



**HAL**  
open science

# Caractérisation et vieillissement de biocomposites Polypropylène/ Miscanthus giganteus : effets du traitement CORONA appliqué à la fibre

Julien Faux

► **To cite this version:**

Julien Faux. Caractérisation et vieillissement de biocomposites Polypropylène/ Miscanthus giganteus : effets du traitement CORONA appliqué à la fibre. Sciences de l'environnement. 2012. hal-01870243

**HAL Id: hal-01870243**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01870243>**

Submitted on 7 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# **Mémoire de fin d'études**

**Caractérisation et vieillissement de  
biocomposites Polypropylène/ Miscanthus  
giganteus ; Effets du traitement CORONA  
appliqué à la fibre**

**Julien FAUX**

Professeurs référents : Stéphane MOLINA, Béatrice GEORGE

Laboratoire : LERMAB, FST Vandœuvre-Lès-Nancy

Jury : Philippe GERARDIN, Nicolas BROSSE, Jean Michel LEBAN

**2011/2012**

**UE 70 – MASTER FAGE 2<sup>ème</sup> ANNEE option BFEE**

## TABLE DES MATIERES

---

---

Introduction - Etat de l'art – Objectifs.....	3
Introduction.....	3
Etat de l'Art.....	3
Objectifs du stage .....	4
Matériel et Méthodes.....	5
Matières et matériel de traitement des fibres .....	5
Préparation des composites.....	7
Méthodes de caractérisation .....	9
Résultats, Interprétations.....	14
Fibre et mouillabilité .....	14
Analyse des effets du traitement CORONA .....	16
Caractérisation des composites .....	18
Discussions, perspectives et conclusion.....	22
Discussions et perspectives.....	22
Réponse aux objectifs et conclusion .....	24
Annexe et références .....	25
Annexe.....	25
Références .....	27

## Remerciements

J'ai eu beaucoup de plaisir à effectuer ce stage de fin d'études dans les laboratoires du LERMAB. La chaleur humaine et la bonne humeur générale émanant de chacun des membres ont simplement conforté mon désir de poursuivre ma carrière dans ce cadre.

J'adresse à ces personnes mes plus cordiales salutations et mes sincères remerciements. Je pense à :

Corine et Christine, pour leur efficacité et leur dynamisme,

Nicolas HAUSSEMANS pour ses remarques et sa disponibilité,

Emmanuel MARTIN pour ses réflexions et la qualité de son travail,

Lyne DESHARNAIS pour son franc parler, sa sympathie,

Stéphane DUMARCAY, pour sa patience et sa disponibilité,

André MERLIN, pour les discussions échangées,

Et Dominique PERRIN, pour la qualité de ses remarques, pour ses enseignements, pour tous les outils qu'il a mis à ma disposition et pour le temps qu'il a investi dans mon travail.

Je tiens également à saluer les thésards du LERMAB et d'ailleurs, qui ont toujours le temps pour partager une réflexion ou donner des conseils et leur souhaiter bonne continuation dans leurs recherches. Je pense à François GAMBIER, Kevin CANDELIER, Thibault DUCHANOIS et à Robin CISNEROS.

J'adresse une pensée amicale à Perrine MARION et à David BIENAIME du CETELOR. Leurs efforts ont constitué un soutien inestimable pour mes travaux.

Un grand Merci aussi à Mohamed RAGOUBI pour tout ce qu'il m'a apporté sur le sujet,

Je souhaite remercier Philippe GERARDIN, directeur du LERMAB, pour ce qu'il m'a appris, son accueil, sa confiance et pour m'avoir donné la chance de découvrir le MASTER FAGE,

Béatrice GEORGE, pour ses lumières et pour la façon qu'elle a eu de me guider dans mes recherches,

Et Merci enfin à Stéphane MOLINA, pour tout ce qu'il m'a apporté durant ce stage, pour son professionnalisme, son esprit critique, ses remarques et sa pédagogie. Je lui dédie ce mémoire.

### INTRODUCTION

---

Ce stage de fin d'études s'est fait dans le cadre du second semestre de deuxième année de MASTER FAGE option BFEE. Il s'est déroulé en laboratoire de recherches au LERMAB encadré par Stéphane MOLINA et Béatrice GEORGE sous la direction de Philippe GERARDIN. Son but premier est l'immersion dans le monde de la recherche. J'ai donc été confronté aux problématiques suivantes : l'élaboration de protocoles de mesure performants, la conduite de raisonnements en autonomie appuyé par des publications et des discussions, l'aptitude à l'utilisation des machines d'analyse et la mise à profit des connaissances pour obtenir et exploiter des résultats justes et cohérents.

Le sujet que nous avons développé se centre sur les matériaux composites à matrice thermoplastique et renforts fibreux naturels. Ils constituent aujourd'hui une technologie d'avenir : la matrice est recyclable et la fibre naturelle diminue l'empreinte carbone. Ces composites sont très intéressants pour les marchés de l'automobile, de l'aéronautique et du bâtiment, marchés dépendants encore d'éléments obsolètes comme c'est le cas de la fibre de verre. Il devient alors primordial de valoriser les fibres végétales, légères, peu chères, abondantes mais hydrophiles et hygroscopiques dans les technologies des composites. Bien évidemment, pénétrer ces marchés sous-entend répondre à un cahier des charges rigoureux, exigeant de la part des composites à fibres naturelles des performances mécaniques au moins similaires à celles de leur prédécesseurs, tout en affichant une bonne résistance aux agressions extérieures (rayonnement solaire, agents de dégradation). Pour rendre cette stratégie efficace, il faut placer le végétal au cœur du problème et trouver un moyen d'optimiser son interface avec la matrice généralement hydrophobe.

Il existe pour ce faire des traitements répondant au besoin d'améliorer les performances de la fibre au sein de sa matrice pour développer des matériaux compétitifs et durables.

### ETAT DE L'ART

---

L'hydrophilie de la fibre confrontée à l'hydrophobie d'une matrice polyéthylène ou polypropylène nous contraint à traiter la matière végétale en vue d'optimiser son interface avec la matrice au sein du composite. Deux voies ont été tracées. La voie chimique dans un premier temps, qui fait intervenir des réactifs pour produire un effet sur le végétal. On peut citer la mercerisation<sup>i</sup>, procédé classique mais polluant qui consiste à tremper la matière dans une solution de soude pour en extraire les cires et graisses, augmenter le degré de cristallinité de la cellulose et rendre la fibre moins hydrophile. Un autre procédé populaire est la greffe de polymères<sup>ii</sup>, comme des silanols<sup>iii</sup>, donnant des résultats probants mais restant relativement cher. Nous citerons la voie physique<sup>iv</sup> dans un deuxième temps : les traitements thermiques, des procédés à rayonnement gamma ou impliquant des plasmas comme c'est le cas du procédé

CORONA. Nous avons choisi celui-ci, puisqu'il semble être un procédé propre et performant.

Les objectifs cités au-dessous font intervenir trois axes d'étude. Le premier est l'analyse de la mouillabilité de la fibre en fonction du temps. Le deuxième est le traitement CORONA, abordant son effet chimique sur la matière, la variation des fractions massiques de celle-ci et l'analyse des dégagements gazeux dont il est responsable. Le troisième axe se centre autour du composite, de sa fabrication à ses performances selon la teneur en fibres et la nature du vieillissement subit.

Ce mémoire s'appuie largement sur la thèse de M.RAGOUBI<sup>v</sup>. Cet ouvrage constitue au LERMAB la base de référence pour l'analyse mécanique du composite, la mouillabilité du plastique sur la fibre et les modifications engendrées par le traitement CORONA. Pour appréhender d'avantage ses effets, je me suis aidé d'un cours d'A. TILMATINE<sup>vi</sup>. Il aborde l'aspect chimique du traitement d'une façon générale. Puis, pour la formulation des hypothèses concernant la nature des gaz émis et des réactions entraînant leur formation, je me suis inspiré des travaux de ROWELL<sup>vii</sup>, NIMZ<sup>viii</sup>, QUESADA<sup>ix</sup> et LEMEUNE<sup>x</sup>. En effet, ils se sont penchés sur les produits de réaction de certains constituants chimiques du bois sous ozone, LEMEUNE allant jusqu'à donner les mécanismes réactionnels intervenant sur la cellulose. L'étude des performances des matériaux fabriqués s'est faite en comparaison avec les résultats de M.RAGOUBI ainsi qu'avec la norme AFNOR relative à l'étude du vieillissement des composites bois plastiques.

## OBJECTIFS DU STAGE

---

Les objectifs peuvent être listés comme suit :

- Donner une évolution de la mouillabilité du Miscanthus après traitement CORONA ;
- Caractériser les gaz émis lorsqu'on traite de la matière lignocellulosique ;
- Etudier le vieillissement des composites préparés à partir de fibres traitées ou non.

#### *i. Les fibres*

Nous travaillons avec le *Miscanthus x giganteus*. Il est reçu sous forme de tiges brutes dont les dimensions varient entre 3 et 10 cm de long pour 1cm de diamètre maximum.

#### 1. Transformations

Avant toute utilisation, les fibres subissent un lavage à 30°C durant 15min à la main, un séchage une nuit à l'étuve (modèle WTC BINDER) à 80°C, un broyage (au broyeur à lames RETSCH SK100, tamis intégré de 10mm ou au broyeur à cylindres concentriques FRITSCH, Cycle de 2min), suivi pour finir d'un tamisage à différentes granulométries (tamis AFNOR PROLABO PARIS d'ouvertures 0,04; 0,05; 0,063 et 0,08 mm empilés verticalement sur un banc de vibration ENDECOTTS Limited utilisé à pleine puissance durant 10 minutes):

