est de 17 en présence de HBT contre 25 pour le traitement avec la laccase exclusivement (Viikari *et al.*, 1998).

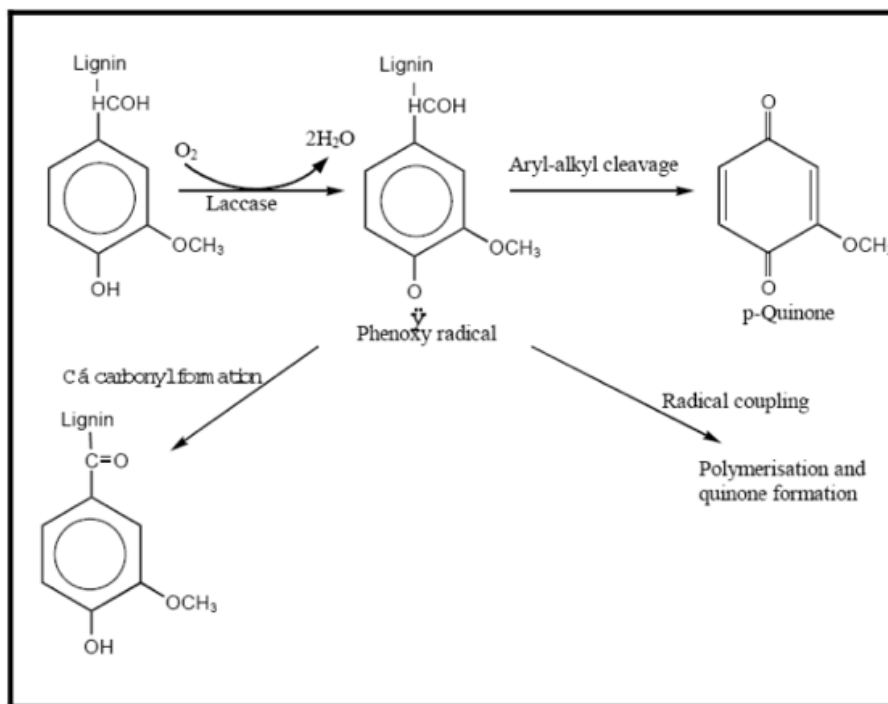


Figure 55 : Oxydation de sous-unités phénoliques de la lignine par les laccases

((Archibald *et al.*, 1997) cité par (Madhavi & Lele, 2009))

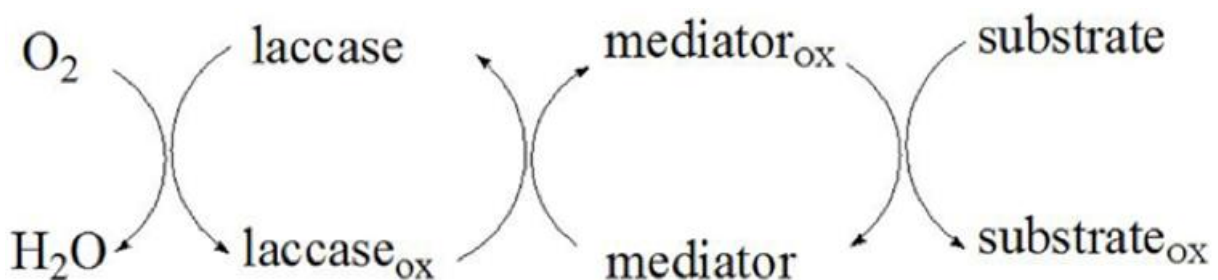


Figure 56 : Mécanisme de l'oxydation du substrat par le système laccase-médiateur

(Christopher *et al.*, 2014)

Dans la littérature, les études menées sur le traitement à la laccase de fibres végétales en vue d'améliorer l'interface fibres/matrice de composites sont encore à leur début (Peng *et al.*, 2010; Karaduman *et al.*, 2012; Cao *et al.*, 2012; Islam *et al.*, 2013).

Afin d'évaluer l'utilisation potentielle de fibres de lin comme renfort de polymères, l'impact du traitement biologique à la laccase sur les propriétés de ces fibres a été étudié par Cao *et al.* Il est noté que les fibres traitées, légèrement plus hydrophiles, sont plus stables thermiquement avec un indice de cristallinité plus élevé. Selon les auteurs, ces résultats s'expliquent par l'extraction de composés non-cellulosiques par l'enzyme à la surface des fibres devenue plus lisse (Cao *et al.*, 2012). Ces modifications des caractéristiques des fibres par la laccase assurent l'amélioration des propriétés mécaniques de composites polymères observée par Peng *et al.*, Islam *et al.* et Karaduman *et al.* dont les résultats sont résumés dans le Tableau 21 ci-après.

Tableau 21 : Impact du traitement à la laccase de fibres végétales sur les propriétés mécaniques des composites résultants

(NT : fibres non traitées ; T : fibres traitées)

| Fibres | Matrice | | Résistance à la traction (MPa) | Module à la traction (GPa) | Déformation à la rupture (%) | Résistance à la flexion (MPa) | Module à la flexion (GPa) | Résistance à l'impact (J/m ²) | Références |
|--------|---------------|----|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---|----------------------------------|
| Sisal | Phénolique | NT | 22,4 | - | 2,9 | - | - | 226 | (Peng <i>et al.</i> , 2010) |
| | | T | 27,2 | - | 3,8 | - | - | 273 | |
| Kénaf | Polypropylène | NT | 18,0 | 0,8 | | 32,1 | 0,7 | 22 | (Islam <i>et al.</i> , 2013) |
| | | T | 26,0 | 1,1 | | 33,3 | 0,8 | 24 | |
| Jute | Polyester | NT | 44,7 | 2,0 | 2,2 | 79,8 | 3,5 | - | (Karaduman <i>et al.</i> , 2012) |
| | | T | 40,7 | 2,4 | 2,1 | 81,8 | 3,2 | - | |

III.2.3.2 - Les hémicellulases

De par la nature hétérogène des hémicelluloses²⁶, leur dépolymérisation complète nécessite l'action synergique d'un large spectre d'enzymes hémicellulolytiques dont la diversité est présentée à la Figure 57.

²⁶ Cf. I.3.2 de la partie 1

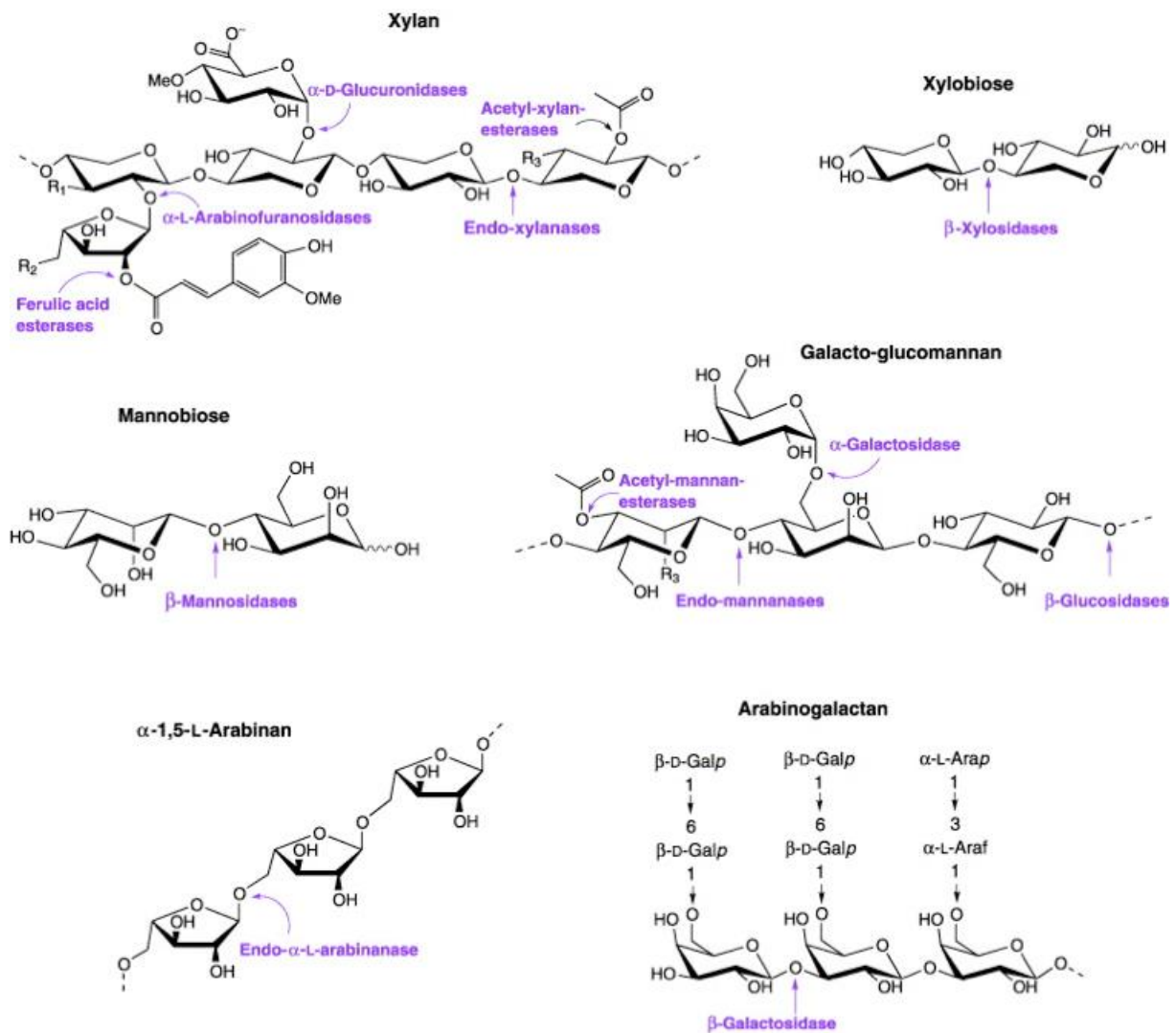


Figure 57 : Enzymes impliquées dans la dégradation des hémicelluloses

(Shallom & Shoham, 2003)

Les hémicellulases se répertorient en deux grands groupes (Baltz *et al.*, 2010; Sweeney & Xu, 2012; Wertz & Bédoué, 2013), dont les fonctions des principales enzymes sont présentées dans le Tableau 22 :

- les glycosyl-hydrolases qui hydrolysent les liaisons glycosidiques,
- les carbohydrate-estérases qui elles, hydrolysent les liaisons esters des groupes latéraux acétate ou acide férulique.

Tableau 22 : Fonctions des principales hémicellulases et leurs sites d'action dans l'hémicellulose

(adapté de (Juturu & Wu, 2013))

| Groupes | Enzymes | Fonctions | Sites d'action |
|-------------------------------|---------------------------------|--|--|
| Glycosyl hydrolases | Endo-xylanase | Clive les liaisons β -1,4 de la chaîne principale des xylanes et libère des xylooligomères | β -1,4 squelette de xylanes |
| | β -xylosidase | Clive les liaisons β -1,4 des xylooligomères et libère des xyloses | β -1,4-xylooligomères |
| | Endo-1,4-mannanase | Clive les liaisons β -1,4 des mannanes et libère des oligomères mannanes | β -1,4-mannane |
| | β -mannosidase | Clive les liaisons β -1,4 des oligomères mannanes et libère des mannoses | β -1,4-oligomères mannanes |
| | α -L-arabinofuranosidase | Clive les arabinanes aux positions O-2 et O-3 sur le squelette des xylanes | oligomères α -L-arabinofuranosyl |
| | α -L-arabinase | Clive les xylooligomères générant de l'arabinose | α -1,5-arabinane |
| | α -D-glucuronidase | Clive les liaisons α -1,2 entre les acides glucuroniques des chaînes latérales et des xylanes de la chaîne principale et libère de l'acide glucuronique | 4-O-méthyl- α -acide glucuronique |
| Carbohydrate-estérases | Xylane acétyl estérase | Clive les groupements acétyles des chaînes latérales et libère de l'acide acétique | Xylane 2- ou 3-O-acétyle |
| | Xylane férulique estérase | Clive l'acide férulique des chaînes latérales et libère de l'acide férulique | Substitutions d'acide férulique |

Les xylanases constituent les hémicellulases les plus étudiées et les plus utilisées dans les domaines d'applications biotechnologiques et industrielles (Tableau 19), les xylanes étant le principal composé polysaccharidique des hémicelluloses (Polizeli *et al.*, 2005; Woolridge, 2014). Ils représentent 15 à 30% du poids sec total des angiospermes²⁷ (Glazer & Nikaido, 2007; Kuhad & Singh, 2007), embranchement dont fait partie l'espèce *Cocos nucifera L.* de laquelle est extrait notre matériau d'étude, les gaines foliaires. En ce sens, nous nous focaliserons dès lors sur l'étude de cette enzyme en ingénierie des composites dans la suite de cet état de l'art.

George et al. ont étudié l'impact du traitement à la xylanase sur les propriétés morphologiques, chimiques, thermiques et physiques des fibres de lin et de chanvre à des fins

²⁷ Cf. Lexique-Définition 1

d'applications composites ultérieures (George *et al.*, 2015). La teneur en hémicelluloses des fibres traitées a diminué de 29% et 35% pour le lin et le chanvre respectivement, les taux de lignines et de cellulose étant quant à eux restés stables. Les surfaces observées sont ainsi plus rugueuses et la stabilité thermique des fibres après traitement améliorée. Toutefois, la réduction des angles de contact avec l'eau traduit une plus grande hydrophilicité des fibres traitées due, selon les auteurs, à l'exposition en surface des groupes hydroxyl et carboxyl de la cellulose après extraction des xylanes.

Dans l'étude menée par Hassan *et al.*, après traitement des fibres à la xylanase à 60U/g pendant 4 heures, les composites chitosane/bagasse présentent une meilleure résistance à la traction quelque soit la teneur en fibres (Figure 58). D'autre part, à une humidité relative de 75%, durant 30 jours, leur absorption en eau est moindre comparativement aux composites non traités (Figure 59). Ce résultat serait attribué selon les auteurs à une plus faible teneur en hémicelluloses des fibres traitées et à leur plus grande cristallinité (Hassan *et al.*, 2010).

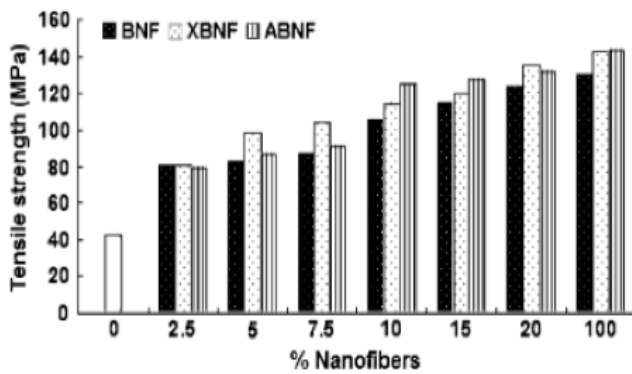


Figure 58 : Résistance à la traction des composites chitosane/bagasse
(BNF : fibres brutes, XBNF : fibres traitées à la xylanase, ABNF : fibres traitées avec alcalins)
(Hassan *et al.*, 2010)

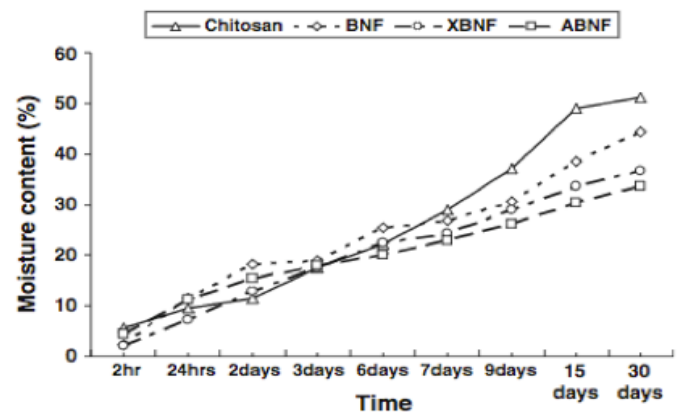


Figure 59 : Absorption en humidité des composites chitosane/bagasse-20% à 75% d'humidité relative
(BNF : fibres brutes, XBNF : fibres traitées à la xylanase, ABNF : fibres traitées avec alcalins)
(Hassan *et al.*, 2010)

Après avoir traité des fibres de jacinthe d'eau avec de la xylanase, Tumolva *et al.* notent une diminution de leur résistance et rigidité et une amélioration de leur ductilité. Par ailleurs, les unités -OH exposées à la surface des fibres traitées sont plus nombreuses, la cellulose étant partiellement dénudée après extraction des hémicelluloses et lignines par la xylanase. En effet, selon les auteurs, les hémicelluloses et lignines étant intrinsèquement liées à la surface des fibres, l'élimination d'hémicelluloses engendrerait aussi celle de lignines. De surcroît, les composites polyester/fibres de jacinthe traitées présentent des propriétés à la flexion et à la traction supérieures (Tableau 23), l'adhésion interfaciale entre les fibres et la

matrice étant améliorée : la zone de fracture au MEB montre une multitude de fibres courtes et peu de fibres longues déchaussées comparativement aux matériaux non traités (Tumolva *et al.*, 2013).

Tableau 23 : Propriétés mécaniques des composites polyester renforcés par des fibres de jacinthe d'eau brutes (NT) et traitées à la xylanase (T)

(Tumolva *et al.*, 2013)

| | Résistance à la traction (MPa) | Module à la traction (GPa) | Résistance à la flexion (MPa) | Module à la flexion (GPa) |
|----|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| NT | 30,76 | 1,107 | 128,5 | 5,92 |
| T | 48,73 | 1,441 | 182,6 | 11,77 |

III.3 - Conclusion

Un des paramètres primordiaux dans l'optimisation des propriétés mécaniques et physiques des composites réside dans l'interface où se produit le transfert des contraintes entre les fibres et la matrice. Plusieurs mécanismes interfaciaux sont mis en jeu dépendant des propriétés de surface des composés associés. Différentes théories ont été proposées afin d'expliquer la nature des forces et des interactions impliquées dans le processus d'adhésion.

Dans tout matériau composite, il est préférable que la matrice et le renfort soient compatibles et aient des propriétés complémentaires. Or, un problème de compatibilité se pose entre les fibres végétales naturellement hydrophiles et la plupart des polymères généralement hydrophobes. Ainsi, afin d'accroître l'adhésion fibre végétale/polymère et assurer la formation d'un matériau plus homogène avec une plus grande stabilité dimensionnelle, les fibres peuvent être sujettes à des traitements de modification de leur surface. Ils peuvent être scindés en trois grandes familles : les traitements physiques (plasma, corona, chaleur, ...), chimiques (alcalin, agents de couplage, ...) et biologiques (enzymatiques, fongiques, ...). Les modifications engendrées devraient a priori être limitées à la surface des fibres pour préserver l'intégrité de la fibre et par suite leurs propriétés mécaniques.

En vue d'améliorer l'adhésion interfaciale fibre végétale/matrice ainsi que les propriétés physico-mécaniques des composites, les impacts engendrés par les traitements abordés dans

cet état de l'art sur les fibres végétales relèvent principalement de deux modifications de surface à savoir :

- une activation assurée par la formation ou la liaison de groupements fonctionnels suite à l'application des traitements faisant intervenir le procédé plasma, corona et les agents de couplage,
- l'extraction plus ou moins partielle des matériaux amorphes interfibrillaires (lignines, hémicelluloses, cires) en réponse à la pyrolyse, les traitements alcalins et enzymatiques pouvant engendrer une augmentation :
 - ✓ de la rugosité de surface des fibres permettant en théorie d'augmenter l'accrochage mécanique au niveau de l'interface entre les fibres et la matrice et d'accroître la surface de contact fibre/polymère,
 - ✓ de l'hydrophobicité des fibres améliorant potentiellement le vieillissement et la stabilité dimensionnelle des composites résultants,
 - ✓ de l'indice de cristallinité des fibres dès lors possiblement plus résistantes,
 - ✓ de leur stabilité thermique élevant la température de mise en oeuvre des composites sans dégrader les propriétés des fibres.

Dans ce travail de thèse, les traitements retenus sont le traitement physique par pyrolyse, le traitement chimique par la chaux, et les traitements enzymatiques par la laccase et la xylanase, ces derniers répondant préférablement au meilleur compromis entre le coût, l'innocuité environnementale/sanitaire et l'efficacité comme indiqué précédemment.

IV - SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Depuis leur arrivée sur le marché au milieu du XX^{ème} siècle, la production et l'utilisation des matériaux composites aux applications très diverses n'ont cessé de croître dans de nombreux secteurs industriels (le transport, le bâtiment, le domaine médical, les loisirs et le sport, ...), les composites disposant d'atouts remarquables par rapport aux matériaux traditionnels : légèreté, meilleures propriétés mécaniques, physiques, chimiques, bonne tenue aux chocs, au feu, meilleure isolation acoustique, phonique, Toutefois, pour maintenir sa croissance et faire valoir ses atouts, l'industrie des matériaux composites doit intégrer dans sa stratégie d'évolution les composantes environnementale, économique et sanitaire du développement durable devenu une priorité majeure depuis le début de ce XXI^{ème} siècle. L'une des alternatives adoptées par ce secteur concerne le développement de composites à fibres végétales comme substituts aux fibres synthétiques grâce à leurs nombreux avantages (faible densité, faible impact environnemental, bon marché aux propriétés mécaniques spécifiques intéressantes). Pour l'heure, les biocomposites déjà commercialisés concernent principalement ceux renforcés par des fibres végétales courtes réparties aléatoirement. Ces éco-matériaux ayant fait leur preuve, certains projets de recherche portant sur l'extension de l'utilisation de biocomposites par le développement de renforts textiles végétaux ont vu le jour ces dernières années.

Dans ce contexte global, cette thèse s'inscrit dans une contribution à l'identification et à la valorisation d'un nouveau renfort textile naturel, les gaines foliaires du cocotier *Cocos nucifera* L., disponibles localement, en abondance toute l'année, non-valorisées à ce jour, et donc potentiellement exploitables à l'avenir dans le volet économique guadeloupéen dans la réalisation de bio-matériaux finis.

Pour cela, afin de réduire la grande variabilité des propriétés caractéristique des fibres végétales, des gaines de même maturité ont été prélevées sur les cocotiers pour lesquels la récolte des échantillons était possible. En effet, une collaboration avec des particuliers qui possédaient des cocotiers dans leur jardin a dû être établie, n'existant pas en Guadeloupe d'usines de transformations des composants du cocotier pouvant être propriétaires de cocoteraies. Par ailleurs, afin de limiter les problèmes de stockage liés aux végétaux, les gaines ont été lavées après récolte afin d'éliminer autant que possible les champignons, les bactéries, les insectes phytophages, ... potentiellement présents.

Dans un premier temps, afin de mieux appréhender et valoriser notre matériau d'étude, une démarche exploratoire de caractérisation multi-échelle des gaines foliaires de cocotiers brutes a été menée. En premier lieu, l'observation et la description de l'architecture du textile et de la section transversale des fibres ont été réalisées. A ce niveau, dans le cas d'applications futures nécessitant les caractéristiques morphologiques des gaines, une application sur images permettant d'extraire automatiquement l'épaisseur et l'orientation des fibres par rapport à l'horizontale a été mise au point en collaboration avec le D^r Jimmy NAGAU rattaché à l'équipe spécialisée sur la reconnaissance des formes du laboratoire LAMIA de l'Université des Antilles. L'évaluation de la teneur en composés lignocellulosiques des gaines, de leur isotherme de sorption d'eau et de leur masse volumique spécifique a été par la suite déterminée, ces propriétés conditionnant les propriétés mécaniques des fibres et a posteriori celles des composites. Pour achever la caractérisation préalable des gaines, la résistance à la traction, le module d'Young et la déformation à la rupture ont été évalués d'une part pour les fibres unitaires en fonction de leur aire transversale et d'autre part pour les gaines sous forme textile dans les deux axes préférentiels des fibres. Pour chacune des propriétés, les résultats obtenus ont été confrontés à la littérature pour d'autres renforts fibreux végétaux ou synthétiques.

Malgré les avantages probants qu'offrent les fibres végétales, certains inconvénients limitent leur utilisation comme renfort de polymères. Parmi ces désavantages liés à leur nature végétale, la littérature fait état majoritairement de leur faible stabilité thermique, leur instabilité dimensionnelle due à leur caractère hautement hydrophile, la forte teneur en composés amorphes interfibrillaires (pour les principaux lignines, hémicelluloses) pour certaines fibres, limitant leurs performances mécaniques.

Afin de pallier les restrictions liées à l'exploitation des fibres végétales comme renfort de composites, la surface des fibres peut être modifiée par des traitements. Ainsi, dans un second temps, dans la continuité de cet axe de recherche, nous avons choisi d'appliquer à notre matériau d'étude, les gaines foliaires de cocotiers, quatre traitements de nature différente relevés dans la littérature, à impacts environnemental et sanitaire modérés que sont :

- un traitement thermique, une pyrolyse à 200 °C, cette température étant un bon compromis pour conserver l'intégrité des fibres,
- un traitement chimique à la chaux, moins onéreux et moins délétère que celui à la soude communément appliqué dans la littérature,

- deux traitements enzymatiques : l'un faisant intervenir une enzyme hémicellulolytique, la xylanase, l'autre, une enzyme ligninolytique, la laccase. Le choix de ces enzymes s'expliquent par leurs cibles d'action que sont comme leurs noms l'indiquent les hémicelluloses, plus précisément les xylandes, principal composé hémicellulosique, et les lignines. L'enzyme ligninolytique retenue est la laccase, cette enzyme ne nécessitant pas la présence de peroxydes comparativement aux peroxydases.

Les effets de ces traitements ont été évalués par la détermination de la composition botanique et des propriétés à la traction des gaines brutes et traitées ; complétés du suivi de leur cinétique en absorption d'eau ainsi que d'études thermogravimétriques et d'analyses de surface par IRTF-ATR, par XPS et observations au MEB.

A la fin de cette étude, le traitement des gaines retenu pour la suite des travaux a été discuté.

Enfin, dans un troisième temps, afin de se maintenir dans une démarche de développement durable dans laquelle s'inscrit cette thèse, nous avons choisi d'étudier la faisabilité du développement d'un biocomposite à des fins d'isolation thermique renforcé en surface par des gaines foliaires de cocotiers. A cet effet, notre choix s'est porté sur la réalisation de panneaux de particules de faible densité respectueux de l'environnement et de la santé des usagers. Pour ce faire, afin de remédier aux matières isolantes non renouvelables (mousse de plastique, laine de verre, laine minérale) ainsi qu'aux particules de bois insuffisantes face à la demande croissante de ce type de matériaux, nous nous sommes attachées à utiliser des ressources végétales alternatives issues du cocotier *Cocos Nucifera L.*, le coir. De surcroît, les adhésifs synthétiques à base de formaldéhyde, aux émissions cancérigènes pour l'homme, couramment utilisés dans l'industrie des panneaux ont été remplacés par un liant alternatif d'origine biologique, une résine polyuréthane dérivée de l'huile de ricin qui a prouvé son efficacité dans de nombreux travaux de recherche. La meilleure formulation de panneaux a été déterminée à partir de l'évaluation des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des différentes configurations élaborées, fonction du nombre de surface externe renforcée (une ou deux) et de la portion de gaines utilisée (haute ou basse). Les caractéristiques mesurées ont été confrontées aux données tirées de la littérature et comparées avec les exigences régies par les normes américaines et européennes pour ce type de panneaux.

PARTIE II - MATERIELS ET METHODES

I - CARACTERISTIQUES DES GAINES FOLIAIRES

I.1 - Présentation et préparation des gaines

Les gaines foliaires ont été prélevées sur des cocotiers appartenant à l'espèce *Cocos nucifera* L. de la famille des *Arecaceae*. Les échantillons ont été récoltés en Guadeloupe (Figure 60). Seules les gaines de la quinzième à la vingtième feuilles (± 2 feuilles) ont été retenues pour cette étude, la première étant celle en position la plus basse et la plus externe au sein de la couronne de feuilles. Ce choix s'explique par la conservation d'une bonne intégrité structurelle de ces gaines sans compromettre la subsistance des cocotiers.

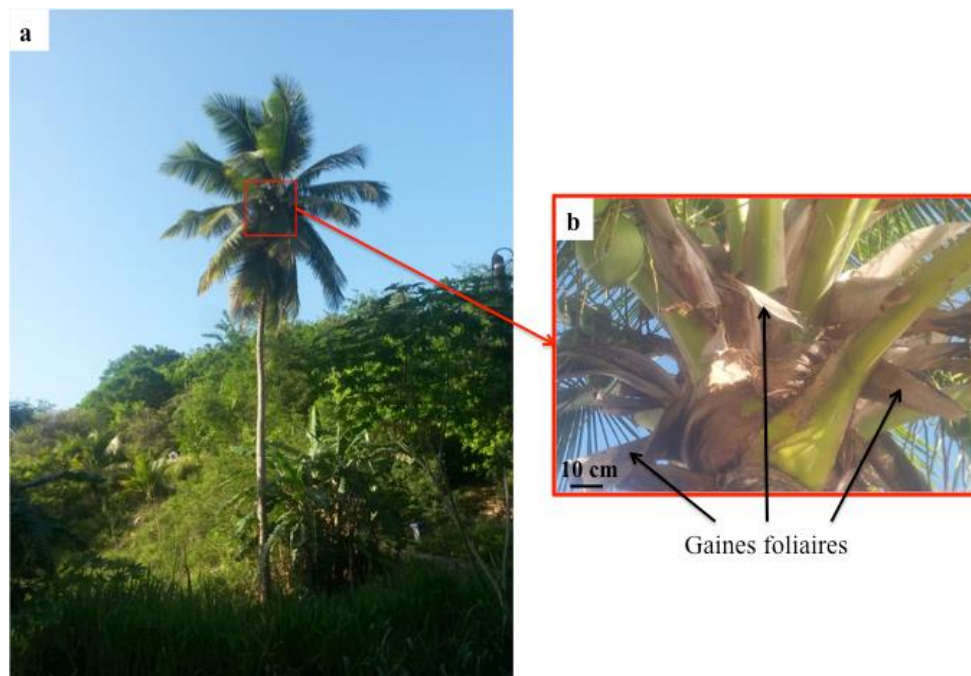


Figure 60 : Photographies d'un cocotier *Cocos nucifera* L. en Guadeloupe (a) et de ses gaines (b)

Le cocotier est une monocotylédone formé d'un pseudo-tronc, le stipe pouvant atteindre 20 à 30 mètres de haut (Blancke, 1999; Carrington, 2007; Guevara & Jáuregui, 2008). Ce dernier, surmonté d'un unique bourgeon apical est à l'origine de l'édification d'une large couronne de feuilles au nombre de trente en moyenne (Blancke, 1999). Ces dernières, pennées se caractérisent par des feuilles composées dont les folioles sont disposées de part et

d'autre du rachis, axe central de chacune d'elles. Chaque palme mesure 3 à 6 mètres de long (Carrington, 2007; Guevara & Jáuregui, 2008). A l'aisselle de chaque feuille se trouve généralement une inflorescence qui se développe en un régime chargé de noix de coco (Blancke, 1999). Au niveau du pétiole s'observe la gaine foliaire, un textile brunâtre et structuré, formé de fibres enchevêtrées les unes dans les autres qui embrasse complètement la circonférence du tronc assurant le maintien des feuilles accolées au stipe.

Le cocotier pousse essentiellement dans les zones tropicales humides (Yao et al., 2015) où il occupe 12 303 924 ha dans le monde dont 127 918 ha dans les Caraïbes et 85 ha en Guadeloupe (FAO, 2019). L'aire d'origine du cocotier fait l'objet de nombreuses controverses desquelles émanent deux courants de pensées principaux : l'un revendique l'Asie du Sud comme étant le centre d'origine du cocotier ; l'autre atteste qu'il se situe au niveau de la côte ouest de l'Amérique Centrale et des îles du Pacifique adjacentes (Nampoothiri et al., 2018). La dissémination du cocotier a été assurée en partie par la flottaison des fruits au gré des courants marins mais surtout par l'homme au cours de ses voyages et de ses migrations. Le cocotier a été introduit dans les Caraïbes au XVIIème siècle par des navigateurs espagnols en provenance du Cap-Vert à destination de Porto Rico (Zizumbo-Villarreal, 1996; Tonelli & Gallouin, 2013). Il peut vivre plus de 100 ans et produit en moyenne 18 feuilles par an (Chan & Elevitch, 2006) assurant ainsi une production annuelle moyenne de 1800 gaines foliaires par hectare soit une production de 153 000 gaines foliaires par an en Guadeloupe (ces chiffres ont été obtenus en considérant que la plantation de cocotiers se fait suivant un espacement de 10 m en moyenne (PROTA, 2007) donnant lieu à une densité de 100 cocotiers/ha).

Afin de s'assurer de leur propreté, les gaines ont été lavées à l'eau à haute pression (100 bars) (Figure 61) puis trempées 4 heures dans de l'eau distillée avant d'être séchées au soleil pendant une semaine.



Figure 61 : Aperçu de la gaine avant et après le nettoyage à l'eau à haute pression

I.2 - Traitements des gaines

I.2.1 - Traitement thermique par pyrolyse

Les gaines foliaires ont été pyrolysées à 200 °C pendant 2h avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min (Bilba & Ouensanga, 1996; Arsène *et al.*, 2007) dans un four électrique horizontal de marque Thermolyne, type F21100 à réglage programmable autorégulé dans lequel est placé un tube en quartz de 1 m de longueur et dont le diamètre est de 6 cm. Les échantillons ont été placés à l'intérieur du tube dans la zone de température homogène du four préalablement déterminée par étalonnage. Pour s'assurer que l'environnement du four soit dépourvu d'oxygène, un flux de diazote (80 ml/mn) traverse continuellement le tube pendant toute la durée du traitement thermique et du refroidissement. Les échantillons pyrolysés sont notés GFP.

I.2.2 - Traitement chimique à la chaux

Le traitement basique consiste à faire bouillir les gaines foliaires pendant 1h dans une solution de chaux Ca(OH)₂ dont la concentration massique est de 5 %. Les échantillons ont été par la suite rincés et trempés dans de l'eau distillée jusqu'à pH neutre de l'eau avant d'être séchés à l'air (Arsène *et al.*, 2007; Onésippe *et al.*, 2010). Les gaines ayant subi ce traitement sont référencées GFB.

I.2.3 - Traitements enzymatiques

Les paramètres des traitements enzymatiques réalisés dans cette thèse sur les gaines foliaires de cocotiers sont synthétisés dans le Tableau 24 ci-après (Peng *et al.*, 2010; Monlau *et al.*, 2013; BRENDA, 2017).

Tableau 24 : Enzymes et conditions d'application des traitements enzymatiques

| Enzymes | Laccase extraite de <i>Trametes versicolor</i> (38429 SIGMA) | Xylanase extraite de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (X2753 SIGMA) |
|--------------------------------|---|--|
| Concentration | 0,2 % (m/m) | 1,7 % (m/m) |
| Durée | 6h | 6h |
| Température | (28 ± 1) °C | (50 ± 2) °C |
| pH | 3-4 | 5-6 |
| Agitation | 150 rpm | 150 rpm |
| Liquide (ml)/Gaines (g) | ≈18 | ≈18 |
| Additifs | - 1,5 % (m/m) de HBt - O ₂ (bullage) | tampon au citrate (50 mM) |
| Notation | GFL | GFX |

A la fin de chaque traitement, après que les solutions aient été portées à ébullition pendant 2 minutes afin de désactiver les enzymes, les gaines ont été rincées à l'eau distillée puis séchées à l'air.

I.3 - Caractéristiques morphologiques des gaines

I.3.1 - Observation à la loupe binoculaire

Des clichés de chacune des parois des gaines ont été obtenus à l'aide de la loupe binoculaire Nikon SMZ 1000 dont l'objectif est équipé d'une caméra digitale Nikon DXM 1200F. Le logiciel Act-1 permet l'acquisition des images.

I.3.2 - Observation au microscope optique

Le microscope optique Nikon Eclipse E200 a été utilisé dans la présente étude pour l'observation de la section transversale des fibres de gaines foliaires colorées au carmino-vert de Mirande. Cette technique fait apparaître les tissus riches en cellulose en rose et les tissus fortement lignifiés en vert.

I.3.3 - Observation au microscope électronique à balayage

La section transversale des fibres de gaines foliaires brutes ainsi que leur morphologie de surface avant et après traitements ont été observées à l'aide du MEB Quanta 250 couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les observations ont été réalisées en vide partiel avec une tension d'accélération de 20 kV.

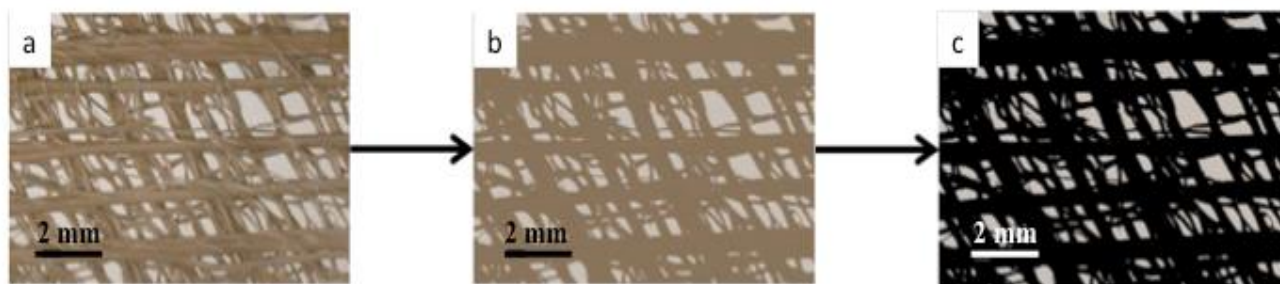
Préalablement à la prise de clichés de la coupe tranverse des gaines, les échantillons ont été inclus dans de la résine époxy puis polis une fois durcis.

I.3.4 - Application sur images

Une application numérique d'analyses sur images a été développée en collaboration avec le D^r Jimmy Nagau de l'équipe spécialisée en reconnaissance des formes au laboratoire LAMIA de l'Université des Antilles en vue de modéliser en 2D le maillage de gaines foliaires de cocotiers à partir de clichés obtenus à l'aide de la loupe binoculaire²⁸ mais aussi d'automatiser le processus d'extraction des épaisseurs et des angles formés avec l'horizontale de l'image par les fibres contenues dans la portion de gaines photographiée.

Afin de séparer les fibres de leur support, une segmentation du cliché initial (Figure 62-a) par classification des pixels en fonction de leur couleur a été réalisée dans un premier temps. Une image en deux couleurs représentant le fond noté EV et la fibre notée EF est alors obtenue (Figure 62-b). En vue de mieux différencier les fibres, ces dernières ont été colorées en noir et les vides, en blanc. Cette opération est appelée binarisation de l'image (Figure 62-c). Pour la suite de la mise en œuvre de l'application, seuls les pixels désignant les contours des vides notés EFF ont été conservés. Pour ce faire, l'ensemble des pixels dans l'image binarisée ayant au moins un pixel voisin noir ont été retenus. Pour finir, dans le but de ne relever que les zones de fibres nettes, nous ajoutons un dernier ensemble, issu du résultat d'un détecteur de contour, noté C désignant les pixels de l'image placés sur des zones de forte variation dans l'espace couleur de l'image. A l'aide de l'ensemble de ces outils et à partir de l'espace EV, nous représentons chaque contour des groupes de pixels connexes à l'aide d'un ensemble de segments d'ajustement.

²⁸ Cf. I.3.1 de la partie II



**Figure 62 : Cliché de gaine foliaire observée à la loupe binoculaire (a),
Segmentation de l'image (b), Binarisation de l'image (c)**

Afin de géométriser les fibres, les contours des zones vides ont été d'abord décrits à l'aide de l'algorithme de Freeman développé en Annexe 5. Cet algorithme consiste à réaliser un suivi des pixels contours EFF extraits précédemment, en produisant une chaîne de valeurs comprise entre 1 et 8 qui désigne les directions prises tout au long du parcours.

On numérote dans l'image 2D binarisée toutes les directions prises afin de rester sur les pixels en se déplaçant dans le sens des aiguilles d'une montre le long du contour et ce jusqu'à revenir au point de départ. La liste de chiffres obtenue est alors le code Freeman qui permet de reconstruire le contour.

À partir du code de Freeman, le contour d'un vide est représenté par des mini-segments d'ajustement au moyen de la méthode d'analyse en composante principale en deux dimensions (Figure 63). Pour ce faire, on compare à une droite des groupes de pixels consécutifs sur le contour. Si l'écart-type est faible, la droite utilisée désigne alors la portion de point. Si l'écart-type est élevé, on supprime des pixels situés aux extrémités de la portion parcourue puis on réitère l'opération.

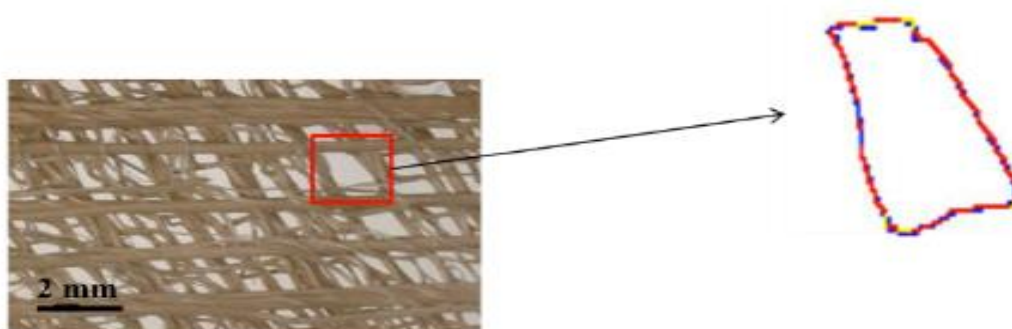


Figure 63 : Représentation du contour d'une zone de vide par des mini-segments

Pour chaque zone représentant du vide, chacune des droites passant par les mini-segments est comparée à celles des autres zones de vide dans le but de retrouver une colinéarité. Dans le cas d'une correspondance, il y a de grandes chances qu'un sous-ensemble de ces deux droites représente une portion de fibre. Dans l'ensemble EF, l'algorithme 1 présenté en Annexe 6 permet d'extraire un ensemble de points désignant la fibre que l'on nomme $PSO_{i,k,j,l}$ avec i et j qui représentent les numéros des zones vides, k et l les numéros des mini-segments traités respectivement dans EV_i et EV_j .

A l'issue de ce traitement, nous disposons d'un ensemble de points $PSO_{i,k,j,l}$ désignant une première extraction de points d'intérêt désignant les fibres. Chacun de ces points est muni des propriétés direction de la fibre et épaisseur de la fibre. Ces points de départ, qui constituent aussi des points d'initialisation, vont permettre la construction de proche en proche du reste des fibres traitées ultérieurement. Comme nous pouvons le voir dans l'algorithme 1, ces points sont basés sur un ensemble de critères issus de la combinaison d'une carte de contours de l'image (cette carte marque les pixels de l'image où il y a de fortes variations colorimétriques), ainsi que sur l'image binarisée obtenue au début de la procédure de traitement (Figure 64).

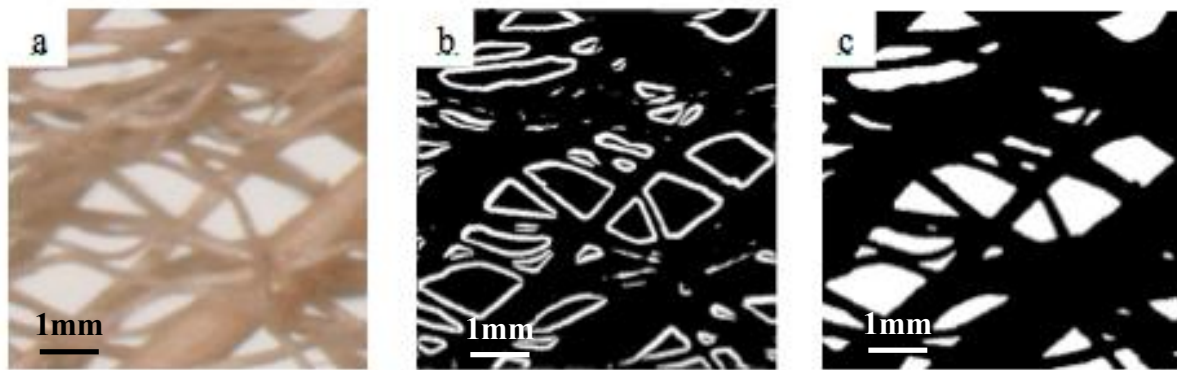


Figure 64 : Image originale (a), Carte de contours (b), Image binarisée (c)
(les pixels allumés sont en blanc sur la carte de contours (b) et l'image binarisée (c))

Les critères exploités sont détaillés dans les lignes suivantes (Figure 65) :

- les extrémités du segment de coupe $[P1_{(x,y)}, P2_{(x,y)}]$ (segment orthogonal aux deux droites colinéaires représentant potentiellement les bords d'une fibre) doivent être sur une zone de contour C . A cette fin, on observe si les pixels désignant les extrémités du segment sont allumés dans la carte de contour. Ce paramètre nous assure d'avoir des portions de fibre qui débutent et s'arrêtent sur des bords de fibre,

- les points désignant le segment de coupe (hors extrémité) ne doivent pas être sur une zone de vide EV . Pour cela, on observe si les pixels désignant le chemin allant d'une extrémité à l'autre du segment ne font pas partie des pixels allumés dans l'image binarisée. Ce paramètre nous assure d'avoir des portions d'une seule et même fibre,
- les points désignant le segment (hors extrémité) ne doivent pas être sur une zone de contour. Pour ce faire, on observe si les pixels désignant le chemin allant d'une extrémité à l'autre du segment ne font pas partie des pixels allumés dans la carte de contour. Ce paramètre nous permet de détecter si la portion analysée représente finalement un amas de fibres serrées.

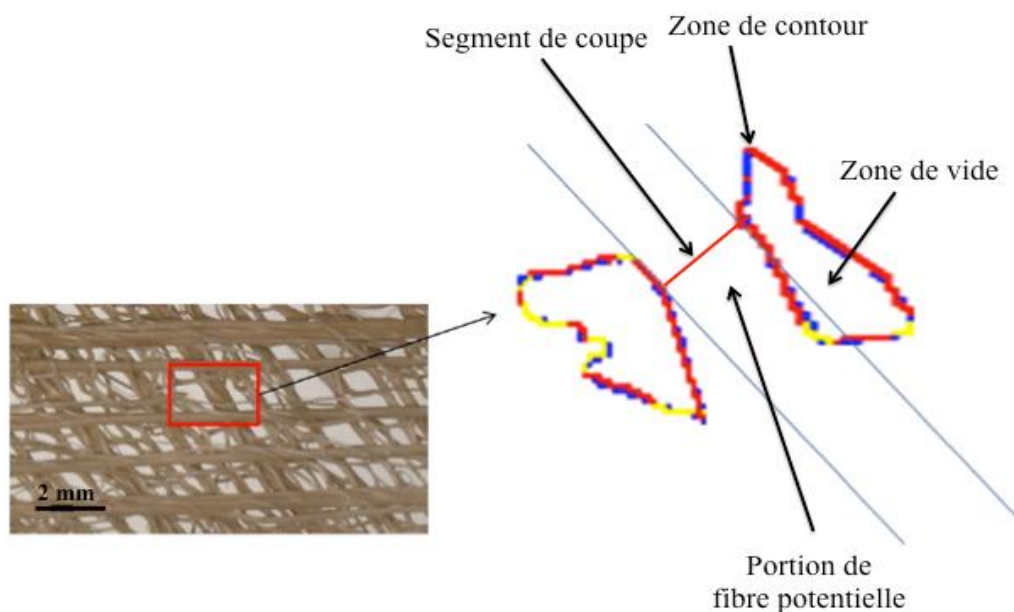


Figure 65 : Evaluation de la pertinence d'une portion de fibre

A l'issue de ces opérations, on obtient un ensemble de points placés sur des zones de fibres munies des propriétés de direction et d'épaisseur évaluées par l'algorithme 1. Toutefois, l'ensemble des points obtenus ne permet de reconstruire que partiellement les fibres du cliché initial. Pour augmenter le nombre de points désignant les fibres, un nouvel algorithme (algorithme 2 développé en Annexe 7) est exécuté visant à rechercher de proche en proche des fragments positionnés dans le prolongement des portions de fibres extraites à partir de l'algorithme 1 et ce, à partir de chacune de leurs extrémités. Un ensemble de points $I_{i,j}$ placés sur le centre des fibres qualifie ces portions initiales, pour une fibre placée entre deux zones EV_i et EV_j tel que $I_{i,j} = \{PSO_{i,j,k,l}, (k,l) \in \mathbb{N} \times \mathbb{N}\}$. Pour chacun des groupes de points, on recherche de proche en proche des zones désignant la portion de fibres initiale à droite puis à

gauche. Le procédé est illustré sur la Figure 66. Un nouveau point est retenu à droite ou à gauche si les conditions suivantes sont réunies (Figure 67) :

- le segment reliant le point en construction $P_{(x,y)}$ et le point d'extrémité du groupe de points initial $PSOG_{i,k,j,l}$ dans le cas du parcours à gauche et $PSOD_{i,k,j,l}$ dans le cas du parcours à droite doit rester sur une zone désignant la fibre EF . Pour ce faire, on observe si les pixels désignant le chemin allant d'une extrémité à l'autre du segment ne font pas partie des pixels allumés dans l'image binarisée. Ce paramètre nous assure la construction d'une seule et même fibre,
- le cercle de centre « le point en construction $P_{(x,y)}$ » et de diamètre celui de la portion de fibres initiale $[P1_{(x,y)}, P2_{(x,y)}]$ doit être complètement inclus dans une zone désignant la fibre. Pour cela, on observe si les pixels désignant la surface du cercle ne font pas partie des pixels allumés dans l'image binarisée. Ce paramètre permet de vérifier une cohérence dans les épaisseurs lors de la construction.
- si on coupe le cercle précédent par une droite passant par son centre et orthogonal au segment reliant le point en construction et le point d'extrémité du groupe de points initiale en deux points $P1_{(x,y)}$ et $P2_{(x,y)}$, ces deux derniers doivent être en contact avec des zones de contours. Ce paramètre permet de vérifier le bon positionnement du point reconstruit au centre de la fibre.

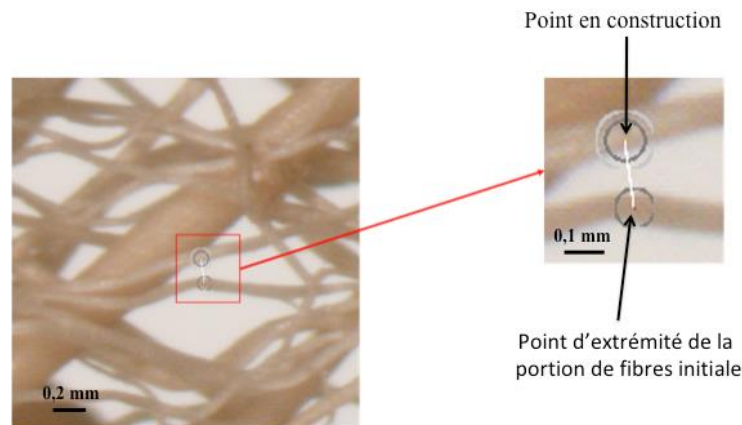


Figure 66 : Illustration des traitements effectués par l'algorithme 2

Si le point en construction répond à tous ces critères, il est affecté au groupe de points initial et on réitère la procédure. L'algorithme s'arrête lorsqu'il ne trouve plus de nouveaux points répondant aux critères de la fibre qu'il reconstruit. Le résultat final est un ensemble de

nouveaux points appartenant à EF munis de propriétés direction et épaisseur désignant une fibre de l'image.

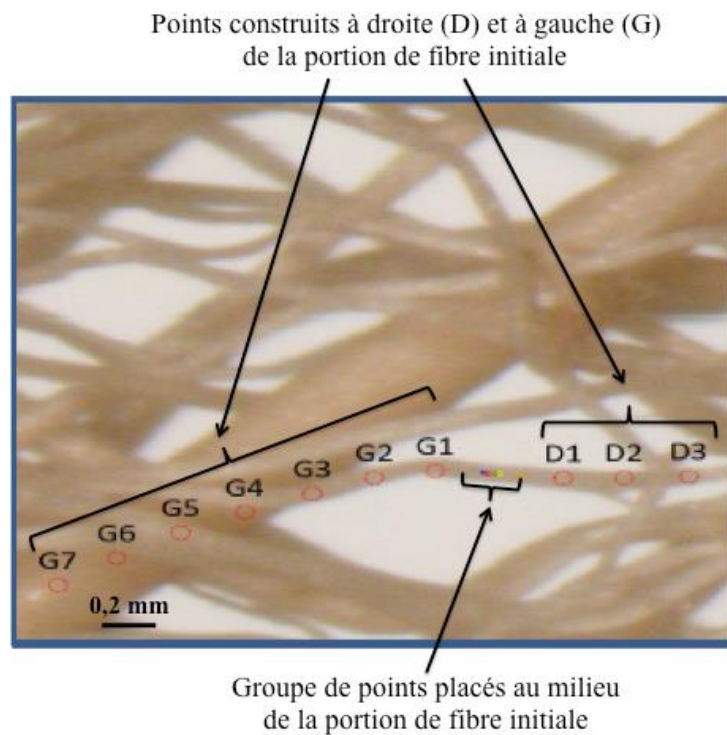


Figure 67 : Procédure de reconstruction d'une fibre

La validité des mesures prédites par le modèle que sont les épaisseurs des fibres et les angles formés par les fibres avec l'horizontale a été évaluée à l'aide du test de Student. Les valeurs réelles ont été déterminées avec le logiciel Image J.

Concernant la reconstruction en 2D du maillage des gaines foliaires de cocotiers par le modèle, l'évaluation de sa fiabilité a été menée sur 15 imageries prises aléatoirement dans le cliché initial en déterminant les opérateurs « précision » et « rappel » qui s'obtiennent à partir de 3 paramètres :

- les vrais positifs (VP), ce sont les points qui représentent la fibre à la fois dans l'image originale et dans le modèle,
- les faux positifs (FP), sont les points ayant été classés comme appartenant à la fibre par le modèle alors qu'il s'agit dans l'image originale du fond,
- les faux négatifs (FN) sont les points qui représentent la fibre, mais qui ont été déterminés par le modèle comme représentant le fond.

A partir de ces paramètres, nous obtenons la précision :

$$precision = \frac{VP}{VP + FP}$$

Cet opérateur mesure quelle proportion de classification positive est effectivement correcte. Plus il tend vers 1, plus sa capacité de classification d'un point en tant que fibre est correcte.

Nous disposons d'un second opérateur qui est le rappel :

$$rappel = \frac{VP}{VP + FN}$$

Il mesure quelle proportion de classification positive a été classée correctement. Plus il tend vers 1, plus le taux d'erreur de classification du modèle est faible.

Les résultats et la pertinence du modèle sont présentés et discutés au I.1.2 de la partie III.

I.4 - Caractéristiques physico-chimiques et chimiques des gaines

I.4.1 - Masse volumique spécifique

Les masses volumiques spécifiques des gaines brutes ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre à hélium Pycnomatic Thermo Electron. Pour ce faire, des disques de gaines du diamètre de la nacelle ont été découpés.

Le principe de la mesure est basé sur la détermination précise du volume de l'objet solide (décrit ci-après), de masse connue, permettant d'accéder à sa masse volumique ρ déterminée par la relation suivante :

$$masse\ volumique\ \rho\ (kg/m^3) = \frac{m}{V}$$

Avec :

m, la masse de l'échantillon (kg)

V, le volume de l'échantillon (m³)

Un schéma simplifié de l'appareillage est présenté à la Figure 68.

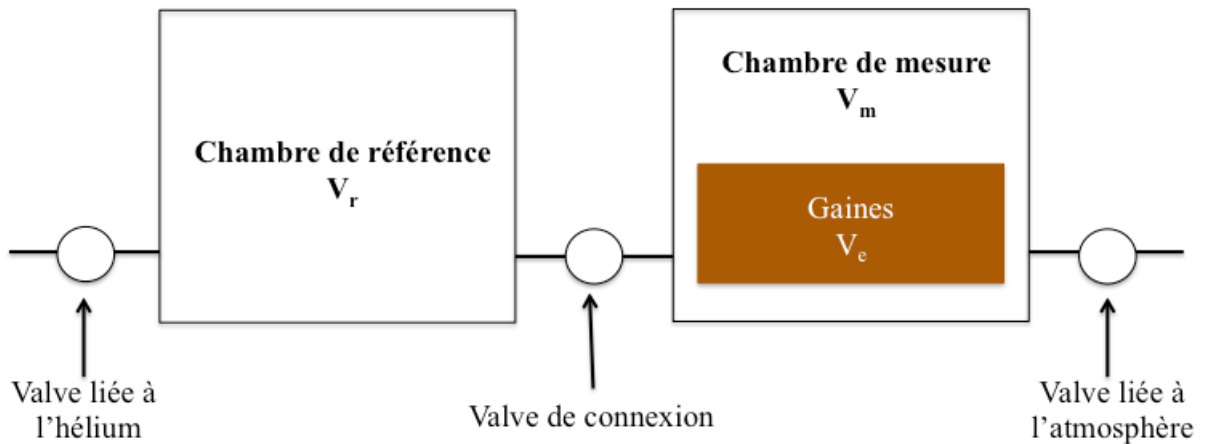


Figure 68 : Schéma simplifié du pycnomètre à hélium Pycnomatic Thermo Electron

Cette méthode utilise un système à double compartiments (chambre de mesure et chambre de référence) préalablement étalonnés en volume. Après avoir été pesés, les disques de gaines brutes sont introduits dans la chambre de mesure puis un cycle de purge est lancé jusqu'à la mise en équilibre des deux compartiments avec la pression atmosphérique ($P_a=1$ bar) et la température ambiante ($25\text{ }^\circ\text{C}$). Une fois que cette opération est terminée, la série de 5 mesures est activée.

La chambre de référence de volume V_r est chargée avec de l'hélium à une pression P_1 . Puis l'hélium est détendu dans la chambre de mesure de volume V_m jusqu'à s'équilibrer à une pression intermédiaire, P_2 .

L'évaluation des volumes des compartiments (V_r et V_m) et des pressions (P_1 et P_2) permet de retrouver le volume occupé par les gaines V_e en appliquant la loi de Boyle-Mariotte :

$$\text{volume occupé par les gaines } V_e \text{ (m}^3\text{)} = V_m + V_r \times \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P_a}$$

Où :

V_m , le volume de la chambre de mesure (m^3)

V_r , le volume de la chambre de référence (m^3)

P , la pression (bar)

I.4.2 - Coefficient et cinétique d'absorption d'eau

La cinétique d'absorption d'eau des gaines foliaires a été déterminée en immergeant des fragments de gaines 13 cm × 5 cm dans de l'eau distillée à (26 ± 1) °C. Les essais ont été réalisés pour les gaines brutes, pyrolysées, traitées basiquement et enzymatiquement. Pour chacun des traitements, les mesures ont été réalisées sur dix fragments de gaines. Les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance Sartorius précise à ± 0,001 g.

Les échantillons ont été préalablement séchés à l'étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation de la masse.

A l'issue de chacune des périodes d'immersion (15 min, 30 min, 45 min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h, 5h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h), des pesées ont été effectuées dans la minute qui a suivi le retrait d'eau des gaines après que les échantillons aient été superficiellement séchés en utilisant du papier absorbant afin d'éliminer l'eau inter-fibres.

Pour chaque éprouvette, le coefficient d'absorption d'eau a été obtenu par la relation suivante:

$$\text{coefficient d'absorption d'eau (\%)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Où :

m_0 , la masse des gaines sèches au temps t_0 (g)

m_t , la masse des gaines imbibées d'eau au temps d'immersion t (g)

I.4.3 - Isothermes de sorption de vapeur d'eau

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau ont été obtenues à (20 ± 2) °C en plaçant dix éprouvettes (13 cm × 5 cm) de gaines brutes dans un dessiccateur contenant une solution en eau saturée en sel correspondant à une humidité relative donnée et ce, jusqu'à masse constante. On considère que la masse est constante lorsque les résultats de deux pesées successives ne diffèrent pas de plus de 0,1 % par rapport à la masse de l'éprouvette. Les masses ont été obtenues à l'aide d'une balance Sartorius dont la résolution est de 0,001 g.

Les sels NaOH, MgCl₂, K₂CO₃, NaNO₂, NaCl, KCl, KNO₃ ont été utilisés pour les humidités relatives respectives de 5 %, 35 %, 46 %, 69 %, 76 %, 86 %, 93 %. Pour l'humidité relative à 0 %, les éprouvettes ont été placées dans une étuve à 105 °C jusqu'à masse constante (Arsène *et al.*, 2007).

La teneur massique en eau des gaines foliaires est obtenue par la relation suivante :

$$\text{teneur massique en eau (\%)} = \frac{M_x - M_0}{M_0} \times 100$$

Où :

M_0 , la masse des gaines sèches correspondant à une humidité relative de 0 % (g)

M_x , la masse des gaines saturées en eau pour une humidité relative de x % (g)

I.4.4 - Masse volumique apparente et épaisseur

La masse volumique apparente et l'épaisseur des gaines brutes ont été déterminées à partir de cinq éprouvettes dont la longueur était de l'ordre de 7 cm et la largeur de 3 cm. Ces dernières ont été conditionnées dans l'atmosphère normalisée NF EN ISO 139 ((20 ± 2) °C, (65 ± 4) %) en enceinte climatique jusqu'à masse constante soit lorsqu'aucune modification progressive de masse supérieure à 0,1 % n'a été constatée lors des pesées successives réalisées à des intervalles de 24 h (NF EN ISO 139, 2005).

I.4.4.1 - Masse volumique apparente

La masse volumique apparente a été calculée suivant l'équation développée au I.4.1 de cette même partie.

Le volume pour chaque éprouvette a été obtenu à partir du produit des moyennes de longueur, de largeur et d'épaisseur. Trois mesures de la longueur, de la largeur et de l'épaisseur de chaque éprouvette ont été déterminées à l'aide d'un pied à coulisse dont la précision est de 0,01 mm. Leurs pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance Sartorius exacte à ± 0,001 g.

