

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DE L'IMPACT D'ESPÈCES FONGIQUES
ET D'UN PIGMENT SUR LA BIODÉGRADABILITÉ ET DES PROPRIÉTÉS
MÉCANIQUES DE MATÉRIAUX EN BIOCOMPOSITES**

**THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU
DOCTORAT EN SCIENCES ET GENIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES**

**PAR
KODJOVI KEKELI AGBOZOUHOUE**

JUIN 2023

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES
(3148)**Direction de recherche :**Prof. Demagna Koffi, Ing., Ph.D., UQTR

Prénom et nom

directeur de recherche

Prof. Fouad Erchiqui, Ph.D., UQAT

Prénom et nom

codirecteur de recherche

Jury d'évaluationProf. François Brouillette, Ph.D., UQTR

Prénom et nom

Président

Fonction du membre de jury

Prof. Demagna Koffi, Ing., Ph.D., UQTR

Prénom et nom

Évaluateur

Fonction du membre de jury

Prof. Fouad Erchiqui, Ph.D., UQAT

Prénom et nom

Évaluateur

Fonction du membre de jury

Prof. Guyh Dituba Ngoma, Ing., Ph.D., UQAT

Prénom et nom

Évaluatrice externe

Fonction du membre de jury

Prof Komi KAJA, Maître de conférences, Dir Département de génie mécanique, École
Polytechnique de Lomé, Université de Lomé

Prénom et nom

Évaluatrice externe

Fonction du membre de jury

Thèse soutenue le 04 mai 2023

Avant-propos

Ce travail de recherche a permis d'aborder plusieurs aspects concernant les matériaux biocomposites. En effet, étant donnée la nature du dit matériaux, et les prévisions pour un usage dans des environnements différents et variables il a été nécessaire de côtoyer les domaines tels que le génie mécanique, la microbiologie et la chimie entre autres. Les biocomposites par la présence de la fibre lignocellulosique hydrophile, sont susceptibles d'attaque microbienne plus précisément fongique. Pour éviter la dégradation des fibres par la pourriture fongique il a été nécessaire de trouver un moyen de protéger celles-ci. Une dégradation des fibres entraînerait une diminution significative des performances du matériau. Ces aspects ont été traités et des résultats intéressants ont été obtenus après de longs et intenses travaux, et en même temps ont donné ouverture à d'autres travaux prévus. Il est important de noter que ces travaux n'auraient pas été possible sans l'aide de l'UQTR, sans la participation primordiale et indispensable et spéciale de Professeur Demagna Koffi Directeur de Recherche à l'UQTR; de Professeur Fouad Erchiqui Co-Directeur de recherche de l'UQAT; Professeur Simon Barnabé membre de l'équipe de Direction.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant qui m'a donné la force et le courage tout au long de mon trajet.

Mes remerciements à mon Directeur de thèse Professeur Demagna Koffi qui a fait tout le possible pour que ce travail soit une réussite, et qui a été plus qu'un Directeur de recherche, étant aussi présent dans d'autres aspects de ma vie. Merci pour sa grande générosité et sa patience. Merci pour la bonne direction, les conseils, l'encouragement aussi de Professeur Fouad Erchiqui, mon Codirecteur de thèse.

Mes remerciements vont aussi aux Prof Simon Barnabé, pour les travaux dans les laboratoires de microbiologie industrielle, pour toute l'aide et expertise et support; Prof Éric Loranger pour les analyses de laboratoire et l'aide.

Je remercie les évaluateurs du jury, le Prof. Guyh Dituba Ngoma (UQAT, évaluateur externe), Prof Komi KAJA (Université de Lomé, évaluateur externe) et le président de Jury le Prof François Brouillette.

Mes remerciements aussi au SEREX et au Cégep de Saint Jérôme.

Mes reconnaissances et remerciements vont à l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I2E3) de l'UQTR, au département Génie mécanique de l'UQTR pour la mise à notre disposition de tout le matériel de laboratoire pour la fabrication des échantillons, les tests mécaniques et analyse chimiques; et aussi le personnel à savoir Isabelle Boulan, Daniel Bégin, Céline, Agnès, Michelle Boivin, Milette Kéziah, etc.

Je remercie mon père Anato Agbozouhoue et ma mère Antoinette Edokpodjo, mon frère et ma sœur Biova et Nina, Frederic, mes Cousins, Tantes, Oncles et amis qui de près ou de loin m'ont aidé et encouragé.

Je remercie enfin ma Fiancée Megan Dumesnil pour son amour et sa présence, ses parents Michel Dumesnil et Izabel Letendre et aussi son frère Michael Dumesnil pour leur soutien et encouragement.

Juin 2023

Résumé

Cette étude qui a pour titre « caractérisation expérimentale de l'impact d'espèces fongiques et d'un pigment sur la biodégradabilité et des propriétés mécaniques de matériaux en biocomposites: application aux engrenages » est la suite d'une série de recherches sur les composites à fibres de bois à base polymérique comme matrice entamé il y a presque une décennie par les chercheurs de l'UQTR, Demagna Koffi, et autres. Les diverses thèses de maîtrise et doctorat ont permis de fabriquer de manière optimale des composites à fibres de bois, étudier leurs comportements mécaniques, thermomécaniques, rhéologiques et tribologiques. Antérieurement malgré les limitations du matériel disponible, il a été possible la fabrication de pièces comme des engrenages avec le matériau. Pour une utilisation extérieure ou dans le cas où le contenu en fibre du matériau se verrait compromis, les propriétés des pièces pourraient être altérées. Pour cela il est important de voir l'impact qu'auraient des pathogènes sur des propriétés du matériau et aussi comment pourrait un pigment avoir un impact sur ces aspects. Pour atteindre les objectifs fixés dans cette thèse : la caractérisation de l'exposition de composites renforcés aux fibres de bois de bouleau jaune à 20 % et 30% à *Trametes versicolor* et *Gloeophyllum trabeum* et son impact sur des propriétés mécaniques et l'Étude de l'influence de l'application de ZnO aux composites et caractérisation de leur exposition à *Trametes versicolor* et *Gloeophyllum trabeum* et impact sur des propriétés mécaniques , un cadre théorique et recensement des écrits relatifs au sujet est présenté; On a aussi exploré les généralités sur les composites à base de plastique, les différentes techniques d'élaboration, les différents types de composites à base de plastique. Une introduction sommaire du ZnO a montré ses propriétés et son application dans divers domaines. Il est après décrit la méthodologie qui a servi à réaliser les essais expérimentaux premièrement pour la synthèse des composites à fibre de bois, la préparation des milieux de culture, l'application du ZnO, l'exposition des échantillons, des essais mécaniques. L'oxyde de zinc a été utilisé d'une manière rendant sa répartition plus homogène ; le traitement antérieur des fibres avec une solution de cette dernière avant fabrication des pates a permis d'utiliser le pigment pas non seulement comme revêtement mais faisant parti aussi de la structure interne des échantillons produits. L'ATG (Analyse thermogravimétrique) et la FTIR-ATR démontrent la présence du pigment. L'aspect visuel aussi a changé car les échantillons ont présenté une coloration différente aux échantillons conventionnels produits sans application de ZnO. L'exposition à la pourriture, des essais mécaniques des échantillons exposés ont été réalisés les comparant aux propriétés de témoins non

exposés et fabriqués dans les mêmes conditions ; différemment du test agar bloc ou soil block ou l'efficacité de l'agent protecteur est évalué par la perte de masse. Les échantillons ont été fabriqués en utilisant une presse à injection. Les tests mécaniques réalisés ont été le test de traction ou les paramètres déterminés étaient le module d'Young, l'allongement à la rupture et la résistance à la traction et le paramètre principal pris en compte était le module d'Young ; le test Izod ou les énergies d'impact ont été déterminées. Des observations au microscope électronique et analyse EDX ont été réalisées sur des coupes transversales et tangentielles sur les échantillons mettant en évidence l'action des champignons et corroborer l'action antifongique du ZnO. Malgré la faible teneur en fibres végétales les échantillons exposés aux pourritures ont présenté une surface recouverte entre 30 et 70% de mycélium après vérification visuelle. Les tests mécaniques ont prouvé l'impact des pourritures sur les échantillons; une diminution des propriétés tels que les module d'Young, l'allongement à la rupture, la contrainte maximale, et l'énergie d'impact. Mais un phénomène particulier déjà observé par Schirp et al 2008 a été remarqué, une augmentation de l'adhérence entre matrice polymérique et fibres végétales promu par le développement des hyphes. Cette augmentation dans notre cas s'est reflétée sur l'énergie d'impact qui a atteint pour les échantillons à 30% et exposés exclusivement à *T. versicolor* une valeur de 6,538 kJ/m² supérieur aux échantillons de polyéthylène pure qui était de 6,2 kJ/m² qui était la valeur plus élevée dans les travaux de Koffi et al 2021. L'observation au microscope électronique à balayage a permis de vérifier et confirmer l'attaque fongique. Pour la dissolution du ZnO, une solution aqueuse de NaOH a été utilisée, mais cela a été possible seulement à une concentration assez élevée de NaOH, dépassant les 5%, malgré cela il a été nécessaire une agitation mécanique et un temps de chauffage pour une dissolution totale. Malgré séchage des fibres traitées, une diminution des propriétés mécaniques s'est produite; les échantillons traités au ZnO et exposés à la même pourriture ont subi une diminution du module d'Young de 75% environ comparativement aux échantillons non traités au ZnO. Les échantillons chargés à 20% de fibre de bouleau non traités au ZnO et non exposés à la pourriture ont un module d'Young (E) de 2.67 ± 0.13 GPa, tandis que nos échantillons à 20% traités au ZnO et non exposés à la pourriture avait un module d'Young 1.42 ± 0.05 GPa signifiant une diminution de 53%. On doit remarquer dans la plupart des travaux le ZnO était sous forme nanométrique. Les images observées au microscope électronique ont bien indiqué la présence de zinc provenant de la solution, ce qui nous a confirmé "l'efficacité" du traitement des fibres et surtout l'absence de croissance de mycélium pendant tout le temps exposé aux pourritures. Les

champignons ont donc un impact sur des propriétés mécaniques des CFN à cause de la présence des fibres végétales et le ZnO est un pigment efficace pour contrer l'attaque fongique de champignons tels que *Trametes versicolor*, champignon de pourriture blanche et *Gloeophyllum trabeum* champignon de pourriture brune.

Juin 2023

Mots clés : Composites à fibres naturelles; *Trametes versicolor*; *Gloeophyllum trabeum* ; Traction; impact Izod; Thermogravimétrie; FTIR-ATR; mycélium; microscopie électronique; ZnO; NaOH

Table des matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé.....	v
Mots Clés.....	vii
Table des matières.....	viii
Liste des figures.....	xii
Liste des tableaux.....	xvii
Liste des Abréviations.....	xviii
Chapitre 1- Introduction.....	1
1.1 Généralités sur les engrenages en plastique et composite.....	1
1.1.1 Historiques des engrenages.....	1
1.1.2 Matériaux biocomposites.....	2
1.2 Problématique.....	6
1.3 Objectifs.....	6
1.4 Contenu de la thèse.....	7
Chapitre 2 -Revue de la littérature sur les composites à base de plastique.....	8
2.1 Introduction.....	8
2.1.1 Renforts minéraux Thermoplastiques.....	8
2.1.1.1 Fibres de verre.....	9
2.1.1.2 Fibres de carbone.....	9
2.1.1.3 Fibres aramides.....	9
2.1.1.4 Fibres céramiques.....	10
2.1.1.5 Caractéristiques mécaniques des fibres.....	10
2.1.2 Renforts minéraux thermodurcissables.....	10

2.1.3	Fibres végétales-Thermodurcissables.....	11
2.1.4	Fibres végétales-Thermoplastiques.....	12
2.2	Techniques d'élaboration des composites plastique-bois.....	13
2.2.1	Méthodes physiques.....	13
2.2.2	Méthodes chimiques.....	14
2.2.3	Traitement alcalin.....	15
2.2.4	Traitement enzymatique.....	15
2.2.5	Conclusion.....	16
2.3	Généralité sur les Microorganismes.....	16
2.3.1	Classification des Champignons.....	17
2.3.1.a	Les basidiomycètes.....	18
2.4	Introduction sommaire sur l'Oxyde de Zinc.....	20
2.4.1	Propriétés cristallographiques.....	22
2.4.2	Propriétés électriques.....	22
2.4.3	Propriétés optiques.....	23
2.4.4	Applications du pigment de ZnO.....	25
2.4.4.1	Industrie du caoutchouc.....	27
2.4.4.2	L'industrie pharmaceutique et cosmétique.....	28
2.4.4.3	L'industrie textile.....	28
2.4.4.4	Les industries électroniques et électrotechniques.....	29
2.4.4.5	Applications diverses.....	30
2.5	Synthèse de la revue de littérature et originalité de la thèse.....	31
Chapitre 3 – Méthodologie.....		33
3.1	Élaboration des composites plastique-bois.....	33
3.1.1	Introduction.....	33
3.1.2	Préparation des biocomposites.....	33
3.1.2.1	Préparation des biocomposites non traités au ZnO.....	33

3.2 Impact des champignons sur les propriétés des biocomposites.....	36
3.2.1 Introduction.....	36
3.2.2 Exposition des échantillons aux champignons et caractérisation mécanique.....	37
3.2.2.1 Préparation des milieux de cultures.....	37
3.2.2.2 Exposition des échantillons aux milieux de culture.....	39
3.2.2.3 Analyse des échantillons exposés.....	39
3.2.2.3.a Tests de traction.....	39
3.2.2.3.b Tests d' impact Izod.....	40
3.3 Exposition des échantillons traités au ZnO aux champignons et tests mécaniques.....	41
3.3.1 Traitement des fibres avec le ZnO.....	41
3.3.1.1 Préparation de la solution de ZnO.....	41
3.3.1.2 Immersion et séchage des fibres.....	42
3.3.2 FTIR-ATR.....	44
3.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	45
3.3.4 Fabrication des échantillons à partir des fibres traitées.....	46
3.3.5 Exposition des échantillons fabriqués à partir des fibres traitées aux milieux de culture.....	46
3.3.6 Analyse des échantillons exposés et caractérisation mécaniques.....	46
3.3.6.1 Tests de traction.....	46
3.3.6.2 Tests Izod.....	46
3.3.7 Observations microscopiques des échantillons.....	46
Chapitre 4- Résultats, analyses et discussions.....	48
4.1 Résultats et observations de l'exposition des échantillons aux milieux de culture.....	48
4.1.1 Exposition a <i>G. trabeum</i> et <i>T. versicolor</i>	48
4.2 Essais mécaniques.....	49
4.2.1 Test de traction.....	49
4.2.2 Test Izod.....	51

4.3 Analyse et interprétation des tests mécaniques et l'impact des champignons.....	53
4.3.1 Tests de traction.....	53
4.3.2 Tests Izod.....	55
4.4 Résultats de l'observation microscopique.....	56
4.4.1 Observation des échantillons exposés à <i>G. trabeum</i>	56
4.4.2 Observation des échantillons exposés à <i>T. versicolor</i>	74
4.5 Résultats, observations et analyses de l'exposition des échantillons traités au ZnO aux champignons.....	93
4.5.1 Résultats du FTIR-ATR des fibres traitées.....	93
4.5.2 Résultats de l'analyse thermogravimétriques.....	97
4.5.3 Exposition des échantillons traités au ZnO à <i>G. trabeum</i> et <i>T. versicolor</i>	101
4.5.4 Tests mécaniques.....	103
4.5.4.1 Test de traction.....	103
4.5.4.2 Test Izod.....	107
4.5.5 Analyse et interprétation des tests mécaniques et l'impact des champignons.....	107
4.5.5.1 Tests de traction.....	107
4.5.5.2 Tests Izod.....	109
4.5.6 Résultats de l'observation microscopique.....	111
4.5.6.1 Observation des échantillons exposés à <i>G. trabeum</i>	111
4.5.6.2 Observation des échantillons exposés à <i>T. versicolor</i>	125
4.5.7 Synthèse.....	140
Chapitre 5- Conclusion et perspectives.....	141
Perspectives de recherches.....	144
Références Bibliographiques.....	145
Annexes.....	166
Annexe A.....	166

Annexe A1 Description et mécanisme d'action d'un champignon de pourriture blanche : <i>Trametes versicolor</i>	170
A1.1. La dégradation du bois par <i>Trametes versicolor</i>	170
A1.1.1 Le système de dégradation de la lignine.....	170
Annexe A.2 Description et mécanisme d'action d'un champignon de pourriture brune : <i>Gloephyllum trabeum</i>	173

Liste des figures

Diagramme résumant les types de renfort.....	9
Figure 2.1 Mycélium.....	19
Figure 2.2 Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	21
Figure 2.3 Structure würtzite de ZnO.....	22
Figure 2.4 Consommation mondiale d'oxyde de zinc.....	26
Figure 2.5 Représentation schématique de l'application de ZnO.....	26
Figure 3.1 Fabrication des granules : a) Rouleaux brabrender b) granulateur c) granules.....	34
Figure 3.2 Machine de 100 tonnes de, ZE 900 de ZHAFIR Plastics Machinery.....	35
Figure 3.3 Échantillons de traction a) et d'Izod b).....	35
Figure 3.4 Culture de <i>Trametes versicolor</i> à gauche et <i>Gloephyllum trabeum</i> à droite.....	38
Figure 3.5 Milieu de Potato dextrose sous la hotte microbiologique avant inoculation.....	38
Figure 3.6 Autoclave utilisé pour la stérilisation avant l'inoculation.....	38
Figure 3.7 Dispositif pour les essais de traction.....	40
Figure 3.8 Dispositif des essais de Charpy a) INSTRON CEAST 9050 b) TMI NO 43-01.....	41
Figure 3.9 Oxyde de zinc.....	41

Figure 3.10	Processus d'immersion des fibres.....	42
Figure 3.11	Aspect des fibres après absorption de la solution de ZnO- NaOH.....	43
Figure 3.12	Fibres traitées et séchées à gauche et fibres non traitées à droite.....	43
Figure 3.13	Échantillons servant aux essais de traction (20%) non traités au ZnO.....	44
Figure 3.14	Spectromètre Nicolet IS10 FT-IR.....	45
Figure 3.15	Microscopique électronique à Balayage.....	47
Figure 4.1	Échantillons après exposition à la pourriture blanche à gauche et la pourriture brune à droite.....	48
Figure 4.2	Comportement contrainte-déformation des composites HDPE/bouleau exposés aux champignons.....	49
Figure 4.3	Tests de traction : Comportement contrainte-déformation des composites HDPE/bouleau.....	50
Figure 4.4	Énergie d'impact Izod des composites HDPE/fibres de bouleau exposés aux champignons de la pourriture blanche et brune.....	52
Figure 4.5	Énergie d'impact Izod des composites HDPE/fibres de bouleau.....	53
Figure 4.6	a) Coupe transversale de l'échantillon agrandi 40x ; b) caractérisation des atomes de carbone et oxygène.....	57
Figure 4.7	Résultats de l'analyse EDX montrant les pics et le pourcentage des éléments majoritaires.....	58
Figure 4.8	Image à G 250x.....	58
Figure 4.9	Image à G 1000x : les structures observées sont les fibres végétales coupées.....	59
Figure 4.10	Image de l'échantillon (coupe tangentielle) observe à G 100x;	60
Figure 4.11	Analyse EDX de l'échantillon.....	60
Figure 4.12	Image à G 250 (coupe tangentielle).....	61