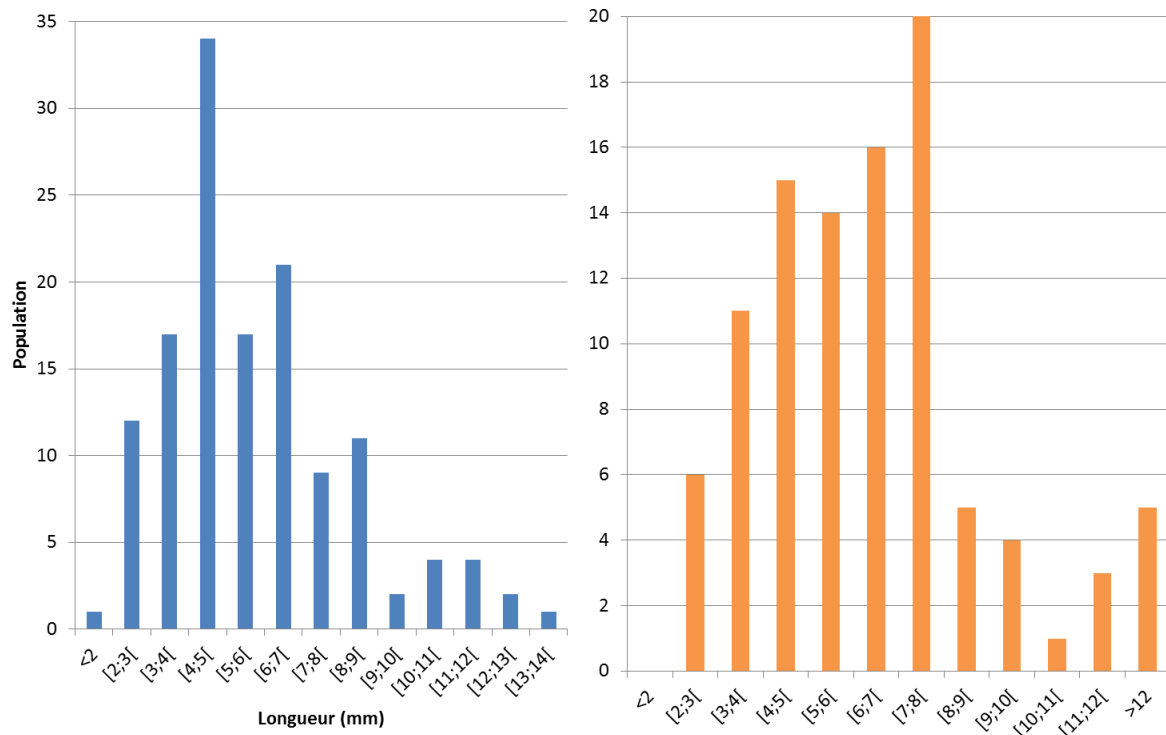
Le broyeur à cylindres m'a permis d'obtenir les gammes de granulométries suivantes : <0,04mm ; [0.04 ; 0.05] ; [0.05 ; 0.063] ; [0.063 ; 0.08] en proportions plus importantes qu'avec le broyeur à lames. Celui-ci donne une distribution de longueur de fibre comme le montre la figure 1 ci-dessous.

#### 2. Autres matières utilisées

Nous avons utilisé à titre de comparaison du Sisal fourni par le CETELOR (Centre d'essais Textile Lorrain situé à Epinal). Ceux-ci sont déjà prêts à l'emploi et ne subissent pas de transformation à proprement parlé contrairement au *Miscanthus*. Nous constatons par ailleurs que le diamètre des fibres de Sisal est plus fin et plus homogène que celui des fibres de *Miscanthus*, ce qui présuppose d'un meilleur facteur de forme.

Du polypropylène fourni par BIHR S.A. (Uriménil) est utilisé comme matrice dans le composite. Il est sous forme de granulés sphériques de 3-4 mm, de densité comprise entre 0.9 et 0.92.

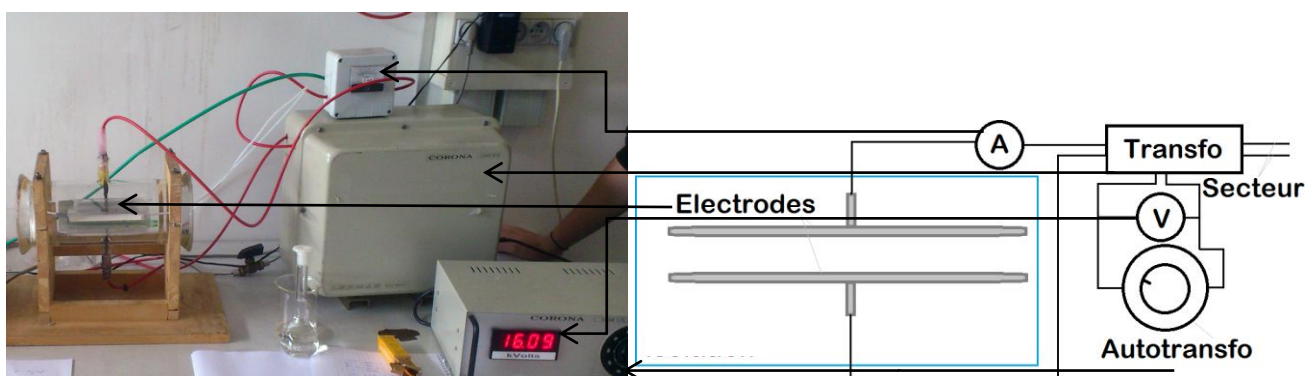




**Figure 1 : distribution des fibres de miscanthus à gauche et du sisal (CETELOR) à droite**

Ces profils de répartition ont été obtenus en classant les fibres choisies aléatoirement par longueur croissante sur une population de 140 pour le miscanthus et 100 pour le sisal. On obtient une longueur moyenne de 6,0 mm pour le sisal et 5.7 mm pour le miscanthus et des prises à humidité absolue de 6% +/-1 déterminées sur Thermobalance KERN MLS 120-3.

*ii. Le dispositif CORONA*



**Figure 2 : Dispositif CORONA à gauche et schéma de principe à droite**

1. Principe

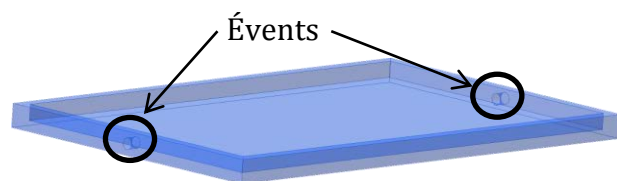
L'effet couronne ou CORONA apparaît lorsque le champ électrique créé par différence de potentiels dépasse le potentiel d'ionisation de l'air<sup>vi</sup> (environ 30KV/cm). Dans notre étude, un courant de 100µA à haute tension traverse le volume compris entre deux électrodes (cf. Fig.2). A courant constant, la nature du diélectrique entre les 2

électrodes varie, faisant évoluer la tension entre 13 et 16KV. Le courant est alternatif (50Hz) ce qui signifie que durant une période, une électrode jouera le rôle d'anode puis de cathode. En fonctionnement, on constate un rayonnement violet, un grésillement sonore relativement homogène et une odeur d'ozone, on peut également remarquer un échauffement de la matière lorsque l'enceinte est remplie au maximum. Le grésillement est dû à la formation d'arcs électriques (ou streamers<sup>vi</sup>). La lumière violette apparaît au voisinage de la cathode qui a tendance à générer un courant de cations (formation à cinétique lente) tandis que l'anode créera une ionisation de l'air et un courant d'électrons (cinétique rapide). La formation de cations est donc possible mais c'est le courant électronique qui est prédominant<sup>vi</sup>. Dans les gaz électronégatifs comme c'est le cas de l'air, les électrons se greffent aux atomes et forment des anions. Le courant électronique s'ionise. Ce mécanisme explique la formation de l'ozone.

## 2. Amélioration des conditions du traitement

En fonctionnement, nous avons constaté que les fibres entraînent en vibration, l'intensité étant suffisamment forte pour les expulser de l'enceinte de traitement.

Nous avons réalisé l'enceinte ci-contre (fig.3). Elle a permis de traiter plus de matière (jusqu'à 6g. de fibres) de façon plus étanche, ce qui permet de travailler avec des poudres de granulométries inférieures à 50 $\mu$ m.



**Figure 3 : L'enceinte de traitement**

La nouvelle enceinte permet également d'agrandir la zone de traitement grâce aux événements, cf. figure 3. L'étanchéité est suffisante pour pouvoir parcourir la zone avec un faible débit, ce qui s'est avéré utile lors des mesures faites sur les effluents gazeux. L'enceinte est en verre borosilicaté et se ferme à l'aide d'un rectangle du même matériau.

A titre de comparaison, nous avons traité des fibres (Miscanthus et Sisal) avec 1L de soude concentrée à 5% à 60°C pendant 2h<sup>xi</sup>. Les fibres sont ensuite lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution contenant les fibres et l'eau soit stabilisé et inférieur à 7. Ces matières traitées ont servi à l'élaboration des composites.

## PREPARATION DES COMPOSITES

### *i. Fabrication*

Les échantillons ont été obtenus au CETELOR par extrusion puis pressage. Le matériel végétal utilisé est celui présenté plus haut. Un moule en laiton formant un pavé carré de 12cm de côté a été utilisé. En amont, le mix est établi par pesée des différents constituants. La fraction massique de végétal varie entre 15 et 25%. L'extrudeuse chauffe le mix sous pression le long de la vis sans fin. Le moule est préchauffé à 200°C et reçoit la matière dans sa partie femelle sous forme de serpentins malléables. Ceux-ci sont répartis manuellement de façon à minimiser les volumes d'air. La partie mâle est disposée, l'ensemble est pressé à 200°C à 180 bars durant 30 secondes puis refroidi dans un bac d'eau à température ambiante.

La pièce fabriquée est démoulée puis débitée en échantillons à la scie à ruban. Les éprouvettes sont ébavurées au cutter, puis pesées. Leurs dimensions sont mesurées au pied à coulisse à une cote par côté, à l'exception de la largeur (la plus hétérogène) prise sur une moyenne de trois points pour les calculs de masse volumique et à la plus faible des trois valeurs pour les essais de traction.

Les échantillons ont été répartis puis utilisés selon la nomenclature fournie en annexe.

Pour apprécier la qualité et l'homogénéité des matériaux fabriqués, une observation visuelle des plaques démoulées est proposée dans la partie Discussions. La fraction massique de matière végétale théorique  $x_{Misc}$  est également calculée. Pour ce faire, nous avons utilisé les masses volumiques  $\rho$  du polypropylène et du Miscanthus, respectivement  $920 \text{ kg/m}^3$  et  $95 \text{ kg/m}^3$ . Celle du Miscanthus, initialement de  $120 \text{ kg/m}^3$ , a été diminuée pour avoir un  $x_{Misc}$  théorique proche de la fraction réelle choisie lors de la conception du composite. Nous avons émis l'hypothèse que l'évolution de la masse volumique de la fibre de Miscanthus est similaire à celle du bois lorsque celui-ci est traité thermiquement<sup>xii</sup>. Il convient de ne pas accorder d'importance aux valeurs de  $X_i$  calculées dans l'absolu. Mais elles s'avèrent utiles notamment pour comparer l'homogénéité d'un lot issu d'une plaque.

$$\rho_{composite} = x_{Misc} * \rho_{Misc} + x_{PP} * \rho_{PP} \quad (1)$$

$$x_{Misc} + x_{PP} = 1 \quad (2)$$

$x_i$  : Fraction massique ;  $\rho_i$  : Masse volumique

(1) Provient de la loi de conservation de la matière ; (2) Est obtenue en posant l'hypothèse que le composite contient du PP et du végétal mais pas d'air.