I.4.4.2 - Epaisseur

L'épaisseur pour chaque éprouvette a été obtenue à partir de la moyenne des épaisseurs. Trois mesures (bord gauche, milieu, bord droit) d'épaisseur de chaque éprouvette ont été déterminées à l'aide d'un pied à coulisse dont la précision est de 0,01 mm.

I.4.5 - Densité linéique

Pour chacune des parois de gaines foliaires, le nombre de fibres pour 10 centimètres a été déterminé en fonction de leurs épaisseurs. Pour ce faire, chacune des faces des gaines a été dans un premier temps scannée à l'aide de Canoscan 4400F. L'épaisseur des fibres a été par la suite évaluée avec le logiciel Image J.

I.4.6 - Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) des fibres de gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées ont été réalisées à l'aide d'un équipement Perkin Elmer Pyris-1 TGA équipé d'un four compact de température variant de 50 °C à 1500 °C et d'une balance de capacité maximale de $(1300 \pm 0,0001)$ mg.

Cette méthode permet de suivre la variation de la masse des échantillons en fonction de la température et ainsi de comparer l'influence des traitements sur la stabilité thermique des fibres. La mesure thermogravimétrique est possible à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique composé d'un four dans lequel l'échantillon est placé. La nacelle est reliée directement à une balance. La Figure 69 reprend le principe de fonctionnement d'un appareil d'analyse thermogravimétrique.

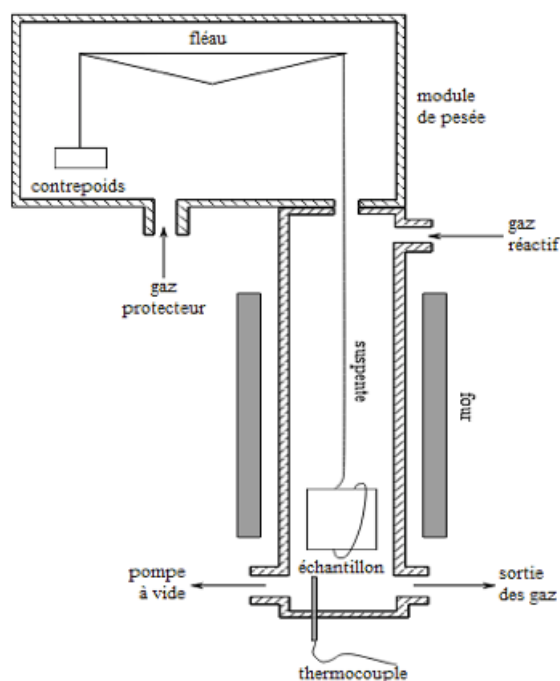


Figure 69 : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique

Les échantillons ($m \approx 10$ mg), placés dans une nacelle, ont été soumis à un programme de température de 50 °C à 900 °C à une vitesse de 10 °C/min et sous un flux d'azote de 20ml/min. Préalablement à l'essai, les fibres ont été découpées en petits morceaux puis séchées à 105 °C à l'étuve pendant 24 heures. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, trois analyses ont été effectuées par échantillon.

Pour faciliter la lecture, les résultats ont été ensuite dérivés grâce au logiciel Pyris pour obtenir la courbe différentielle de l'analyse thermogravimétrique (DTG). Cette courbe permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics.

I.4.7 - Spectroscopie infrarouge

La caractérisation de la structure chimique des constituants de la surface des gaines foliaires traitées et non traitées a été obtenue par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés, sur un spectromètre Bruker Tensor 27, en réalisant 20 acquisitions par échantillon entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

La spectroscopie infrarouge est capable de déterminer les liaisons et les groupements

fonctionnels dans un échantillon. L'IRTF est une version de la spectroscopie infrarouge classique qui estime simultanément toutes les fréquences. Normalement le mode de mesure est la transmission, ce qui signifie que le rayon infrarouge émis par la source traverse complètement l'échantillon. Par contre, l'IRTF-ATR collecte les mêmes informations par une méthode de réflexion (Figure 70). Le principe consiste à déposer l'échantillon à analyser sur un cristal. Une partie du faisceau infrarouge émis se réfléchit sur le cristal. L'autre partie appelée ondes évanescentes émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. La profondeur de pénétration est de l'ordre de quelques micromètres ce qui fournit donc une information de surface. Le spectre obtenu donne l'intensité du signal évanescent en fonction du nombre d'onde, c'est-à-dire l'inverse de la longueur d'onde.

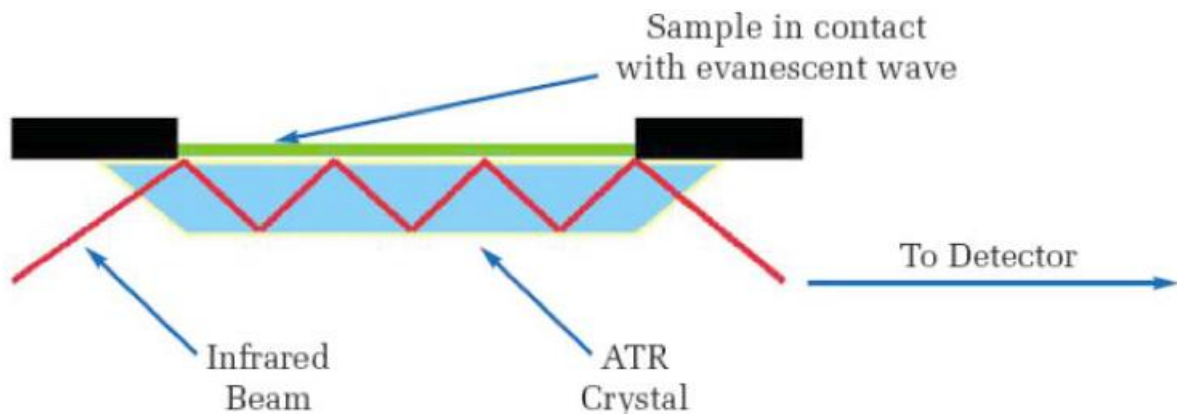


Figure 70 : Schéma du fonctionnement de l'IRTF-ATR avec plusieurs réflexions internes

(PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 2005)

Dans l'échantillon à examiner, les atomes des différentes liaisons de la molécule vibrent à une fréquence caractéristique. Le rayon infrarouge parcourt un intervalle de nombre d'ondes qui correspond à des fréquences données par la relation :

$$f = \frac{c}{\lambda}$$

Avec :

f, la fréquence des vibrations (Hz)

c, la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

λ , la longueur d'onde (m)

Lors du passage du rayon infrarouge à travers l'échantillon, une certaine quantité d'énergie du rayon est absorbée lorsque la fréquence des vibrations des liaisons est identique à celle du rayon infrarouge. Cette énergie est obtenue par l'équation suivante :

$$\text{énergie des photons } (J) = h \times f$$

Où :

h, la constante de Planck ($h = 6,626068 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

f, la fréquence des vibrations (Hz)

Le spectromètre détecte ces absorptions d'énergie et enregistre la quantité absorbée pour chaque nombre d'onde correspondant, quantité à partir de laquelle est déterminée l'intensité du rayon infrarouge. Le spectre est alors constitué avec cette intensité et le nombre d'ondes.

Le spectre est analysé en identifiant les pics, chaque pic correspondant à une liaison et le cas échéant à une configuration caractéristique (Coates, 2006).

I.4.8 - Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) a été utilisée afin de compléter l'analyse chimique de surface des gaines par IRTF-ATR, avant et après traitements. Les mesures ont été réalisées par le spectromètre Kratos Axis Ultra équipé d'une source à rayons X dont la tension appliquée a été de 15 kV pour un courant de 20 mA. Le vide dans la chambre d'analyse a été maintenu à 10^{-8} mbar pendant les essais.

Le principe de cette méthode repose sur l'irradiation de l'échantillon par des rayons X entraînant l'ionisation de ses atomes à l'origine d'éjection d'électrons. Pour chaque atome, le nombre d'électrons émis est déterminé en fonction de l'énergie de liaison les maintenant sur leurs orbitales. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, la proportion de chaque atome présent à la surface de l'échantillon est obtenue par intégration des pics correspondants. La profondeur de mesure est de un micron.

I.4.9 - Analyses botaniques

Les analyses botaniques des gaines brutes et traitées ont été réalisées.

Les fibres unitaires ont été obtenues après broyage (grâce à un broyeur à couteaux 3 lames SM 100 Retsch Fisher scientific) et tamisage (Retsch Fisher scientific) des gaines. Seules les fibres dont la granulométrie comprise entre 0,4 mm et 1 mm, ont été retenues pour cette analyse (Bilba *et al.*, 2007).

Les modes opératoires utilisés pour la détermination des teneurs massiques en constituants principaux des fibres sont développés en Annexes 1 à 4 (Ouensanga & Picard, 1988).

I.4.10 - Teneur en humidité

La teneur en humidité des gaines brutes et traitées a été calculée d'après la relation présentée au I.4.3 de la partie II où M_x est la masse humide saturée des fibres prise dans les conditions ambiantes du laboratoire à savoir $T^\circ=(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ et humidité relative= $(75 \pm 5)\%$.

I.5 - Caractéristiques mécaniques des fibres unitaires et des gaines **: traction uniaxiale**

L'essai de traction uniaxiale consiste à exercer une force de traction sur une éprouvette de dimension standardisée à une vitesse de déplacement constante jusqu'à la rupture, ceci de manière à générer un état de contrainte uniaxiale et homogène au sein de la zone calibrée de l'éprouvette.

L'éprouvette est encastrée à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires. Le mors inférieur est relié à un bâti fixe. Le mors supérieur est relié à une traverse mobile à vitesse de déplacement contrôlée (Figure 71). La force et le déplacement de la traverse mobile sont mesurés et enregistrés simultanément.

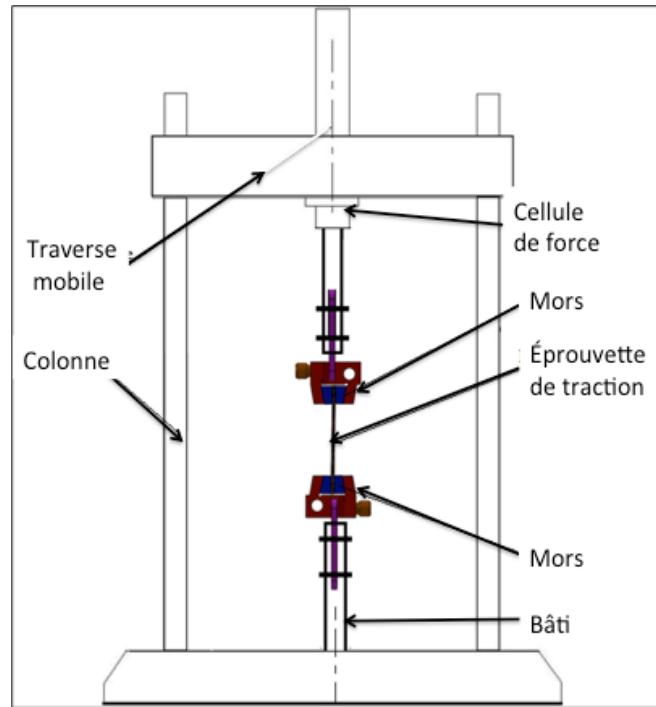


Figure 71 : Schéma de principe de la machine d'essai de traction

Cet essai permet de tracer une courbe contrainte à la traction/déformation à l'aide des formules suivantes:

$$\text{contrainte à la traction } \sigma(\text{MPa}) = \frac{F}{A_0}$$

Où :

F, la force de traction (N)

A_0 , l'aire de la section transversale de l'éprouvette (mm^2)

$$\text{déformation } \varepsilon(\%) = \frac{\Delta l}{L_0} \times 100$$

Avec :

Δl , l'allongement de l'éprouvette (mm)

L_0 , la longueur initiale de l'éprouvette (mm)

De cet essai, les caractéristiques suivantes de l'éprouvette peuvent être déduites :

- la résistance à la traction σ_m déterminée à partir de la force de traction maximale,
- la déformation à la rupture ε_r ,
- le module de Young E (ou module d'élasticité à la traction) représentant la pente de la droite de la courbe contrainte à la traction/déformation dans le domaine élastique,
- l'énergie spécifique égale à l'aire de la surface sous la courbe contrainte-déformation.

I.5.1 - Fibres unitaires

Les essais de traction des fibres unitaires des gaines brutes ont été réalisés à une température de (24 ± 3) °C et à une humidité relative de (70 ± 5) % sur la machine universelle INSTRON 3367 possédant une interface PC pour l'acquisition automatique des données. Ce dispositif a été équipé du logiciel Bluehill et d'une cellule de force de capacité 500 N pour les plus fines fibres et 1kN pour les plus grosses. Pour chaque classe de fibres fonction de leurs aires transversales, la longueur utile testée a été de 3 cm à une vitesse de 1 mm/min sur 20 éprouvettes. Seules celles dont la rupture a été observée entre 10 % et 90 % de la longueur de jauge ont été retenues. Afin d'éviter une localisation de l'effort au niveau de l'ancrage des fibres, ainsi que leur glissement dans les mors pneumatiques à serrage parallèle, les extrémités de ces dernières ont été collées sur des talons en papier pour les plus fines et des talons en bois pour les plus grosses (Figure 72).

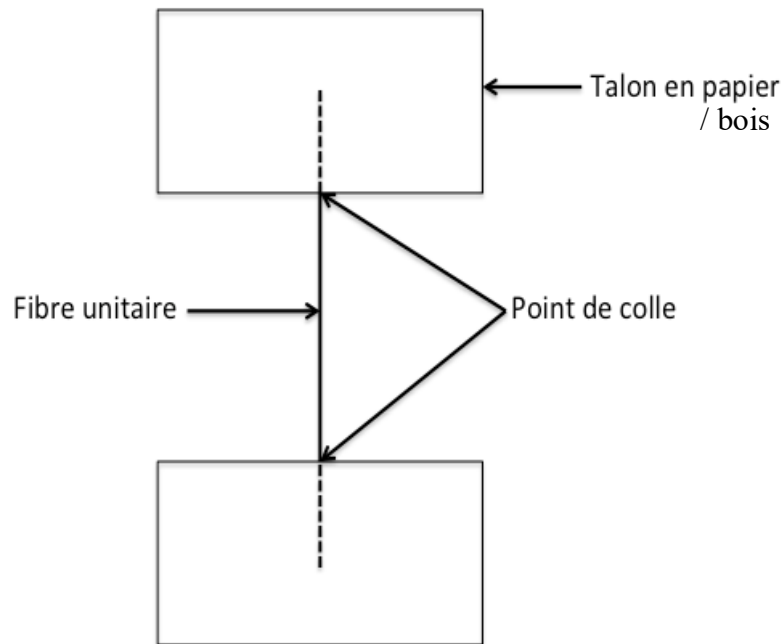


Figure 72 : Montage de la préparation des fibres unitaires pour l'essai de traction

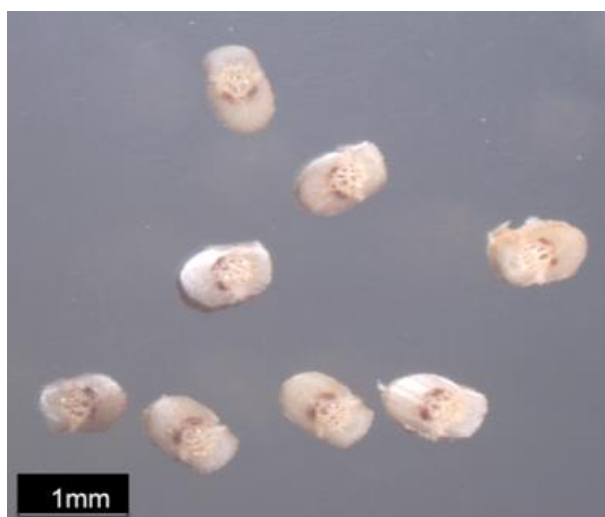
Pour calculer l'aire de la section transversale des fibres, leurs formes géométriques ont été identifiées à la loupe binoculaire. Après observation de clichés (Figure 73), la section transversale des fibres présente la forme d'une ellipse dont l'aire est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{aire d'une ellipse (mm}^2\text{)} = \pi \times a \times b$$

Où :

a, la longueur du demi-grand axe (mm)

b, la longueur du demi-petit axe (mm)



**Figure 73 : Section transversale des fibres de gaines foliaires observée à la loupe
binoculaire**

La mesure du petit axe des fibres a été déterminée à l'aide du logiciel Image J après que ces dernières aient été scannées (CanoScan 4400F). Le grand axe des fibres a été mesuré à l'aide d'un pied à coulisse dont la précision est de 0,01 mm.

L'aire de la section transversale de chaque fibre a été obtenue en moyennant les aires calculées au milieu et aux extrémités de la longueur de jauge.

I.5.2 - Gaines

I.5.2.1 - Evaluation expérimentale

Les gaines brutes et traitées ont été testées en traction à l'aide de la machine universelle INSTRON 3367 munie d'une cellule de force de capacité 10 kN, dans les conditions ambiantes du laboratoire ($T^{\circ}=(24 \pm 3) ^{\circ}\text{C}$; humidité relative= $(70 \pm 5) \%$). Pour les gaines brutes, deux jeux d'éprouvettes ont été prélevés de manière à ce que leurs longueurs soient parallèles à la direction préférentielle des fibres. Le jeu d'éprouvettes chargées dans le sens des grosses fibres a été choisi pour évaluer les propriétés mécaniques des gaines traitées. Chacun des jeux comprend 8 éprouvettes de dimensions 15 cm \times 2,5 cm. Les tests à la traction ont été réalisés pour une longueur de jauge de 7,5 cm à une vitesse de 10 mm/min (ASTM D5035, 2015). Afin d'éviter le glissement des gaines dans les mors, des talons en bois

ont été collés sur leurs extrémités. Les éprouvettes ont été placées de façon à ce que leur axe longitudinal central passe par le centre des mâchoires (Figure 74).

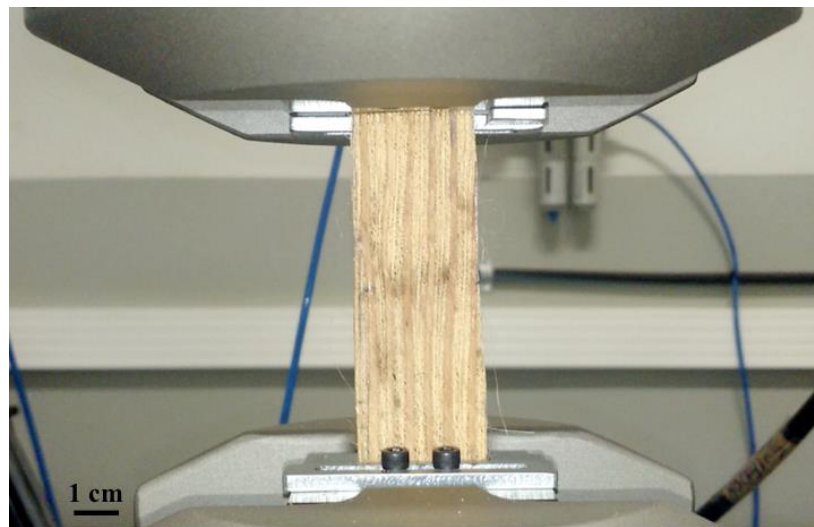


Figure 74 : Dispositif expérimental du test à la traction des gaines

Pour chacune des directions testées, l'aire de la section transversale a été obtenue pour chaque éprouvette en sommant les aires transversales des fibres sollicitées. Ces dernières ont été déterminées pour chaque fibre en moyennant les aires transversales au niveau et de part et d'autre de la zone de rupture avant test (comme indiqué à titre d'exemple sur la Figure 75 pour une fibre). Pour chaque épaisseur longitudinale estimée avec le logiciel Image J, l'aire transversale des fibres a été calculée à partir de l'équation de modélisation de l'aire de la section transversale des fibres mentionnée sur le graphe de la Figure 76. La modélisation a été évaluée à partir des grandeurs (aire, épaisseur) obtenues à l'issue de la détermination des caractéristiques géométriques des fibres unitaires testées en traction dont la méthode est décrite préalablement.

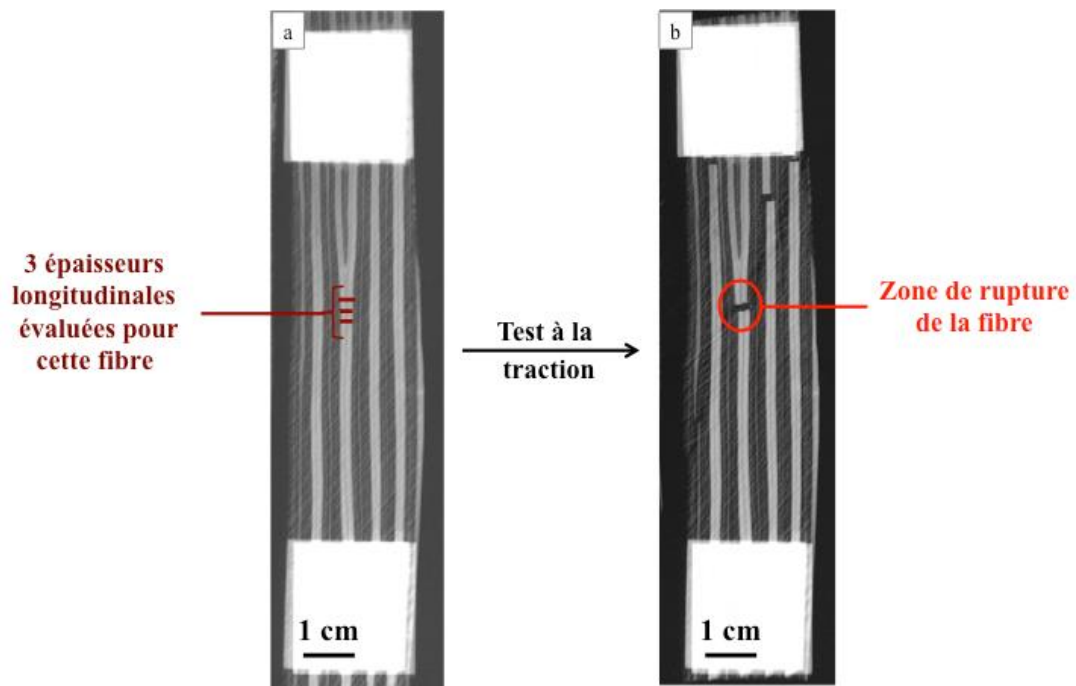


Figure 75 : Illustration des épaisseurs longitudinales évaluées pour une fibre d'une éprouvette de gaine foliaire de cocotiers brute avant test (a) après avoir localisé sa zone de rupture après test (b) ; les éprouvettes sont photographiées aux rayons X

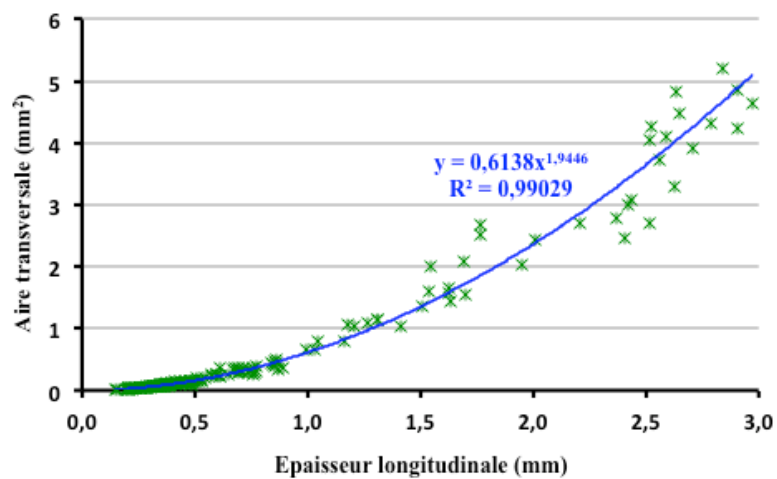


Figure 76 : Modélisation de l'aire transversale des fibres unitaires en fonction de leur épaisseur longitudinale

I.5.2.2 - Evaluation théorique

Nous avons tenté de déterminer, pour chacune des directions du textile testées, les propriétés mécaniques à la traction des gaines foliaires de cocotiers brutes, à partir des caractéristiques mécaniques expérimentales des fibres unitaires et de leurs proportions dans le textile. Pour ce faire, pour chaque direction testée, nous nous sommes placés à une échelle macroscopique et avons adopté une approche simplifiée en assimilant la gaine foliaire de cocotiers à un matériau homogène caractérisé par une architecture unidirectionnelle de fibres orientées dans le sens de traction appliquée. La densité linéique utilisée pour chacune des « couches modèle » sollicitées est la densité linéique moyenne présentée au I.1.1 de la partie III.

Dans les équations qui suivent, les indices T, G, M, F font référence respectivement aux gaines (T), aux grosses (G), moyennes (M) et fines (F) fibres.

Les grandeurs sont définies uniquement à leur première apparition dans ce qui suit.

L'estimation de la résistance des gaines R_T pour chaque direction de renforcement par les fibres a été déterminée à partir de l'équation suivante :

$$R_T = R_G \frac{A_G}{A_T} + R_M \frac{A_M}{A_T} + R_F \frac{A_F}{A_T}$$

Avec R, la résistance à la traction (Mpa) ; A, l'aire de la section transversale (mm²)

Sa détermination a été définie comme suit.

On a

$$F_T = F_G + F_M + F_F \quad (1)$$

Avec F, la force de traction (N)

Sachant que

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ et donc que } F = \sigma A$$

Avec σ , la contrainte à la traction (Mpa)

(1) devient

$$\sigma_T A_T = \sigma_G A_G + \sigma_M A_M + \sigma_F A_F$$

qui divisée par A_T donne

$$\sigma_T = \sigma_G \frac{A_G}{A_T} + \sigma_M \frac{A_M}{A_T} + \sigma_F \frac{A_F}{A_T} \quad (2)$$

Avec $A_T = \Sigma(A_G + A_M + A_F)$

$$A_G = \Sigma_{i=0}^n (A_{Gi} N_{Gi})$$

$$A_{Gi} = 0,6138 E_{Gi}^{1,9446} \text{ (Cf. I.5.2 de la partie II)}$$

(A_M et A_F ont été déterminées de la même façon que A_G)

Avec E , l'épaisseur longitudinale des fibres (mm) définie par la valeur médiane des intervalles d'épaisseur, pour chacune des sous-classes d'épaisseur de chaque catégorie des fibres (G, M, F),.

L'estimation du module d'Young des gaines pour chaque direction de renforcement par les fibres a été déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\boxed{E_T = E_G \frac{A_G}{A_T} + E_M \frac{A_M}{A_T} + E_F \frac{A_F}{A_T}} \quad (3)$$

Avec E , le module d'Young (longitudinal) (Gpa) ; A , l'aire de la section transversale (mm^2)

Sa détermination a été définie comme suit.

Sachant que, dans le domaine élastique

$$\sigma = E \varepsilon$$

Avec ε , la déformation

(2) devient

$$E_T \varepsilon_T = E_G \varepsilon_G \frac{A_G}{A_T} + E_M \varepsilon_M \frac{A_M}{A_T} + E_F \varepsilon_F \frac{A_F}{A_T}$$

Or, pendant l'essai de traction, en supposant que les fibres ne glissent pas dans les mors, toutes les fibres présentent le même allongement dans le domaine élastique pour des contraintes inférieures à la plus faible contrainte limite d'élasticité des fibres. Elles présentent donc la même déformation dans ce domaine.

$$\text{Soit } \varepsilon_T = \varepsilon_G = \varepsilon_M = \varepsilon_F$$

D'où (3)

L'écart-type ΔR_T de la résistance des gaines estimée R_T , a été calculé comme suit.

$$\Delta R_T = \Delta \left(R_G \frac{A_G}{A_T} \right) + \Delta \left(R_M \frac{A_M}{A_T} \right) + \Delta \left(R_F \frac{A_F}{A_T} \right)$$

$$\text{Avec } \Delta \left(R_G \frac{A_G}{A_T} \right) = \frac{A_G}{A_T} \Delta R_G + R_G \left[\frac{A_T \Delta A_G - A_G \Delta A_T}{A_T^2} \right]$$

$$\Delta A_G = \sum_{i=0}^n A_{G_i} \Delta N_{G_i}$$

$$\Delta A_T = \Delta A_G + \Delta A_M + \Delta A_F$$

Les autres termes $\Delta \left(R_M \frac{A_M}{A_T} \right)$ et $\Delta \left(R_F \frac{A_F}{A_T} \right)$ ont été déterminés de la même manière.

Nous avons procédé de la même façon pour le calcul de l'écart-type du module d'Young.

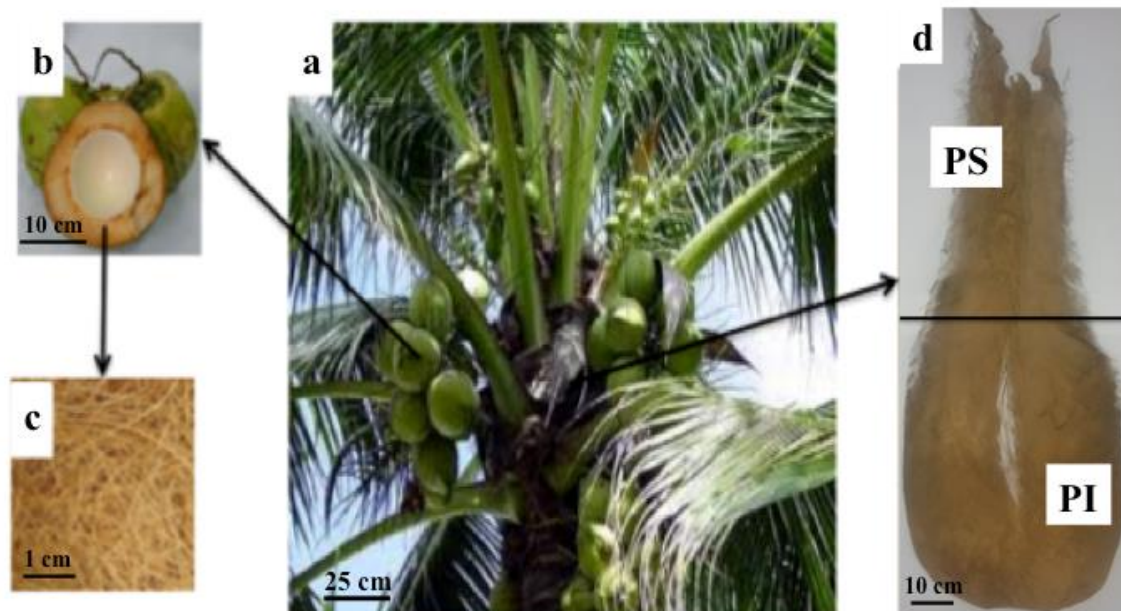
II - CARACTERISTIQUES DES PANNEAUX DE PARTICULES

II.1 - Elaboration des panneaux

Les fibres de coir ont été extraites du mésocarpe de noix de coco vertes prélevées sur des cocotiers appartenant à l'espèce *Cocos nucifera* L. (Figure 77-a, Figure 77-b, Figure 77-c). Ces dernières ont été fournies par Pós-Coco (São Paulo, Brésil). Selon Kedhari et al., ces fibres brutes présentent un fort potentiel pour la fabrication de panneaux de particules à faible densité à des fins d'isolation thermique compte tenu de leur faible conductivité thermique et de leur densité apparente réduite (Khedari *et al.*, 2001).

Les gaines de cocotiers ont quant à elles été récoltées en Guadeloupe²⁹. Différentes portions ont été prises en compte pour l'élaboration des panneaux (Figure 77-d) :

- la partie supérieure (PS) entière, non rattachée aux feuilles,
- la partie inférieure (PI) collée au pseudo-tronc du cocotier, déchirée en son milieu.



**Figure 77 : cocotier (a), noix de coco verte (b), fibres de coir (c), gaine foliaire (d)
(PS : partie supérieure ; PI : partie inférieure)**

²⁹ Cf. I.1 de la partie II

L'huile de ricin « Lecopol E0921 » (Figure 78-a) et le pré-polymère « Lecopol E0911 » (Figure 78-b) nécessaires pour préparer la résine thermodurcissable polyuréthane, ont été fournis par Pluralquímica (Cerquillo, São Paulo, Brésil).

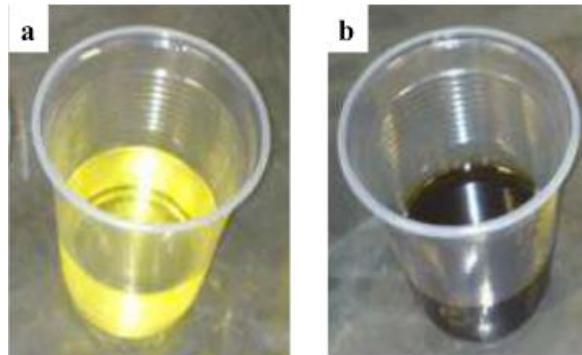


Figure 78 : Composants de la résine polyuréthane : l'huile de ricin (a) et le pré-polymère (catalyseur) (b)

Les fibres de coir ont été séchées à l'étuve à 60 °C jusqu'à une teneur en humidité de 8% à 10% en masse, déterminée à l'aide de l'analyseur d'humidité à infrarouge BEL. Ces dernières ont été broyées puis tamisées : seules les fibres dont la granulométrie comprise entre 1 mm et 4 mm, ont été retenues pour réaliser les panneaux (Fiorelli *et al.*, 2012).





Les gaines foliaires quant à elles ont subi le même traitement que celui décrit au I-1 de la partie II.

Pour fabriquer des panneaux avec une densité nominale de 300 kg/m³, le rapport massique (masse de résine polyuréthane bi-composante à base d'huile de ricin/masse des particules de coir) de 0,2 a été utilisé. Le pré-polymère, le diisocyanate et l'huile de ricin ont été mélangés dans une proportion de 1:1 en masse. Les particules de coir ont été dans un premier temps malaxées manuellement avec la résine polyuréthane puis l'ensemble a été mélangé mécaniquement pendant 3 minutes dans le mixer planétaire Amadio MT120. Les particules imprégnées de résine ont été placées dans un moule en bois (400 mm × 400 mm) et compactées dans la presse hydraulique Hidral-Mac PHH 100T à 5 MPa et à 100 °C pendant 10 minutes (Fiorelli *et al.*, 2012). Les plaques en acier ont été préalablement recouvertes d'un papier téflon. Concernant les panneaux renforcés par les gaines, ces dernières ont été aspergées de résine à l'aide d'un pistolet à air comprimé puis déposées sur les faces externes

des panneaux avant que ces derniers ne soient pressés. Au final, quatre formulations de panneaux (400 mm × 400 mm × 20 mm) ont été produites (Tableau 25).

Les panneaux ont séché pendant 72 heures dans les conditions ambiantes du laboratoire ($T^{\circ}=(27 \pm 3) \text{ }^{\circ}\text{C}$; humidité relative= $(55 \pm 5) \%$) avant d'être testés.

Tableau 25 : Récapitulatif des panneaux à particules de coir renforcés

| Dénomination et description des panneaux | Nombre de faces externes renforcées | Type de résine | Schémas de la section transversale des panneaux |
|---|-------------------------------------|--|---|
| SG Sans gaine, fait uniquement de particules de coir. | 0 | Polyuréthane à base d'huile de ricin |  |
| PS1S Une face externe renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines | 1 | Polyuréthane à base d'huile de ricin |  |
| PS2S Deux faces externes renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines | 2 | Polyuréthane à base d'huile de ricin |  |
| PI2S Deux faces externes renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines | 2 | Polyuréthane à base d'huile de ricin |  |

II.2 - Propriétés physiques

II.2.1 - Masse volumique apparente

La masse volumique apparente de chaque panneau a été évaluée à partir de 10 échantillons (50 mm × 50 mm × 20 mm) selon la norme européenne EN 323 (EN 323, 1993) correspondant à la norme brésilienne ABNT NBR 14810 (ABNT NBR 14810, 2006). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pied à coulisse avec une précision de 0,01 mm. Une balance Sartorius précise à 0,1 g a été utilisée pour peser les échantillons.

La masse volumique apparente a été calculée suivant l'équation ci-après :

$$\text{masse volumique apparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{m}{E \times S}$$

Où :

m, la masse de l'échantillon (g)

E, l'épaisseur de l'échantillon (cm)

S, la surface de l'échantillon (cm²)

II.2.2 - Gonflement en épaisseur et absorption d'eau

En vue de déterminer la sensibilité à l'eau des panneaux, le gonflement en épaisseur et l'absorption d'eau ont été évalués en mesurant l'épaisseur et le poids des échantillons après 2h et 24h d'immersion dans l'eau ((ABNT NBR 14810, 2006) analogue à (EN 317, 1993)). Dix échantillons (25 mm × 25 mm × 20 mm) ont été plongés dans 25 mm d'eau distillée à (28 ± 1) °C pendant 2 h et 24 h.

Le pourcentage du gonflement en épaisseur a été obtenu par l'équation suivante :

$$\text{pourcentage du gonflement en épaisseur(\%)} = \left[\frac{T_f - T_i}{T_i} \right] \times 100$$

Où :

T_f , l'épaisseur de l'échantillon après immersion (mm)

T_i , l'épaisseur initiale de l'échantillon (mm)

Le pourcentage de l'eau absorbée a été calculé suivant la formule ci-dessous :

$$\text{pourcentage d'eau absorbée}(\%) = \left[\frac{W_f - W_i}{W_i} \right] \times 100$$

Où :

W_f , le poids de l'échantillon après immersion (g)

W_i , le poids initial de l'échantillon (g)

II.3 - Propriétés mécaniques

II.3.1 - Tests en flexion trois points

L'essai en flexion trois points consiste à soumettre une éprouvette rectangulaire posée sur deux appuis, à un effort vertical agissant au milieu de l'éprouvette (Figure 79).

La sollicitation en flexion impose à l'éprouvette un fléchissement qui engendre une traction (lignes fines) et une compression (lignes épaisses) de part et d'autre de la ligne moyenne (Figure 79-a et -b).

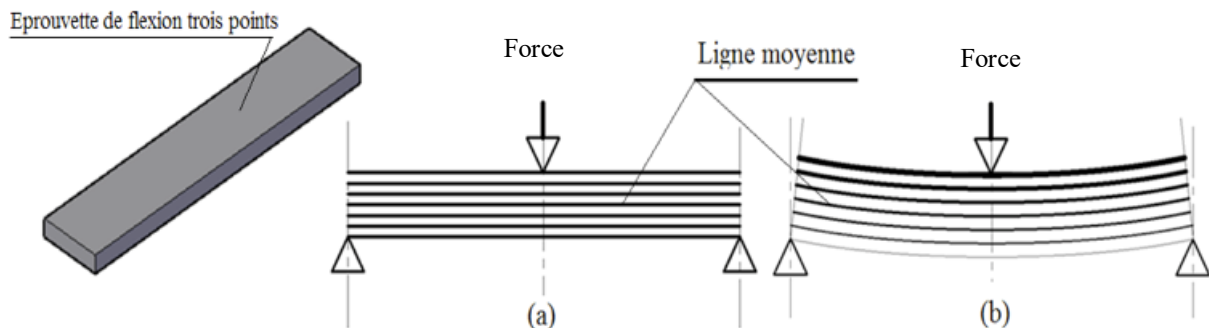


Figure 79 : Principe du test en flexion trois points sur une éprouvette

Selon la norme brésilienne ABNT NBR 14810 (ABNT NBR 14810, 2006) correspondant à la norme européenne EN 310 (EN 310, 1993), la résistance à la flexion (MOR) et le module d'élasticité (MOE) ont été déterminés dès la fin du séchage des panneaux, grâce à la machine universelle Emic DL 30000 équipée d'un système de flexion et d'un dispositif d'acquisition de données automatiques. Les éprouvettes ont été placées sur deux appuis cylindriques parallèles dont les centres étaient espacés de 200 mm. Le

chargement a été piloté en déplacement et a été appliqué au centre de chaque éprouvette, entre les deux appuis : la vitesse était de 9 mm/min et la cellule de charge avait une capacité de 5 kN. Pour chaque formulation de panneaux, dix échantillons (250 mm × 50 mm × 20 mm) ont été testés afin d'estimer l'homogénéité des résultats obtenus.

Le module à la rupture (MOR) a été obtenu par l'équation suivante :

$$MOR(MPa) = \frac{1,5 \times P \times L}{b \times t^2}$$

Où :

P, la charge maximale (N)

L, la distance entre les axes des appuis cylindriques (mm)

b et t, la largeur et l'épaisseur des éprouvettes respectivement (mm)

Le module d'élasticité (MOE) a été calculé suivant l'expression ci-dessous :

$$MOE(MPa) = \frac{L^3 \times P_1}{4 \times b \times t^3 \times d}$$

Où :

L, la distance entre les axes des appuis cylindriques (mm)

P_1 , la charge prise dans le domaine élastique (N)

b et t, la largeur et l'épaisseur des éprouvettes respectivement (mm)

d, la déflexion au milieu de la portée correspondant à la charge P_1 (mm)

II.3.2 - Cohésion interne

Les tests de cohésion interne ont été réalisés sur dix éprouvettes (50 mm × 50 mm × 20 mm) pour chaque formulation. Chacune d'elles a été collée à des semelles métalliques selon la norme brésilienne ABNT NBR 14810 (ABNT NBR 14810, 2006) conforme à la norme européenne EN 319 (EN 319, 1993) (Figure 80).

La cohésion interne correspond à la résistance à la traction perpendiculaire aux faces des panneaux par unité d'aire évaluant ainsi l'adhésion entre les éléments lignocellulosiques. Les tests ont été réalisés dès la fin du séchage des panneaux à l'aide de la machine universelle Emic DL 30000 avec une vitesse de charge de 4 mm/min. La cohésion interne a été obtenue par l'équation ci-après :

$$\text{cohésion interne (MPa)} = P'/S$$

Où :

P', la charge maximale (N)

S, l'aire surfacique de l'éprouvette (mm²)

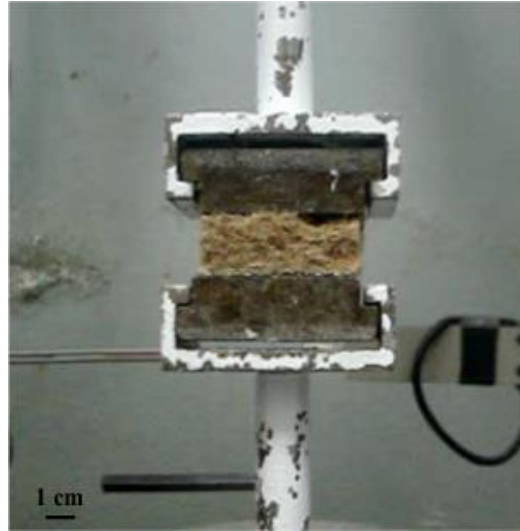


Figure 80 : Dispositif expérimental du test de cohésion interne

II.4 - Propriété thermique

La conductivité thermique des panneaux a été déterminée à 56 jours avec un conductivimètre « CT-mètre » équipé d'une sonde thermique à anneau. La sonde dont le diamètre était de 20 mm avec une résistance de 3,46 Ω (Figure 81) a été placée entre deux échantillons (100 mm \times 50 mm \times 20 mm) d'un même panneau, séchés au préalable à 105 °C jusqu'à masse constante selon la norme européenne EN 12664 (EN 12664, 2001). Six mesures de la conductivité thermique pour chaque formulation de panneau ont été effectuées à (27 \pm 2) °C et à une humidité relative de (75 \pm 5) %, avec un intervalle de 1 h entre chaque mesure.

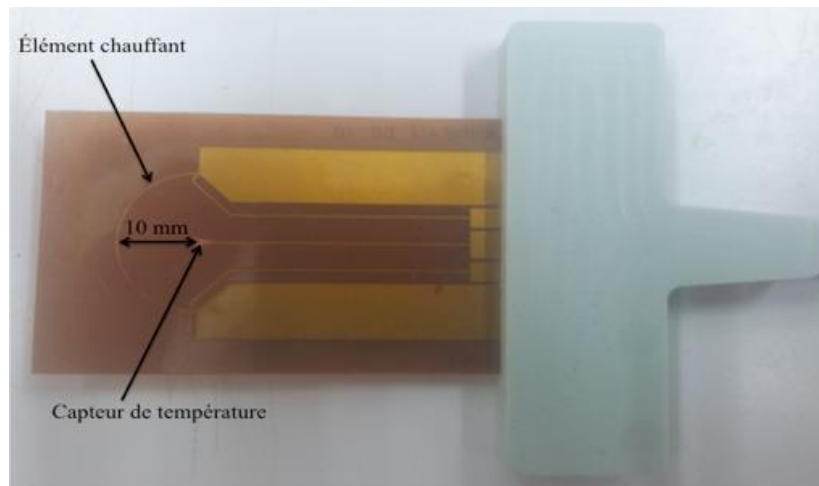


Figure 81 : Sonde anneau

Le principe expérimental repose sur la méthode du fil chaud et le dispositif expérimental sur la mise en place de la sonde entre deux éprouvettes identiques du panneau à caractériser. Grâce à l'association d'un élément chauffant et d'un capteur de température tous deux associés dans la même sonde (Figure 81), l'élévation de la température subie par le capteur sur un intervalle de temps connu est mesurée *via* l'organe de commande. Ce dernier est chargé de générer la puissance de chauffe et d'interpréter la courbe d'élévation de température induite dans le matériau à tester.

III - ANALYSES STATISTIQUES

III.1 - Analyse de variance et test de comparaisons multiples

Une analyse de variance (ANOVA) suivie d'un test de Tukey ont permis l'analyse statistique de l'impact des traitements ainsi que de l'effet de la configuration des panneaux sur les propriétés chimiques, physiques et mécaniques des gaines et des panneaux respectivement.

L'ANOVA à un facteur a été utilisé dans un premier temps afin de comparer les moyennes obtenues pour les cinq traitements appliqués aux gaines d'une part et les quatre configurations des panneaux d'autre part, et ce, pour chacune des propriétés étudiées. Il s'est agi de se prononcer sur une différence ou une similarité significative entre ces moyennes.

Selon Nogueira, les hypothèses de validité de l'ANOVA reposant sur l'homoscédasticité (homogénéité des variances) ainsi que sur la normalité et l'indépendance des erreurs expérimentales sont approuvées par l'échantillonnage aléatoire de nos éprouvettes

(Nogueira, 2007) : pour l'évaluation de chacune des propriétés, les échantillons ont été choisis aléatoirement de façon à ne pas pénaliser ou favoriser certaines modalités.

Pour une propriété donnée, dans le cas où l'hypothèse nulle (les moyennes sont égales) est rejetée, l'ANOVA ne nous permet pas de savoir quelles sont les différences significatives entre les modalités d'un même facteur (traitements des gaines/configurations des panneaux). D'où l'utilisation du test post-hoc de Tukey dont les résultats sont représentés par des lettres minuscules dans les tableaux et sur les graphes des chapitres II et III de la partie 3.

Les tests ont été réalisés à l'aide du logiciel SAS/STAT avec un seuil de signification de 5 %.

III.2 - Loi de Weibull

Les propriétés mécaniques obtenues pour les fibres unitaires de gaines foliaires³⁰, pour leur agencement sous forme textile³¹ ainsi que pour les panneaux de particules étudiés dans ce travail³² présentent de grandes variabilités caractéristiques des matériaux lignocellulosiques³³. De ce fait, une tentative d'ajustement d'une loi de distribution aux différentes caractéristiques mécaniques a été menée.

Parmi les différents modèles permettant de décrire la variation statistique des propriétés mécaniques expérimentales d'un matériau lignocellulosique, la loi de probabilité de Weibull à deux paramètres est la plus couramment utilisée (De Rosa *et al.*, 2010; Fiore *et al.*, 2014; Taimur -Al-Mobarak *et al.*, 2018; Navaneethakrishnan *et al.*, 2019; Sayeed & Paharia, 2019)

La densité de probabilité $f(x)$ de cette loi est donnée par l'équation suivante :

$$f(x) = \frac{\beta}{\gamma} \times \left(\frac{x}{\gamma}\right)^{\beta-1} \times e^{-\left(\frac{x}{\gamma}\right)^\beta} \quad \text{avec } x>0 \text{ et } \beta,\gamma>0$$

Où :

β , le paramètre de forme correspondant au module de Weibull qui rend compte de la largeur de la distribution de la propriété x (plus β est petit, plus la distribution est large)

³⁰ Cf. I.4.1 de la partie III

³¹ Cf. I.4.2 de la partie III

³² Cf. III.2.1 de la partie III

³³ Cf. I.3 de la partie I

γ , le paramètre d'échelle représentant la valeur moyenne de la propriété x

Pour chacune des caractéristiques mécaniques, les paramètres ont été déterminés à l'aide du logiciel XLSTAT en utilisant la méthode du maximum de vraisemblance. La validité d'ajustement de la loi de Weibull à chacune des propriétés mécaniques a été évaluée à l'aide du test de Kolmogorov-Smirnov avec un seuil de signification α de 5%. Lorsque la valeur de probabilité (p-value) est supérieure au seuil de signification, on ne peut pas rejeter l'hypothèse nulle « l'échantillon suit une loi de Weibull ». Le risque de rejeter l'hypothèse nulle alors qu'elle est vraie est de p-value%.

L'ensemble des résultats relatifs à la statistique de Weibull sont synthétisés dans le Tableau 42 en Annexe 8 à titre d'informations. En effet, l'interprétation des propriétés mécaniques dans la partie « III-Résultats » s'est faite à partir de la moyenne, de l'écart-type et des résultats des tests ANOVA+Tukey de chaque jeu de données, ces tests nécessitant plusieurs données empiriques pour être appliqués.

PARTIE III - RESULTATS

I - CARACTERISATION DES GAINES FOLIAIRES DE COCOTIERS

Face aux enjeux du développement durable auxquels se trouve confrontée notre société depuis ces dernières décennies, les industriels optent de plus en plus pour l'utilisation de fibres végétales comme substituts de renforts synthétiques dans la fabrication de composites polymères : elles présentent les avantages d'offrir de faibles coûts économique et environnemental, des propriétés mécaniques spécifiques comparables à celles des fibres synthétiques conventionnelles ainsi qu'une faible densité³⁴. Les éco-matériaux commercialisés sont pour l'essentiel renforcés par des fibres naturelles courtes, d'ordinaire à répartition aléatoire dans la matrice. Ces composites sont souvent limités à des applications non structurelles. Leur introduction dans des applications où le matériau est fortement sollicité nécessite le développement de renforts longs, entre autres sous forme textile résultant de l'entrelacement de ces derniers. Comparativement aux matériaux à renforts fibreux courts répartis aléatoirement, les composites textiles présentent de meilleures propriétés mécaniques dans le sens de renforcement des fibres (Goda & Cao, 2007; Jawaid *et al.*, 2011). De plus, ces composites sont connus pour avoir une meilleure intégrité, ténacité ainsi qu'une plus grande résistance à l'impact et aux sollicitations hors plan que les stratifiés unidirectionnels³⁵.

Bien que les textiles à fibres végétales soient utilisés depuis fort longtemps dans le domaine de l'habillement, leurs études en tant que renfort potentiel de polymères n'en sont encore qu'à leur début. Les projets de recherche portant sur l'étude de ce type de renfort devraient connaître un engouement croissant ces prochaines années lié à leurs avantages certains comme soulignés précédemment.

Notre étude portant sur l'utilisation potentielle des gaines foliaires de cocotiers comme renfort de polymères constitue une contribution à l'identification de nouveau renfort textile naturel. Afin que ce matériau soit valorisé et utilisé au mieux, une caractérisation de ce dernier s'impose dans un premier temps. Dans cette optique, dans le chapitre suivant, ses propriétés morphologiques, chimiques, physiques et mécaniques sont investiguées et confrontées à la bibliographie quand les données sont disponibles.

³⁴ Cf. I.1 de la partie I

³⁵ Cf. II.2 de la partie I

I.1 - Morphologie et organisation fibreuse

I.1.1 - Généralités

Les gaines foliaires de cocotiers présentent la particularité d'avoir un axe de symétrie représenté en jaune sur la Figure 82-a. L'observation de ce matériau à l'échelle macroscopique met en évidence une composition textile formée de trois couches de fibres colinéaires :

- la paroi externe des gaines exposée à l'air est constituée de l'enchevêtrement de deux réseaux fibreux représentés par les couches I et II sur la Figure 82-b. Leur architecture se montre similaire à celle de l'armure³⁶ d'un tressage biaxial comme décrit au I.5.1.3 de la partie I. En effet, les fibres de la 2nde couche comprenant des grosses ($1 \text{ mm} < \text{épaisseur} \leq 3 \text{ mm}$), moyennes ($0,2 \text{ mm} < \text{épaisseur} \leq 1 \text{ mm}$) et fines fibres ($\text{épaisseur} \leq 0,2 \text{ mm}$) (Figure 83) sont maintenues en position parallèle par des « torons fibreux » fins ($\text{épaisseur} \leq 0,2 \text{ mm}$) inclinés par rapport à la direction de cette 2nde couche,

- la paroi interne des gaines en contact avec le pseudo-tronc du cocotier, n'est formé que d'une seule couche de fibres unidirectionnelles (couche III-Figure 82-c) d'épaisseur $\leq 0,8 \text{ mm}$ (Figure 83). Ces dernières sont fixées à la paroi externe par l'intermédiaire de « coutures fibreuses » illustrées sur la Figure 84 (flèches noires).

³⁶ Cf. Lexique-Définition 4

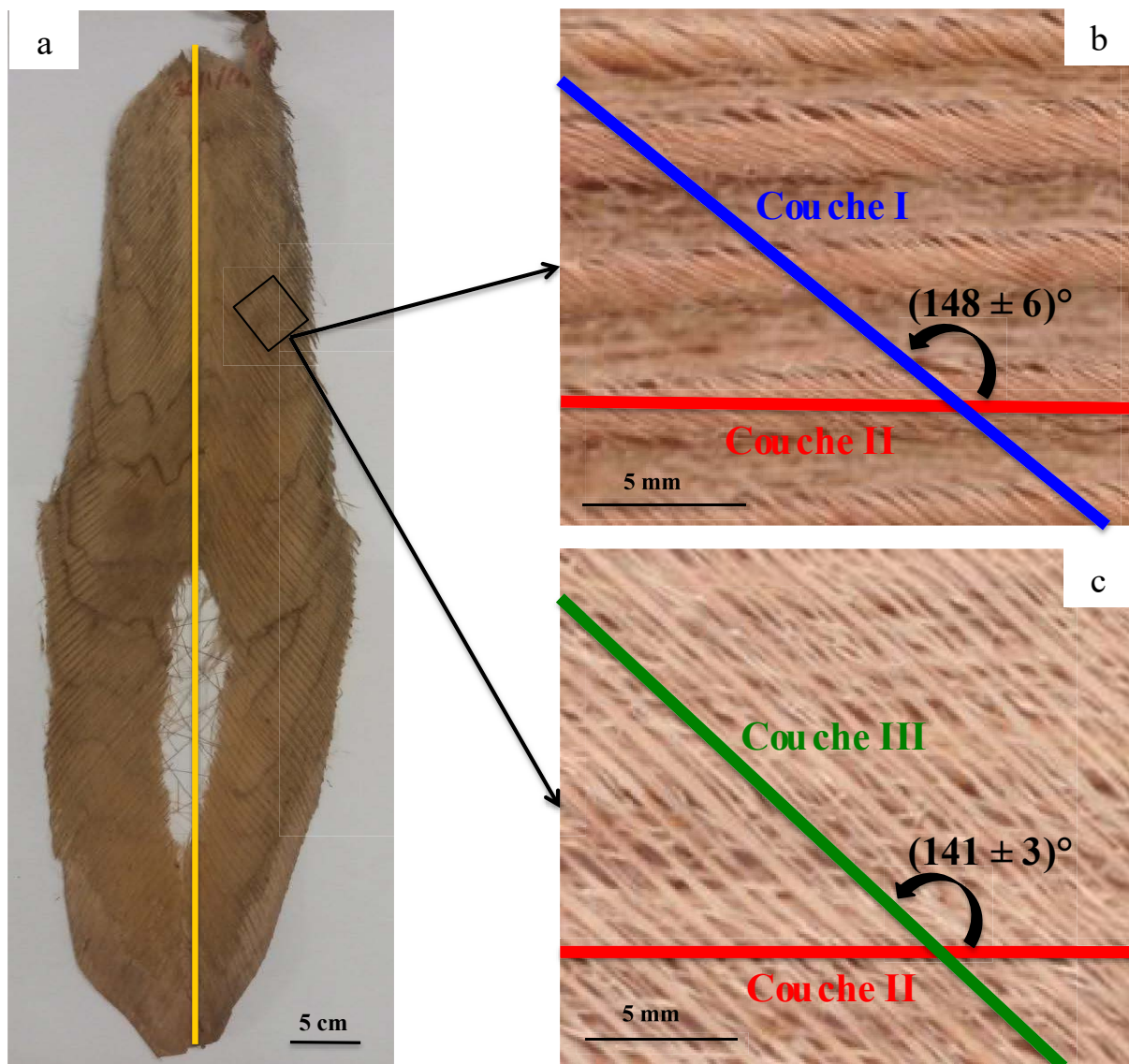


Figure 82 : Photographies de la gaine foliaire dans son intégralité (a), de sa paroi externe (b) et de sa paroi interne (c)
 (pour faciliter l'observation des clichés b et c, les fibres de la 2nde couche ont été placées en position horizontale (0 °))

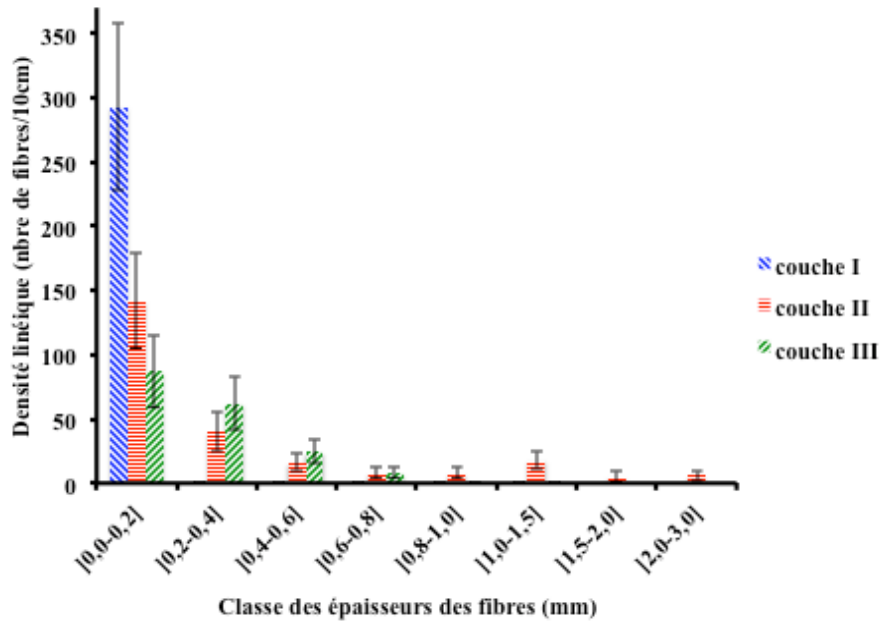


Figure 83 : Densité linéique des gaines foliaires de cocotiers

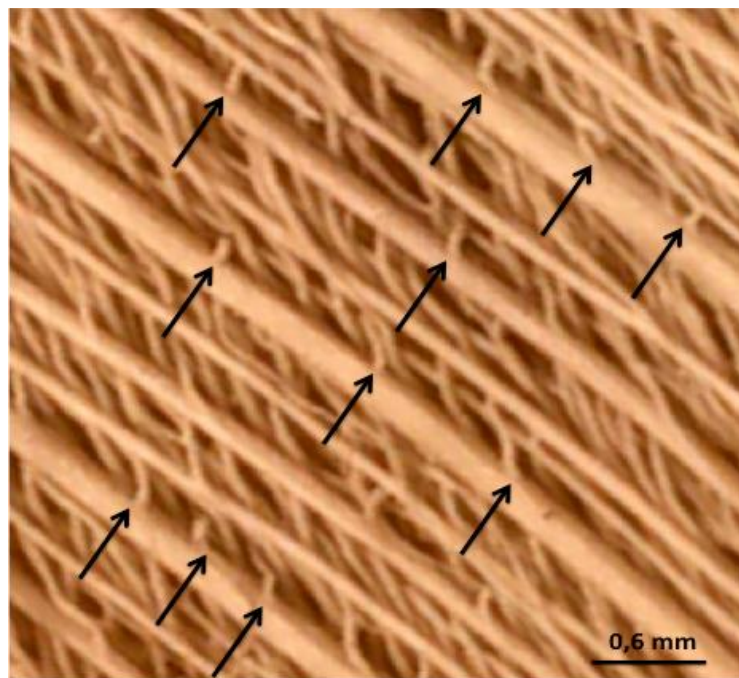


Figure 84 : Observation des « coutures fibreuses » solidarissant les fibres de la couche III à la paroi externe des gaines

Les fibres des couches I et III positionnées à $(146 \pm 8)^\circ$ (Figure 82-b et Figure 82-c) par rapport à la direction des fibres de la couche II soulignent la structure bidirectionnelle des gaines foliaires de cocotiers dont l'épaisseur est évaluée à $(1,30 \pm 0,42)$ mm.

Les clichés obtenus au MEB de sections transversales de gaines visibles sur la Figure 85 confirment la grande disparité dans l'épaisseur des fibres mise en évidence sur la Figure 83 précédente. Chaque fibre présente une section approximativement ellipsoïdale composée :

- d'un canal central ou périphérique plus ou moins large dont certains sont entourés en orange sur la Figure 85,
- d'un faisceau de fibres élémentaires liées entre elles par la lamelle mitoyenne³⁷ et dont le nombre augmente avec l'épaisseur de la fibre. Les fibres unitaires observées présentent une certaine homogénéité tant dans leur forme que dans leurs dimensions :
 - leur forme est celle d'une ellipse,
 - leur aire transversale est de l'ordre de $(200 \pm 100) \mu\text{m}^2$; elles présentent une paroi pecto-cellulosique approximativement de $(5 \pm 3) \mu\text{m}$ d'épaisseur encerclant un espace vide en leur centre, le lumen de $(10 \pm 4) \mu\text{m}$ de diamètre.