Figure 4.13 Image à G 1000x (coupe tangentielle)	62
Figure 4.14 Coupe transversale de l'échantillon à G-40x.....	63
Figure 4.15 Analyse EDX de l'échantillon.....	64
Figure 4.16 Coupe transversale observée à G- 250x.....	65
Figure 4.17 Coupe transversale observée à G- 1000x.....	66
Figure 4.18 image de la surface de l'échantillon (coupe tangentielle) à G- 100x.....	67
Figure 4.19 Coupe de la surface(tangentielle) de l'échantillon à G- 250x.....	68
Figure 4.20 Surface (coupe tangentielle) observée à G- 1000x.....	69
Figure 4.21 Images MEB prises sur échantillon composite à 30% de fibres de bois.....	70
Figure 4.22 Microscopie électronique à balayage de la surface radiale fendue de bois de sapin de Douglas décomposé par <i>P. placenta</i>	71
Figure 4.23 Image d'une Coupe transversale d'un échantillon exposé à <i>G. trabeum</i>	72
Figure 4.24 Image d'une coupe transversale d'un échantillon exposé.....	72
Figure 4.25 Image à G-40x d'une coupe transversale d'un échantillon de traction exposé a <i>T. versicolor</i> ,.....	75
Figure 4.26 Résultats de l'analyse EDX de l'échantillon.....	75
Figure 4.27 Image à G-250 x de la coupe transversale d'un échantillon exposé.....	76
Figure 4.28 Image à G-1000x de la coupe transversale d'un échantillon exposé.....	77
Figure 4.29 Image à G-100x d'une coupe tangentielle de l'échantillon exposé.....	78
Figure 4.30 Image à G-250x d'une coupe tangentielle d'un échantillon exposé.....	79
Figure 4.31 Spectromètre de l'analyse EDX.....	80
Figure 4.32 Image à G-1000x de la coupe tangentielle de l'échantillon exposé.....	81
Figure 4.33 Image à G-40x d'une coupe transversale d'un échantillon exposé a <i>T. versicolor</i>	82

Figure 4.34 Spectromètre de l'échantillon.....	83
Figure 4.35 Image G- 250 x d'une coupe transversale de l'échantillon.....	84
Figure 4.36 Image G- 1000 x d'une coupe transversale de l'échantillon.....	85
Figure 4.37 Image G-100 x de la coupe tangentielle d'un échantillon exposé.....	86
Figure 4.38 Spectres de l'échantillon.....	86
Figure 4.39 Image à G- 250x d'une coupe tangentielle d'un échantillon exposé.....	87
Figure 4.40 Image à G- 1000x de la coupe tangentielle de l'échantillon.....	88
Figure 4.41 Reinforcement effect of fungal hyphae of <i>T. versicolor</i> in WPC after 24 days of incubation.....	91
Figure 4.42 Résultats de l'analyse FTIR-ATR de la fibre traitée au NaOH.....	94
Figure 4.43 Résultats de l'analyse FTIR-ATR de la fibre traitée au NaOH et au ZnO.....	94
Figure 4.44 Résultats de l'analyse de la fibre traitée au NaOH et de la fibre traitée au NaOH et ZnO.....	95
Figure 4.45 FTIR spectrum of ZnO nanoparticles.....	95
Figure 4.46 Courbe TGA des échantillons de 20% traités au ZnO.....	98
Figure 4.47 Courbe TGA des échantillons de 30% traités au ZnO.....	99
Figure 4.48 Combiné des courbes de l'analyse ATG des échantillons de 20 et 30 %.....	100
Figure 4.49 Échantillons après exposition, les structures gonflées sont visibles.....	102
Figure 4.50 Échantillons avant et après l'exposition aux champignons.....	102
Figure 4.51 Comportement contrainte-déformation des composites HDPE/bouleau traités au ZnO exposés aux champignons.....	104
Figure 4.52 Tests de traction : Comportement contrainte-déformation des composites PEHD/bouleau.....	104
Figure 4.53 Énergie d'impact Izod des composites HDPE/fibres de bouleau traités au ZnO exposés aux champignons de la pourriture blanche et brune.....	106
Figure 4.54 Énergie d'impact Izod des composites HDPE/fibres de bouleau.....	107
Figure 4.55 Coupe transversale à G-40x.....	111
Figure 4.56 Spectres des éléments détectés par l'analyse EDX.....	112
Figure 4.57 Image à G-250x d'une coupe transversale de l'échantillon.....	113
Figure 4.58 Image à G-1000x de la coupe transversale de l'échantillon.....	114

Figure 4.59 Image à G-100x de la coupe tangentielle d'un échantillon.....	115
Figure 4.60 Spectres obtenus de l'analyse EDX de l'échantillon.....	115
Figure 4.61 Image à G-250x d'une coupe tangentielle.....	116
Figure 4.62 Image à G-1000x de la coupe tangentielle.....	117
Figure 4.63 Image à G-40x d'une coupe transversale d'un échantillon.....	118
Figure 4.64 Spectres de l'analyse EDX de l'échantillon.....	119
Figure 4.65 Image à G-250x d'une coupe transversale.....	120
Figure 4.66 Image à G-1000x d'une coupe transversale de l'échantillon.....	121
Figure 4.67 Image à G- 100x d'une coupe tangentielle d'un échantillon.....	122
Figure 4.68 Spectres de l'analyse EDX de l'échantillon.....	122
Figure 4.69 Image à G-250x de la coupe tangentielle de l'échantillon.....	123
Figure 4.70 Image à G-1000x de la coupe tangentielle de l'échantillon.....	124
Figure 4.71 Image à G-40x d'une coupe transversale d'un échantillon.....	125
Figure 4.72 Spectres obtenus par l'analyse EDX de l'échantillon.....	126
Figure 4.73 Image à G-250x de la coupe transversale de l'échantillon.....	127
Figure 4.74 Image à G-1000x de la coupe transversale de l'échantillon.....	128
Figure 4.75 Image à G-100x de la coupe tangentielle d'un échantillon.....	129
Figure 4.76 Spectres obtenus par l'analyse EDX de l'échantillon.....	129
Figure 4.77 Image à G-250x de la coupe tangentielle de l'échantillon.....	131
Figure 4.78 Image à G-500x de la coupe tangentielle de l'échantillon.....	132
Figure 4.79 Image à G-37x d'une coupe transversale d'un échantillon.....	134
Figure 4.80 Spectres obtenus par l'analyse EDX de l'échantillon.....	134
Figure 4.81 Image à G-250x de la coupe transversale de l'échantillon.....	135
Figure 4.82 Image à G-1000x de la coupe transversale de l'échantillon.....	136
Figure 4.83 Image à G-100x de la coupe tangentielle d'un échantillon.....	137
Figure 4.84 Spectres de l'analyse EDX de l'échantillon.....	137
Figure 4.85 Image à G-250x de la coupe tangentielle de l'échantillon.....	138
Figure 4.86 Image à G-1000x de la coupe tangentielle de l'échantillon.....	139

Figure A-1 Schéma de la biodégradation de la lignine incluant les réactions enzymatiques et d'activation de l'oxygène.....	172
Figure A-2 Réactions du système de Fenton utilisant l'hydroquinone <i>G. Trabeum</i>	173
Figure A-3. Structures des hydroquinones et des quinones.....	174

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Caractéristiques mécaniques des fibres.....	10
Tableau 2.2 Caractéristiques des résines thermodurcissables.....	11
Tableau 2.3 Classification générale des champignons.....	17
Tableau 2.4 Propriétés électriques de l'oxyde de zinc (ZnO).....	23
Tableau 2.5 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO).....	25
Tableau 4.1 Évaluation de la surface des échantillons couverte par la croissance des pourritures blanches et brunes.....	48
Tableau 4.2 Propriétés de traction des composites HDPE/fibres de bouleau et des fibres HDPE/bouleau exposées aux champignons.....	51
Tableau 4.3 Évaluation de la surface des échantillons traités au ZnO couverte par la croissance des pourritures blanches et brunes.....	101
Tableau 4.4 Propriétés de traction des composites HDPE/fibres de bouleau et HDPE/fibre de bouleau exposés aux champignons traités et non traités au ZnO.....	105

Liste des abréviations

CFN	Composite a fibre naturelle
EC	Enzyme commission
EDX	Energy dispersive x-ray
HDPE	Polyéthylène haute densité
HIPS	Polystyrène choc
MAPE	Maléate de polyéthylène
PAN	Polyacrylonitrile
PE	Polyéthylène
PE-G-MA	Polyethylene-graft-maleic anhydride
PP-G-MA	Polypropylene-graft-maleic anhydride
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorures de vinyle

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Généralités sur les engrenages en plastique et composite

1.1.1 Historiques des engrenages

Un engrenage est un système mécanique composé de deux roues dentées engrenées servant soit à la transmission du mouvement de rotation entre elles, soit à la propulsion d'un fluide (on parle alors de pompe à engrenages).[1]

Les engrenages sont déjà connus des mécaniciens grecs aux Ve et IVe siècles av. J-C., mais ils restent très peu utilisés à cette époque : on leur préfère les cordages et les poulies pour le levage des charges, ou la vis pour les fortes poussées (presseoirs). Au Moyen Âge, leur utilisation devient courante, à partir du Xe siècle, dans les moulins à eau ou à vent, pour le changement de direction (roues hydrauliques ou ailes verticales et meules horizontales), et la démultiplication du mouvement de la roue ou des ailes des moulins. Ces premiers engrenages réellement utilisables sont en bois, à axes parallèles et denture droite extérieure. Leurs dents sont constituées par des barreaux de bois fichés à force dans des alésages pratiqués sur le pourtour de larges tambours de bois. [1;2]

Actuellement, les engrenages en polymère s'imposent comme des solutions optimales pour remplacer les engrenages en acier dans différents domaines, étant donné leurs nombreux avantages mécaniques, physico-chimiques et pratiques :

- Utilisation sans lubrifiant.
- Fonctionnement silencieux.
- Temps de fabrication réduit.
- Poids réduit.
- Résistance à la corrosion [3]

Un des matériaux utilisés pour fabriquer des engrenages en polymère moulés ou taillés est le Polyamide 6,6. Il est employé dans de nombreux domaines :

- Automobile.
- Électroménager.

- Électrotechnique.

- Mécanique.[3]

1.1.2 Matériaux biocomposites

Dans le cadre du développement durable de nouveaux matériaux ont vu le jour, faisant objets d'études pour une introduction effective sur le marché international. En effet les matériaux biocomposites à base de plastiques et de renforts végétaux [4;5] ont connu ces dernières années une évolution étant donné toutes les caractéristiques intéressantes qu'ils présentent et la possibilité de substituer les plastiques (polyamides etc..). L'intérêt porté à ces composites repose sur plusieurs avantages par rapport aux matériaux à renforts minéraux : leur masse volumique est faible; ils ont des propriétés mécaniques intéressantes; ils sont peu coûteux et moins abrasifs. Leurs composants élevés en cellulose, à titre de renforts, les rendent facilement biodégradables et relativement recyclables. [4]

Les technologies de production sont principalement l'injection et la thermocompression. La résine pétrochimique est remplacée par une résine végétale ou animale ; et/ou les renforts synthétiques (fibres de verre, fibres de carbone etc.) dont le Polyéthylène dans cette étude, sont remplacés par des fibres naturelles (chanvre, lin, sisal, jute, etc.) et plus spécifiquement dans nos recherches par des fibres de bouleau. Les bouleaux poussent en général sur les terres pauvres et souvent siliceuses, jusqu'à 2 000 m d'altitude, ainsi que dans les régions arctiques. Les bouleaux sont des plantes pionnières qui constituent souvent la première formation arborée lors de la reconquête ou de la colonisation de landes par la forêt. Ils apprécient les sols plutôt acides et humides. Aujourd'hui, la demande des marchés pour des produits plus respectueux de l'environnement est en forte croissance. Le développement de matériaux composites à base de fibres naturelles présente de nombreux avantages du fait de leur biodégradabilité et de leur faible masse volumique. Les fibres végétales, utilisées comme renfort de matériaux composites, constituent par ailleurs une alternative intéressante aux fibres de verre en raison de leur faible coût [6-10].

L'avantage d'utiliser la cellulose, comme renfort bioorganique, est sa facilité d'interagir avec la matrice polymère en présence d'un agent compatible. [4;11] Parmi les études qui démontrent que les interactions entre la matrice thermoplastique et les fibres sont des facteurs déterminants pour

l'obtention des composites homogènes de type bois-plastique (avec de bonnes propriétés mécaniques). [4;12]

Pour améliorer la qualité du composite plastique-bois, on recourt, en général, à des modifications chimiques ou physiques de la surface de la fibre et /ou de la matrice. Parmi les méthodes les plus utilisées, il y a le recours à un troisième élément (agent de couplage) qui possède des propriétés intermédiaires entre les particules du bois et la matrice polymérique. L'utilisation des polyoléfines maléiques telle que Polyéthylène ou Polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PE-g-MA, PP-g-MA) comme agent couplant s'est révélé être un moyen approprié pour améliorer les propriétés mécaniques du composite polymère-bois. [4;13]

Les nouveaux composites qui incluent le PE comme matrice sont largement utilisés dans de nombreuses applications avec de meilleures propriétés mécaniques et physiques par rapport au polymère seul. Les composites de PE sont utilisés dans les emballages, le stockage électrique, l'énergie thermique, les applications automobiles, les applications biomédicales et spatiales [14;15-18]. S'il existe de nombreuses publications concernant les composites PP/fibres naturelles, celles concernant les composites PP/fibres de bouleau, PP/fibres de tremble. PE/fibres de bouleau et PE/fibres de tremble sont très peu nombreuses. [14;19-22]

Les fibres de bois ont été les premières fibres utilisées comme renfort dans des résines thermoplastiques ou thermodurcissables puisqu'elles présentent plusieurs avantages tels que de bonnes propriétés de résistance et de dureté. Cette nouvelle classe de composites bois-plastiques offrent des opportunités intéressantes pour combiner différentes propriétés physiques et mécaniques ainsi qu'un faible coût de production. Ces composites se caractérisent par rapport aux panneaux de bois par une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure résistance à l'humidité, à la pourriture et aux insectes, favorisées par l'incorporation du plastique [23-25].

Bien que, la concentration en particules du bois dans la matrice peut atteindre une concentration massique de 80%, il faut toutefois s'assurer de ne pas excéder une certaine limite pour une élaboration efficace du matériau. En fait, l'addition de particules de bois dans la matrice thermoplastique augmente la viscosité du mélange, rendant ainsi l'opération de mise en forme des biocomposites difficile. De plus, les particules du bois sont sensibles au cisaillement intense et peut-être sujet à la dégradation thermique en particulier pour des températures proches de 200°C [4;26].

L'absorption d'eau de la matière lignocellulosique est due aux groupes (-OH); Ces groupes hydroxyles absorbent les molécules d'eau, un mécanisme de liaison appelé pont hydrogène. Les groupes (-OH) qui se trouvent à la surface des cristallites, dans les régions amorphes de cellulose, sur les chaînes d'hémicelluloses ou entre la cellulose et les hémicelluloses peuvent se lier à l'eau par liaison hydrogène. Les molécules d'eau peuvent être absorbées sous forme d'une monocouche ou de multicouche selon la teneur en eau du bois. [27]

La constitution chimique du bois favorise l'absorption d'humidité; celle-ci est un facteur très important pour le développement de microorganismes, notamment les champignons. Les champignons sont des eucaryotes pluricellulaires ou unicellulaires.

Les champignons sont impliqués dans un large éventail d'activités ; certains champignons sont des décomposeurs, parasites ou agents pathogènes d'autres organismes, et d'autres sont des partenaires bénéfiques vivant en symbiose avec des animaux, des plantes ou des algues.[28]

Ce terme englobe à la fois les Fungi (ou mycètes), les oomycètes, les *chytridiomycètes* et les *mycétozoaires*. Leurs cellules, pourvues d'une paroi chitineuse ou cellulosique, sont immobiles et se nourrissent par l'absorption des molécules organiques directement dans le milieu. La cellule ou les cellules sont dépourvues de chlorophylles et/ou de plastes car ces organismes sont hétérotrophes vis-à-vis du carbone. Tous les véritables champignons appartiennent au groupe des eumycètes et se répartissent au sein des *basidiomycètes*. [29;30]

Les champignons basidiomycètes de pourriture blanche et brune vont dégrader le bois, chacun ayant un mécanisme d'action spécifique utilisant un complexe enzymatique qui attaque les structures lignocellulosiques, les décomposant en molécules plus simples qui vont intervenir dans la croissance du champignon et son développement. [31;32]

Les champignons font partie des rares organismes qui peuvent efficacement décomposer le bois et se divisent en deux types principaux : champignons de pourritures blanche et brune. Les champignons de la pourriture brune dégradent sélectivement la cellulose et l'hémicellulose du bois, laissant derrière eux la lignine plus récalcitrante. Le bois pourri est de couleur brune et a tendance à former des fissures cubiques en raison de la nature fragile de la lignine restante. Seulement ~ 10% des champignons de décomposition du bois provoquent la pourriture brune, et la plupart de ces champignons (80%) se produisent sur le bois de conifères. Les résidus de pourriture brune

constituent « l'humus » dans les sols des forêts tempérées et sont importants pour la formation de mycorhizes, rétention d'humidité et pour la séquestration du carbone. Les champignons de la pourriture blanche sont plus courants que les champignons de la pourriture brune ; ces champignons dégradent la cellulose, l'hémicellulose et la lignine à des taux approximativement égaux. Le bois pourri est de couleur pâle, léger et a une texture filandreuse.[28]

Les champignons de pourriture blanche sont les seuls organismes capables de dégrader complètement la lignine. La lignine est l'une des les polymères organiques les plus abondants, représentant 30% du carbone organique sur la planète - seule la cellulose est plus abondante. [28 ;33]

L'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreux domaines.il est utilisée pour ces diverses propriétés. Le ZnO et ses dérivés suppriment le développement et la croissance des champignons et des moisissures. L'oxyde de zinc est ajouté aux fongicides pour améliorer leur efficacité. Il réagit avec les silicates (par exemple, le silicate de sodium) pour produire des silicates de zinc, qui sont des matériaux résistants à l'eau et au feu utilisés comme liants dans les peintures etc. [34]

MRM Farahani et. Al [35]; P Marzbani et Al [36], X Ye et Al [37], CA Clausen et Al [38] ; L Reinprecht [39] ont utilisé et analyse l'action du ZnO comme protecteur et préservant sur le bois ou composite plastique-Bois exposé a des champignons comme *Trametes versicolor* et *Gloeophyllum trabeum*. Leurs études et résultats ont guidé nos travaux, mais quant à l'application du pigment les méthodes ont été différentes.

Les chercheurs précités de l'UQTR ont réussi successivement à l'aide de plusieurs thèses de doctorat, de maîtrise à synthétiser d'une façon efficace les composites à fibres de bois (essentiellement les fibres de bouleau), étudier leurs comportements mécaniques, thermomécaniques, rhéologiques et surtout tribologiques sans oublier les aspects comme l'endommagement et la recyclabilité. De plus, les travaux ont permis d'obtenir les pièces mécaniques comme des roues dentées en composites de fibres de bois avec des équipements limités de laboratoire; récemment Koffi et Al a réalisé une étude approfondie sur des méthodes de fabrication plus moderne et précises telles que l'utilisation de la presse a injection et l'impression 3D. [14]

1.2 Problématique

Malgré leurs nombreux avantages, les CFN présentent des inconvénients tel que la vulnérabilité aux microorganismes comme les champignons. La présence de fibre végétales dans les CFN font qu'ils soient susceptibles d'être attaqués par des pathogènes à cause de la présence de la lignine, la cellulose et ses dérivées. Il est donc nécessaire de les traiter, améliorant leur résistance aux microorganismes et garantissant leur longévité. Une attaque fongique affecterait les performances des composites renforcés par des fibres naturelles. Une teneur élevée en fibres est nécessaire pour obtenir une haute performance des composites; [14;39-44]. Entre autres pour pouvoir faire l'objet de commercialisation dans le futur, une amélioration esthétique, visuelle des composites aussi serait un atout a part ses propriétés mécaniques. Les propriétés de l'oxide de zinc en font un bon choix en plus du fait qu'il ait été employé dans d'autres travaux importants cites antérieurement. Ce pigment est majoritairement utilisé comme revêtement. Son utilisation serait optimale s'il pouvait être appliqué aussi intérieurement, au sein des matériaux composites ayant ainsi une distribution plus homogène. Puisque parmi les propriétés du ZnO, il y a le pouvoir antifongique, il protégerait les CFN de l'attaque fongique de champignons de pourriture brune et blanche.

1.3 Objectifs

- La caractérisation de l'exposition de composites renforcés aux fibres de bois de bouleau jaune à 20 % et 30% à *Trametes versicolor* et *Gloephyllum trabeum* et son impact sur des propriétés mécaniques.
- Étude de l'influence de l'application de ZnO aux composites et caractérisation de leur exposition à *Trametes versicolor* et *Gloephyllum trabeum* et impact sur des propriétés mécaniques : application aux engrenages

1.4. Contenu de la thèse

Pour atteindre les objectifs fixés dans cette thèse, un cadre théorique et recensement des écrits relatifs au sujet est présenté. L'objectif de cette revue de littérature dans sa première partie est de montrer comment les champignons fonctionnent, leurs mécanismes d'actions, leur classification.