### *ii. Vieillessement en atmosphère artificielle*

Les éprouvettes sont placées dans une enceinte de vieillissement accéléré « accelerated weathering tester » de Q-PANEL de type QUV. La chambre climatique exécute des routines alternant condensation, exposition aux UV - 340nm et aspersion. La norme relative au vieillissement des composites bois plastiques préconise 12 cycles de 168h chacun (CENITS 15534-1 :2007 (F) chapitre 8.1.2). Nous nous intéressons au comportement en traction et à la résistance fongique après deux cycles de 168h. Les écarts  $\Delta i$  aux valeurs témoins sont calculés selon la formule suivante :

$$\Delta i = \frac{i_{QUV moy} - i_{moy}}{i_{moy}} ; i = \{E; \sigma\}$$

E : Module d'Young (MPa) ;  $\sigma$  : Contrainte à la rupture (MPa)

### *iii. Attaque fongique*

Des milieux de culture gélosés Malt-Agar sont fabriqués<sup>xiii</sup>. Le mélange est créé à raison de 36g de malt et 27g d'agar pour 900ml d'eau distillée dans une bouteille d'1L en PYREX avec bouchon à vis. La bouteille contient l'eau et un agitateur magnétique. On y saupoudre progressivement le malt lorsque sa température avoisine les 50°C puis l'agar en gardant la solution homogène. Le pH est ajusté à 4.8 à l'aide d'acide chlorhydrique

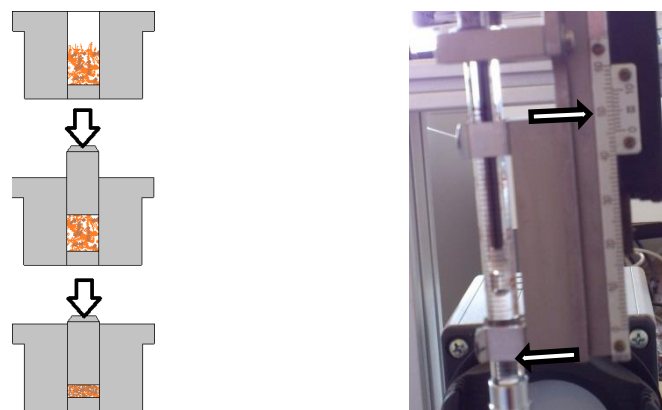
dilué à 10%. La bouteille est ensuite stérilisée à l'autoclave à 100°C durant 30min à 1.5bar. Puis, sous hotte et à proximité d'une flamme, le milieu est versé dans des boîtes de pétri en verre. Lorsque celui-ci est refroidi, on y place des souches du mycélium choisi, dans notre cas, le *Coriolus versicolor*. Chaque boîte est ensuite refermée avec du parafilm et conditionnée durant 2 semaines sous atmosphère contrôlée : 22°C à 65%Hr. Les échantillons sont séchés, pesés puis stérilisés dans un bain d'éthanol sous agitation et irradiation UV-A durant 30min. Ils sont ensuite séchés à l'étuve puis disposés dans les boîtes précédemment préparées. L'attaque dure 16 semaines selon la norme. Nous avons fixé cette durée à 8 semaines par manque de temps. Les éprouvettes sont alors nettoyées, séchées et pesées.

## METHODES DE CARACTERISATION

### *i. Analyse des fibres*

#### 1. Mouillabilité

L'étude de la mouillabilité du miscanthus s'est faite à l'aide d'un goniomètre KRÜSS DSA 10 couplé au logiciel Drope Shape Analysis utilisant la méthode de la goutte sessile. 400mgr. +/-5% de miscanthus est pastillé à 60T de pression pendant 5secondes. La fig. 4 ci-dessous illustre la fabrication des pastilles (à gauche).



**Figure 4 : confection d'une pastille (gauche) et réglages du goniomètre (droite)**

Dans cette étude, nous avons suivi l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps séparant le traitement de l'analyse, le temps minimum étant fixé à une heure. Les pastilles traitées (CORONA 30min à 100 $\mu$ A) sont conservées comme les témoins dans une boîte de pétri avec couvercle à l'obscurité. Le traitement a été dans certains cas effectué deux fois à une semaine d'intervalle. Après quelques essais avec des gouttes d'eau, du 2,4 diméthylpentane et du glycérol, on constate que le solvant le plus adéquat est le glycérol, les deux autres étant immédiatement absorbés après contact sur pastille traitée.

Le caractère naturel des fibres provoque une dispersion des résultats non négligeable. Pour converger vers des valeurs reproductibles, nous avons constaté qu'il est nécessaire de parfaitement maîtriser :

- La masse et l'humidité des fibres avant pastillage
- La pression exercée sur les fibres au moment de la confection de la pastille

- Le protocole de mesure de mouillabilité, et plus particulièrement la distance séparant l'extrémité de l'aiguille à la surface de la pastille

Les méthodes prévues par Drope Shape Analysis pour déterminer l'angle de contact sont multiples : par les tangentes, de deux façons différentes, avec le Circle Fitting ou par un modèle de Laplace. Pour chaque échantillon, nous avons choisi le modèle se rapprochant le plus de l'image donnée par la caméra. Nous avons également observé la décroissance angulaire. Pozzi<sup>xiv</sup> a démontré que celle-ci a l'allure d'une droite dans le cas du peuplier avec une pente de  $-2.20^\circ/s$ . Nous l'avons donc supposée constante durant l'intervalle de temps connaissant à la milliseconde près le temps entre le dépôt de la goutte et l'instant de la mesure.

## 2. Dosage des constituants – Lignine de KLASON

Dans la caractérisation du bois et de la biomasse lignocellulosique, le terme lignine de KLASON désigne la fraction massique acido-insoluble, non hydrolysable, composée majoritairement de lignine. Cette technique a été utile pour mesurer l'impact du traitement sur la fibre, sur les variations de taux de sucres et de lignine. Le protocole, inspiré des travaux de KLASON et du protocole APPITA<sup>xv</sup> est le suivant :

0,175 g de matière à analyser (calculés sur masse sèche) sont traités avec 1,5 mL d'acide sulfurique à 72 % pendant une heure dans un bain à 30°C afin d'hydrolyser totalement les polysaccharides. Le mélange est ensuite dilué jusqu'à une concentration en acide de 3% (par ajout d'eau distillée) afin de précipiter les composés insolubles (polyphénols). Cette réaction a lieu dans un autoclave porté à 121°C et 1,5 bar pendant une heure.

Les échantillons sont refroidis à l'aide d'eau fraîche puis filtrés avec un fritté n°3. Une fraction solide et une fraction liquide sont obtenues :

La fraction solide donne le taux de lignine de Klason, elle est calculée en pourcentage de matière sèche. Pour cela, la fraction solide accumulée dans le fritté est pesée après une nuit à l'étuve à 105°C. Cette fraction contient les composés qui ne sont pas dissous avec une attaque acide (comme les tanins).

La fraction liquide contient les sucres hydrolysés sous forme de monomères. Elle fournit donc le taux de polysaccharides (cellulose, hémicelluloses et pectines) contenu dans la matière *via* analyse de ces monomères par chromatographie ionique.

## 3. Chromatographie ionique

Cette méthode permet de mesurer quantitativement les taux de polysaccharides contenus dans les solutions analysées. Les concentrations données (mg/L) sont rapportées à la masse anhydre d'échantillon, tout en prenant en compte le volume d'eau additionnel nécessaire à la récupération du précipité. La précision a été suffisante pour mesurer l'effet du traitement CORONA sur la composition chimique des fibres analysées.

### *ii. Effluents en sortie du dispositif CORONA*

#### 1. Analyse chimique

Dans toute cette étude, les effluents sont piégés en sortie du dispositif CORONA supposé étanche. L'air utilisé pour les expériences est celui du laboratoire, filtré et séché par des gels de silice. Le flux d'air est commandé par une vanne tout ou rien et un

régulateur assure la stabilité du débit. Celui-ci est mesuré en sortie par un débitmètre manuel. Dans notre étude, ce flux est mesuré en sortie et régulé autour de 4 cm<sup>3</sup>/s. Cette valeur constitue un compromis : plus le débit est fort, plus il y'a risque de fuites gazeuses et solides ; Plus celui-ci est faible, plus l'inertie du système est forte, et dans le cas où l'échappement bulle en solution, la pression doit être suffisamment forte pour vaincre la poussée d'Archimède et permettre à la bulle de sortir.

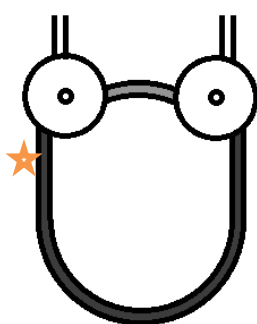
## 2. Techniques de piégeage

Le traitement CORONA n'agit que sur la surface du miscanthus. Il est important de préciser que la concentration en produits recueillis est directement corrélée à la surface totale apparente de matière végétale contenue dans l'enceinte. Par ailleurs, nous avons constaté que le traitement CORONA engendre une perte de masse des fibres (cf. Résultats/Analyse des effets). Il est intéressant d'examiner la nature des effluents gazeux émis au cours de ce traitement. Une série d'expériences a mis en évidence que les concentrations des produits formés sont trop faibles pour permettre une analyse quantitative en ligne de ceux-ci. Nous avons donc choisi de piéger les effluents gazeux selon deux techniques.

### a. Condensation des produits gazeux

La première solution que nous avons envisagée est de condenser les produits gazeux formés dans l'enceinte de traitement dans une ampoule immergée dans un bain froid. Nous avons posé l'hypothèse que les effluents gazeux sont condensables avant la température de liquéfaction de l'air. Nous avons utilisé un Dewar contenant de l'éthanol refroidi à l'azote liquide. Nous nous sommes placés autour de la température de fusion de l'éthanol (-117°C) mesurée à l'aide d'un thermocouple.

L'ampoule utilisée s'apparente à une conduite qui ferme aux deux bouts, comme l'illustre la figure 5 :



**Figure 5 : L'ampoule initiale**

Elle est constituée de deux vannes trois voies étanches schématisées par les cercles blancs permettant de connecter entre eux deux des trois circuits d'air possibles. Le blanc représente l'entrée et la sortie de l'ampoule. C'est dans la zone de couleur gris foncée que sont captés les effluents.

Pour l'expérience, le circuit gris foncé est ouvert avec l'entrée/sortie permettant aux gaz de circuler. Il est plongé dans le Dewar garni. A la fin du balayage, on commute les vannes pour que le circuit gris foncé soit isolé.

L'ampoule est réchauffée. Le condensat est détendu dans une section d'un circuit sous vide. il est récupéré, solvato dans du méthanol et stocké dans une fiole en verre. Cette méthode n'a retourné aucun résultat satisfaisant. Pour l'améliorer, nous avons soudé un cylindre de verre dont l'extrémité est filetée, ceci permettant de la fermer hermétiquement avec un septum (au niveau de l'étoile le long du circuit piège, fig.5).

Cette solution a permis de s'affranchir du circuit sous vide qui occasionnait des pollutions et des pertes de soluté.