³⁷ Cf. I.2 de la partie I

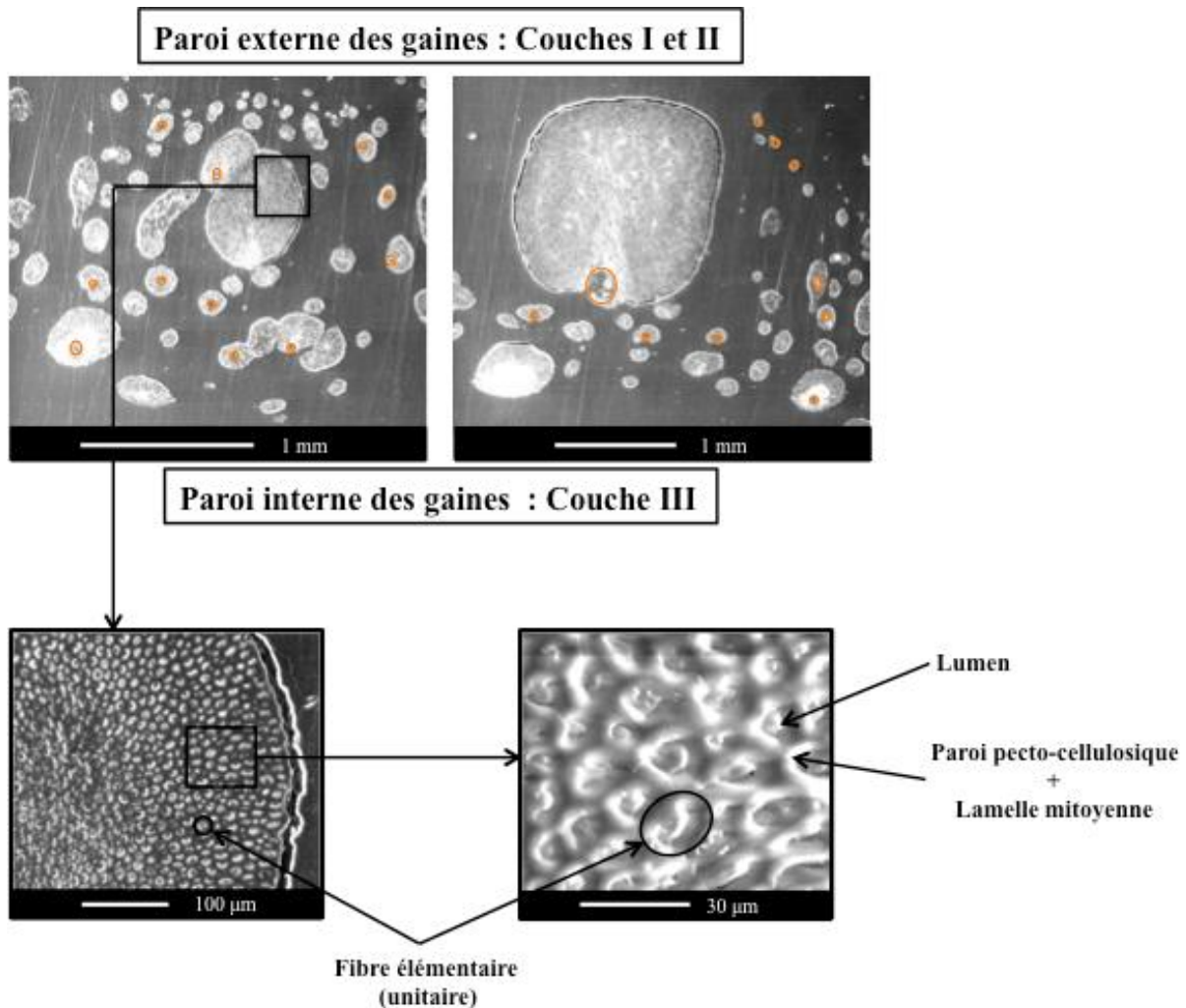


Figure 85 : Observations au MEB de sections transversales de gaines foliaires de cocotiers noyées dans de la résine

I.1.2 - Modélisation du maillage des gaines foliaires

L'armure³⁸ de la configuration d'ensemble des gaines foliaires a été décrite précédemment macroscopiquement à partir des échantillons récoltés. Toutefois, l'épaisseur et l'orientation des fibres de gaines plus vieilles ou plus jeunes et/ou récoltées dans d'autres régions peuvent varier légèrement de celles obtenues ci-avant découlant de leur caractère naturel. Par ailleurs, il apparaît une variabilité des caractéristiques morphologiques à une échelle mésoscopique pour différentes portions issues de la même gaine et ce, particulièrement pour :

³⁸ Cf. Lexique-Définition 4

- les fibres les plus fines qui ne sont pas parfaitement rectilignes (certaines de leurs bifurcations sont indiquées par les flèches rouges sur la Figure 86),
- les grosses fibres de la 2nde couche qui s'épaississent graduellement de la partie médiane des gaines vers les bords.

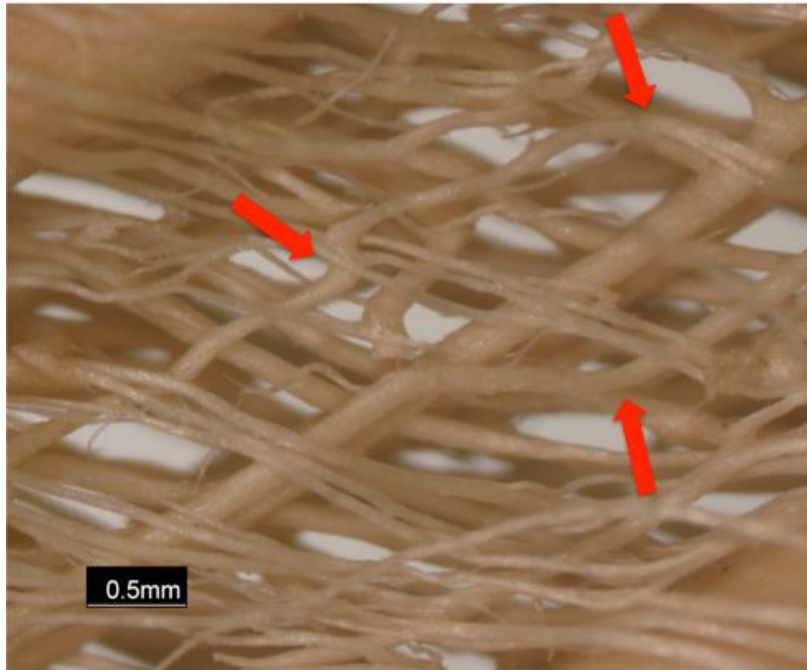


Figure 86 : Cliché de gaine foliaire observée à la loupe binoculaire

Compte tenu de l'impact de ces grandeurs pouvant être utilisées comme des grandeurs caractéristiques selon les applications futures auxquelles seraient destinées les gaines foliaires, nous avons cherché à rationaliser cette organisation et à la modéliser par le développement d'une application numérique d'analyses sur images en collaboration avec le D^r Jimmy Nagau travaillant au sein de l'équipe spécialisée en reconnaissance des formes au laboratoire LAMIA de l'Université des Antilles.

1.1.2.1 - Extraction des épaisseurs et des angles formés par les fibres avec l'horizontale

A l'issue de l'application sur images, concernant l'automatisation de l'évaluation des épaisseurs et des angles formés par les fibres avec l'horizontale, nous obtenons pour chaque

cliché initial de gaines (Figure 87-a), un fichier image résultat (dont une portion agrandie est illustrée à la Figure 87-b) et un fichier excel (Figure 87-c).

Le fichier image obtenu représente le cliché initial sur lequel l'ensemble des points représentant les portions de fibres détectées et évaluées par les algorithmes sont matérialisés par des croix rouges situées au milieu des fibres (Figure 87-b). A ce fichier image est associé un fichier excel dans lequel apparaissent pour chaque portion de fibres désignée par le segment de coupe dont les extrémités ont pour coordonnées le couple $\{(x_1, y_1); (x_2, y_2)\}$ et dont le milieu est une croix rouge de coordonnées (x,y) , son épaisseur et son angle d'orientation par rapport à l'horizontale (Figure 87-c).

En sélectionnant un point de l'image résultat, les caractéristiques des 5 portions de fibres les plus proches sont affichées dans un tableau dont les couleurs correspondent à celles des points (Figure 88).

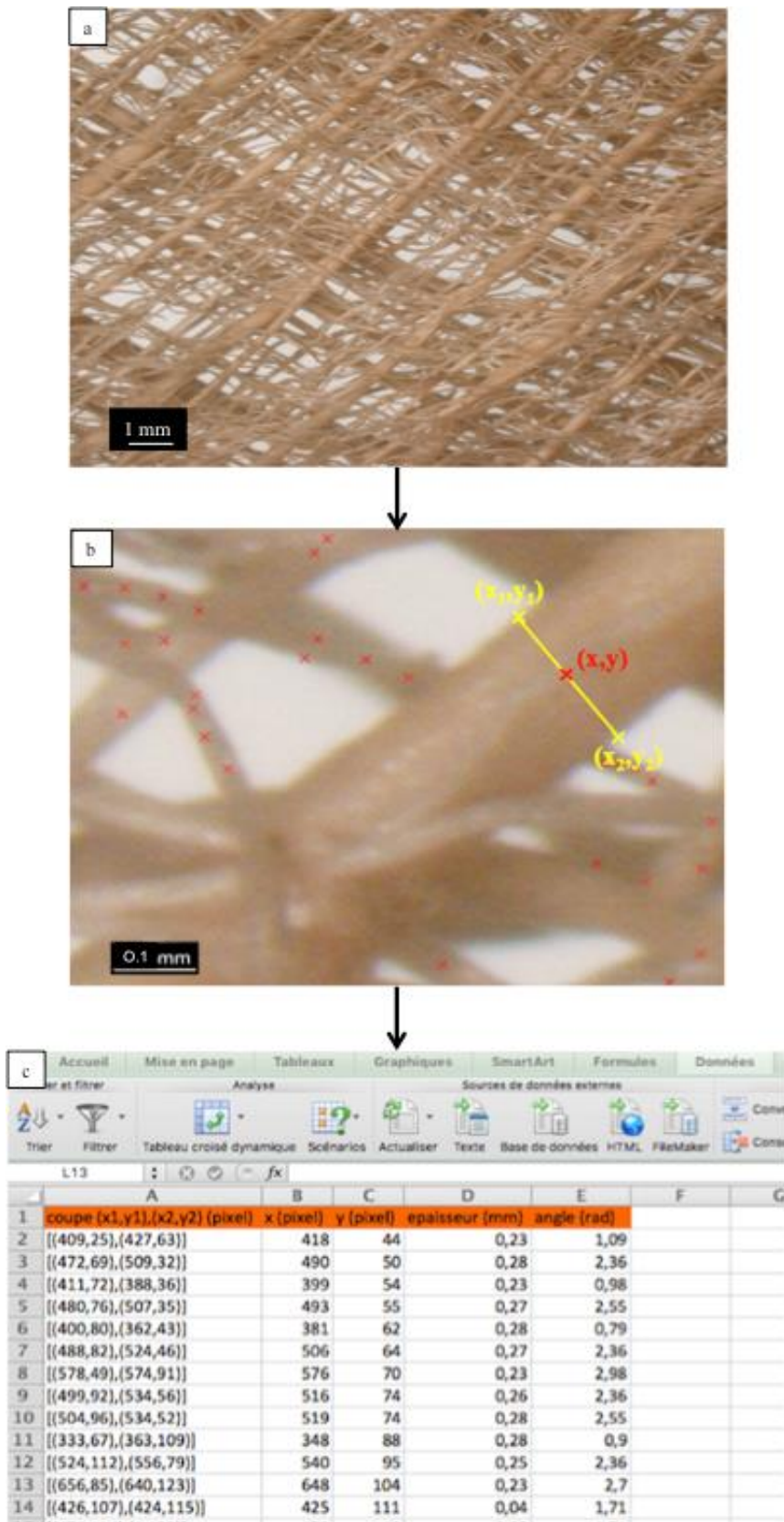


Figure 87 : Aperçus d'un cliché initial de gaines foliaires obtenu à la loupe binoculaire (a), d'une portion agrandie du fichier image résultat mettant en évidence les points détectés par les algorithmes de coordonnées (x,y) (en rouge), milieux de segments de coupe dont l'un est représenté en jaune (b), d'une partie du fichier excel (c)

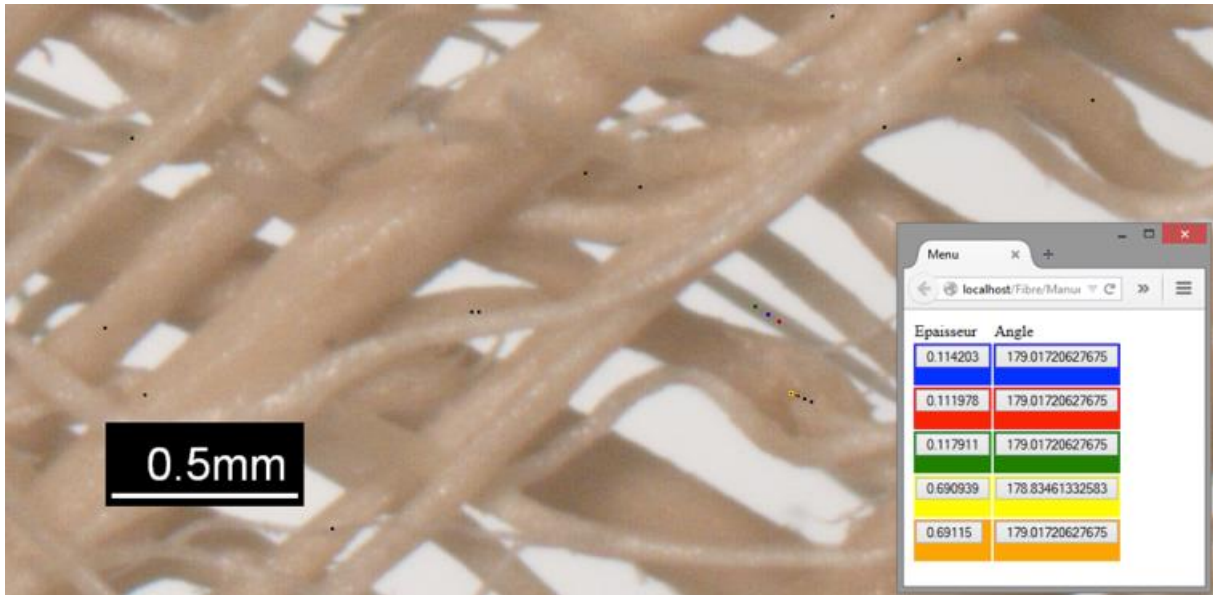
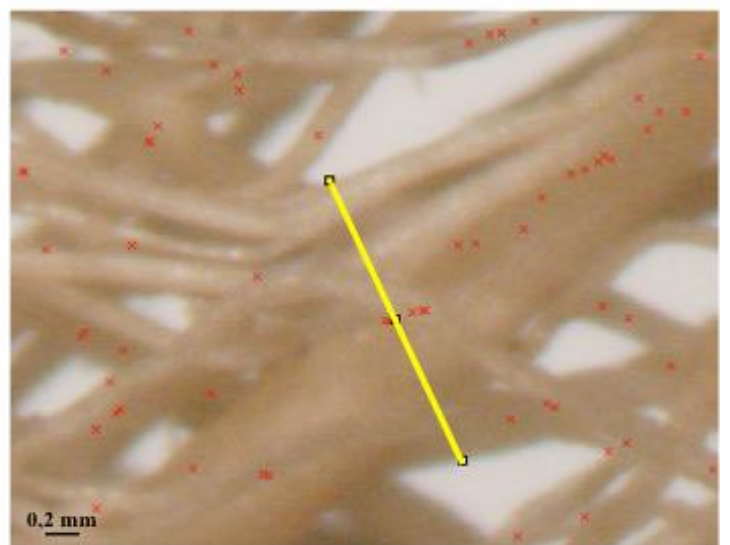
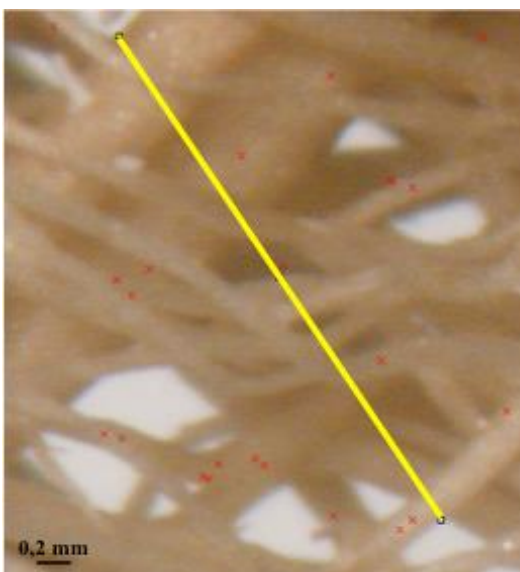


Figure 88 : Correspondance entre la coloration des données du tableau (épaisseur, angle par rapport à l'horizontale) et celle des points les plus proches de la zone de clique dans le fichier image résultat

Lors de l'estimation des valeurs réelles avec le logiciel Image J dans le cadre de l'étude de la validité du modèle³⁹, nous avons observé que les amas de fibres serrées ne présentant pas de vides entre les fibres sont considérés et évalués par l'application comme une seule et même fibre. Deux exemples pour ce cas de figure sont illustrés à la



³⁹ Cf. I.3.3. de la partie II

Figure 89. Ainsi, nous avons décidé de n'évaluer avec le logiciel Image J que les épaisseurs et les angles d'orientation par rapport à l'horizontale des fibres dégagées que le modèle détecte comme étant des fibres unitaires (Figure 90). Pour ces dernières, avec un risque de 5%, le test de Student permet de conclure que les valeurs prédites par le modèle et celles mesurées avec le logiciel Image J ne présentent pas de différence significative, et ce pour les deux caractéristiques morphologiques évaluées (épaisseur, angle).

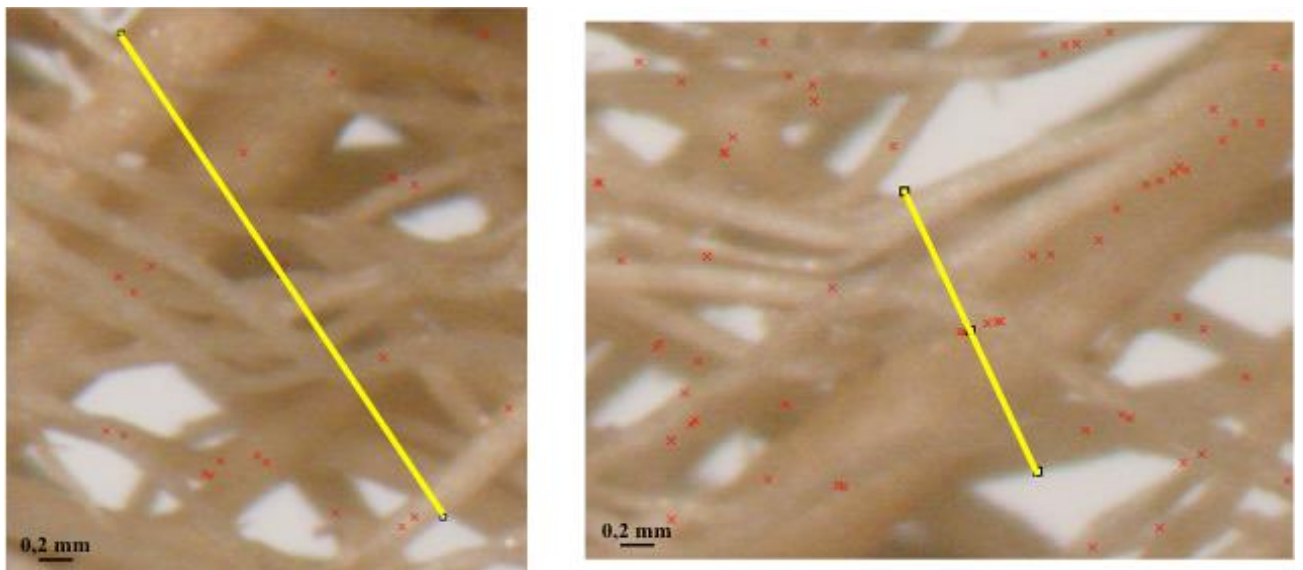


Figure 89 : Imagettes du fichier image résultat illustrant des portions de fibres erronées détectées par l'application

(les segments de coupe en jaune représentent l'épaisseur des portions de fibres détectées par les algorithmes formant en réalité un amas de fibres)

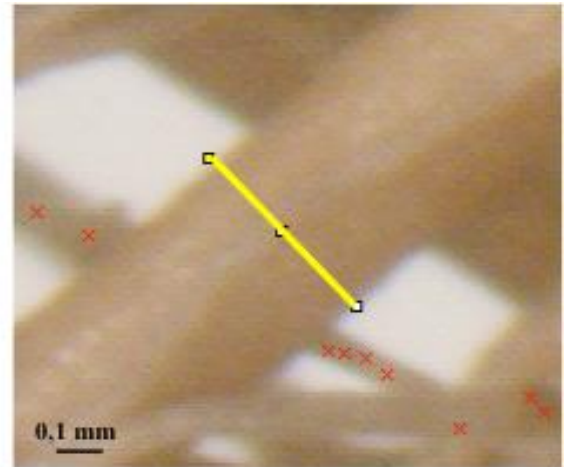
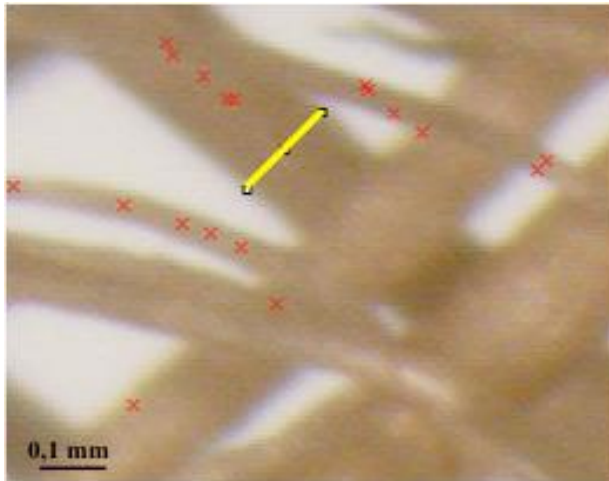


Figure 90 : Imagerie du fichier image résultat illustrant des portions de fibres correctes détectées par l'application

(les segments de coupe en jaune représentent l'épaisseur des portions de fibres unitaires détectées par les algorithmes)

I.1.2.2 - Schématisation en 2D du maillage des gaines foliaires de cocotiers

L'évaluation de la pertinence de la schématisation en 2D du maillage des gaines foliaires de cocotiers par le modèle a été menée sur 15 imageries prises aléatoirement dans le cliché initial (Figure 87-a) en déterminant les opérateurs « précision » et « rappel » définis au I.3.4. de la partie II.

Les résultats obtenus pour quatre imageries sont illustrés à la Figure 91.

A partir de l'étude des 15 imageries, nous obtenons une précision de 0,99 qui indique que lorsque le modèle indique un point du cliché initial appartenant aux fibres, sa prédiction est juste dans 99 % des cas. Quant au rappel, nous obtenons 0,28, qui indique que le modèle identifie correctement des pixels appartenant aux fibres que dans 28 % des cas. Dans les 72 % des cas restants, le modèle représente les fibres par des vides.

Afin de mieux identifier les zones problématiques, le jeu de données initial a été scindé en deux groupes :

- le premier comprenant les imageries caractérisées par un maillage aéré défini par une distribution éparse des fibres séparées par des zones de vides (à titre d'exemple, la Figure 91-1)
- le deuxième comprenant les imageries caractérisées par un maillage dense défini par une distribution serrée des fibres avec peu de zones de vides (à titre d'exemples, la Figure 91-2, la Figure 91-3 et la Figure 91-4)

Pour le premier groupe, nous obtenons une précision de 0,99 pour un rappel de 0,36.

Pour le deuxième groupe, nous obtenons une précision de 0,99 pour un rappel de 0,20.

Au vu des résultats de l'opérateur « rappel » obtenus pour les deux groupes, il apparaît que la schématisation d'un maillage ouvert des gaines par le modèle est plus représentatif de la réalité comparativement à un maillage dense. En effet, le rappel plus faible pour le deuxième groupe traduit que le modèle pour ce groupe comparativement au premier représente une plus grande proportion des fibres par des vides. Ceci est visible sur la Figure 91 où nous remarquons à vue d'œil que pour les cas 2, 3, 4, la surface des vides représentés par les zones blanches sur les schémas (colonne C) est ostensiblement plus importante que celle des vides des clichés initiaux (colonne A) comparativement au cas 1. Ce résultat corrobore les observations précédentes montrant que les zones problématiques pour le modèle sont celles comprenant les amas de fibres serrées.

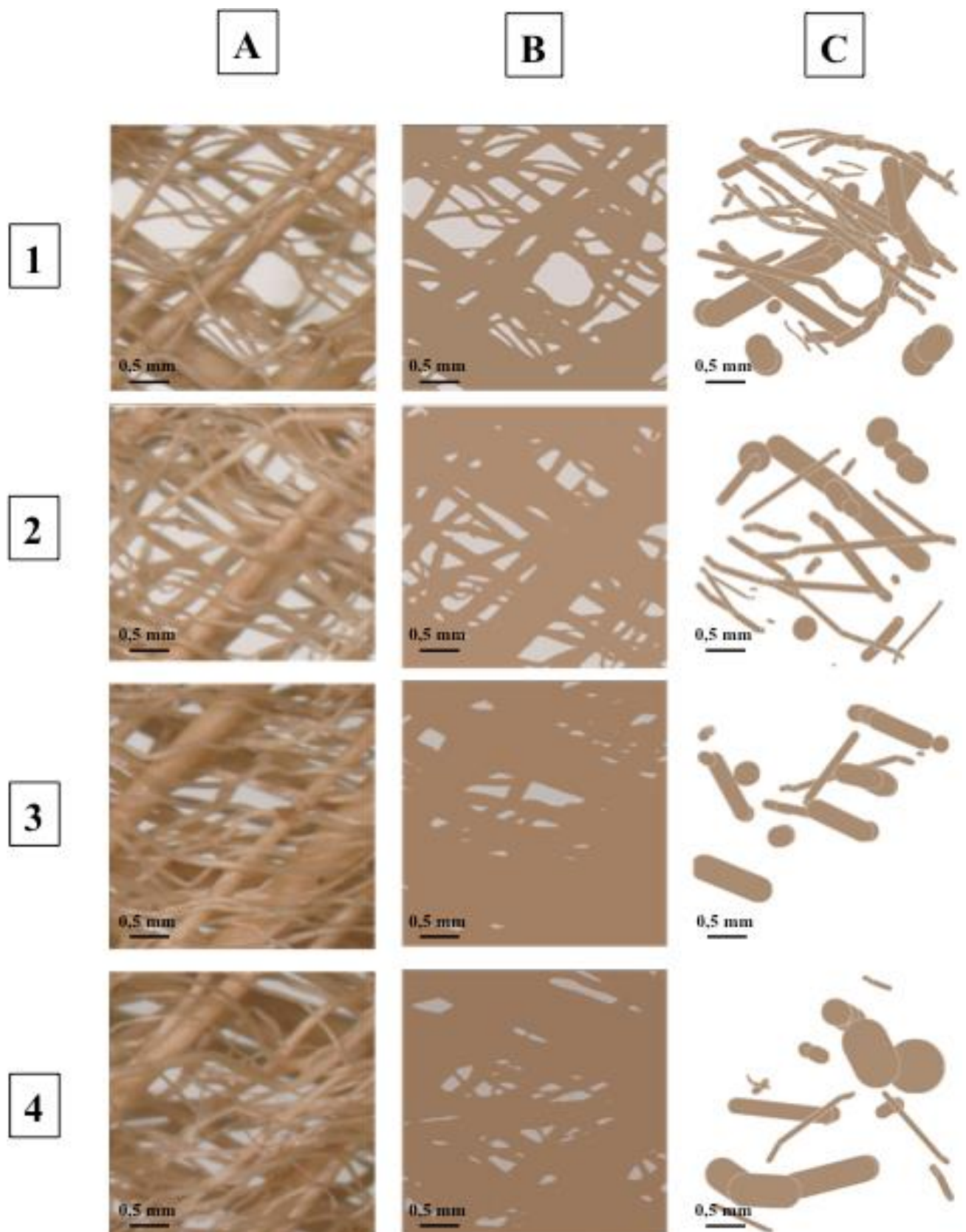


Figure 91 : Illustration de la modélisation obtenue par l'application (imassettes du cliché initial (A), segmentations des imassettes (B), reconstruction du maillage par le modèle (C))

I.2 - Composition chimique

Une fibre végétale est assimilable à un composite renforcé par des micro-fibrilles de cellulose maintenues par une matrice amorphe de biopolymères constituée pour l'essentiel de lignines et d'hémicelluloses⁴⁰. La détermination de la proportion de ces trois composés pariétaux est nécessaire dans la caractérisation des fibres, ces derniers déterminant principalement les propriétés physiques et mécaniques des fibres (Bledzki & Gassan, 1999) et a posteriori celles des composites (Mohammed *et al.*, 2015).

Les résultats obtenus pour les fibres de gaines foliaires de cocotiers sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Comparaison de la composition chimique des fibres de gaines foliaires de cocotiers

| Cellulose (% massique) | Hémicelluloses (% massique) | Lignines (% massique) | Matières extractibles (% massique) | Références |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------|--|----------------------------------|
| 39,22 ± 1,45 | 22,17 ± 3,91 | 29,62 ± 0,74 | 0,81 ± 0,06 | Présente étude |
| 37,3 ± 5,8 | 20,3 ± 4,8 | 32,2 ± 7,1 | 3,1 ± 0,9 | (Maheswari <i>et al.</i> , 2012) |
| 43,9 | 25,7 | 30,2 | – | (Reddy <i>et al.</i> , 2010) |

Malgré une légère variabilité, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles de la bibliographie. Comme souligné dans l'état de l'art⁴¹, cette variabilité pourrait être attribuée à la variation des conditions pédo-climatiques, de l'âge et de la position des fibres dans la gaine. En outre, les différentes méthodes de dosage utilisées pourraient également influencer la composition chimique des fibres (Bledzki & Gassan, 1999; Mohanty *et al.*, 2000; Stamboulis *et al.*, 2001; Hughes, 2011).

⁴⁰ Cf. I.2 de la partie I

⁴¹ Cf. I.2 de la partie I

D'après les résultats, les fibres de gaines foliaires sont constituées majoritairement de cellulose (40 %) faisant d'elles des candidats potentiels intéressants comme renforts fibreux pour les polymères, leurs propriétés mécaniques étant déterminées principalement par sa teneur en cellulose et son angle microfibrillaire (Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; Kalia *et al.*, 2011; Thomas *et al.*, 2011). La cellulose constitue l'élément renforçant des fibres végétales en raison de sa structure semi-cristalline sous forme de microfibrilles formées à partir de liaisons inter- et intra-hydrogène entre les unités de glucose⁴². Son agencement supramoléculaire hautement ordonné confère à la cellulose une rigidité importante estimée à 137 GPa (Sakurada *et al.*, 1962). De plus, les fibres de gaines foliaires présentent une faible teneur en composés extractibles de l'ordre de 0,81 %. Ces derniers, composants secondaires des fibres végétales sont constitués principalement par des cires, des graisses, des terpènes, la teneur de ces éléments ayant été déterminée dans cette étude après solubilisation dans un mélange de solvants organiques (éthanol-toluène)⁴³ (Bledzki *et al.* 2005).

La teneur en hémicelluloses observée (22 %) est quant à elle supérieure à celle retrouvée dans la littérature pour les autres fibres végétales (Tableau 27). Les hémicelluloses, hautement hydrophiles⁴⁴, pourraient nuire à la compatibilité fibres/polymères hydrophobes et ainsi réduire les propriétés mécaniques des composites résultants.

Concernant les lignines, bien que plus élevée que les autres fibres (Tableau 27), leur proportion dans les gaines foliaires obtenue (29 %) est similaire à celles issues d'autres palmiers (Palmier à huile, Manicaria) ou provenant d'autres parties du cocotier *Cocos nucifera* telles que la noix de coco (coir). Ce composant, participant grandement à la rigidité des fibres végétales, empêche la réorientation des fibrilles de cellulose dans la direction des sollicitations extérieures limitant ainsi le transfert de la charge (Saha *et al.*, 2010).

Toutefois, l'amélioration des propriétés des fibres peut être assurée par des traitements de modification de surface et de structure visant à diminuer le caractère hydrophile des fibres et améliorer leurs propriétés mécaniques en flexion, traction, fatigue. Cet aspect constitue l'objet d'étude du chapitre II suivant.

⁴² Cf. I.2 et I.3.1 de la partie I

⁴³ Cf. Annexe I

⁴⁴ Cf. I.3.2 de la partie I

La part complémentaire, non dosée, correspond aux pectines et à des constituants inorganiques tels que des minéraux⁴⁵. Ces derniers, en proportion minoritaire comparativement à celles de la cellulose, des lignines et des hémicelluloses constituent des composés non-structuraux des fibres de gaines.

Tableau 27 : Synthèse bibliographique sur la composition chimique des différents types de fibres végétales
(Porras *et al.*, 2015)

| Fibres | Cellulose (% massique) | Hémicelluloses (% massique) | Lignines (% massique) |
|-----------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|
| Jute | 66 | 17,0 | 12 |
| Sisal | 72 | 11,0 | 9 |
| Lin | 76 | 18,0 | 3 |
| Chanvre | 68 | 15,0 | 10 |
| Ferula | 53 | 9,0 | 2 |
| Artichaut | 75 | - | 4 |
| Althaea | 45 | 14,0 | 3 |
| Arundo | 43 | 21,0 | 17 |
| Coir | 36 | 0,2 | 43 |
| Palmier à huile | 65 | - | 29 |
| Piassava | 32 | - | 48 |
| Manicaria | 57 | 12,0 | 31 |

Une coupe transversale d'une fibre de gaine foliaire de cocotiers colorée au carmin-vert de Mirande observable sur la Figure 92 fait apparaître la répartition des zones riches en cellulose, en rose et celles fortement lignifiées, en vert. Les couches primaire et secondaire des parois végétales des fibres élémentaires sont composées principalement de cellulose à l'exception de la sous-couche S3 de la paroi secondaire⁴⁶ (correspondant au contour des

⁴⁵ Cf. I.2 et I.3 de la partie I

⁴⁶ Cf. I.2 de la partie I

lumens) constituée essentiellement de lignines, laissant présager une rigidité élevée de ces fibres.

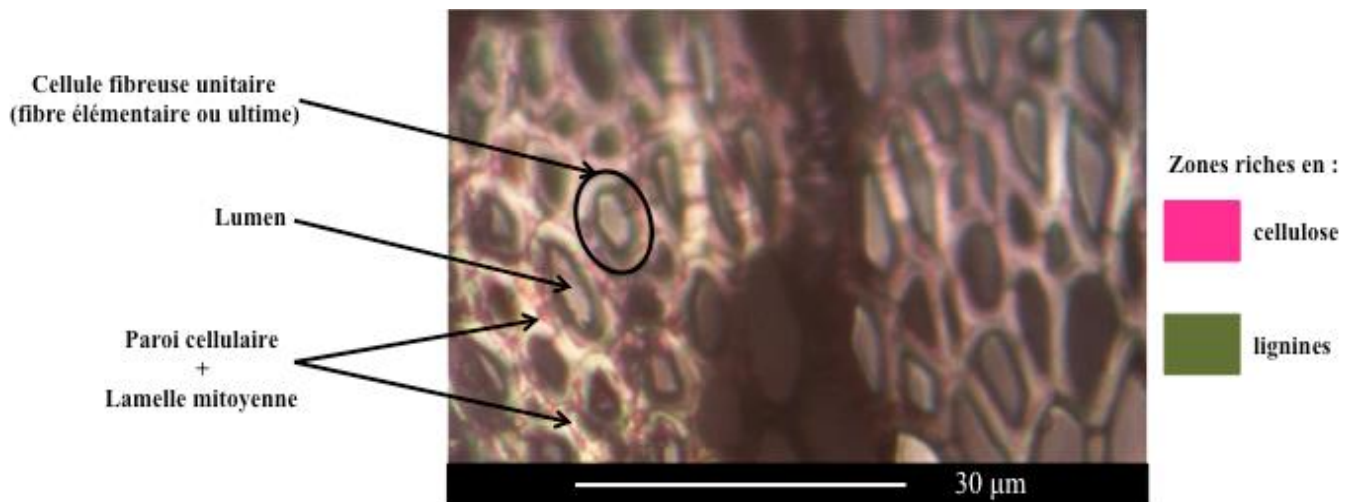


Figure 92 : Coupe transversale d'une fibre de gaine foliaire de cocotiers colorée au carmino-vert de Mirande observée au microscope optique

I.3 - Caractéristiques physico-chimiques

Les fibres végétales sont par nature hygroscopiques et poreuses. Leur teneur en eau à l'équilibre est très étroitement liée à l'humidité relative de leur environnement. Comme observé sur la Figure 93 pour les fibres de gaines foliaires, la teneur en eau des fibres naturelles augmente avec l'humidité relative ambiante.

L'étude des isothermes de sorption d'eau des gaines⁴⁷ revêt un grand intérêt, leur teneur en eau influençant leurs propriétés : un fort taux d'humidité des fibres entraîne une diminution de leur comportement mécanique (Baley *et al.*, 2005) et des changements dimensionnels de ces dernières (Masoodi & Pillai, 2012) altérant le comportement des composites résultants.

Le mécanisme de sorption d'eau par les fibres lignocellulosiques est contrôlé d'une part, par capillarité dans les cavités cellulaires ainsi que dans les lumens. Dans ce cas, l'eau se

⁴⁷ Cf. I.4.3 de la partie II

présente sous forme libre. Elle peut être d'autre part sous forme liée. Ainsi, dans les parois cellulaires et à la surface des pores, des molécules d'eau interagissent avec les groupes hydroxyle se trouvant à la surface des cristallites de cellulose et au niveau des hémicelluloses⁴⁸ pour former des « ponts hydrogène » illustrés à la Figure 94 (Morton & Hearle, 1993; Célineo *et al.*, 2014). Lors du séchage des fibres, le départ de l'eau libre s'observe dans un premier temps suivi de celui de l'eau liée dans un deuxième temps. Ce phénomène s'explique par leurs forces de liaison plus ou moins importantes avec les fibres, exposées dans ce qui suit.

La courbe isotherme des fibres de gaine foliaire obtenue (Figure 93), d'allure sigmoïdale dont la forme correspond au type II selon la classification de l'IUPAC (IUPAC, 1985), est des matériaux lignocellulosiques (Siau, 1995; Gouanvé *et al.*, 2007; Alix *et al.*, 2009). Cette isotherme est spécifique d'une sorption multimoléculaire se traduisant par un épaissement progressif de la phase d'eau.

Elle présente trois zones représentées sur la Figure 93, qui se différencient par les mécanismes de fixation de l'eau sur les fibres (Zaihan *et al.*, 2009; Célineo *et al.*, 2014) :

- la Zone 1 ($HR < 20\%$) correspond à la région de l'adsorption monomoléculaire. Une seule couche de molécules d'eau se fixe directement aux groupes hydroxyle accessibles des fibres jusqu'à saturation de ces sites de sorption spécifiques. Selon Avramidis, ce phénomène d'adsorption monocouche se conforme à celui de la chimisorption, ces molécules d'eau, les plus fortement liées aux fibres, ne pouvant pas être enlevées facilement ((Avramidis, 1997) cité par (Time, 1998)),
- la Zone 2 ($20\% < HR < 70\%$) représente le domaine de la physisorption polymoléculaire. Les molécules d'eau se lient indirectement et plus faiblement à la surface poreuse des fibres en se fixant sur la monocouche initiale déjà adsorbée. Au fur et à mesure que les couches d'eau se superposent, l'énergie de liaison eau-fibres diminue,
- dans la Zone 3 ($HR > 70\%$), la teneur en eau devient suffisante pour que les couches polymoléculaires s'unissent et que des ponts liquides retenus par les forces capillaires se forment. Ce phénomène de condensation capillaire s'observe d'abord dans les micropores, puis dans les mésopores et enfin dans les macropores.

⁴⁸ Cf. I.3.1 et I.3.2 de la partie I

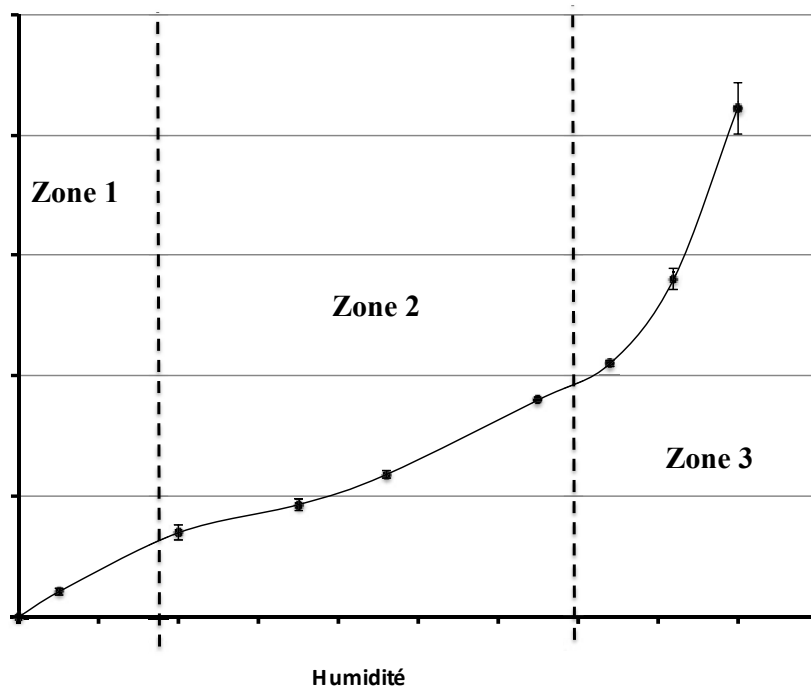


Figure 93 : Isotherme de sorption de vapeur d'eau à (20 ± 2) °C de la gaine foliaire de cocotiers

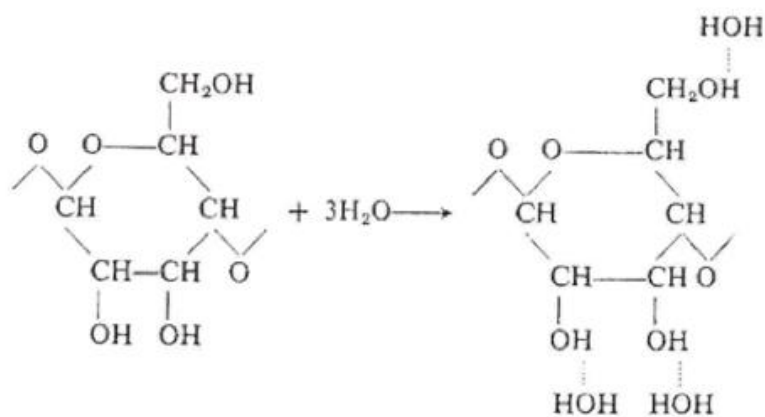


Figure 94 : Mécanismes de sorption des molécules d'eau par les groupes hydroxyle
(Morton & Hearle, 1993)

Dans la littérature, le caractère hygroscopique des fibres végétales est généralement déterminé à (65 ± 4) % d'humidité relative et à (20 ± 2) °C. Les données bibliographiques sur la teneur en humidité de différentes fibres végétales sont synthétisées dans le Tableau 28.

Dans ces conditions, les fibres de gaine foliaire de cocotiers présentant un taux d'humidité de l'ordre de $(9,53 \pm 0,03)$ % (Figure 93 et Tableau 28) se montrent moins hydrophiles que le

sisal, le jute, l'abaca et l'ananas, fibres communément utilisées comme renforts de matériaux composites. Cette tendance laisse présager une meilleure stabilité dimensionnelle des composites renforcés par des fibres de gaine foliaire de cocotiers et une interface fibres/matrice plus stable engendrant des propriétés mécaniques des matériaux améliorées (Joffe *et al.*, 2003; Dhakal *et al.*, 2007). En effet, comparativement aux autres fibres citées précédemment, les phénomènes de retrait/gonflement des fibres de gaine foliaire de cocotiers induits par les variations d'humidité se trouveraient réduits. Le gonflement créant des efforts internes et le retrait laissant place à des cavités, ce comportement peut aboutir à la décohésion à l'interface fibres/matrice et à l'augmentation de l'adsorption d'eau par les composites plus poreux (Carvalho *et al.*, 2013; Célineo *et al.*, 2014).

Dans les composites renforcés par les fibres végétales, les problèmes relatifs à l'adsorption d'humidité dépendent principalement du renfort fibreux, la plupart des résines étant hydrophobes (Dittenber & GangaRao, 2012).

Concernant la masse volumique spécifique, la valeur obtenue pour les fibres de gaines foliaires de cocotiers ($0,97 \pm 0,01$) g/cm³ est inférieure à celle du plus grand nombre des autres fibres végétales mais aussi à celle du verre (Tableau 28). Notre matériel d'étude se présente donc comme un renfort concurrentiel de poids en ingénierie des composites, ce dernier présentant les avantages d'être léger, renouvelable et biodégradable.

Tableau 28 : Synthèse bibliographique de la teneur en humidité à l'équilibre et de la densité de différentes fibres végétales et de celles de gaines foliaires de cocotiers étudiées

| Fibres | Teneur en humidité (65 ± 4) % (20 ± 2) °C | Références | Masse volumique spécifique (g/cm³) | Références |
|--------------------------------------|--|------------------------------|--|---|
| Gaines foliaires de cocotiers | 9,5 | Présente étude | 0,97 | Présente étude |
| Jute | 12 | (Faruk <i>et al.</i> , 2012) | 1,3-1,5 | (Li <i>et al.</i> , 2007; John & Anandjiwala, 2008; Faruk <i>et al.</i> , 2012; Dittenber & GangaRao, 2012) |
| Sisal | 11 | | 1,5 | |
| Lin | 7 | | 1,5 | |
| Chanvre | 9 | | 1,4-1,5 | |
| Coir | 10 | | 1,2 | |
| Ramie | 9 | | 1,5 | |
| Bagasse | 8,8 | | 1,25 | |
| Bambou | 8,9 | | 0,6-1,1 | |
| Abaca | 15 | | 1,5 | |
| Ananas | 13 | | 0,8-1,6 | |
| Verre | - | - | 2,5 | (Li <i>et al.</i> , 2007; John & Anandjiwala, 2008) |

I.4 - Caractéristiques mécaniques

Les propriétés d'un matériau composite résultent de la combinaison de plusieurs facteurs tels que les particularités intrinsèques de ses éléments constitutifs et l'interface fibres/matrice. Ainsi, afin de prévoir le comportement mécanique final du composite, il est nécessaire d'évaluer les propriétés mécaniques des renforts fibreux. Les caractéristiques mécaniques des gaines foliaires de cocotiers ont été déterminées d'abord pour les fibres unitaires, puis sous leur forme textile, et ce sur la totalité de la gaine.

I.4.1 - Fibres unitaires

La résistance à la traction, le module d'Young et la déformation à la rupture des trois classes d'épaisseur des fibres unitaires de gaine foliaire de cocotiers définies au I.1.1 de la partie III sont présentés respectivement sur les Figure 95, Figure 96 et Figure 97. Les intervalles des aires transversales correspondant à chacune des classes de fibres (fines, moyennes, grosses) sont indiqués sur chaque figure.

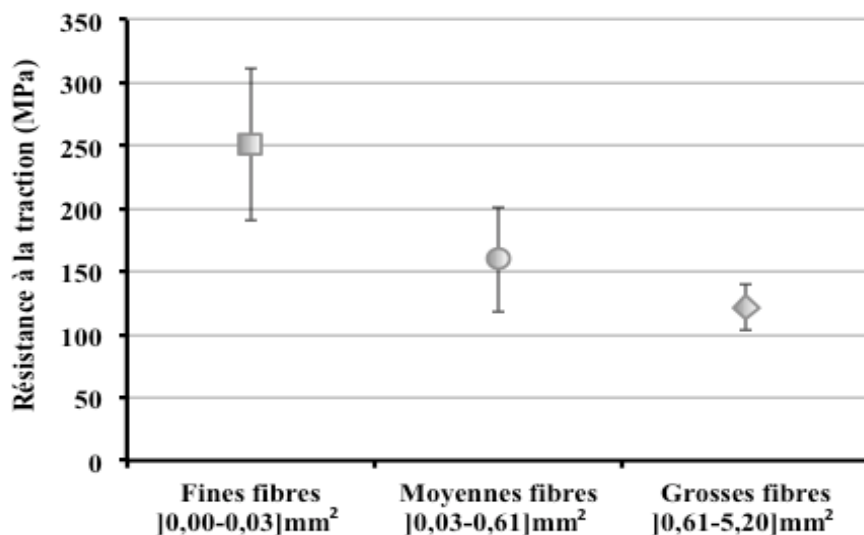


Figure 95 : Résistance à la traction des trois catégories de fibres de gaine foliaire de cocotiers : les fines, les moyennes et les grosses

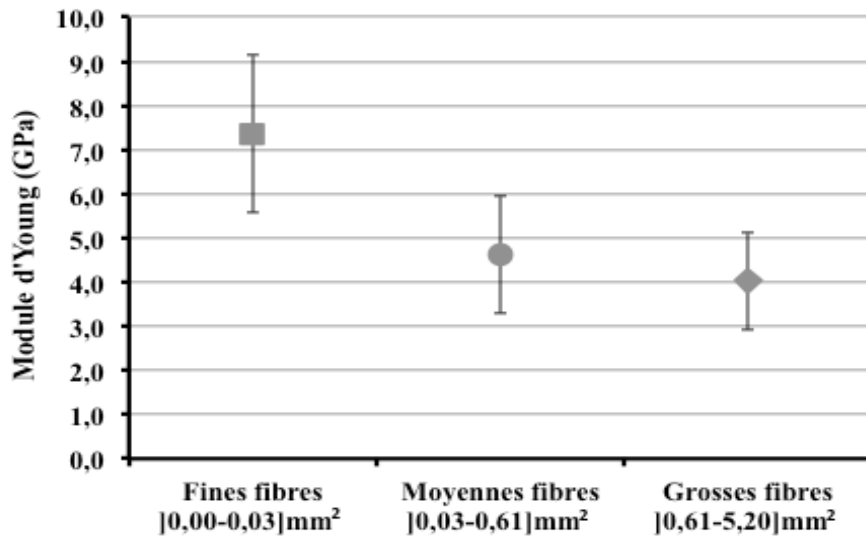


Figure 96 : Module d'Young des trois catégories de fibres de gaine foliaire de cocotiers : les fines, les moyennes et les grosses

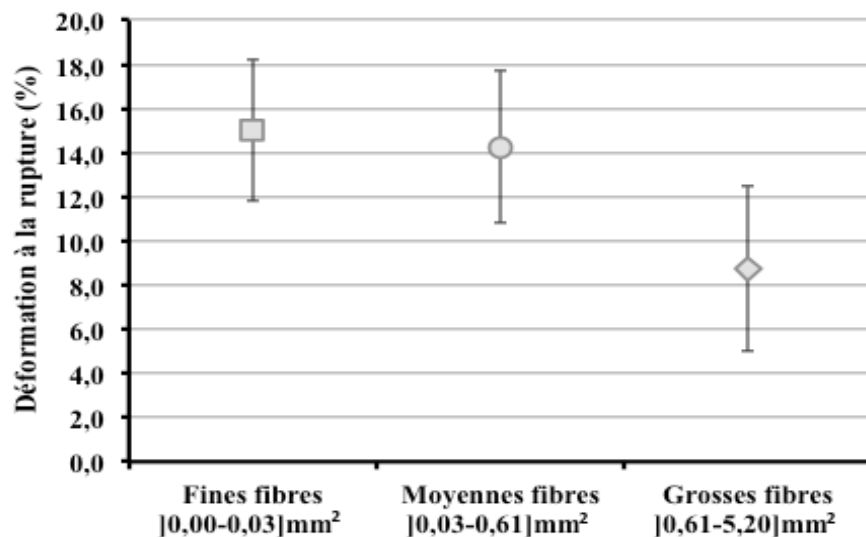


Figure 97 : Déformation à la rupture des trois catégories de fibres de gaine foliaire de cocotiers : les fines, les moyennes et les grosses

Au regard de la dispersion des résultats des Figure 95 et Figure 96, la résistance à la traction et le module d'Young des fines fibres de gaine foliaire de cocotiers sont notoirement supérieurs à ceux des grosses fibres mettant en évidence une diminution de ces propriétés lorsque l'aire transversale des fibres testées augmente. Concernant la déformation à la rupture, cette propriété semble ne pas être affectée par les dimensions de la section transversale des fibres (Figure 97). Ces tendances ont aussi été observées par Tomczak et al. pour les fibres de

curaua (Tomczak *et al.*, 2007). De même, dans l'étude menée par Munawar et al., les fibres d'abaca, sisal, ananas, sanseveria, coir et kénaf se montrent moins rigides et moins résistantes quand leur diamètre (20-200 μm) augmente (Munawar *et al.*, 2006). Lamy et Baley observent quant à eux une réduction du module d'Young des fibres de lin variant de 78 GPa à 39 GPa pour des diamètres d'environ 7 μm et 35 μm respectivement (Lamy & Baley, 2000). Cette diminution du module d'élasticité en fonction du diamètre des fibres de lin et de sisal est également constatée par Thomason et al. (Thomason *et al.*, 2012). En outre, dans les travaux menés par Wang et Shao, la résistance à la traction des fibres de bambou avec un diamètre de 197 μm est de 572 MPa contre 465 MPa pour un diamètre de 584 μm (Wang & Shao, 2014).

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour interpréter cette corrélation négative entre l'épaisseur des fibres et leurs résistance, et module d'Young.

D'une part, ce phénomène pourrait s'expliquer par l'évaluation des aires transversales nécessaires au calcul des propriétés mécaniques. En effet, la détermination des caractéristiques géométriques des fibres ne prend pas en compte les pores que sont les lumens et les canaux comme observés à la Figure 85. Or, si le rapport (surface poreuse/surface pariétale) augmente avec l'aire de la section transversale des fibres, la résistance et le module d'élasticité se trouvent diminués, ces propriétés ne tenant pas compte seulement de la matière végétale mais considérant les lumens et les canaux comme étant eux aussi sollicités.

Une autre hypothèse portée sur la présence de défauts naturels au niveau des fibres pourrait être avancée pour expliquer la corrélation négative entre l'aire de leurs sections transversales et leurs propriétés mécaniques. Ces dernières exhibent des défauts naturels plus ou moins marqués à leur surface et dans le sens transversal. Dans la littérature, deux formes de défauts naturels sont recensées :

- les défauts structurels que sont les interfaces entre les cellules fibreuses, zones de contact faible mécaniquement, créant une discontinuité dans la matière pariétale plus résistante des fibres végétales constituées par un faisceau de fibres ultimes⁴⁹ (que nous appelons cellules fibreuses) (Charket & Béakou, 2004). Arsène et al. observent pour différentes fibres végétales (bagasse, banane, coco), une diminution de la résistance de la matière lignocellulosique (paroi+interface) quand la longueur de l'interface intercellulaire de la section transversale des fibres augmente (Arsène *et al.*, 2007). Ainsi, une augmentation du rapport (longueur interfaciale/surface pariétale) avec l'aire

⁴⁹ Cf. I.2 de la partie I

de la section transversale des fibres entraîne une diminution des propriétés mécaniques à la traction de ces dernières, les cellules unitaires ainsi que l'interface intercellulaire les composant étant sollicités lors de la mise en tension,

- les défauts de forme que sont les coudes, encore appelés les nœuds (Baley, 2004) observables en surface des cellules fibreuses (Figure 98). Les origines de ces défauts ne sont pas encore clairement identifiées. Ces anomalies se formeraient de manière irréversible lors de la croissance de la plante suite aux balancements des plantes par le vent et/ou des conditions environnementales extrêmes (Thygesen *et al.*, 2006). Lors des essais à la traction, la rupture intervient préférentiellement au niveau d'un défaut de forme qui génère une concentration de charge et une diminution des propriétés mécaniques des fibres (Baley, 2002). Bos et al. notent une résistance de (1834 ± 900) MPa pour des fibres dénuées de toute anomalie, alors qu'elle est apparue plus faible, égale à (1522 ± 400) MPa pour des fibres présentant des défauts sous forme de nœuds ("kink band") (Bos *et al.*, 2002). Or, plus la fibre est épaisse, plus le nombre de cellules fibreuses est important et plus la probabilité d'occurrence des défauts de forme est grande.

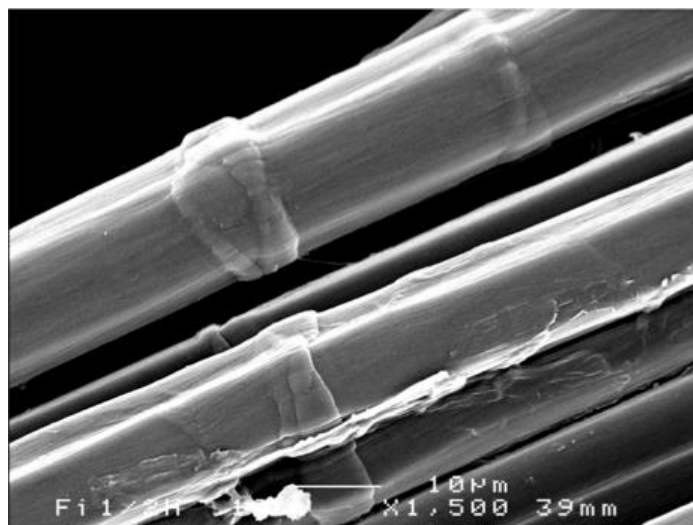


Figure 98 : Observation de nœuds présents à la surface de fibres de lin

(Baley, 2004)

Dans le Tableau 29, figurent les valeurs moyennes ainsi que les écarts-types de la résistance à la traction, du module d'élasticité et de la déformation à la rupture des fibres de gaines foliaires de cocotiers récoltées. A titre de comparaison, figurent également les propriétés mécaniques de celles relevées dans la littérature.

Tableau 29 : Comparaison des propriétés mécaniques entre les fibres de gaines foliaires de cocotiers étudiées et celles trouvées dans la littérature

| Résistance à la traction (MPa) | Module d'Young (GPa) | Déformation à la rupture (%) | Références |
|--------------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 180 ± 64 | 5,1 ± 2,1 | 12,5 ± 3,6 | Présente étude |
| 94-120 | 4,4-18,0 | 5,5-6,3 | (Reddy <i>et al.</i> , 2010) |
| 88-115 | 2,4-4,5 | 4,0-14,2 | (Satyanarayana <i>et al.</i> , 1982) |

A partir de ces résultats, il apparaît que les modules d'élasticité sont du même ordre de grandeur ($5,1 \pm 2,1$) GPa dans le cas de notre étude). Toutefois, la résistance (180 ± 64) MPa et la déformation à la rupture ($12,5 \pm 3,6$) % des fibres de gaines foliaires de cocotiers étudiées se montrent supérieures à ces mêmes propriétés obtenues par Satyanarayana et al. et Reddy et al. (Satyanarayana *et al.*, 1982; Reddy *et al.*, 2010). Cette variabilité peut s'expliquer, comme souligné précédemment, par le caractère naturel des fibres, leur maturité, leur mode de culture, le climat lors de leur croissance qui influencent fortement leurs propriétés «intrinsèques», telles que leur composition chimique (teneur en cellulose, degré de cristallinité...) et leur structure (angle microfibrillaire, forme des sections, taille des lumens...) qui conditionnent à leur tour leur comportement mécanique (Bledzki & Gassan, 1999; Mohanty *et al.*, 2000; Stamboulis *et al.*, 2001; Hughes, 2011). De même, l'évaluation des propriétés mécaniques peut être influencée par les paramètres expérimentaux relatifs aux essais tels que la vitesse de déformation, la précision de la méthode de détermination des paramètres géométriques de la section transversale des fibres ainsi que la longueur de jauge des éléments testés (Baley, 2002; Nechwatal *et al.*, 2003). La longueur utilisée dans notre étude est de 3 cm contre 5 cm pour Satyanarayana et al. et Reddy et al. (Satyanarayana *et al.*, 1982; Reddy *et al.*, 2010). Selon Bledzki et al., plus l'échantillon est long, plus la probabilité de présence de défauts (dont l'effet délétère sur la résistance à la rupture a été détaillé précédemment) est importante (Bledzki & Gassan, 1999). Par ailleurs, d'après Bos, pour des fibres composées d'un faisceau de cellules fibreuses, la résistance diminue quand la longueur de la fibre augmente (Bos, 2004a). En effet, pour des longueurs supérieures à celles des cellules fibreuses, lors d'une mise en tension, la rupture se fait au niveau de l'interface

composée de lignines et d'hémicelluloses qui lient les composants élémentaires entre eux. Or, comme vu précédemment, cette zone amorphe est faible d'un point de vue mécanique comparativement à la paroi lignocellulosique contenant la cellulose cristalline (Charket & Béakou, 2004). Ainsi pour des longueurs inférieures ou similaires à celles des cellules fibreuses, la fissure se propage à travers la paroi végétale plus résistante.