On a aussi exploré les généralités sur les composites à base de plastique, les différentes techniques d'élaboration, les différents types de composites à base de plastique. Une introduction sommaire du ZnO a montré ses propriétés et son application dans divers domaines.

Il est après décrit la méthodologie qui a servi à réaliser les essais expérimentaux premièrement pour la synthèse des composites à fibre de bois, la préparation des milieux de culture, l'application du ZnO, l'exposition des échantillons, des essais mécaniques.

Chapitre 2- Revue de la littérature sur les composites à base de plastique

2.1 Introduction

2.1.1 Renforts minéraux Thermoplastiques

Les biocomposites sont des matériaux composites utilisant des renforts et des résines d'origine animale ou végétale. Lorsque le matériau composite est non endommagé, les renforts et la matrice sont parfaitement liés et il ne peut pas y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases. Les renforts se présentent sous forme de fibres continues ou discontinues.

Le rôle du renfort est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts. La matrice assure quant à elle la cohésion entre les renforts de manière à répartir les sollicitations mécaniques. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de renforcer les propriétés mécaniques de la structure. Nous étudions plus particulièrement les matériaux composites à renfort fibre longue continue utilisés dans l'industrie nautique, automobile, aéronautique et spatiale. Les pièces structurelles sont réalisées par empilement de nappes en optimisant les directions des renforts en fonction des charges qu'elles doivent subir. La nature de la résine ou du renfort est choisie en fonction de l'application finale visée. [45,46]

Les résines thermoplastiques ont des propriétés mécaniques faibles. Ces résines sont solides et nécessitent une transformation à très haute température. Les polychlorures de vinyle (PVC), les polyéthylènes, polypropylène, polystyrène, polycarbonate polyamide sont quelques exemples de ces résines thermoplastiques.

Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite et un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri-directionnel ou plus). La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur le diagramme suivant.[45]

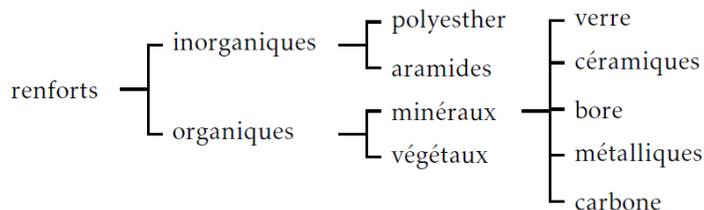


Diagramme résumant les types de renfort [45]

2.1.1.1 Fibres de verre

Les fibres de verre ont un excellent rapport performance-prix qui les placent de loin au premier rang des renforts utilisés actuellement dans la construction de structures composites.[45]

2.1.1.2 Fibres de carbone

Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et sont élaborées à partir d'un polymère de base, appelé précurseur. Actuellement, les fibres précurseurs utilisées sont des fibres acryliques élaborées à partir du polyacrylonitrile (PAN). La qualité des fibres de carbone finales dépend fortement des qualités du précurseur. Le principe d'élaboration est de faire subir aux fibres acryliques une décomposition thermique sans fusion des fibres aboutissant à une graphitisation. Le brai qui est un résidu de raffinerie issu du pétrole ou de la houille est également utilisé pour produire des fibres de carbone. Quelques exemples de fibres de carbone classiquement rencontrées : T₃₀₀, T₈₀₀, MR₄₀, TR₅₀, IM₆, IM₇, GY, M_{55J}. [45]

2.1.1.3 Fibres aramides

Les fibres aramides ont des propriétés mécaniques élevées en traction comme les carbonés mais leurs résistances à la compression est faible. La faible tenue mécanique en compression est généralement attribuée à une mauvaise adhérence des fibres à la matrice dans le matériau composite. Pour y remédier, des enzymages des fibres peuvent être utilisés. L'utilisation de composites à fibres hybrides permet également de remédier aux faiblesses des composites à fibres aramides. Des renforts hybrides de type verre-kevlar ou carbone-kevlar sont largement utilisés dans le domaine des loisirs (ski, raquette de tennis). Quelques exemples de fibres aramides : KEVLAR (Dupont de Nemours, USA), TWARON (Akzo, Allemagne-Hollande), TECHNORA (Teijin, Japon).

2.1.1.4 Fibres céramiques

Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Ces fibres sont rencontrées dans des applications où la température est très élevée entre 500°C et 2 000°C. Ces matériaux sont utilisés notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avions. Quelques exemples de fibres céramiques :

- Fibres de Carbure de Silicium
- Fibres de Bore
- Fibres de Bore carbure de silicium

2.1.1.5 Caractéristiques mécaniques des fibres

Il existe différents types de fibres. Elles peuvent être scindées en deux groupes, les fibres à haut module et les fibres à haute résistance. Les fibres à haut module ont une résistance faible et celles à forte résistance ont un module faible.

Tableau 2.1 Caractéristiques mécaniques des fibres [45]

renforts	ρ (Kg/m ³)	σ_f^R (MPa)	σ_c^R (MPa)	E (GPa)
AS4	1 800		3 599	235
T300	1700	1,2	3 654	231
IM6		0,88	1 460	
IM8	1 800		5 171	310
kevlar 49	1 440	2,5	3 620	124
verre E	2 580	3,5	3 450	69

2.1.2 Renforts minéraux-thermodurcissables

Les Polymères thermodurcissables : Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition, vitreuse marquée, ni fusion.

Les polymères de synthèse sont la base des matières plastiques utilisées pour la fabrication de nombreux objets courants. Ces matières plastiques contiennent de multiples additifs susceptibles de modifier très sensiblement leurs propriétés mécaniques, optiques, thermiques ou électriques par rapport à celles du polymère de base :

- Charges inertes (poudre minérale, de silice ou de talc...) destinées à diminuer le coût et augmenter la rigidité;
- Plastifiants, pour diminuer la viscosité et faciliter l'injection des thermoplastiques;
- Pigments; [46]

Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées. Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Elles sont en solution sous forme de polymère non réticulé en suspension dans des solvants. Les résines polyesters insaturées, les résines de condensation (phénoliques, amyloplastés, furaniques) et les résines époxy sont des résines thermodurcissables.

Les matériaux les plus performants ont des caractéristiques mécaniques élevées et une masse volumique faible. Ces caractéristiques sont présentées sur le tableau 2.2 [45]

Tableau 2.2 Caractéristiques des résines thermodurcissables [45]

résines	T_f (°C)	ρ (Kg/m ³)	ϵ_t^R (%)	σ_t^R (MPa)	σ_c^R (MPa)	E (GPa)
polyesters	60 à 100	1 140	2 à 5	50 à 85	90 à 200	2,8 à 3,6
phénoliques	120	1 200	2,5	40	250	3 à 5
epoxydes	290	1 100 à 1 500	2 à 5	60 à 80	250	3 à 5

2.1.3 Fibres végétales- Thermodurcissables

Les deux types de résines les plus utilisées sont les thermodurcissables et thermoplastiques. Les premières sont des polymères, qui, une fois catalysées et accélérées, se transforment en matrices infusibles et insolubles rendant toute recyclabilité difficile. Les matrices thermodurcissables possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles des matrices thermoplastiques, notamment celles de la famille des époxy qui dominent parmi les thermodurcissables. Une matrice époxy résulte d'une réaction de polycondensation à chaud entre les monomères et un durcisseur pour former les ponts chimiques (réticulation) nécessaires à la formation d'un réseau

tridimensionnel, non cristallin et infusible. A haute densité de réticulation, les matrices époxy ont un comportement viscoélastique fragile. [47;48]

Plusieurs types de fibres végétales peuvent être utilisés pour la production de matériaux composites. Elles peuvent provenir de poils séminaux de graines (coton, kapok), de tiges de certaines plantes (lin, chanvre, jute, ...), de feuilles (sisal, abaca), de troncs (chanvre de Manille) ou bien d'enveloppes de fruits (noix de coco). Ces fibres sont déjà couramment utilisées dans l'industrie du textile [47;49] et le bâtiment (isolation).

2.1.4 Fibres végétales-Thermoplastiques

La source traditionnelle de fibres cellulosiques a été le bois et, pour de nombreux pays, cela continuera d'être le cas [50 ;51]. D'autres sources importantes sont le coton, le lin, le jute, le sisal, le curauá, le chanvre et les sous-produits de la culture du maïs, du blé, du riz, de la canne à sucre, de l'ananas, de la banane et de la noix de coco. Les fibres lignocellulosiques sont caractérisées par leurs structures cellulaires composées de cellules contenant des régions cristallines (hautement ordonnées) et amorphes (désordonnées) interconnectées par des fragments de lignine et d'hémicellulose [52 ;53]. Ces régions ne possèdent pas de frontières bien définies et présentent une transition d'un arrangement ordonné des chaînes de cellulose à amorphe [51 ;53].

Les fibres comme renfort présentent certaines caractéristiques qui vont interférer dans les propriétés finales des composites. Les fibres végétales, en raison de leur caractère hydrophile, absorbent de grandes quantités d'eau et sont incompatibles avec la plupart des thermoplastiques hydrophobes, tels que le polypropylène et le polyéthylène, endommageant l'interfaçage du composite. [51 ;54 ;55 ;56]

En général, pour les composites renforcés de fibres naturelles, les traitements de surface sont utilisés afin d'éliminer les constituants amorphes tels que l'hémicellulose et la lignine, dans le but d'obtenir un maximum de cellulose avec des niveaux de cristallinité plus élevés. Des propriétés mécaniques et une résistance à la dégradation thermique plus élevées peuvent être associées à une teneur en cellulose plus élevée au niveau de la fibre. [51 ;54]

Le développement de composites à matrice thermoplastique renforcés de fibres naturelles s'est développé ces dernières années en raison d'aspects environnementaux favorables et principalement en raison de ses propriétés mécaniques plus élevées par rapport à la matrice non renforcée. [57]

Selon la littérature, les polymères thermoplastiques les plus couramment utilisés comme matrice pour les composites naturels sont les thermoplastiques conventionnels dits de commodité, tels que le polyéthylène (PE), le polyéthylène haute densité (HDPE), le polypropylène (PP) et le polychlorure de vinyle (PVC). D'autres polymères moins fréquemment utilisés sont le polystyrène (PS) et le polystyrène choc (HIPS). [51 ;58 ;4]

2.2 Techniques d'élaboration des composites plastique-bois

La fabrication des matériaux composites Bois-plastiques est quelque peu délicate étant donné l'incompatibilité entre la matrice polymérique et le renfort de nature lignocellulosique. Ces derniers possèdent des propriétés chimiques différentes : les fibres végétales sont hydrophiles qui vont permettre une importante absorption d'eau tandis que les polymères sont hydrophobes les rendant moins réactives à l'eau. Telle différence entre les deux composantes conduirait à l'obtention d'un produit aux propriétés mécaniques insatisfaisantes. Pour pallier ce problème et en même temps augmenter l'affinité chimique entre les deux phases on recourt à des modifications chimiques ou physiques de la surface de la fibre ou de la matrice polymérique. Il est aussi possible d'utiliser un agent de couplage qui va jouer un rôle de pont entre la fonction hydroxyle de la fibre et la liaison hydrogène du polymère [47 ;60]. Il existe d'autres méthodes pour modifier les propriétés des deux phases dans le but d'améliorer leur réactivité.

2.2.1 Méthodes physiques

Les méthodes de traitement physique consistent à modifier la structure et les propriétés physiques de surface des fibres naturelles et du polymère afin de favoriser une bonne adhésion à l'interface fibres-chaines polymère. En fait, ce changement à la surface des fibres se manifeste souvent par un changement d'énergie de surface des fibres cellulosiques (augmentation de l'énergie de surface) de manière à accroître le degré de lien entre les deux éléments (fibres et polymère). L'adhésion dans ce cas est loin d'être chimique, mais plutôt mécanique. Les chaînes macromoléculaires du polymère et les fibres cellulosiques se croisent les unes contre les autres. Parmi les techniques physiques les plus utilisées pour modifier les propriétés des fibres naturelles ou de la matrice polymérique, on cite le traitement Corona et le traitement Plasma. Ces techniques consistent à modifier l'énergie de surface à l'aide d'un rayonnement radiatif dans un milieu à gaz soit à faible pression ou à haute pression. Plusieurs chercheurs (Martin et al., 2000; Ragoubi et al., 2010; Faruk et al, 2012) ont démontré que le polypropylène renforcé de fibres de chanvre traitées avec la

méthode Corona permet d'améliorer considérablement la résistance mécanique du composite. En fait, l'observation microscopique des échantillons soumis à des tests de traction montre des fibres de chanvre fracturées (sans avoir glissé dans la matrice). Cela mène les auteurs à confirmer que les fibres adhèrent fortement aux chaînes moléculaires du polymère. [4]

Le traitement au plasma est un autre procédé qui ressemble beaucoup au traitement Corona. Les paramètres du procédé plasma (puissance du plasma, gaz, température du gaz, etc.) sont ajustés afin d'induire les changements énergétiques désirés sur la surface du matériau. Diverses modifications de surface peuvent être réalisées en fonction du type et de la nature du gaz utilisé. Le procédé permet de produire des radicaux libres réactifs et des groupes fonctionnels à la surface des fibres ou de la matrice, ce qui entraîne un changement d'état d'énergie à la surface, de manière à favoriser l'adhésion entre les deux phases (chevauchement et enchevêtrement entre les fibres et les chaînes macromoléculaires du polymère).[4]

Les travaux de Martin (Martin *et al.*, 2000) sont fondés sur des échantillons à base de HDPE renforcés de fibres de sisal. Les fibres ont été traitées avec la méthode plasma. L'expérience a montré que les propriétés mécaniques des composites obtenus sont considérablement améliorées. Dans le but d'identifier les paramètres optimaux du procédé, les travaux de Seki (Seki *et al.*, 2009) portent sur les propriétés mécaniques de biocomposites à base de HDPE renforcé de fibres de jute traitées, lorsque l'on fait varier la puissance du procédé plasma entre 30 et 60 Watt. Il est apparu que la résistance mécanique au cisaillement interlaminaire du composite (fibre de jute /HDPE) a augmenté d'environ 32% et de 47% par rapport aux composites non traités. Les auteurs ont conclu que l'exposition des fibres à un plasma d'oxygène de puissance 60 Watts pendant 15 minutes s'est avérée efficace, car elle a permis une meilleure résistance mécanique des composites attribuée principalement à une bonne adhérence à l'interface entre les fibres de jute et le HDPE. [4]

2.2.2 Méthodes chimiques

Dans ce cas, les liaisons sont de nature chimique, contrairement au traitement physique, où les liaisons sont de nature mécanique (chevauchement et enchevêtrement). En fait, les fibres de cellulose, hydrophiles, possèdent des fonctions hydroxyles polarisées, tandis que les polymères sont hydrophobes, et non polaires. Dans de nombreux cas, il est possible d'introduire un troisième matériau ayant des propriétés intermédiaires, et ce, afin d'améliorer la compatibilité des deux matériaux. Il existe plusieurs mécanismes de couplage des matériaux (copolymérisation par

greffage, traitement avec des composés contenant des groupes méthanol, traitement avec des isocyanates, organosilanes, etc.) Des revues exhaustives des agents de couplage utilisés dans la fabrication des composites bois plastiques ont été réalisées (Grüneberg, 2009; Hristov *et al.*, 2007; Kaddami *et al.*, 2006). [4]

2.2.3 Traitement alcalin

Le traitement alcalin consiste à éliminer la lignine et les substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire des fibres. Cela entraîne une rupture des liaisons hydrogène dans la structure du réseau des fibres, ce qui augmente la tension et la rugosité de leurs surfaces. Bisanda, 2000 a montré l'effet du traitement alcalin sur les fibres de sisal utilisées pour renforcer une matrice d'époxy. Les fibres imprégnées dans une solution 0,5 N d'hydroxyde de sodium ont permis de produire un composite (sisal-époxy) qui a une densité volumique élevée avec un taux de porosité très faible. Il a été également découvert que les composites obtenus ont une meilleure résistance mécanique en compression et une grande résistance à l'absorption de l'eau. [4]

2.2.4 Traitement enzymatique

Cette technologie est de plus en plus utilisée pour le traitement des fibres naturelles. Son aspect positif sur l'environnement la rend souvent privilégiée. Les réactions catalytiques de ce procédé sont très spécifiques et comportent des performances bien ciblées. Ces catalyseurs naturels fabriqués par des micro-organismes sont capables d'accélérer les réactions chimiques à de très faibles concentrations et à des températures proches de la température ambiante. Amylase, cellulase, protéase, catalase sont des classes d'enzymes qui sont souvent utilisés dans la biodégradation de la cellulose. Les travaux de Bledzki (Bledzki et al 2010) portent sur des composites à base de polypropylène renforcé de fibres d'abaca traités avec des substances enzymatiques. Les auteurs ont constaté que le traitement enzymatique permet d'éliminer tous les liants qui sont généralement observés à la surface de fibres non traitées comme les cires, la lignine, etc. Il a été également mentionné qu'une fibrillation et un endommagement des fibres traitées ont été observés. [4]

2.2.5 Conclusion

Les composites à fibres naturelles ont été considérablement développés au cours des dernières années en raison de leur faible coût de production, de leur faible densité et de leurs propriétés mécaniques intéressantes. L'utilisation d'agent de couplage a apporté une grande amélioration à l'interface polymère -fibre baissant ainsi la barrière de leur incompatibilité chimique. La plupart des travaux de recherche dans la littérature favorise un traitement chimique plutôt que physique afin de modifier les propriétés de surfaces des fibres, et ce, en raison de la simplicité et de l'efficacité de ce procédé; entre autres les traitements chimiques avec l'agent maléique et l'agent de silane sont les plus choisis parmi les méthodes chimiques. [4]

2.3 Généralité sur les microorganismes

Un micro-organisme est défini comme un être vivant si petit qu'il doit être observé au microscope. Certains micro-organismes comme les virus sont si petits qu'ils ne peuvent être vus qu'avec des microscopes électroniques spéciaux. Il existe cinq catégories différentes de micro-organismes : les bactéries, les algues, les protozoaires, les champignons et les virus. Les micro-organismes couvrent presque tous les règnes de la vie. Les bactéries et certaines algues sont dans le règne des Monères (parfois divisés en royaumes séparés d'Eubactéries et d'Archéobactéries), les algues et les protozoaires sont dans le règne des Protistes et les champignons forment leur propre règne.

Les champignons sont un type de décomposeur qui se reproduisent à travers de minuscules cellules ressemblant à des graines appelées spores. Alors que certains champignons comme les champignons et les moisissures sont gros, d'autres types de champignons sont unicellulaires. [61]

Un champignon est un eucaryote qui digère les aliments à l'extérieur et absorbe directement les nutriments à travers ses parois cellulaires. La plupart des champignons se reproduisent par des spores et ont un corps (thalle) composé de cellules tubulaires microscopiques appelées hyphes. Les champignons sont hétérotrophes et, comme animaux, tirent leur carbone et leur énergie d'autres organismes. Certains champignons obtiennent leur les nutriments provenant d'un hôte vivant (plante ou animal) et sont appelés biotrophes ; d'autres obtiennent leurs nutriments provenant de plantes ou d'animaux morts et sont appelés saprotrophes (saprophytes, saprobes). Certains champignons infectent un hôte vivant, mais tuent les cellules hôtes afin d'obtenir leurs nutriments ; ceux-ci sont appelés nécrotrophes. [61]

2.3.1 Classification des Champignons

La classe des champignons comprend des Cryptogames cellulaires privés de Chlorophylle et dans lesquels la reproduction a lieu au moyen d'organes spéciaux qui sont les spores.

On les divise habituellement en deux sous-classes, établies sur la présence ou l'absence d'une membrane cellulosique autour du protoplasma.

Les champignons à protoplasma nu ou Plasmodiophora ne comprennent qu'un seul ordre, celui des myxomycètes.

Les chitomycètes ou champignons à protoplasma renfermé dans des cellules, sont divisés en quatre ordres établis d'après l'origine ou la localisation des spores. [63 ;64]

La disposition se résume dans le tableau 2.3 [63]

Tableau 2.3 Classification générale des champignons [20]

Classe	Champignons				
Sous-Classes	Plasmodiophora	Chitomycètes			
Ordres	Myxomycètes (Mycéliums muqueux)	Hypodermés (Champignons Entophytes)	Basidiomycètes (Champignons à spore sur des Basides)	Ascomycètes (Champignons à spore dans des Asques)	Phycomycètes (Champignons Algues)

Hibbet et Al 2007, a dans ses travaux présenté une classification plus profonde et détaillée du règne des champignons.[64]

Dans nos travaux les souches de champignons utilisés sont *Trametes versicolor* et *Gloeophyllum trabeum* tous deux étant des basidiomycètes.