#### b. Dissolution des effluents

On place le tuyau d'échappement du CORONA dans un erlenmeyer contenant 10ml de solvant sous agitation douce : de l'eau distillée ou de la liqueur de Fehling. L'extrémité du tuyau est immergée et bulle.

#### c. Dissolution des condensats

Nous avons observé que, sous air, les polysaccharides sont condensés sur la plaque supérieure après traitement CORONA de fibres de Miscanthus. La plaque est disposée dans une boîte de pétri en verre. On ajoute 15 ml d'eau distillée à la burette et on plonge l'ensemble dans un dispositif à ultrasons durant 1 minute. La solution est filtrée pour en extraire la phase solide puis analysée en chromatographie ionique.

### 3. Méthodes chromatographiques

Tous les produits piégés ont été analysés par chromatographie gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme en mode splitless. L'appareil utilisé est un GC Trace de THERMO FINNIGAN. La température du four est de 300°C, la montée en température à 25°C/min, le palier final de 5min à 300°C et le détecteur à 9.6 e.v. Nous avons choisi le FID splitless pour garder un maximum de produits dans la colonne. Nous avons piqué les produits sous forme liquide à l'aide d'une seringue d'1µL et les produits gazeux à l'aide d'une seringue de 500µL.

Pour identifier les produits visibles sur GC FID, nous avons utilisé un appareil à chromatographie gazeuse faisant de la spectrométrie de masse de chez PERKIN ELMER modèle Clarus 500 couplée au logiciel logiciel TurboMass v.5.4.2 et à la base de données NIST MS Search 2.0.

### 4. Analyses chimiques des effluents gazeux

Des mesures de pH ont été conduites à l'aide d'un pH-mètre PNH130T de TACUSSEL. Avant chaque mesure, l'appareil est étalonné à l'aide de solutions tampons de pH 4.00 et 7.00. La solution est homogénéisée sous agitation magnétique.

### 5. Détection des aldéhydes

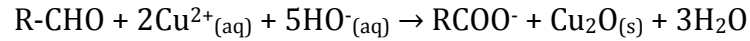
En utilisant le piège par dissolution, on fait buller les effluents dans de la liqueur de Fehling. Celle-ci est obtenue par mélange à volumes égaux des deux solutions suivantes préparées comme suit :

Solution A (solution de sulfate de cuivre) : dissoudre 45 g de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) dans 1L d'eau distillée et chauffer pour dissoudre le sel.

Solution B (solution basique de tartrate double) : dissoudre 200 g de sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium) et 150 g de soude dans 1 L d'eau distillée.



Les deux solutions A et B sont stockées dans des erlenmeyers équipés de bouchons à vis et mélangées juste avant emploi. Au cours de la réaction, l'ion cuivre (II) oxyde l'aldéhyde pour donner un acide carboxylique sous sa forme basique (ion carboxylate), et un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  selon l'équation d'oxydo-réduction (wiki) :



*iii. Caractérisation du composite, essai en traction*

Les mâchoires sont écartées de 60mm l'une de l'autre. L'essai est réalisé sur un banc INSTRON couplé à un tableur. Celui-ci enregistre une valeur mesurée d'effort (N) pour un pas donné (de l'ordre du micron). Le module d'Young E et l'effort à la rupture  $\sigma$  sont déduits de ces essais. Le module d'Young est calculé en prenant la valeur maximale de la pente de la courbe de déformation. Les valeurs retournées sont classées par lot d'éprouvettes et moyennées avec prise en compte de l'écart type en vue de les comparer.



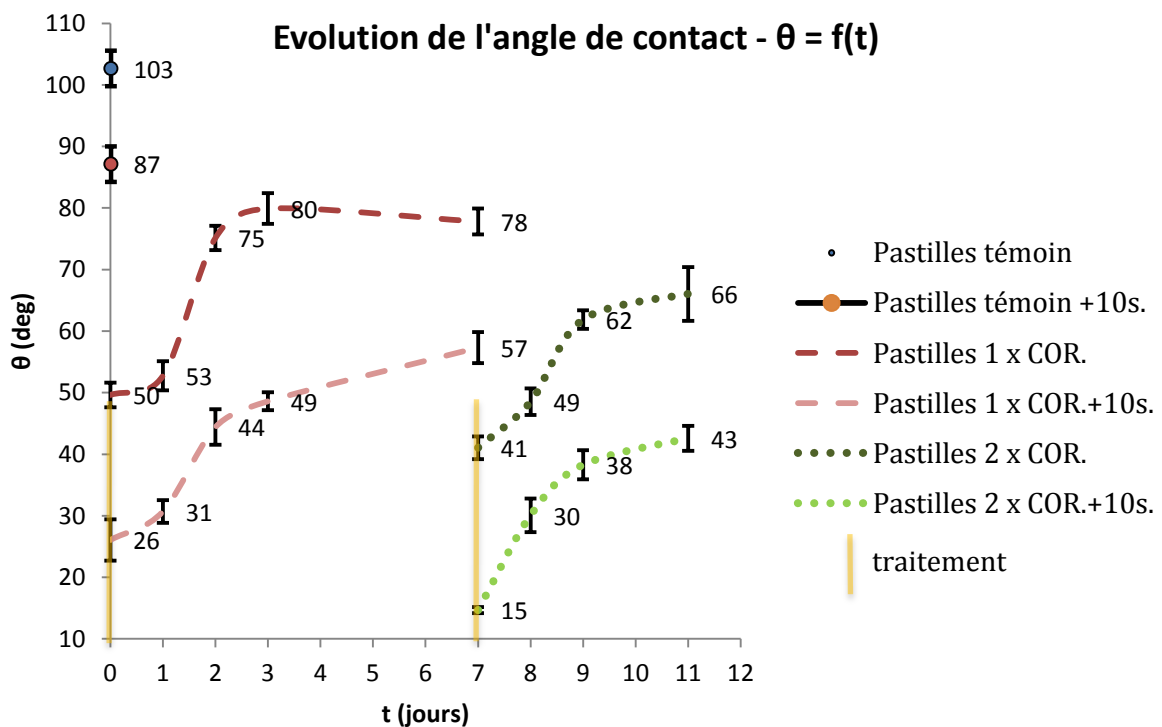
FIBRE ET MOUILLABILITE

*i. Goniométrie*

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'angle de contact des gouttes de glycérol sur les pastilles de Miscanthus. Les points ont été pris lors de la formation de la goutte et dix secondes plus tard (+10s.). Constatant qu'au bout de sept jours, l'angle n'évolue plus beaucoup, certaines pastilles ont été traitées de nouveau dans le but de voir une différence avec les valeurs du premier traitement, comme le montre le graphe de la figure 6.

Les pastilles témoin ont un mouillage de 103° au début de l'expérience. Ceci correspond à la tension de surface naturelle du miscanthus vis-à-vis du glycérol. Nous pouvons remarquer que l'angle de contact diminue fortement après traitement et qu'il remonte brusquement 2 jours après.

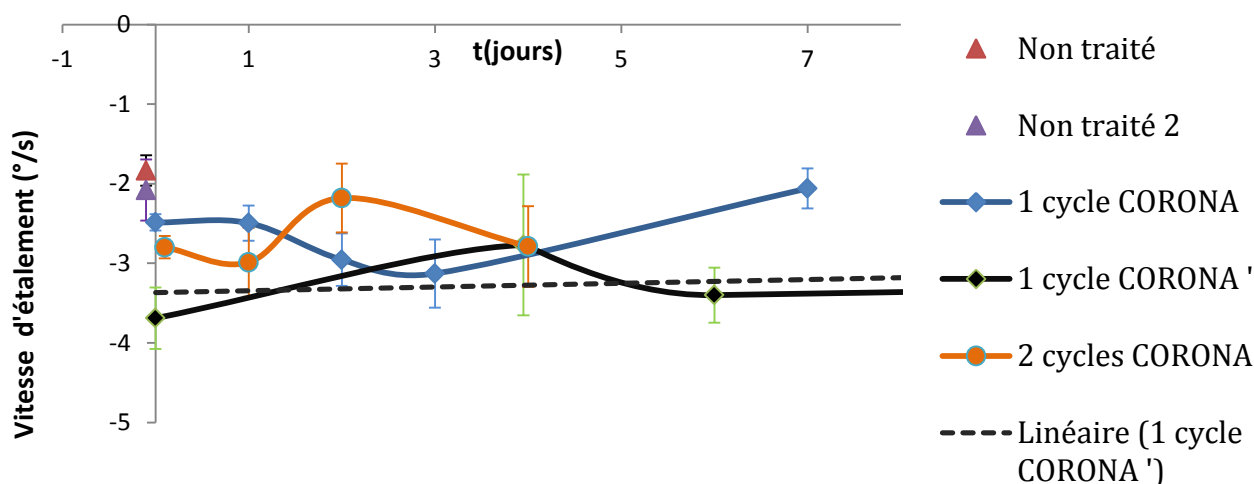
On constate également pour 3 des 4 courbes la présence d'un point d'inflexion 2 jours après traitement. On voit aussi que l'angle est diminué de moitié et qu'il ne retrouve pas sa valeur initiale, même après 7 jours. Un lot de pastilles ayant été traitées une seule fois a été analysé en goniométrie trois mois après. La valeur retournée est de 69° (contre 78° au bout de 7 jours), pour 59° 10s plus tard avec un écart type commun de 4°, ce qui semble être la valeur « à l'infini », le régime transitoire se situant dans les trois premiers jours.



**Figure 6 : Evolution de l'angle de contact**

Il aurait été intéressant d'apprécier l'évolution de l'angle de contact après trois traitements, voire plus. Mais la pastille étant sollicitée en vibration lors du traitement, ce phénomène altère la planéité et l'état général de sa surface, influençant sa mouillabilité, ce qui rend par conséquent la lecture de l'angle faussée.

Nous nous intéressons à présent aux variations de vitesses d'étalement selon le nombre de jours après traitement.



**Figure 7 : Evolution de la vitesse d'étalement de la goutte sur la pastille en fonction du temps**

On peut remarquer d'abord que les gouttes sur pastilles témoins ont une vitesse d'étalement plus faible que celles traitées, (cf. figures 7 et 8). Ensuite, en analysant leurs variations dans le temps, on se rend compte qu'il y'a un régime transitoire dans les trois premiers jours.