Tableau 30 : Synthèse bibliographique des caractéristiques mécaniques de différentes fibres végétales et de celles des gaines foliaires de cocotiers étudiées

| Fibres | Résistance à la traction (MPa) | Module d'Young (GPa) | Déformation à la rupture (%) | Références | Cité par |
|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| Gaines foliaires de cocotiers | 180 ± 64 | 5,1 ± 2,1 | 12,5 ± 3,6 | Présente étude | - |
| <i>Hildegardia populifolia</i> | 46 | 2,3 | 2,8 | (Jagadeesh <i>et al.</i> , 2008) | |
| Tamarin | 61 | 2,1 | 6,2 | (Maheswari <i>et al.</i> , 2008) | (Reddy <i>et al.</i> , 2010) |
| <i>Sterculia urens</i> | 10 | 0,6 | 2,0 | (Jayaramudu <i>et al.</i> , 2009a) | |
| <i>Polyathia ceasoides</i> | 44, 3 | 3,4 | 2,5 | (Jayaramudu <i>et al.</i> , 2009c) | |
| Piassava | 131 | 2,6 | 11,9 | (Almeida <i>et al.</i> , 2006) | - |
| Coir | 108-252 | 2,5-4,5 | 13,0-41,0 | (Tolêdo Filho <i>et al.</i> , 2000) | - |
| Lin | 345-1035 | 27,6 | 2,7-3,2 | (Sridhar & Basavarajappa, 1982) | (Bledzki & Gassan, 1999) |
| Chanvre | 700 | 32,0 | 2,0 | (Garcia-Jaldon <i>et al.</i> , 1998) | - |

Comparativement aux autres fibres végétales listées dans le Tableau 30, les fibres de gaines foliaires de cocotiers présentent des performances mécaniques supérieures à celles des fibres de *Hildegardia populifolia*, Tamarin, *Sterculia urens*, *Polyathia ceasoides*, et du même ordre de grandeur que le coir. En revanche, elles se différencient des fibres de lin et de chanvre par une résistance et une rigidité moindres et une ductilité plus élevée. Cette différence serait attribuée à une teneur en cellulose plus élevée pour le lin et le chanvre et un angle microfibrillaire plus faible pour ces dernières :

- le lin et le chanvre contiennent 76 % et 68 % de cellulose respectivement (Tableau 27) contre 39 % pour les fibres de gaines foliaires de cocotiers (Tableau 28)
- l'angle formé par les microfibrilles de cellulose et l'axe des fibres est aux alentours de 10 ° pour le lin (Bourmaud *et al.*, 2013) et le chanvre (Placet *et al.*, 2011), et de 30 ° pour les gaines foliaires de cocotiers (Satyanarayana *et al.*, 1982)

En effet, comme souligné dans la bibliographie, la littérature fait état d'un comportement mécanique résistance-rigidité des fibres d'autant meilleur que le taux de cellulose est élevé et l'angle microfibrillaire faible⁵⁰ (Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; Kalia *et al.*, 2011; Thomas *et al.*, 2011).

Les courbes contrainte-déformation à la traction typiques des fibres de chanvre, de lin et de gaines foliaires de cocotiers sont présentées à la Figure 99. Le comportement élastique, fragile et rigide des fibres de lin et de chanvre est mis en exergue par l'évolution quasi-linéaire de la courbe jusqu'à la rupture (Müssig, 2010; Shahzad, 2013; Hendrickx *et al.*, 2016). Toutefois, pour les fibres de gaine foliaire de cocotiers, la région non-linéaire débutant aux alentours de 60 MPa faisant suite à une courte zone linéaire à partir de laquelle est déterminée le module d'élasticité est caractéristique du comportement plastique, ductile et tenace de ces fibres, faisant d'elles des renforts potentiellement intéressants pour l'amélioration des propriétés à l'impact de composites comparativement aux fibres de lin et de chanvre (Defoirdt *et al.*, 2010).

⁵⁰ Cf. I.2 de la partie I

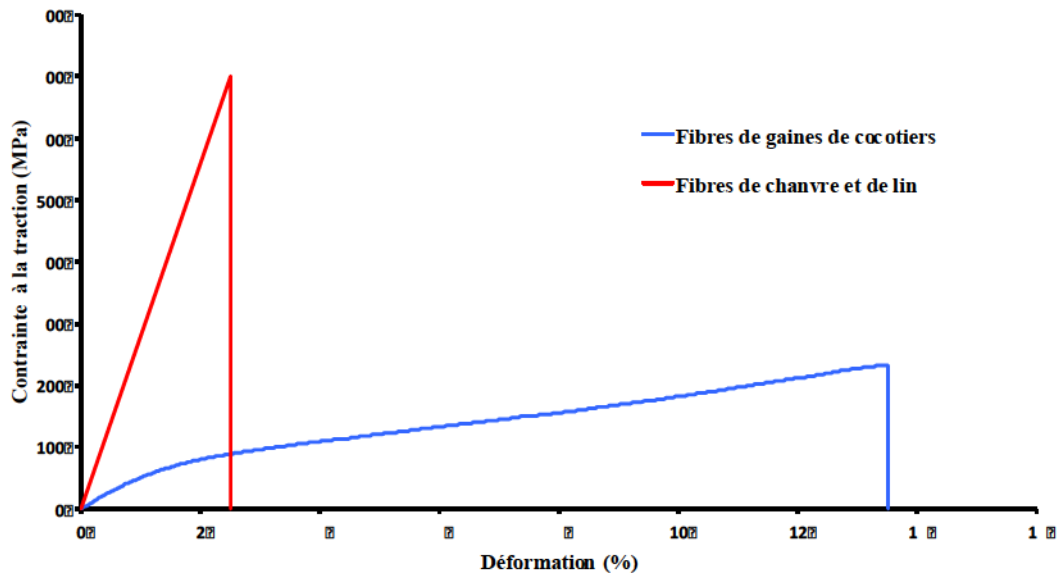


Figure 99 : Courbes contrainte-déformation à la traction caractéristiques des fibres de chanvre, de lin et de gaines foliaires de cocotiers

I.4.2 - Textiles

Les propriétés mécaniques à la traction (résistance, module d'Young, déformation, énergie spécifique) des gaines foliaires de cocotiers sous forme textile ont été déterminées dans le sens préférentiel des fibres le constituant à savoir celles des couches I et III d'une part, comprenant des fines et moyennes fibres et celles de la couche II d'autre part, constituée de fines, moyennes et grosses fibres⁵¹ (Figure 100). Les résultats des essais de traction sont présentés sur la Figure 101 ci-après.

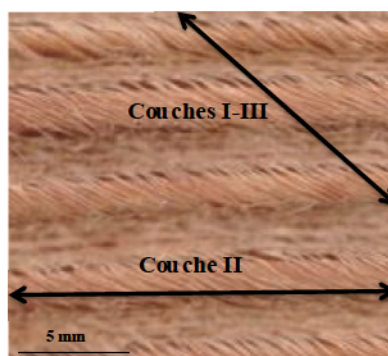


Figure 100 : Sens de découpe des éprouvettes des gaines foliaires

⁵¹ Cf. I.1.1 de la partie III

Au vu des écarts-types associés aux résultats des tests à la traction, la direction de sollicitation dans le sens préférentiel des fibres n'influe pas significativement sur la résistance à la traction (Figure 101-a), le module d'Young (Figure 101-b), la déformation à la rupture (Figure 101-c) et l'énergie spécifique (Figure 101-d) des gaines foliaires de cocotiers sous forme textile.

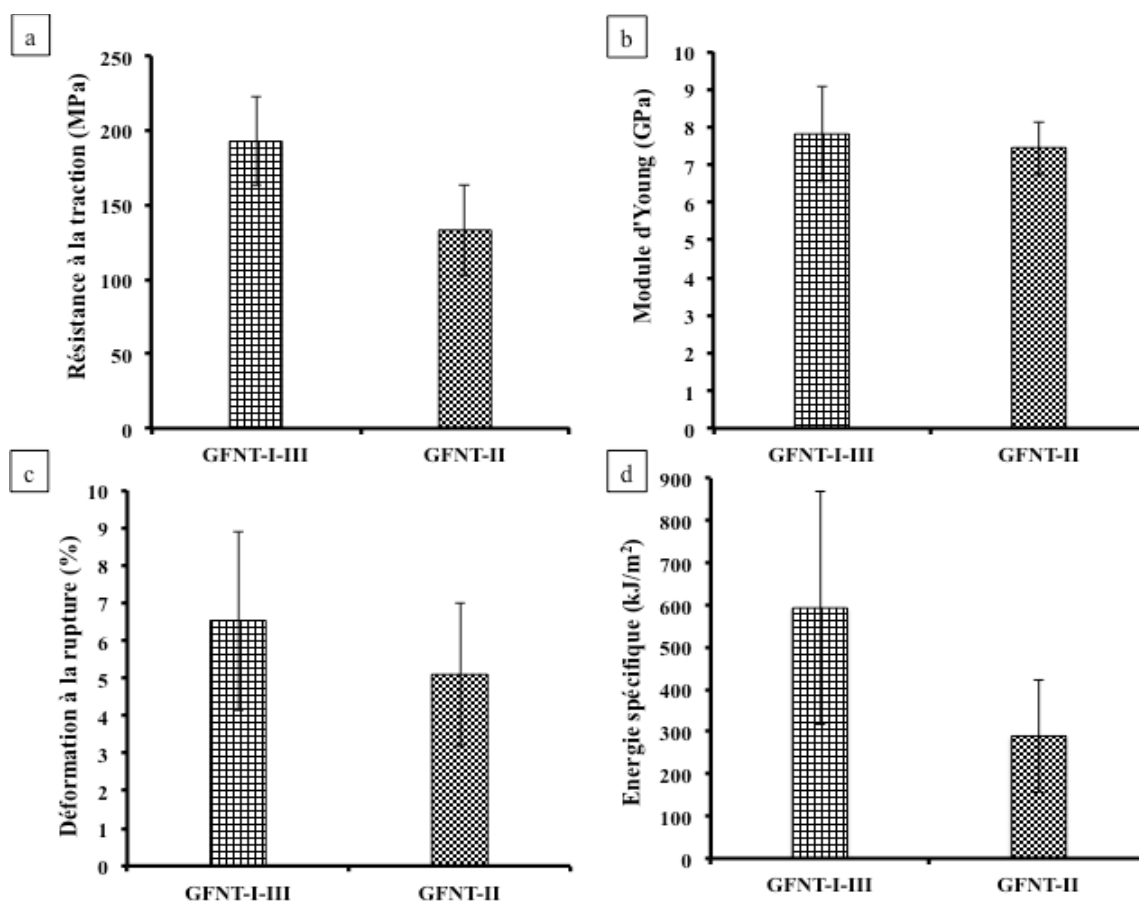


Figure 101 : Résistance à la traction (a), Module d'Young (b), Déformation à la rupture (c), Energie spécifique (d) des gaines foliaires de cocotiers sous forme textile sollicitées en traction dans la direction des fibres des couches I et III (GFNT-I-III) et de celles de la couche II (GFNT-II)

Afin de comparer les propriétés mécaniques à la traction des gaines foliaires de cocotiers avec les données de la littérature pour des fibres végétales naturellement sous forme textile, les résistances à la traction, les modules d'Young et les déformations à la rupture correspondants dans la bibliographie, évalués dans l'axe des fibres ont été synthétisés dans le

Tableau 31. Les énergies spécifiques n'y figurent pas, cette propriété n'ayant pas été déterminée dans la littérature pour les échantillons respectifs.

Tableau 31 : Synthèse bibliographique des propriétés mécaniques de textiles naturels et des gaines foliaires de cocotiers étudiées

| Textiles naturels | Résistance à la traction (MPa) | Module d'Young (GPa) | Déformation à la rupture (%) | Références | Cité par |
|---|--------------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| GFNT-I-III | 193 [] 0 | 7,8 [] ,2 | 6,5 [] ,4 | Présente | - |
| GFNT-II | 133 [] 0 | 7,4 [] ,7 | 5,1 [] ,9 | étude | - |
| Ubuçu (<i>Manicaria saccifera</i>) | 18 [] | 0,6 [] | 5,9 [] | (Monteiro <i>et al.</i> , 2015) | - |
| Ashok (<i>Polyalthia cerasoides</i>) | 44 | 3,5 | 2,5 | (Jayaramudu <i>et al.</i> , 2009c) | - |
| Daalibuda (<i>Hildegardia populifolia</i>) | 76 | 3,1 | 2,5 | (Rajulu <i>et al.</i> , 2002) | (Jayaramudu <i>et al.</i> , 2009c) |
| Karaya (<i>Sterculia urens</i>) | 10 | 0,6 | 2,0 | (Jayaramudu <i>et al.</i> , 2009b) | - |
| Dhaman (<i>Grewia tilifolia</i>) | 65 | 4,5 | 1,6 | (Jayaramudu <i>et al.</i> , 2010) | - |
| Cerisier indien (<i>Cordia dichotoma</i>) | 17 [] | 2,2 [] | 1,4 [] | (Jayaramudu <i>et al.</i> , 2011) | - |

Au regard des performances mécaniques recensées dans le Tableau 31, les gaines foliaires de cocotiers se révèlent être des renforts végétaux naturellement sous forme textile de choix en matière de résistance, de rigidité et de ductilité, quelle que soit la direction de sollicitation dans le sens préférentiel des fibres.

La dispersion des propriétés mécaniques de GFNT-II et GFNT-I-III peut être expliquée par les phénomènes décrits précédemment pour interpréter la variabilité des

caractéristiques mécaniques des fibres unitaires (surface luménique, présence et proportions de défauts structurels, de défauts de forme)⁵², ces derniers se répercutant à l'échelle des textiles. A ces phénomènes, s'ajoutent les irrégularités du maillage exposées au I.1.2 de la partie III (bifurcations aléatoires de fibres, variation de l'aire transversale d'une même fibre).

Les courbes contrainte-déformation à la traction de GFNT-II et GFNT-I-III figurant ci-après (Figure 102) présentent une allure similaire à celle observée pour les fibres individuelles (Figure 99) caractérisée par une zone linéaire suivie d'une région non linéaire quant à elle plus courte. Néanmoins, contrairement aux fibres unitaires se cassant brutalement, la rupture des gaines sous forme textile se fait par palier traduisant une rupture progressive des fibres.

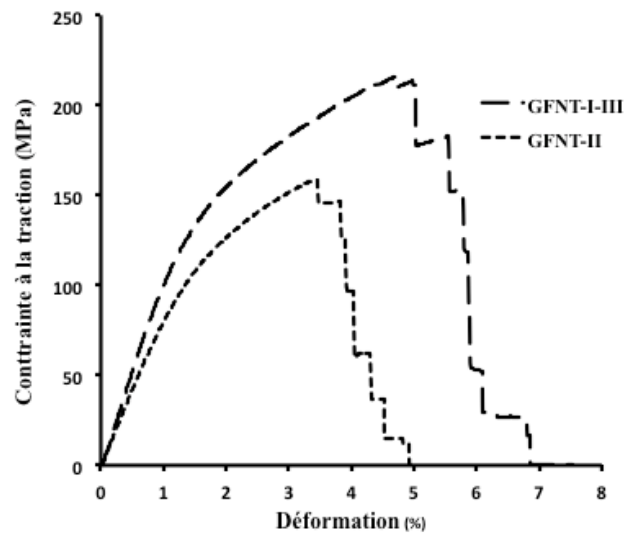


Figure 102 : Comportement mécanique à la traction des gaines foliaires de cocotiers sous forme textile sollicitées dans la direction des fibres des couches I et III (GFNT-I-III) et de celles de la couche II (GFNT-II)

Les propriétés mécaniques à la traction des gaines foliaires de cocotiers théoriques estimées à partir des caractéristiques mécaniques expérimentales des fibres unitaires et de leurs densités linéiques sont résumées dans le Tableau 32 pour les deux directions testées dans le sens préférentiel des fibres.

Pour la résistance et le module d'Young théoriques de GFNT-II et GFNT-I-III, les calculs sont développés au I.5.2.2 de la partie II. Pour la déformation à la rupture théorique

⁵² Cf. I.4.1 de la partie III

des gaines, la moyenne des déformations à la rupture des trois catégories de fibres unitaires pour GFNT-II et la moyenne des déformations à la rupture des moyennes et fines fibres pour GFNT-I-III ont été prises comme estimation, les résultats exposés précédemment ne mettant en évidence aucune différence significative entre les déformations à la rupture des grosses, moyennes et fines fibres.

Tableau 32 : Synthèse des propriétés mécaniques théoriques et expérimentales à la traction des gaines foliaires de cocotiers

| | GFNT-I-III | | GFNT-II | |
|---------------------------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| | Valeur expérimentale | Valeur théorique | Valeur expérimentale | Valeur théorique |
| Résistance à la traction (MPa) | 193 ± 30 | 179 ± 44 | 133 ± 30 | 131 ± 25 |
| Module d'Young (GPa) | 7,8 ± 1,2 | 5,2 ± 1,4 | 7,4 ± 0,7 | 4,2 ± 1,2 |
| Déformation à la rupture (%) | 6,5 ± 2,4 | 14,4 ± 3,5 | 5,1 ± 1,9 | 12,5 ± 3,6 |

Pour GFNT-I-III et GFNT-II, en considérant les écarts-types, il apparaît que :

- les résistances théoriques à la traction sont similaires aux résistances expérimentales,
- les modules théoriques d'élasticité sont significativement inférieurs aux modules expérimentaux,
- les déformations à la rupture théoriques sont significativement supérieures aux déformations expérimentales.

Afin d'expliquer les différences observées entre les valeurs théoriques et expérimentales des modules d'Young et déformations à la rupture des gaines, l'hypothèse portant sur l'architecture sophistiquée du textile qui nécessite l'utilisation de modèles plus complexes, tenant compte du mode d'enchevêtrement des fibres et de

l'évolution du comportement de chacune d'elles tout au long du test de traction, peut être avancée.

D'autre part, la supériorité des modules d'Young expérimentaux comparativement aux modules théoriques pourrait se justifier par le comportement viscoélastique des fibres végétales observé lors de leur mise sous tension, ces dernières étant composées d'éléments amorphes et cristallins⁵³ (Mukherjee & Satyanarayana, 1984). Lorsque la vitesse de déplacement de la traverse est augmentée, la fibre se comporte comme un matériau élastique, la plupart de la charge étant partagée principalement entre les composés cristallins, en l'occurrence la cellulose pour les fibres végétales. Ce phénomène augmente le module d'élasticité des fibres quand la vitesse du test est plus élevée (Mukherjee & Satyanarayana, 1984). Ainsi, les modules d'Young des gaines sous forme textile GFNT-I-III et GFNT-II définis expérimentalement à une vitesse de 10mm/min se trouveraient plus élevés que les modules théoriques déterminés à partir des propriétés des fibres unitaires, ces dernières ayant été testées à une vitesse plus faible de l'ordre de 1mm/min.

I.5 - Conclusion

Dans ce chapitre, une étude préliminaire sur les gaines foliaires de cocotiers brutes a été menée. Ce matériau se présente naturellement sous la forme d'un textile bidirectionnel composé de trois couches de fibres unidirectionnelles d'épaisseurs variables pouvant atteindre jusqu'à 1,8 mm d'épaisseur. Chacune des faces du pli intermédiaire comprenant les plus grosses fibres est rattachée à une strate de fibres orientées en moyenne à 146 ° avec celles de la couche médiane : la strate la plus externe forme avec la couche intermédiaire un tissage biaxial ; la strate la plus interne quant à elle, est retenue à cette dernière via des coutures. Chacune des fibres de forme ellipsoïdale est en fait constituée d'un canal et d'un faisceau de cellules fibreuses reliées entre elles par la lamelle mitoyenne jouant le rôle d'interface. La structure de ces dernières est typique de celle des cellules végétales : elles sont constituées d'une cavité centrale, le lumen, entouré d'une paroi cellulaire lignocellulosique dont la couche la plus interne est constituée essentiellement de lignines comparativement au reste de la paroi composée principalement de cellulose.

L'étude de la validité de l'application sur images visant la reconstruction du maillage ainsi que l'extraction automatique de l'épaisseur et de l'orientation avec l'horizontale des

⁵³ Cf. I.2 et I.3 de la partie I

fibres de gaines de cocotiers à partir de clichés pris à la loupe binoculaire a mis en exergue la fiabilité de ce modèle pour les portions de gaines avec un maillage « ouvert », caractérisé par des vides entre les fibres. Pour un maillage dense défini par une distribution serrée des fibres, le modèle n'arrive pas à différencier les fibres amassées les unes des autres malgré une recherche d'amélioration de la segmentation qui n'a pas été fructueuse étant donné la qualité des clichés initiaux sur lesquels nous avons travaillé. En effet, pour ces clichés, les couleurs des pixels représentant d'une part les bords des fibres et d'autre part leur centre ne présentent pas de différences suffisamment distinctes ne permettant pas ainsi au modèle de les distinguer quand elles sont juxtaposées. En l'état, dans ce cas de figure, l'opérateur reprend le pas.

La cellulose constitue le composé majoritaire des fibres de gaines de cocotiers. Leurs teneurs en lignines et en hémicelluloses sont supérieures à celles des fibres végétales communément utilisées comme renfort de composites. Toutefois, comparativement à ces dernières, les fibres de gaines foliaires de cocotiers se montrent moins hygroscopiques et plus légères. Il en est de même pour le verre dont la masse volumique spécifique est plus élevée que celle de notre matériau d'étude.

Concernant les propriétés mécaniques, les fibres unitaires de gaines foliaires de cocotiers présentent un comportement plastique, ductile et tenace caractéristique des fibres issues de palmiers mais dissemblable du comportement élastique des fibres libériennes plus résistantes, plus rigides mais plus fragiles. Les textiles quant à eux font preuve de caractéristiques mécaniques à la traction compétitives face aux renforts végétaux naturellement sous forme textile, et ce pour les deux directions testées, choisies de façon à ce qu'elles soient les mêmes que celles des axes préférentiels des fibres constituant les gaines. Pour chaque direction testée, l'approche simplifiée adoptée, assimilant la gaine foliaire de cocotiers à un matériau homogène caractérisé par une architecture unidirectionnelle de fibres orientées dans le sens de traction appliquée, a permis néanmoins d'évaluer la résistance des gaines avec une bonne précision. Pour les autres propriétés (module d'Young, déformation à la rupture), la différence observée entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales pourrait s'expliquer par l'architecture complexe de leur maillage.

La variabilité des propriétés chimiques, physiques et mécaniques observée pour les gaines foliaires de cocotiers étudiées s'explique par le caractère naturel des fibres mais aussi par les différentes conditions pédo-climatiques dans lesquelles elles se sont développées.

II - IMPACT DES TRAITEMENTS CHIMIQUE, **THERMIQUE ET ENZYMATIQUES SUR LES** **PROPRIETES DES GAINES FOLIAIRES**

Outre les avantages certains qu'offrent les gaines foliaires de cocotiers observés au chapitre I précédent de la partie III, des limitations liées à leur nature végétale constituent des inconvénients majeurs à leur utilisation comme renfort de polymères à savoir :

- leur forte teneur en lignines limitant le transfert de charge aux fibrilles de cellulose⁵⁴,
- leur caractère hydrophile à l'origine de leur manque de compatibilité avec les polymères hydrophobes et de leurs variations volumiques responsables de la diminution des propriétés mécaniques des composites⁵⁵,
- leur faible stabilité thermique limitant le choix des polymères dont la température de mise en œuvre ne doit pas excéder la température de dégradation des fibres⁵⁶.

Afin de réduire leur pouvoir de rétention d'eau, d'améliorer leur stabilité thermique et d'accroître leurs propriétés mécaniques, les gaines foliaires de cocotiers ont subi plusieurs traitements, à impacts environnemental et sanitaire modérés :

- un traitement thermique à 200 °C : la pyrolyse,
- un traitement chimique à la chaux,
- deux traitements enzymatiques : l'un faisant intervenir une enzyme hémicellulolytique, la xylanase, l'autre, une enzyme ligninolytique, la laccase.

Les effets de ces traitements sont évalués dans ce chapitre par la détermination de la composition botanique et des propriétés à la traction des gaines brutes et traitées ; complétés du suivi de leur cinétique en absorption d'eau ainsi que d'études thermogravimétriques et d'analyses de surface par IRTF-ATR, par XPS et observations au MEB.

⁵⁴ Cf. I.2 de la partie III

⁵⁵ Cf. II et III de la partie I

⁵⁶ Cf. II.2.1 de la partie I

II.1 - Analyses chimiques

L'évaluation de l'impact des différents traitements sur la composition chimique des gaines foliaires de cocotiers a été effectuée. Les résultats des analyses botaniques sont présentés sur la Figure 103 ci-dessous.

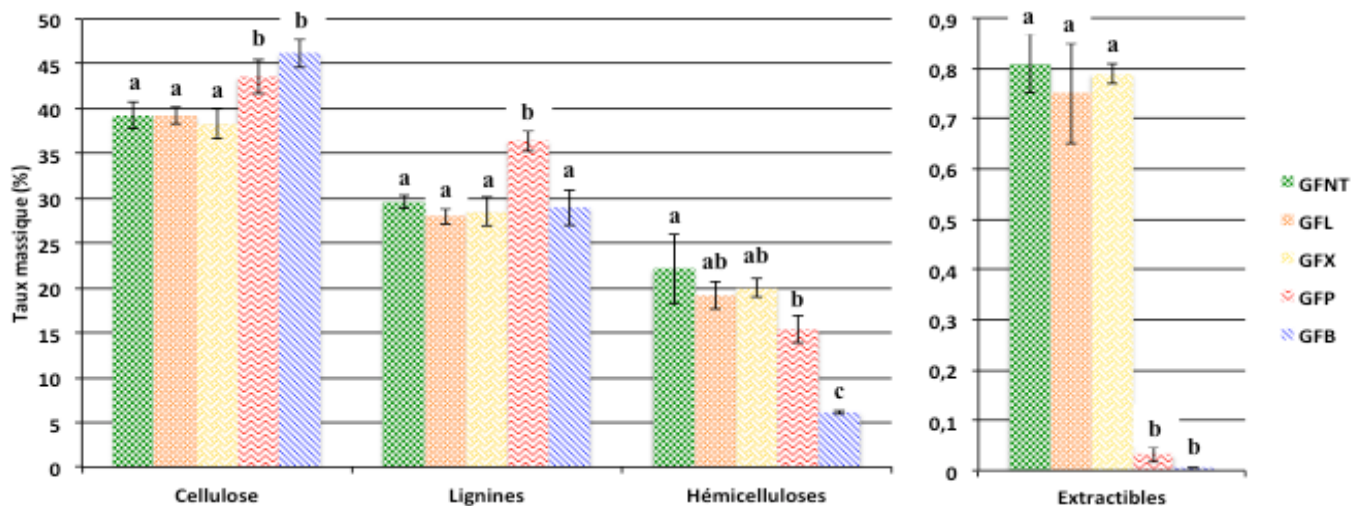


Figure 103 : Effet des traitements sur la composition chimique des gaines foliaires de cocotiers

(GFNT : gaines foliaires non traitées (brutes) ; GFL : gaines foliaires traitées à la laccase ; GFX : gaines foliaires traitées à la xylanase ; GFP : gaines foliaires pyrolysées ; GFB : gaines foliaires traitées à la chaux)

A la vue des résultats des tests statistiques (lettres minuscules en haut des barres (Figure 103)), il apparaît que les traitements à la laccase et à la xylanase ne présentent pas d'effet significatif sur la composition chimique des gaines foliaires. La pyrolyse et le traitement à la chaux quant à eux assurent l'extraction d'une grande partie des hémicelluloses et des composés extractibles des gaines brutes. Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour les textiles traités à la chaux débarrassés presque intégralement de matières cireuses, grasses et dont la proportion en hémicelluloses est approximativement quatre fois moindre que celle des gaines non traitées. En effet, selon Reddy *et al.* et Teli et Jadhav, les hémicelluloses et les extractibles présentent une nature plus sensible au milieu alcalin que les lignines et la cellulose (Reddy *et al.*, 2013; Teli & Jadhav, 2016). De plus, ces éléments amorphes pariétaux constituent les composés lignocellulosiques les moins stables thermiquement dont la décomposition commence aux alentours de 200 °C (Fisher *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2007),

température à laquelle est effectuée la pyrolyse dans cette étude. Arsène et al. associent l'élimination des extractibles à cette température à la décomposition de composés volatiles tels que le méthanol et l'acide acétique (Arsène *et al.*, 2007).

L'élimination d'une partie des hémicelluloses et des extractibles suite aux traitements alcalin et thermique s'accompagne d'une augmentation du pourcentage massique de la cellulose dans les fibres traitées.

Concernant les lignines, il est à noter une stabilisation de leur teneur pour les gaines traitées à la chaux et une augmentation de ces dernières pour les fibres pyrolysées. Selon Onésippe et al., de nouvelles lignines se forment lors de la pyrolyse à basse température de matières végétales conduisant à une augmentation du pourcentage des lignines dans les fibres traitées (Onésippe *et al.*, 2010).

II.2 - Analyses thermogravimétriques

Une analyse thermogravimétrique a également été réalisée sur les fibres de gaines foliaires de cocotiers traitées et non traitées. Généralement, cette étude thermique des matériaux lignocellulosiques est réalisée afin d'observer le processus de décomposition thermique de la structure de ces derniers et ainsi de prévoir les meilleures conditions de température de mise en œuvre de composites polymères sans dégrader les propriétés des fibres naturelles (Monteiro *et al.*, 2012a). En outre, cette analyse permet de mieux comprendre les effets des traitements sur la stabilité thermique et la composition pariétale des renforts fibreux (Ouajai & Shanks, 2009).

L'évolution du pourcentage de la masse (ATG) des fibres de gaines foliaires de cocotiers traitées et non traitées ainsi que leur dérivée (DTG) sont représentées en fonction de la température à la Figure 104. Elles permettent de confirmer la présence des principaux éléments chimiques des fibres végétales comme développé ci-après.

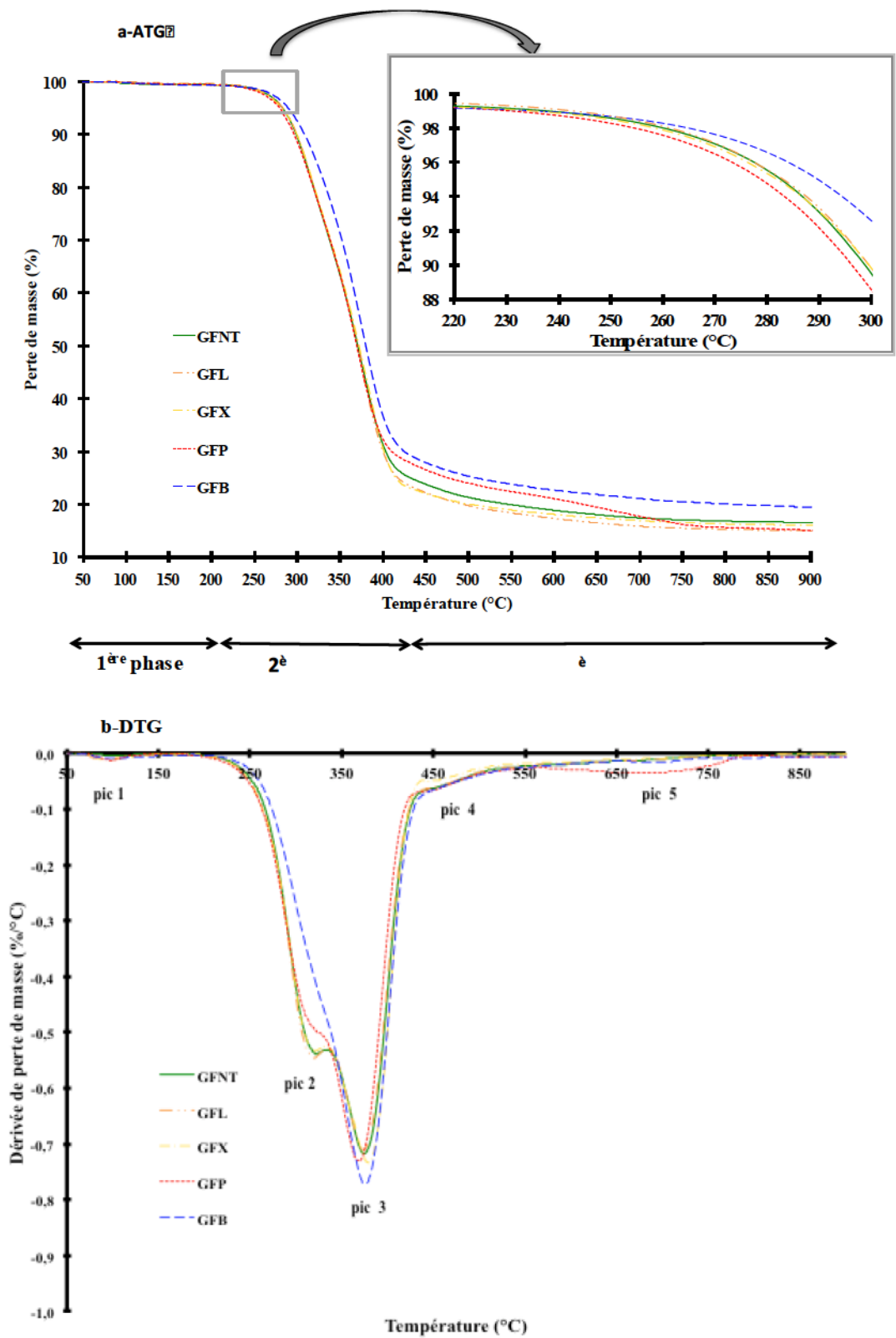


Figure 104 : Analyse thermogravimétrique (a-ATG ; b-DTG) des fibres de gaines foliaires de cocotiers avant et après traitement
 (GFNT : gaines foliaires non traitées (brutes) ; GFL : gaines foliaires traitées à la laccase ; GFX : gaines foliaires traitées à la xylanase ; GFP : gaines foliaires pyrolysées ; GFB : gaines foliaires traitées à la chaux)

Les courbes d'ATG obtenues mettent en évidence trois phases majeures de perte de masse quel que soit le traitement de la fibre indiquées sur la Figure 104-a. Les thermogrammes observés présentent une cohérence avec les analyses thermogravimétriques faites pour d'autres fibres végétales qui se caractérisent par une allure similaire de l'évolution de perte de masse en fonction de la température (Abdullah *et al.*, 2010; Monteiro *et al.*, 2012a).

La première région observée s'étend de 50 °C à 220 °C avec un maximum de perte de masse aux alentours de 100 °C représenté par le pic 1 sur les courbes de DTG (Figure 104-b) correspondant à la perte de masse de l'eau ($\approx 1\%$) contenue dans les fibres (Nguyen *et al.*, 1981; Santos *et al.*, 2010; Amar *et al.*, 2011). La teneur en eau observée ne correspond pas à l'humidité naturelle des fibres étudiées, ces dernières ayant été séchées préalablement au test thermogravimétrique. La littérature fait état d'une perte de masse d'eau de 6 % à 10 % pour les fibres végétales brutes communément utilisées comme renforts de matrices polymères (Satyanarayana *et al.*, 2009; Kabir *et al.*, 2010; Simão *et al.*, 2016). Entre 120 °C et 220 °C, l'évolution de la perte de masse est quasiment nulle mettant en évidence la stabilité thermique des constituants des fibres dans cette plage de température.

La deuxième phase comprise entre 220 °C et 430 °C se caractérise par une perte de masse remarquable de plus de 70 %. Les courbes DTG mettent en évidence deux pics illustrés par les pics 2 et 3 sur la Figure 104-b. Le pic 2 observé autour de 315 °C (Tableau 33) correspond à la décomposition des éléments les moins stables thermiquement que sont les hémicelluloses, leur décomposition s'effectuant d'après la littérature entre 250 °C et 320 °C (Fisher *et al.*, 2002; Martins & Joekes, 2003; Yang *et al.*, 2007; Randriamanantena *et al.*, 2009). Un maximum de dégradation apparaît à environ 375 °C (pic 3) (Tableau 33) qui traduit la décomposition de la cellulose se réalisant d'après plusieurs auteurs entre 300 °C et 420 °C (Martins & Joekes, 2003; Yang *et al.*, 2007; Abdullah *et al.*, 2010; Roig, 2011). La Figure 104 illustre le comportement thermogravimétrique (ATG-DTG) de la cellulose et des hémicelluloses. Selon Cheng *et al.*, la structure amorphe des hémicelluloses due à leurs nombreuses ramifications explique qu'elles se dégradent à des températures inférieures à celles de la cellulose suite à des ruptures des liaisons C-O-C et C-C (Cheng *et al.*, 2012) libérant essentiellement des composés volatiles (CO, CO₂, hydrocarbures, ...) (Yang *et al.*, 2007). Les xylanes sont les moins stables thermiquement, les polypentoses étant plus sensibles à la déshydratation et à la dégradation thermique que les polyhexoses (Cheng *et al.*, 2012). La décomposition de la cellulose, moins sensible à la chaleur de par sa structure semi-cristalline entraîne la rupture des liaisons glycosidiques pour donner des gaz (CO₂, CO, H₂,

H₂O), du charbon et des goudrons (Fateh, 2011). En considérant les écarts-types, les pertes de masse associées aux pics 2 et 3 présentées dans le Tableau 33 confirment l'impact du traitement à la chaux sur la variation de la teneur en holocelluloses des fibres de gaines foliaires de cocotiers observé lors de la détermination de leur composition chimique au II.1 de la partie III : ces dernières après traitement alcalin présentent la plus grande teneur en cellulose et la plus faible proportion en hémicelluloses mise en évidence par un épaulement peu marqué sur les courbes de DTG en amont du pic 3. De surcroît, le décalage significatif vers les basses températures du pic 3 de décomposition de la cellulose pour les fibres pyrolysées serait dû à un degré de cristallinité plus faible de la cellulose de ces dernières comparativement aux brutes et à celles traitées à la xylanase, à la laccase et à la chaux. En effet, selon Ouajai et Shanks, plus le degré de cristallinité de la cellulose est élevé, plus sa température de dégradation est importante (Ouajai & Shanks, 2005).

Tableau 33 : Caractéristiques des pics d'holocelluloses obtenus par déconvolution à l'aide du logiciel OriginPro des fibres de gaines foliaires de cocotiers non traitées et traitées

| | Hémicelluloses | | Cellulose | |
|---------------------|--------------------|--------------|--------------------|---------------|
| | Perte de masse (%) | Pic 2 (°C) | Perte de masse (%) | Pic 3 (°C) |
| Non traitées | 35a ± 7 | 316,3a ± 2,1 | 39a ± 4 | 378,7a ± 2,4 |
| Laccase | 37a ± 6 | 317,1a ± 1,9 | 38a ± 7 | 379,0a ± 2,1 |
| Xylanase | 34a ± 8 | 315,8a ± 1,5 | 44a ± 6 | 382,1a ± 1,8 |
| Pyrolyse | 32a ± 6 | 313,8a ± 2,2 | 38a ± 5 | 372,2b ± 1,9 |
| Chaux | 21a ± 4 | 314,7a ± 2,8 | 50a ± 5 | 376,6ab ± 3,1 |

La troisième phase de 430 °C à 900 °C, comprenant les pics 4 et 5 (Figure 104-b) se caractérise par la diminution de la vitesse de perte de masse. Cette région pourrait, d'après Yao et al. et Ouajai et Shanks correspondre à la décomposition des particules de charbon ou de goudron, résidus de la décomposition des composants lignocellulosiques principaux (Ouajai & Shanks, 2005; Yao *et al.*, 2008). D'autres auteurs l'attribuent à la poursuite de la dégradation des lignines se décomposant sur une large gamme de température allant de 160 °C à 900 °C (Yang *et al.*, 2007). Le large pic 5 visible entre 575 °C et 765 °C plus marqué pour les fibres pyrolysées dont la perte de masse moyenne pour cette plage de température de 7 % est la plus importante peut s'expliquer par leur teneur plus élevée en lignines comme

observé au II.1 de la partie III. La complexité de leur structure chimique issue de leur architecture en un réseau tridimensionnel de macromolécules aromatiques et aliphatiques⁵⁷ explique la dégradation lente des lignines (< 0.14 wt.%/°C) sur une large plage de température (Yang *et al.*, 2007; Monteiro *et al.*, 2012b). Leur décomposition produit de nombreux composés de faible masse moléculaire tels que des gaz, de l'eau, du méthanol, des phénols par rupture des liaisons éther et carbone-carbone (Cheng *et al.*, 2012).

D'après le grossissement de la Figure 104-a entre 220 °C et 300 °C, les gaines foliaires brutes, traitées à la xylanase, à la laccase, pyrolysées et traitées à la chaux commencent à se dégrader à des températures respectives de (252,2a ± 2,6) °C, (248,7a ± 3,6) °C, (253,7a ± 2,9) °C, (236,4b ± 1,8) °C, (270,3c ± 3,2) °C. En considérant les résultats des tests statistiques désignés par des lettres minuscules, les gaines traitées avec les enzymes commencent à se dégrader à des températures similaires à celle des gaines non traitées. En revanche, le traitement à la chaux augmente notablement la température de début de dégradation des fibres comparativement aux brutes et améliore ainsi la stabilité thermique des fibres. Des résultats similaires ont été observés par Sedan et Mayandi *et al.* pour des fibres de chanvre et de la liane *Cissus Quadrangularis* respectivement (Sedan, 2007; Mayandi *et al.*, 2016). Les gaines pyrolysées quant à elles perdent significativement de leur stabilité thermique. Ces observations peuvent être corrélées à la composition botanique des fibres en considérant qu'une grande partie des hémicelluloses a été extraite par la chaux alors que la pyrolyse a généré la formation de nouvelles lignines. Les hémicelluloses et une partie des lignines comme soulignées précédemment, présentent une stabilité thermique moindre que la cellulose. Dès lors, les gaines traitées à la chaux comparativement aux fibres brutes, traitées à la xylanase, à la laccase et pyrolysées présentent la plus haute température de mise en œuvre de composites à base de polymère ne devant pas excéder (270,3 ± 3,2) °C. En effet, lors de l'élaboration de composites renforcés par des fibres naturelles, la stabilité thermique des fibres doit être assurée afin de conserver les propriétés des renforts fibreux. De plus, selon Saheb et Jog, la libération de composés volatiles lors de la dégradation thermique des constituants lignocellulosiques entraînerait la production de composites polymères plus poreux dont les performances mécaniques seraient dès lors diminuées (Saheb & Jog, 1999).

⁵⁷ Cf. I.3.3 de la partie I

II.3 - Analyses des groupements de surface

Une étude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) a été réalisée afin de déterminer l'influence des différents traitements sur la composition chimique de surface des gaines foliaires de cocotiers. Les principaux pics d'absorbance sont illustrés sur la Figure 105. Les spectres résultants présentent des bandes d'absorption caractéristiques des composés lignocellulosiques des fibres végétales constituées principalement d'alcènes, de groupes ester, alcool, cétone et aromatiques (Morán *et al.*, 2008; De Rosa *et al.*, 2010). Le Tableau 34 répertorie les principaux pics observés pour les gaines brutes et traitées ainsi que leur attribution aux différents modes de vibrations.

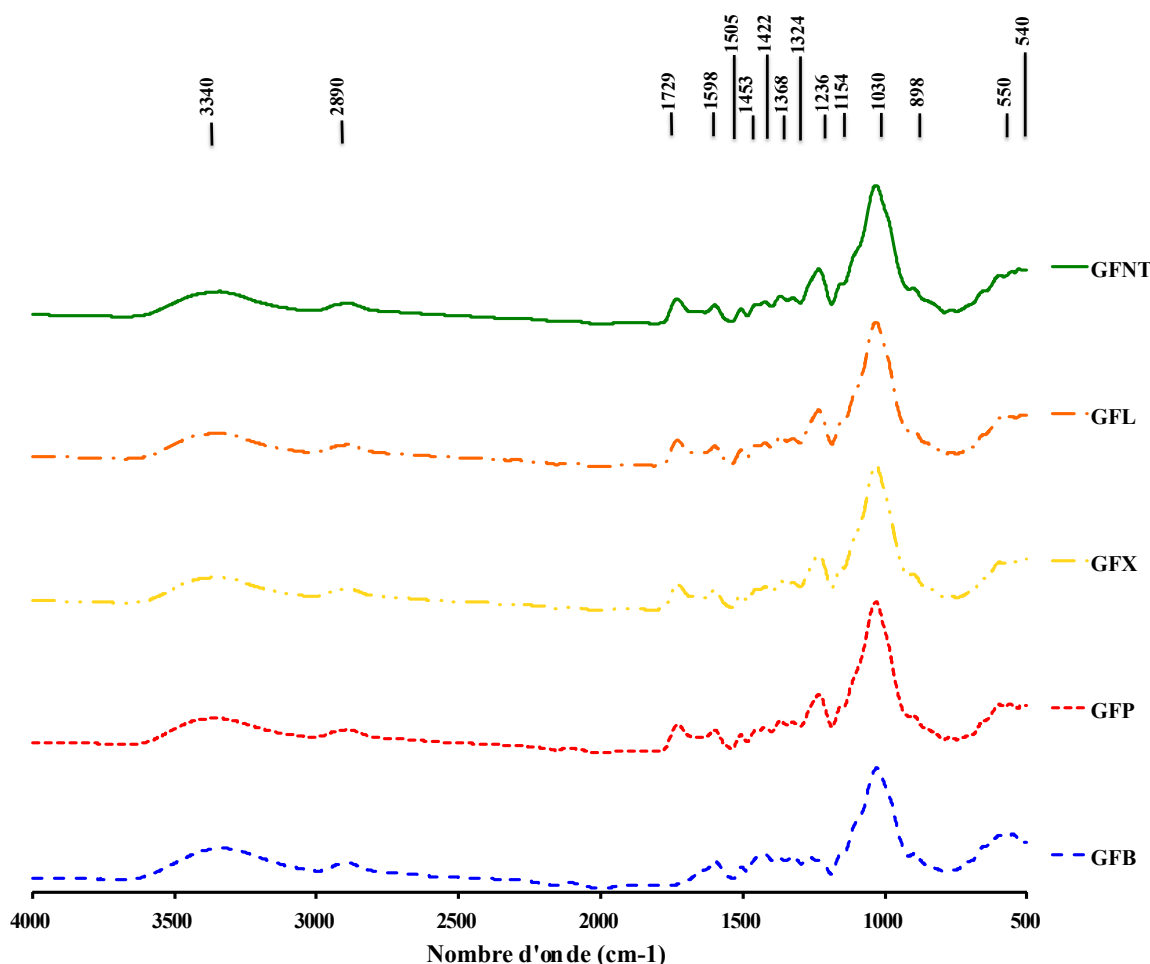


Figure 105 : Spectres infrarouge des fibres de gaines foliaires de cocotiers non traitées et traitées

(GFNT : gaines foliaires non traitées (brutes) ; GFL : gaines foliaires traitées à la laccase ; GFX : gaines foliaires traitées à la xylanase ; GFP : gaines foliaires pyrolysées ; GFB : gaines foliaires traitées à la chaux)

Tableau 34 : Attributions des bandes d'absorption observées sur les spectres IRTF des fibres de gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées

| Nombre d'onde des pics (cm ⁻¹) | Groupe Fonctionnel | Type de vibration | Source | Références |
|--|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---|
| ≈3340 | OH | Elongation | Cellulose, Hémicelluloses, Lignines | (Kuo <i>et al.</i> , 1988; Bilba <i>et al.</i> , 2007; Morán <i>et al.</i> , 2008) |
| ≈2890 | CH ₂ | Elongation symétrique | Cellulose, Hémicelluloses, Lignines | (Bilba <i>et al.</i> , 2007; Morán <i>et al.</i> , 2008; Sgriccia <i>et al.</i> , 2008) |
| ≈1729 | C=O | Elongation | Hémicelluloses | (Herrera-Franco & Valadez-González, 2005; Ouajai & Shanks, 2005) |
| ≈1598 | OH | - | Eau adsorbée par la cellulose | (Morán <i>et al.</i> , 2008; De Rosa <i>et al.</i> , 2010) |
| ≈1505 | C=C | Elongation symétrique | Lignines | (Fiore <i>et al.</i> , 2011; Fan <i>et al.</i> , 2012) |
| ≈1453 | CH ₃ | Déformation asymétrique | Lignines | (Kuo <i>et al.</i> , 1988; Parida <i>et al.</i> , 2014) |
| | CH ₂ | Elongation | Hémicelluloses | |
| ≈1422 | CH ₂ | Déformation symétrique | Cellulose | (Sgriccia <i>et al.</i> , 2008; De Rosa <i>et al.</i> , 2010) |
| ≈1368 | C-O CH | Déformation | Cellulose, Hémicelluloses | (Kuo <i>et al.</i> , 1988; De Rosa <i>et al.</i> , 2010; Fiore <i>et al.</i> , 2011) |
| ≈1324 | | | | |
| ≈1236 | C-O | Elongation | Hémicelluloses | (Mwaikambo & Ansell, 2002; De Rosa <i>et al.</i> , 2010) |
| ≈1154 | C-O-C | Déformation anti-symétrique | Cellulose | (Kuo <i>et al.</i> , 1988; De Rosa <i>et al.</i> , 2010; Fan <i>et al.</i> , 2012) |
| ≈1030 | C-O | Elongation | Cellulose | (Liu <i>et al.</i> , 2009; Fiore <i>et al.</i> , 2011) |
| ≈898 | Liaisons β-glucosidiques | Elongation | Cellulose, Hémicelluloses | (De Rosa <i>et al.</i> , 2010; Obi Reddy <i>et al.</i> , 2013) |
| ≈570 | C-C | Elongation | Cellulose, Hémicelluloses, Lignines | (Bilba & Ouensanga, 1996) |
| ≈540 | | | | |

Les spectres résultant de l'analyse infrarouge des fibres traitées à la xylanase, à la laccase et pyrolysées présentent les mêmes bandes d'absorption dont l'intensité est similaire à celle du spectre des gaines brutes. Ainsi cette méthode ne permet pas de détecter une modification chimique de surface éventuelle des fibres après les traitements enzymatiques et après la pyrolyse.

Toutefois, pour les gaines foliaires de cocotiers traitées à la chaux, il est observé une disparition de la bande d'absorption à 1729 cm^{-1} correspondant à l'élongation C=O des groupes ester des hémicelluloses. De même, le pic à 1236 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison C-O des groupes acétyles des hémicelluloses a disparu. Ces résultats mettent en exergue une élimination des hémicelluloses à la surface des fibres de gaines foliaires de cocotiers après le traitement à la chaux. Cette observation conforte celles présentées aux II.1 et II.2 de la partie III pour le traitement alcalin, les traitements agissant préalablement à la surface des fibres. Les lignines quant à elles, ne semblent pas être dégradées par $\text{Ca}(\text{OH})_2$, l'intensité de la bande à 1505 cm^{-1} étant similaire à celle enregistrée avant traitement. Des résultats analogues sont observés par Sedan, Govin et Mayandi et al. sur des fibres de chanvre, de peuplier et de la liane *Cissus Quadrangularis* respectivement après traitement à la chaux (Govin, 2004; Sedan, 2007; Mayandi *et al.*, 2016).

II.4 - Absorption d'eau

En raison de la nature hydrophile des fibres végétales (John & Anandjiwala, 2008) (Célineo *et al.*, 2014), leur utilisation comme renfort de polymères nécessite de connaître l'impact des traitements sur leur comportement vis à vis de l'eau. En effet, la sensibilité à l'eau des fibres végétales limite les propriétés mécaniques des composites en raison de :

- la dégradation de l'interface fibres/matrice engendrée par les variations volumiques des fibres (Tajvidi & Takemura, 2011; Masoodi & Pillai, 2012),
- la formation de champignons et de la réduction de la cohésion entre les microfibrilles (Stamboulis *et al.*, 2001; Baley *et al.*, 2005).

Le coefficient d'absorption d'eau des gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées a été évalué en fonction du temps d'immersion dans l'eau jusqu'à stabilisation de la masse. Les résultats sont présentés sur la Figure 106 ci-après.

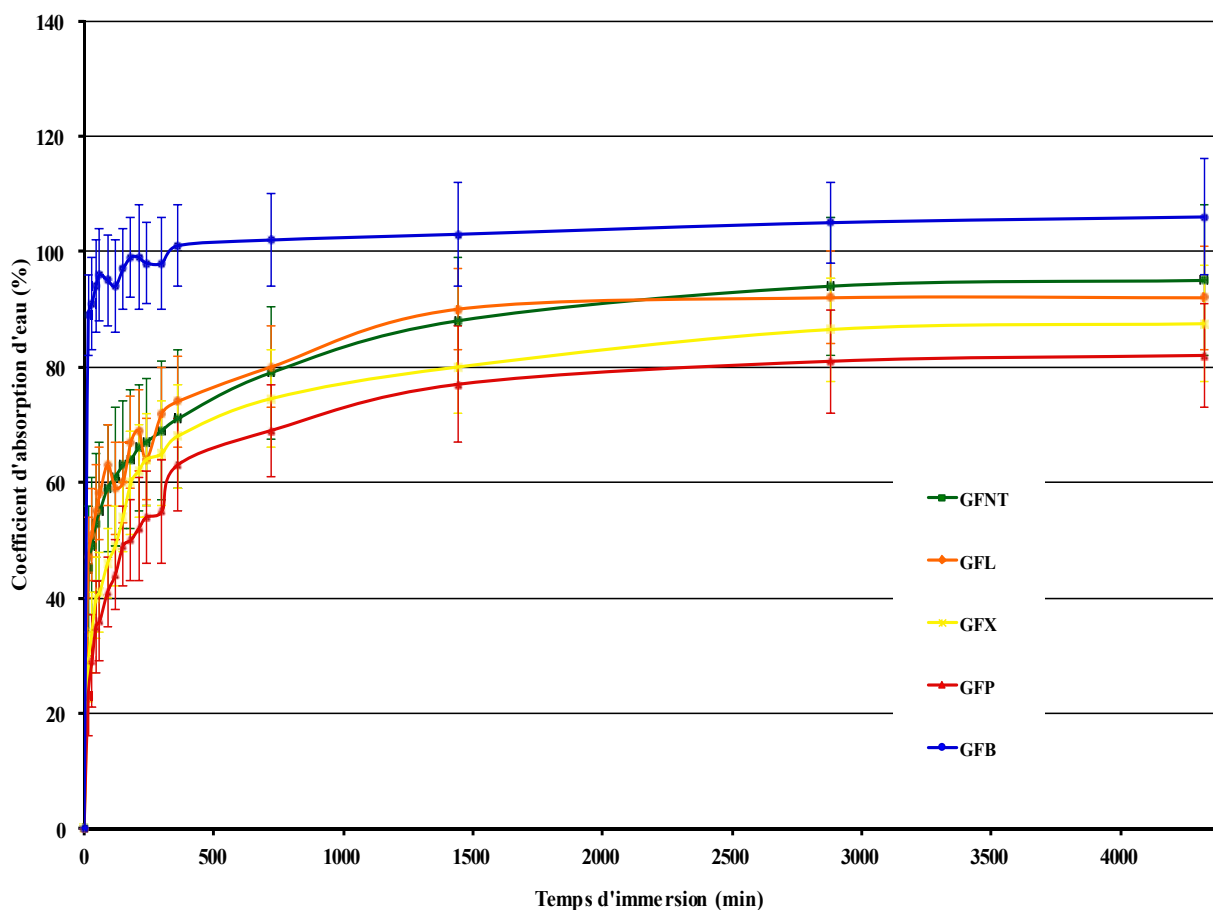


Figure 106 : Cinétique d'absorption d'eau des gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées

(GFNT : gaines foliaires non traitées (brutes) ; GFL : gaines foliaires traitées à la laccase ; GFX : gaines foliaires traitées à la xylanase ; GFP : gaines foliaires pyrolysées ; GFB : gaines foliaires traitées à la chaux)

L'allure des courbes de la cinétique d'absorption d'eau des gaines foliaires avant et après traitement est similaire à celle des courbes de la cinétique d'absorption d'eau d'autres fibres naturelles telles que le coir, le chanvre (Ho Thi, 2008), le lin (Stamboulis *et al.*, 2001), le yucca (Magniont, 2010), le rafle du palmier à huile (Sreekala & Thomas, 2003), le luffa (Jawaid *et al.*, 2016b), l'areca (Sampathkumar *et al.*, 2012). Elles peuvent être décrites en deux phases. La première relativement linéaire correspond à une augmentation rapide de la teneur en eau des fibres. Lors de la seconde phase au cours de laquelle la courbe devient asymptotique, l'état de saturation en eau des fibres est atteint. A ce moment, leur gonflement dû à leur nature viscoélastique (Hill & Xie, 2011) et la relaxation moléculaire illustrée à la Figure 107 sont maximaux. Des liaisons hydrogène en surface sont brisées par les molécules d'eau ; de nouvelles liaisons sont formées entre les molécules d'eau et les

groupes hydroxyle des fibres (principalement les holocelluloses) générant un gonflement de ces dernières (Pejic *et al.*, 2008).

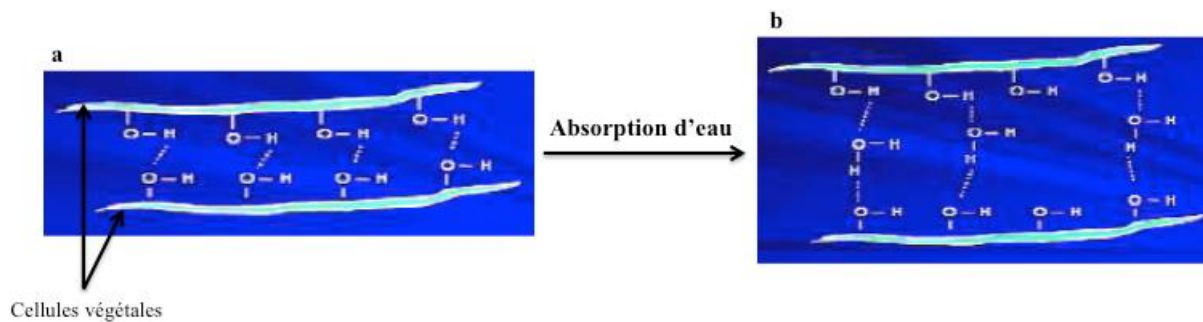


Figure 107 : Processus de relaxation moléculaire des fibres végétales

(a-Phase sèche ; b-Phase humide)

(adapté de (Fadel, 2014))

D'après le Tableau 35 les fibres naturelles sont capables d'absorber une masse d'eau supérieure à leur masse propre. De surcroît, les gaines foliaires brutes présentent un coefficient d'absorption d'eau à saturation inférieur à celui de la plupart des autres fibres végétales communément utilisées comme renforts de polymères. Toutefois, leur caractère hydrophile semble comparable à celui de fibres issues de plante de la même famille (Palmier dattier) ou provenant d'autres parties du cocotier *Cocos nucifera* telles que la noix de coco (coir), leur teneur en eau maximale étant similaire.

En considérant la dispersion des valeurs expérimentales, le suivi de la cinétique d'absorption d'eau des gaines foliaires de cocotiers met en exergue lors de la première phase, une absorption d'eau des textiles traités à la chaux significativement plus rapide que celle des gaines brutes, traitées à la xylanase, à la laccase et pyrolysées : au cours de la première heure d'immersion, celles traitées à la chaux absorbent en moyenne deux fois plus d'eau que les gaines brutes, traitées avec les enzymes et pyrolysées. Selon Li *et al.* et Sreekala et Thomas, la surface des fibres devenue plus poreuse après le traitement à la chaux serait responsable de l'absorption d'eau plus rapide lors de la première phase linéaire par capillarité (Li *et al.*, 2000; Sreekala & Thomas, 2003).

Tableau 35 : Synthèse bibliographique du coefficient d'absorption d'eau à saturation de différentes fibres végétales brutes

| Fibres | Coefficient d'absorption d'eau à saturation (%) | Références |
|--------------------------------------|--|-------------------------------------|
| Gaines foliaires de cocotiers | 95 ± 13 | Présente étude |
| Sisal | 200 | (Ramakrishna & Sundararajan, 2005) |
| | 230 | (Tolêdo Filho <i>et al.</i> , 2005) |
| | 175 | (Agopyan <i>et al.</i> , 2005) |
| Coir | 100 | (Tolêdo Filho <i>et al.</i> , 2005) |
| | 127 | (Agopyan <i>et al.</i> , 2005) |
| Jute | 281 | (Ramakrishna & Sundararajan, 2005) |
| Kénaf | 285 | (Ramakrishna & Sundararajan, 2005) |
| Pulpe d'Eucalyptus | 643 | (Agopyan <i>et al.</i> , 2005) |
| Palmier dattier | 133 | (Kriker <i>et al.</i> , 2005) |
| Yucca | 210 | (Magniont, 2010) |
| Chanvre | 160 | |

D'autre part, après comparaison des coefficients d'absorption d'eau à saturation des gaines brutes et traitées (GFNT : (95ac ± 13) %, GFX : (88ab ± 10) %, GFL : (92ab ± 9) %, GFP : (82b ± 9) %, GFB : (106c ± 10) %), il apparaît que ceux des fibres traitées à la chaux et pyrolysées sont significativement différents : le coefficient d'absorption d'eau à saturation des gaines suite au traitement à l'hydroxyde de calcium est notoirement supérieur à celui des gaines pyrolysées. Le caractère plus hydrophile des gaines traitées à la chaux pourrait s'expliquer par le dégagement des microfibrilles de la cellulose suite à la solubilisation par Ca(OH)₂ d'une plus grande teneur en hémicelluloses et en extractibles à la surface des gaines, augmentant ainsi le nombre de groupes hydroxyle pouvant se lier aux molécules d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (Alvarez & Vázquez, 2006; Sampathkumar *et al.*, 2012). En outre, selon Pejic *et al.* et Kostic *et al.*, le traitement alcalin de fibres végétales désoriente les fibrilles de cellulose transformé conséquemment en zone amorphe donnant lieu à la pénétration d'une plus grande quantité d'eau dans la structure fibreuse (Pejic *et al.*, 2008; Kostic *et al.*, 2010). En revanche, selon Onésippe *et al.*, et Boustingorry *et al.*, les fibres végétales pyrolysées présentent une surface enrichie en lignines (Boustingorry *et al.*, 2005;

Onésippe *et al.*, 2010). Ainsi, les gaines pyrolysées revêtues d'une couche de lignines superficielles seraient plus résistantes à l'absorption d'eau, ces éléments amorphes, constitués principalement de composés aromatiques⁵⁸, étant peu sensibles à l'eau (Wang *et al.*, 2006). Dans la nature, leur caractère hydrophobe permet de limiter la transpiration des végétaux (Wertz, 2014) et de les protéger contre l'attaque de champignons (Mohanty *et al.*, 2000).

II.5 - Morphologie de surface

Les observations au MEB de la surface des gaines foliaires brutes et traitées ne révèlent pas de modifications morphologiques surfaciques après traitements et ce, quel que soit le traitement.

Les clichés obtenus au MEB visibles sur la Figure 108 illustrent l'aspect général de la morphologie de surface des fibres de gaines traitées et non traitées. Elle se caractérise par la présence de nombreuses cavités réparties uniformément lui conférant une configuration rugueuse préférable à une surface lisse dans le cadre de l'élaboration de composites. En effet, la rugosité de surface des renforts fibreux contribuerait à améliorer l'adhésion fibres/polymère par une augmentation de l'accrochage mécanique au niveau de l'interface entre les fibres et la matrice et par un accroissement de leurs surfaces de contact effectives avec le polymère⁵⁹.