Pour la plupart des basidiomycètes de l'écosystème terrestre la forme prédominante est le mycélium, comprenant et interconnectant des séries de tubes apicaux qui s'étendent (hyphes). Les

Hyphes fournissent une grande surface : le volume idéal pour sécréter les enzymes responsables de la digestion extracellulaire des ressources et l'absorption des petites molécules. Les nutriments minéraux, le carbone et les sources d'énergie sont présument absorbés en grande partie au du bout des hyphes. L'acquisition de nutriments et autres aspects physiologiques sont affectés par le milieu et les mycéliums démontrent une plasticité morphologique et physiologique impressionnante. En plus, vu que l'activité mycéliale en une région peut être supportée par un apport d'eau et de nutriments venant d'ailleurs, la croissance peut parfois se produire dans des environnements inhospitaliers et des conditions adverses. L'interconnectivité des mycéliums est d'une importance cruciale pour l'organisation et le rôle écologique des champignons (Rayner et al, 1995). [65]

2.3.1.a Les basidiomycètes

Les champignons sont des organismes complexes qui font l'objet de nombreuses études pour la compréhension de leur croissance, leur reproduction, leur métabolisme etc. Ils sont particuliers considérant leur morphologie et leur structure. Ils diffèrent notamment du règne animal et végétal. Selon des auteurs comme Béguinot, Jean et Al 2015 [66], ils peuvent être considérés comme des simples microorganismes, mais possédant en même temps un caractère colonial; ils seraient presque autonomes à cause de leurs hyphes. Il est à préciser que dans notre étude les champignons priorités sont des basidiomycètes. Béguinot, Jean et Al 2015 déclare aussi que la fonctionnalité principale des champignons serait la colonisation : « *d'aller toujours plus loin dans l'art de la pénétration fine* ». Béguinot, Jean et Al 2015 s'inspirant de Béguinot, Jean et Al 2011[67] et d'autres auteurs comme Hagimoto, H., and M. Konishi 1960 [68], Kües U. 2000 [69], Manachère G. 1978 [70], Moore D. 2005 [71], Plunkett B.E. 1961 [72] et Webster J. & Weber R. 2007 [73] dit que la seule partie fongique tridimensionnelle et paraissant est le carpophore qui n'est pas composé d'unités solidaires entre elles comme chez les plantes et les animaux , mais par un réseau d'hyphes entrelacées même si elles peuvent être collées par endroit.

En se basant sur les travaux de Bouderaoune, Samir 2013 [77] qui a aussi cité d'autres auteurs comme Boiron, P. 1996 [75], Chabasse, D et Al 2002 [76] on pourrait dire que les hyphes forment un réseau assez important qui est le mycélium. Dans les écrits de Bouderaoune, Samir 2013 [74] qui s'est inspiré de Davet 1996 [77] la rigidité des hyphes serait assurée par la présence de fibrille de chitine ou de cellulose présentes dans la paroi. Sur les images de la figure 2.1(tirées des Photos

disponibles sur le web par Old beam et Royalty-free) on observe le mycélium colonisant un substrat apparemment solide.



Figure 2.1 Mycélium

Boiron 1996 [75] décrit les *Basidiomycotina* (basidiomycètes) comme les champignons les plus évolués, ceux-ci comprennent de nombreuses espèces ayant des corps fructifères appelés aussi carpophores. Chabasse, D et Al 2002 [76] décrit dans ses travaux qu'ils seraient caractérisés par la production de spores sexuées (basidiospores) formées par bourgeonnement à l'apex des cellules allongées, les basides; ils ont une talle cloisonnée avec des "boucles" au niveau des cloisons.

Les conditions de croissance, des champignons filamenteux varient selon les espèces. Plusieurs facteurs comme ceux de croissance physiologique les facteurs physicochimiques sont très importants pour leur développement. En ce qui nous concerne, *Trametes versicolor* et *Gloeophyllum trabeum* présentent des mécanismes d'actions propres à eux et différents généralement assez complexe; ils utilisent des complexes enzymatiques impressionnants leur permettant de dégrader leurs substrats même dans des conditions assez rudes comme l'avait mentionné Tortora et *al.*, 2003 [78].

Le texte comprenant la figure A.1 (Martinez et al. 2010), la figure A.2 (Jensen Jr et Al 2001) abordant ces facteurs et les mécanismes d'action des deux souches de champignon se trouvent assez détaillés dans les annexes de cette thèse. Il est primordial et impératif de préciser que nous nous sommes basés sur les travaux antérieurs réalisés par les auteurs comme : Bouderaoune, Samir 2013 [77]; Roquebert, M. F. 2002 [80]; Halwyn, M.A et al 2001; Chabasse, D et al 1999 [81]; Davet, P. 1996 [82]; Nicklin, J et Al 2000 [83]; Punt, P. J et Al 2002 [84]; Uchikoba, T et al 2001 [85]; Bourgeois, C. M et Al 1999 [86]; Botton, B et Al 1999 [87]; Julien R. 2002 [88]; Urbanek,

H et al 1984 [89]; Delgado-Jarana, J et al 2002 [90]; Baker, S et al 2001 [91]; Carlile, M J et al 2001 [92]; Ruest K. 2002 [93]; Galinski, E. A. 1993 [94]; Chekdhidh, Tafat Ait 2014 [95]; Triboulot P et al 2012 [96]; Riley R et al 2014 [97]; Eriksson KEL et al 1990 [98]; Welte S et al 2012 [99]; Frankland JC 1995 [100]; Blanchette RA 1995 [101] ; Cullen D et al 2004 [102]; Arantes V et al 2007 [103]; Arantes V et al 2012 [104] ; Hofrichter M 2002 [105]; Wong DW 2009 [106]; Martinez AT et al 2010 [107]; Jensen Jr et al 2001 [108]; Eriksson K.-E et al 1990 [109]; Blanchette R.A et al 1997 [110]; Flournoy, D. S et al 1991 [111]; Srebotnik E et al 1988 [112]; Jin L et al 1990 [113] ; Kerem Z et al 1998 [114] ; Kirk T et al 1975 [115]; Kirk T et al 1991 [116] ; Koenigs JW 1974 [117]; Schlosser D et al 2000 [118] ; Wetzstein HG et al 1997 [119]; Wetzstein HG et al 1999 [120]; Hyde SM et al 1997 [121]; Goodell B et al 1997 [122]; Halliwell B et al 1999 [123]; Paszczyński A et al 1999[124] ; Espejo E et al 1991 [125] ; Park JS et al 1997 [126]; Smith R. M. et al 1998 [127].

2.4 Introduction sommaire sur l'oxyde de zinc

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. [129]

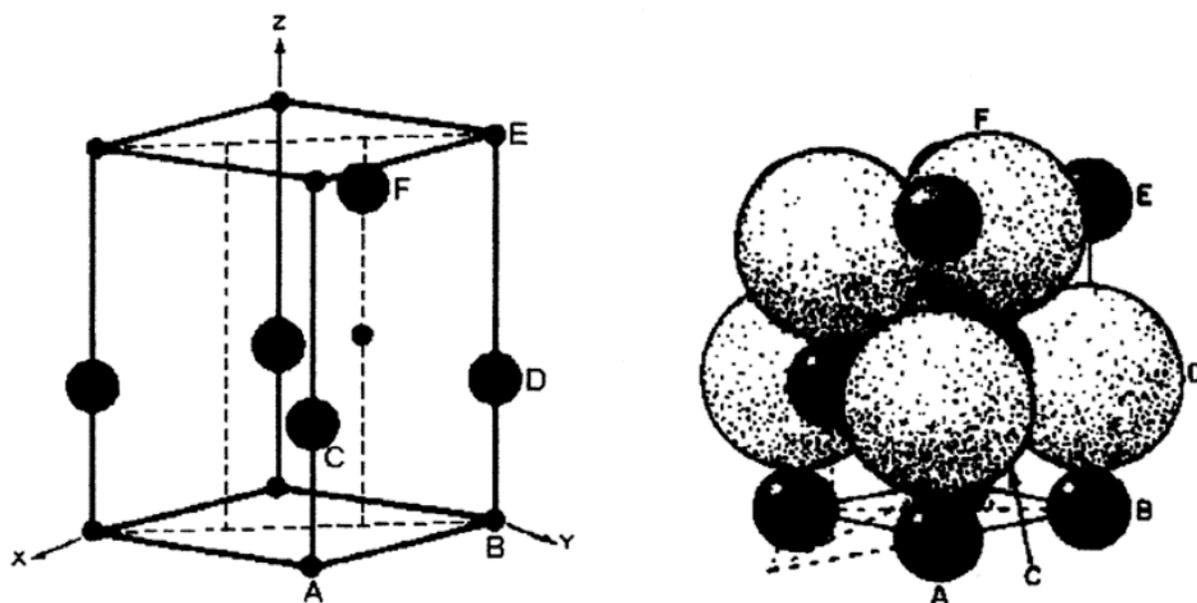


Figure 2.2 Structure cristalline de l'oxyde de zinc [130]

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [130]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non-linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [129,131]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non-toxicité et un faible coût d'utilisation. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité.

2.4.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI, qui cristallise dans une structure hexagonale de type wurtzite (figure 2.3) [132;133] appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$ [131;134].

ZnO est fortement ionique, un cation de zinc (Zn) est lié à quatre anions d'oxygène (O) dans une configuration tétraédrique. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 . La stabilité de la structure wurtzite dépend du rayon ionique de l'anion et de celui de cation. Elle est obtenue quand les anions sont tangents à la fois entre eux et à l'ion central (cation). Si le rayon de l'anion augmente au-delà de cette limite ou le rayon de cation est très petit, les anions se repoussent et ne sont plus en contact avec le cation central, l'énergie potentielle augmente et le système devient instable. [132]

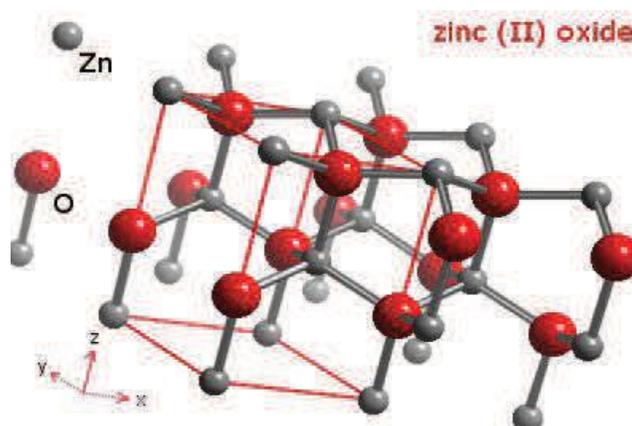


Figure 2.3 Structure wurtzite de ZnO [<http://www.webelements.com>]. [132;133]

2.4.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. Le tableau 2.4 [132] présente les différentes propriétés électriques des couches minces de ZnO réalisées par différentes méthodes de dépôt. Douyard A. a remarqué que les propriétés électriques de ZnO dépendent de la méthode de dépôt et des conditions de préparations (précurseur, type du substrat, température de dépôt, environnement...). [133]

Tableau 2.4 Propriétés électriques de l'oxyde de zinc (ZnO), (+) : Après un traitement thermique (le recuit). [132]

Méthodes de dépôt	T_D ($^{\circ}C$)	Type	ρ ($\Omega.cm$)	η_V (cm^{-3})	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	refs
Spray	450	n	6.00×10^{-4}	-	-	[136]
	350	n	2.70×10^3	6.8×10^{15}	0.34	[137]
	500+	n	1.62×10^{-1}	-	-	[138]
	450	n	2.40×10^{-2}	-	-	[139]
	420	n	1.35×10^{-2}	-	-	[140]
sputtering	-	n	3.00×10^3	2.56×10^{17}	-	[141]
	150	n	1.00×10^3	-	3	[142]
	700+	p	4.72×10^{-3}	-	-	[143]
CVD	320	n	1.25×10^{-1}	6.4×10^{18}	7.86	[144]
	500	n	3.07×10^{-3}	7.41×10^{20}	1.74	[145]
	140+	n	7.31×10^{-4}	-	-	[146]
Sol-gel	500+	n	8.4×10^4	-	-	[147]
PLD	400	p	3	1.6×10^{17}	12.3	[148]
Reactive.e.- beam- evaporation	300	n	5.8×10^{-2}	-	-	[149]

2.4.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dépendent des conditions de préparations et de la méthode de dépôt utilisée. La polarité des plans le long de la direction, l'épaisseur de la couche et le type de substrat utilise sont aussi des paramètres influençant les propriétés optiques de ZnO.[132]

Le tableau 2.5 [132] présente les propriétés optiques des couches minces de ZnO obtenues par différentes techniques de dépôt. Le seuil d'absorption de ZnO se situe dans le proche-ultraviolet

aux environs de 380 nm ($E_g=3.37 \text{ eV}$). L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 selon les conditions de préparation. [89;150]

Tableau 2.5 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO), (+) : Après un traitement thermique (le recuit). [89]

Méthodes de dépôt	Température de dépôt (°C)	L'épaisseur d (mm)	Transmission (%)	Eg (eV)	Ref
Spray	500+	-	80	3.27	[138]
	200	-	80	3.34	[151]
	350	335	85	3.31	[152]
	350	-	85	3.32	[137]
	420	210	>98	3.31	[140]
Sputtering	200	-	80	3.1	[151]
	-	120	>80	3.25	[141]
	200	-	93	3.33	[153]
CVD	320	460	85	3.28	[144]
	140 ⁺	-	93	3.44	[147]
	500	-	100	3.44	[145]
Sol-gel	400+	-	87	3.24	[154]
	500+	-	92	3.26	[104]
PLD	400	-	99.8	3.17	[148]
Reactive.e.- Beam- evaporation	300	-	88	3.33	[149]
electrodeposition	60	340	75	3.26	[155]
	250+	-	90	3.37	[155]

2.4.4 Applications du pigment de ZnO

En raison de ses diverses propriétés, à la fois chimiques et physiques, l'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreux domaines. Il joue un rôle important dans une très large gamme d'applications, allant des pneus à la céramique, des produits pharmaceutiques à l'agriculture, et des

peintures aux produits chimiques. La figure 2.4 [34] montre la consommation mondiale d'oxyde de zinc par région.[34]

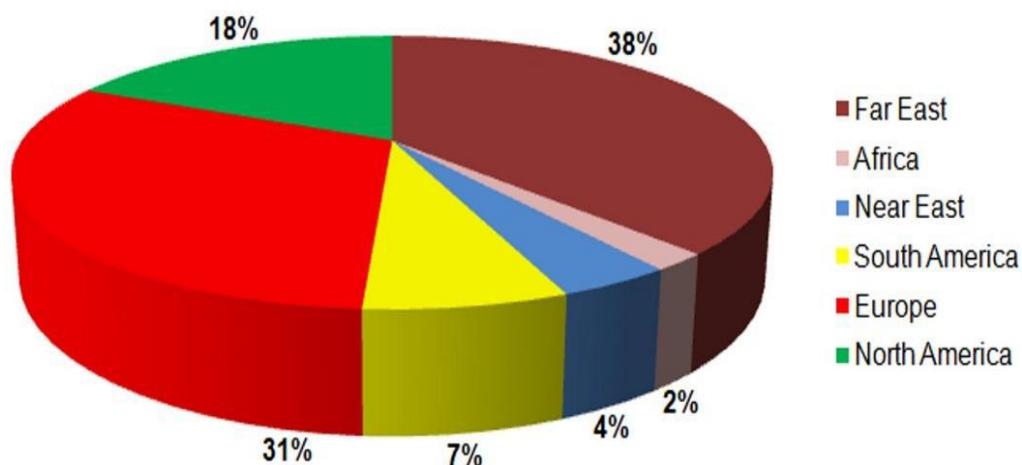


Figure 2.4 Consommation mondiale d'oxyde de zinc. [34]

Sur la figure 2.5, Kołodziejczak et al présentent les voies d'application résumées du ZnO.

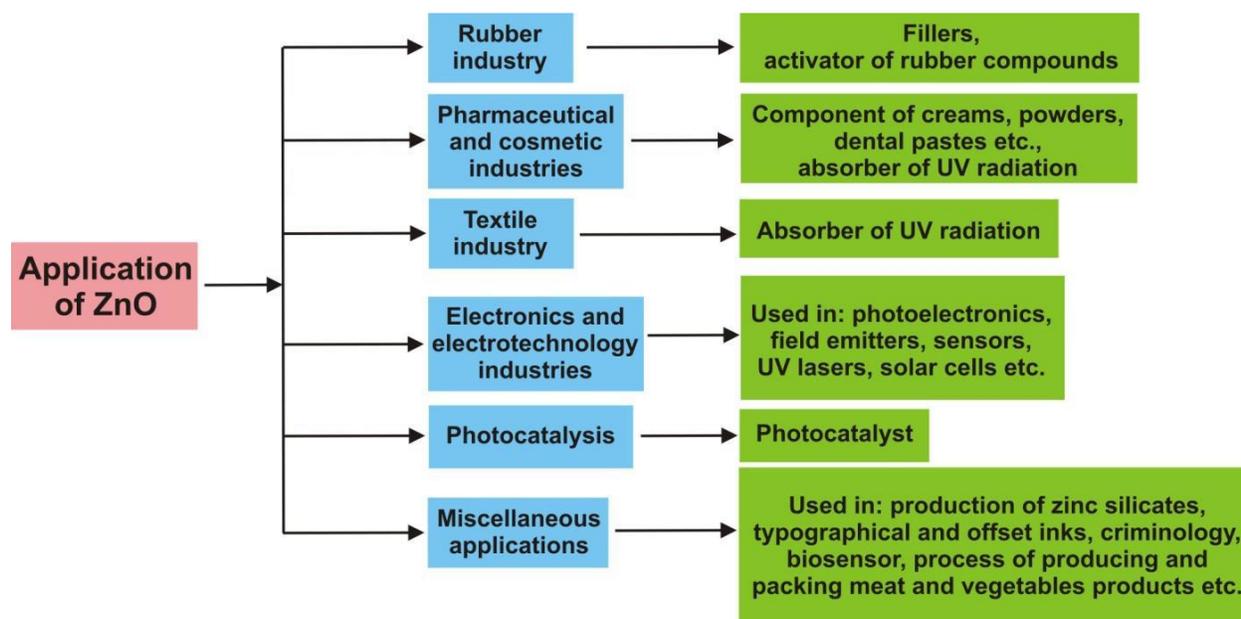


Figure 2.5 Représentation schématique de l'application de ZnO [34]

2.4.4.1 Industrie du caoutchouc

La production mondiale d'oxyde de zinc s'élève à environ 105 tonnes par an, et une grande partie est consommée par l'industrie du caoutchouc pour fabriquer différents produits en caoutchouc réticulé. [34 ;156] La conductivité thermique du caoutchouc de silicone pur typique est relativement faible ; cependant, il peut être amélioré en ajoutant certaines charges de conductivité thermique, notamment des poudres métalliques, des oxydes métalliques et des particules inorganiques. Certains types de poudre de conductivité thermique, tels que Al_2O_3 , MgO , Al_2N_3 , SiO_2 , ZnO , etc., peuvent améliorer la conductivité thermique du caoutchouc de silicone tout en conservant sa résistance électrique élevée, et sont donc des candidats prometteurs en tant que matériaux d'ingénierie haute performance. L'incorporation de charges à l'échelle nanométrique peut atteindre une conductivité thermique élevée même à une teneur en charge relativement faible. Cependant, les nanoparticules de ZnO ont tendance à s'agréger pour former des particules de grande taille dans la matrice polymère, du fait de la faible interaction entre la surface des nanoparticules et le polymère.