(vmoy en °/s)	Pop. totale	Vmoy à t=0	ET	Vmoy à 3 jours	ET	Vmoy à 4jours	ET
Non traité	9	-1,83	0,17				
Non traité 2	15	-2,08					
1 cycle CORONA	34	-2,62		-3,13		2,93	
1 cycle CORONA'	43	-3,29	0,49	-3	0,34	2,81	0,08
2 cycles CORONA	36	-2,33		-2,48		2,79	

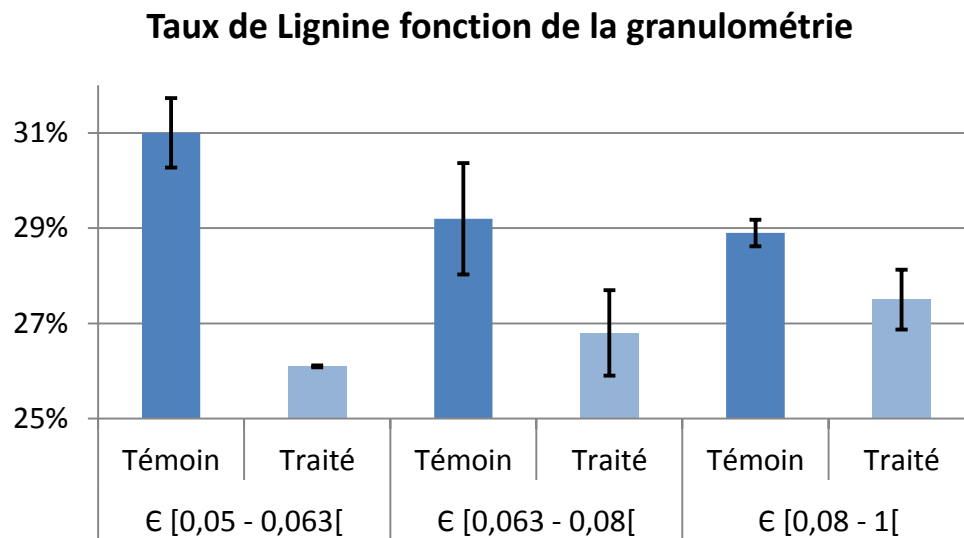
**Figure8 : Tableau récapitulatif des vitesses d'étalement (°/s)**

Par ailleurs, une régression linéaire sur le lot de pastilles CORONA' renvoie un  $R^2$  de 0,92 pour 4 points ce qui est recevable. Ceci permet d'affirmer qu'une goutte s'étalera d'autant plus vite que le traitement est frais (pente positive) et donc que la diminution de la vitesse angulaire des gouttes est constante dans le temps à  $0.0234^\circ/s \cdot \text{jour}$ . Note : ET signifie Ecart type.

*i. Caractérisation des modifications chimiques de la matière végétale*

Des échantillons de fibres de Miscanthus ont été traités au dispositif CORONA à 100µA durant 30 minutes. Le protocole de la lignine de KLASON (présenté en page 10) a permis de comparer les fractions massiques des taux de lignine et des polysaccharides contenus dans les différentes matières végétales, traitées ou non.

La figure 7 illustre la variation du taux de lignine selon la granulométrie.



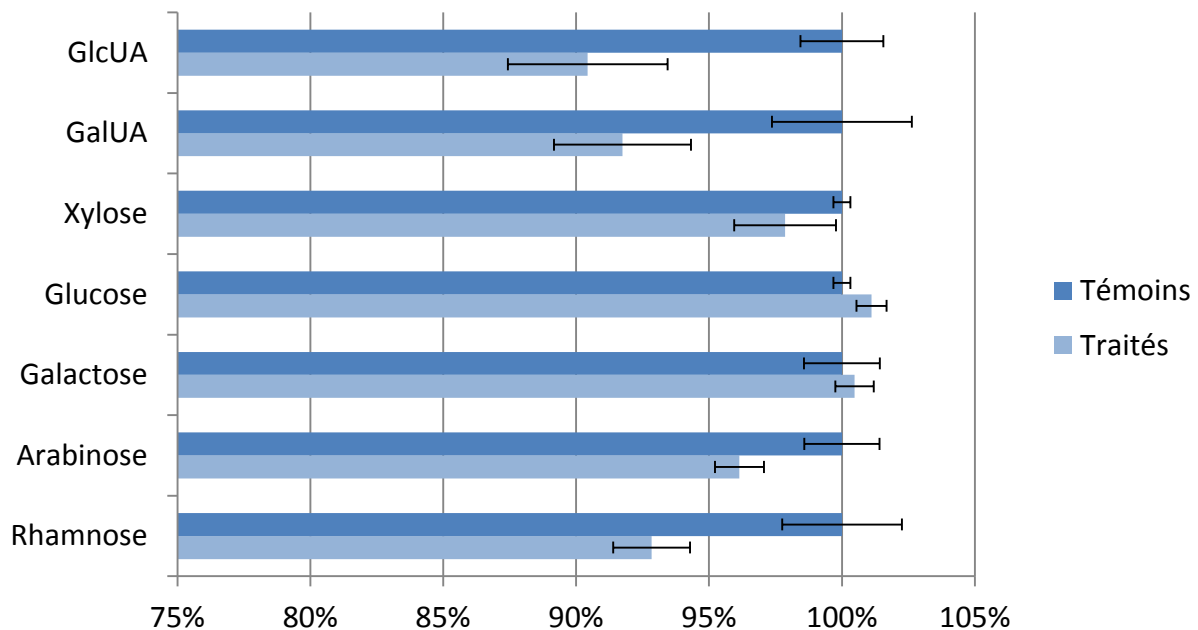
**Figure 7 : Evolution du taux de lignine (%) sur éprouvettes traitées et témoins en fonction de la granulométrie (mm)**

On constate une diminution de près de 2% du taux de lignine des éprouvettes témoins à mesure que la granulométrie augmente. C'est un résultat surprenant, le taux de lignine devrait être constant quelle que soit la granulométrie. Le temps d'attaque du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est constant dans le protocole, et on peut imaginer que sur les grosses granulométries, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> n'ait pas le temps d'hydrolyser la totalité de la lignine de cœur.

On remarque par contre une diminution de ce taux chez les éprouvettes traitées. Il semble que ce phénomène soit dû à la présence d'ozone. En effet, NIMZ <sup>viii</sup> a mis en évidence qu'en présence d'ozone, une matière lignocellulosique voit son taux de lignine diminuer. Il est fortement probable que ce soit le cas ici. Par ailleurs, la diminution s'avère d'autant plus grande que la granulométrie est fine, ce qui est logique : à masse volumique constante, la surface balayée par l'ozone est d'autant plus importante que sa granulométrie est faible.

La variation des taux de polysaccharides suite au traitement du Miscanthus est également remarquable. La figure déterminée sur base 100 décrit ce phénomène en comparant cinq échantillons traités et cinq témoins. Leur granulométrie est comprise entre 0.063 et 0.08mm.

## Effet du traitement CORONA sur les taux de polysaccharides



**Figure 8 : Comparaison des taux de polysaccharides (%) entre des fibres traitées 30minutes et leurs témoins**

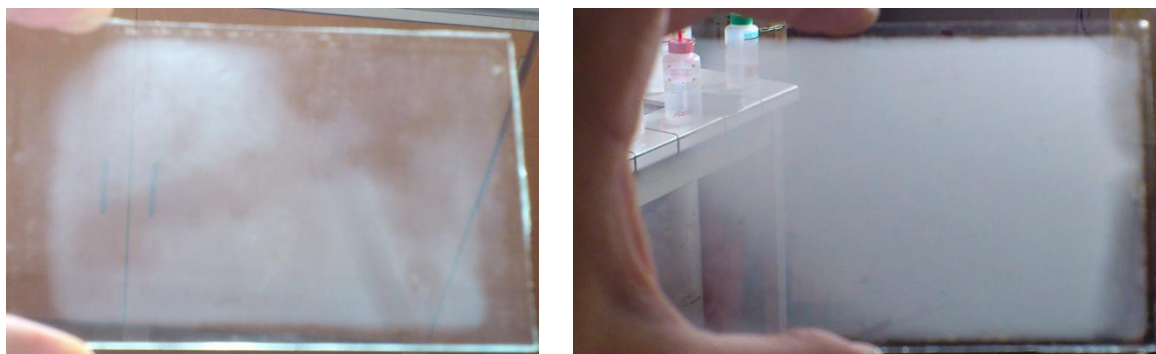
On remarque sur la figure 8 que l'effet CORONA provoque un changement des taux de polyoses : les hémicelluloses (xylose, arabinose, glucose et rhamnose) et la pectine (constituée entre autres des acides uroniques glucuronate « GlcUA » et galacturonate « GalUA ») sont les polymères les plus touchés par l'effet CORONA. Selon MOE<sup>xvi</sup>, ces changements pourraient être occasionnés par le pouvoir oxydant de l'ozone. En effet, il a démontré que le cellobiose se dépolymérise en présence de ce gaz.

### *i. Effluents gazeux*

Par analyse en ligne, aucun effluent n'a pu être mis en évidence sous forme gazeuse au cours de nos manipulations. Nous avons tenté de doser le CO<sub>2</sub> aqueux par dosage pH métrique. Nous avons analysé les solutions aqueuses dans lesquelles l'échappement du dispositif CORONA a bullé durant 15h par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'expérience n'a retourné aucun résultat, bien que nous ayons remarqué la présence d'un pic sur chromatographie en phase gazeuse à détecteur FID à un temps de rétention de 15 minutes sans pouvoir identifier la nature du produit. Plusieurs hypothèses pourraient justifier cette absence de résultat :

- Les concentrations en produits sont trop faibles pour être détectées ;
- Les produits ne sont pas solubles dans l'eau, ce qui est peu probable compte tenu du fait qu'ils sont formés à partir de matières végétales ;
- Les produits formés ont des motifs aléatoires, rendant le protocole non répétable.

Nous avons par contre remarqué la formation d'un condensat solide sur les parois en verre borosilicaté de la nouvelle enceinte de traitement (cf. figure). Celui-ci apparaîtra d'avantage si l'enceinte est balayée par un débit d'air avoisinant les 4cm<sup>3</sup>/s.



**Figure 9 : Condensation solide observée sur le couvercle de l'enceinte après 1h de fonctionnement à 100µA (gauche) ; après 15h (droite)**

Les résultats de la composition du condensat pour trois analyses en chromatographie ionique sont rapportés en g/g de fibre traitée 1h dans le tableau suivant pour une granulométrie comprise entre 0.063 et 0.08 mm.

Granulométrie	Rhamnose	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	GalUA	GlcUA
comprise entre 0,063 et 0,08 mm	6,50E-06	4,50E-05	4,35E-05	4,93E-03	2,00E-05	4,40E-05	2,25E-05	7,50E-06
	1,00E-05	4,40E-05	4,25E-05	5,01E-03	2,10E-05	4,75E-05	2,25E-05	8,50E-06
	8,00E-06	6,95E-05	3,05E-05	1,60E-03	7,60E-05	2,35E-05	1,15E-05	1,20E-05

**Figure 10 : Taux de polysaccharides du condensant obtenu après traitement**

Nous pouvons remarquer que les composants de l'holocellulose du Miscanthus sont tous présents dans ce tableau. On constate également une forte proportion relative de glucose, ce qui implique que le traitement CORONA dégrade les performances en traction de la fibre s'il est appliqué trop longtemps puisque le module d'Young en traction est lié au taux de cellulose de la fibre<sup>xvii</sup>.