De surcroît, il est à noter la présence de «grains grenus» dans de nombreuses cavités composés essentiellement de silicium comme l'indique la cartographie EDS présentée sur la Figure 109.

⁵⁸ Cf. I.3.3 de la partie I

⁵⁹ Cf. III de la partie I

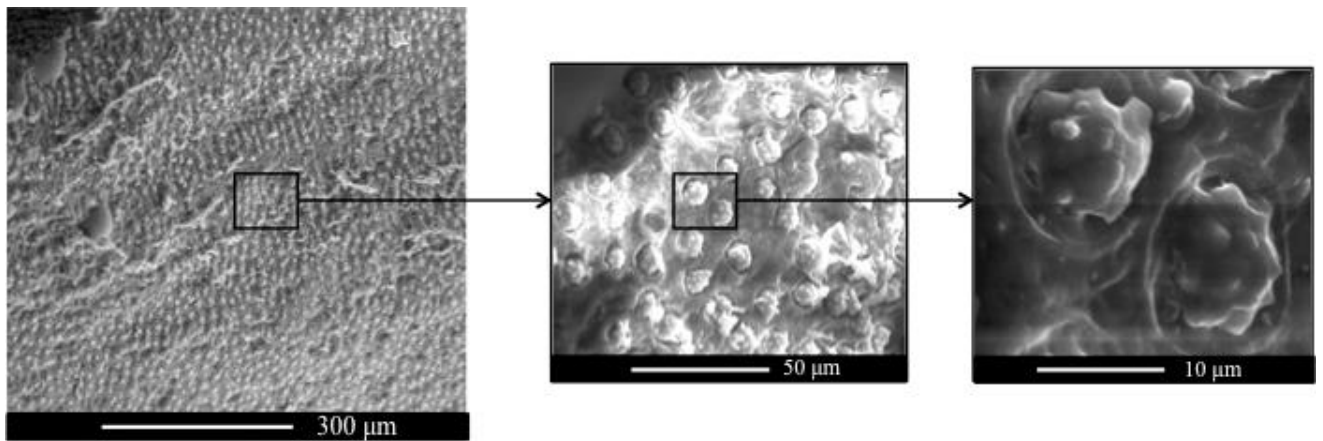


Figure 108 : Morphologie de surface des fibres des gaines foliaires pyrolysées observée au MEB

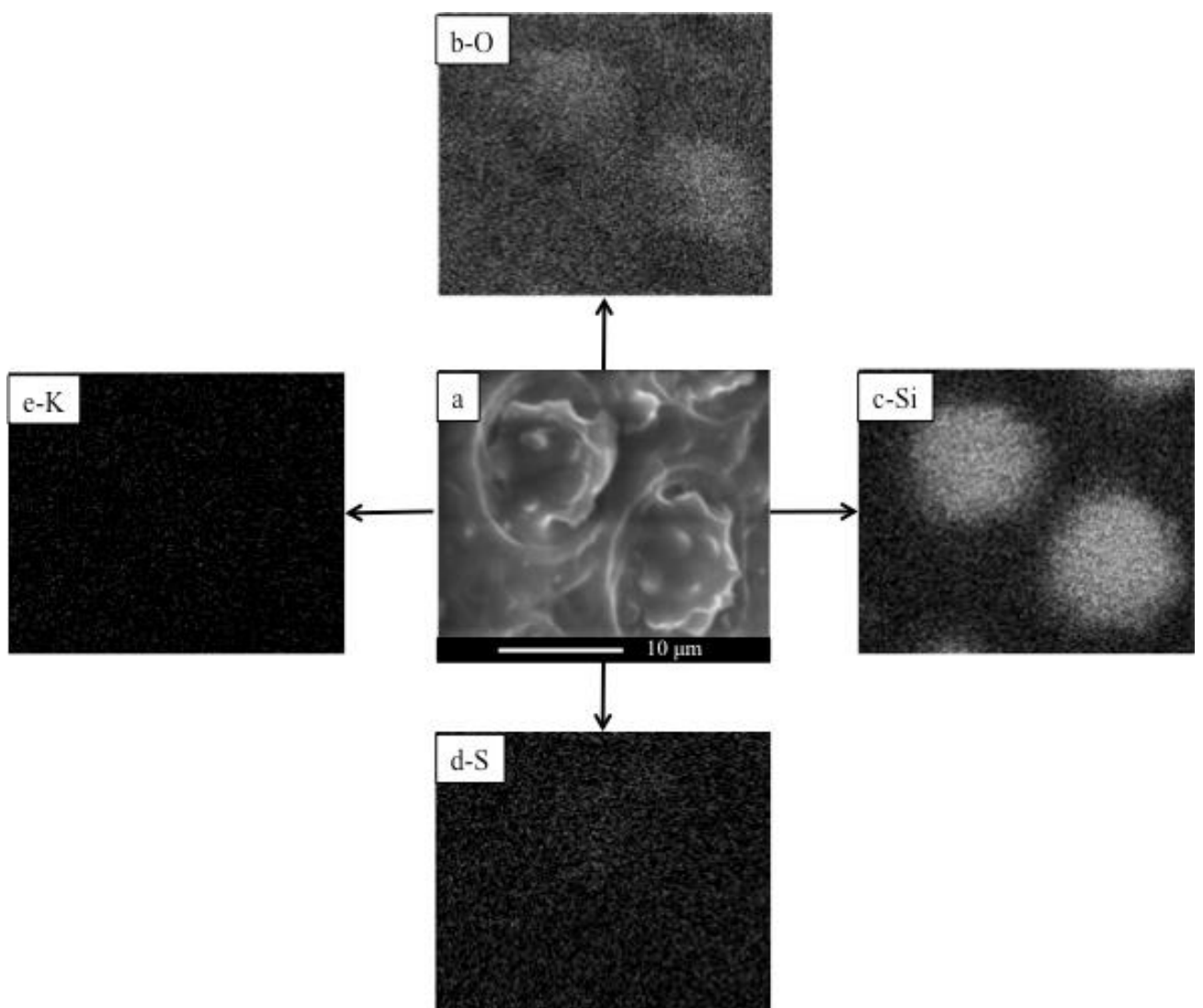


Figure 109 : Cartographie EDS des grains observés à la surface des gaines foliaires pyrolysées illustrant la répartition de l'Oxygène (b), du Silicium (c), du Soufre (d) et du Potassium (e) du cliché initial (a)
(les zones riches en un élément donné sont celles en clair)

II.6 - Propriétés à la traction

Les caractéristiques mécaniques à la traction des gaines foliaires de cocotiers avant et après traitements ont été déterminées sous leur forme textile dans la direction des fibres de la couche II (Figure 100). Pour chacun des jeux d'éprouvettes, les résistances à la traction, les modules d'Young, les déformations à la rupture et les énergies spécifiques sont exposés sur la Figure 110 ci-dessous.

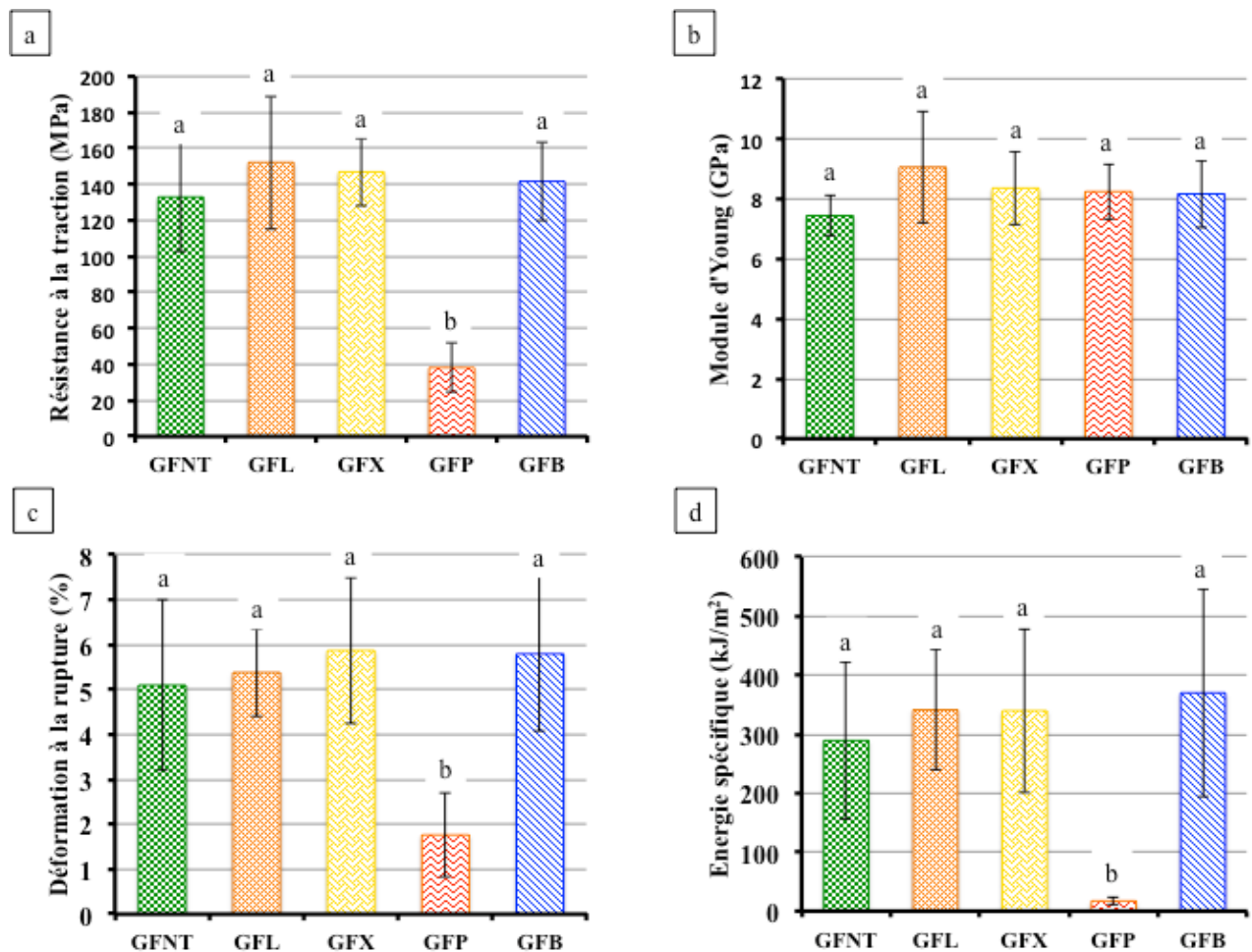


Figure 110 : Résistance à la traction (a), Module d'Young (b), Déformation à la rupture (c), Energie spécifique (d) des gaines foliaires de cocotiers sous forme textile sollicitées en traction dans la direction des fibres de la couche II

(GFNT : gaines foliaires non traitées (brutes) ; GFL : gaines foliaires traitées à la laccase ; GFX : gaines foliaires traitées à la xylanase ; GFP : gaines foliaires pyrolysées ; GFB : gaines foliaires traitées à la chaux)

Les résultats des tests statistiques désignés par des lettres minuscules mettent en exergue un effet non significatif des traitements enzymatiques (laccase, xylanase) et chimique (chaux) sur la résistance, la rigidité, la ductilité et la ténacité des gaines foliaires sous forme textile testées dans le sens des fibres de la couche II. Toutefois, il apparaît que la pyrolyse détériore et fragilise de manière notable les fibres, la résistance à la traction et la déformation à la rupture des gaines pyrolysées ayant diminué de deux tiers et leur énergie spécifique étant quasiment nulle. L'effet néfaste de la pyrolyse sur les propriétés mécaniques des gaines foliaires peut être corrélé au degré de cristallinité moindre de la cellulose des gaines pyrolysées mis en évidence par l'analyse thermogravimétrique⁶⁰ et à une teneur plus élevée en lignines chez ces dernières observée à l'issue de la détermination de leur composition chimique⁶¹. En effet, comme précisé au I.2 de la partie I et au I.2 de la partie III, la résistance des fibres végétales est d'autant meilleure que le taux de cellulose cristalline est élevée (Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; Mohanty *et al.*, 2000; Thomas *et al.*, 2011; Hughes, 2011) et que la proportion en lignines est limitée, ce composant réduisant le transfert de charge aux fibrilles de cellulose de par son caractère hautement rigide (Saha *et al.*, 2010). Néanmoins, la teneur plus élevée en lignines des gaines pyrolysées de nature rigide pourrait ainsi expliquer la différence non significative du module d'Young des gaines après pyrolyse comparativement à celui des autres gaines traitées et brutes (Figure 110-b)

II.7 - Composition atomique de surface

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) a été utilisée en complément de l'analyse IRTF-ATR dans la détermination de la composition chimique de surface des gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées. Les spectres obtenus (Figure 111) mettent en évidence la présence de deux pics principaux, l'un à 285 eV et l'autre à 533 eV attribués respectivement au carbone (C) et à l'oxygène (O) (Awaja *et al.*, 2011; Gilbert *et al.*, 2011). Il est à noter également la présence d'autres composés atomiques minoritaires que sont le silicium (Si), le calcium (Ca) et l'azote (N), l'intensité des pics correspondants à leurs énergies de liaison respectives 103 eV, 347 eV, 400 eV, étant faible (Awaja *et al.*, 2011; Gilbert *et al.*, 2011). Les pourcentages atomiques des éléments détectés à la surface des gaines

⁶⁰ Cf. II.2 de la partie III

⁶¹ Cf. II.1 de la partie III

foliaires de cocotiers avant et après traitements ainsi que les ratios O/C correspondants sont présentés dans le Tableau 36. La variation observée des proportions atomiques superficielles entre les échantillons traduit une modification de surface effective des fibres traitées. L'évolution de la composition élémentaire après traitements suppose une altération des composés lignocellulosiques surfaciques des gaines conduisant à la formation de nouvelles espèces chimiques superficielles et/ou à l'ablation de certains éléments.

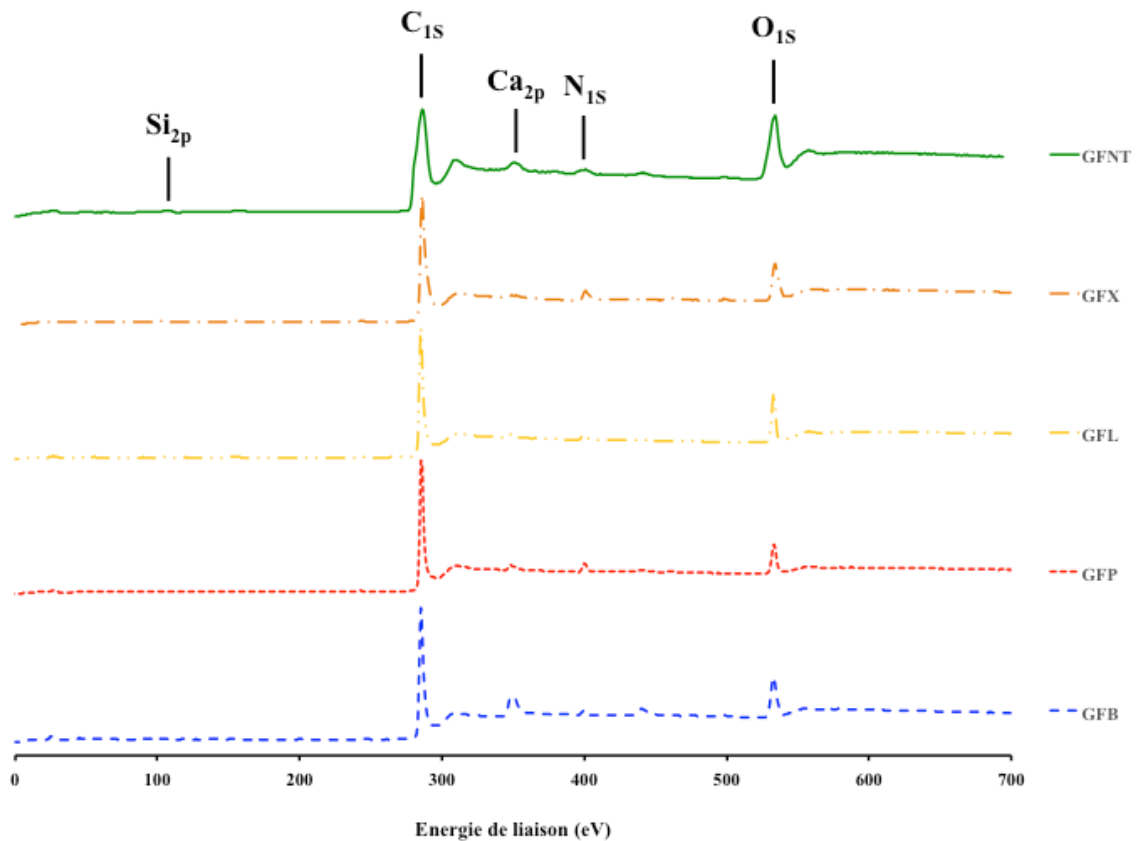


Figure 111 : Spectres XPS des fibres de gaines foliaires de cocotiers avant et après traitements

(GFNT : gaines foliaires non traitées (brutes) ; GFL : gaines foliaires traitées à la laccase ; GFX : gaines foliaires traitées à la xylanase ; GFP : gaines foliaires pyrolysées ; GFB : gaines foliaires traitées à la chaux)

Tableau 36 : Composition élémentaire de la surface des gaines foliaires de cocotiers brutes et traitées

| | Composition atomique (%) | | | | | |
|---------------------|--------------------------|------|-----|-----|-----|------|
| | C | O | N | Si | Ca | O/C |
| Non traitées | 70,1 | 26,0 | 3,4 | 0,0 | 0,5 | 0,37 |
| Laccase | 69,4 | 27,0 | 3,1 | 0,5 | 0,0 | 0,39 |
| Xylanase | 76,8 | 16,1 | 4,8 | 2,0 | 0,4 | 0,21 |
| Pyrolyse | 79,9 | 14,6 | 3,9 | 0,6 | 1,0 | 0,18 |
| Chaux | 83,3 | 12,6 | 1,5 | 1,2 | 1,4 | 0,15 |

Les ratios O/C de la cellulose, des lignines et des matières extractibles, relevés dans la littérature, sont respectivement de 0,83 ((Dorris & Gray, 1978) cité par (Sain & Panthapulakkal, 2006)), 0,35 et 0,1 (Johansson & Campbell, 2004; Sgriccia *et al.*, 2008). Par suite, les ratios O/C obtenus, variant de 0,15 à 0,39 à l'issue des analyses XPS des gaines foliaires de cocotiers avant et après traitements, laissent présumer une surface de nos échantillons riche en lignines et en extractibles majoritairement.

En se reportant à la littérature, en l'occurrence, aux travaux de Shafizadeh, l'augmentation de la teneur en carbone surfacique des gaines pyrolysées comparativement à celle des brutes s'expliquerait par la présence de groupes carboxyle, carbonyle ainsi que de résidus carbonés qui se formeraient lors de traitement par pyrolyse des éléments lignocellulosiques à faible température (< 300 °C) (Shafizadeh, 1982).

De surcroît, les traitements à la chaux et à la xylanase favorisent l'hydrolyse des hémicelluloses, conforté par les analyses IR-ATR pour le traitement alcalin, mettant en exergue l'élimination des hémicelluloses surfaciques des gaines traitées au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁶². Dans la littérature, l'hydrolyse des hémicelluloses par la chaux et la xylanase se caractérise respectivement par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères saccharidiques (Sedan, 2007) et le clivage des liaisons β -1,4 des xylanes (Juturu & Wu, 2013). Dès lors, l'extraction des hémicelluloses à la surface des fibres augmenterait la teneur en lignines et en extractibles superficiels des gaines à l'origine de leur augmentation en carbone et de leur diminution en oxygène, l'ensemble de ces composés amorphes (hémicelluloses, lignines,

⁶² Cf. II.3 de la partie III

extractibles) enveloppant les fibrilles de cellulose au rôle de renfort⁶³. Dans le cas du traitement alcalin, la proportion atomique plus importante en carbone superficiel des fibres semble être causée principalement par les lignines, l'évaluation de la composition chimique des gaines présentée au II.1 de la partie III mettant en évidence la disparition presque totale des extractibles après le traitement à la chaux. Cette interprétation va à l'encontre de l'hypothèse avancée pour expliquer la plus grande capacité d'absorption d'eau des fibres traitées à la chaux comparativement à celles pyrolysées. Cette hypothèse stipule que la solubilisation des hémicelluloses et extractibles par la chaux aurait permis le dégagement des fibrilles de cellulose⁶⁴. En ce sens, la plus grande quantité d'eau absorbée par les fibres traitées à la chaux pourrait être corrélée dès lors à une plus grande porosité de ces dernières. De plus, la plus grande teneur en calcium des gaines traitées au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ souligne la fixation d'ions calcium sur les gaines mise en évidence par les travaux de Sedan dont l'étude portait sur les fibres de chanvre (Sedan, 2007).

D'autre part, il s'avère que la laccase participe à la dépolymérisation des lignines par oxydation de leurs structures phénoliques et clivage des liaisons $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$ et aryl-alkyl (Figure 55) (Pérez *et al.*, 2002; Madhavi & Lele, 2009). La dégradation partielle des lignines par la laccase justifierait l'augmentation du ratio O/C comparativement à celui des brutes, cette augmentation découlant d'une plus grande proportion en oxygène surfacique engendrée vraisemblablement par le dégagement de certains carbohydrates.

Il apparaît que les traitements enzymatiques n'agissent qu'en surface, et ce avec une grande douceur, les analyses IR-ATR et botaniques n'ayant révélé aucune modification chimique de surface et dans le volume des gaines traitées à la laccase et à la xylanase.

L'absence de silicium à la surface des gaines brutes met en évidence que la zone de l'échantillon analysée par XPS était dépourvue de grains grenus riches en silicium comme observé sur les Figure 108 et Figure 109 au II.5 de la partie III.

⁶³ Cf. I.2 de la partie I

⁶⁴ Cf. II.4 de la partie III

II.8 - Conclusion

Afin de pallier les restrictions liées à l'exploitation des fibres végétales comme renfort de composites polymères, plusieurs traitements appartenant aux trois grandes familles relevées dans la littérature ont été appliquées aux gaines foliaires de cocotiers :

- un traitement physique par pyrolyse,
- un traitement chimique à la chaux,
- deux traitements biologiques à la xylanase et à la laccase.

Le choix des traitements pour chacune des catégories s'est vu motiver par leurs impacts modestes sur l'environnement et la santé humaine.

Plusieurs méthodes complémentaires de caractérisation des gaines ont été effectuées pour évaluer l'impact des traitements sur ces dernières.

A l'issue des analyses botaniques, les traitements enzymatiques à la xylanase et à la laccase n'influencent pas la composition chimique des gaines par comparaison à la pyrolyse et au traitement à la chaux. Ces derniers traitements dégradent respectivement, partiellement et presque intégralement, les hémicelluloses et les composés extractibles des gaines brutes. De surcroît, il s'avère que la pyrolyse de matières lignocellulosiques à basse température (200°C dans le cadre de cette étude) favorise la création de nouvelles lignines justifiant la plus grande teneur en lignines des gaines pyrolysées (Onésippe *et al.*, 2010).

Les analyses thermogravimétriques ont permis de suivre les étapes de décomposition thermique et les pertes de masse associées aux composés lignocellulosiques des gaines brutes et de celles traitées avec les enzymes, par pyrolyse et au Ca(OH)_2 . Les résultats obtenus corroborent ceux présentés précédemment. De plus, il apparaît que la pyrolyse, comparativement aux trois autres traitements, détériore partiellement la structure cristalline de la cellulose. Par ailleurs, en considérant les écarts-types, il est observé que la pyrolyse diminue significativement la stabilité thermique des gaines, contrairement au traitement alcalin, qui lui l'améliore de manière notable, la température de début de dégradation des fibres traitées à la chaux étant notoirement la plus élevée et celle des fibres pyrolysées étant significativement la plus faible comparativement à celle des gaines brutes. Les opérations de mise en forme de composites polymère renforcés par des gaines brutes, traitées à la xylanase,

à la laccase, pyrolysées et traitées au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ne doivent pas excéder respectivement $(252,2a \pm 2,6)^\circ\text{C}$, $(248,7a \pm 3,6)^\circ\text{C}$, $(253,7a \pm 2,9)^\circ\text{C}$, $(236,4b \pm 1,8)^\circ\text{C}$, $(270,3c \pm 3,2)^\circ\text{C}$.

Les spectres de l'analyse IR-ATR mettent en évidence une élimination des hémicelluloses à la surface des fibres de gaines foliaires de cocotiers après le traitement alcalin. Cependant, aucune modification chimique de surface éventuelle des gaines traitées avec les enzymes et pyrolysées n'est observée avec cette méthode.

Le suivi de la cinétique d'absorption d'eau des gaines foliaires de cocotiers avant et après traitements indique que la vitesse d'absorption d'eau des fibres traitées à la xylanase, à la laccase et pyrolysées est similaire à celle des gaines brutes quelle que soit la période d'immersion. Seul le traitement alcalin augmente significativement la vitesse d'absorption d'eau des fibres au cours de la première heure de trempage, les fibres traitées à la chaux devenant plus poreuses selon Li et al. et Sreekala et Thomas (Li *et al.*, 2000) (Sreekala & Thomas, 2003). Concernant les coefficients d'absorption d'eau à saturation des gaines brutes et traitées, seule une différence significative est notée entre les gaines pyrolysées et celles traitées au $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ces dernières apparemment plus poreuses, hypothèse appuyée par les résultats des analyses XPS, absorberaient à saturation une plus grande quantité d'eau que les fibres pyrolysées. Ainsi, pour des qualités équivalentes d'adhésion à l'interface fibres pyrolysées/matrice d'une part et fibres traitées à la chaux/matrice d'autre part, ce résultat laisse présager une meilleure stabilité dimensionnelle des polymères renforcés par des gaines pyrolysées, assurant ainsi aux composites résultants une bonne durabilité définie par le maintien de leurs performances mécaniques sur le long terme.

Toutefois, les résultats des tests mécaniques à la traction des gaines foliaires de cocotiers avant et après traitements effectués dans la direction des fibres de la couche II mettent en évidence une forte diminution des propriétés mécaniques des gaines pyrolysées comparativement à celles traitées à la xylanase, à la laccase et à la chaux dont la résistance, la rigidité, la ductilité et la ténacité ne montrent pas de différence significative avec celles obtenues pour les gaines brutes. Ces résultats traduisent un effet dommageable et fragilisant de la pyrolyse sur la structure des fibres. Cet effet est révélé tout ou partie par les résultats de l'ATG mettant en exergue une détérioration de la structure cristalline des fibres pyrolysées.

Les observations au MEB de la surface des gaines foliaires brutes et traitées montrent une topographie rugueuse des fibres semblable avant et après traitements contribuant à améliorer l'adhésion fibres/polymère comparativement à une surface lisse. Il est à noter la présence de grains siliceux dans certaines cavités.

Les analyses XPS montrent une légère augmentation de la teneur en carbone superficiel et une faible diminution de la proportion en oxygène surfacique des gaines pyrolysées, traitées à la chaux et à la xylanase comparativement aux brutes. Pour le traitement à la laccase, la tendance inverse est observée.

Les résultats de ce chapitre sur l'évaluation des effets des traitements choisis sur les propriétés chimiques, physiques, morphologiques et mécaniques des gaines foliaires nous ont conduits à retenir les gaines brutes pour la suite de l'étude portant sur le renforcement de panneaux de particules de coir par application de gaines foliaires sur leurs surfaces externes. En effet, les traitements enzymatiques à la xylanase et à la laccase pour les paramètres choisis (concentration, durée) présentent n'avoir aucune influence significative sur la composition botanique des gaines, leur stabilité thermique, leur pouvoir de rétention d'eau, leur morphologie de surface et leurs propriétés à la traction. Pour ces traitements, seule une modification chimique de surface très légère voire dérisoire a été observée. Par ailleurs, la pyrolyse bien que rendant les gaines plus hydrophobes assurant ainsi fort probablement une meilleure durabilité des composites résultants diminue de plus de moitié la résistance, la ductilité et la ténacité des gaines. Le traitement alcalin quant à lui améliore la stabilité thermique des fibres sans modifier leur topographie de surface et leurs caractéristiques mécaniques. Toutefois, la température de mise en œuvre des panneaux de l'ordre de 100°C reste largement inférieure à la température de début de dégradation des gaines brutes. Ainsi, au cours de la phase de préparation des panneaux, les propriétés des gaines brutes bien que commençant à se dégrader à une température inférieure à celle des gaines traitées à la chaux ne seront pas altérées.

III - APPLICATION POTENTIELLE DE GAINES

FOLIAIRES COMME RENFORT DE MATERIAUX

COMPOSITES : LES PANNEAUX DE PARTICULES

Dans le cadre du « Plan Bâtiment Grenelle » s'inscrivant dans une démarche de développement durable par la France, l'étude de l'application potentielle des gaines foliaires de cocotiers comme renforts de panneaux de particules lignocellulosiques à des fins d'isolation thermique a été réalisée. Pour ce faire, les parties hautes d'une part et basses d'autre part des gaines brutes ont été appliquées sur l'une ou les deux faces externes de panneaux de coir de faible masse volumique (300 kg/m^3 de masse volumique nominale). De surcroît, une résine polyuréthane alternative dérivée de l'huile de ricin a été utilisée pour l'élaboration des panneaux. L'efficacité des quatre configurations de panneaux obtenues a été déterminée par l'évaluation des propriétés physiques, mécaniques et thermiques de ces derniers dont les valeurs moyennes et les écarts-types correspondants sont présentés dans ce chapitre.

Par similarité avec les panneaux élaborés dans cette étude, les caractéristiques de ces derniers ont été confrontées aux données tirées de la littérature et comparées avec les valeurs recommandées par les normes américaines ANSI A208 et CS 236-66 pour les panneaux de bois de faible masse volumique (CS-236-66, 1968; ANSI A208, 1999) et celles requises par les normes européennes EN 13986 et EN 622-5 pour les panneaux à des fins d'isolation thermique (EN 13986, 2004; EN 622-5, 2009).

III.1 - Propriétés physiques

III.1.1 - La masse volumique apparente

Dans le Tableau 37⁶⁵, figurent les moyennes ainsi que les écart-types des masses volumiques apparentes obtenues pour les quatre formulations de panneaux.

⁶⁵ Cf. II.5 de la partie II

Selon la norme ANSI A208 (ANSI A208, 1999), ces formulations correspondent à des panneaux de faible masse volumique dans la mesure où leurs masses volumiques apparentes sont inférieures à 640 kg/m^3 (ANSI A208, 1999).

Selon Melo et al., la variabilité des masses volumiques observée pour une même configuration de panneau se produit lors de l'élaboration des composites et possède comme causes principales les variations dans la masse, la teneur en humidité et la distribution des particules dans les panneaux (Melo *et al.*, 2009).

Tableau 37 : Masse volumique apparente des panneaux de particules en fonction de leurs formulations

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)
(La masse volumique apparente de chaque panneau a été évaluée à partir de 10 éprouvettes)

| | SG | PS1S | PS2S | PI2S |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Masse volumique apparente (kg/m^3) | $330a \pm 20$ | $390b \pm 20$ | $410b \pm 30$ | $380b \pm 30$ |

L'ajout d'une ou de deux couches de gaines foliaires à la surface des panneaux augmentent significativement leur masse volumique : pour PS1S, PS2S et PI2S respectivement, les masses volumiques apparentes sont de 390 kg/m^3 , 410 kg/m^3 et 380 kg/m^3 . Ce résultat laisse présager une densification du matériau plus élevée pour PS1S, PS2S, PI2S due à une quantité de matériels lignocellulosiques plus importante générée par l'ajout des gaines chez ces derniers.

De surcroît, la similarité de la masse volumique apparente des parties hautes (309 ± 12) kg/m^3 et basses (286 ± 12) kg/m^3 de gaines foliaires explique la similitude de celles obtenues pour les panneaux PS2S et PI2S.

III.1.2 - Absorption d'eau

Les pourcentages d'eau absorbée par les quatre types de panneaux après 2 h et 24 h d'immersion sont représentés par les histogrammes à la Figure 112⁶⁶.

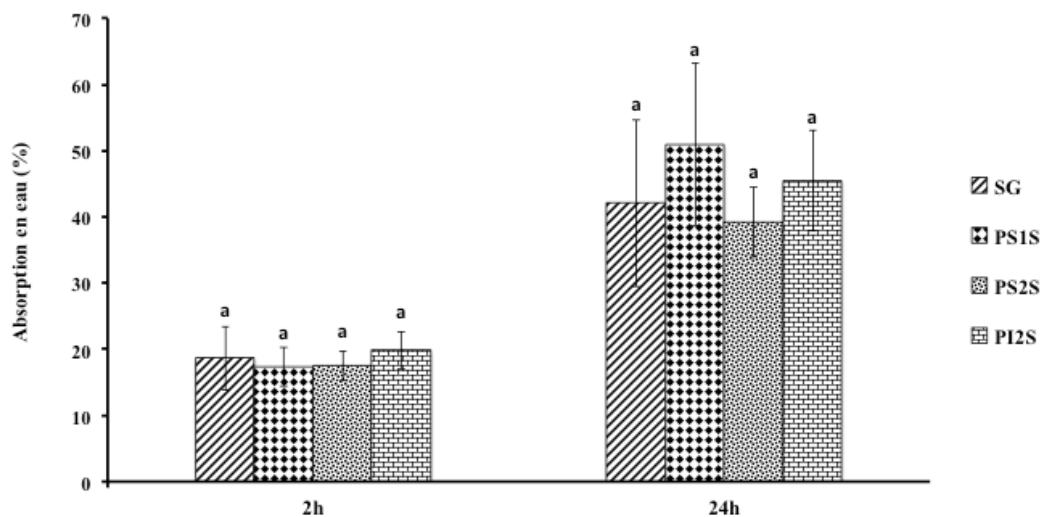


Figure 112 : Pourcentage d'absorption d'eau des panneaux SG, PS1S, PS2S, PI2S après 2 h et 24 h d'immersion

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)
(L'absorption d'eau de chaque panneau a été évaluée à partir de 10 éprouvettes)

D'après le test statistique de Tukey, l'addition des gaines foliaires n'influence pas la quantité d'eau absorbée après que les panneaux aient été immergés pendant 2 h et 24 h. Le pourcentage en absorption d'eau varie de 17,3 % à 19,8 % après un temps d'immersion de 2 h contre 39,2 % à 51 % pour une période de 24 h (Tableau 38).

La variabilité des résultats obtenus pour chacune des formulations de panneaux dénote une hétérogénéité dans la distribution des particules et de la résine: certaines régions des panneaux absorberaient plus d'eau contrairement à d'autres.

⁶⁶ Cf. II.5 de la partie II

Quelle que soit la configuration des panneaux, le pourcentage d'eau absorbée augmente avec le temps d'immersion. Selon Khazaeian et al., les fibres lignocellulosiques sont hautement hydrophiles de par leur abondance en groupes hydroxyle adsorbant les molécules d'eau via des liaisons hydrogène (Figure 94). De plus, la présence de nombreuses structures tubulaires poreuses dans les fibres et dans les panneaux favorisent la pénétration de l'eau par le phénomène de capillarité. Dès lors, à mesure que le temps d'immersion augmente, les molécules d'eau pénètrent par les pores et parois cellulaires des fibres augmentant ainsi la quantité d'eau absorbée par les panneaux (Khazaeian *et al.*, 2015).

Afin de comparer les quantités d'eau absorbée par nos panneaux avec les données de la littérature pour des panneaux à particules végétales de faible masse volumique (ANSI A208, 1999), les valeurs bibliographiques pour cette propriété physique ont été synthétisées dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Synthèse bibliographique du pourcentage d'absorption d'eau et du gonflement en épaisseur de panneaux à particules végétales de faible masse volumique (SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)

| Matériel végétal brut | Liant | Masse volumique des panneaux (kg/m ³) | Ratio massique résine/particule | 2 h-Absorption d'eau (%) | 24 h-Absorption d'eau (%) | 2 h-Gonflement en épaisseur (%) | 24 h-Gonflement en épaisseur (%) | Références |
|-----------------------|---------------------------|---|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| SG | Polyuréthane bi-composant | 330 | 0,2 | 18,6 | 42,1 | 4,7 | 11,4 | Présente étude |
| PS1S | Polyuréthane bi-composant | 390 | 0,2 | 17,3 | 51,0 | 7,8 | 19,6 | |
| PS2S | Polyuréthane bi-composant | 410 | 0,2 | 17,5 | 39,2 | 7,3 | 16,9 | |
| PI2S | Polyuréthane bi-composant | 380 | 0,2 | 19,8 | 45,5 | 7,4 | 14,1 | |
| Peau du durian | Urée-formaldéhyde | 428 | 0,12 | - | 152 | - | 22 | (Khedari <i>et al.</i> , 2003) |
| | Phénol-formaldéhyde | 442 | 0,06 | - | 157 | - | 15 | |
| | Isocyanate | 357 | 0,03 | - | 189 | - | 31 | |
| Coir | Urée-formaldéhyde | 338 | 0,12 | - | 156 | - | 24 | |
| | Phénol-formaldéhyde | 409 | 0,06 | - | 186 | - | 18 | |
| | Isocyanate | 329 | 0,03 | - | 62 | - | 29 | |

| Matériel végétal brut | Liant | Masse volumique des panneaux (kg/m ³) | Ratio massique résine/particule | 2 h-Absorption d'eau (%) | 24 h-Absorption d'eau (%) | 2 h-Gonflement en épaisseur (%) | 24 h-Gonflement en épaisseur (%) | Références |
|-------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Feuilles d'ananas | Latex de caoutchouc naturel | 178 | 2 | 376 | 413 | 19 | 25 | (Tanguank, S., 2011) |
| | Latex de caoutchouc naturel | 210 | 3 | 272 | 310 | 21 | 34 | |
| | Latex de caoutchouc naturel | 232 | 4 | 190 | 250 | 20 | 27 | |
| Feuilles de papyrus | Latex de caoutchouc naturel | 232 | 2 | 154 | 156 | 12 | 15 | (Tanguank & Kumfu, 2011) |
| | Latex de caoutchouc naturel | 258 | 3 | 133 | 145 | 20 | 31 | |
| | Latex de caoutchouc naturel | 266 | 4 | 101 | 120 | 24 | 33 | |
| Coque d'arachide | Urée-formaldéhyde | 500 | 0,1 | 85,2 | 97,9 | 8,4 | 11,8 | (Guler & Büyüksarı, 2011) |
| | Urée-formaldéhyde | 600 | 0,1 | 71,7 | 83,8 | 9,0 | 13,1 | |
| Fibres de sac de ciment | Polyuréthane bi-composant | 400 | 0,15 | - | 67,2 | - | 8,9 | (Cravo <i>et al.</i> , 2015) |
| | Polyuréthane bi-composant | 500 | 0,15 | - | 70,4 | - | 13,1 | |
| | Polyuréthane bi-composant | 600 | 0,15 | - | 56,8 | - | 12,4 | |
| Bois d'eucalyptus | Urée-formaldéhyde | 480 | 0,12 | 120,3 | 121,5 | 10,4 | 15,0 | (Martins <i>et al.</i> , 2018) |
| Gousses de soja | Urée-formaldéhyde | 500 | 0,12 | 138,4 | 150,7 | 47,8 | 53,2 | |

Quel que soit le temps d'immersion, la quantité d'eau absorbée par les panneaux étudiés est bien moindre que celle relevée dans la littérature pour les panneaux de faible masse volumique à particules végétales (Tableau 38). En s'appuyant sur l'affirmation de Melo et Menezzi selon laquelle l'eau dans les panneaux de particules est absorbée dans des volumes vides à l'intérieur du matériel (Melo & Menezzi, 2010), deux hypothèses peuvent être avancées pour éclairer ces observations:

- pour les panneaux possédant une masse volumique inférieure à celle choisie dans ce travail (300 kg/m³ comme masse volumique nominale), cette différence pourrait s'expliquer par une porosité plus grande de ces composites, la teneur en matières végétales des panneaux dans la littérature étant plus faible par unité de volume

(Khedari *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2004; Çöpür *et al.*, 2007; Lertsutthiwong *et al.*, 2008; Melo & Menezzi, 2010; Tangjuank, S., 2011),

- pour les autres, la nature (forme et composition) des particules, la quantité et le type de résine utilisée pour l'élaboration des panneaux pourraient être à l'origine de ces disparités. Dans l'étude menée par Tangjuank et Kumfu sur des panneaux à base de feuilles de papyrus, il apparaît que la quantité d'eau absorbée diminue avec l'augmentation de la teneur en résine. Ces auteurs ont en effet observé la présence de résine dans les espaces vides inter-particulaires diminuant ainsi la porosité des composites dont la teneur en liant était plus élevée (Tangjuank & Kumfu, 2011). D'autre part, Pirayesh *et al.* ont étudié l'influence de la composition chimique des particules sur l'absorption en eau de panneaux à base de coquilles de noix et de bois issus d'espèces de feuillus (charme, chêne et hêtre). D'après ces auteurs, après une immersion de 2h et 24h, l'absorption en eau des panneaux diminue significativement avec l'augmentation de la teneur en particules de coquilles de noix comparativement à ceux élaborés avec 100% de particules de bois. Ils expliquent ce résultat par une teneur en lignines plus élevée des coquilles de noix renfermant 49,1% de ce polyphénol à la structure hydrophobe amorphe (Pirayesh *et al.*, 2012).

Selon Al-Homoud, la teneur en humidité est le principal facteur qui affecte la conductivité thermique des matériaux isolants. Les pores de ces matériaux sont remplis par l'air présentant une faible conductivité thermique. Quand l'environnement est chargé en humidité, l'air est substitué par l'eau augmentant leur conductivité thermique. Ainsi, pour des atmosphères humides, plus l'absorption en eau d'un matériel isolant est grande, plus élevée sera sa conductivité thermique (Al-Homoud, 2005). Par suite, comparativement aux données bibliographiques, les paramètres utilisés dans cette étude (ratio résine/particules, catégories de résine et de matières végétales) semblent être un bon compromis pour la production de panneaux à particules légers peu absorbants en eau faisant d'eux des matériaux isolants performants potentiels en milieu humide.

III.1.3 - Gonflement en épaisseur

Le gonflement en épaisseur après 2 h et 24 h d'immersion a été déterminé pour les quatre formulations de panneaux étudiés dans ce travail. Les résultats sont visibles sur la Figure 113⁶⁷ ci-après.

Ce phénomène s'explique par l'augmentation volumique des fibres végétales en présence d'eau dont les mécanismes sont décrits au II.4 de la partie III.

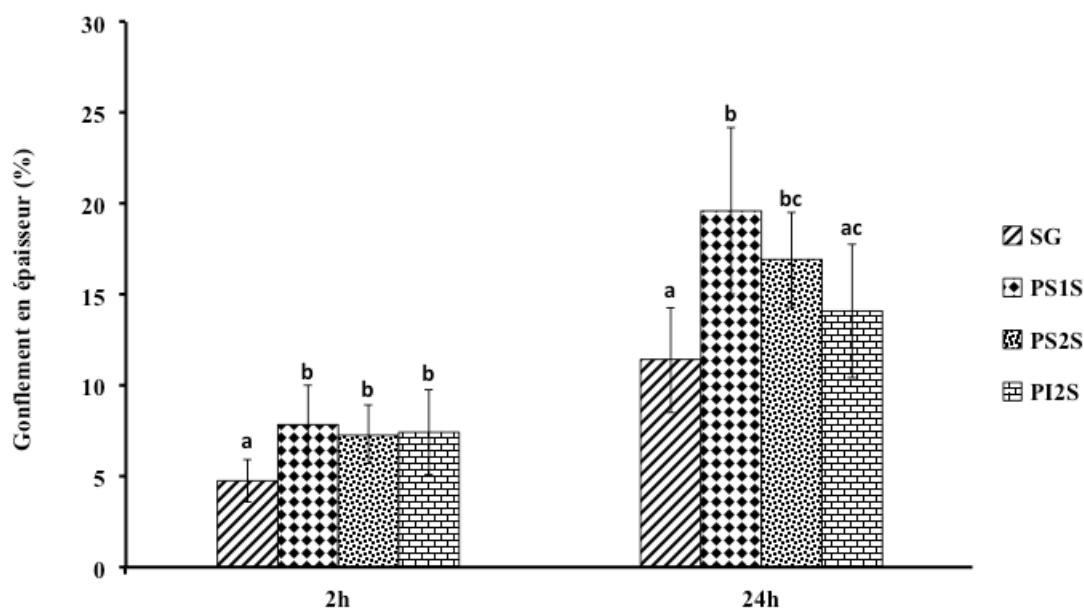


Figure 113 : Pourcentage du gonflement en épaisseur des panneaux SG, PS1S, PS2S, PI2S après 2 h et 24 h d'immersion

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)
(Le gonflement en épaisseur de chaque panneau a été évalué à partir de 10 éprouvettes)

Après une période d'immersion de 2 h et 24 h dans l'eau, les panneaux renforcés par les gaines (PS1S, PS2S, PI2S) présentent un gonflement en épaisseur significativement supérieur à celui des panneaux SG, constitués uniquement de particules de coir. Les valeurs

⁶⁷ Cf. II.5 de la partie II

moyennes observées atteignent 4,7%, 7,8%, 7,3%, 7,4% après un trempage de 2 h et 11,4%, 19,6%, 16,9%, 14,1% pour une période de 24 h pour SG, PS1S, PS2S, PI2S respectivement.

A partir des résultats de la régression linéaire (Figure 114), il est noté que le gonflement en épaisseur augmente linéairement (R^2 proches de 1) et significativement ($p < 0,1$) avec la masse volumique apparente des panneaux et ce, quelle que soit la période d'immersion.

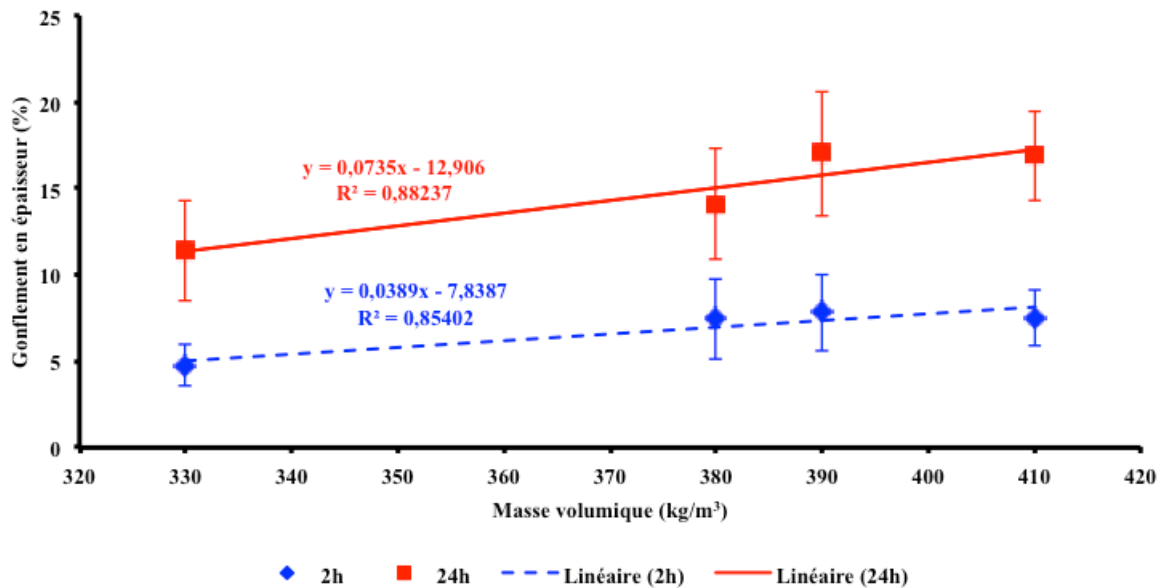


Figure 114 : Régression linéaire du gonflement en épaisseur en fonction de la masse volumique pour les périodes d'immersion de 2 h et 24 h

Cette tendance est aussi relevée par Khedari et al. (Khedari *et al.*, 2003), Xu et al. (Xu *et al.*, 2004), Çöpür et al. (Çöpür *et al.*, 2007), Lertsutthiwong et al. (Lertsutthiwong *et al.*, 2008), Tangjuank (Tangjuank, S., 2011) et Cravo et al. (Cravo *et al.*, 2015) (Figure 115).

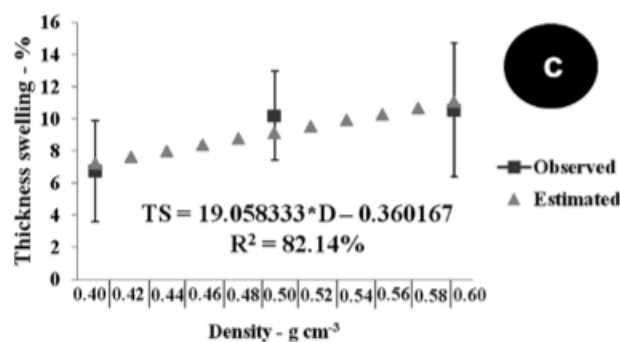


Figure 115 : Gonflement en épaisseur en fonction de la masse volumique (Cravo *et al.*, 2015)

Selon Herrera-Franco et Valadez-González, Tajvidi et al., Sgriccia et al. et Xie et al., pour des panneaux de même dimension présentant une même teneur en résine, plus il y a de matériels lignocellulosiques, plus la masse volumique du panneau est grande et plus le gonflement en épaisseur augmente, les fibres végétales étant de nature hydrophile (Herrera-Franco & Valadez-González, 2005; Tajvidi *et al.*, 2006; Sgriccia *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2010). Le processus de gonflement des fibres lié à leur grande sensibilité à l'eau est illustré à la Figure 104.

La cellulose et les hémicelluloses sont des polysaccharides contenant de nombreux groupes hydroxyle polaires responsables de la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau⁶⁸. Ainsi, comparativement à PS1S, PS2S, PI2S, les panneaux SG dont la masse volumique apparente est de 330 kg/m³ possèdent moins de matériel végétal donc une teneur en cellulose et hémicelluloses moindre à l'origine d'un gonflement en épaisseur plus faible.

De surcroît, plus la masse volumique des panneaux est importante due dans cette étude à une teneur en fibres plus importante, plus la force en compression inter-particules est grande lors du pressage à chaud. Une partie de cette contrainte est libérée lorsque les panneaux sont en contact avec l'eau augmentant ainsi leur gonflement en épaisseur (Cravo *et al.*, 2015).

Dès lors, l'augmentation de la masse volumique des panneaux PS1S, PS2S, PI2S accroît la teneur en polysaccharides pariétaux (cellulose, hémicelluloses) par unité de volume ainsi que la force en compression entre les éléments lignocellulosiques occasionnant un accroissement significatif de leur gonflement en épaisseur.

Les quatre types de panneaux étudiés présentent un gonflement en épaisseur comparable voire même inférieur à celui des panneaux de faible masse volumique à particules végétales et ce, quelle que soit la période d'immersion (Tableau 38).

De surcroît, les valeurs expérimentales observées sont inférieures au 30 % recommandé par la norme CS (Commercial Standard) 236-66 pour les panneaux de faible masse volumique (< 640 kg/m³) (CS-236-66, 1968) attestant de la bonne stabilité dimensionnelle de SG, PS1S, PS2S, PI2S.

⁶⁸ Cf I.3.1 et I.3.2 de la partie I

III.2 - Propriétés mécaniques

III.2.1 - Résistance à la flexion et rigidité

Les résultats des résistances à la flexion (MOR) et du module d'élasticité (MOE) des quatre formulations de panneaux étudiés sont présentés sur les Figure 116⁶⁹ et Figure 118⁷⁰ respectivement.

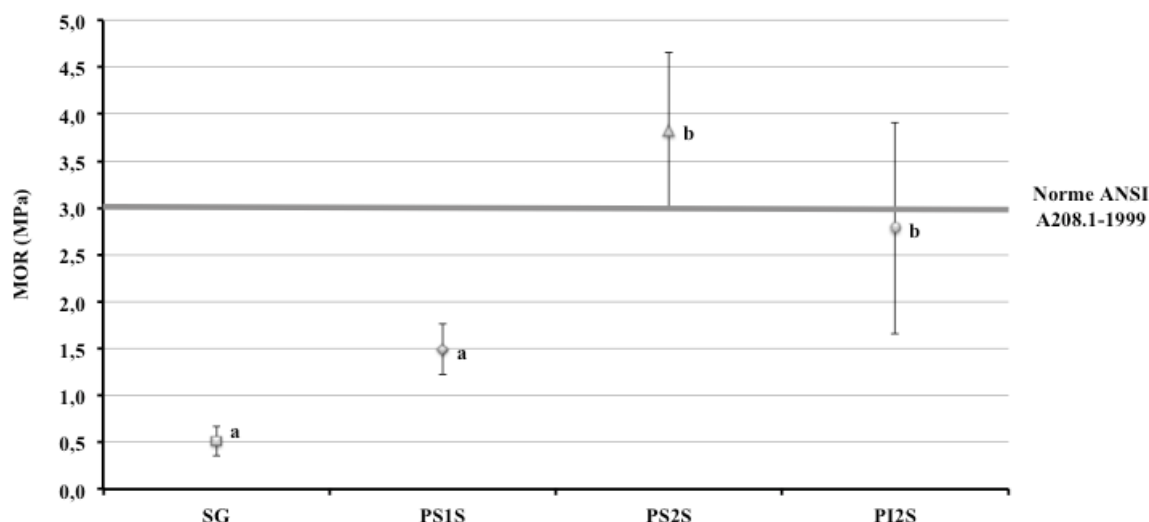


Figure 116 : Résistance à la flexion (MOR) des quatre formulations de panneaux (SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)
(La résistance à la flexion de chaque panneau a été évaluée à partir de 10 éprouvettes)

Les résultats obtenus à la Figure 116 montrent que les panneaux PS2S et PI2S dont les deux faces externes sont renforcées par des gaines foliaires de cocotiers affichent des résistances à la flexion moyennes (3,824 MPa et 2,784 MPa respectivement) significativement supérieures à celles de :

- SG (0,515 MPa) constitué uniquement de particules de coir donc non renforcé par les gaines dont le maillage et la superposition de plusieurs couches de fibres

⁶⁹ Cf. II.5 de la partie II

⁷⁰ Cf. II.5 de la partie II

entremêlées assurent aux autres panneaux une meilleure résistance mécanique⁷¹. Le MOR de PS2S est 7,42 fois plus élevé que celui de SG,

- PS1S (1,491 MPa) dont la seule face renforcée par les gaines est située dans la zone de compression de l'échantillon testé (Figure 117). La supériorité de la résistance de PS2S de l'ordre de 2,5 fois par rapport à celle de PS1S laisse présager un MOR plus élevé des panneaux renforcés par une seule couche de la partie haute des gaines lorsque celle-ci est située dans la partie sollicitée en traction lors du test à la flexion (correspondant à la face de l'éprouvette en contact avec les deux appuis cylindriques).

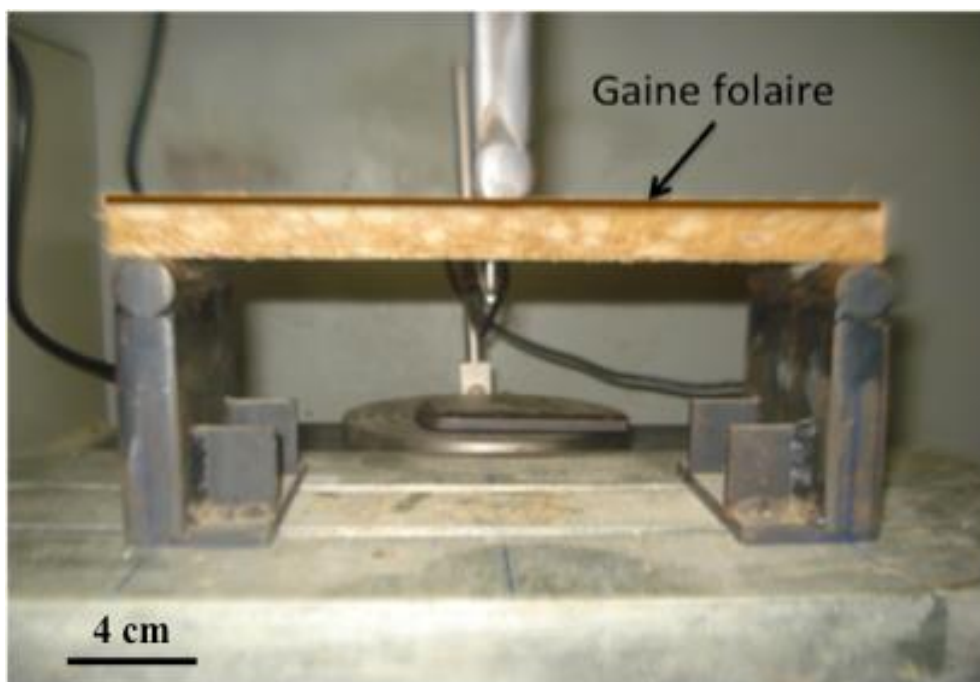


Figure 117 : Positionnement des éprouvettes PS1S lors des tests à la flexion trois points

De plus, il apparaît que le MOR de PS2S et PI2S, respectivement supérieur et similaire à la limite inférieure de 3 MPa recommandée par ANSI A208, répondent aux critères de cette norme pour les panneaux de faible masse volumique (ANSI A208, 1999).

⁷¹ Cf. I.1 de la partie III

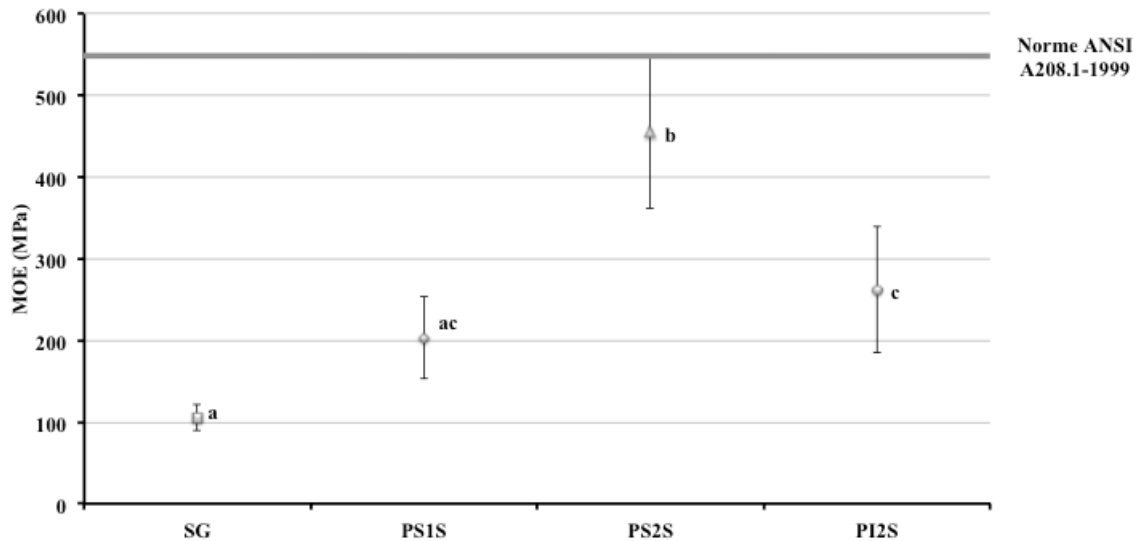


Figure 118 : Module d'élasticité (MOE) des quatre formulations de panneaux

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)
(Le module d'élasticité de chaque panneau a été évalué à partir de 10 éprouvettes)

Comme observé à la Figure 118, la rigidité des panneaux étudiés suit la même tendance que celle constatée pour la résistance à la flexion à la seule différence près que le MOE de PS2S est significativement supérieur à celui de PI2S. Ce résultat pourrait s'expliquer par un maillage de la partie basse des gaines plus large (Figure 119-c) et endommagé (Figure 119-d) que celui de la partie haute, la portion inférieure encore rattachée à la feuille, contrairement à la portion supérieure (Figure 119-a et Figure 119-b), subit un étirement graduel engendré par l'accroissement du tronc du cocotier à l'origine de la déchirure en son milieu (Figure 82-a). Une autre hypothèse peut être avancée pour expliquer la plus grande rigidité des panneaux PS2S : les parties hautes des gaines seraient plus riches en lignines. Cet aspect sera développé dans ce qui suit.