Afin de résoudre ce problème, des techniques de modification de surface sont appliquées pour améliorer l'interaction entre les nanoparticules et le polymère. Dans les travaux de Yuan et al. [34-157], Afin de préparer le caoutchouc de silicone avec une conductivité thermique élevée, des nanoparticules de ZnO vierges et modifiées en surface contenant le groupe vinylsilane sont incorporées dans le caoutchouc de silicone via une réaction d'hydrosilylation pendant le processus de durcissement. La structure, la morphologie et les propriétés correspondantes des nanocomposites caoutchouc de silicone/ ZnO (SR/ ZnO) et caoutchouc de silicone/ $SiVi@ZnO$ (SR/ $SiVi@ZnO$) ont été étudiées. Yuan et al. ont synthétisé des nanoparticules de ZnO (de taille moyenne inférieure à 10 nm) par une procédure sol-gel. Ensuite, l'agent de couplage silicone VTES a été incorporé avec succès à la surface des nanoparticules. Les nanocomposites SR/ $SiVi@ZnO$ ont montré de meilleures propriétés mécaniques et une conductivité thermique plus élevée en raison de la formation d'une structure de réticulation avec la matrice de caoutchouc de silicone et d'une meilleure dispersion dans cette matrice. [34]

L'oxyde de zinc est un agent de réticulation très efficace et couramment utilisé pour les élastomères carboxylés [34 ; 158,159]. Il peut être utilisé pour produire des vulcanisats à haute résistance à la traction, résistance à la déchirure, dureté et hystérésis. Les propriétés mécaniques améliorées des

élastomères ioniques résultent principalement de leur grande capacité de relaxation des contraintes, due au glissement de la chaîne élastomère sur la surface de l'amas ionique et à la reformation des liaisons ioniques lors de la déformation externe de l'échantillon. De plus, les élastomères ioniques ont des propriétés thermoplastiques et peuvent être transformés à l'état fondu en tant que polymère thermoplastique. [34 ;160]

2.4.4.2 L'industrie pharmaceutique et cosmétique

En raison de ses propriétés antibactériennes, désinfectantes et asséchantes [34 ; 161,162], l'oxyde de zinc est largement utilisé dans la production de divers types de médicaments. Il était autrefois utilisé comme médicament administré par voie orale pour l'épilepsie, et plus tard pour la diarrhée. A l'heure actuelle, il est appliqué localement, le plus souvent sous forme de pommades et de crèmes, et plus rarement sous forme de poudres à saupoudrer et de poudres liquides. Le ZnO a des propriétés qui accélèrent la cicatrisation des plaies, c'est pourquoi il est utilisé dans des substances dermatologiques contre l'inflammation et les démangeaisons. À des concentrations plus élevées, il a un effet peeling. Il est également utilisé dans les suppositoires. En outre, il est utilisé en dentisterie, principalement comme composant de pâtes dentaires, ainsi que pour les obturations temporaires. Le ZnO est également utilisé dans divers types de produits nutritionnels et de compléments alimentaires, où il sert à fournir du zinc alimentaire essentiel [34 ; 163].

Pendant de nombreuses années, avant que les crèmes solaires ne contiennent des nanoparticules de ZnO ou de TiO₂, elles contenaient des préparations épaisses qui ne frottaient pas facilement sur la peau et qui étaient inesthétiques. En raison de leur capacité à absorber les rayons UVA et UVB, ces produits ont commencé à être utilisés dans des crèmes. Une nouvelle formule de crème, contenant une combinaison de ZnO et de TiO₂, a résolu le problème d'une couche insuffisamment blanche et a produit un nouveau support plus transparent, moins adhésif et beaucoup plus facilement frotté sur la peau [164]. Un certain nombre d'études ont montré que les oxydes de titane et de zinc sont d'excellents supports dans les crèmes solaires, car ils absorbent les rayons UV, n'irritent pas la peau et sont facilement absorbés par la peau [34 ; 164-166].

2.4.4.3 L'industrie textile

Les revêtements ZnO sont plus perméables à l'air et efficaces comme bloqueurs d'UV par rapport à leurs homologues en vrac [34 ;167 ;168]. Par conséquent, les nanostructures de ZnO sont

devenues très attrayantes en tant que revêtements textiles anti-UV. Différentes méthodes ont été rapportées pour la production de textiles anti-UV utilisant des nanostructures de ZnO. Par exemple, les nanoparticules de ZnO cultivées par voie hydrothermale dans un tissu de coton enduit de SiO₂ ont montré d'excellentes propriétés de blocage des UV [157 ;170]. La synthèse de nanoparticules de ZnO ailleurs par une réaction en phase homogène à haute température suivie de leur dépôt sur des tissus de coton et de laine a entraîné une amélioration significative de l'activité d'absorption des UV [34 ;169]. De même, les réseaux de nanotiges de ZnO qui ont été cultivés sur un substrat fibreux par une technique de croissance à basse température ont fourni une excellente protection contre les UV [34 ;170].

Des nanofils d'oxyde de zinc ont été cultivés sur du tissu de coton par Ates et al. [34 ;171] pour conférer des propriétés d'autonettoyage, de super hydrophobicité et de blocage des ultraviolets (UV). Les nanofils de ZnO ont été cultivés par une méthode hydrothermale assistée par micro-ondes puis fonctionnalisés avec de l'acide stéarique pour obtenir un angle de contact avec l'eau de 150°, démontrant leur nature superhydrophobe, qui s'avère stable jusqu'à quatre lavages. La protection UV offerte par le tissu de coton résultant a également été examinée et une diminution significative de la transmission de la gamme UV a été observée. L'activité autonettoyante du tissu de coton enduit de nanofils de ZnO a également été étudiée, ce qui a montré une dégradation considérable du bleu de méthylène sous irradiation UV. Ces résultats suggèrent que les nanofils de ZnO pourraient servir de revêtements multifonctionnels idéaux pour les textiles.[34]

2.4.4.4 Les industries électroniques et électrotechniques

Des travaux scientifiques intensifs ont eu lieu ces dernières années sur la photocatalyse. Dans ce processus, une paire électron-trou est produite en dessous de l'intensité de la lumière au moyen de réactions d'oxydation ou de réduction se produisant à la surface du catalyseur. En présence d'un photocatalyseur, un polluant organique peut être oxydé directement au moyen d'un trou photogénéré ou indirectement via une réaction avec des groupements réactifs caractéristiques (ROS), par exemple le radical hydroxyle OH·, produit en solution [34 ;171–174]. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont TiO₂ et ZnO. Le TiO₂ présente une activité photocatalytique inférieure à l'intensité de la lumière UV [34 ;175,176]. ZnO fournit une activité similaire ou supérieure à celle de TiO₂, mais est moins stable et moins sensible à la photocorrosion [34 ;177]. Une meilleure stabilité est cependant apportée par l'oxyde de zinc de dimensions nanométriques,

qui offre une meilleure cristallinité et des défauts plus petits [34 ;178]. L'activité photocatalytique du ZnO peut être encore améliorée et la gamme du spectre visible de l'oxyde de zinc peut être étendue en ajoutant d'autres composants [34 ; 179].

Les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc, du dioxyde de titane et du composite ZnO-TiO₂ ont été étudiées par Guo et al. [34 ;180]. ZnO a été obtenu en solution, cela étant une méthode à basse température et peu coûteuse. Les propriétés et les applications photocatalytiques du ZnO ainsi obtenu ont été étudiées. Un échantillon a été placé sur une boîte de Pétri contenant une solution aqueuse de méthyl orange (pH 6,7). Tout en étant exposée au rayonnement UV, la solution a été mélangée et stimulée par la lumière du soleil avec ou sans filtres en polycarbonate. L'absorption a été mesurée immédiatement avant l'exposition aux UV et à des intervalles de temps définis, à l'aide d'un spectromètre UV/Vis. Ces tests ont montré que les nano bâtonnets de ZnO ont des propriétés photocatalytiques similaires (avec les UV) ou légèrement meilleures (avec la lumière du soleil stimulée) par rapport aux nanotubes de TiO₂. Cependant, recouvrir la surface de ZnO d'une couche de TiO₂ entraîne une détérioration des propriétés photocatalytiques, éventuellement due à une augmentation de la quantité de défauts. Résumant leurs travaux, Guo et al. ont déclaré que les propriétés photocatalytiques du ZnO peuvent être influencées par un revêtement avec diverses substances et par l'épaisseur d'un tel revêtement.[156]

2.4.4.5 Applications diverses

Outre les applications mentionnées, l'oxyde de zinc peut également être utilisé dans d'autres branches de l'industrie, y compris par exemple la production de béton. L'ajout d'oxyde de zinc améliore le temps de traitement et la résistance du béton à l'action de l'eau. De plus, l'ajout de ZnO au ciment Portland ralentit le durcissement et la trempe (il réduit l'évolution progressive de la chaleur), et améliore également la blancheur et la résistance finale du ciment. [34]

L'oxyde de zinc réagit avec les silicates (par exemple, le silicate de sodium) pour produire des silicates de zinc, qui sont des matériaux résistants à l'eau et au feu utilisés comme liants dans les peintures. Ces substances ignifuges et adhésives sont utilisées dans le liant des ciments utilisés dans l'industrie de la construction. [34]

Le ZnO est également utilisé pour la production d'encre typographiques et offset. Il confère de bonnes propriétés d'impression (haute fluidité). L'ajout de ZnO signifie que les encres ont un

meilleur pouvoir couvrant, une teinte pure et une grande durabilité, et empêche le noircissement. L'oxyde de zinc est également utilisé dans les pigments pour produire de la brillance.[34]

Il est ajouté à de nombreux produits alimentaires, dont les céréales du petit-déjeuner. ZnO est utilisé comme source de zinc, qui est un nutriment essentiel. Grâce à leurs propriétés chimiques et antifongiques particulières, l'oxyde de zinc et ses dérivés sont également utilisés dans le processus de production et d'emballage de produits à base de viande (par exemple, viande et poisson) et de produits végétaux (par exemple, maïs doux et pois). [34 ; 181]

Le ZnO et ses dérivés suppriment le développement et la croissance des champignons et des moisissures. L'oxyde de zinc est ajouté aux fongicides pour améliorer leur efficacité. [34 ;182]

L'oxyde de zinc a également des utilisations en criminologie, dans l'analyse mécanique des empreintes digitales. C'est également un ingrédient des filtres à cigarettes, car il élimine sélectivement certains composants de la fumée de tabac. Les filtres sont constitués de charbon de bois imprégné de ZnO et de Fe₂O₃, qui éliminent des quantités importantes de HCN et de H₂S de la fumée de tabac sans produire d'odeur. Il élimine également le soufre et ses composés de divers liquides et gaz, en particulier les gaz résiduels industriels. Le zinc élimine également le H₂S des gaz d'hydrocarbures et désulfure le H₂S et d'autres composants soufrés. [34]

Le ZnO et ses dérivés sont également utilisés comme additif aux huiles de graissage automobiles, réduisant la consommation et la corrosion par l'oxygène. L'oxyde de zinc a également été utilisé dans divers types de lubrifiants, tels que ceux avec des additifs EP, des lubrifiants résistants aux vibrations et des lubrifiants solides. À l'avenir, on pourra également profiter des propriétés adhésives du ZnO. [34 ;183]

2.5 Synthèse de la revue de littérature et originalité de la thèse

La revue de littérature a montré les aspects concernant les composites plastiques bois, les deux souches de champignon différents, l'une a pourriture brune et l'autre a pourriture blanche. Les mécanismes d'action de celles-ci ont présenté montrant leur influence sur la matière lignocellulosique. D'autres part l'utilisation de pigment de ZnO qui a souvent été utilisé dans divers domaines a été choisi par ces propriétés qui lui confèrent des qualités intéressantes. Elle a montré que par leurs mécanismes d'action les champignons peuvent altérer les propriétés des matériaux biocomposites à cause de leur contenu de fibres végétales. Etant donné que le ZnO

comme montré plus haut possède des capacités antifongiques et qu'en association avec les silicates il résiste à l'humidité [34 ;181 ;182 ;183], son application présente un grand intérêt pour préserver les composites surtout pour leur utilisation en milieu extérieur ou ils seraient exposés à des facteurs tels que les rayonnements, l'humidité et surtout les champignons.

MRM Farahani et. al [35]; P Marzbani et al [36], X Ye et al [37], CA Clausen et al [38] ; L Reinprecht [39] ont utilisé le ZnO. Leurs résultats ont été intéressants montrant l'efficacité du ZnO (Nanoparticules de ZnO dans le cas de MRM farahmi et al. et aussi P Marzbani et al), car la perte de masse des composites a diminué pendant que la charge de ZnO augmentait dans la formulation des composites ainsi que la résistance selon la norme ASTM 2017 [36]. Dans la préparation des CFN dans ces travaux les nanoparticules de ZnO seraient chargées directement dans la préparation de ceux-ci; la perte de masse serait mesurée postérieurement à l'exposition aux champignons.

Dans nos travaux, l'oxyde de zinc a été dissous dans une solution de NaOH pour une répartition plus homogène ; le traitement des fibres avec la solution permettrait une meilleure fixation du pigment sur la structure des fibres. L'ATG et le FTIR-ATR démontrent la présence du pigment dans les échantillons. L'aspect visuel aussi a changé car les échantillons ont présenté une coloration différente aux échantillons conventionnels produits sans application de ZnO. Pour caractériser l'impact de l'application de ZnO, l'exposition à la pourriture, des essais mécaniques des échantillons exposés ont été réalisés les comparant aux propriétés de témoins non exposés et fabriqués dans les mêmes conditions ; différemment du test agar bloc ou soil block ou l'efficacité de l'agent protecteur est évalué par la perte de masse (résultat de la pourriture).

Chapitre 3 - Méthodologie

3.1 Élaboration des composites plastique-bois

3.1.1 Introduction

Pour la fabrication de nos échantillons ils existent 2 méthodes à notre portée : la thermocompression et l'injection. Dans nos travaux nous avons exclusivement utilisé la méthode par injection.

3.1.2 Préparation des biocomposites

3.1.2.1 Préparation des biocomposites non traités au ZnO

Polyéthylène haute densité (HDPE, 0,953 g / cc basé sur ASTM D-1505, indice de fusion 18 g / 10 min basé sur D-1238) est fourni par Raplast Inc. La fibre de pâte de bois thermomécanique de bouleau jaune a été préparée à (I2E3) à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR). Le procédé de fabrication de pâte thermomécanique (TMP, un procédé d'extraction mécanique) a été utilisé pour fabriquer les fibres. Ce procédé utilise des copeaux de bois soumis à une température supérieure à 100 ° C sous vapeur pour ramollir les fibres. Le défibrage sous pression s'ensuit dans un raffineur équipé de deux disques rotatifs tournant à grande vitesse. C'est l'effet des cycles successifs de compression et de décompression qui produit la pâte avec un rendement d'environ 90%. La fibre de bois a été séchée à 80 ° C dans un four à circulation d'air pendant 24 h, puis broyée à une taille de 20 à 60 mailles avant utilisation. [14]

L'agent de couplage, polyéthylène graft anhydride maléique (MAPE) est fourni par la firme Addcomp. Les matériaux ont été préparés en mélangeant les composants dans un mélangeur Thermotron (C.W. Brabender, modèle T-303, figure 8 a). Le HDPE et le MAPE à un rapport massique de 20 : 3 ont été fondus sur des rouleaux à 170 ° C. La fibre de bois et le HDPE restant ont ensuite été mélangés pendant 7 minutes à 60 tr / min. Le mélange a été décollé du rouleau et remélangé cinq fois pendant 3 minutes chacune pour obtenir une pâte composite uniforme, qui a été retirée du rouleau et découpée en bandes avec un couteau pour s'adapter dans le moule d'échantillons. Pour pouvoir effectuer une injection, la pâte est refroidie et déchiquetée à l'aide d'une meuleuse industrielle (figure 3.1b). On obtient alors des granules servant à alimenter la vis d'injection lors de la fabrication de pièces moulées. [14]

La teneur en bois a été de 20 % et 30%. (Figure 8c)



(a)

(b)

(c)

Figure 3.1 Fabrication des granules : a) Rouleaux brabender b) granulateur c) granules

L'obtention d'un mélange dont les fibres sont uniformément distribuées est un problème utilisant cette méthode.

Le procédé de fabrication prend beaucoup de temps, puisqu' environ 150 grammes de composite en fibres naturelles peuvent être produits simultanément et demande environ une heure par mélange. De plus, les fibres dans la pâte ne sont pas uniformément réparties, ce qui affecte grandement les propriétés mécaniques des échantillons préparés. Par exemple, la limite d'élasticité des différentes dents d'un engrenage diffère substantiellement due à la présence ou à l'absence des fibres dans les dents testées. [14]

La presse à injection utilisée dans cette expérimentation est une Machine de 100 tonnes de ZE 900 de ZHAFIR Plastics Machinery (figure 3.2). Le moule de la machine dans cette expérimentation produit des échantillons de traction, flexion, d'Izod, d'impact et des disques de tribologie. [14]



Figure 3.2 Machine de 100 tonnes de, ZE 900 de ZHAFIR Plastics Machinery [14]



a)

b)

Figure 3.3 Échantillons de traction a) et d'Izod b)

Pour la fabrication de nos échantillons, nous avons utilisé les mêmes paramètres pour la presse a injection que Koffi et al 2021 étant le premier à les étudier et à les établir dans le processus d'obtention de nos composites. Pour cela, Plusieurs paramètres d'injection ont été testés afin de

trouver les valeurs permettant une injection optimale. Une presse Akesson 75 tonnes a été utilisée pour faire les essais. Dans son étude, la température de fusion, la pression d'injection et la température de la cavité ont été modifiées au cours du processus d'injection du capuchon en composite de fibre de polyéthylène-bouleau pour avoir de meilleurs Capuchon.[14]

Par la suite il a réalisé des tests d'impact et de dureté avec un duromètre à échelle D ASTM D2240, qui est un type d'appareil utilisé pour tester la dureté des caoutchoucs, des plastiques semi-rigides et des plastiques rigides. Il employa ainsi la méthode Taguchi ou Robust Design pour optimiser les caractéristiques de performance des pièces. Cette méthode est également essentielle pour concevoir des systèmes de haute qualité et déterminer les paramètres optimaux pour les paramètres contrôlables pour rendre le produit ou le processus insensible aux facteurs de bruit. [14; 184;185]

3.2 Impact des champignons sur les propriétés des biocomposites

3.2.1 Introduction

Il existe trois types de pourriture fongique du bois : la pourriture brune, la pourriture blanche et la pourriture molle.[186] Les champignons de la pourriture brune sont les plus répandus pour attaquer les produits de construction en bois de conifères en Amérique du Nord. Le bois décomposé par les champignons de la pourriture brune est généralement brun et friable et il est dégradé par des systèmes non enzymatiques et enzymatiques. Une série d'enzymes cellulolytiques sont employées dans le processus de dégradation par les champignons de la pourriture brune, mais aucune enzyme dégradant la lignine n'est généralement impliquée. Les champignons de la pourriture blanche sont généralement associés à la décomposition du bois dur et leurs schémas de décomposition du bois peuvent prendre différentes formes. Le bois pourri blanc a normalement un aspect blanchi, et cela peut se produire uniformément, laissant au bois une masse spongieuse ou filandreuse, ou il peut apparaître comme une pourriture sélective ou une pourriture en poche. Les champignons de la pourriture blanche possèdent à la fois des enzymes cellulolytiques et dégradant la lignine et ces champignons ont donc le potentiel de dégrader l'intégralité de la structure du bois dans des conditions environnementales correctes. Les champignons de la pourriture molle attaquent généralement le bois à forte humidité et à faible teneur en lignine et peuvent créer des cavités uniques dans la paroi cellulaire du bois. On en sait moins sur les systèmes enzymatiques de dégradation de la pourriture molle, mais leurs mécanismes de dégradation sont passés en revue avec les systèmes de dégradation enzymatiques et non enzymatiques connus pour exister dans les

champignons de la pourriture brune et de la pourriture blanche. Au fur et à mesure que nous en apprenons davantage sur les systèmes non enzymatiques impliqués dans les systèmes de dégradation de la pourriture brune et blanche, cela change notre perspective sur le rôle des enzymes dans le processus de décomposition.[187]

Trametes versicolor et *Gloephyllum trabeum*, champignons de pourriture blanche et brune respectivement ont été utilisés.

3.2.2 Exposition des échantillons aux champignons et caractérisation mécanique.

3.2.2.1 Préparation des milieux de cultures

Deux souches de champignons ont été utilisées : *Trametes versicolor* (ATCC 12679), un champignon de la pourriture blanche, et *Gloephyllum trabeum* (ATCC 11539), un champignon de la pourriture brune. Les deux souches proviennent du Centre collégial de transfert de technologie (CCTT), SEREX à Rimouski (Québec, Canada). Ils ont été cultivés dans un milieu de culture à base de Potato dextrose (PDA) et incubés à 25 °C avec une humidité relative de 70% (à l'abri de la lumière) pendant environ 7 à 10 jours (jusqu'à colonisation complète) (Fig. 3.4). Après la préparation du milieu, celui-ci a été stérilisé par autoclave à une température de 121°C pendant une durée de 45 min - 60 min et un repos ultérieur sous pression pendant 30 min.