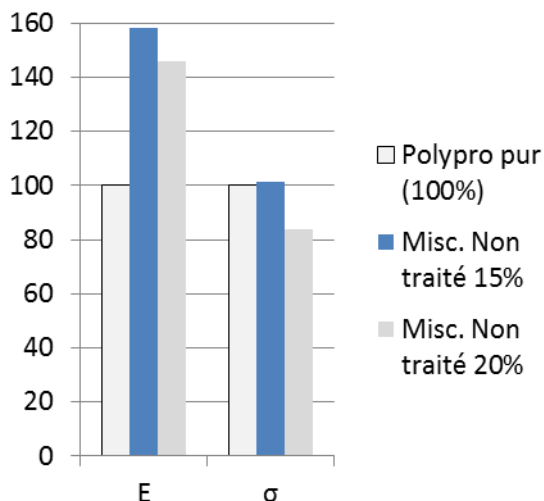
Par ailleurs, les condensats solubilisés que nous avons analysés sont entre dix mille et un million de fois moins concentrés que les échantillons utilisés pour mesurer l'impact du traitement CORONA sur les taux de polysaccharides et les valeurs ont une dispersion très élevée. Nous pouvons par ailleurs souligner que la méthode utilisée pour doser ces composés est toujours précise dans ces gammes de concentrations, néanmoins elle se limite aux polysaccharides et ne peut pas détecter d'éventuels terpènes ou polyphénols qui auraient pu faire partie des produits présentés ci-dessus.

## CARACTERISATION DES COMPOSITES

Nous avons mené deux campagnes de fabrication de composites au CETELOR. Nous avons donc jugé intéressant de comparer les lots constitués en fonction de la campagne dans laquelle ils ont été créés.

### *i. Evaluation des performances en traction*

Comparaison des composites à fibres non traitées selon le taux de renforts :



**Figure 10 : Comportement mécanique de composites par rapport au polypropylène**

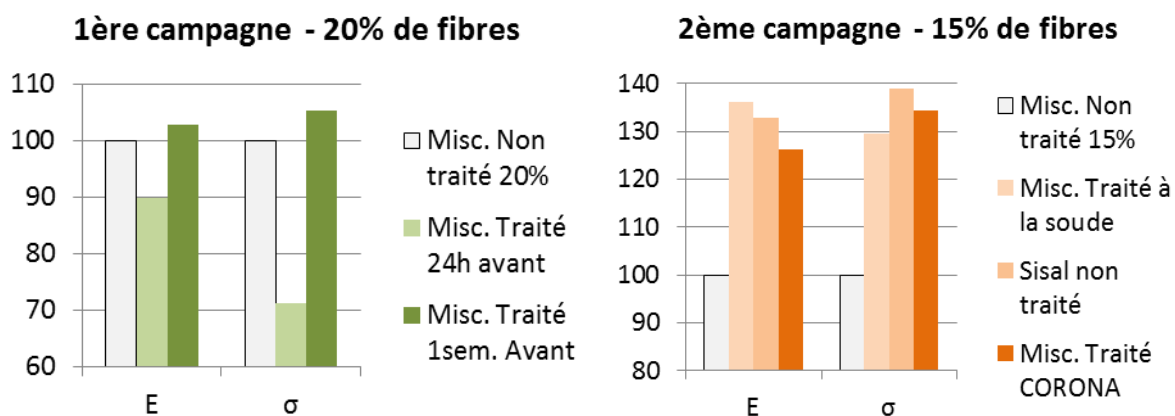
plaques carrées de 12 cm à partir desquelles les éprouvettes sont découpées. De façon générale et dans cette gamme de taux, les écarts de fraction massique de renforts ne semble pas avoir une grande influence sur les propriétés mécaniques globales ce qui peut paraître surprenant. C'est pourquoi pour aller plus loin, nous avons calculé les taux théoriques de renforts par plaque pour tenter de corrélérer fraction massique et module d'Young du composite dans la partie intitulée « Discussions ».

### Influence de la nature de la fibre

Nous avons préparé des composites à base de fibres de sisal non traitées à 15% de renforts. Les résultats obtenus sur E et  $\sigma$  sont très comparables à ceux relatifs aux composites à base de fibres de Miscanthus (cf. figure 11). Nous nous attendions à des résultats plus probants, compte tenu du facteur de forme supposé plus élevé pour ce type de fibre.

### Effets du traitement CORONA

Pour permettre une comparaison efficace, nous avons présentés les résultats en prenant les propriétés des composites chargés de fibres non traités comme base 100.



**Figure 11 : Effets des traitements / de la nature des fibres employées sur les performances mécaniques des composites**

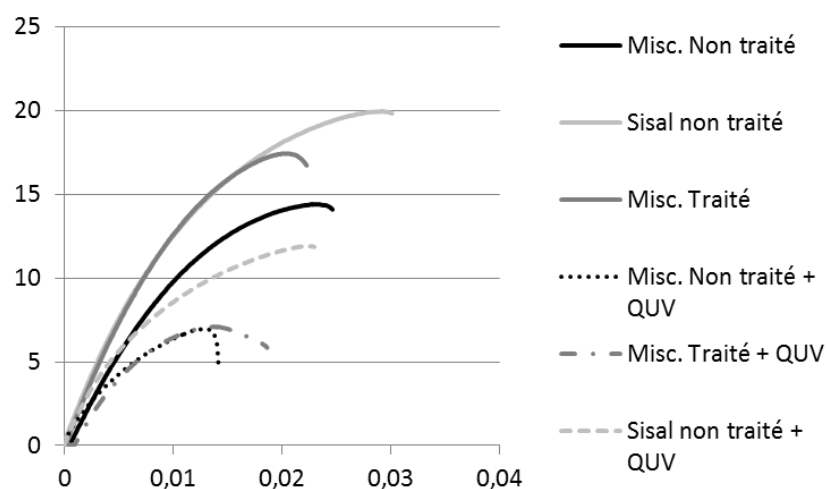
On peut remarquer que le traitement corona améliore les propriétés mécaniques des composites lorsqu'on utilise des renforts traités ayant vieilli une semaine. L'effet est visible à 20%. En revanche, ces résultats ne sont pas tout à fait en accord avec ceux obtenus par M.RAGOUBI qui avait obtenu un accroissement des performances comparables mais en utilisant des fibres fraîchement traitées. En outre, si l'on compare ses résultats, il semble que dans notre cas l'effet du traitement CORONA soit beaucoup plus important lorsque la teneur en renforts est de 20%. Enfin, concernant l'allongement à la rupture, celui-ci est généralement proportionnel à la fraction de polypropylène.

#### Comparaisons des différents traitements :

Nous avons voulu comparer l'effet d'une décharge couronne à un traitement à la soude, plus classique. Les résultats sont reportés dans le graphe récapitulatif cf. figure. Les valeurs de contraintes à la rupture sont sensiblement identiques compte tenu des écarts types élevés. Qu'il soit physique ou chimique, le traitement améliore l'interface entre fibres et matrice, et l'on constate que le traitement CORONA équivaut en termes de propriétés mécaniques à un traitement à la soude, ce dernier semblant moins respectueux de l'environnement.

#### *ii. Résistance au vieillissement en atmosphère contrôlée*

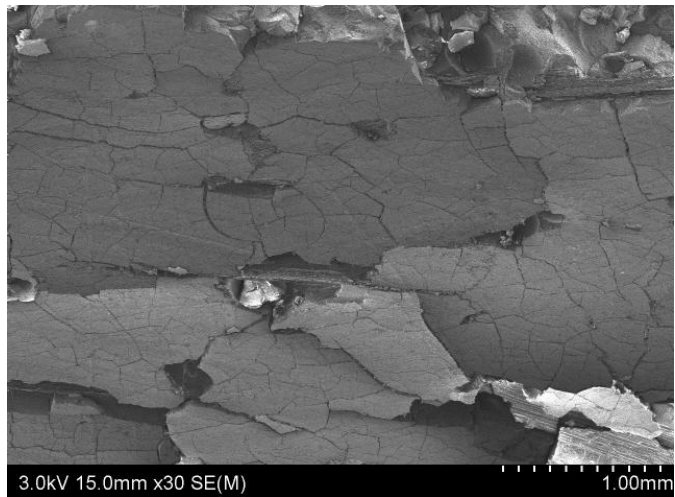
L'étude de l'évolution des performances mécaniques après vieillissement est abordée dans cette partie pour des lots à 15% de fibres :



**Figure 12 : Influence du vieillissement accéléré sur les profils d'élongation pour différents cas**

Nous pouvons remarquer sur la figure 12 qu'après deux cycles de vieillissement QUV, la modification des performances mécaniques est visible sur chacun des 3 lots présentés. On peut observer que les modules d'Young (liés aux pentes de la 1<sup>ère</sup> partie de la courbe), sont moins affectés que la valeur contrainte à rupture. Les performances à la rupture sont réduites d'au moins 40%. Le vieillissement accéléré blanchit les zones aux abords des fibres (cf. figure 13) et donne à la surface un touché farineux et friable.





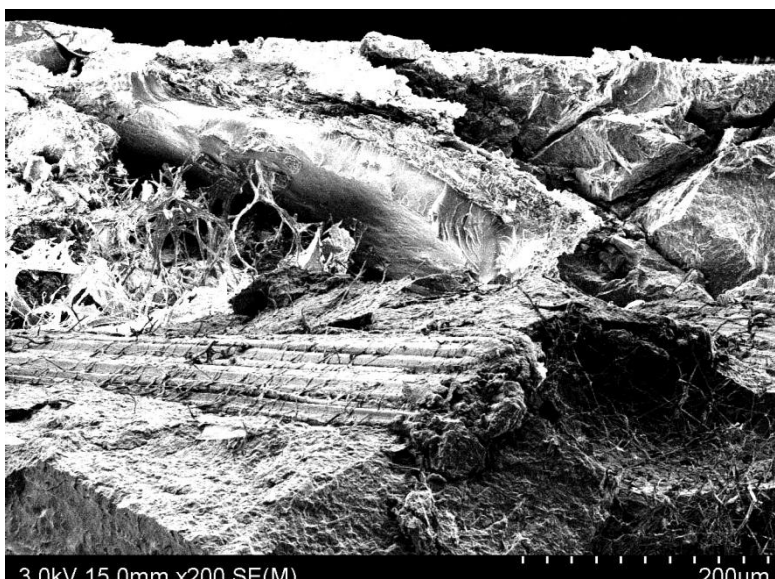
**Figure 13 : (gauche) Différence d'aspect entre témoin (haut) et échantillons vieillis (milieu et bas) après un cycle ; Photographie MEB de la surface d'un composite non traité après QUV**

*iii. Résistance des composites à l'attaque du Coriolus versicolor*

Treize échantillons issus de différents lots ont été sollicités durant huit semaines, certains après vieillissement en atmosphère artificielle. Ces paramètres n'étant pas ceux de la norme, il n'est pas possible de déterminer la durabilité des composites selon ses critères. Par contre, nous avons suivi leurs pertes de masse, cf. figure 14 :

	Status	$m_{lw}$	% fibres
Misc. Non traité	témoin	5,11	15
Misc. Non traité	QUV	12,99	15
Misc. Traité 24h avant	QUV	13,93	20
Misc. Traité 1sem. Avant	QUV	8,62	20
Misc. Traité à la soude	QUV	10,37	15

L'éprouvette non traitée a perdu le moins de masse, ce qui prouve que l'action du QUV rend plus vulnérable à l'attaque fongique. Le taux de fibres ne semble pas influencer sur la capacité à résister.