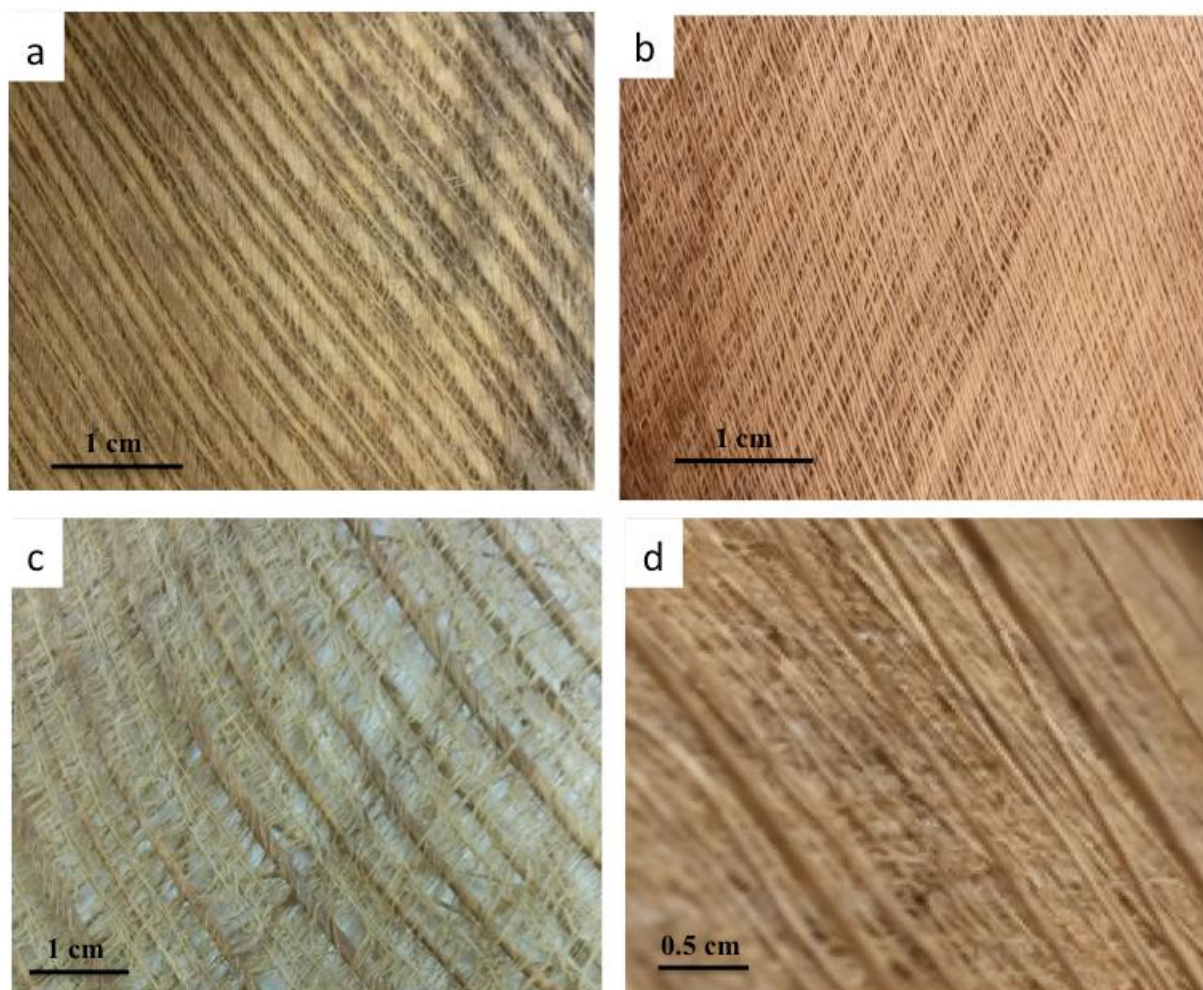


Figure 119 : Photographies de la a) Paroi externe des gaines-Partie haute ; b) Paroi interne des gaines-Partie haute ; c) Paroi externe des gaines-Partie basse ; d) Paroi interne des gaines-Partie basse (décollement des fibres de la couche III (Figure 82-c))

En tenant compte de l'écart-type, le module d'élasticité le plus élevé observé pour PS2S (455 ± 95 MPa) atteint la limite minimale en vigueur (550 MPa) recommandée par ANSI A208 pour les panneaux de faible masse volumique (ANSI A208, 1999). De surcroît, il est noté dans la littérature (Tableau 39) l'obtention de faibles valeurs de MOE variant de 88 MPa à 392 MPa pour des panneaux à particules végétales dont la masse volumique est comprise entre 300 kg/m^3 et 400 kg/m^3 .

Comparativement à PS1S et SG, la grande variabilité de la résistance à la flexion (MOR) et de la rigidité (MOE) obtenus pour PS2S et PI2S (Figure 118 et Figure 116) pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité du maillage pour chacune des parties hautes et basses des gaines (épaisseur des fibres, orientation des fibres) comme expliqué au I.1.2 de la partie III.

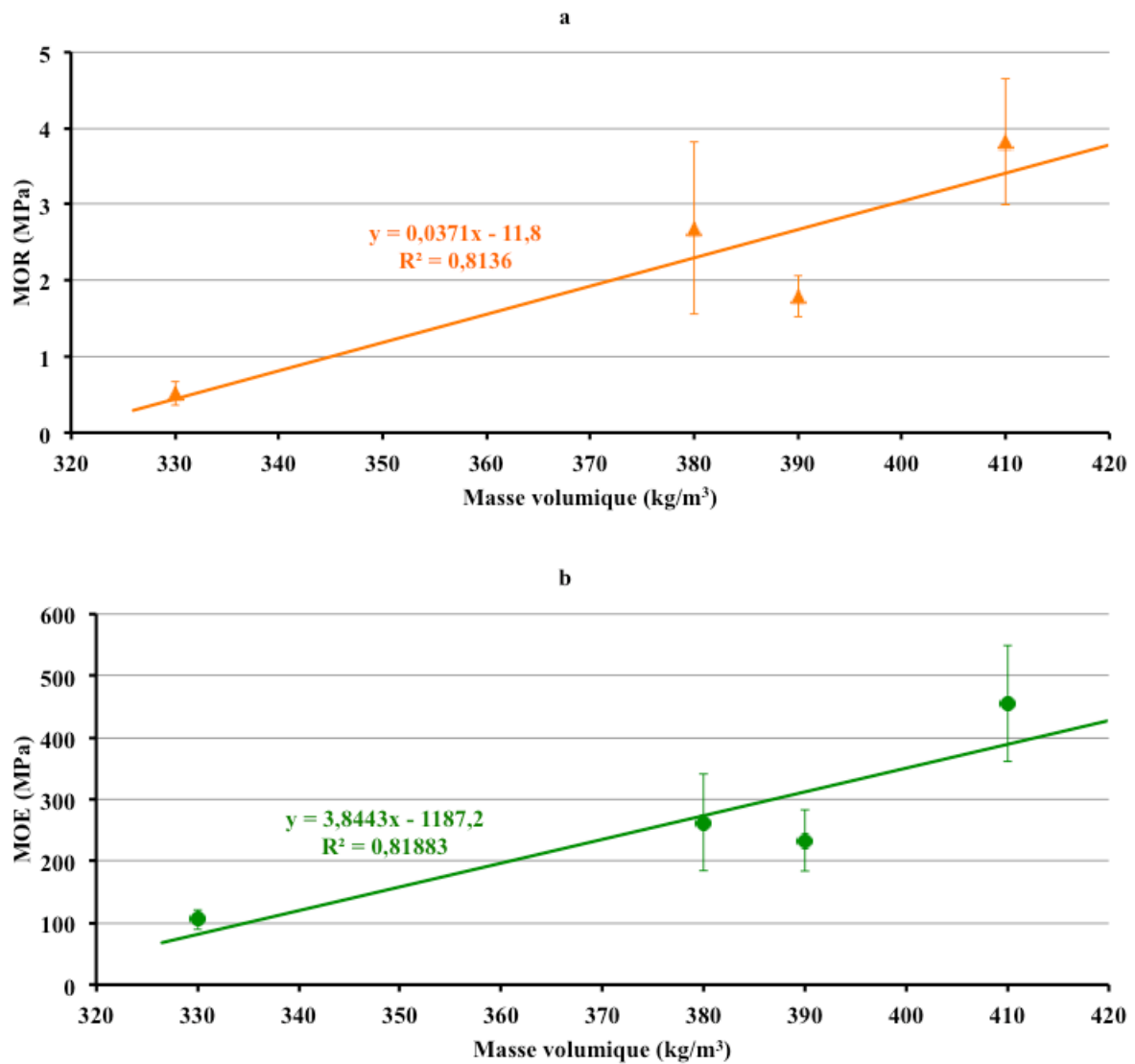


Figure 120 : Evolution du MOR (a) et du MOE (b) en fonction de la masse volumique des panneaux de particules

Les résultats de la régression linéaire visibles sur la Figure 120 mettent en exergue une augmentation linéaire (R^2 proches de 1) et significative ($p < 0,1$) du MOR d'une part et du MOE d'autre part avec la masse volumique apparente des panneaux. D'autres travaux réalisés sur des panneaux de particules de bois relèvent aussi un effet linéaire significatif de la masse volumique sur ces propriétés mécaniques (Iwakiri *et al.*, 2008; Melo & Menezzi, 2010) (Figure 121).

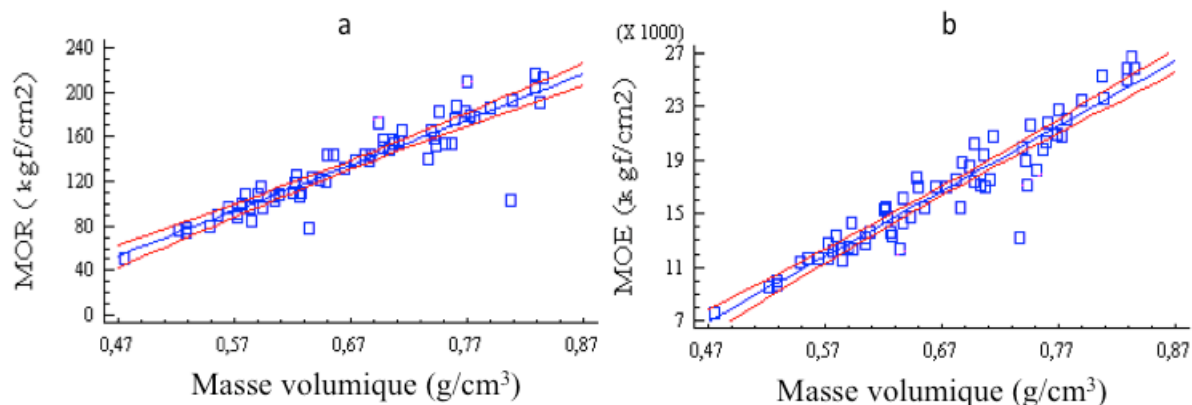


Figure 121 : Régression linéaire entre le MOR (a), MOE (b) du test à la flexion et la masse volumique des panneaux
(Iwakiri *et al.*, 2008)

Selon Pirayesh *et al.*, les teneurs en lignines et en cellulose présentes dans les parois cellulaires des particules végétales est pour une part responsable des propriétés mécaniques des panneaux (Pirayesh *et al.*, 2012). Alors que la cellulose contribue à la résistance des fibres⁷², la lignine agit comme une résine après que cette dernière ait été chauffée lors de l'étape de pressage du matériau (Passos, 2005; Ndazi *et al.*, 2006). Or, pour une même teneur en résine et des volumes de composites identiques, plus élevée est la quantité du matériel fibreux, plus grande est la masse volumique des panneaux. Il est par conséquent observé une augmentation de la teneur en cellulose responsable d'une meilleure résistance à la flexion des panneaux (MOR) et d'une plus grande quantité de lignines favorisant une élévation de leur rigidité (MOE).

De plus, en augmentant la masse volumique des panneaux par une teneur plus élevée en matériel lignocellulosique, la distance entre les particules diminue durant la phase de pressage assurant un meilleur transfert de charge de particule en particule à travers la résine lors de sollicitations de panneaux. Ce qui dès lors confère à ces derniers des propriétés mécaniques plus élevées (Khedari *et al.*, 2003; Wei *et al.*, 2015).

Les valeurs de MOR et MOE tirées de la bibliographie (Tableau 39) sont supérieures à celles obtenues dans notre étude pour des panneaux présentant une masse volumique supérieure. Comme vu précédemment, ces propriétés mécaniques évoluent avec la masse

⁷² Cf. I.3.1 de la partie I

volumique des panneaux. Ainsi, afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, les propriétés mécaniques spécifiques ont été déterminées en vue de s'affranchir du facteur masse volumique.

Relativement aux données bibliographiques (Tableau 39), PS2S dont la résistance à la flexion et le module d'élasticité spécifiques sont les plus élevés parmi ceux des quatre panneaux étudiés présente un MOR spécifique supérieur à celui des autres panneaux de faible masse volumique à particules végétales. Quant à la rigidité spécifique, PS2S montre des valeurs du même ordre de grandeur voire meilleures que celles relevées dans la littérature. Ainsi, les valeurs élevées des propriétés mécaniques spécifiques de PS2S indiquent que ce matériau se prête bien aux conceptions légères satisfaisant pleinement les propriétés mécaniques à la flexion exigées pour les panneaux de faible masse volumique (ANSI A208, 1999).

Tableau 39 : Synthèse bibliographique de la résistance à la flexion et du module d'élasticité de panneaux à particules végétales de faible masse volumique. Les propriétés mécaniques spécifiques ont été évaluées.

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)

| Matériel végétal brute | Liant | Masse volumique des panneaux (kg/m ³) | Ratio massique résine/particule | MOR (MPa) | MOR spécifique (MPa.m ³ /kg) | MOE (MPa) | MOE spécifique (MPa.m ³ /kg) | Références |
|-------------------------|---------------------------|---|---------------------------------|-----------|---|-----------|---|------------------------------|
| SG | Polyuréthane bi-composant | 330 | 0,20 | 0,52 | 1,6.10 ⁻³ | 105 | 0,32 | Présente étude |
| PS1S | Polyuréthane bi-composant | 390 | 0,20 | 1,79 | 4,6.10 ⁻³ | 233 | 0,60 | |
| PS2S | Polyuréthane bi-composant | 410 | 0,20 | 3,82 | 9,3.10 ⁻³ | 455 | 1,11 | |
| PI2S | Polyuréthane bi-composant | 380 | 0,20 | 2,68 | 7,06.10 ⁻³ | 262 | 0,69 | |
| Coque d'arachide | Urée formaldéhyde | 505 | 0,10 | 2,90 | 5,74.10 ⁻³ | 571,2 | 1,13 | (Guler & Büyüksarı, 2011) |
| | Urée formaldéhyde | 591 | 0,10 | 5,24 | 8,9.10 ⁻³ | 732,3 | 1,24 | |
| Fibres de sac de ciment | Polyuréthane bi-composant | 400 | 0,15 | 1,31 | 3,28.10 ⁻³ | 133,45 | 0,33 | (Cravo <i>et al.</i> , 2015) |
| | Polyuréthane bi-composant | 500 | 0,15 | 2,99 | 5,98.10 ⁻³ | 307,87 | 0,62 | |
| | Polyuréthane bi-composant | 600 | 0,15 | 4,35 | 7,25.10 ⁻³ | 464,36 | 0,77 | |
| Noix de coco | Sans résine | 250 | - | 0,12 | 4,8.10 ⁻⁴ | - | - | (Panyakaew & Fotios, 2011) |
| | Sans résine | 350 | - | 0,68 | 1,94.10 ⁻³ | 88 | 0,25 | |
| | Sans résine | 450 | - | 1,94 | 4,31.10 ⁻³ | 365 | 0,81 | |
| Bagasse | Sans résine | 250 | - | 0,43 | 1,72.10 ⁻³ | 102 | 0,41 | (Xu <i>et al.</i> , 2004) |
| | Sans résine | 350 | - | 1,51 | 4,31.10 ⁻³ | 392 | 1,12 | |
| Noyau de kéraf | Sans résine | 200 | - | 1,10 | 5,5.10 ⁻³ | 300 | 1,50 | (Xu <i>et al.</i> , 2004) |
| Tiges de coton | Sans résine | 350 | - | 0,59 | 1,68.10 ⁻³ | 88 | 0,25 | (Zhou <i>et al.</i> , 2010) |

III.2.2 - Adhésion interne

Les tests d'adhésion interne ont été réalisés pour les quatre configurations de panneaux étudiés. Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure 122⁷³.

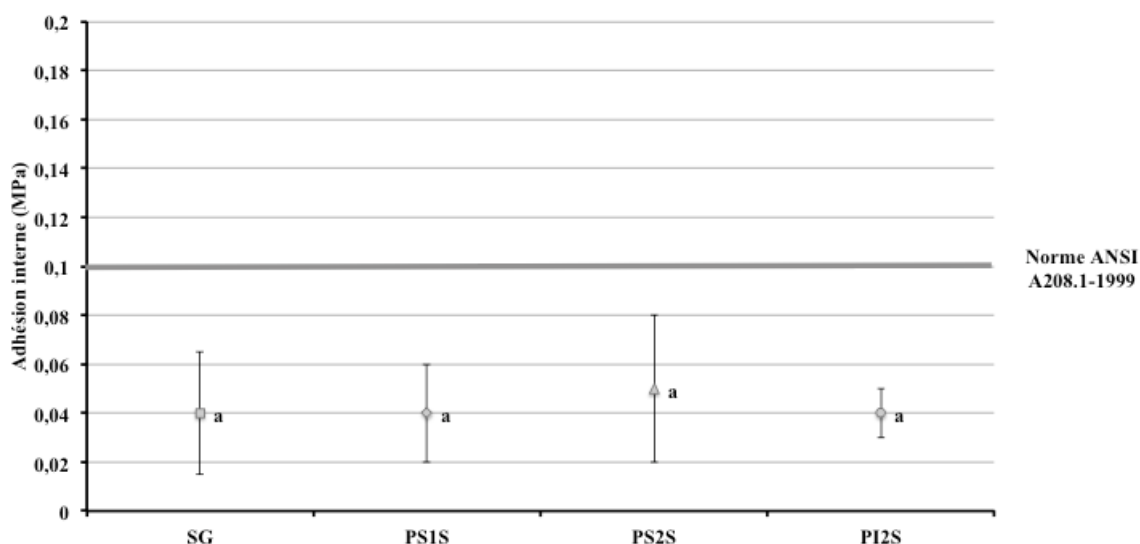


Figure 122 : Résultats du test d'adhésion interne des quatre configurations de panneaux

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)
(La cohésion interne de chaque panneau a été évaluée à partir de 10 éprouvettes)

Quel que soit le type de panneau, il n'est noté aucune différence significative pour cette propriété mécanique. Les résultats moyens variant de 0,04 MPa à 0,05 MPa n'atteignent pas la valeur minimale (0,1 MPa) recommandée par la norme ANSI A208 pour les panneaux de faible masse volumique (ANSI A208, 1999).

Ces observations traduisent une adhésion médiocre entre les particules de coir mise en évidence par une dispersion disparate de la résine concentrée en certains points du panneau (Figure 123-a). L'hétérogénéité de la distribution de la résine pourrait s'expliquer par le procédé d'application du liant sur les particules. En effet, lors de l'élaboration des panneaux, la résine à l'état frais (huile de ricin + diisocyanate) a été versée sur les particules puis

⁷³ Cf. II.5 de la partie II

l'ensemble a été malaxé manuellement (Figure 123-b). Il aurait été intéressant de pulvériser le liant sur les particules, la résine présentant une viscosité élevée (950-1500 mPa.s à 20°C).

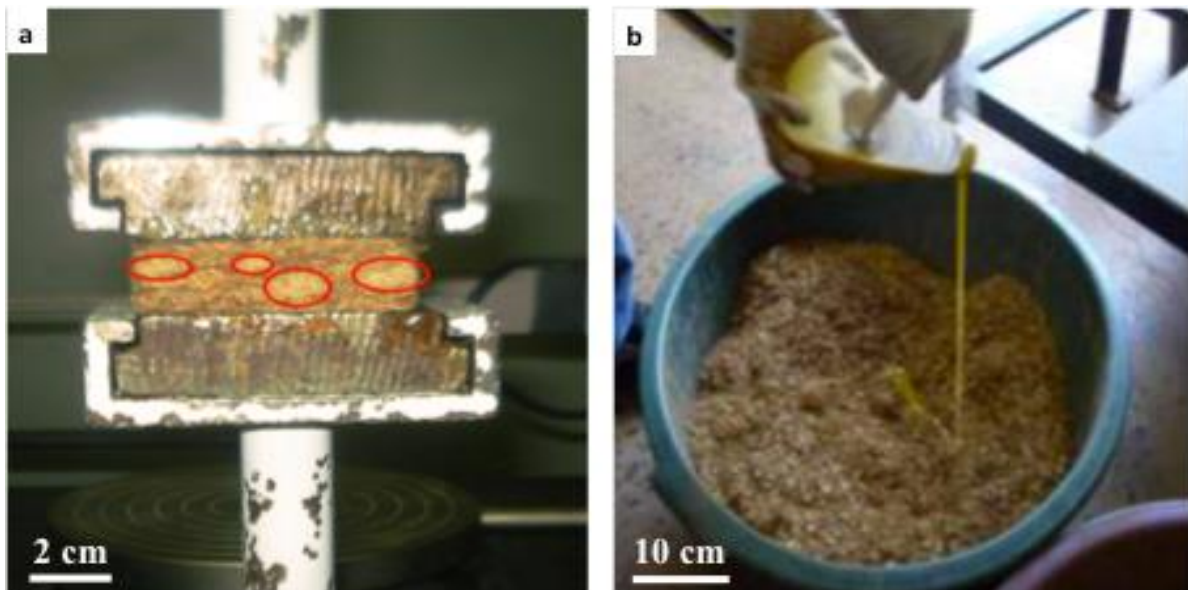


Figure 123 : (a) Concentration de la résine délimitée par des cercles rouges, (b) Procédé d'application de la résine sur les particules

Toutefois, les valeurs d'adhésion interne obtenues pour les quatre panneaux étudiés sont du même ordre de grandeur que celles de matériaux isolants conventionnels : les panneaux à base de fibres de verre et de laine minérale affichent des valeurs d'adhésion interne variant de 0,003 MPa à 0,08 MPa (Pfundstein *et al.*, 2012).

De surcroît, quelle que soit la configuration des panneaux renforcés, les lignes de rupture sont observées au milieu de l'épaisseur des éprouvettes (Figure 124) soulignant l'efficacité du process utilisé pour coller les gaines sur les faces externes des matériaux (par pulvérisation)⁷⁴ et la performance du transfert de charge entre les textiles et les particules de coir.

⁷⁴ Cf II.1 de la partie II

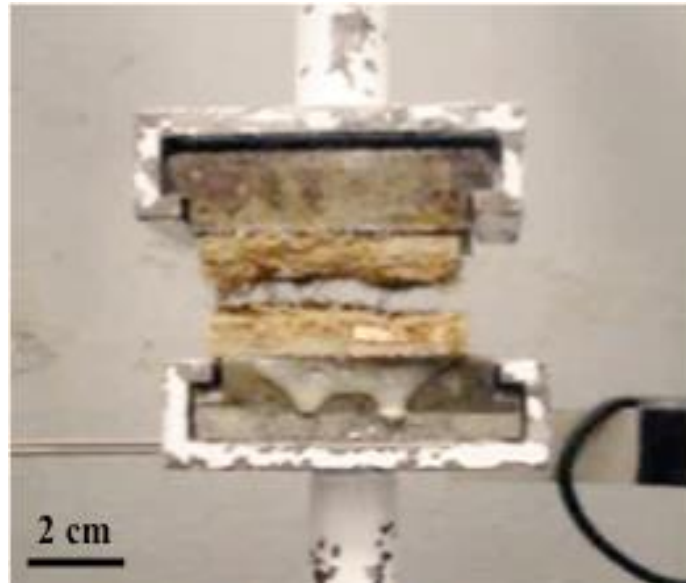


Figure 124 : Localisation de la ligne de rupture des éprouvettes après l'application du test d'adhésion interne

III.3 - Conductivité thermique

La conductivité thermique correspond au flux de chaleur traversant un mètre de matériau soumis à un écart de température de 1 Kelvin entre la face entrante et la face sortante (Gauthier, 2012). Plus la conductivité thermique est faible, plus le matériau est isolant (Kawasaki *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 2004; Al-Homoud, 2005; Zhou *et al.*, 2010).

A partir de la Figure 125⁷⁵, il apparaît que la conductivité thermique des quatre panneaux étudiés varie de 0,135 W/m.K à 0,152 W/m.K. Par ailleurs, l'application des gaines sur la surface externe des panneaux n'augmente pas significativement leurs conductivités thermiques quels que soient le nombre de faces renforcées (une ou deux) et la portion de la gaine utilisée (haute ou basse). En ce sens, la masse volumique apparente des panneaux augmentée par les gaines foliaires de cocotiers n'influence pas leurs propriétés thermiques alors que, habituellement, plus grande est la masse volumique, plus élevée est la conductivité thermique. En effet, moins les panneaux sont denses, plus ils contiennent de vides et plus faible est leur conductivité thermique, la conductivité thermique de l'air étant inférieure à celle de substances solides (Khedari *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2004; Lertsutthiwong *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2010; Panyakaew & Fotios, 2011; Tangjuank, S., 2011; Wei *et al.*, 2015). Ainsi, il semble que la différence de masses volumiques obtenue entre les panneaux de cette étude

⁷⁵ Cf. II.5 de la partie II

ne soit pas suffisante pour observer un écart significatif entre les valeurs de conductivité thermique expérimentales. De même, afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, les conductivités thermiques spécifiques ont été déterminées en vue de s'affranchir du facteur masse volumique (Tableau 40).

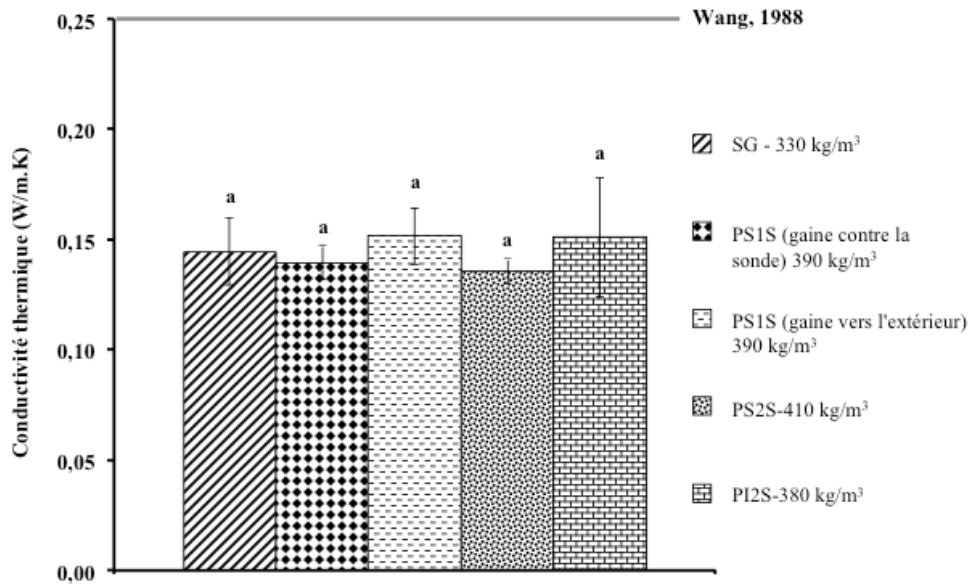


Figure 125 : Conductivités thermiques des quatre formulations de panneaux

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)

(La conductivité thermique de chaque panneau a été évaluée à partir de 4 éprouvettes, en réalisant 6 mesures)

A la lecture des conductivités thermiques spécifiques figurant dans le Tableau 40, les panneaux élaborés dans cette étude présentent une capacité d'isolation thermique par unité de masse inférieure à celle relevée dans la littérature pour la plupart des panneaux de particules lignocellulosiques destinés à un usage en tant qu'isolant thermique. Cette observation pourrait se justifier par la teneur moindre de résine utilisée pour l'élaboration des panneaux tirés de la bibliographie, comparativement à celle que nous avons choisi. En effet, d'après les travaux de Tangjuank et Kumfu, plus la quantité de liant est importante, plus la conductivité thermique des panneaux augmente, l'air présent dans les espaces vides étant remplacé par la résine (Tangjuank & Kumfu, 2011). D'autre part, chaque ressource végétale possède une

conductivité thermique qui lui est propre, dépendant de sa porosité, influençant dès lors le pouvoir isolant des panneaux. Cependant, la tendance de ces observations aurait été certainement inversée si les panneaux avaient été préalablement placés dans un environnement chargé en humidité, et ce, d'autant plus que les panneaux étudiés présentent une absorption en eau inférieure à celle observée dans la bibliographie (Tableau 40). En effet, comme expliqué au III.1.2, pour des atmosphères humides, plus l'absorption en eau d'un matériel isolant à fibres végétales est grande, plus élevée sera sa conductivité thermique, l'air étant substitué par l'eau (Al-Homoud, 2005).

Toutefois, les conductivités spécifiques expérimentales obtenues sont similaires à celles des panneaux composés de bois (Korjenic *et al.*, 2011) et de fibres de sac de ciment (Cravo, 2015) dont les masses volumiques sont du même ordre de grandeur que les panneaux élaborés dans ce travail ($350 \text{ kg/m}^3 - 450 \text{ kg/m}^3$).

Selon Wang, auteur d'un ouvrage de référence en sciences des matériaux de construction, les quatre configurations de panneaux peuvent être utilisées comme panneaux isolants dans le bâtiment, leurs conductivités thermiques étant inférieures à $0,25 \text{ W/m.K}$, valeur en-dessous de laquelle cet auteur considère que les matériaux peuvent être appliqués comme isolants thermiques (Figure 125) (Wang, S. H., 1988).

Tableau 40 : Synthèse bibliographique de la conductivité thermique de panneaux à particules végétales de faible masse volumique

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)

| Matériel végétal brut | Liant | Ratio massique résine/particule | Masse volumique des panneaux (kg/m ³) | Conductivité thermique (W/m.K) | Conductivité thermique spécifique (W.m ³ /m.K.kg).10 ³ | Références |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---|--------------------------------|--|---------------------------------|
| SG | Polyuréthane bi-composant | 0,20 | 330 | 0,144 | 0,436 | Présente étude |
| PS1S (gaine contre la sonde) | Polyuréthane bi-composant | 0,20 | 390 | 0,140 | 0,359 | |
| PS1S (gaine tournée vers l'extérieur) | Polyuréthane bi-composant | 0,20 | 390 | 0,152 | 0,390 | |
| PS2S | Polyuréthane bi-composant | 0,20 | 410 | 0,135 | 0,329 | |
| PI2S | Polyuréthane bi-composant | 0,20 | 380 | 0,151 | 0,397 | |
| Peau de durian | Urée-formaldéhyde | 0,03-0,12 | 428-636 | 0,064-0,1043 | 0,150-0,164 | (Khedari <i>et al.</i> , 2003) |
| | Phénol-formaldéhyde | | | | | |
| | Isocyanate | | | | | |
| Tiges de cotonnier | Sans liant | - | 150-450 | 0,059-0,082 | 0,393-0,182 | (Zhou <i>et al.</i> , 2010) |
| Noyau de kénaf | Sans liant | - | 150-200 | 0,051-0,058 | 0,340-0,290 | (Xu <i>et al.</i> , 2004) |
| Bois (pin, lauan) | - | - | 450-630 | 0,151 | 0,336-0,240 | (Korjenic <i>et al.</i> , 2011) |
| Fibres de sac de ciment | Polyuréthane bi-composant | 0,15 | 400-500 | 0,131-0,141 | 0,328-0,282 | (Cravo, 2015) |
| Noix de coco | Sans liant | - | 250-350 | 0,046-0,068 | 0,184-0,194 | (Panyakaew & Fotios, 2011) |
| Bagasse | Sans liant | - | 250-350 | 0,049-0,055 | 0,196-0,157 | |

III.4 - Vérification de la conformité aux normes européennes des panneaux

Les exigences mécaniques et physiques des « panneaux à base de bois » (catégorie à laquelle appartiennent les panneaux de particules⁷⁶) sont fixées au niveau européen par plusieurs normes en fonction de leur usage, de leur épaisseur et de leur procédé de fabrication.

La norme EN 622-5 fait état des exigences pour les panneaux obtenus par procédé à sec défini par un taux d'humidité des fibres inférieur à 20 % au moment de la conformation (EN 622-5, 2009). Les recommandations de cette norme pour les panneaux à des fins d'isolation thermique ((EN 622-5, 2009), partie 4.5) dont l'épaisseur varie de 19 à 30 mm ont été retenues par similarité avec les panneaux élaborés dans cette étude⁷⁷ (Tableau 41) :

- les fibres de coir et de gaines de cocotiers ont été séchées à l'étuve à 60 °C jusqu'à une teneur en humidité de 8 % à 10 % en amont de l'élaboration des panneaux,
- leur épaisseur est de 20 mm,
- leur masse volumique varie de 300 kg/m³ à 400 kg/m³ en moyenne, destinant ces panneaux à un usage en tant qu'isolant thermique.

Parmi les caractéristiques mécaniques et physiques évaluées dans ce travail, les valeurs d'absorption en eau ne sont pas requises par la norme EN 622-5 pour le type de panneaux choisi.

Les conductivités thermiques maximales prescrites en Europe sont quant à elles indiquées dans la norme EN 13986 en fonction de la masse volumique des « panneaux à base de bois » destinés à un usage en tant qu'isolant thermique (5.12) (EN 13986, 2004). Les valeurs stipulées dans le Tableau 41 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** sont celles correspondant à la catégorie des panneaux de faible masse volumique selon la norme ANSI A208 (<640 kg/m³) (ANSI A208, 1999). Les conductivités thermiques spécifiques relatives sont stipulées de surcroît.

⁷⁶ Cf. II.3 de la partie I

⁷⁷ Cf. II.1 de la partie II

Tableau 41 : Confrontation des propriétés mécaniques, physique et thermiques des panneaux étudiés dans ce travail aux exigences normatives européennes

(SG : panneau sans gaine ; PS1S : panneau dont une face externe est renforcée par une couche de la portion supérieure des gaines ; PS2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion supérieure des gaines ; PI2S : panneau dont les deux faces externes sont renforcées par une couche de la portion inférieure des gaines)

| | | Valeurs obtenues pour les panneaux étudiés | Valeurs exigées par les normes européennes |
|-----------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Caractéristiques mécaniques | Résistance à la flexion (MPa) | SG : 0,52±0,16 PS1S : 1,79±0,27 PS2S : 3,82±0,83 PI2S : 2,68±1,13 | 6 (EN 622-5, 2009) |
| | Module d'élasticité en flexion (MPa) | SG : 105±17 PS1S : 233±50 PS2S : 455±94 PI2S : 262±78 | 510 (valeurs minimales exigées pour les panneaux à des fins d'isolation thermique d'épaisseur comprise entre 19 mm et 30 mm) |
| | Cohésion interne (MPa) | SG : 0,04±0,03 PS1S : 0,04±0,02 PS2S : 0,05±0,03 PI2S : 0,04±0,01 | 0,15 |
| Caractéristiques physiques | Gonflement en épaisseur-24h (%) | SG : 11,4±2,9 PS1S : 19,6±4,6 PS2S : 16,9±2,6 PI2S : 14,1±3,7 | 13 (EN 622-5, 2009) (valeurs maximales exigées pour les panneaux à des fins d'isolation thermique d'épaisseur comprise entre 19 mm et 30 mm) |

| | | Valeurs obtenues pour les panneaux étudiés | Valeurs exigées par les normes européennes | |
|--------------------------------|---|---|---|--|
| Caractéristiques thermiques | Conductivité thermique (W/m.K) | SG : 0,144±0,015 | 0,070 (300 kg/m ³) | (EN 13986, 2004) (valeurs maximales exigées pour les panneaux de faible masse volumique : 300 kg/m ³ et 600 kg/m ³) |
| | | PS1S* : 0,140±0,008 | 0,120 | |
| | | PS1S** : 0,152±0,013 | (600 | |
| | | PS2S : 0,135±0,006 | kg/m ³) | |
| | | PI2S : 0,151±0,027 | | |
| | Conductivité thermique spécifique (W.m ³ /m.K.kg).10 ³ | SG : 0,436±0,046 | 0,233 (300 kg/m ³) | |
| | | PS1S* : 0,359±0,020 | 0,200 | |
| | | PS1S** : 0,390±0,033 | (600 | |
| | | PS2S : 0,329±0,014 | kg/m ³) | |
| | | PI2S : 0,397±0,071 | | |

PS1S : gaine contre la sonde*

*PS1S** : gaine tournée vers l'extérieur*

A la lecture du Tableau 41, les caractéristiques mécaniques et physiques des panneaux élaborés dans cette étude satisfont en partie les exigences qualitatives requises par la norme européenne EN 622-5 pour les panneaux à des fins d'isolation thermique :

- la rigidité de PS2S répond aux recommandations de cette norme,
- les panneaux SG et PI2S présentent des gonflements en épaisseur après 24 h d'immersion dans l'eau conformes à cette norme.

Cependant, la cohésion interne et la résistance à la flexion des panneaux, quelle que soit la configuration, restent en deçà des valeurs minimales exigées par la norme EN 622-5 pour ce type de panneaux.

Sur le plan thermique, la conductivité thermique et la conductivité thermique spécifique de chacune des formulations de panneaux étudiés se montrent supérieures à celles prescrites par la norme EN 13986 traduisant des capacités d'isolation thermique de ces derniers inférieures à celles recommandées par cette norme (Tableau 41).

III.5 - Conclusion

Afin de participer aux enjeux du développement durable et d'étudier la possibilité d'utilisation des gaines foliaires de cocotiers comme renfort dans le développement d'éco-composites, nous avons choisi d'élaborer des matériaux respectueux de l'environnement et de la santé des usagers adaptés à l'isolation thermique. A cet effet, une étude expérimentale dans ce chapitre a été menée sur des panneaux de particules de coir de faible densité revêtus de gaines de cocotiers et liées par une résine polyuréthane dérivée de l'huile de ricin.

Bien que l'application d'une couche de gaines de cocotiers sur l'une ou les deux faces externes de panneaux de coir augmente significativement leur masse volumique, les panneaux renforcés (380 kg/m^3 à 410 kg/m^3) appartiennent également à la catégorie des panneaux de faible masse volumique selon la norme ANSI A208 ($< 640 \text{ kg/m}^3$) (ANSI A208, 1999), préférablement employés comme isolant thermique (Suchsland & Woodson, 1987).

Aucune différence significative n'est observée pour l'absorption d'eau (2h, 24h), l'adhésion interne et la conductivité thermique des quatre configurations de panneaux étudiés. Toutefois, l'augmentation de leur masse volumique s'accompagne d'un accroissement linéaire et significatif de :

- leur gonflement en épaisseur après une période d'immersion de 2 h et 24 h dans l'eau pouvant s'expliquer par une teneur plus élevée en éléments lignocellulosiques hydrophiles par unité de volume et une plus grande force en compression inter-particules suite au thermopressage,
- leur rigidité et leur résistance à la flexion pouvant se justifier par :
 - une plus grande quantité de lignines et de cellulose par unité de volume,
 - une densification des panneaux à particules plus élevée présumant un meilleur transfert de charge inter-particules,
 - l'addition d'une couche de renfort, les gaines de cocotiers, sur les deux faces externes des panneaux de coir. Les meilleurs résultats sont obtenus pour celui renforcé par la partie haute des gaines (PS2S) caractérisée par un maillage plus serré et inaltéré par comparaison à la partie basse.

Le panneau PS2S satisfait presque intégralement les exigences mécaniques (MOR, MOE) et physique (gonflement en épaisseur) américaines recommandées pour les panneaux

de faible masse volumique ; seule l'adhésion interne reste inférieure à la valeur minimale requise par la norme en vigueur pour ce type de panneaux probablement causée par la distribution hétérogène de la résine entre les particules (CS-236-66, 1968; ANSI A208, 1999). Au niveau européen, aucune des caractéristiques mécaniques, physique et thermique de ce panneau ne répond aux recommandations des normes EN 622-5 et EN 13986 pour les panneaux à des fins d'isolation thermique ; à l'exception de la rigidité à la flexion conforme à la norme EN 622-5 (EN 13986, 2004; EN 622-5, 2009). Toutefois, toutes les propriétés de PS2S évaluées dans cette étude présentent des valeurs du même ordre de grandeur (adhésion interne, conductivité thermique spécifique) voire meilleures (gonflement en épaisseur, absorption d'eau, résistance spécifique, rigidité spécifique) que celles relevées dans la littérature pour les panneaux de faible masse volumique à particules végétales. De surcroît, selon Wang, la performance thermique de PS2S est suffisante pour autoriser son application en tant qu'isolant thermique (Wang, S. H., 1988). Par ailleurs, sa faible absorption d'eau comparativement à celle des panneaux à particules lignocellulosiques dans la bibliographie, laisse présager une plus grande capacité d'isolation thermique de PS2S en milieu humide⁷⁸ et une meilleure durabilité de ce dernier.

La grande variabilité de la résistance et de la rigidité à la flexion observée pour les panneaux doublement renforcés, PS2S et PI2S, pourrait se justifier par l'hétérogénéité du maillage pour chacune des parties hautes et basses des gaines imputable⁷⁹ :

- à l'affinement graduel des grosses fibres des bords vers la partie médiane des gaines,
- aux bifurcations aléatoires des petites fibres.

Pour les autres caractéristiques et pour toutes les configurations de panneaux, la disparité des résultats s'expliquerait par la dispersion inhomogène de la résine (Figure 123) attribuable à sa viscosité élevée.

⁷⁸ Selon la norme EN 622-5, le milieu humide correspond à une température de 20°C et une humidité relative de l'air environnant dépassant 85% quelques semaines par an (EN 622-5, 2009)

⁷⁹ Cf. I.1.2 de la partie III

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le XXème siècle s'est vu marqué par une croissance industrielle sans précédent caractérisée par une prospérité matérielle et une maîtrise de la nature par l'Homme négligeant l'impact délétère de ce modèle sur l'environnement et sur certains aspects sociétaux. Face aux constats alarmants et indéniables liés au réchauffement climatique, à la raréfaction des ressources naturelles, aux écarts entre les pays développés et ceux en voie de développement ainsi qu'à la disparition d'une partie de la biodiversité, le XXIème siècle se voit porteur de nombreux enjeux s'inscrivant dans une démarche de développement durable pour résorber la crise écologique, économique et sociale actuelle. Dans ce cadre, ces travaux de recherche ont contribué :

- à la caractérisation morphologique, chimique, physique et mécanique d'un nouveau renfort textile végétal potentiel, la gaine foliaire du cocotier *Cocos nucifera* L., disponible localement, tout au long de l'année et naturellement sous forme textile. Il s'agit d'une ressource renouvelable et biodégradable, non-valorisée à l'heure actuelle, visant à être utilisée comme substituts aux renforts fibreux synthétiques. Cette thématique de recherche portant sur l'étude de renforts textile naturels a actuellement le vent en poupe,
- à l'étude des effets de plusieurs traitements appartenant aux trois grandes familles, physique (pyrolyse), chimique (chaux), et enzymatiques (laccase et xylanase) sur la composition botanique, la stabilité thermique, l'absorption en eau, les performances à la traction ainsi que sur les propriétés morphologiques et chimiques de surface des gaines de cocotiers. Ces traitements à impacts environnemental et sanitaire modérés ont été réalisés afin de remédier aux restrictions liées à l'exploitation des fibres végétales comme renfort de polymères inhérentes à leur caractère hydrophile, leur faible stabilité thermique et leur forte teneur en composés amorphes,
- au développement de matériaux composites innovants, respectueux de l'environnement et de la santé humaine dont l'application visée concerne l'isolation thermique. A cet effet, nous avons proposé d'élaborer et de caractériser des panneaux de particules de coir de faible densité (car préférablement employés comme isolant thermique (Suchsland & Woodson, 1987)) renforcés en surface par des gaines de cocotiers et liées par une résine polyuréthane à base d'huile de ricin.

A l'issue de la phase exploratoire de caractérisation des gaines foliaires réalisée dans un premier temps dont dépend leur bon usage en tant que renfort, cette ressource se révèle naturellement sous la forme d'un textile bidirectionnel composé de trois strates de fibres unidirectionnelles. Les fibres de deux de ces couches sont orientées en moyenne à 146 ° avec celles de la 3^{ème} couche. La paroi externe des gaines exposée à l'air est constituée de deux couches composées de grosses, moyennes et fines fibres d'une part et uniquement de fines fibres d'autre part, l'ensemble formant un tressage biaxial. La paroi interne quant à elle en contact avec le pseudo-tronc du cocotier, n'est composée que d'une seule couche de moyennes et fines fibres « cousue » sur la paroi externe. A l'échelle mésoscopique, les fibres, de forme ellipsoïdale, sont formées d'un canal et de plusieurs fibres élémentaires liées entre elles par une lamelle mitoyenne. Chacune d'elles, à l'échelle microscopique, est constituée au centre, d'une cavité, le lumen, entouré d'une paroi lignocellulosique.

Le modèle mis au point en vue d'extraire automatiquement l'épaisseur et l'orientation avec l'horizontale des fibres de gaines de cocotiers et la reconstruction de leur maillage en 2D à partir de clichés pris à la loupe binoculaire s'est révélé fiable pour les gaines dont le maillage est lâche, caractérisé par des vides entre les fibres. Toutefois, en l'état, à partir de ces clichés, pour les maillages denses définis par une distribution serrée des fibres, l'opérateur doit reprendre la main.

Les gaines de cocotiers sont composées majoritairement de cellulose constituant l'élément renforçant des fibres végétales en raison de sa structure semi-cristalline. Comparativement à la plupart des fibres végétales communément utilisées comme renfort de composites, les gaines se montrent plus riches en hémicelluloses, composant hautement hydrophile, et en lignines, élément participant grandement à la rigidité des fibres. Toutefois, les fibres de gaines foliaires se révèlent être moins hygroscopiques que ces dernières laissant présager une réduction des phénomènes de retrait/gonflement des fibres de gaines induits par les variations d'humidité et ainsi une conservation de la qualité de l'adhésion à l'interface fibre/matrice sur le long terme. De surcroît, les gaines de cocotiers se montrent plus légères que le verre ainsi que le plus grand nombre des renforts fibreux végétaux relevés dans la littérature.

Concernant les propriétés mécaniques, les fibres unitaires de gaines foliaires de cocotiers présentent un comportement plastique et ductile caractéristique des fibres issues de palmiers. Elles se montrent plus résistantes, plus rigides, et plus ductiles que les fibres de *Hildegardia populifolia*, Tamarin, *Sterculia urens* et *Polyathia ceasoides*. En revanche, elles se différencient des fibres de lin et de chanvre par une résistance et une rigidité moindres et

une ductilité plus élevée. Les textiles quant à eux affichent des caractéristiques mécaniques à la traction compétitives face aux renforts végétaux naturellement sous forme textile, et ce pour les deux directions testées, choisies de façon à ce qu'elles soient les mêmes que celles des axes préférentiels des fibres constituant les gaines.

Pour chaque direction testée, l'approche simplifiée adoptée, assimilant la gaine foliaire de cocotiers à un matériau homogène caractérisé par une architecture unidirectionnelle de fibres orientées dans le sens de traction appliquée, a permis d'évaluer la résistance des gaines avec une bonne précision. Pour les autres propriétés (module d'Young, déformation à la rupture), la différence observée entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales pourrait s'expliquer par l'architecture complexe de leur maillage.

L'ensemble de ces résultats révèlent le potentiel des gaines foliaires de cocotiers à être des candidats de choix comme renforts textile de polymères dans l'avenir, respectueux de l'environnement, de la santé humaine et peu coûteux.

La campagne expérimentale concernant l'impact des traitements sur les gaines brutes révèle l'action non significative des traitements enzymatiques à la xylanase et à la laccase sur la composition botanique des gaines dans les conditions opératoires choisies (concentration, durée).

Les traitements par pyrolyse et à la chaux éliminent quant à eux une grande partie des hémicelluloses et des composés extractibles des gaines, phénomène plus marqué pour celles traitées au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dont les résultats sont corroborés par l'analyse IR-ATR. Par ailleurs, la pyrolyse engendrerait la formation de lignines expliquant l'augmentation de la teneur en lignines des fibres pyrolysées.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique font ressortir la conservation de la structure cristalline de la cellulose des gaines traitées à la chaux et avec les enzymes ainsi que l'amélioration significative de la stabilité thermique des gaines après traitement alcalin. Toutefois, il apparaît que la température de début de dégradation des gaines pyrolysées est notablement inférieure à celle des fibres brutes et après traitements chimique et enzymatiques. Par ailleurs, on note que la cellulose cristalline est partiellement détériorée après pyrolyse.

En outre, après avoir étudié la capacité de rétention d'eau des gaines, il apparaît que le traitement alcalin augmente leur coefficient d'absorption d'eau à saturation par comparaison à la pyrolyse. Cette observation pourrait s'expliquer par l'augmentation de la porosité des fibres traitées à la chaux comme l'ont suggéré les résultats de l'analyse XPS. En outre, la moins grande sensibilité à l'eau des gaines pyrolysées contribuerait à une meilleure stabilité

dimensionnelle des composites renforcés par ces textiles après pyrolyse ainsi qu'à la préservation de leurs propriétés mécaniques leur conférant ainsi une plus grande durabilité. Pour cette propriété physique, les traitements enzymatiques ne montrent, quant à eux pas d'effet significatif.

Les résultats des tests à la traction des gaines sous forme textile révèlent l'effet dommageable et néfaste de la pyrolyse sur la structure des fibres se traduisant par une forte diminution des caractéristiques mécaniques des gaines pyrolysées ; par comparaison avec celles traitées avec les enzymes et au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dont la résistance à la traction, le module d'Young, la déformation à la rupture et la ténacité ne montrent pas de différence significative avec les propriétés mécaniques des gaines brutes. Ce résultat observé pour les gaines pyrolysées peut être corrélé à l'altération de leur cellulose cristalline révélée par l'analyse thermogravimétrique. De surcroît, la diminution des propriétés mécaniques des gaines pyrolysées apparaît contradictoire aux résultats obtenus par Arsène et al. qui observent une augmentation de la résistance de fibres de bagasse et de tronc de banane pyrolysées, d'un facteur 3 à 5 (Arsène *et al.*, 2007).

De surcroît, les surfaces des gaines après le traitement par pyrolyse, les traitements à la chaux et à la xylanase, sont légèrement plus riches en carbone et appauvries en oxygène. Pour le traitement à la laccase, la tendance inverse est observée. La surface des fibres des gaines manifeste la présence de cavités contenant pour certaines des grains siliceux. Ainsi, la surface rugueuse des gaines favoriserait une plus grande adhésion des polymères aux fibres améliorant l'accrochage mécanique au niveau de l'interface entre les fibres et la matrice comparativement à une surface lisse.

Au vu des résultats mentionnés précédemment, nous avons choisi d'utiliser les gaines foliaires brutes pour la suite de l'étude portant sur le renforcement de panneaux de particules de coir par application de gaines foliaires, les traitements enzymatiques n'agissant que très légèrement en surface, la pyrolyse détériorant les fibres et le traitement alcalin améliorant exclusivement la stabilité thermique des gaines brutes dont la température de début de dégradation reste supérieure à la température de mise en œuvre des panneaux.

La dernière partie de ce mémoire consacrée à l'étude de la potentialité d'utilisation des gaines foliaires de cocotiers brutes comme renfort dans le développement d'isolants thermiques révèle que l'application en surface de gaines sur les panneaux de coir augmente de manière significative leurs masses volumiques, leurs gonflements en épaisseur (après une période d'immersion de 2 h et 24 h dans l'eau) ainsi que leurs rigidités et leurs résistances à la

flexion. Une relation linéaire a été établie entre chacune de ces trois dernières caractéristiques et la masse volumique des panneaux. Les autres propriétés évaluées que sont l'absorption en eau (2 h, 24 h), l'adhésion interne et la conductivité thermique ne sont quant à elles pas influencées notablement par l'ajout de gaines.

Les résultats les plus prometteurs concernent le panneau de coir renforcés en surface par la partie haute des gaines : ce dernier présente les meilleures performances à la flexion. Les propriétés mécaniques (MOR, MOE) et physique (gonflement en épaisseur) de cette configuration de panneau dénommée PS2S satisfont les exigences requises par les normes américaines ANSI A208 et CS 236-66 pour les panneaux de faible masse volumique ($< 640 \text{ kg/m}^3$), à l'exception de l'adhésion interne (CS-236-66, 1968; ANSI A208, 1999). La faible cohésion entre les particules de coir s'explique par une dispersion hétérogène de la résine concentrée en certains points. Au niveau européen, sur le plan mécanique (MOR, MOE, adhésion interne), physique (gonflement en épaisseur) et thermique (conductivité thermique), seul le module d'élasticité de PS2S atteint la limite minimale en vigueur recommandée par la norme EN 622-5 pour les panneaux à des fins d'isolation thermique (EN 13986, 2004; EN 622-5, 2009). Toutefois, toutes les propriétés de PS2S évaluées dans cette étude présentent des valeurs similaires (adhésion interne, conductivité thermique spécifique) voire meilleures (gonflement en épaisseur, absorption en eau, résistance spécifique, rigidité spécifique) que celles relevées dans la bibliographie pour les panneaux de faible masse volumique à particules lignocellulosiques. De surcroît, selon Wang, auteur d'un ouvrage de référence en sciences des matériaux de construction, la performance thermique de PS2S est suffisante pour autoriser son application en tant qu'isolant thermique (Wang, S. H., 1988). Par ailleurs, sa faible absorption en eau comparativement à celle des panneaux à particules végétales dans la littérature, indique que PS2S se prête davantage à un usage en tant qu'isolant thermique en milieu humide par rapport à ces derniers (EN 622-5, 2009).

Cette étude constitue donc une étape préliminaire de caractérisation des gaines foliaires de cocotiers brutes, traitées (pyrolyse, chaux, laccase, xylanase) et de vérification de la faisabilité du développement d'un éco-matériau à usage d'isolant thermique renforcé par cette ressource. Elle laisse apparaître de nombreuses perspectives dans chacun des axes explorés :

- ✓ Concernant la partie sur la caractérisation des gaines brutes et sur la modélisation de leurs propriétés morphologiques, il serait intéressant :

- pour les différentes classes d'épaisseur de fibres unitaires, d'observer au MEB l'existence potentielle de défauts de forme à leur surface et d'évaluer les rapports (surface poreuse/surface pariétale) et (longueur interfaciale/surface pariétale) pour chacune d'elles. Ces données permettront de confirmer ou d'infirmer les hypothèses proposées pour expliquer la corrélation négative entre l'épaisseur des fibres et leurs propriétés mécaniques,
 - d'évaluer les caractéristiques mécaniques des textiles foliaires en fonction des écotypes des cocotiers à partir desquels ils sont extraits, de leurs conditions pédo-climatiques, ainsi que de la maturité des gaines et de l'emplacement de la portion étudiée dans la gaine. Ces essais complémentaires mettront en évidence les paramètres pour lesquels les propriétés mécaniques des gaines varient et sont les plus élevées,
 - d'améliorer la qualité des clichés initiaux par une plus grande différenciation des couleurs des pixels représentant d'une part les bords des fibres et d'autre part leur centre afin que le modèle lors de l'étape de segmentation de l'image de départ puisse différencier les fibres même lorsque ces dernières sont serrées et ne présentent pas de zones de vides entre elles,
 - de mettre au point un modèle tenant compte de l'architecture des gaines sous forme textile, visant à prédire leurs propriétés mécaniques à la traction en utilisant si nécessaire, les données de sortie de l'application sur images développée dans ce travail comme l'une des données d'entrée.
- ✓ A propos de l'étude sur l'influence des traitements, il serait souhaitable :
- d'optimiser la concentration de la laccase, de la xylanase et de la chaux ainsi que la durée de ces traitements en vue d'obtenir un effet potentiel plus probant de ces derniers sur les propriétés chimiques, physiques, morphologiques et mécaniques des gaines sans que ces dernières ne soient endommagées ni fragilisées,
 - en plus des caractéristiques déterminées dans cette étude, d'évaluer le degré de cristallinité des gaines après traitements par diffraction de rayons X,
 - refaire le traitement par pyrolyse des gaines dans les mêmes conditions opératoires (200°C, 2h) en utilisant un autre équipement, (en l'occurrence un autre four) afin de vérifier la véracité des résultats obtenus à l'issue de la

caractérisation chimique, physique, mécanique et morphologique des gaines pyrolysées dans ce travail.

- ✓ Relativement au projet concernant le développement des panneaux de particules, les points suivants pourraient faire l'objet d'études complémentaires :
 - amélioration potentielle de leurs propriétés physiques, mécaniques et thermique jusqu'à, éventuellement, satisfaire les exigences requises par les normes américaine et européenne non remplies dans cette étude par :
 - application du liant sur les particules végétales par pulvérisation, tout en les mélangeant,
 - renforcement des faces externes des panneaux en superposant deux couches de la partie haute des gaines brutes sur chacune d'elles,
 - recouvrement de toutes les surfaces externes du panneau fini avec de la résine,
 - substitution d'isolants thermiques naturels disponibles localement aux fibres de noix de coco vertes utilisées dans cette étude. A titre d'exemples, on peut citer la laine de coco extraite de l'enveloppe filamenteuse de la noix de coco sèche, le liège recyclé, l'ouate de cellulose fabriquée à partir de papier recyclé,
 - évaluation de la durabilité des panneaux par la vérification du maintien de leurs performances physiques, mécaniques et thermique dans le temps,
 - étude de leurs impacts sur l'environnement par une analyse de cycle de vie.

BIBLIOGRAPHIE

- ABDULLAH, S. S., YUSUP, S., AHMAD, M. M., RAMLI, A. & ISMAIL, L., (2010), Thermogravimetry Study on Pyrolysis of Various Lignocellulosic Biomass for Potential Hydrogen Production, *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, vol. 3, n°3, .
- ABNT NBR 14810, (2006), Wood particleboard-Part 3, Rio de Janeiro, Testing Methods, Terminology.
- ABOUL-FADL, S. M., ZERONIAN, S. H., KAMAL, M. M., KIM, M. S. & ELLISON, M. S., (1985), Effect of Mercerization on the Relation Between Single Fiber Mechanical Properties and Fine Structure for Different Cotton Species, *Textile Research Journal*, vol. 55, p. 461-469.
- ACI COMMITTEE 544, (2002), State-Of-The-Art Report on Fiber Reinforced Concrete. (page consultée le 11/09/16)
- ADANUR, S. & LIAO, T., (1998), 3D modeling of textile composite preforms, *Composites Part B: Engineering*, vol. 29, n°6, p. 787-793.
- AEHLE, W., (2006), *Enzymes in Industry: Products and Applications*, John Wiley & Sons, 511 p.
- AGOPYAN, V., SAVASTANO JR., H., JOHN, V. M. & CINCOTTO, M. A., (2005), Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview, *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, n°5, p. 527-536.
- AHMAD, M. R. & YAHYA, M. F., (2014), *Proceedings of the International Colloquium in Textile Engineering, Fashion, Apparel and Design 2014 (ICTEFAD 2014)*, Springer, 119 p.
- AHMED, K. S. & VIJAYARANGAN, S., (2007), Experimental characterization of woven jute-fabric-reinforced isothalic polyester composites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, n°4, p. 2650-2662.
- AKIL, H. M., OMAR, M. F., MAZUKI, A. A. M., SAFIEE, S., ISHAK, Z. A. M. & ABU BAKAR, A., (2011), Kenaf fiber reinforced composites: A review, *Materials & Design*, vol. 32, n°8–9, p. 4107-4121.
- ALARCON-GUTIERREZ, E., (2007), *Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne*, Aix-Marseille 3.
- AL-HOMOUD, D. M. S., (2005), Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials, *Building and Environment*, vol. 40, n°3, p. 353-366.
- ALIX, S., PHILIPPE, E., BESSADOK, A., LEBRUN, L., MORVAN, C. & MARAIS, S., (2009), Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres, *Bioresource Technology*, vol. 100, n°20, p. 4742-4749.
- ALMEIDA, J. R. M., AQUINO, R. C. M. P. & MONTEIRO, S. N., (2006), Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n°9, p. 1473-1479.
- ALVAREZ, V. A., FRAGA, A. N. & VAZQUEZ, A., (2004), Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer–sisal fiber biocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, n°6, p. 4007-4016.
- ALVAREZ, V. A. & VAZQUEZ, A., (2006), Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites,

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 37, n°10, p. 1672-1680.

ALVIRA, P., TOMAS-PEJO, E., BALLESTEROS, M. & NEGRO, M. J., (2010), Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresource Technology*, vol. 101, n°13, p. 4851-4861.

AL-ZUHAIR, S., RAMACHANDRAN, K. B., FARID, M., AROUA, M. K., VADLANI, P., RAMAKRISHNAN, S. & GARDOSI, L., (2011), Enzymes in Biofuels Production, *Enzyme Research*, vol. 2011, p. e658263.

AMAR, B., SALEM, K., HOCINE, D., CHADIA, I. & JUAN, M. J., (2011), Study and characterization of composites materials based on polypropylene loaded with olive husk flour, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, n°2, p. 1382-1394.

ANGELINI, L. G., LAZZERI, A., LEVITA, G., FONTANELLI, D. & BOZZI, C., (2000), Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties, *Industrial Crops and Products*, vol. 11, n°2-3, p. 145-161.

ANGGONO, J., SUGONDO, S., HENRICO, S. & PURWANINGSIH, H., (2015), Effect of Alkali Treatment Using Calcium Hydroxide and the Fiber Length on the Strength of Sugarcane Bagasse Fibers-Polypropylene Composites, *Applied Mechanics and Materials*, vol. 815, p. 106-110.

ANSI A208, (1999), American National Standards Institute. Particleboard., Washington, DC.

ANSON, M., KO, J. M. & LAM, E. S. S., (2002), *Advances in Building Technology*, Elsevier, 1844 p.

ARCHIBALD, F. S., BOURBONNAIS, R., JURASEK, L., PAICE, M. G. & REID, I. D., (1997), Kraft pulp bleaching and delignification by *Trametes versicolor*, *Journal of Biotechnology*, vol. 53, n°2-3, p. 215-236.

ARORA, D. S., CHANDER, M. & GILL, P. K., (2002), Involvement of lignin peroxidase, manganese peroxidase and laccase in degradation and selective ligninolysis of wheat straw, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 50, n°2, p. 115-120.

ARSENE, M.-A., OKWO, A., BILBA, K., SOBOYEJO, A. B. O. & SOBOYEJO, W. O., (2007), Chemically and Thermally Treated Vegetable Fibers for Reinforcement of Cement-Based Composites, *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 22, n°2, p. 214-227.

ASHBY, M., BRECHET, Y. & SALVO, L., (2001), *Sélection des matériaux et des procédés de mise en oeuvre*, PPUR presses polytechniques, 498 p.

ASTHANA, R., KUMAR, A. & DAHOTRE, N. B., (2006), *Materials Processing and Manufacturing Science*, Butterworth-Heinemann, 659 p.

ASTM D1965, (1998), Standard Test Method for Unsaponifiable Matter in Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids, *Developed by Subcommittee: D01.32*.

ASTM D5035, (2015), Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method).

AUFRAY, M., (2005), *Caractérisation physico-chimique des interfaces époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées.

AUNG, M. M., YAAKOB, Z., KAMARUDIN, S. & ABDULLAH, L. C., (2014), Synthesis and characterization of *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) oil-based polyurethane wood adhesive,

Industrial Crops and Products, vol. 60, p. 177-185.

AVRAMIDIS, S., (1997), The basics of sorption Présenté à International conference of COST Action E8, , Copenhagen, Danemark.

AWAJA, F., MOON, J. B., GILBERT, M., ZHANG, S., KIM, C. G. & PIGRAM, P. J., (2011), Surface molecular degradation of selected high performance polymer composites under low earth orbit environmental conditions, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n°7, p. 1301-1309.