Immédiatement après la deuxième phase a débuté dans la hotte à flux laminaire du laboratoire de microbiologie industrielle de l'IE3, préalablement désinfectée avec de l'éthanol à 70% et des lampes UV. Cette phase consistait à remplir les boîtes de Pétri et les éprouvettes graduées avec le milieu de culture. Après refroidissement et solidification du milieu, l'ensemencement des deux souches a été réalisé.

Les boîtes de pétri ont été inoculées avec les deux souches, 14 unités par souche. Les éprouvettes graduées ont également été ensemencés, 2 unités par souche (l'opération a dû être répétée pour des raisons d'encombrement ; les échantillons de traction ne correspondaient pas en dimension). Les milieux ont été colonisés après environ 7 jours.

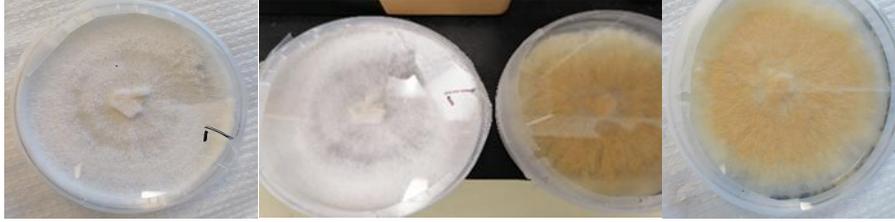


Figure 3.4 Culture de *Trametes versicolor* à gauche et *Gloephyllum trabeum* à droite



Figure 3.5 Milieu de Potato dextrose sous la hotte microbiologique avant inoculation



Figure 3.6 Autoclave utilisé pour la stérilisation avant l'inoculation

3.2.2.2 Exposition des échantillons aux milieux de culture

Les milieux de culture inoculés ont été colonisés pendant environ 7 jours ; Une inspection visuelle a été faite pour s'assurer de la colonisation complète puis les échantillons ont été directement déposés sur les cultures. Ce processus a été réalisé selon les normes de biosécurité de niveau 2 et n'a pas duré plus de 30 jours, évitant ainsi de travailler avec des souches vieillissantes. Chaque type d'échantillon renforcé de fibres de bouleau jaune, à 20 et 30 %, a été exposé indépendamment aux pourritures blanche et brune en septuplés. Après incubation, des échantillons ont été retirés des cultures et utilisés pour la caractérisation de leurs propriétés mécaniques.

3.2.2.3 Analyse des échantillons exposés

3.2.2.3.a Tests de traction

Les essais de traction des échantillons ont été effectués sur un appareil de contrôle Instron (modèle LM-U150, Figure 3.7) à température ambiante. Pour l'essai de traction, l'Instron était équipé d'une cellule de charge de 50 kN. Un extensomètre de 25 mm a été connecté au système d'acquisition de données de la machine Instron et fixé à la section de longueur de jauge de l'échantillon pour enregistrer l'évolution de la déformation. La vitesse d'essai était de 2 mm / min. Les propriétés de traction, y compris la résistance à la charge maximale (MOR), le module d'élasticité (MOE) et la déformation à la rupture, ont été déterminées selon ISO 527-1 : 20 [1; 14;189; 190; 191]. Cinq répétitions pour chaque pourcentage de fibres de bois à savoir 20%, 30%, ont été effectués. Il est à noter ici que les échantillons de traction de 40% n'ont pas pu être fabriqués par la presse d'injection.

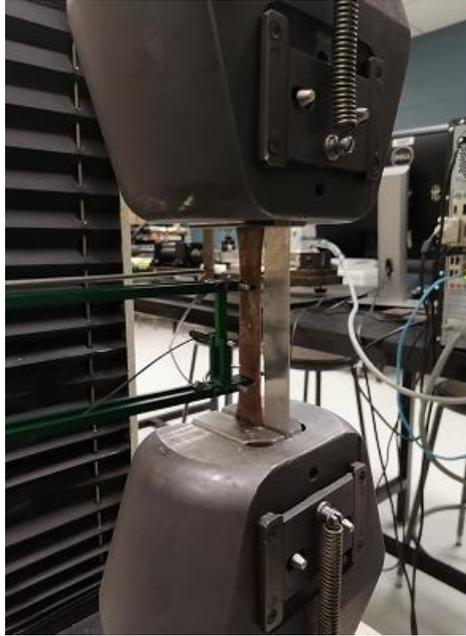


Figure 3.7 Dispositif pour les essais de traction

3.2.2.3.b Tests d'impact Izod

Les tests Izod ont été effectués sur la machine pendulaire INSTRON CEAST 9050 équipée d'un marteau de 0,5 Joules. Le pendule est conçu pour déterminer la ductilité et la fragilité des matériaux pour des énergies de rupture d'au moins 20% de la capacité du marteau utilisé [14] (Figure 3.8a).

Les échantillons exposés à *Trametes versicolor* quel que soit le pourcentage de fibres de bouleau 20 ou 30 %, avaient une énergie de rupture accrue ; au point que le marteau 0.5J ne pouvait pas les fracturer. L'alternative a été un marteau 2J du testeur d'impact TMI NO 43-01 du Centre de développement des composites du Québec (CDCQ) in St-Jérôme. (Figure 3.8b)



Figure 3.8 Dispositif des essais de Charpy a) INSTRON CEAST 9050 b) TMI NO 43-01

3.3 Exposition des échantillons traités au ZnO aux champignons et tests mécaniques

3.3.1 Traitement des fibres avec le ZnO

3.3.1.1 Préparation de la solution de ZnO

Le ZnO (fig. 3.9) utilisé a été produit par SIGMA Aldrich. Il contenait des traces de métaux à 99,99 %, avec un poids molaire de 81,39 g/mol. C'est une poudre blanche ou jaunâtre. Il a été dissous dans une solution diluée de NaOH. La solution adéquate était une molaire (44g/L). La solution a été obtenue par agitation mécanique lors de l'ajout de la poudre de ZnO et chauffage jusqu'à dissolution complète. Approximativement 9 litres de solution ont été préparés.



Figure 3.9 Oxide de zinc

3.3.1.2 Immersion et séchage des fibres

Après la préparation de la solution contenant le ZnO, Les fibres y ont été immergées jusqu'à ce qu'elles soient totalement humides ou qu'elles aient absorbé toute la solution. (Fig. 3.10 et fig. 3.11). Les fibres traitées ont été séchées dans une étuve à 80 °C les premières 24 heures ; au bout de 48 heures elles ont commencé à noircir et la température a été abaissée jusqu'à 60 °C (les fibres n'ont pas noirci à cette température). Les fibres ont été séchées pendant 5 jours. On a noté la formation d'agglomérations ayant des dimensions variables entre 2 à 4 mm les fibres traitées et séchées présentaient également une coloration prononcée plus foncée par rapport aux fibres normales (fig. 3.12). Il est à noter que les fibres brûlées ont été jetées.



Figure 3.10 Processus d'immersion des fibres



Figure 3.11 Aspect des fibres après absorption de la solution de ZnO- NaOH



Figure 3.12 Fibres traitées et séchées à gauche et fibres non traitées à droite

Les fibres traitées ont servi à la fabrication des échantillons, par les mêmes procédures et méthodes décrites antérieurement. Les paramètres de fabrications sont identiques.

La figure 3.13, montrent quelques échantillons que nous avons produit, les traités et non traités au ZnO.



Figure 3.13 Échantillons servant aux essais de traction (20%) non traités au ZnO (2 premiers à gauche) et ceux traités au ZnO (2 derniers à droite)

3.3.2 FTIR-ATR

L'ATR est idéal pour les échantillons fortement absorbants ou épais qui produisent souvent des pics intenses lorsqu'ils sont mesurés par transmission. L'ATR fonctionne bien pour ces échantillons car l'intensité des ondes évanescentes décroît de façon exponentielle avec la distance de la surface du cristal ATR, ce qui rend la technique généralement insensible à l'épaisseur de l'échantillon. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à réflexion totale atténuée (ATR) a été utilisée en raison de la nature de nos échantillons (qui correspond davantage à cette technique).[191] Pour cela l'équipement utilisé était le spectromètre Nicolet IS10 FT-IR (fig. 3.14)



Figure 3.14. Spectromètre Nicolet IS10 FT-IR

3.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La mesure de la thermo-dégradation des composites HDPE-bois à 20 % et 30 % traités au ZnO, a été réalisée. Ces tests consistent à mesurer la variation du pourcentage massique des composites en fonction d'un gradient ascendant de la température.[4]

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique expérimentale dans laquelle le poids ou, à proprement parler, la masse d'un échantillon est mesuré en fonction de la température ou du temps de l'échantillon. L'échantillon est généralement chauffé à une vitesse de chauffage constante (mesure dynamique) ou maintenu à une température constante (mesure isotherme), mais peut également être soumis à des programmes de température non linéaires tels que ceux utilisés dans les expériences TGA contrôlées par échantillon. Les changements de masse se produisent lorsque l'échantillon perd de la matière de plusieurs manières différentes ou réagit avec l'atmosphère environnante. Différents effets peuvent faire perdre ou même gagner de la masse à un échantillon. [192]

3.3.4 Fabrication des échantillons à partir des fibres traitées

Les échantillons provenant des fibres traitées au ZnO ont été obtenus par les même procédé que ceux fabriqués par des fibres non traitées. La préparation des milieux de culture de *Gloeophyllum trabeum* et *Trametes versicolor* a été réalisée par la même procédure. Tous ces procédés ont été décrit en détail antérieurement.

3.3.5 Exposition des échantillons fabriqués à partir des fibres traitées aux milieux de culture

La même méthodologie et même conditions ont été utilisées pour l'exposition des échantillons traités au ZnO aux 2 souches de champignon que pour les échantillons non traités.

3.3.6 Analyse des échantillons exposés et caractérisation mécaniques

3.3.6.1 Tests de traction

Les tests ont été réalisés avec le même équipement et même conditions qu'avec les échantillons non traités.

3.3.6.2 Tests Izod

Les tests Izod ont été effectués sur la machine pendulaire INSTRON CEAST 9050 équipée d'un marteau de 0,5 Joules. Le pendule est conçu pour déterminer la ductilité et la fragilité des matériaux pour des énergies de rupture d'au moins 20% de la capacité du marteau utilisé.[14]

3.3.7 Observations microscopiques des échantillons

Les échantillons traités et non traités au ZnO ont été observé au Microscope électronique à Balayage modèle Hitachi SU1510 (fig. 3.15). Préalablement les échantillons ont été sectionnés et des coupes transversale et longitudinale ont été observées et photographiées à des grossissements allant de 100x a 1000x. sur chaque coupe observée, la présence d'un groupe d'atomes a été exposée (Carbone, Sodium, Chlore, zinc etc.).

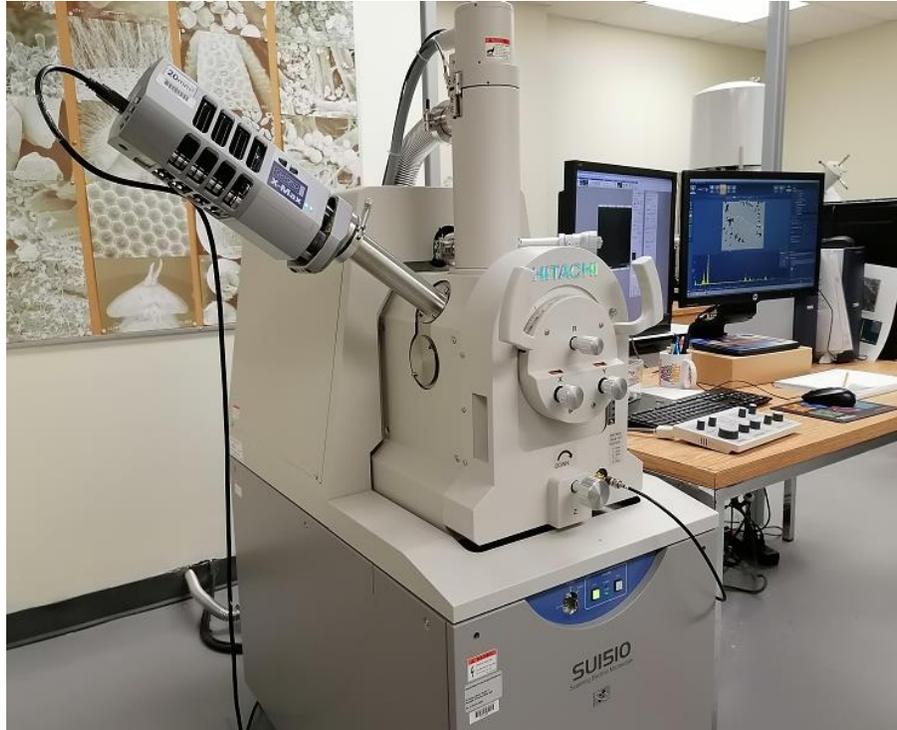


Figure 3.15 Microscopique électronique à Balayage

Conclusion

Ce chapitre a évoqué et mentionné la méthodologie suivie et le matériel utilisés pour aboutir aux résultats obtenus qui seront analysés, comparés et discutés dans le prochain chapitre.

Chapitre 4 Résultats, analyses et discussions

4.1 Résultats et observations de l'exposition des échantillons aux milieux de culture.

4.1.1 Exposition a *G. trabeum* et *T. versicolor*

Lors de l'exposition des échantillons bio-composites, une inspection visuelle régulière a été réalisée (tous les 2 jours) pour prévenir la contamination du milieu et observer la colonisation. La conclusion est relatée dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Évaluation de la surface des échantillons couverte par la croissance des pourritures blanches et brunes.

Échantillons	Surface moyenne couverte *	
	Pourriture blanche	Pourriture brune
20% de fibres	3-4	3-4
30% de fibres	3-4	3-4

*Légende : aucune croissance visible. 1 ; champignons couvrant jusqu'à 10% des surfaces. 2 ; champignons couvrants entre 10% et 30% des surfaces. 3 ; champignons couvrants entre 30% et 70% des surfaces. 4 ; champignons sur plus de 70 % des surfaces. 5 ; champignons sur 100% des surfaces.

La croissance du mycélium des deux champignons peut s'observer sur quelques échantillons sur la figure 4.1.



Figure 4.1 Échantillons après exposition à la pourriture blanche à gauche et la pourriture brune à droite.

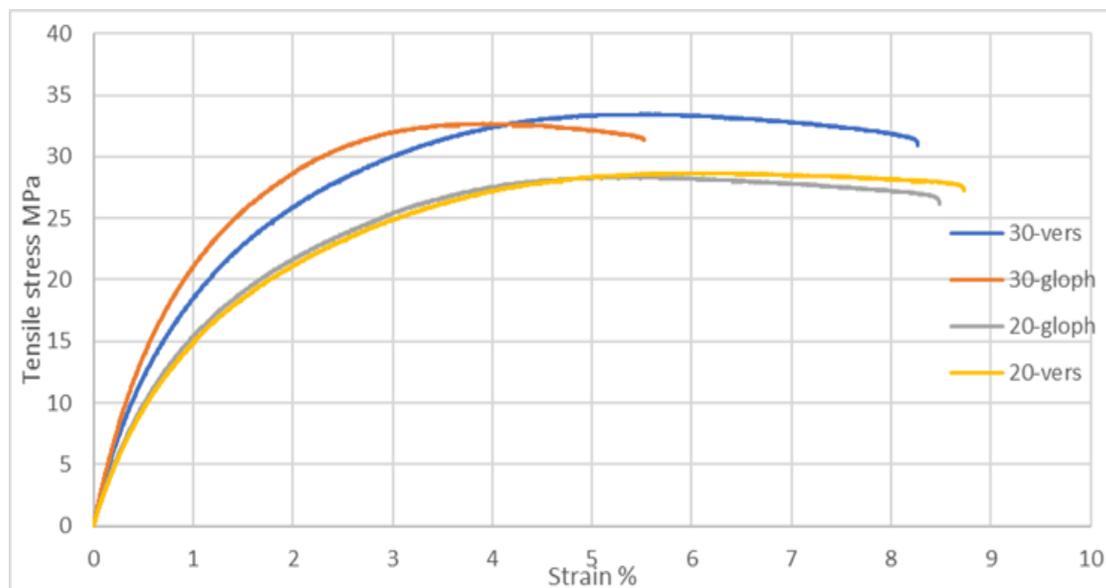
4.2 Essais mécaniques

4.2.1 Test de traction

La figure 4.2 montre le comportement des échantillons chargés à 20% et 30% de fibres de bouleau jaune exposés aux 2 souches de champignons. A partir de la courbe les modules d'Young et l'allongement à la rupture ont été déterminés et comparés aux résultats obtenus par Koffi et Al 2021 [193].

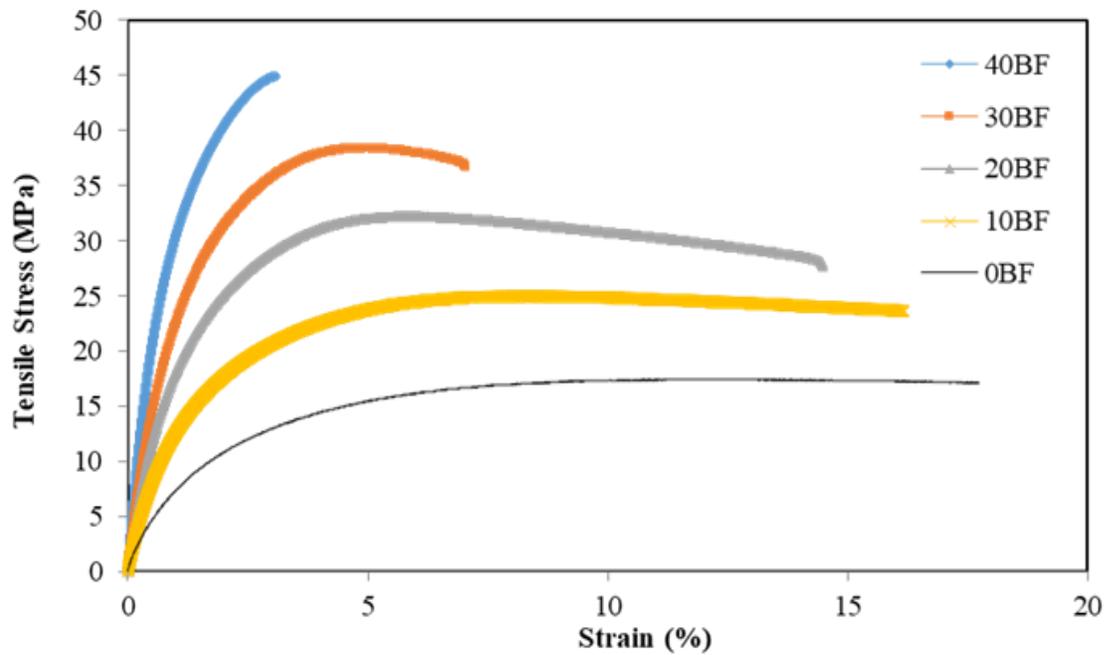
Dans ses travaux, Koffi et Al a analysé des propriétés mécaniques des échantillons de fibre de bouleau chargés a 10%, 20 %, 20 % et 40% de fibres de bouleau jaune. Il a aussi utilisé du polyéthylène à haute densité (HDPE) vierge (0 % de fibres de bois de bouleau). Ses résultats ont été utilisés pour une comparaison avec ceux obtenus dans nos travaux parce que les échantillons ont été fabriqués sous les mêmes conditions, avec les mêmes matériels et équipements et utilisant les mêmes paramètres pour l'injection des échantillons.

La figure 4.3 montre les résultats obtenus par les tests de traction par Koffi et Al.



Légende : 20- Vers 20% de fibres de bouleau jaune exposées à *Trametes versicolor* ; 30 vers 20 % de fibres de bouleau jaune exposées à *Trametes versicolor* ; 20-gloph 20 % de fibres de bouleau jaune exposées à *Gloephyllum trabeum*; Fibre de bouleau jaune 30 gloph exposée à *Gloephyllum trabeum*

Figure 4.2 Comportement contrainte-déformation des composites PEHD/bouleau exposés aux champignons



10,20,30,40 sont les pourcentages respectifs de fibre de bouleau dans les échantillons

Figure 4.3 Tests de traction : Comportement contrainte-déformation des composites PEHD/bouleau [193]

Le tableau 4.2 montre un récapitulatif des résultats obtenus dans cette étude pour les essais de traction et ceux obtenus par Koffi et al pour les échantillons non exposés.