**Figure 14 : (haut) tableau récapitulatif des pertes de masses ( $m_{lw}$ , en %) d'éprouvettes après l'attaque rapporté au taux de fibres ; Photo MEB de la surface d'un composite traité 1 semaine avant (bas)**

Le mycélium est bien visible par photographie MEB. Il n'a aucun mal à s'immiscer dans les interstices créés par les cycles de vieillissement du QUV (cf. figure 14).

Par ailleurs, une durée de huit semaines semble suffisante pour permettre au réseau micellaire de s'étendre sur toute la surface du matériel végétal à sa disposition.

Les éprouvettes traitées ont une meilleure résistance à l'attaque, à l'exception de celles dont les fibres ont été traitées 24h auparavant.



### DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES

---

#### Stabilisation de l'angle de contact après un temps élevé

Il est connu que le traitement CORONA appliqué aux fibres naturelles a deux effets :

Le premier, physique, qui fait suite à une ablation de matière localisée conduisant à l'apparition de microsillons et de cavités à la surface de la fibre. Le second, chimique, a notamment pour conséquence une augmentation du rapport O : C (M.RAGOUBI) en surface, résultant de l'oxydation des fibres. Cet effet a d'ailleurs été confirmé par nos résultats en mouillabilité : l'étalement des gouttes est plus important et plus rapide sur surface fraîchement traitée. La valeur de 69° obtenue trois mois après traitement est certainement liée à un phénomène de relâchement des pastilles. En effet, les fibres étant précontraintes lors de leur conception, il est envisageable que celles-ci se soient détendues, entraînant une diminution des contraintes internes et une augmentation de la porosité de la pastille ce qui permet à la goutte de pénétrer d'avantage.

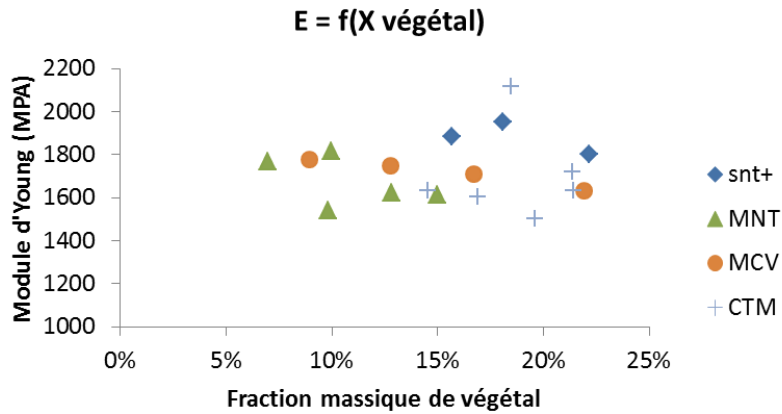
Nous avons par ailleurs observé qu'au bout d'une semaine l'angle de contact avait augmenté. C'est certainement cette observation qui pourrait expliquer les variations obtenues sur les propriétés mécaniques des matériaux composites. Une semaine après traitement, les cavités sont très probablement toujours présentes tandis que le rapport O : C a diminué. En conséquence, par diminution de l'hydrophilie, l'effet d'ancrage de la matrice dans les cavités demeure constant tandis qu'on tend à améliorer les interactions chimiques entre matrice et fibres une semaine après traitement. Il faut tout de même rester prudent dans nos interprétations car nous n'avons pas constaté de gain net lorsque les matériaux composites sont mis en œuvre à partir de fibres fraîchement traitées, contrairement à ce qui a pu être affirmé par ailleurs<sup>xviii</sup>.

Remarques : Il ne nous a pas été possible de concevoir des composites à base de fibres de Sisal traitées car celles-ci s'aggloméraient en paquets difficilement fractionnables sans risquer d'altérer la qualité mécanique des fibres.

#### Modélisation des échantillons par plaque

N'ayant pas pu obtenir de variation nette des propriétés mécaniques en fonction du taux de fibres, nous avons calculé la fraction en renforts de nos éprouvettes à partir de leur masse, de leur volume et de la masse volumique du polypropylène. La masse volumique du miscanthus modifié thermiquement est déterminée en minimisant la somme des écarts moyens à la consigne (15%, 20% et 25%).

Les résultats en termes de module d'Young en fonction de la teneur précédemment calculée sont reportés à la figure suivante :

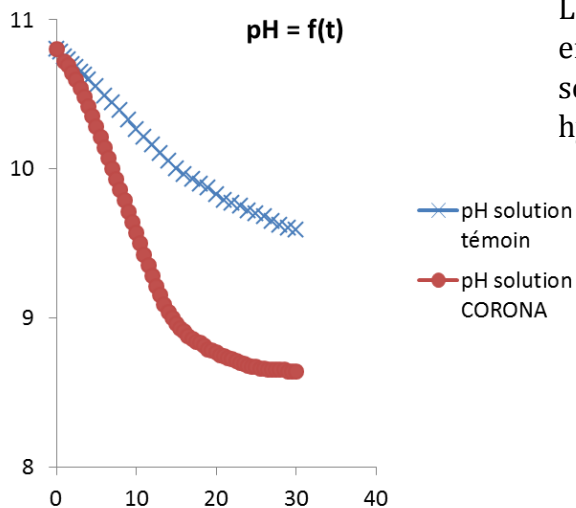


**Figure 15 : Modules d'Young de différents échantillons en fonction de leur fraction massique en végétal**

Il convient de ne pas considérer dans cette distribution que la position relative des échantillons les uns par rapport aux autres. Pour plus de précision, il aurait été judicieux de coupler cette étude à une analyse de la porosité pour obtenir la fraction massique de l'air et ainsi avoir une meilleure estimation de l'optimum de fraction massique.

Cette réflexion corrélant module d'Young et teneur en fibres provient d'une publication de D.GUITARD<sup>xix</sup> proposant un modèle de prédiction du comportement mécanique de bois massifs à partir de leurs densités. Selon lui, la résistance mécanique du bois augmente proportionnellement avec la densité, à humidité constante. Il serait intéressant d'appliquer ce principe aux composites pour déterminer un optimum. Celui-ci permettrait de trouver le compromis entre poids et résistance mécanique, puisqu'ils semblent respectivement proportionnels à la teneur en fibres et à la masse volumique. Il semblerait se situer entre 20 et 30%.

Dosage du CO<sub>2</sub> : Nous avons mesuré l'évolution du pH à débit d'air constant dans une solution de CaCO<sub>3</sub> diluée à 1.67 g/L comme le montre la courbe figure 16 :



Le saut de pH de la solution contenant les effluents dissous s'opère avant celle de la solution témoin. Ceci soulève certaines hypothèses dont une au moins est vraie :

- Le taux de CO<sub>2</sub> dissous est plus élevé dans la solution issue du CORONA car le dispositif en produit, mais cela reste à montrer ;
- Les effluents sont de nature acide. Si tel est le cas, il pourrait s'agir des acides uroniques issus de la pectine.

**Figure 16 : évolution du pH en fonction du temps (min)**

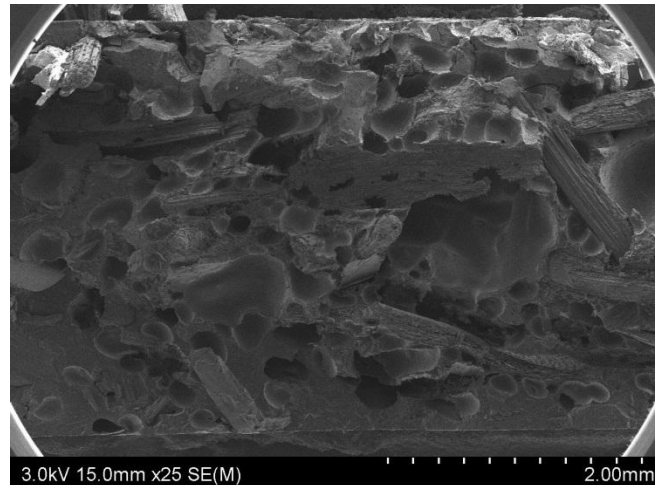
## REPONSE AUX OBJECTIFS ET CONCLUSION

---

Les protocoles élaborés se sont avérés probants, puisque des résultats concluants ont pu être présentés. L'étude de la mouillabilité et des vitesses d'étalement semble refléter avec justesse la variation de la polarité des pastilles, au vu des écarts types relativement faibles.

L'analyse des effluents gazeux n'aura pas été quantitative et exhaustive comme nous le souhaitions. Cela étant, elle requiert beaucoup de temps de traitement pour concentrer suffisamment les produits moléculaires et un nombre important de chromatogrammes pour tendre vers une reproductibilité. Nos essais en comportant une cinquantaine, cela n'aura pas suffi. Cela nous aura permis en revanche de découvrir que des constituants de l'holocellulose sont extraits mais visibles en chromatographie ionique sous forme de monomères condensés sur les parois de l'enceinte de traitement. Je suggère, pour augmenter ces concentrations, de travailler aux limites maximum du dispositif CORONA durant une semaine. Pour conclure sur l'effet du traitement, ce stage aura permis d'apprécier les modifications chimiques qu'il occasionne sur les matériaux lignocellulosiques, point n'ayant pas été abordé jusqu'alors.

Les composites élaborés montrent des performances se rapprochant de celles trouvées dans la littérature. Le traitement CORONA a donné des résultats satisfaisants sur les essais de traction et de vieillissement, ce qui en fait selon moi le procédé de traitement le plus durable que j'ai étudié, sachant que l'ozone produite peut être transformée en dioxygène par rayonnement UV<sup>xx</sup>. Il est important pour la suite de ces travaux de se pencher sur la porosité des composites fabriqués, ceci dans le but de construire un modèle physicochimique du composite plus complet. En effet, la quantité des volumes d'air présents au cœur des éprouvettes semble vraiment conséquente, comme l'illustre la photographie MEB de droite. La présence en nombre de microbulles de 20 $\mu$ m de diamètre moyen allant dans le sens de l'allègement des structures pourrait être lié aux points de faiblesse du matériau, d'autant qu'elles se situent sur le profil de rupture.