AZUMA, K., UCHIYAMA, I., CHIBA, Y. & OKUMURA, J., (2009), Mesothelioma risk and environmental exposure to asbestos: past and future trends in Japan, *International Journal of Occupational and Environmental Health*, vol. 15, n°2, p. 166-172.

BADEL, P., (2008), *Analyse mésoscopique du comportement mécanique des renforts tissés de composites utilisant la tomographie aux rayons X* (Villeurbanne, INSA).

BAIOCCO, P., BARRECA, A. M., FABBRINI, M., GALLI, C. & GENTILI, P., (2003), Promoting laccase activity towards non-phenolic substrates: a mechanistic investigation with some laccase-mediator systems, *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 1, n°1, p. 191-197.

BAKER, R. A. & WICKER, L., (1996), Current and potential applications of enzyme infusion in the food industry, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 7, n°9, p. 279-284.

BALEY, C., (2002), Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, n°7, p. 939-948.

BALEY, C., (2004), Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers, *Journal of Materials Science*, vol. 39, n°1, p. 331-334.

BALEY, C. & BODROS, E., (2006), Biocomposites à matrice PLLA renforcés par des mats de lin., *Revue des Composites et des Matériaux Avancés (Editions Hermes / Lavoisier)*, vol. 16, n°1, p. 129-139.

BALEY, C., MORVAN, C. & GROHENS, Y., (2005), Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers, *Macromolecular Symposia*, vol. 222, n°1, p. 195-202.

BALTZ, R. H., DEMAÏN, A. L. & DAVIES, J. E., (2010), *Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology*, American Society for Microbiology Press, 1982 p.

BANSAL, N. P. & LAMON, J., (2014), *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*, John Wiley & Sons, 712 p.

BARBIER, J., (2010), *Relation structure/réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose*, Bordeaux, Université Bordeaux I.

BARBIER, J. ., BOSSANE, E., GAILLARD, J. . & MOUROT, N., (2010), Valorisation de mousses et bois-panneaux de l'ameublement et la literie usagé..., *ADEME*, p. 77.

BARRY, D., MORIN, S. & NAEGELIN, V., (2015), Composite à matrice métallique et céramique, *Ecole de technologie supérieure*, vol. Université de Québec, p. 27.

BEJAN, L., TARANU, N. & SARBU, A., (2010), Advanced polymeric composites with hybrid reinforcement, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 12, n°9, p. 1930-1934.

BEKTAS, I., GULER, C., KALAYCIOGLU, H., MENGELOGLU, F. & NACAR, M., (2005), The Manufacture of Particleboards using Sunflower Stalks (*helianthus annuus* l.) And

- Poplar Wood (*populus alba* L.), *Journal of Composite Materials*, vol. 39, n°5, p. 467-473.
- BELGACEM, M. N., BATAILLE, P. & SAPIEHA, S., (1994), Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 53, n°4, p. 379-385.
- BENTUR, A. & MITCHELL, D., (2008), Material performance lessons, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n°2, p. 259-272.
- BERAMENDI-OROSCO, L. E., CASTRO-DIAZ, M., SNAPE, C. E., VANE, C. H. & LARGE, D. J., (2004), Application of catalytic hydrolysis for the rapid preparation of lignin concentrates from wood, In : *Organic geochemistry*, Elsevier vol. 35, , p. 61-72.
- BIJWE, J., AWTADE, S., SATAPATHY, B. K. & GHOSH, A., (2004), Influence of Concentration of Aramid Fabric on Abrasive Wear Performance of Polyethersulfone Composites, *Tribology Letters*, vol. 17, n°2, p. 187-194.
- BILBA, K. & ARSENE, M.-A., (2008), Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n°9, p. 1488-1495.
- BILBA, K., ARSENE, M.-A. & OUENSANGA, A., (2004), First step of valorization of dictame fibers by elaboration of cementitious composites Présenté à Proceedings of NOCMAT conference, , Pirassununga, p. 1-6.
- BILBA, K., ARSENE, M.-A. & OUENSANGA, A., (2007), Study of banana and coconut fibers: Botanical composition, thermal degradation and textural observations, *Bioresource Technology*, vol. 98, n°1, p. 58-68.
- BILBA, K. & OUENSANGA, A., (1996), Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 38, n°1-2, p. 61-73.
- BIRON, M., (2001), Propriétés des thermodurcissables - Tableaux comparatifs.
- BIRON, M., (2014), Propriétés des thermoplastiques - Tableaux comparatifs.
- BISANDA, E. T. N. & ANSELL, M. P., (1992), Properties of sisal-CNSL composites, *Journal of Materials Science*, vol. 27, n°6, p. 1690-1700.
- BLANCKE, R., (1999), *Guide des plantes des caraïbes et d'amerique centrale*, Paris.
- BLANCO, P., SIEIRO, C. & VILLA, T. G., (1999), Production of pectic enzymes in yeasts, *FEMS Microbiology Letters*, vol. 175, n°1, p. 1-9.
- BLEDZKI, A. K. & GASSAN, J., (1999), Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress in Polymer Science*, vol. 24, n°2, p. 221-274.
- BLEDZKI, A. K., LETMAN, M., VIKSNE, A. & RENGE, L., (2005), A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, n°6, p. 789-797.
- BLEDZKI, A. K., MAMUN, A. A. & FARUK, O., (2007), Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites, vol. 1, n°11, p. 755-762.
- BLEDZKI, A. K., REIHMANE, S. & GASSAN, J., (1996), Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, n°8, p. 1329-1336.

- BLEDZKI, A. K., SPERBER, V. E. & FARUK, O., (2002), *Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers*, iSmithers Rapra Publishing, 158 p.
- BODROS, E. & BALEY, C., (2008), Study of the tensile properties of stinging nettle fibres (*Urtica Dioica*), *Materials Letters*, vol. 62, p. 2147-2149.
- BOGOEVA-GACEVA, G., AVELLA, M., MALINCONICO, M., BUZAROVSKA, A., GROZDANOV, A., GENTILE, G. & ERRICO, M. E., (2007), Natural fiber eco-composites, *Polymer Composites*, vol. 28, n°1, p. 98-107.
- BOOKER, R. E. & SELL, J., (1998), The nanostructure of the cell wall of softwoods and its functions in a living tree, *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, vol. 56, n°1, p. 1-8.
- BOS, H., (2004a), *The Potential of Flax Fibres as Reinforcement for Composite Materials*, Proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven.
- BOS, H. L., (2004b), The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials.
- BOS, H. L., OEVER, M. J. A. V. D. & PETERS, O. C. J. J., (2002), Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites, *Journal of Materials Science*, vol. 37, n°8, p. 1683-1692.
- BOURBAN, P.-E., CARLSONN, L., MERCIER, J.-P. & MANSON, J.-A.-E., (2004), *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés*, PPUR presses polytechniques, 250 p.
- BOURBONNAIS, R., PAICE, M. G., FREIERMUTH, B., BODIE, E. & BORNEMAN, S., (1997), Reactivities of Various Mediators and Laccases with Kraft Pulp and Lignin Model Compounds, *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 63, n°12, p. 4627-4632.
- BOURMAUD, A., MORVAN, C., BOUALI, A., PLACET, V., PERRE, P. & BALEY, C., (2013), Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers, *Industrial Crops and Products*, vol. 44, p. 343-351.
- BOUSTINGORRY, P., GROSSEAU, P., GUYONNET, R. & GUILHOT, B., (2005), The influence of wood aqueous extractives on the hydration kinetics of plaster, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n°11, p. 2081-2086.
- BOUZOUITA, S., (2011), *Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel*, École centrale de Lyon, École nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie).
- BRENDA, (2017), Enzyme Database. <http://www.brenda-enzymes.org/> (page consultée le 26/05/17)
- BRIANT, J., (1989), *Phénomènes d'interface. Agents de surface: principes et modes d'action*, Editions TECHNIP, 364 p.
- BROUWER, W. ., (2000, décembre), *Natural Fibre Composites in Structural Components: Alternative Applications for Sisal?* Seminar organised by FAO and CFC présenté à Alternative applications for sisal and henequen, , Rome.
- BRUDIEUX, V., (2007), *Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques. Application de la relation structure / activité à la dermocosmétique.*, Limoges, Université de Limoges.
- BRUM, G. D., MCKANE, L. & KARP, G., (1995), *Biology fundamentals*, Wiley, 694 p.
- BUCHAN, S. & RAE, W. D., (1946), *Chemical nature of the rubber to glass bond.*, Trans. Inst. Rubb. Ind., 205-216 p.

- BUCKERIDGE, M. S. & GOLDMAN, G. H., (2011), *Routes to Cellulosic Ethanol*, Springer Science & Business Media, 272 p.
- CAMACHO, N. A. & AGUILAR O, G., (2003), Production, purification, and characterization of a low-molecular-mass xylanase from *Aspergillus* sp. and its application in baking, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 104, n°3, p. 159-172.
- CAMARERO, S., GARCÍA, O., VIDAL, T., COLOM, J., DEL RÍO, J. C., GUTIERREZ, A., ... MARTÍNEZ, Á. T., (2004), Efficient bleaching of non-wood high-quality paper pulp using laccase-mediator system, *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 35, n°2-3, p. 113-120.
- CAMPBELL, F. C., (2010), *Structural Composite Materials*, ASM International, 622 p.
- CAMUS, G., LORRETTE, C., PAILLER, R., REBILLAT, F., REIGNIER, B. & TEYSSANDIER, F., (2016, août 10), Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues, Ref: TIP589WEB - « Verres et céramiques », Text. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-42578210/materiaux-composites-a-matrice-ceramique-et-a-renfort-par-fibres-longues-n4803/> (page consultée le 25/02/18)
- CAO, Y., CHAN, F., CHUI, Y.-H. & XIAO, H., (2012), CHARACTERIZATION OF FLAX FIBRES MODIFIED BY ALKALINE, ENZYME, AND STEAM-HEAT TREATMENTS, *BioResources*, vol. 7, n°3, p. 4109-4121.
- CARR, J. ., (1985), Tea, coffee, and cocoa, vol. 2, p. 133-154.
- CARRINGTON, S., (2007), *Wild Plants of Barbados*, Macmillan Caribbean, 242 p.
- CARVALHO, L. H., CANEDO, E. L., NETO, S. R. F., LIMA, A. G. B. DE & SILVA, C. J., (2013a), Moisture Transport Process in Vegetable Fiber Composites: Theory and Analysis for Technological Applications, In : J. M. P. Q. DELGADO (éd.), *Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials*, Springer Berlin Heidelberg, p. 37-62.
- CARVALHO, S. T. M., MENDES, L. M., CESAR, A. A. DA S. & YANAGI JUNIOR, T., (2013b), Thermal properties of chipboard panels made of sugar cane bagasse (*Saccharum officinarum* L), *Materials Research*, vol. 16, n°5, p. 1183-1189.
- CASTILLO, M. DEL P., (1997), *Degradation of Pesticides by Phanerochaete Chrysosporium in Solid Substrate Fermentation*, Swedish University of Agricultural Sciences, 110 p.
- CATAL, T., LI, K., BERMEK, H. & LIU, H., (2008), Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*, vol. 175, n°1, p. 196-200.
- CELINO, A., FREOUR, S., JACQUEMIN, F. & CASARI, P., (2014), The hygroscopic behavior of plant fibers: a review, *Frontiers in Chemistry*, vol. 1, .
- ÇETIN, N. S. & ÖZMEN, N., (2003), Studies on Lignin-Based Adhesives for Particleboard Panels, *TURKISH JOURNAL OF AGRICULTURE AND FORESTRY*, vol. 27, n°3, p. 183-189.
- CHABBA, S., (2003), *Characterization of environment friendly « green » composites with modified soy protein concentrate and flax yarn and fabric*, Cornell University, Aug., 314 p.
- CHAHUD, E., LAHR, F. A. R., BLECHA, K. A., NASCIMENTO, M. F. & BERTOLINI, M. DA S., (2012), Produção e avaliação do desempenho de painéis de partículas de madeira a partir de resíduos de podas de árvores urbanas, *Revista de Cultura e Extensão USP*, vol. 8, n°0, p. 109-122.

- CHAMPE, P. C., HARVEY, R. A. & FERRIER, D. R., (2005), *Biochemistry*, Lippincott Williams & Wilkins, 552 p.
- CHAN, E. & ELEVITCH, C. R., (2006), Cocos nucifera (coconut), *Species Profiles for Pacific Island Agroforestry. Permanent Agriculture Resources*, version 2.1.
- CHANG, H. & SARKANEN, K. V., (1973), Species variation in lignin. Effect of species on the rate of kraft delignification, *TAPPI*, vol. 56, n°3, p. 132-134.
- CHANZY, H., PEGUY, A., CHAUNIS, S. & MONZIE, P., (1980), Oriented cellulose films and fibers from a mesophase system, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 18, n°5, p. 1137-1144.
- CHARKET, K. & BEAKOU, A., (2004), Caractérisation des interfaces au sein d'un faisceau de fibres de lin Présenté à Conférence Matériaux 2010, , Nantes.
- CHARLET, K., BALEY, C., MORVAN, C., JERNOT, J. P., GOMINA, M. & BREARD, J., (2007), Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, n°8, p. 1912-1921.
- CHARMET, J.-C., (2001), *Mécanique du solide et des matériaux-Elasticité-Plasticité-Rupture*, ESPCI - Laboratoire d'Hydrodynamique et Mécanique Physique.
- CHEN, X., (2009), *Modelling and Predicting Textile Behaviour*, Elsevier, 559 p.
- CHENG, K., WINTER, W. T. & STIPANOVIC, A. J., (2012), A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, n°9, p. 1606-1615.
- CHINESTA, F., (2011), *La Vie intime des matériaux composites*, Editions Publibook, 185 p.
- CHOU, S., CHEN, H.-C. & WU, C.-C., (1992), BMI resin composites reinforced with 3D carbon-fibre fabrics, *Composites Science and Technology*, vol. 43, n°2, p. 117-128.
- CHRISTOPHER, L. P., YAO, B. & JI, Y., (2014), Lignin biodegradation with laccase-mediator systems, *Bioenergy and Biofuels*, vol. 2, p. 12.
- COATES, J., (2006), Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, In : *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.
- COENEN, G. J., BAKX, E. J., VERHOEF, R. P., SCHOLS, H. A. & VORAGEN, A. G. J., (2007), Identification of the connecting linkage between homo- or xylogalacturonan and rhamnogalacturonan type I, *Carbohydrate Polymers*, vol. 70, n°2, p. 224-235.
- COLLINS, J. J. & LINEKER, G. A., (2004), A review and meta-analysis of formaldehyde exposure and leukemia, *Regulatory Toxicology and Pharmacology: RTP*, vol. 40, n°2, p. 81-91.
- COMBETTE, P. & ERNOULT, I., (2005), *Physique des polymères, Tome 1 - Structure, fabrication, emploi*, Presses inter Polytechnique, 284 p.
- ÇÖPÜR, Y., GÜLER, C., AKGÜL, M. & TAŞÇIOĞLU, C., (2007), Some chemical properties of hazelnut husk and its suitability for particleboard production, *Building and Environment*, vol. 42, n°7, p. 2568-2572.
- COSTA, C. & JOUVENT, M., (2012, avril), Plan Bâtiment Grenelle : la garantie de performance énergétique, rapport public. <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapports-publics/124000182/index.shtml> (page consultée le 31/01/17)

- COUTINHO, F. M. B. & DELPECH, M. C., (1999), Polyurethanes as materials for surface coatings, *Polímeros*, vol. 9, n°1, p. 41-48.
- COX, B. N., DADKHAH, M. S. & MORRIS, W. L., (1996), On the tensile failure of 3D woven composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 27, n°6, p. 447-458.
- CRAVO, J. C. M., (2013), *Compósito particulado de baixa densidade com casca de amendoim, fibra de coco verde e resina poliuretana à base de óleo de mamona para aplicação como forro de galpões avícolas* (text, Universidade de São Paulo).
- CRAVO, J. C. M., (2015), *Painéis de partículas de saco de cimento e embalagem longa vida aplicados como forro em protótipos de aviários*, Brazil, Universidade de São Paulo - FZEA.
- CRAVO, J. C. M., DE LUCCA SARTORI, D., MARMOL, G., DE CARVALHO BALIEIRO, J. C., DE OLIVEIRA MACHADO, G. & FIORELLI, J., (2015), Manufacture of particleboard based on cement bag and castor oil polyurethane resin, *Construction and Building Materials*, vol. 87, p. 8-15.
- CRISTALDI, G., RECCA, G., LATTERI, A. & CICALA, G., (2010), Composites Based on Natural Fibre Fabrics, In : P. DOBNIK (éd.), *Woven Fabric Engineering*, Sciyo.
- CS-236-66, (1968), Commercial Standard. Mat formed wood particle board, *Wallingford*.
- DAM, J. E. G. VAN & BOS, H. L., (2004), *The environmental impact of fibre crops in industrial applications*, FAO, Rome.
- D'AMATO, E., (2001), Finite element modeling of textile composites, *Composite Structures*, vol. 54, n°4, p. 467-475.
- DARPAN, P., (2009), *Competition Science Vision*, Mahendra Jain, 113 p.
- DE MEDEIROS, E. S., AGNELLI, J. A. M., JOSEPH, K., DE CARVALHO, L. H. & MATTOSO, L. H. C., (2005), Mechanical properties of phenolic composites reinforced with jute/cotton hybrid fabrics, *Polymer Composites*, vol. 26, n°1, p. 1-11.
- DE ROSA, I. M., KENNY, J. M., PUGLIA, D., SANTULLI, C. & SARASINI, F., (2010), Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites, *Composites Science and Technology*, vol. 70, n°1, p. 116-122.
- DEFOIRD, N., BISWAS, S., VRIESE, L. D., TRAN, L. Q. N., ACKER, J. V., AHSAN, Q., ... VERPOEST, I., (2010), Assessment of the tensile properties of coir, bamboo and jute fibre, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n°5, p. 588-595.
- DEXTER, H. B., (1998), *Development of Textile Reinforced Composites for Aircraft Structures*.
- DGEC, (2016), Panorama Energies-Climat.
- DHAKAL, H. N., ZHANG, Z. Y. & RICHARDSON, M. O. W., (2007), Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, *Composites Science and Technology*, vol. 67, n°7-8, p. 1674-1683.
- DINWOODIE, J. M., (2002), *Timber: Its Nature and Behaviour, Second Edition*, CRC Press, 274 p.
- DITTENBER, D. B. & GANGARAO, H. V. S., (2012), Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, n°8, p. 1419-1429.

- DO THI, V. V., (2011), *Materiaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non*, Université de Grenoble.
- DONG, X. Q., YANG, J. S., ZHU, N., WANG, E. T. & YUAN, H. L., (2013), Sugarcane bagasse degradation and characterization of three white-rot fungi, *Bioresource Technology*, vol. 131, p. 443-451.
- DORRIS, G. M. & GRAY, D. G., (1978), surface analysis of paper and wood fibres by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). i. application to cellulose and lignin, *Cellulose Chemistry and Technology*.
- DRAPIER, S., (2012), *Mécanique des Composites Hautes Performances*, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.
- DRAPIER, S. & WISNOM, M. R., (1999), Finite-element investigation of the non-crimp fabrics compressive and interlaminar behaviours Présenté à CCM-12: 12th International Conference on Composite Materials, , Paris.
- DRZAL, L. T., HERRERA-FRANCO, P. J. & HO, H., (2000), Fibre-Matrix Interface Tests, In : *Comprehensive Composite Materials*, Pergamon, Oxford A Kelly and C Zweben – editors, , p. 71-111.
- DUNGANI, R., KARINA, M., . S., SULAEMAN, A., HERMAWAN, D. & HADIYANE, A., (2016), Agricultural Waste Fibers Towards Sustainability and Advanced Utilization: A Review, *Asian Journal of Plant Sciences*, vol. 15, n°1, p. 42-55.
- DUQUESNE, H., (1976), *Le Tissage et ses armures*, Éditions de l'Institut textile de France, 106 p.
- DURAN, N. & ESPOSITO, E., (2000), Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 28, n°2, p. 83-99.
- DYER, T. J. & RAGAUSKAS, A. J., (2004), Laccase: A Harbinger to Kraft Pulping, In : B. C. SAHA et K. HAYASHI (éd.), *Lignocellulose Biodegradation*, American Chemical Society, Washington, DC vol. 889, , p. 339-362.
- ECKERS, V., JANETZKO, S. & GRIES, T., (2012), Drape study on textiles for concrete applications, *Autex Research Journal*, vol. 12, n°2, p. 50–54.
- EDEEROZEY, A. M. M., AKIL, H. M., AZHAR, A. B. & ARIFFIN, M. I. Z., (2007), Chemical modification of kenaf fibers, *Materials Letters*, vol. 61, n°10, p. 2023-2025.
- EICHHORN, S. J. & YOUNG, R. J., (2004), Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets, *Composites Science and Technology*, vol. 64, n°5, p. 767-772.
- EL HAGE, C., (2006), *Modélisation du comportement élastique endommageable de matériaux composites à renfort tridimensionnel* (Université de Technologie de Compiègne, Compiègne).
- ELABED, A., (2007), *Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique*, Rabat, Université Mohammed V – Agdal.
- EL-DIN, S. M. B., KHEIRALLA, Z. H., MALEK, S. M. A. & AZIZ, D. H. A., (2013), Selection of Fungal Isolates for Biopulping of Rice Straw, *BioResources*, vol. 8, n°4, p. 4969-4980.
- EN 309, (2005), Panneaux de particules — Définition et classification.
- EN 310, (1993), Wood-based panels- Determination of modulus of elasticity in bending and

of bending strength.

EN 312, (2010), Particleboards — Specifications.

EN 317, (1993), Particleboards and fibreboards-Determination of swelling in thickness after immersion in water.

EN 319, (1993), Particleboards and fibreboards-Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board.

EN 323, (1993), Wood-based panels-Determination of density.

EN 622-5, (2009), Panneaux de fibres - Exigences - Partie 5 : exigences pour panneaux obtenus par procédé à sec.

EN 12664, (2001), Thermal performance of building materials and products - Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods - Dry and moist products of medium and low thermal resistance.

EN 13986, (2004), Panneaux à base de bois destinés à la construction — Caractéristiques, évaluation de conformité et marquage.

FADEL, A., (2014), *Influence des diverses modifications du Genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastique*, Université Sétif.

FALCONNET, D., BOURBAN, P.-E., PANDITA, S., MÅNSON, J.-A. E. & VERPOEST, I., (2002), Fracture toughness of weft-knitted fabric composites, *Composites Part B: Engineering*, vol. 33, n°8, p. 579-588.

FAN, M., DAI, D. & HUANG, B., (2012), 3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, *Materials analysis*.

FAO, (2019), FAOSTAT. <http://www.fao.org/faostat/en/QC> (page consultée le 19/09/19)

FAO, F. AND A. O. OF THE U. N., (2009), Jute, Kenaf, Sisal, Abaca, Coir and Allied Fibres.

FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H.-P. & SAIN, M., (2012), Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Progress in Polymer Science*, vol. 37, n°11, p. 1552-1596.

FATEH, T., (2011), *Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaqués en bois* (phdthesis, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers).

FELIX, J., GATENHOLM, P. & SCHREIBER, H. P., (1994), Plasma modification of cellulose fibers : effects on some polymer composite properties, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, n°2, p. 285-295.

FENGEL, D. & WEGENER, G., (1983), *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, 633 p.

FERY, L., (2013, juillet 19), Première saga pour les matériaux composites. <https://www.industrie-techno.com/premiere-saga-pour-les-materiaux-composites.24311> (page consultée le 11/05/17)

FESTUCCI-BUSELLI, R. A., OTONI, W. C. & JOSHI, C. P., (2007), Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants, *Brazilian Journal of Plant Physiology*, vol. 19, n°1, p. 1-13.

FIORE, V., VALENZA, A. & BELLA, G. D., (2011), Artichoke (*Cynara cardunculus* L.) fibres as potential reinforcement of composite structures, *ResearchGate*, vol. 71, n°8, p. 1138–1144.

- FIGLIORE, V., SCALICI, T. & VALENZA, A., (2014), Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites, *Carbohydrate Polymers*, vol. 106, p. 77-83.
- FIGLIORELLI, J., CURTOLO, D. D., BARRERO, N. G., SAVASTANO JR., H., DE JESUS AGNOLON PALLONE, E. M. & JOHNSON, R., (2012), Particulate composite based on coconut fiber and castor oil polyurethane adhesive: An eco-efficient product, *Industrial Crops and Products*, vol. 40, p. 69-75.
- FIGLIORELLI, J., SARTORI, D. DE L., CRAVO, J. C. M., SAVASTANO JUNIOR, H., ROSSIGNOLO, J. A., NASCIMENTO, M. F. DO & LAHR, F. A. R., (2013), Sugarcane bagasse and castor oil polyurethane adhesive-based particulate composite, *Materials Research*, vol. 16, n°2, p. 439-446.
- FISHER, T., HAJALIGOL, M., WAYMACK, B. & KELLOGG, D., (2002), Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 62, n°2, p. 331-349.
- FOULK, J., AKIN, D. & DODD, R., (2008), INFLUENCE OF PECTINOLYTIC ENZYMES ON RETTING EFFECTIVENESS AND RESULTANT FIBER PROPERTIES, *BioResources*, vol. 3, n°1, p. 155-169.
- FRAZIER, C. E. & NI, J., (1998), On the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interphase, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 18, n°2, p. 81-87.
- FRD, F. R. D., (2011), Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France.
- FREIRE, C. DE S., SILVA, D. W., SCATOLINO, M. V., CESAR, A. A. DA S., BUFALINO, L. & MENDES, L. M., (2011), Propriedades físicas de painéis aglomerados comerciais confeccionados com bagaço de cana e madeira, *Floresta e Ambiente*, vol. 18, n°2, p. 178-185.
- FRIGON, J.-C., MEHTA, P. & GUIOT, S. R., (2012), Impact of mechanical, chemical and enzymatic pre-treatments on the methane yield from the anaerobic digestion of switchgrass, *Biomass and Bioenergy*, vol. 36, p. 1-11.
- GALINDO, E. & RAMIREZ, O. R., (2013), *Advances in Bioprocess Engineering*, Springer Science & Business Media, 282 p.
- GARCIA-JALDON, C., DUPEYRE, D. & VIGNON, M. R., (1998), Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment, *Biomass Bioenergy*, p. 251-260.
- GARZON, N., SARTORI, D., ZUANETTI, I., BARBIRATO, G., RAMOS, R., FIGLIORELLI, J., ... SAVASTANO, H., (2012), Durability Evaluation of Agro-Industrial Waste-Based Particle Boards Using Accelerated Aging Cycling Tests, *Key Engineering Materials*, vol. 517, p. 628-634.
- GAUTHIER, S., (2012), *Caractérisation thermique de la matière par la méthode 3 ω* (phdthesis, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc).
- GAVA, M., MÜZEL, S. D., LIMA, L. R. DE, BARBOSA, J. C., GARCIA, J. N., FERREIRA, B. S., ... ARAUJO, V. A. D., (2015), Production of Particleboards from Hevea brasiliensis Clones and Castor Oil-based Polyurethane Resin, *BioResources*, vol. 10, n°4, p. 6896-6905.
- GAY, D., (1997), *Matériaux composites*, Hermès, 672 p.
- GENDRE, L., (2011), *Matériaux composites et structures composites*.

- GEORGE, J., JANARDHAN, R., ANAND, J. S., BHAGAWAN, S. S. & THOMAS, S., (1996), Melt rheological behaviour of short pineapple fibre reinforced low density polyethylene composites, *Polymer*, vol. 37, n°24, p. 5421-5431.
- GEORGE, M., MUSSONE, P. G., ALEMASKIN, K., CHAE, M., WOŁODKO, J. & BRESSLER, D. C., (2015), Enzymatically treated natural fibres as reinforcing agents for biocomposite material: mechanical, thermal, and moisture absorption characterization, *Journal of Materials Science*, vol. 51, n°5, p. 2677-2686.
- GILBERT, M. J., AWAJA, F., KELLY, G. L., FOX, B. L., BRYNOLF, R. & PIGRAM, P. J., (2011), Tailoring the surface chemistry of carbon fiber and E-glass composites for improved adhesion, *Surface and Interface Analysis*, vol. 43, n°5, p. 856-864.
- GLASSER, F. P., MARCHAND, J. & SAMSON, E., (2008), Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n°2, p. 226-246.
- GLAZER, A. N. & NIKAIKO, H., (2007), *Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology*, Cambridge University Press, 541 p.
- GODA, K. & CAO, Y., (2007), Research and Development of Fully Green Composites Reinforced with Natural Fibers, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, vol. 1, p. 1073-1084.
- GODA, K., SREEKALA, M. S., GOMES, A., KAJI, T. & OHGI, J., (2006), Improvement of plant based natural fibers for toughening green composites—Effect of load application during mercerization of ramie fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n°12, p. 2213-2220.
- GONZALEZ, D., SANTOS, V. & PARAJO, J. C., (2011), Manufacture of fibrous reinforcements for biocomposites and hemicellulosic oligomers from bamboo, *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, n°1, p. 278-287.
- GORDON, A. J., (1978), The Chemical Structure of Lignin and Quantitative and Qualitative Methods of Analysis in Foodstuffs, In : G. A. SPILLER (éd.), *Topics in Dietary Fiber Research*, Springer US, p. 59-103.
- GOUANVE, F., MARAIS, S., BESSADOK, A., LANGEVIN, D. & METAYER, M., (2007), Kinetics of water sorption in flax and PET fibers, *European Polymer Journal*, vol. 43, n°2, p. 586-598.
- GOUTIANOS, S., PEIJS, T., NYSTROM, B. & SKRIFVAR, M., (2006), Development of Flax Fibre based Textile Reinforcements for Composite Applications, *Applied Composite Materials*, vol. 13, n°4, p. 199-215.
- GRAUPNER, N., HERRMANN, A. S. & MÜSSIG, J., (2009), Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, n°6–7, p. 810-821.
- GRIMFELD, A., JOUZEL, J., LE GRAND, J.-F. & NOTAT, N., (2010, novembre 2), Rapport d'évaluation du Grenelle Environnement. <http://www.planbatimentdurable.fr/rapport-d-evaluation-du-grenelle-a264.html> (page consultée le 31/01/17)
- GU, H., (2009), Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment, *Materials & Design*, vol. 30, n°9, p. 3931-3934.
- GUEVARA, L. & JAUREGUI, D., (2008), Anatomía floral de cocos nucifera l. (arecaceae,

arecoideae), *Acta Botánica Venezuelica*, vol. 31, n°1, p. 35-48.

GULER, C. & BÜYÜKSARI, Ü., (2011), Effect of production parameters on the physical and mechanical properties of particleboards made from peanut (*Arachis hypogaea* L.) hull, *BioResources*, vol. 6, n°4, p. 5027-5036.

GULER, C., COPUR, Y. & TASCIOGLU, C., (2008), The manufacture of particleboards using mixture of peanut hull (*Arachis hypogaea* L.) and European Black pine (*Pinus nigra* Arnold) wood chips, *Bioresource Technology*, vol. 99, n°8, p. 2893-2897.

HAGEGE, B., (2004), *Simulation du comportement mécanique des milieux fibreux en grandes transformations: application aux renforts tricotés*, 528 p.

HALADA, K., (2003), Progress of ecomaterials toward a sustainable society, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 7, n°3, p. 209-216.

HANCOX, N. L., (1981), *Fibre composite hybrid materials*, Applied Science, 310 p.

HASHIM, M. Y., ROSLAN, M. N., AMIN, A. M., ZAIDI, A. M. A. & ARIFFIN, S., (2012), Mercerization Treatment Parameter Effect on Natural Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite: A Brief Review, vol. 6, n°8, .

HASSAN, M. L., HASSAN, E. A. & OKSMAN, K. N., (2010), Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites, *Journal of Materials Science*, vol. 46, n°6, p. 1732-1740.

HEARLE, J. W. S., (1963), The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, n°4, p. 1207-1223.

HENDRICKX, K., DEPUYDT, D., VUURE, V., WILLEM, A. & IVENS, J., (2016), The relationship between the tensile properties of natural fibres and their UD compositesPrésenté à Proceedings of the 17th European Conference on Composite Materials, , MAI Carbon Cluster Management.

HERRERA-FRANCO, P. J. & VALADEZ-GONZALEZ, A., (2005), A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites, *Composites Part B: Engineering*, vol. 36, n°8, p. 597-608.

HUJAZI, M., (2011), *Caractérisation structurale et fonctionnelle d'AGP31, une glycoprotéine atypique de la paroi chez Arabidopsis thaliana* (phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier).

HILL, C. A. S. & XIE, Y., (2011), The dynamic water vapour sorption properties of natural fibres and viscoelastic behaviour of the cell wall: is there a link between sorption kinetics and hysteresis?, *Journal of Materials Science*, vol. 46, n°11, p. 3738-3748.

HO THI, T. N., (2008), *Étude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de chanvre et de coco* (phd, École de technologie supérieure, Montréal).

HOJABRI, L., KONG, X. & NARINE, S. S., (2009), Fatty Acid-Derived Diisocyanate and Biobased Polyurethane Produced from Vegetable Oil: Synthesis, Polymerization, and Characterization, *Biomacromolecules*, vol. 10, n°4, p. 884-891.

HOONDAL, G., TIWARI, R., TEWARI, R., DAHIYA, N. & BEG, Q., (2002), Microbial alkaline pectinases and their industrial applications: a review, *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 59, n°4-5, p. 409-418.

- HUANG, X. & NETRAVALI, A., (2007), Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles, *Composites Science and Technology*, vol. 67, n°10, p. 2005-2014.
- HUGHES, M., (2011), Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites, *Journal of Materials Science*, vol. 47, n°2, p. 599-609.
- HYER, M. W., (2009), *Stress Analysis of Fiber-reinforced Composite Materials*, DEStech Publications, Inc, 718 p.
- IARC, (2006), Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans-Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol, *World Health Organization*, vol. 88, p. 497.
- IBEH, C. C., (2011), *Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications*, CRC Press, 626 p.
- ISLAM, M. R., BEG, M. D. H. & GUPTA, A., (2013), Characterization of Laccase-Treated Kenaf Fibre Reinforced Recycled Polypropylene Composites, *BioResources*, vol. 8, n°3, p. 3753-3770.
- ISMAIL, H., SHUHELMI, S. & EDYHAM, M. R., (2002), The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites, *European Polymer Journal*, vol. 38, n°1, p. 39-47.
- ISOGAI, A., (1994), Allomorphs of cellulose and other polysaccharides, In : *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Gilbert, R.D., Munich vol. 32, , p. 1-24.
- ISROI, MILLATI, R., SYAMSIAH, S., NIKLASSON, C., CAHYANTO, M. N., LUDQUIST, K. & TAHERZADEH, M. J., (2011), BIOLOGICAL PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSES WITH WHITE-ROT FUNGI AND ITS APPLICATIONS: A REVIEW, *BioResources*, vol. 6, n°4, p. 5224-5259.
- IUPAC, I. U. OF P. AND A. C., (1985), Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, n°4, p. 603-619.
- IWAKIRI, S., (2005), *Painéis de madeira reconstituída*, Curitiba, 247 p.
- IWAKIRI, S., BERRIEL MERCADANTE STINGHEN, A., LEOCADIA DA SILVEIRA, E., CAVALLI ZAMARIAN, E. H., PRATA, J. G. & BRONOSKI, M., (2008), Influência Da Massa Específica Sobre as Propriedades Mecânicas De Painéis Aglomerados, *FLORESTA*, vol. 38, n°3, .
- JAGADEESH, D., RAJULU, A. V. & GUDURI, B. R., (2008), Tensile Properties of Polycarbonate-Coated Natural Fabric *Hildegardia populifolia*, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 27, n°16-17, p. 1833-1838.
- JAWAID, M., ABDUL KHALIL, H. P. S. & ABU BAKAR, A., (2011), Woven hybrid composites: Tensile and flexural properties of oil palm-woven jute fibres based epoxy composites, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n°15, p. 5190-5195.
- JAWAID, M., QAISS, A. EL K. & BOUHFID, R., (2016a), *Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Natural Fibre/Nanoclay Hybrid Composites*, Springer, 301 p.
- JAWAID, M., SAPUAN, S. M. & ALOTHMAN, O. Y., (2016b), *Green Biocomposites: Manufacturing and Properties*, Springer, 415 p.
- JAYANI, R. S., SAXENA, S. & GUPTA, R., (2005), Microbial pectinolytic enzymes: A review,

Process Biochemistry, vol. 40, n°9, p. 2931-2944.

JAYARAMAN, K., (2003), Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation, *Composites Science and Technology*, vol. 63, n°3–4, p. 367-374.

JAYARAMUDU, J., GUDURI, B. R. & RAJULU, A. V., (2009a), Characterization of Natural Fabric *Sterculia urens*, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 14, n°2, p. 115-125.

JAYARAMUDU, J., GUDURI, B. R. & RAJULU, A. V., (2009b), Tensile properties of polymethyl methacrylate coated natural fabric *Sterculia urens*, *Materials Letters*, vol. 63, n°9 et 10, p. 812-814.

JAYARAMUDU, J., GUDURI, B. R. & VARADA RAJULU, A., (2010), Characterization of new natural cellulosic fabric *Grewia tilifolia*, *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, n°4, p. 847-851.

JAYARAMUDU, J., MAITY, A., SADIKU, E. R., GUDURI, B. R., VARADA RAJULU, A., RAMANA, C. V. V. & LI, R., (2011), Structure and properties of new natural cellulose fabrics from *Cordia dichotoma*, *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, n°4, p. 1623-1629.

JAYARAMUDU, J., REDDY, D. J. P., GUDURI, B. R. & RAJULU, A. V., (2009c), Properties of natural fabric *polyalthia cerasoides*, *Fibers and Polymers*, vol. 10, n°3, p. 338-342.

JOFFE, R., ANDERSONS, J. & WALLSTRÖM, L., (2003), Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, n°7, p. 603-612.

JOHANSSON, L.-S. & CAMPBELL, J. M., (2004), Reproducible XPS on biopolymers: cellulose studies, *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, n°8, p. 1018-1022.

JOHN, M. J. & ANANDJIWALA, R. D., (2008), Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites, *Polymer Composites*, vol. 29, n°2, p. 187-207.

JOHN, M. J. & THOMAS, S., (2008), Biofibres and biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, n°3, p. 343-364.

JOLY, N., (2003), *Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose*, Limoges, Université de Limoges.

JOSEPH, K., THOMAS, S. & PAVITHRAN, C., (1996), Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites, *Polymer*, vol. 37, n°23, p. 5139-5149.

JOSEPH, P. V., JOSEPH, K. & THOMAS, S., (1999), Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites, *Composites Science and Technology*, vol. 59, n°11, p. 1625-1640.

JOUANIN, L., (2010), *Biologie moléculaire de la lignification, l'art de faire des lignines à façon*, Académie d'Agriculture de France.

JUTURU, V. & WU, J. C., (2012), Microbial xylanases: Engineering, production and industrial applications, *Biotechnology Advances*, vol. 30, n°6, p. 1219-1227.

JUTURU, V. & WU, J. C., (2013), Insight into microbial hemicellulases other than xylanases: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 88, n°3, p. 353-363.

KABIR, M., WANG, H., CARDONA, F. & ARAVINTHAN, T., (2010), Effect of chemical treatment

on the mechanical and thermal properties of hemp fibre reinforced thermoset sandwich composites, In : *Incorporating Sustainable Practice in Mechanics and Structures of Materials*, CRC Press vol. 1-0, , p. 439-444.

KALIA, S., (2016), *Biodegradable Green Composites*, John Wiley & Sons, 377 p.

KALIA, S., KAITH, B. S. & KAUR, I., (2009), Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review, *Polymer Engineering and Science, Greenwich*, vol. 49, n°7, p. 1253-1272.

KALIA, S., KAITH, B. S. & KAUR, I., (2011), *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology*, Springer Science & Business Media, 743 p.

KARADUMAN, Y., GOKCAN, D. & ONAL, L., (2012), Effect of enzymatic pretreatment on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polyester composites, *Journal of Composite Materials*, p. 0021998312446826.

KASHYAP, D. R., VOHRA, P. K., CHOPRA, S. & TEWARI, R., (2001), Applications of pectinases in the commercial sector: a review, *Bioresource Technology*, vol. 77, n°3, p. 215-227.

KAWASAKI, T., ZHANG, M. & KAWAI, S., (1998), Manufacture and properties of ultra-low-density fiberboard, *Journal of Wood Science*, vol. 44, n°5, p. 354-360.

KHAN, G. M. A., TERANO, M., GAFUR, M. A. & ALAM, M. S., (2013), Studies on the mechanical properties of woven jute fabric reinforced poly(l-lactic acid) composites, *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*.

KHAZAEIAN, A., ASHORI, A. & DIZAJ, M. Y., (2015), Suitability of sorghum stalk fibers for production of particleboard, *Carbohydrate Polymers*, vol. 120, p. 15-21.

KHAZANCHI, A. C., SAXENA, M. & RAO, T. C., (1990), *Textile composites in building constructions*, Paris.

KHEDARI, J., CHAROENVAI, S. & HIRUNLABH, J., (2003), New insulating particleboards from durian peel and coconut coir, *Building and Environment*, vol. 38, n°3, p. 435-441.

KHEDARI, J., SUTTISONK, B., PRATINTHONG, N. & HIRUNLABH, J., (2001), New lightweight composite construction materials with low thermal conductivity, *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, n°1, p. 65-70.

KHOSRAVI, S., KHABBAZ, F., NORDQVIST, P. & JOHANSSON, M., (2010), Protein-based adhesives for particleboards, *Industrial Crops and Products*, vol. 32, n°3, p. 275-283.

KIM, J.-K. & MAI, Y.-W., (1998), *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, Elsevier, 417 p.

KONTTURI, E., TAMMELIN, T. & ÖSTERBERG, M., (2006), Cellulose—model films and the fundamental approach, *Chemical Society Reviews*, vol. 35, n°12, p. 1287-1304.

KORJENIC, A., PETRANEK, V., ZACH, J. & HROUDOVA, J., (2011), Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources, *Energy and Buildings*, vol. 43, n°9, p. 2518-2523.

KORTE, S. & STAIGER, M. P., (2008), Effect of processing route on the composition and properties of hemp fibre, *Fibers and Polymers*, vol. 9, n°5, p. 593-603.

KOSHIJIMA, T. & WATANABE, T., (2003), *Association Between Lignin and Carbohydrates in Wood and Other Plant Tissues*, Springer Science & Business Media, 344 p.

- KOSTIC, M. M., PEJIC, B. M., ASANOVIC, K. A., ALEKSIC, V. M. & SKUNDRIC, P. D., (2010), Effect of hemicelluloses and lignin on the sorption and electric properties of hemp fibers, *Industrial Crops and Products*, vol. 32, n°2, p. 169-174.
- KRIKER, A., DEBICKI, G., BALI, A., KHENFER, M. M. & CHABANNET, M., (2005), Mechanical properties of date palm fibres and concrete reinforced with date palm fibres in hot-dry climate, *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, n°5, p. 554-564.
- KU, H., WANG, H., PATTARACHAIYAKOOP, N. & TRADA, M., (2011), A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites, *Composites Part B: Engineering*, vol. 42, n°4, p. 856-873.
- KUHAD, R. C. & SINGH, A., (2007), *Lignocellulose Biotechnology: Future Prospects*, I. K. International Pvt Ltd, 401 p.
- KUMAGAI, S. & KURUMATANI, N., (2009), Asbestos fiber concentration in the area surrounding a former asbestos cement plant and excess mesothelioma deaths in residents, *American Journal of Industrial Medicine*, vol. 52, n°10, p. 790-798.
- KUMAR, R. S., (2016), *Textiles for Industrial Applications*, CRC Press, 393 p.
- KUNAMNENI, A., PLOU, F. J., BALLESTEROS, A. & ALCALDE, M., (2008), Laccases and their applications: a patent review, *Recent Patents on Biotechnology*, vol. 2, n°1, p. 10-24.
- KUO, M.-L., MCCLELLAND, J. F., LUO, S., CHIEN, P.-L., WALKER, R. D. & HSE, C.-Y., (1988), Applications of infrared photo-acoustic spectroscopy for wood samples, *Wood & Fiber Science*, vol. 20, n°1, p. 132-145.
- KURIMOTO, Y., TAKEDA, M., KOIZUMI, A., YAMAUCHI, S., DOI, S. & TAMURA, Y., (2000), Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI, *Bioresource Technology*, vol. 74, n°2, p. 151-157.
- LAMY, B. & BALEY, C., (2000), Stiffness prediction of flax fibers-epoxy composite materials, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 19, n°11, p. 979-980.
- LARA-MARQUEZ, A., ZAVALA-PARAMO, M. G., LOPEZ-ROMERO, E. & CAMACHO, H. C., (2011), Biotechnological potential of pectinolytic complexes of fungi, *Biotechnology Letters*, vol. 33, n°5, p. 859-868.
- LAWOKO, M., BERGGREN, R., BERTHOLD, F., HENRIKSSON, G. & GELLERSTEDT, G., (2003), Trend in the Delignification of Lignin-Carbohydrate Complexes During Kraft Cook and Oxygen Delignification of Softwood Présenté à 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (ISWPC), , Madisson, U.S.A.vol. Vol. 1, , p. 25-28.
- LEE, K.-Y., DELILLE, A. & BISMARCK, A., (2011), Greener Surface Treatments of Natural Fibres for the Production of Renewable Composite Materials, In : S. KALIA, B. S. KAITH et I. KAUR (éd.), *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer Berlin Heidelberg, p. 155-178.
- LEE, S.-H. & WANG, S., (2006), Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n°1, p. 80-91.
- LERTSUTTHIWONG, P., KHUNTHON, S., SIRALERTMUKUL, K., NOOMUN, K. & CHANDRKRACHANG, S., (2008), New insulating particleboards prepared from mixture of solid wastes from tissue paper manufacturing and corn peel, *Bioresource Technology*, vol. 99, n°11, p. 4841-4845.

- LI, K., PESHKOVA, S. & GENG, X., (2004), Investigation of soy protein-kymene® adhesive systems for wood composites, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 81, n°5, p. 487-491.
- LI, R., YE, L. & MAI, Y.-W., (1997), Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, n°1, p. 73-86.
- LI, X., TABIL, L. G. & PANIGRAHI, S., (2007), Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 15, n°1, p. 25-33.
- LI, Y., MAI, Y.-W. & YE, L., (2000), Sisal fibre and its composites: a review of recent developments, *Composites Science and Technology*, vol. 60, n°11, p. 2037-2055.
- LI, Y., SREEKALA, M. S. & JACOB, M., (2009), Textile composites based on natural fibers, Old City Publishing.
- LIU, D., HAN, G., HUANG, J. & ZHANG, Y., (2009), Composition and structure study of natural Nelumbo nucifera fiber, *Carbohydrate Polymers*, vol. 75, n°1, p. 39-43.
- LIU, W., DRZAL, L. T., MOHANTY, A. K. & MISRA, M., (2007), Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites, *Composites Part B: Engineering*, vol. 38, n°3, p. 352-359.
- LOI « GRENELLE II », (2010, juillet 12), Engagement national pour l'environnement.
- LOI POPE, (2005, juillet 13), Programme fixant les Orientations de la Politique Énergétique.
- LOMOV, S. V., WILLEMS, A., VERPOEST, I., ZHU, Y., BARBURSKI, M. & STOILOVA, T., (2006), Picture Frame Test of Woven Composite Reinforcements with a Full-Field Strain Registration, *Textile Research Journal*, vol. 76, n°3, p. 243-252.
- LONG, A. C., (2006), *Design and Manufacture of Textile Composites*, CRC Press, 504 p.
- LU, J. Z., WU, Q. & MCNABB, H. S., (2007), Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composites: A Review of Coupling Agents and Treatments, *Wood and Fiber Science*, vol. 32, n°1, p. 88-104.
- LY, E. H. B., (2008), *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose* (phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG).
- MA, X., YU, J. & KENNEDY, J. F., (2005), Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites, *Carbohydrate Polymers*, vol. 62, n°1, p. 19-24.
- MADHAVI, V. & LELE, S. S., (2009), LACCASE: PROPERTIES AND APPLICATIONS, *BioResources*, vol. 4, n°4, p. 1694-1717.
- MAGNIONT, C., (2010), *Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources* (phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier).
- MAHESWARI, C. U., GUDURI, B. R. & RAJULU, A. V., (2008), Properties of lignocellulose tamarind fruit fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, n°4, p. 1986-1989.
- MAHESWARI, C. U., REDDY, K. O., MUZENDA, E., GUDURI, B. R. & RAJULU, A. V., (2012), Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue—Cocos nucifera L., *Biomass and bioenergy*, vol. 46, p. 555–563.

- MALCOLM BROWN, R., SAXENA, I. M. & KUDLICKA, K., (1996), Cellulose biosynthesis in higher plants, *Trends in Plant Science*, vol. 1, n°5, p. 149-156.
- MALDAS, D., KOKTA, B. V. & DANEULT, C., (1989), Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber–polystyrene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 37, n°3, p. 751-775.
- MALHA, M., (2013), *Mise en œuvre, caractérisation et modélisation matériaux composites : Polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum*, Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V , Agdal.
- MALKAPURAM, R., KUMAR, V. & NEGI, Y. S., (2009), Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 28, n°10, p. 1169-1189.
- MALLICK, P. K., (1997), *Composites Engineering Handbook*, CRC Press, 1270 p.
- MANGAL, R., SAXENA, N. S., SREEKALA, M. S., THOMAS, S. & SINGH, K., (2003), Thermal properties of pineapple leaf fiber reinforced composites, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 339, n°1–2, p. 281-285.
- MARAIS, S., GOUANVE, F., BONNESOEUR, A., GRENET, J., PONCIN-EPAILLARD, F., MORVAN, C. & METAYER, M., (2005), Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: Effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, n°7, p. 975-986.
- MARCHESSAULT, R. H. & SUNDARARAJAN, P. R., (1983), Cellulose, p. 11–95 In G. O. Aspinall (ed.), *The polysaccharides*, vol. 2. Academic Press, Inc., NewYork, N.Y.
- MARTIENSSEN, W. & WARLIMONT, H., (2006), *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Science & Business Media, 1143 p.
- MARTINS, E. H., VILELA, A. P., MENDES, R. F., MENDES, L. M., VAZ, L. E. V. DE S. B. & GUIMARÃES JUNIOR, J. B., (2018), Soybean waste in particleboard production, *Ciência e Agrotecnologia*, vol. 42, n°2, p. 186-194.
- MARTINS, M. A. & JOEKES, I., (2003), Tire rubber–sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, n°9, p. 2507-2515.
- MASOODI, R. & PILLAI, K. M., (2012), A study on moisture absorption and swelling in bio-based jute-epoxy composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 31, n°5, p. 285-294.
- MATHIASSEN, A. & KUBAT, D. G., (1994), Lignin as binder in particle boards using high frequency heating, *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, vol. 52, n°1, p. 9.
- MATHLOUTHI, N., JUIN, H. & LARBIER, M., (2003), Effect of xylanase and beta-glucanase supplementation of wheat- or wheat- and barley-based diets on the performance of male turkeys, *British Poultry Science*, vol. 44, n°2, p. 291-298.
- MATTOS, R. L. G., GONÇALVES, R. M. & CHAGAS, F. B. DAS, (2008), Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas, *BNDS Setorial*, vol. 27, p. 121-156.
- MAUSETH, J. D., (2016), *Botany*, Jones & Bartlett Publishers, 829 p.
- MAYANDI, K., RAJINI, N., PITCHIPOO, P., WINOWLIN JAPPES, J. T. & VARADA RAJULU, A., (2016), Properties of Untreated and Chemically Treated Cissus Quadrangularis Natural Fibers

and Their Composites With Polyester as the Matrix, *Polymer Composites*, p. n/a-n/a.

MCBAIN, J. W. & HOPKINS, D. G., (1924), On Adhesives and Adhesive Action, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 29, n°2, p. 188-204.

MELO, R. R. DE, SANTINI, E. J., HASELEIN, C. R. & STANGERLIN, D. M., (2009), Propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados produzidos com diferentes proporções de madeira e casca de arroz, *Ciência Florestal*, vol. 19, n°4, p. 449-460.

MELO, R. R. & MENEZZI, C. H. S., (2010), Influência da Massa Específica nas Propriedades Físico-Mecânicas de Painéis Aglomerados, *Silva Lusitana*, vol. 18, n°1, p. 59.

MERLINI, C., SOLDI, V. & 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*, vol. 30, n°8, p. 833-840.

MICHELL, A. J. & WILLIS, D., (1978), Cellulosic fibres for reinforcement [use of wood fibres in structural materials], *Appita*.

MILANESE, A. C., CIOFFI, M. O. H. & VOORWALD, H. J. C., (2011), Mechanical behavior of natural fiber composites, *Procedia Engineering*, vol. Complete, n°10, p. 2022-2027.

MILANESE, A. C., CIOFFI, M. O. H. & VOORWALD, H. J. C., (2012), Thermal and mechanical behaviour of sisal/phenolic composites, *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n°7, p. 2843-2850.

MINELLI, A. & CONTRAFATTO, G., (2009), *BIOLOGICAL SCIENCE FUNDAMENTALS AND SYSTEMATICS - Volum III*, EOLSS Publications, 380 p.

MINUSSI, R. C., PASTORE, G. M. & DURAN, N., (2002), Potential applications of laccase in the food industry, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 13, n°6-7, p. 205-216.

MISHRA, V. & BISWAS, S., (2013), Physical and Mechanical Properties of Bi-directional Jute Fiber Epoxy Composites, *Procedia Engineering*, vol. 51, p. 561-566.

MISRA, S., MISRA, M., TRIPATHY, S. S., NAYAK, S. K. & MOHANTY, A. K., (2002), The influence of chemical surface modification on the performance of sisal-polyester biocomposites, *Polymer Composites*, vol. 23, n°2, p. 164-170.

MOHAMMED, L., ANSARI, M. N. M., PUA, G., JAWAID, M. & ISLAM, M. S., (2015), A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications, *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, p. e243947.

MOHANTY, A. K., MISRA, M. & DRZAL, L. T., (2001), Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview, *Composite Interfaces*, vol. 8, n°5, p. 313-343.

MOHANTY, A. K., MISRA, M. & DRZAL, L. T., (2005), *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press, 896 p.

MOHANTY, A. K., MISRA, M. & HINRICHSSEN, G., (2000), Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 276-277, n°1, p. 1-24.

MOHNEN, D., (2008), Pectin structure and biosynthesis, *Current Opinion in Plant Biology*, vol. 11, n°3, p. 266-277.

MOJSOV, K., (2012), ENZYME SCOURING OF COTTON FABRICS: A REVIEW, *ResearchGate*, vol. Volume 2, n°Issue 9, p. Page 256-275.

- MONLAU, F., TRABLY, E., BARAKAT, A., HAMELIN, J., STEYER, J.-P. & CARRERE, H., (2013), Two-Stage Alkaline–Enzymatic Pretreatments To Enhance Biohydrogen Production from Sunflower Stalks, *Environmental Science & Technology*, vol. 47, n°21, p. 12591-12599.
- MONTEIRO, A. S., LEONARDI, B., SAVASTANO, H. & BARUQUE-RAMOS, J., (2015), Tururi palm fibrous material (*Manicaria saccifera* Gaertn.) characterization, *Green Materials*, vol. 3, n°4, p. 120-131.
- MONTEIRO, S. N., CALADO, V., MARGEM, F. M. & RODRIGUEZ, R. J. S., (2012a), Thermogravimetric Stability Behavior of Less Common Lignocellulosic Fibers - a Review, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 1, n°3, p. 189-199.
- MONTEIRO, S. N., CALADO, V., RODRIGUEZ, R. J. S. & MARGEM, F. M., (2012b), Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 557, p. 17-28.
- MONTEIRO, S. N., LOPES, F. P. D., FERREIRA, A. S. & NASCIMENTO, D. C. O., (2009), Natural-fiber polymer-matrix composites: Cheaper, tougher, and environmentally friendly, *JOM*, vol. 61, n°1, p. 17-22.
- MORAN, J. I., ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P. & VAZQUEZ, A., (2008), Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, *Cellulose*, vol. 15, n°1, p. 149-159.
- MOROZOVA, O. V., SHUMAKOVICH, G. P., SHLIEV, S. V. & YAROLOV, Y. I., (2007), Laccase-mediator systems and their applications: A review, *Applied Biochemistry and Microbiology*, vol. 43, n°5, p. 523-535.
- MORTON, W. E. & HEARLE, J. W. S., (1993), *Physical Properties of Textile Fibres*, Textile Institute, 748 p.
- MORVAN, C., ANDEME-ONZIGHI, C., GIRAULT, R., HIMMELSBACH, D. S., DRIOUICH, A. & AKIN, D. E., (2003), Building flax fibres: more than one brick in the walls, *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 41, n°11–12, p. 935-944.
- MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y. Y., HOLTZAPPLE, M. & LADISCH, M., (2005), Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, vol. 96, n°6, p. 673-686.
- MOSIEWICKI, M. A., DELL'ARCIPRETE, G. A., ARANGUREN, M. I. & MARCOVICH, N. E., (2009), Polyurethane Foams Obtained from Castor Oil-based Polyol and Filled with Wood Flour, *Journal of Composite Materials*, vol. 43, n°25, p. 3057-3072.
- MOTHE, C. G., ARAUJO, C. R. DE & WANG, S. H., (2009), Thermal and mechanical characteristics of polyurethane/curaua fiber composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 95, n°1, p. 181-185.
- MOUNIKA, M., RAMANIAH, K., RATNA PRASAD, A. V., MOHANA RAO, K. & HEMA CHANDRA REDDY, K., (2012), Thermal Conductivity Characterization of Bamboo Fiber Reinforced Polyester Composite, *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 3, n°6, p. 1109-1116.
- MOURITZ, A. P., BANNISTER, M. K., FALZON, P. J. & LEONG, K. H., (1999), Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, n°12, p. 1445-1461.
- MOUSSARD, C., (2006), *Biochimie structurale et métabolique*, De Boeck Supérieur, 372 p.
- Mukherjee, P. S. & Satyanarayana, K. G., (1984), Structure and properties of some vegetable fibres, *Journal of Materials Science*, vol. 19, n°12, p. 3925-3934.

- MUKHERJEE, P. S. & SATYANARAYANA, K. G., (1986), Structure and properties of some vegetable fibres, *Journal of Materials Science*, vol. 21, n°1, p. 51-56.
- MUNAWAR, S. S., UMEMURA, K. & KAWAI, S., (2006), Characterization of the morphological, physical, and mechanical properties of seven nonwood plant fiber bundles, *Journal of Wood Science*, vol. 53, n°2, p. 108-113.
- MÜSSIG, J., (2010), *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*, John Wiley & Sons, 565 p.
- MUTJE, P., VALLEJOS, M. E., GIRONES, J., VILASECA, F., LOPEZ, A., LOPEZ, J. P. & MENDEZ, J. A., (2006), Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, n°1, p. 833-840.
- MWAIKAMBO, L. Y. & ANSELL, M. P., (1999), The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 272, n°1, p. 108-116.
- MWAIKAMBO, L. Y. & ANSELL, M. P., (2002), Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, n°12, p. 2222-2234.
- MWAIKAMBO, L. Y. & BISANDA, E. T. N., (1999), The performance of cotton–kapok fabric–polyester composites, *Polymer Testing*, vol. 18, n°3, p. 181-198.
- NAIK, N. K., (1993), *Woven Fabric Composites*, Taylor & Francis, 208 p.
- NAKAGAITO, A. N. & YANO, H., (2003), Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure, *Applied Physics A*, vol. 80, n°1, p. 155-159.
- NAKAMURA, R., NOMURA, H., GODA, K. & OHGI, J., (2009), Effect of Yarn Twist on Young's Modulus of Fully-green Composites Reinforced with Ramie Woven Fabrics, *Journal of the Society of Materials Science*, vol. 58, n°5, p. 382-388.
- NAMPOOTHIRI, U., KRISHNAKUMAR, V., THAMPAN, P. K. & NAIR, M. A. (ED.), (2018), *The Coconut Palm (Cocos nucifera L.) - Research and Development Perspectives*, Springer Singapore.
- NAVANEETHAKRISHNAN, S., SIVABHARATHI, V. & ASHOKRAJ, S., (2019), Weibull distribution analysis of roselle and coconut-shell reinforced vinylester composites, *Australian Journal of Mechanical Engineering*, p. 1-10.
- NDAZI, B., TESHA, J. V. & BISANDA, E. T. N., (2006), Some opportunities and challenges of producing bio-composites from non-wood residues, *Journal of Materials Science*, vol. 41, n°21, p. 6984-6990.
- NECHWATAL, A., MIECK, K.-P. & REUBMANN, T., (2003), Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibres for composites, *Composites Science and Technology*, vol. 63, n°9, p. 1273-1279.
- NENONENE, A. Y., KOKA, K., RIGAL, L. & SANDA, K., (2014), DEVELOPMENT OF KENAF PARTICLEBOARDS AGGLOMERATED WITH PRODUCTS OF SOME TANNIN PLANT'S ORGANS FROM TOGO, *Sciences de La Vie, de La Terre et Agronomie*, vol. 2, n°1, .
- NEVELL, T. P. & ZERONIAN, S. H., (1985), *Cellulose chemistry and its applications*.