Tableau 4.2 Propriétés de traction des composites HDPE/fibres de bouleau et des fibres HDPE/bouleau exposées aux champignons

Échantillons	Exposition aux pourritures *	Propriétés	
		Module de Young (GPa)	Allongement à la rupture (%)
HDPE vierge (0% YBF)	Non exposés	1.51 ± 0.13	18.80 ± 1.64
	Blanche	-	-
	Brune	-	-
Bio-composite à 20% YBF	Non exposés	2.67 ± 0.13	32.47 ± 0.19
	Blanche	2.30 ± 0.02	28.27 ± 0.47
	Brune	2.36 ± 0.04	28.36 ± 0.25
Bio-composite à 30% YBF	Non exposés	3.37 ± 0.16	38.33 ± 0.47
	Blanche	3.22 ± 0.06	35.15 ± 1.09
	Brune	3.42 ± 0.07	34.64 ± 1.40

4.2.2 Test izod

Les résultats sont présentés sur la Fig. 4.4 et peuvent être comparées à celles obtenues par Koffi et al. [193] Les fibres absorbent l'énergie de l'impact par trois mécanismes : décollement, arrachement et rupture. L'énergie de déformation libérée par le décollement et la rupture est proportionnelle à la longueur décollée. Une mauvaise adhérence entre matrice et fibre prédispose ainsi le matériau à une plus grande absorption d'énergie [193 ;194 ;195]. Cependant il a été constaté que les échantillons exposés au *Trametes versicolor* quel que soit le pourcentage de bouleau 20 ou 30 %, avaient une énergie de rupture accrue ; au moment où le marteau 0,5J ne pouvait pas les freiner, l'alternative était un marteau 2J ; et ces valeurs sont supérieures aux valeurs obtenues par Koffi et al. La dureté des échantillons exposés à *T. versicolor* avait augmenté, ce qui signifie que la structure lignocellulosique a été affectée mais pas de la manière attendue comme

l'augmentation de la résistance aux chocs pour ces échantillons. En effet, il a également été noté que les échantillons étaient fortement attachés au milieu des champignons de la pourriture blanche, tandis que les échantillons étaient plus facilement retirés du milieu des champignons de la pourriture brune.

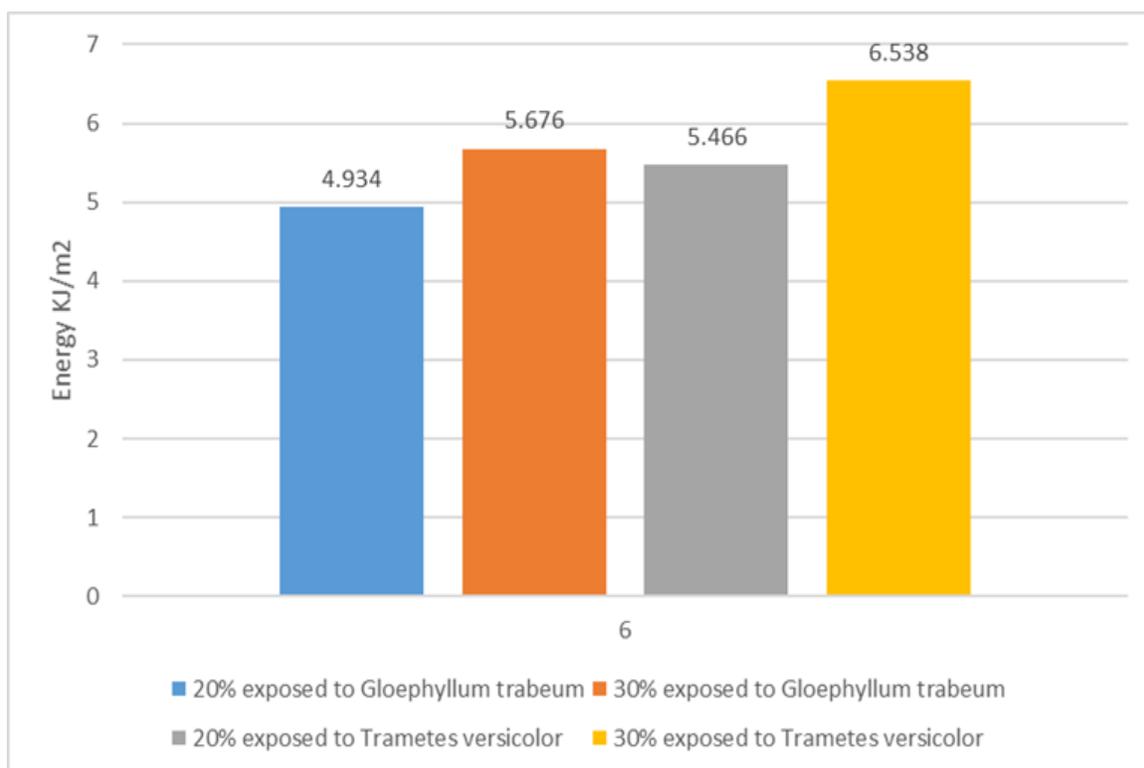
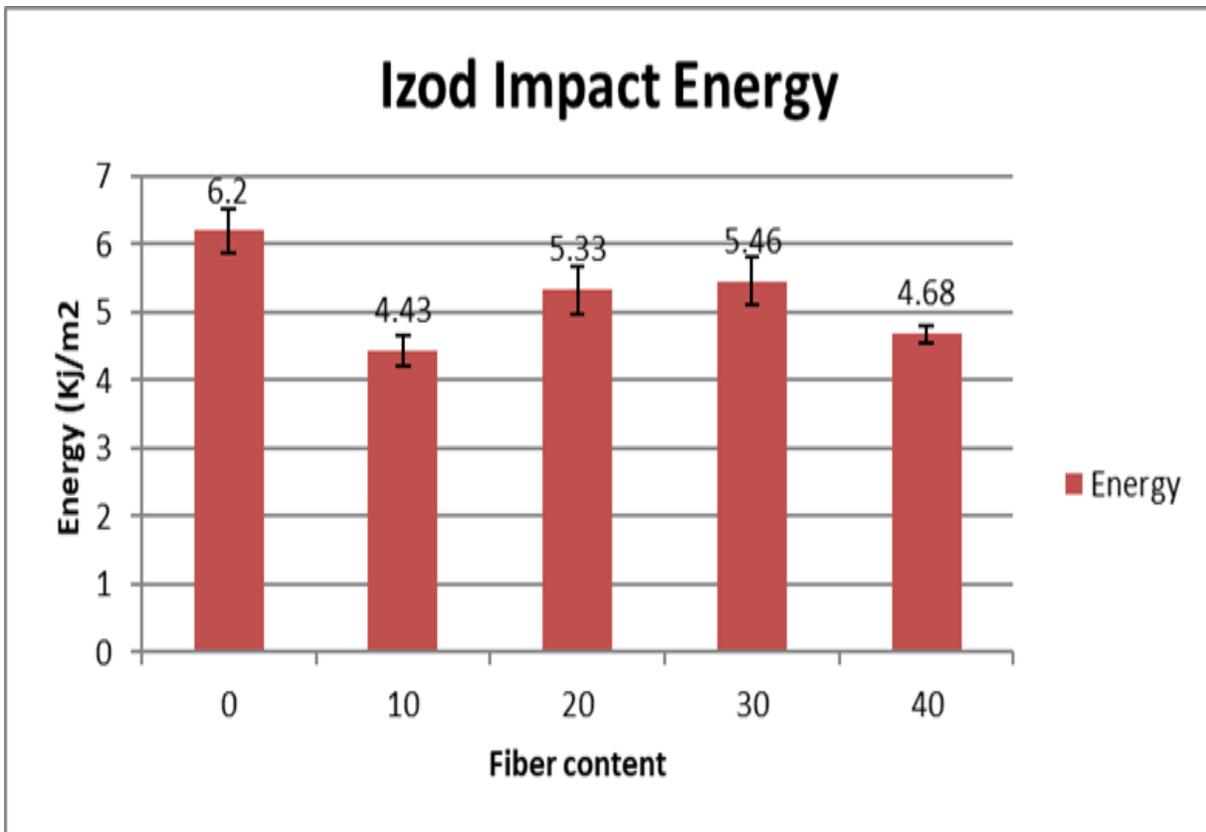


Figure 4.4 Énergie d'impact Izod des composites HDPE/fibres de bouleau exposés aux champignons de la pourriture blanche et brune



Composites HDPE/fibres de bouleau (%)

Figure 4.5 Énergie d'impact Izod des composites HDPE/fibres de bouleau [193]

4.3 Analyse et interprétation des tests mécaniques et l'impact des champignons

La présence de mycélium sur les échantillons même si la teneur en fibre de bois était de 20 et 30 % serait dû à la répartition de la fibre sur la partie externe de ceux-ci. Puisque le mycélium se développerait sur la matière lignocellulosique [197 ;198], les parties non couvertes des échantillons pourraient correspondre à l'autre composante du composite qui est le HDPE.

4.3.1 Tests de traction

Comme décrit dans les travaux de Koffi et al [193], la courbe décrit le comportement des échantillons à partir de l'application de contraintes à leur rupture.

En observant les courbes (fig. 4.2 et 4.3), on note :

- Première phase : est linéaire caractérisée par un module élastique de Young "E"

- Deuxième phase : qui est non linéaire, représentant le début de l'endommagement et de la déformation permanente ou plastique jusqu'à atteindre la contrainte maximale.
- Phase finale : une accélération de l'endommagement et la contrainte diminue jusqu'à la rupture. [193]

Selon le tableau 4.2, les échantillons à 20 % exposés à *Trametes versicolor* et *Gloephyllum trabeum* se comportent apparemment de la même manière. Le module de Young pour les échantillons à 20 % était de 2670 ($\pm 0,13$) MPa tandis que les échantillons à 20 % exposés à *Gloephyllum trabeum* avaient un module de Young de 2362 ($\pm 0,04$) MPa, soit une diminution de 308 MPa ou 11,53 % ; les échantillons à 20 % exposés à *Trametes versicolor* avaient un module d'Young de 2308 ($\pm 0,03$) MPa qui est inférieur aux deux cas précédents, la différence avec les échantillons non exposés étant de 362 MPa soit 13,55 %.

Quant aux échantillons à 30 %, le module de Young avait une valeur moyenne de 3370 ($\pm 0,16$) MPa. [193] Les échantillons à 30 % exposés à *Gloephyllum trabeum* avaient un module d'Young d'une moyenne de 3 429 ($\pm 0,07$) MPa, soit une légère augmentation de 59 MPa, soit 1,7 %. Ceux exposés à *Trametes versicolor* ont un module d'Young moyen de 3224 ($\pm 0,06$) MPa, ce qui correspond à une diminution de 146 MPa, soit 4,3 %.

Dans le dernier cas où il y a une légère augmentation du module de Young, cela pourrait être dû à un défaut de fabrication des échantillons présentant une accumulation plus élevée en fibre autour ou dans la zone où s'est produite la fracture.

La diminution du module d'Young serait liée à l'action des champignons sur la structure végétale qui renforce le matériau. La fibre végétale constituant le renfort de la matrice polymère, améliorant les propriétés mécaniques, a été dénaturisée ou altérée. Les champignons de la pourriture brune sont uniques en ce sens qu'ils peuvent dégrader l'holocellulose (cellulose et hémicellulose) du bois sans enlever au préalable la lignine. Ils dégradent l'holocellulose d'une manière inhabituelle, provoquant une diminution rapide du degré de polymérisation à faible perte de poids. [199 ;200]

Les champignons basidiomycètes pourrissant le bois pénètrent dans le bois et conduisent à des constituants glucidiques plus facilement métabolisés du complexe. Disposant d'une machinerie enzymatique polyvalente, les champignons de la pourriture blanche sont capables d'attaquer directement la "barrière de lignine". Ils utilisent également un système multienzymatique

comprenant des enzymes de type dit « feed back », permettant la transformation simultanée de la lignine et de la cellulose. [200]

4.3.2 Tests Izod

Les résultats sont présentés dans la Fig. 4.4 et peuvent être comparées à celles obtenues par Koffi et al. (Fig 4.5). Les fibres absorbent l'énergie de l'impact par trois mécanismes : décollement, arrachement et rupture. L'énergie de déformation libérée par le décollement et la rupture est proportionnelle à la longueur décollée. Une mauvaise adhérence entre la matrice et la fibre prédispose ainsi le matériau à une plus grande absorption d'énergie. [193 -195]

Cependant il a été constaté que les échantillons exposés à *Trametes versicolor* quel que soit le pourcentage de bouleau 20 ou 30 %, avaient une énergie de rupture accrue ; au moment où le marteau 0,5J ne pouvait pas les freiner, l'alternative était un marteau de 2J ; et ces valeurs sont supérieures aux valeurs obtenues par Koffi et al. La dureté des échantillons exposés à *T. versicolor* avait augmenté, ce qui signifie que la structure lignocellulosique a été affectée mais pas de la manière attendue comme l'augmentation de la résistance aux chocs pour ces échantillons. En effet, il a également été noté que les échantillons étaient fortement attachés au milieu des champignons de la pourriture blanche, tandis que les échantillons étaient plus facilement retirés du milieu des champignons de la pourriture brune. Cela serait dû au fait que *T. versicolor* contrairement à *G. trabeum* peut désintégrer la ligne qui confère au bois sa dureté. En dégradant la lignine tout comme les hémicellulose et cellulose, il se serait produit une diminution de l'adhérence entre les fibres et la matrix polymérique provoquant ainsi une majeure absorption d'énergie. [193-195 ; 200-212]

Sur la figure 4.5, l'énergie des échantillons de HDPE/Bouleau a 20 % et 30 % non exposés aux champignons était respectivement de $5,33 \pm 0,35 \text{ kJ/m}^2$ et $5,46 \pm 0,36 \text{ kJ/m}^2$ étant la plus élevée après le HDPE vierge ($6,2 \pm 0,32 \text{ kJ/m}^2$). La figure 4.4 montre que les HDPE/bouleau à 20% ont une énergie d'impact de $4,93 \pm 0,67 \text{ kJ/m}^2$ et $5,46 \pm 2,52 \text{ kJ/m}^2$ exposés respectivement à *Gloephyllum trabeum* et *Trametes versicolor*. L'énergie des échantillons exposés aux champignons de la pourriture blanche ont présenté l'énergie la plus élevée et parmi tous les échantillons a HDPE/bouleau a 20 %. Cela peut être dû au fait que l'effet des champignons de la pourriture blanche aurait augmenté l'énergie d'impact des échantillons, les hyphes (mycélium) ont probablement dégradé le matériau lignocellulosique (lignine et les celluloses)[200-212] et ont également pénétré plus efficacement dans les espaces entre la matrice et la fibre de bois dans la

structure bio-composite [213] ; ces résultats étaient similaires à ceux des échantillons de 30 % exposés à *Gloephyllum trabeum* et *Trametes versicolor* dont l'énergie d'impact était respectivement de $5,67 \pm 0,45 \text{ kJ/m}^2$ et $6,53 \pm 0,71 \text{ kJ/m}^2$, la dernière valeur étant la plus élevée , supérieure au HDPE vierge non exposé ($6,2 \pm 0,32 \text{ kJ/m}^2$) [193]

Il serait très important de noter que l'exposition des composites a *Trametes versicolor* aurait contrairement aux attentes, renforcer ou améliorer l'adhérence interfaciale de notre matériau résultant ainsi d'une énergie d'impact élevée. Des résultats similaires ont été trouvés par Schirp et Al 2006. [213]

L'énergie d'impact a diminué de 7,5 % lorsque les échantillons de HDPE/bouleau a 20 % ont été exposés à *Gloephyllum trabeum* et a augmenté de 2,4 % lorsqu'ils ont été exposés à *Trametes versicolor*. L'énergie d'impact a augmenté de 3,84 % lorsque les échantillons de HDPE/bouleau a 30 % ont été exposés à *Gloephyllum trabeum* et de 19,59 % lorsqu'ils ont été exposés à *Trametes versicolor*. Nos résultats sont en tout temps comparés à ceux de Koffi et al.

4.4 Résultats de l'observation microscopique

4.4.1 Observation des échantillons exposés à *G. trabeum*

Les échantillons exposés ont été observés au microscope électronique à balayage. Des images longitudinales (surface) et transversales (coupes) ont prises. Cette méthode nous a permis de réaliser une caractérisation chimique de certains éléments présents dans les échantillons par analyse EDX (Energy Dispersive X-ray).

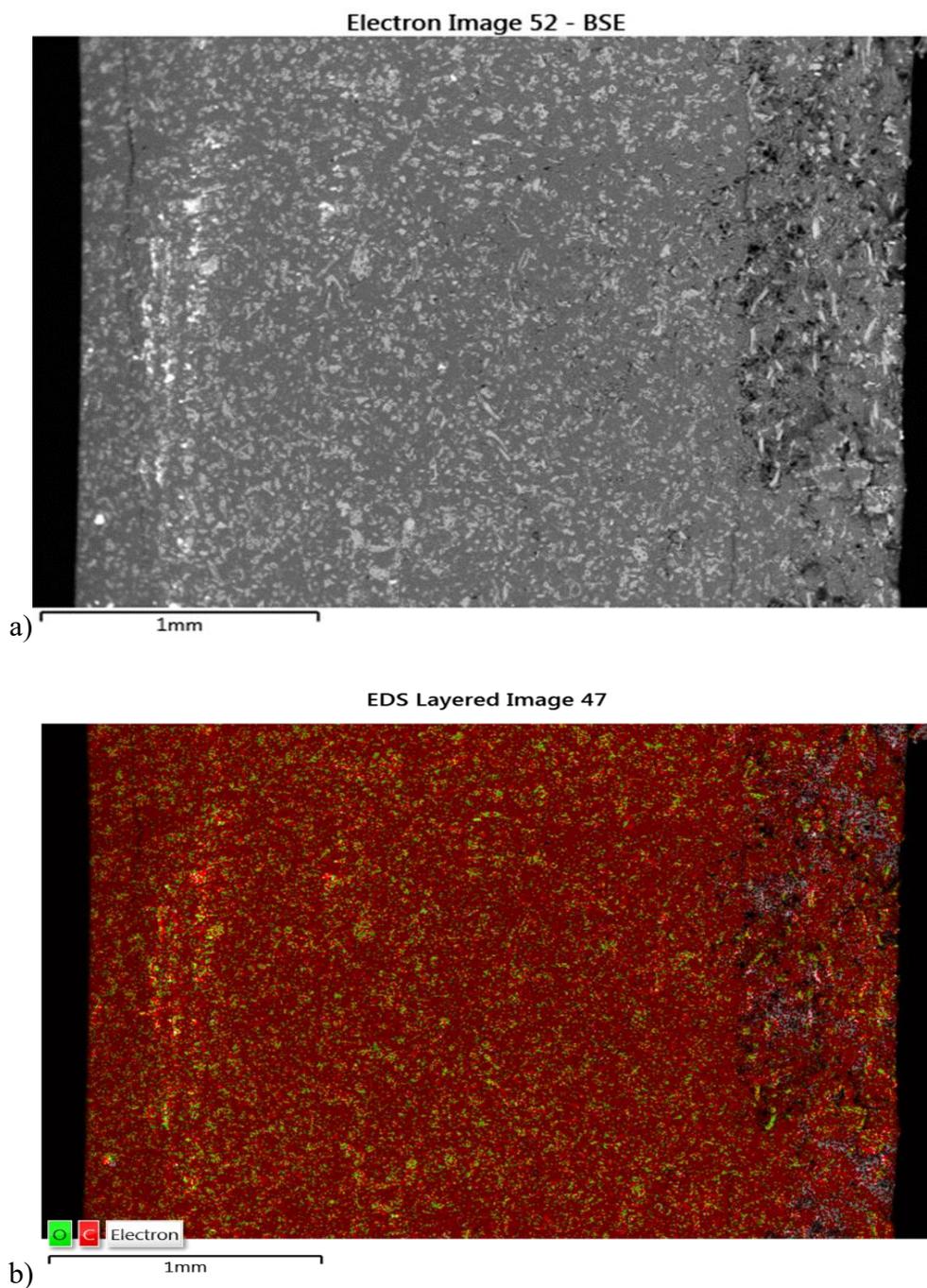
SEM-EDX Echantillons de traction (20%) exposé à *Gloephyllum trabeum***Coupe****Site 1 – G=40x**

Figure 4.6 a) Coupe transversale de l'échantillon agrandi 40x ; b) caractérisation des atomes de carbone et oxygène.