Les tests de vieillissement se sont avérés utiles. La chambre climatique semble avoir un impact considérable sur nos composites. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'ils sont sollicités sur leur petite inertie, épaisse d'environ 3mm lorsque le conditionnement en atmosphères extrêmes n'influe que sur moins d'1,5mm. Il serait intéressant d'apprécier ce conditionnement sur des éprouvettes plus épaisses au terme des 12 cycles et ainsi de mesurer la profondeur de pénétration due au vieillissement QUV. Dans ce sens, l'étude de la réponse aux attaques fongiques de façon mécanique est à entrevoir, pour quantifier le caractère appétant des matériaux fabriqués.

## ANNEXE ET REFERENCES

### ANNEXE

#### Nomenclature des Lots ayant servi à l'élaboration de plaques composites

Code	Signification	Campagne	N° échant.	%m Végétal	Attaque fongique	Traction	
						Témoins	QUV
MNT	Miscanthus non traité	1	0 à 10	15	4	6	0
NTM	Miscanthus non traité	2	1 à 11	15	0	2	2
CTM	Miscanthus traité CORONA (15min .1mA)	2	1 à 22	15	0	5	6
STM	Miscanthus traité à la soude	2	1 à 11	15	3	3	0
SNT+	Sisal non traité d'aspect visuel homogène	2	1 à 6	15	0	3	2
SNT-	Sisal non traité d'aspect visuel hétérogène	2	1 à 5	15	0	2	3
MNT	Miscanthus non traité	1	11 à 19	20	1	3	2
MCV	Misc. Traité CORONA une semaine avant	1	1 à 10	20	3	4	3
MCF	Misc. Traité CORONA 24h avant	1	1 à 11	20	3	3	2
MNT	Miscanthus non traité	2	12' à 22'	25	0	3	2

#### Légende :

Campagne : n° de mission au CETELOR ;

QUV : Nombre d'échantillons du lot à avoir été vieillis dans l'enceinte climatique ;

Traction : nombre d'échantillons du lot à avoir été sollicités en traction.

Nous trouvons un module d'Young de 1143 MPa et 18,4 MPa pour la contrainte à la rupture du polypropylène.

#### Analyse sur la lignine

date Test	Echantillon n°	midéale	Végétal			Creuset		Tx lignine	Moy	EC
			m humide	H%	m anhydre	A vide	plein			
23/05/2012	N563 1	0,175	0,1865		0,17475	45,0601	45,114	30,8%	31,1%	27,01%
	N563 2		0,1946	6,3%	0,18234	44,479	44,5362	31,4%		
	N563 3		0,1947		0,18243	48,5732	48,5446	-15,7%		
	C563A 1		0,208	6,2%	0,19502	48,5204	48,5771	29,1%	28,9%	0,18%
	C563A 2		0,1947		0,18255	46,6308	46,6834	28,8%		
	C563B 1		0,201		0,18874	45,5488	45,598	26,1%		
	C563B 2		0,1959	6,1%	0,18395	46,4133	46,4613	26,1%	27,4%	2,20%
	C563B 3		0,197		0,18498	46,5331	46,5884	29,9%		
	N638 1		0,1964		0,18505	48,5017	48,5579	30,4%		
	N638 2		0,1998	5,8%	0,18825	50,5901	50,6443	28,8%	29,0%	1,30%
	N638 3		0,2036		0,19183	47,9741	48,0274	27,8%		
	C638 1		0,1992		0,18725	49,1264	49,1786	27,9%		
	C638 2		0,2011	6,0%	0,18903	50,1304	50,1801	26,3%	28,0%	1,84%
	C638 3		0,2056		0,19326	48,6191	48,677	30,0%		
	N81 1		0,1975		0,18545	50,2638	50,2551	-4,7%		
N81 2	0,1955		0,18357	45,1238	45,1772	29,1%				
N81 3	0,1995	6,6%	0,18733	49,2813	49,2955	7,6%				
N81 4	0,197		0,18498	49,2025	49,167	-19,2%				
N81 5	0,196		0,18404	46,7061	46,7589	28,7%				
25/04/2012	C81 1	0,1975		0,18413	48,6968	48,6798	-9,2%	27,1%	1,14%	
	C81 2	0,1972		0,18385	48,6314	48,6071	-13,2%			
	C81 3	0,1993	6,4%	0,18581	49,25	49,3024	28,2%			
	C81 4	0,2		0,18646	48,7357	48,7866	27,3%			
	C81 5	0,1939		0,18077	43,5073	43,5542	25,9%			

### Analyse sur les sucres

Echantillon n°	<i>Teneur massiques de sucres</i>							
	granulométrie	<i>Rha</i>	<i>Ara</i>	<i>Gal</i>	<i>Glc</i>	<i>Xyl</i>	<i>GalUA</i>	<i>GlcUA</i>
N45 1	€ [0,04 - 0,05[	0,099%	1,705%	0,544%	34,170%	14,305%	0,115%	0,085%
N45 2	€ [0,04 - 0,05[	0,090%	1,370%	0,440%	27,954%	11,421%	0,135%	0,074%
N45 3	€ [0,04 - 0,05[	0,115%	1,762%	0,572%	38,088%	14,537%	0,173%	0,100%
C45 1	€ [0,04 - 0,05[	0,110%	2,089%	0,629%	42,133%	17,069%	0,121%	0,100%
C45 2	€ [0,04 - 0,05[	0,074%	1,296%	0,427%	28,169%	9,900%	0,087%	0,068%
N563 1	€ [0,05 - 0,063[	0,101%	2,035%	0,604%	48,626%	19,495%	0,113%	0,112%
N563 2	€ [0,05 - 0,063[	0,114%	1,949%	0,621%	41,631%	16,871%	0,140%	0,113%
N563 3	€ [0,05 - 0,063[	0,093%	1,716%	0,527%	38,857%	15,569%	0,117%	0,099%
C563A 1	€ [0,05 - 0,063[	0,139%	2,040%	0,686%	42,787%	16,601%	0,225%	0,128%
C563A 2	€ [0,05 - 0,063[	0,102%	1,636%	0,539%	34,058%	13,745%	0,146%	0,100%
C563B 1	€ [0,05 - 0,063[	0,140%	2,167%	0,707%	46,381%	18,201%	0,246%	0,139%
C563B 2	€ [0,05 - 0,063[	0,108%	1,877%	0,599%	40,710%	16,163%	0,144%	0,113%
C563B 3	€ [0,05 - 0,063[	0,106%	1,844%	0,587%	40,191%	16,144%	0,144%	0,115%
N638 1	€ [0,063 - 0,08[	0,128%	2,279%	0,697%	47,610%	20,065%	0,190%	0,146%
N638 2	€ [0,063 - 0,08[	0,101%	1,889%	0,573%	42,598%	17,416%	0,133%	0,117%
N638 3	€ [0,063 - 0,08[	0,116%	2,090%	0,637%	46,718%	19,547%	0,164%	0,134%
C638 1	€ [0,063 - 0,08[	0,117%	2,058%	0,634%	45,519%	18,689%	0,170%	0,134%
C638 2	€ [0,063 - 0,08[	0,116%	2,102%	0,637%	46,102%	18,862%	0,157%	0,136%
C638 3	€ [0,063 - 0,08[	0,111%	2,046%	0,630%	44,299%	18,664%	0,142%	0,135%
N81 1	€ [0,08 - 1[	0,08%	1,55%	0,44%	33,7%	15,2%	0,136%	0,109%
N81 2	€ [0,08 - 1[	0,07%	1,40%	0,39%	34,6%	14,4%	0,100%	0,098%
C81 1	€ [0,08 - 1[	0,05%	1,10%	0,31%	31,6%	11,6%	0,066%	0,073%
C81 2	€ [0,08 - 1[	0,06%	1,29%	0,35%	34,7%	14,6%	0,096%	0,086%
C81 3	€ [0,08 - 1[	0,07%	1,39%	0,38%	34,3%	14,9%	0,115%	0,093%

## REFERENCES

---

- <sup>i</sup> Saiful Islam et al., « The effect of alkali pretreatment on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites ».
- <sup>ii</sup> Alain CELZARD, « Cours introductif sur les matériaux biosourcés - ENSTIB2AOM ».
- <sup>iii</sup> Sreekala et al., « Oil Palm Fibre Reinforced Phenol Formaldehyde Composites ».
- <sup>iv</sup> Stéphane MOLINA, « Modifications of natural fibers for composites, applications using physical technologies ».
- <sup>v</sup> Mohamed Ragoubi, « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne ».
- <sup>vi</sup> Tilmatine, « Décharge couronne ».
- <sup>vii</sup> Rowell, « Chemical Modification of Wood ».
- <sup>viii</sup> Horst H. Nimz, A. Berg, « Lignin Removal Methods Using Ozone and Acetic Acid ».
- <sup>ix</sup> Joaquin Quesada, Manuel Rubio", and Demetrio Gómez, « Chemical Characterization of Ozonated Lignin Solutions from Corn (*Zea mays*) Stalk and Poplar (*Populus deltoides*) Wood by Capillary Gas Chromatography ».
- <sup>x</sup> S. Lemeune, H. Jameel, H.-M. Chang, J. F. Kadla, « Effects of Ozone and Chlorine Dioxide on the Chemical Properties of Cellulose Fibers ».
- <sup>xi</sup> Saiful Islam et al., « The effect of alkali pretreatment on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites ».
- <sup>xii</sup> Kamdem, Pizzi, et Jermannaud, « Durability of heat-treated wood ».
- <sup>xiii</sup> Marie-Christine TRIBOULOT, « Séance de Travaux Pratiques sur la durabilité des bois vis-à-vis des champignons - ENSTIB1A ».
- <sup>xiv</sup> Santoni et Pizzo, « Effect of surface conditions related to machining and air exposure on wettability of different Mediterranean wood species ».
- <sup>xv</sup> APPITA, *Klason Lignin in Wood and Pulp*.
- <sup>xvi</sup> Moe, Holen<sup>1†</sup>, et Schult<sup>2††</sup>, « 4-O-β-d-GLUCOPYRANOSYL-d-GLUCONIC ACID (CELLOBIONIC ACID) PRODUCED BY OZONATION OF CELLOBIOSE ».
- <sup>xvii</sup> Meriem FOURNIER, « Structure et propriétés du matériau bois - UE64 MASTER FAGE BFEE ».
- <sup>xviii</sup> Ward. T. L., Jung. H.Z., « Characterization and Use of Radio Frequency Plasma Activated Natural polymer. »
- <sup>xix</sup> Guitard et El Amri, « Modèles prévisionnels de comportement élastique tridimensionnel pour les bois feuillus et les bois résineux ».
- <sup>xx</sup> Trevor SUSELAW, « Basics of Ozone Applications for Postharvest Treatment of Fruits and Vegetables ».