- NF EN ISO 139, (2005), Textiles - Atmosphères normales de conditionnement et d'essai.
- NF T25-501-1, (2015), Fibres de renfort - Fibres de lin pour composites plastiques - Partie 1 : terminologie et caractérisation des fibres de lin.
- NGUYEN, T., ZAVARIN, E. & BARRAL, E. M., (1981), Thermal Analysis of Lignocellulosic Materials. Part II. Modified Materials, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 21, .
- NIIR, N. I. OF I. R., (2005), *The Complete Technology Book on Wood and Its Derivatives*, National Institute Of Industrial Re, Delhi, 516 p.
- NOGUEIRA, M. C. S., (2007), *Experimentação agrônômica I: conceitos, planejamento e análise estatística*, M. C. S., Piracicaba, 479 p.
- OBI REDDY, K., UMA MAHESWARI, C., SHUKLA, M., SONG, J. I. & VARADA RAJULU, A., (2013), Tensile and structural characterization of alkali treated Borassus fruit fine fibers, *Composites Part B: Engineering*, vol. 44, n°1, p. 433-438.
- ONESIPPE, C., PASSE-COUTRIN, N., TORO, F., DELVASTO, S., BILBA, K. & ARSENE, M.-A., (2010), Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites: Thermal considerations, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n°4, p. 549-556.
- OSMA, J. F., TOCA-HERRERA, J. L. & RODRIGUEZ-COUTO, S., (2010), Uses of Laccases in the Food Industry, *Enzyme Research*, vol. 2010, .
- OUAJAI, S. & SHANKS, R. A., (2005), Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, n°2, p. 327-335.
- OUAJAI, S. & SHANKS, R. A., (2009), Biocomposites of Cellulose Acetate Butyrate with Modified Hemp Cellulose Fibres, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 294, n°3, p. 213-221.
- OUENSANGA, A. & PICARD, C., (1988), Thermal degradation of sugar cane bagasse, *Thermochimica Acta*, vol. 125, p. 89-97.
- OZERKAN, N. G., AHSAN, B., MANSOUR, S. & IYENGAR, S. R., (2013), Mechanical performance and durability of treated palm fiber reinforced mortars, *International Journal of Sustainable Built Environment*, vol. 2, n°2, p. 131-142.
- PAGE, D. H., ELHOSSEINY, F., WINKLER, K. & LANCASTER, A. P. S., (1977), Elastic modulus of single wood pulp fibers, *Tappi*, vol. 60, n°4, p. 114-117.
- PAICE, M. G., REID, I. D., BOURBONNAIS, R., ARCHIBALD, F. S. & JURASEK, L., (1993), Manganese Peroxidase, Produced by *Trametes versicolor* during Pulp Bleaching, Demethylates and Delignifies Kraft Pulp, *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 59, n°1, p. 260-265.
- PAIVA, A., PEREIRA, S., SA, A., CRUZ, D., VARUM, H. & PINTO, J., (2012), A contribution to the thermal insulation performance characterization of corn cob particleboards, *Energy and Buildings*, vol. 45, p. 274-279.
- PAIVA JUNIOR, C. Z., DE CARVALHO, L. H., FONSECA, V. M., MONTEIRO, S. N. & D'ALMEIDA, J. R. M., (2004), Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie-cotton fabric composites, *Polymer Testing*, vol. 23, n°2, p. 131-135.
- PANDEY, J. K., AHN, S. H., LEE, C. S., MOHANTY, A. K. & MISRA, M., (2010), Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites, *Macromolecular Materials*

and Engineering, vol. 295, n°11, p. 975-989.

PANDITA, S. D., FALCONET, D. & VERPOEST, I., (2002), Impact properties of weft knitted fabric reinforced composites, *Composites Science and Technology*, vol. 62, n°7-8, p. 1113-1123.

PANDYA, K. S., VEERRAJU, C. & NAIK, N. K., (2011), Hybrid composites made of carbon and glass woven fabrics under quasi-static loading, *Materials & Design*, vol. 32, n°7, p. 4094-4099.

PANYAKAEW, S. & FOTIOS, S., (2011), New thermal insulation boards made from coconut husk and bagasse, *Energy and Buildings*, vol. 43, n°7, p. 1732-1739.

PARIDA, C., DASH, S. K. & PRADHAN, C., (2014), FTIR and Raman Studies of Cellulose Fibers of *Luffa cylindrica*, *Open Journal of Composite Materials*, vol. 05, n°01, p. 5.

PARIDAH, M. T., JULIANA, A. H., EL-SHEKEIL, Y. A., JAWAID, M. & ALOTHMAN, O. Y., (2014), Measurement of mechanical and physical properties of particleboard by hybridization of kenaf with rubberwood particles, *Measurement*, vol. 56, p. 70-80.

PASSOS, P. R. A., (2005), *Destinação sustentável de cascas de coco verde (Cocos nucifera): obtenção de telhas e chapas de partículas*, Rio de Janeiro, Université fédérale de Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ).

PATEL, M. & NARAYAN, R., (2005), How Sustainable Are Biopolymers and Biobased Products? The Hope, the Doubts, and the Reality, In : *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press vol. 1-0.

PEDROLI, D. B., MONTEIRO, A. C., GOMES, E. & CARMONA, E. C., (2009), Pectin and Pectinases: Production, Characterization and Industrial Application of Microbial Pectinolytic Enzymes, *The Open Biotechnology Journal*, vol. 3, n°1, p. 9-18.

PEJIC, B. M., KOSTIC, M. M., SKUNDRIC, P. D. & PRASKALO, J. Z., (2008), The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers, *Bioresource Technology*, vol. 99, n°15, p. 7152-7159.

PENG, X., ZHONG, L., REN, J. & SUN, R., (2010), Laccase and alkali treatments of cellulose fibre: Surface lignin and its influences on fibre surface properties and interfacial behaviour of sisal fibre/phenolic resin composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n°12, p. 1848-1856.

PEREZ, J., MUÑOZ-DORADO, J., DE LA RUBIA, T. & MARTINEZ, J., (2002), Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview, *International Microbiology*, vol. 5, n°2, p. 53-63.

PERKINELMER LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES, (2005), *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)* (Technical note), Technical note, Shelton, USA, 5 p. p.

PFUNDSTEIN, M., GELLERT, R., SPITZNER, M. & RUDOLPHI, A., (2012), *Insulating Materials: Principles, Materials, Applications*, Walter de Gruyter, 114 p.

PIACQUADIO, P., STEFANO, G. D., SAMMARTINO, M. & SCIANCALEPORE, V., (1997), Phenols removal from apple juice by laccase immobilized on Cu²⁺-chelate regenerable carrier, *Biotechnology Techniques*, vol. 11, n°7, p. 515-517.

PICKERING, K. L., LI, Y., FARRELL, R. L. & LAY, M., (2007), Interfacial Modification of Hemp Fiber Reinforced Composites Using Fungal and Alkali Treatment, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 1, n°1, p. 109-117.

- PIETAK, A., KORTE, S., TAN, E., DOWNARD, A. & STAIGER, M. P., (2007), Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres, *Applied Surface Science*, vol. 253, n°7, p. 3627-3635.
- PIRAYESH, H. & KHAZAEIAN, A., (2012), Using almond (*Prunus amygdalus L.*) shell as a bio-waste resource in wood based composite, *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n°3, p. 1475-1479.
- PIRAYESH, H., KHAZAEIAN, A. & TABARSA, T., (2012), The potential for using walnut (*Juglans regia L.*) shell as a raw material for wood-based particleboard manufacturing, *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n°8, p. 3276-3280.
- PIZZI, A., (1994), *Advanced Wood Adhesives Technology*, CRC Press, 304 p.
- PIZZI, A., (2006), Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 20, n°8, p. 829-846.
- PIZZI, A., KUENY, R., LECOANET, F., MASSETAU, B., CARPENTIER, D., KREBS, A., ... RAGOUBI, M., (2009), High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites, *Industrial Crops and Products*, vol. 30, n°2, p. 235-240.
- PLACET, V., BOUALI, A. & PERRE, P., (2011), The possible role of microfibril angle of Hemp fibre during fatigue tests and its determination using Wide-Angle X-ray diffraction, *Matériaux & Techniques*, vol. 99, n°6, p. 683-689.
- PLACIDO, J. & CAPAREDA, S., (2015), Ligninolytic enzymes: a biotechnological alternative for bioethanol production, *Bioresources and Bioprocessing*, vol. 2, n°1, .
- POLIZELI, M. L. T. M., RIZZATTI, A. C. S., MONTI, R., TERENCEZI, H. F., JORGE, J. A. & AMORIM, D. S., (2005), Xylanases from fungi: properties and industrial applications, *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 67, n°5, p. 577-591.
- PORRAS, A. & MARANON, A., (2012), Development and characterization of a laminate composite material from polylactic acid (PLA) and woven bamboo fabric, *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n°7, p. 2782-2788.
- PORRAS, A., MARANON, A. & ASHCROFT, I. A., (2015), Characterization of a novel natural cellulose fabric from *Manicaria saccifera* palm as possible reinforcement of composite materials, *Composites Part B: Engineering*, vol. 74, p. 66-73.
- POTHEN, L. A., THOMAS, S., LI, R. K. Y. & MAI, Y.-W., (2002), Tensile and impact properties of sisal fabric reinforced polyester composites prepared by RTM technique Présenté à Proceedings of international conference on textile composites, , Delhi.
- PRASAD, B. M., SAIN, M. M. & ROY, D. N., (2004), Structure Property Correlation of Thermally Treated Hemp Fiber, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 289, n°6, p. 581-592.
- PROTA, (2007), *Oléagineux-ressources végétales de l'Afrique tropicale 14*, Backhuys, Wageningen, Pays-Bas, 263 p.
- QUIROZ-CASTAÑEDA, R. E. & FOLCH-MALLOL, J. L., (2011), Proteínas que remodelan y degradan la pared celular vegetal: perspectivas actuales, *Biotecnología Aplicada*, vol. 28, n°4, p. 205-215.
- RAGOUBI, M., (2010), *Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne*, Nancy,

Université Henri Poincaré Nancy 1.

RAJULU, A. V., RAO, G. B., RAO, B. R. P., REDDY, A. M. S., HE, J. & ZHANG, J., (2002), Properties of ligno-cellulose fiber Hildegardia, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, n°12, p. 2216-2221.

RAMAKRISHNA, G. & SUNDARARAJAN, T., (2005), Impact strength of a few natural fibre reinforced cement mortar slabs: a comparative study, *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, n°5, p. 547-553.

RAMAMOORTHY, S. K., SKRIFVAR, M. & PERSSON, A., (2015), A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers, *Polymer Reviews*, vol. 55, n°1, p. 107-162.

RANDRIAMANANTENA, T., RAZAFINDRAMISA, F. L., RAMANANTSIZEHENA, G., BERNES, A. & LACABANE, C., (2009), Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere, *ResearchGate*.

RATNER, B. D., (2004), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, 880 p.

REDDY, K. O., REDDY, G. S., MAHESWARI, C. U., RAJULU, A. V. & RAO, K. M., (2010), Structural characterization of coconut tree leaf sheath fiber reinforcement, *Journal of Forestry Research*, vol. 21, n°1, p. 53-58.

REDDY, K. O., REDDY, K. R. N., ZHANG, J., ZHANG, J. & RAJULU, A. V., (2013), Effect of Alkali Treatment on the Properties of Century Fiber, *Journal of Natural Fibers*, vol. 10, n°3, p. 282-296.

REDDY, S. M., (2001), *University Botany I: (Algae, Fungi, Bryophyta And Pteridophyta)*, New Age International, 436 p.

REVILLA, I. & GONZALEZ-SAN JOSE, M. L., (2003), Addition of pectolytic enzymes: an enological practice which improves the chromaticity and stability of red wines, *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 38, n°1, p. 29-36.

REYNE, M., (1998), *Technologie des composites (3° Ed.)*, Hermès, Paris, 228 p.

ROCHE, A., (1991), Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence, In : *Le Vide, les couches minces*, Société française du videvol. 47, , p. 197-230.

ROE, P. J. & ANSELL, M. P., (1985), Jute-reinforced polyester composites, *Journal of Materials Science*, vol. 20, n°11, p. 4015-4020.

ROFFAEL, E., DIX, B. & OKUM, J., (2000), Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF), *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, vol. 58, n°5, p. 301-305.

ROIG, F., (2011), *Transitions et dynamique relaxationnelle de polymères issus de la paroi végétale* (Thèse de doctorat), Toulouse, France, Université Paul Sabatier.

ROULET, C.-A., (2004), *Santé et qualité de l'environnement intérieur dans les bâtiments*, PPUR presses polytechniques, 370 p.

ROWELL, R. M., HAN, J. S. & ROWELL, J. S., (2000), Characterization and factors affecting fiber properties, *Natural Polymers and Agrofibers Composites*, p. 21.

ROWELL, R. M. & ROWELL, J., (1996), *Paper and Composites from Agro-Based Resources*, CRC Press, 468 p.

- ROZANT, O., MICHAUD, V., BOURBAN, P.-E. & MÅNSON, J. -A. E., (2001), A model for the consolidation of warp-knitted reinforced laminates, *Polymer Composites*, vol. 22, n°3, p. 432-443.
- RUAN, X., SAFARI, A. & CHOU, T.-W., (1999), Effective elastic, piezoelectric and dielectric properties of braided fabric composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, n°12, p. 1435-1444.
- RUTOT, D. & DUBOIS, P., (2004), Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, *Chimie nouvelle*, vol. 22, p. 66-75.
- SAECHTLING, H. J., (1987), International plastics handbook for the technologist, engineer and user, *CERN Document Server*. <http://cds.cern.ch/record/112194> (page consultée le 23/02/15)
- SAHA, P., MANNA, S., CHOWDHURY, S. R., SEN, R., ROY, D. & ADHIKARI, B., (2010), Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment, *Bioresource Technology*, vol. 101, n°9, p. 3182-3187.
- SAHEB, D. N. & JOG, J. P., (1999), Natural fiber polymer composites: A review, *Advances in Polymer Technology*, vol. 18, n°4, p. 351-363.
- SAIN, M. & PANTHAPULAKKAL, S., (2006), Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization, *Industrial Crops and Products*, vol. 23, n°1, p. 1-8.
- SAKATA, I., MORITA, M., TSURUTA, N. & MORITA, K., (1993), Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, p. 1251-1258.
- SAKURADA, I., NUKUSHINA, Y. & ITO, T., (1962), Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers, *Journal of Polymer Science*, vol. 57, n°165, p. 651-660.
- SAMPATHKUMAR, D., PUNYAMURTH, R., VENKATESHAPPA, S. C. & BENNEHALLI, B., (2012), Effect of chemical treatment on water absorption of areca fiber, *Journal of Applied Sciences Research*, vol. 8, n°11, p. 5298-5305.
- SANCHEZ, C., (2009), Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi, *Biotechnology Advances*, vol. 27, n°2, p. 185-194.
- SANDGREN, M., STÅHLBERG, J. & MITCHINSON, C., (2005), Structural and biochemical studies of GH family 12 cellulases: improved thermal stability, and ligand complexes, *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, vol. 89, n°3, p. 246-291.
- SANTOS, R. DA S., SOUZA, A. A. DE, PAOLI, M.-A. D. & SOUZA, C. M. L. DE, (2010), Cardanol–formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: Preparation and characterization, *ResearchGate*, vol. 41, n°9, p. 1123-1129.
- SANTOS, W. L. F., SILVA, A. J. P. DA, CABRAL, A. A. & MERCURY, J. M. R., (2014), Particleboard manufactured from Tauari (*Couratari oblongifolia*) wood waste using castor oil based polyurethane resin, *Materials Research*, vol. 17, n°3, p. 657-663.
- SARTORI, D. DE L., CRAVO, J. C. M., BARRERO, N. G., FIORELLI, J. & SAVASTANO JUNIOR, H., (2012), Painel em Madeira de Reflorestamento e Chapas de Partículas para Instalações Rurais, *Floresta e Ambiente*, vol. 19, n°2, p. 171-178.
- SATYANARAYANA, K. G., ARIZAGA, G. G. C. & WYPYCH, F., (2009), Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview, *Progress in Polymer Science*, vol.

34, n°9, p. 982-1021.

SATYANARAYANA, K. G., PILLAI, C. K. S., SUKUMARAN, K., PILLAI, S. G. K., ROHATGI, P. K. & VIJAYAN, K., (1982), Structure property studies of fibres from various parts of the coconut tree, *Journal of Materials Science*, vol. 17, n°8, p. 2453-2462.

SAVASTANO JR., H., AGOPYAN, V., NOLASCO, A. M. & PIMENTEL, L., (1999), Plant fibre reinforced cement components for roofing, *Construction and Building Materials*, vol. 13, n°8, p. 433-438.

SAYEED, M. M. A. & PAHARIA, A., (2019), Optimisation of the surface treatment of jute fibres for natural fibre reinforced polymer composites using Weibull analysis, *The Journal of The Textile Institute*, vol. 110, n°11, p. 1588-1595.

SCARPONI, C., PIZZINELLI, C. S., SANCHEZ-SAEZ, S. & BARBERO, E., (2009), Impact Load Behaviour of Resin Transfer Moulding (RTM) Hemp Fibre Composite Laminates, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 3, n°3, p. 298-310.

SCHONHORN, H. & SHARPE, L. H., (1963), *Chemical and engineering news*, 67 p.

SCHROYEN, M., VERVAEREN, H., VANDEPITTE, H., VAN HULLE, S. W. H. & RAES, K., (2015), Effect of enzymatic pretreatment of various lignocellulosic substrates on production of phenolic compounds and biomethane potential, *Bioresource Technology*, vol. 192, p. 696-702.

SEDAN, D., (2007), *Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment : influence sur les propriétés mécaniques du composite*, Limoges.

SEKI, Y., SEVER, K., SARIKANAT, M., GÜLEÇ, H. A. & TAVMAN, I. H., (2009), The influence of oxygen plasma treatment of jute fibres on mechanical properties of jute fibre reinforced thermoplastic composites Présenté à 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS'09), , Karabuk, Turkey.

SELVAM, K., PRIYA, M. S. & ARUNGANDHI, K., (2011), Pretreatment of Wood Chips and Pulps with Thelephora Sp. to reduce Chemical Consumption in Paper Industries, *ResearchGate*, vol. 3, n°1, .

SGRICCIA, N., HAWLEY, M. C. & MISRA, M., (2008), Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n°10, p. 1632-1637.

SHAHZAD, A., (2013), A Study in Physical and Mechanical Properties of Hemp Fibres, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, p. e325085.

SHALLOM, D. & SHOHAM, Y., (2003), Microbial hemicellulases, *Current Opinion in Microbiology*, vol. 6, n°3, p. 219-228.

SHAN, A. N. & LAKKARD, S. C., (1981), *Fibre Science and Technology*, vol. 15, p. 41-46.

SHARMA, H. S. S., FRASER, T. W., MCCALL, D., SHIELDS, N. & LYONS, G., (1995), Fine Structure of Chemically Modified Flax Fibre, *The Journal of The Textile Institute*, vol. 86, n°4, p. 539-548.

SHASTRI, V., (2006), *Industrial Biotechnology*, Gyan Publishing House, 308 p.

SHI, C., (2008), *High-performance Construction Materials: Science and Applications*, World Scientific, 448 p.

SHI, S. Q. & GARDNER, D. J., (2007), Dynamic Adhesive Wettability of Wood, *Wood and*

Fiber Science, vol. 33, n°1, p. 58-68.

SIAU, J. F., (1995), *Wood: influence of moisture on physical properties*, Dept. of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University, 244 p.

SICKINGER, C. & HERRMANN, A., (2001), *Structural Stitching as a Method to design High-Performance Composites in Future* (TechTextil Symposium), TechTextil Symposium, Institute of Structural Mechanics-German Aerospace Center, Germany.

SIGOILLOT, C., CAMARERO, S., VIDAL, T., RECORD, E., ASTHER, M., PEREZ-BOADA, M., ... MARTINEZ, A. T., (2005), Comparison of different fungal enzymes for bleaching high-quality paper pulps, *Journal of Biotechnology*, vol. 115, n°4, p. 333-343.

SILVA, M. L. C., SOUZA, V. B. DE, SANTOS, V. DA S., KAMIDA, H. M., VASCONCELLOS-NETO, J. R. T. DE, GOES-NETO, A. & BELLO KOBLITZ, M. G., (2014), Production of Manganese Peroxidase by *Trametes villosa* on Unexpensive Substrate and Its Application in the Removal of Lignin from Agricultural Wastes, *Advances in Bioscience and Biotechnology*, vol. 05, n°14, p. 1067-1077.

SILVA, R. V., SPINELLI, D., BOSE FILHO, W. W., CLARO NETO, S., CHERICE, G. O. & TARPANI, J. R., (2006), Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites, *Composites Science and Technology*, vol. 66, n°10, p. 1328-1335.

SILVA, S. S. P. & SMITHARD, R. R., (2002), Effect of enzyme supplementation of a rye-based diet on xylanase activity in the small intestine of broilers, on intestinal crypt cell proliferation and on nutrient digestibility and growth performance of the birds, *British Poultry Science*, vol. 43, n°2, p. 274-282.

SIMÃO, J. A., CARMONA, V. B., MARCONCINI, J. M., MATTOSO, L. H. C., BARSBERG, S. T., SANADI, A. R., ... SANADI, A. R., (2016), Effect of Fiber Treatment Condition and Coupling Agent on the Mechanical and Thermal Properties in Highly Filled Composites of Sugarcane Bagasse Fiber/PP, *Materials Research*, vol. 19, n°4, p. 746-751.

SINGH, V. P., (2006), *Gymnosperm (naked seeds plant) : structure and development*, Sarup & Sons, 720 p.

SJOSTROM, E., (2013), *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 311 p.

SMITH, J. W., KRAMER, E. J. & MILLS, P. J., (1994), Tailored adhesion at polymer/nonpolymer interfaces, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 32, n°10, p. 1731-1744.

SOMBATSOMPOP, N., CHAOCHANHAIKUL, K., PHROMCHIRASUK, C. & THONGSANG, S., (2003), Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites, *Polymer International*, vol. 52, n°12, p. 1847-1855.

SOMERVILLE, C., (2006), Cellulose Synthesis in Higher Plants, *Annual Review of Cell and Developmental Biology*, vol. 22, n°1, p. 53-78.

SPENCER, D. J., (2001), *Knitting Technology: A Comprehensive Handbook and Practical Guide*, CRC Press, 418 p.

SREEKALA, M. S., KUMARAN, M. G. & THOMAS, S., (1997), Oil palm fibers: Morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, n°5, p. 821-835.

SREEKALA, M. S. & THOMAS, S., (2003), Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres, *Composites Science and Technology*, vol. 63, n°6, p. 861-869.

- SREENIVASAN, S., IYER, P. B. & IYER, K. R. K., (1996), Influence of delignification and alkali treatment on the fine structure of coir fibres (*Cocos Nucifera*), *Journal of Materials Science*, vol. 31, n°3, p. 721-726.
- SRIDHAR, M. & BASAVARAJAPPA, G., (1982), Evaluation of flax as a reinforcement in composites, vol. 7-9, p. 82-92.
- SRIDHAR, M. K., BASAVARAJAPPA, G., KASTURI, S. G. & BALASUBRAMANIAN, N., (1982), Evaluation of jute as a reinforcement in composites, *Indian Journal of Textile Research*.
- SSSUP, S. S. DI S. DI U. E P. S. 'ANNA & CMPP, C. MAROCAIN DE PRODUCTION PROPRE, (2012), *BAT4MED*, Maroc, 189 p.
- STAMBOULIS, A., BAILLIE, C. A. & PEIJS, T., (2001), Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, n°8, p. 1105-1115.
- STARK, N. . & SANADI, A. ., (2000), Effects of fiber type on the properties of wood-plastic compositesPrésenté à Progress in woodfibre-plastic composites conference, , Canada.
- STICKLEN, M. B., (2008), Plant genetic engineering for biofuel production: Towards affordable cellulosic ethanol, *Nature Reviews Genetics*, vol. 9, n°6, p. 433-443.
- STUART, T., LIU, Q., HUGHES, M., MCCALL, R. D., SHARMA, H. S. S. & NORTON, A., (2006), Structural biocomposites from flax—Part I: Effect of bio-technical fibre modification on composite properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n°3, p. 393-404.
- SUCHSLAND, O. & WOODSON, G. E., (1987), *Fiberboard Manufacturing Practices in the United States*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, 272 p.
- SUMMERSCALES, J., DISSANAYAKE, N., VIRK, A. & HALL, W., (2010), A review of bast fibres and their composites. Part 2 – Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n°10, p. 1336-1344.
- SUN, R., LAWTHOR, J. M. & BANKS, W. B., (1995), Influence of alkaline pre-treatments on the cell wall components of wheat straw, *Industrial Crops and Products*, vol. 4, n°2, p. 127-145.
- SUURNÄKKI, A., TENKANEN, M., BUCHERT, J. & VIKARI, L., (1997), Hemicellulases in the bleaching of chemical pulps, In : K.-E. L. ERIKSSON, P. D. W. BABEL, P. D. H. W. BLANCH, P. D. C. L. COONEY, P. D. S.-O. ENFORS, P. D. K.-E. L. ERIKSSON, ... P. D. C. WANDREY (éd.), *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*, Springer Berlin Heidelberg, p. 261-287.
- SWAMY, R. N., (1988), *Natural fibre reinforced cement and concrete*, Blackie, 312 p.
- SWART, R., ROBINSON, J. & COHEN, S., (2003), Climate change and sustainable development: expanding the options, *Climate Policy*, vol. 3, Supplement 1, p. S19-S40.
- SWEENEY, M. D. & XU, F., (2012), Biomass Converting Enzymes as Industrial Biocatalysts for Fuels and Chemicals: Recent Developments, *Catalysts*, vol. 2, n°2, p. 244-263.
- SYDENSTRICKER, T. H. D., MOCHNAZ, S. & AMICO, S. C., (2003), Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites, *Polymer Testing*, vol. 22, n°4, p. 375-380.
- TAIMUR-AL-MOBARAK, T., MINA, M. F. & GAFUR, M. A., (2018), Improvement in mechanical properties of sponge-gourd fibers through different chemical treatment as demonstrated by

- utilization of the Weibull distribution model, *Journal of Natural Fibers*, p. 1-16.
- TAJVIDI, M., NAJAFI, S. K. & MOTEEL, N., (2006), Long-term water uptake behavior of natural fiber/polypropylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, n°5, p. 2199-2203.
- TAJVIDI, M. & TAKEMURA, A., (2011), Effects of reprocessing on the hygroscopic behavior of natural fiber high-density polyethylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, n°2, p. 1258-1267.
- TAKAGI, H. & ICHIHARA, Y., (2004), Effect of Fiber Length on Mechanical Properties of “Green” Composites Using a Starch-Based Resin and Short Bamboo Fibers, *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering*, vol. 47, n°4, p. 551-555.
- TAN, P., TONG, L. & STEVEN, G. P., (1997), Modelling for predicting the mechanical properties of textile composites—A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, n°11, p. 903-922.
- TANGJUANK, S., (2011), Thermal insulation and physical properties of particleboards from pineapple leaves, *International Journal of physical sciences*, vol. 6, n°19, p. 4528-4532.
- TANGJUANK, S. & KUMFU, S., (2011), Particle Boards from Papyrus Fibers as Thermal Insulation, *Journal of Applied Sciences*, vol. 11, n°14, p. 2640-2645.
- TELI, M. D. & JADHAV, A. C., (2016), Effect of alkali treatment on the properties of Agave augustifolia v. marginata fibre, *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, vol. 3, n°5, p. 2754-2761.
- THAKUR, V. K., (2013), *Green Composites from Natural Resources*, CRC Press, 406 p.
- THOMAS, P.-F., (2006), *Précis de physique-chimie: première et deuxième années*, Editions Bréal, 228 p.
- THOMAS, S., JOSEPH, K., MALHOTRA, S. K., GODA, K. & SREEKALA, M. S., (2012), *Polymer Composites, Macro- and Microcomposites*, John Wiley & Sons, 849 p.
- THOMAS, S., PAUL, S. A., POTHAN, L. A. & DEEPA, B., (2011), Natural Fibres: Structure, Properties and Applications, In : S. KALIA, B. S. KAITH et I. KAUR (éd.), *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer Berlin Heidelberg, p. 3-42.
- THOMAS, S. & POTHAN, L. A., (2009), *Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: From Macro to Nanoscale*, Archives contemporaines, 553 p.
- THOMASON, J. L., GENTLES, F. & BRENNAN, A., (2012), Natural fibre cross sectional area effects on the determination of fibre mechanical properties, *ResearchGate*.
- THWE, M. M. & LIAO, K., (2002), Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, n°1, p. 43-52.
- THYGESEN, L. G., EDER, M. & BURGERT, I., (2006), Dislocations in single hemp fibres—investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level, *Journal of Materials Science*, vol. 42, n°2, p. 558-564.
- TIME, B., (1998), *Hygroscopic Moisture Transport in Wood*, Norwegian University of Science and Technology.
- TOLEDO FILHO, R. D., GHAVAMI, K., SANJUAN, M. A. & ENGLAND, G. L., (2005), Free,

restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres, *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, n°5, p. 537-546.

TOLEDO FILHO, R. D., SCRIVENER, K., ENGLAND, G. L. & GHAVAMI, K., (2000), Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites, *Cement and Concrete Composites*, vol. 22, n°2, p. 127-143.

TOLEDO FILHO, R. D., SILVA, F. DE A., FAIRBAIRN, E. M. R. & FILHO, J. DE A. M., (2009), Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates, *Construction and Building Materials*, vol. 23, n°6, p. 2409-2420.

TOMCZAK, F., SATYANARAYANA, K. G. & SYDENSTRICKER, T. H. D., (2007), Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, n°10, p. 2227-2236.

TONDI, G., WIELAND, S., WIMMER, T., SCHNABEL, T. & PETUTSCHNIGG, A., (2012), Starch-sugar synergy in wood adhesion science: basic studies and particleboard production, *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 70, n°1-3, p. 271-278.

TONELLI, N. & GALLOUIN, F., (2013), *Des fruits et des graines comestibles du monde entier*, Lavoisier, 738 p.

TRKSAK, R., SOLAREK, D., SOLWEIG, V., RODRIGUES, K., YUAN-HUFFMAN, Q. W. & PUHLFUERSS, A., (2010, décembre 30), Thermosetting polysaccharides.

TRUONG, T. C., VETTORI, M., LOMOV, S. & VERPOEST, I., (2005), Carbon composites based on multi-axial multi-ply stitched preforms. Part 4. Mechanical properties of composites and damage observation, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, n°9, p. 1207-1221.

TSAI, K.-H., CHIU, C.-H. & WU, T.-H., (2000), Fatigue behavior of 3D multi-layer angle interlock woven composite plates, *Composites Science and Technology*, vol. 60, n°2, p. 241-248.

TUCKER, N. & LINDSEY, K., (2002), *An Introduction to Automotive Composites*, iSmithers Rapra Publishing, 208 p.

TUMOLVA, T., ORTENERO, J. & KUBOUCHI, M., (2013), Characterization and treatment of water hyacinth fibers for NFRP composites Présenté à Proceedings of the 19th International Conference on Composites Materials (ICCM-19), , Montreal, Canada.

TUOR, U., WINTERHALTER, K. & FIECHTER, A., (1995), Enzymes of white-rot fungi involved in lignin degradation and ecological determinants for wood decay, *Journal of Biotechnology*, vol. 41, n°1, p. 1-17.

UGBOLUE, S. C. O., (1990), Structure/Property Relationships in Textile Fibres, *Textile Progress*, vol. 20, n°4, p. 1-43.

VALARELLI, I. D. D., BATTISTELLE, R. A. G., BUENO, M. A. P., BEZERRA, B. S., CAMPOS, C. I. DE, ALVES, M. C. DE S., ... ALVES, M. C. DE S., (2014), Physical and mechanical properties of particleboard bamboo waste bonded with urea formaldehyde and castor oil based adhesive, *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 19, n°1, p. 1-6.

VAN DE WEYENBERG, I., CHI TRUONG, T., VANGRIMDE, B. & VERPOEST, I., (2006), Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n°9, p. 1368-1376.

VARMA, D. S., VARMA, M. & VARMA, I. K., (1984), Coir Fibers Part I: Effect of Physical and

- Chemical Treatments on Properties, *Textile Research Journal*, vol. 54, n°12, p. 827-832.
- VENKATESHWARAN, N., ELAYAPERUMAL, A. & RAJ, R. H. A., (2012), Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Woven Banana/Epoxy Composite, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 20, n°2, p. 565-572.
- VIKARI, L., HARKKI, T., NIKU-PAAVOLA, M.-L., BUCHERT, J. & POPPIUS-LEVELIN, K., (1998), Oxidative enzymes for fibre modification, vol. 1, .
- VIKARI, L. & LANTTO, R. (ED.), (2002), *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: 8th ICBPPI Meeting*, Elsevier Science, Amsterdam ; New York, 344 p.
- VILASECA, F., VALADEZ-GONZALEZ, A., HERRERA-FRANCO, P. J., PELACH, M. A., LOPEZ, J. P. & MUTJE, P., (2010), Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties, *Bioresource Technology*, vol. 101, n°1, p. 387-395.
- VINCKEN, J.-P., SCHOLS, H. A., OOMEN, R. J. F. J., MCCANN, M. C., ULVSKOV, P., VORAGEN, A. G. J. & VISSER, R. G. F., (2003), If Homogalacturonan Were a Side Chain of Rhamnogalacturonan I. Implications for Cell Wall Architecture, *Plant Physiology*, vol. 132, n°4, p. 1781-1789.
- VITAL, B. R., LEHMANN, W. F. & BOONE, R. S., (1974), How species and board densities affect properties of exotic hardwood particleboards, *Forest Products Journal (USA)*.
- VOYUTSKII, S. S., (1963), *Autohesion and adhesion of high polymers*, Interscience Publishers, New York.
- WALKER, J. C. F., (2006), *Primary Wood Processing: Principles and Practice*, Springer Science & Business Media, 603 p.
- WAN, C. & LI, Y., (2013), Solid-State Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, In : T. GU (éd.), *Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production*, Springer Netherlands, Dordrecht, p. 67-86.
- WANG, C. & PIAO, C., (2011), From Hydrophilicity to Hydrophobicity: A Critical Review—Part II: Hydrophobic Conversion, *Wood and Fiber Science*, vol. 43, n°1, p. 41-56.
- WANG, F. & SHAO, J., (2014), Modified Weibull Distribution for Analyzing the Tensile Strength of Bamboo Fibers, *Polymers*, vol. 6, n°12, p. 3005-3018.
- WANG, L. K., HUNG, Y.-T., LO, H. H. & YAPIJAKIS, C., (2004), *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*, CRC Press, 1489 p.
- WANG, S. H., (1988), *Construction Materials Science*, China Construction Industry Publisher.
- WANG, W., SAIN, M. & COOPER, P. A., (2006), Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites, *Composites Science and Technology*, vol. 66, n°3-4, p. 379-386.
- WEI, C., LINTILHAC, P. M. & TANGUAY, J. J., (2001), An Insight into Cell Elasticity and Load-Bearing Ability. Measurement and Theory, *Plant Physiology*, vol. 126, n°3, p. 1129-1138.
- WEI, K., LV, C., CHEN, M., ZHOU, X., DAI, Z. & SHEN, D., (2015), Development and performance evaluation of a new thermal insulation material from rice straw using high frequency hot-pressing, *Energy and Buildings*, vol. 87, p. 116-122.
- WERTZ, J.-L., (2010), *La lignine*, Gembloux Agro - Bio Tech , Université de Liège.
- WERTZ, J.-L., (2011), *Les hémicelluloses*, Gembloux Agro - Bio Tech , Université de Liège.
- WERTZ, J.-L., (2014), *Les biocomposites et composites polymère-chanvre en particulier* (n°

1), ValBiom, Unité de Chimie biologique industrielle, Université de Liège – Gembloux Agro-Bio Tech, 31 p.

WERTZ, J.-L. & BEDUE, O., (2013), *Lignocellulosic Biorefineries*, CRC Press, 540 p.

WIDSTEN, P. & KANDELBAUER, A., (2008), Adhesion improvement of lignocellulosic products by enzymatic pre-treatment, *Biotechnology Advances*, vol. 26, n°4, p. 379-386.

WIDYORINI, R., XU, J., UMEMURA, K. & KAWAI, S., (2005), Manufacture and properties of binderless particleboard from bagasse I: effects of raw material type, storage methods, and manufacturing process, *Journal of Wood Science*, vol. 51, n°6, p. 648.

WILLATS, W. G., MCCARTNEY, L., MACKIE, W. & KNOX, J. P., (2001), Pectin: cell biology and prospects for functional analysis, *Plant Molecular Biology*, vol. 47, n°1-2, p. 9-27.

WILLATS, W. G. T., KNOX, J. P. & MIKKELSEN, J. D., (2006), Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 17, n°3, p. 97-104.

WILLIAMS, G. I. & WOOL, R. P., (2000), Composites from Natural Fibers and Soy Oil Resins, *Applied Composite Materials*, vol. 7, n°5-6, p. 421-432.

WILLIAMS, K., (2003), Automotive industry uses of natural fiber reinforced composites Présenté à The Global Outlook for Natural Fiber & Wood Composites, , New Orleans.

WOOLRIDGE, E. M., (2014), Mixed Enzyme Systems for Delignification of Lignocellulosic Biomass, *Catalysts*, vol. 4, n°1, p. 1-35.

WYK, L. V., (2007), Application of natural fibre composites in construction: a research case study, *ResearchGate*.

XIE, Y., HILL, C. A. S., XIAO, Z., MILITZ, H. & MAI, C., (2010), Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n°7, p. 806-819.

XU, F., (2002), Laccase, In : *Encyclopedia of Bioprocess Technology*, John Wiley & Sons, Inc.

XU, J., SUGAWARA, R., WIDYORINI, R., HAN, G. & KAWAI, S., (2004), Manufacture and properties of low-density binderless particleboard from kenaf core, *Journal of Wood Science*, vol. 50, n°1, p. 62-67.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H. & ZHENG, C., (2007), Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, vol. 86, n°12-13, p. 1781-1788.

YAO, F., WU, Q., LEI, Y., GUO, W. & XU, Y., (2008), Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n°1, p. 90-98.

YAO, S. D. M., KONAN, J.-L., SIE, R. S., DIARRASSOUBA, N., LEKADOU, T., KOFFI, E.-B. Z., ... ZORO BI, A. I., (2015), Fiabilité d'une liste minimale de descripteurs agromorphologiques recommandée par le COGENT dans l'étude de la diversité génétique du cocotier (*Cocos nucifera* L.), *Journal of Animal and Plant Sciences*, vol. 26, n°1, p. 4006- 4022.

ZAIA, U. J., BARBOSA, J. C., MORALES, E. A. M., LAHR, F. A. R., NASCIMENTO, M. F. DO & ARAUJO, V. A. D., (2015), Production of Particleboards with Bamboo (*Dendrocalamus giganteus*) Reinforcement, *BioResources*, vol. 10, n°1, p. 1424-1433.

ZAIHAN, J., HILL, C., CURLING, S., HASHIM, W. & HAMDAN, H., (2009), MOISTURE

ADSORPTION ISOTHERMS OF ACACIA MANGIUM AND ENDOSPERMUM MALACCENSE USING DYNAMIC VAPOUR SORPTION, *Journal of Tropical Forest Science*, vol. 21, n°3, p. 277-285.

ZERONIAN, S. H., (1991), The mechanical properties of cotton fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 47, p. 445–461.

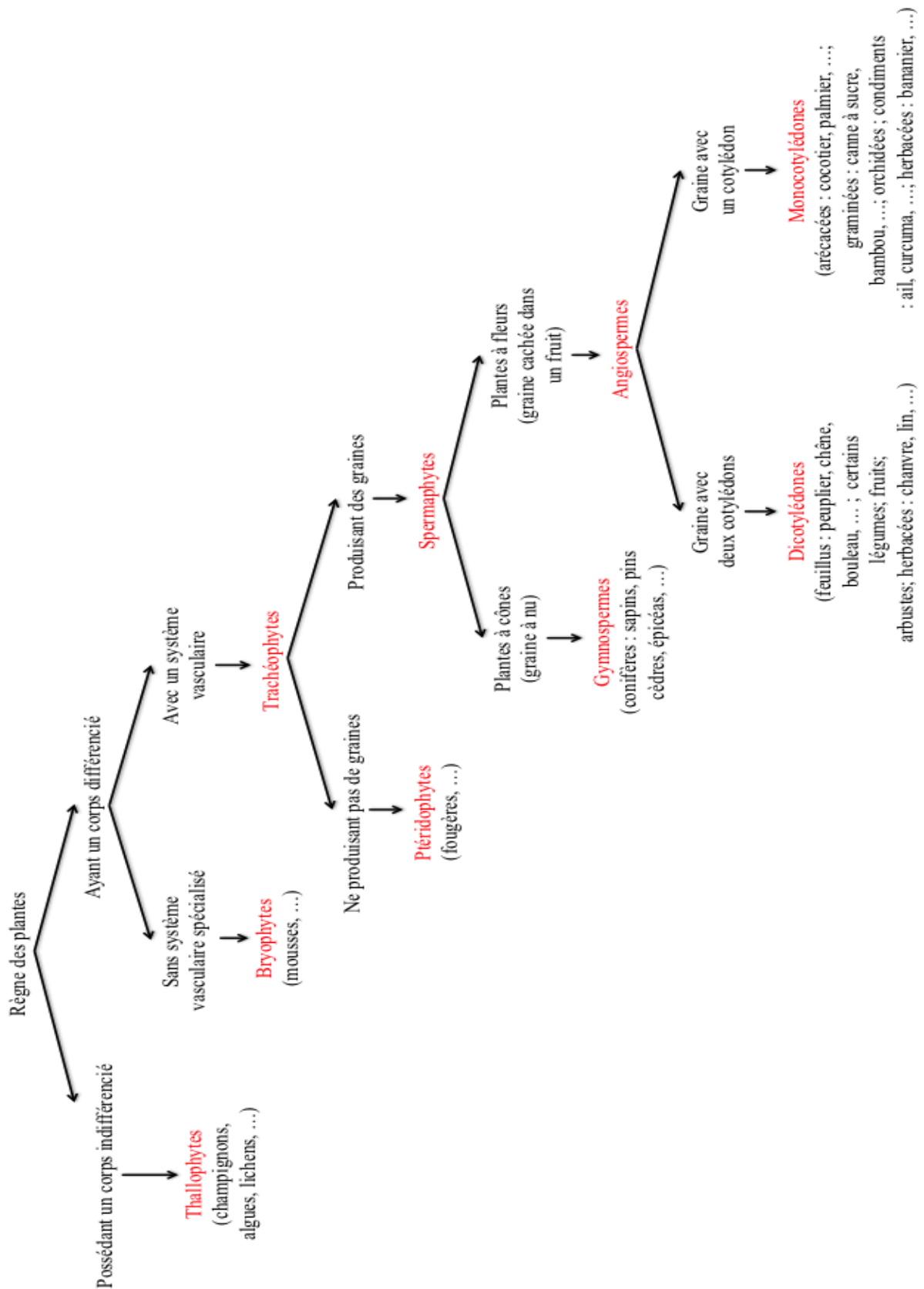
ZHOU, X., ZHENG, F., LI, H. & LU, C., (2010), An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers, *Energy and Buildings*, vol. 42, n°7, p. 1070-1074.

ZIZUMBO-VILLARREAL, D., (1996), History of coconut (*Cocos nucifera* L.) in Mexico: 1539–1810, *Genetic Resources and Crop Evolution*, vol. 43, n°6, p. 505- 515.

ZOGHI, M., (2013), *The International Handbook of FRP Composites in Civil Engineering*, CRC Press, 692 p.

LEXIQUE

1-Taxinomie végétale : schéma adapté de Brum et al., Reddy, Singh, Darpan, Minelli et Contrafatto, Mauseth (Brum *et al.*, 1995; Reddy, 2001; Singh, 2006; Darpan, 2009; Minelli & Contrafatto, 2009; Mauseth, 2016)



2-Fibre technique : faisceau, assemblage de fibres élémentaires (généralement 20 à 40 fibres élémentaires) liées entre elles par des constituants non cellulosiques, principalement des pectines (Mohanty *et al.*, 2005; NF T25-501-1, 2015)

3-Conformabilité (ou drapabilité) : capacité d'un matériau à se conformer aux formes complexes sans faire de plis (Eckers *et al.*, 2012)

4-Armure : mode d'entrecroisement des fils d'un textile (CAMUS *et al.*, 2016)

5-Décreusage : extraction des impuretés non-cellulosiques à la surface des fibres (SSSUP & CMPP, 2012)

ANNEXES

Annexe 1 : Détermination de la teneur en extractibles des fibres

Environ 6 g de fibres, dont on connaît exactement la siccité, sont placés dans une cartouche de cellulose. Cette dernière est ensuite introduite dans un soxhlet de 125 mL surmonté d'un réfrigérant droit. Un mélange (1/1) de 300 mL d'éthanol absolu et de toluène est ensuite versé dans le soxhlet. Le ballon est chauffé à reflux pendant 7 heures. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'extrait récupéré est séché à l'étuve à 80°C jusqu'à poids constant puis pesé afin de déduire la masse extraite d'après l'expression suivante :

$$\text{teneur massique en matières extractibles}(\%) = \frac{M_e \times 100}{M_i \times (1 - H)}$$

Où :

M_e , la masse extraite (g)

M_i , la masse initiale (g)

H , la teneur en humidité (%)⁸⁰

La Figure 126 reprend le montage expérimental de l'extraction des matières extractibles.

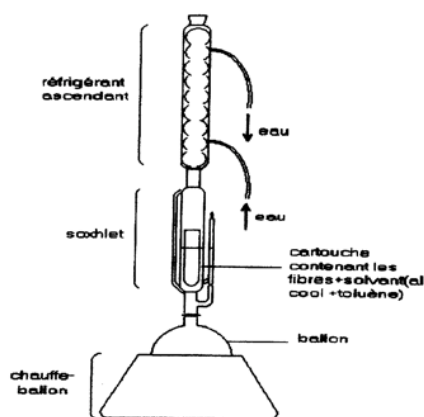


Figure 126 : Schéma de principe de l'extraction des matières extractibles

⁸⁰ Cf. I.4.9 de la partie II

Annexe 2 : Détermination de la teneur en cellulose

Environ 1,5 g de fibres extraites à l'éthanol/toluène sont introduits dans un erlenmeyer à col rodé surmonté d'un réfrigérant. Un mélange constitué d'éthanol (80 mL) et d'acide nitrique (20 mL) est placé dans l'erlenmeyer et chauffé au bain-marie pendant une heure (Figure 127). Le mélange est filtré, après décantation, sur un creuset taré de porosité 3 en essayant d'entraîner le moins possible de fibres. De la même façon, deux autres attaques sont effectuées. Le résidu de couleur blanche obtenu est lavé jusqu'à neutralité et ensuite séché à l'étuve. Ce résidu est la cellulose brute contenant le plus souvent des restes de pentosanes. De ce fait, une correction de 12% correspondant aux taux de pentosanes est effectuée arbitrairement. La masse de cellulose présente dans l'échantillon est ainsi déterminée par la formule suivante :

$$\text{teneur massique en cellulose corrigée}(\%) = \frac{M_r \times (1 - 0,12)}{M_i \times (1 - H + T_e)} \times 100$$

Avec :

M_r , la masse du résidu (g)

M_i , la masse initiale (g)

H, la teneur en humidité (%)⁸¹

T_e , la teneur massique en matières extractibles (%)

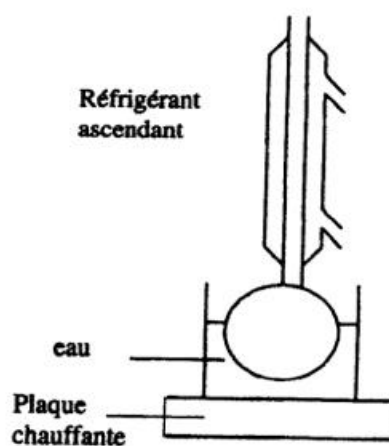


Figure 127 : Description du montage expérimental de l'extraction de la cellulose

⁸¹ Cf. I.4.9 de la partie II

Annexe 3 : Détermination de la teneur en lignine

La lignine est obtenue par la méthode de Klason. Environ 1g de fibres extraites à l'éthanol/toluène est placé dans 30 mL d'acide sulfurique à 67% pendant 16 heures. Le mélange est ensuite versé dans un erlenmeyer de deux litres surmonté d'un réfrigérant droit (Figure 128). 900 mL d'eau distillée sont ajoutés dans l'erlenmeyer qui est ensuite chauffé à reflux pendant 5 heures sur une plaque chauffante. Après décantation, la lignine est filtrée sur un creuset taré de porosité 4 puis lavée à l'eau distillée jusqu'à la neutralité. Le creuset est séché à l'étuve puis refroidi dans le dessiccateur afin de déduire la masse de lignine présente dans l'échantillon calculée selon la relation suivante :

$$\text{teneur massique en lignine}(\%) = \frac{M_l}{M_i \times (1 - H + T_e)} \times 100$$

Où :

M_l , la masse de lignine (g)

M_i , la masse initiale (g)

H , la teneur en humidité (%)⁸²

T_e , la teneur massique en matières extractibles (%)

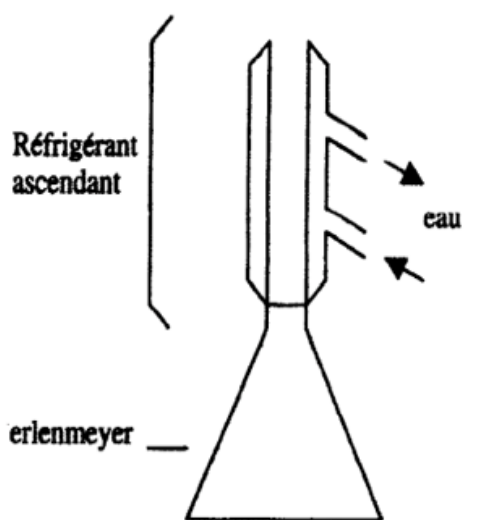


Figure 128 : Schéma de principe de l'extraction de la lignine

⁸² Cf. I.4.9 de la partie II

Annexe 4 : Détermination de la teneur en hémicelluloses (pentosanes)

Environ 1g de fibres extraites à l'éthanol/toluène est introduit dans un ballon. Afin que les fibres n'adhèrent pas à la paroi, quelques billes de verre inertes chimiquement sont également glissées dans le ballon. 100 mL d'acide chlorhydrique à 13,5% sont ajoutés dans le ballon (Figure 129). Chaque fois que 30 mL de distillat sont recueillis, 30 mL de HCl sont additionnés au contenu du ballon. L'opération est arrêtée lorsque 300 mL de distillat sont récupérés.

Dans un 2^{ème} temps, 2x25mL de distillat sont introduits dans deux erlenmeyers. 25 mL de HCl à 13,5% sont placés dans un 3^{ème} erlenmeyer. Puis dans chacun des trois erlenmeyers, 25 mL de KBr-KBrO₃ (0,1N) acidifié avec 5 mL de HCl concentré sont ajoutés. Après agitation, les solutions sont laissées au repos pendant 5 minutes à 25°C puis refroidies dans de la glace pilée. 5 mL de KI à 40% sont additionnés aux trois erlenmeyers puis les solutions sont agitées pendant 10 minutes. Le diiode libéré est dosé par du thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ (0,1N). L'équivalence est repérée par le changement de coloration de la solution (marron → incolore).

Soient v_1 et v_2 les volumes de Na₂S₂O₃ versés pour titrer les deux essais contenant les hémicelluloses (pentosanes) décomposées sous l'action de HCl en furfural (erlemeyers 1 et 2) et V celui nécessaire pour doser le témoin (erlemeyer 3).

Le rendement de la réaction d'hydrolyse des pentosanes en furfural étant de l'ordre de 80%, la masse de pentosanes est donc :

$$\text{masse de pentosanes}(g) = \frac{132}{96} \times \frac{M_f}{0,8}$$

Avec :

$$M_f, \text{ masse de furfural}(g) = 96 \times n_f \times \frac{300}{25}$$

$$\text{Où } n_f, \text{ nombre de moles de furfural}(mol) = \frac{\text{nombre de moles de thiosulfate}(mol)}{4} = \frac{0,1}{4} \times \left(V - \frac{v_1+v_2}{2} \right)$$

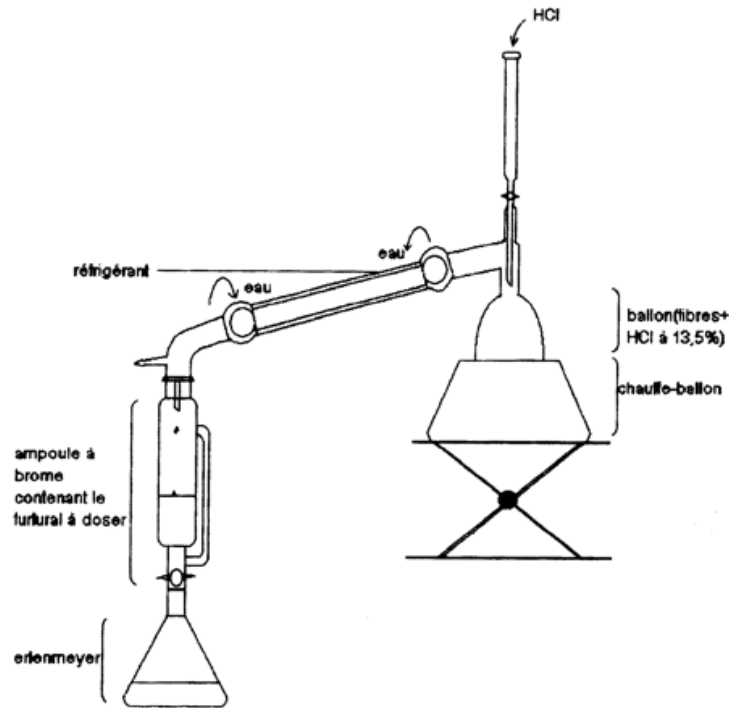


Figure 129 : Description du montage expérimental de l'extraction du furfural

Annexe 5 : Algorithme de Freeman, algorithme de suivi des contours

A partir d'un point $PD_{(x,y)}$ de EFF par balayage, dir :=4

Placer $PC_{(x,y)}$ sur $PD_{(x,y)}$

Faire

Faire

dir :=(dir+1) mod 8

jusqu'à ce que $PC_{(x,y)}$ dans la direction dir soit un point de EFF

Ajouter dir au code Freeman

TantQue $PC_{(x,y)} \neq PD_{(x,y)}$

Annexe 6 : Algorithme 1, algorithme d'extraction de points désignant la fibre

Pour chaque segment $S_{i,k}$ de EV_i faire

Pour chaque segment $S_{j,l}$ de EV_j faire

Si $(i \neq j)$ et
 $(\exists \text{ un segment } SO_{i,j,k,l} \text{ orthogonal à } S_{i,k} \text{ en } P1_{(x,y)} \text{ et orthogonal à } S_{j,l} \text{ en } P2_{(x,y)})$ et
 $(P1_{(x,y)} \in C \text{ et } P2_{(x,y)} \in C)$ et $(\forall P_{(x,y)} \in SO_{i,k,j,l} \Rightarrow P_{(x,y)} \in EF)$ et $(SO_{i,k,j,l} \cap EV \in \emptyset)$ alors
 Construire $PSO_{i,k,j,l}$ centre $SO_{i,k,j,l}$
 FinSi
 FinPour
 FinPour

Annexe 7 : Algorithme 2, algorithme d'extraction de points supplémentaires désignant la fibre

Pour chaque ensemble $I_{i,j}$ Faire

m0 :=0

m1 :=0

Faire

Si $(\exists B(P_{(x,y)}, \text{epaisseur}) \subset EF)$ et $([PSOG_{i,k,j,l}, P_{(x,y)}] \subset EF)$ et
 $(B(P_{(x,y)}, \text{epaisseur}) \cap EFF_i \neq \emptyset)$ et $(B(P_{(x,y)}, \text{epaisseur}) \cap EFF_j \neq \emptyset)$ et
 $(\text{angle}(\text{direction}, [PSOG_{i,k,j,l}, P_{(x,y)}]) > 90)$ et $(d(P_{(x,y)}, PSOG_{i,k,j,l}) > m1)$ alors

m0 :=m1

m1 := $d(P_{(x,y)}, PSOG_{i,k,j,l})$

ajouter $P_{(x,y)}$ à l'ensemble $I_{i,j}$

FinSi

TantQue $(m0 \neq m1)$

m0 :=0

m1 :=0

Faire

Si $(\exists B(P_{(x,y)}, \text{epaisseur}) \subset EF)$ et $([PSOD_{i,k,j,l}, P_{(x,y)}] \subset EF)$ et
 $(B(P_{(x,y)}, \text{epaisseur}) \cap EFF_i \neq \emptyset)$ et $(B(P_{(x,y)}, \text{epaisseur}) \cap EFF_j \neq \emptyset)$ et
 $(\text{angle}(\text{direction}, [PSOD_{i,k,j,l}, P_{(x,y)}]) > 90)$ et $(d(P_{(x,y)}, PSOD_{i,k,j,l}) > m1)$ alors

m0 :=m1

m1 := $d(P_{(x,y)}, PSOD_{i,k,j,l})$

ajouter $P_{(x,y)}$ à l'ensemble $I_{i,j}$

FinSi

TantQue ($m_0 \neq m_1$)

FinPour

Annexe 8 : Résultats de l'application de la loi de Weibull et des données empiriques correspondantes

Tableau 42 : Synthèse de la p-value du test de Kolmogorov-Smirnov, des paramètres estimés de la loi de Weibull et des moyennes empiriques des propriétés mécaniques des fibres de gaines foliaires de cocotiers, de leur agencement sous forme textile et des différentes configurations des panneaux de particules

| | | | p-value du test de Kolmogorov-Smirnov ($\alpha=5\%$) | Module de Weibull β | Moyenne théorique selon la loi de Weibull γ | Moyenne empirique obtenue à l'issue de ces travaux |
|-------------------------|--|---------------------------------|--|---------------------------|--|--|
| FIBRES UNITAIRES | Fines fibres (]0,00-0,03] mm²) | Résistance à la traction | 90,7 % | 4,6 | 274 MPa | 251 MPa |
| | | Module d'Young | 44,2 % | 4,3 | 8,1 GPa | 7,4 GPa |
| | | Déformation à la rupture | 64,9 % | 5,3 | 16,3 % | 15,0 % |
| | Moyennes fibres (]0,03-0,61] mm²) | Résistance à la traction | 61,1 % | 4,0 | 175 MPa | 159 MPa |
| | | Module d'Young | 60,6 % | 3,2 | 4,5 GPa | 4,6 GPa |
| | | Déformation à la rupture | 79,2 % | 4,9 | 15,5 % | 13,8 % |
| | Grosses fibres (]0,61-5,20] mm²) | Résistance à la traction | 81,1 % | 8,6 | 129 MPa | 121 MPa |
| | | Module d'Young | 99,6 % | 5,2 | 5,0 GPa | 4,0 GPa |
| | | Déformation à la rupture | 24,5 % | 2,6 | 9,9 % | 8,7 % |
| TEXTILES | GFNT-I-III (gaines brutes/traction dans la direction des fibres des | Résistance à la traction | 97,6 % | 8,2 | 205 MPa | 193 MPa |
| | | Module d'Young | 83,3 % | 7,5 | 8,3 GPa | 7,8 GPa |
| | | Déformation à la rupture | 90,7 % | 3,3 | 7,3 % | 6,5 % |

| | | | | | | |
|---|---------------------------------|--------------------------------------|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| couches I et III) | | Energie spécifique | 87,3 % | 2,6 | 670,4 kJ/m ² | 592,6 kJ/m ² |
| GFNT-II (gainés brutes/traction dans la direction des fibres de la couche II) | Résistance à la traction | 89,0 % | 5,7 | 144 MPa | 133 MPa | |
| | Module d'Young | 92,9 % | 13,6 | 7,7 GPa | 7,4 GPa | |
| | Déformation à la rupture | 85,1 % | 3,2 | 5,7 % | 5,1 % | |
| | Energie spécifique | 97,7 % | 2,6 | 326,7 kJ/m ² | 289,1 kJ/m ² | |
| GFL (gainés traités à la laccase/traction dans la direction des fibres de la couche II) | Résistance à la traction | 33,8 % | 4,4 | 166 MPa | 152 MPa | |
| | Module d'Young | 51,2 % | 5,1 | 9,8 GPa | 9,1 GPa | |
| | Déformation à la rupture | 92,2 % | 6,2 | 5,8 % | 5,4 % | |
| | Energie spécifique | 89,5 % | 4,1 | 376,7 kJ/m ² | 341,0 kJ/m ² | |
| GFX (gainés traités à la xylanase/traction dans la direction des fibres de la couche II) | Résistance à la traction | 87,6 % | 8,3 | 155 MPa | 147 MPa | |
| | Module d'Young | 79,7 % | 7,7 | 8,9 GPa | 8,3 GPa | |
| | Déformation à la rupture | 66,0 % | 4,1 | 6,5 % | 5,9 % | |
| | Energie spécifique | 98,2 % | 2,8 | 381,8 kJ/m ² | 339,6 kJ/m ² | |
| GFP (gainés pyrolysés/traction dans la direction des fibres de la couche II) | Résistance à la traction | 88,0 % | 3,6 | 43 MPa | 38 MPa | |
| | Module d'Young | 66,7 % | 12,4 | 8,6 GPa | 8,2 GPa | |
| | Déformation à la rupture | 42,4 % | 2,4 | 2,2 % | 2,0 % | |
| | Energie spécifique | 97,0 % | 2,8 | 19,5 kJ/m ² | 17,3 kJ/m ² | |
| GFB (gainés traités à la chaux/traction dans la direction des fibres de la couche II) | Résistance à la traction | 89,4 % | 8,4 | 150 MPa | 142 MPa | |
| | Module d'Young | 69,8 % | 8,2 | 8,6 GPa | 8,2 GPa | |
| | Déformation à la rupture | 96,8 % | 3,9 | 6,4 % | 5,8 % | |
| | Energie spécifique | 81,4 % | 2,6 | 419,0 kJ/m ² | 369,8 kJ/m ² | |
| PAN-NEAUX DE PARTICULES | SG (panneau sans gaine) | Résistance à la flexion (MOR) | 86,0 % | 3,8 | 0,6 MPa | 0,5 MPa |
| | | Module d'élasticité (MOE) | 80,2 % | 6,9 | 112,4 MPa | 105,4 MPa |

| | | | | | |
|--|--------------------------------------|--------|-----|-----------|-----------|
| PS1S (panneau dont une face externe est renforcée par la portion supérieure des gaines) | Résistance à la flexion (MOR) | 90,2 % | 7,5 | 1,9 MPa | 1,8 MPa |
| | Module d'élasticité (MOE) | 72,3 % | 6,3 | 251,6 MPa | 233,0 MPa |
| PS2S (panneau dont les 2 faces externes sont renforcées par la portion supérieure des gaines) | Résistance à la flexion (MOR) | 85,6 % | 6,5 | 4,1 MPa | 3,8 MPa |
| | Module d'élasticité (MOE) | 94,5 % | 6,3 | 490,4 MPa | 455,3 MPa |
| PI2S (panneau dont les 2 faces externes sont renforcées par la portion inférieure des gaines) | Résistance à la flexion (MOR) | 70,0 % | 2,7 | 3,0 MPa | 2,7 MPa |
| | Module d'élasticité (MOE) | 97,5 % | 3,9 | 289,6 MPa | 262,3 MPa |