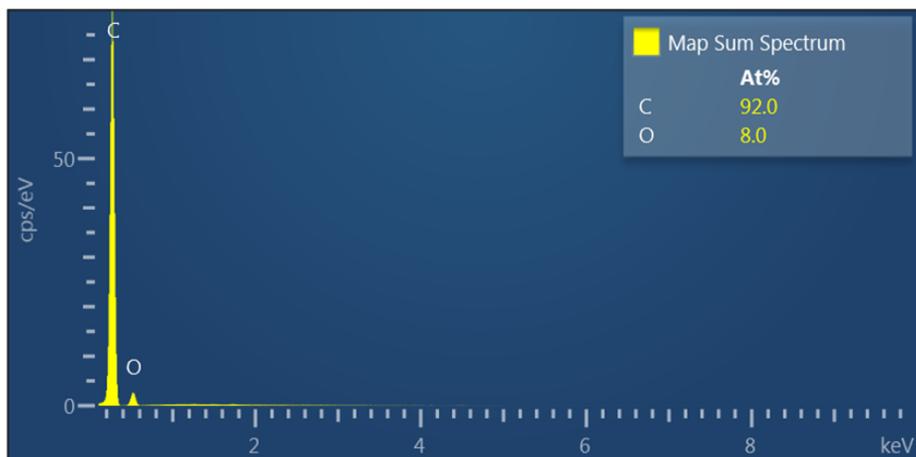


Figure 4.7 Résultats de l'analyse EDX montrant les pics et le pourcentage des éléments majoritaires.

Site 2 – G=250x

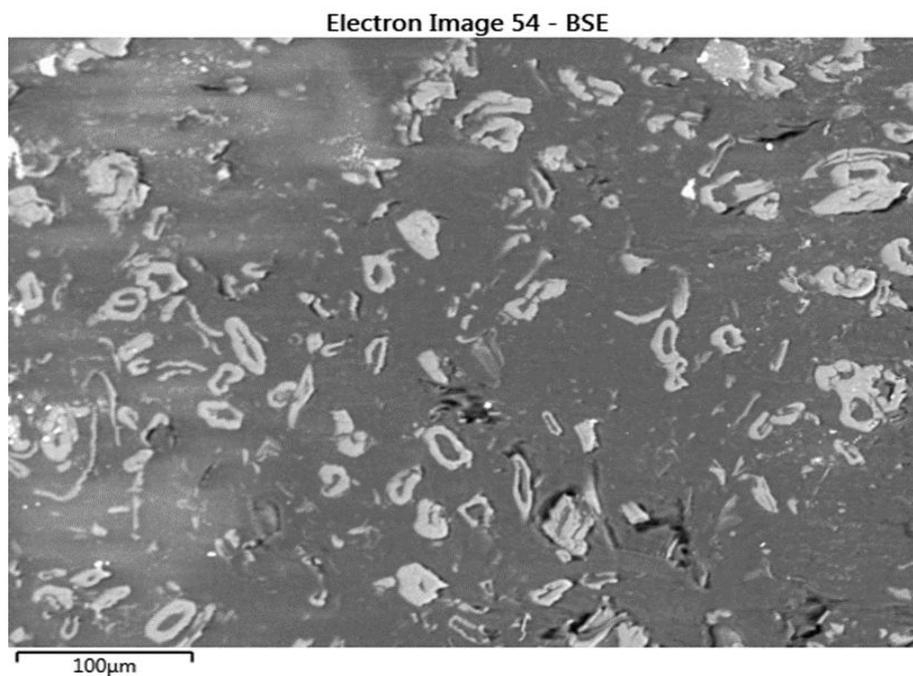


Figure 4.8 Image à G 250x

Site 3 – G=1000x

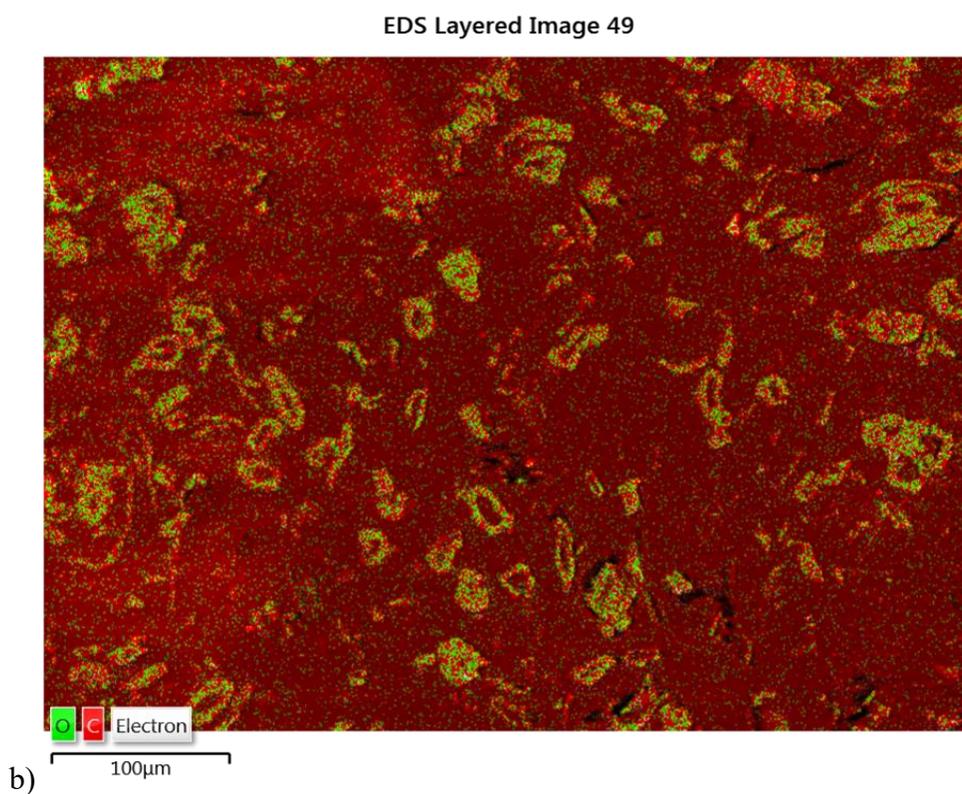
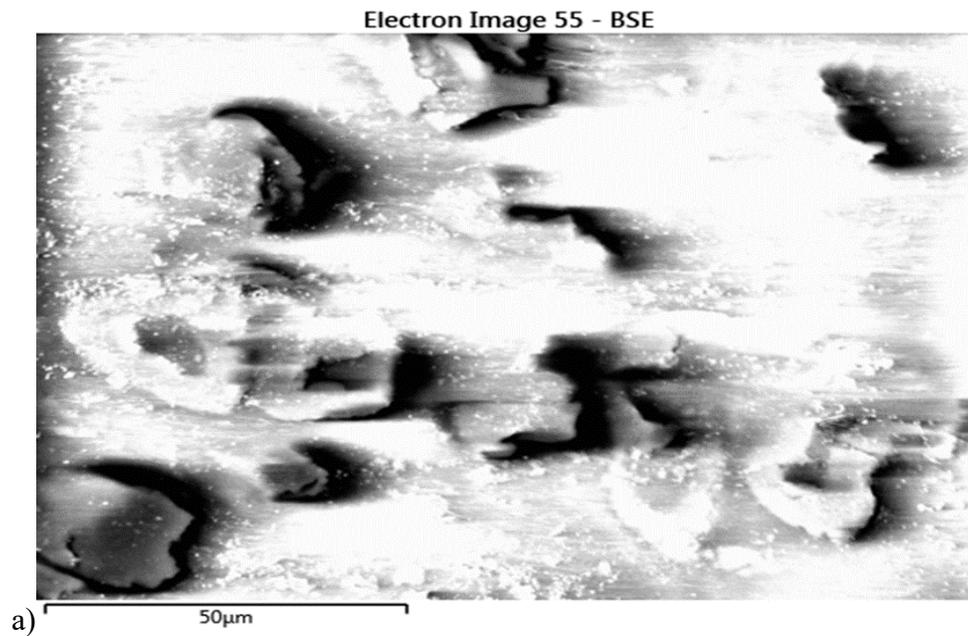


Figure 4.9 Image à G 1000x : les structures observées sont les fibres végétales coupées

Surface

Site 1 – G=100x

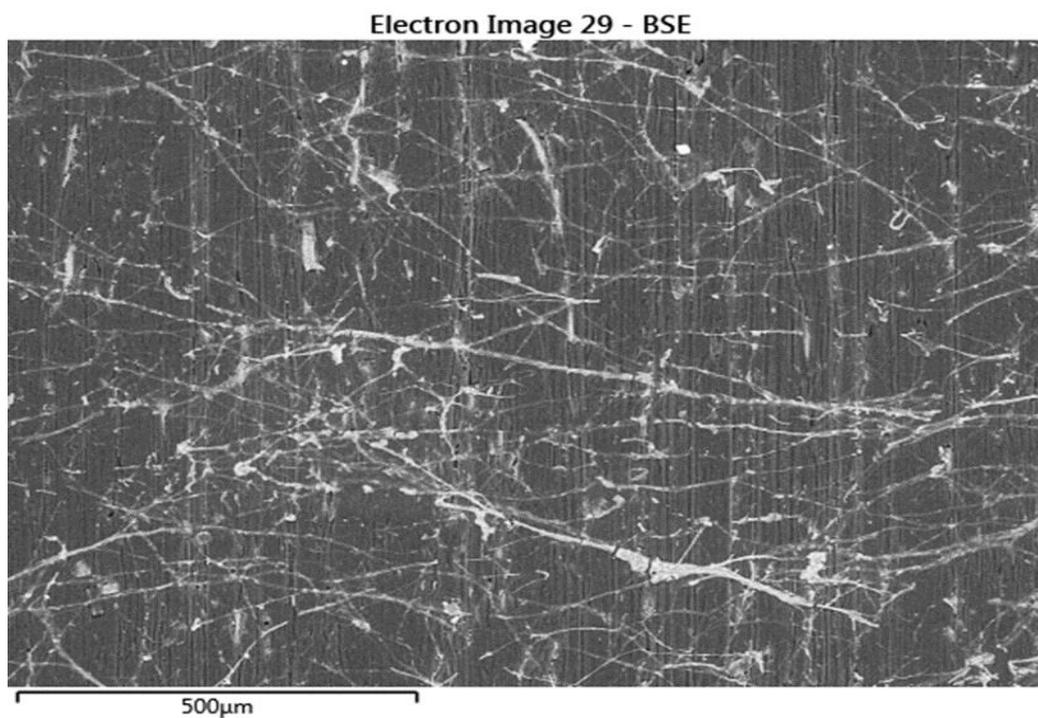


Figure 4.10 Image de l'échantillon (coupe tangentielle) observée à G 100x; les hyphes de *G. trabeum* sont visibles

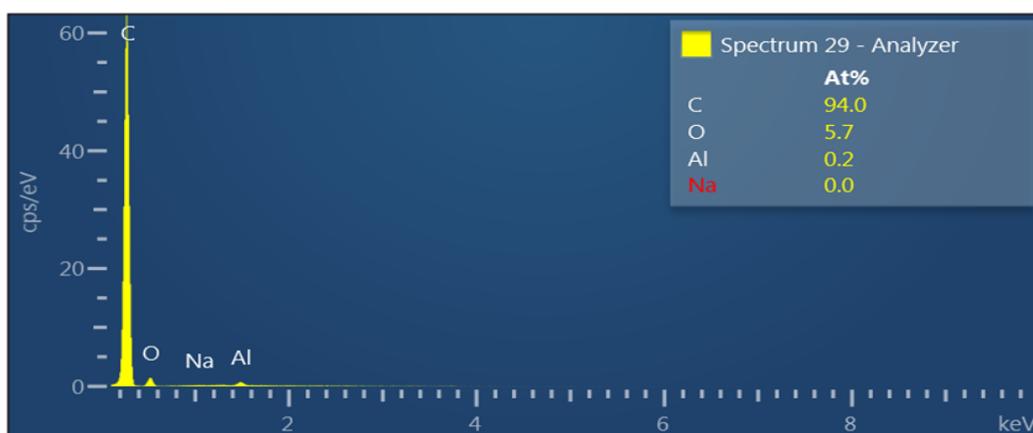


Figure 4.11 Analyse EDX de l'échantillon

Site 2 – 250x

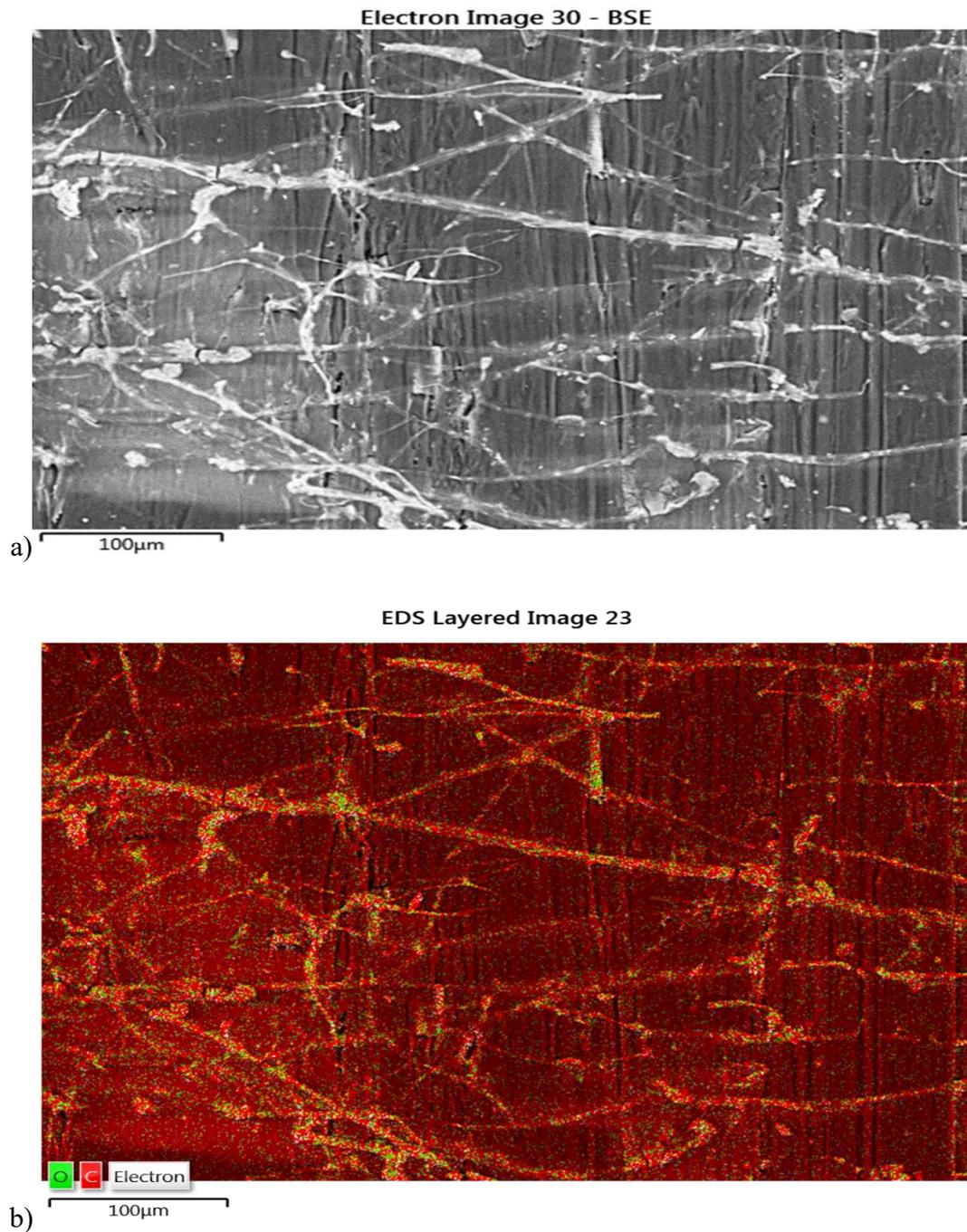


Figure 4.12 Image à G 250 (coupe tangentielle) : réseaux de hyphes présents sur la surface; la caractérisation EDX montre la répartition des atomes d'oxygène tout au long des hyphes

Site 3- G=1000x

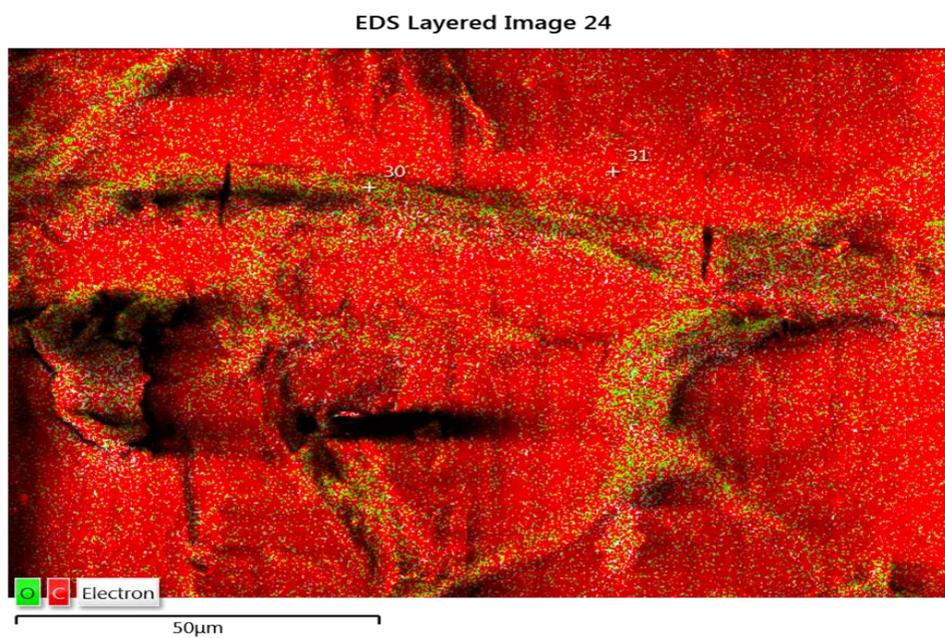
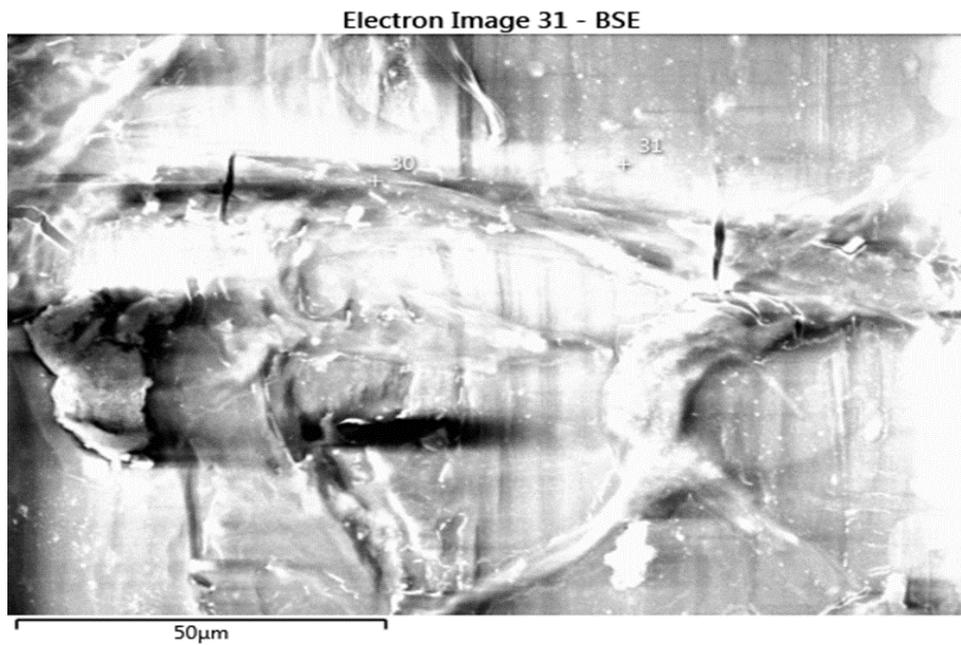
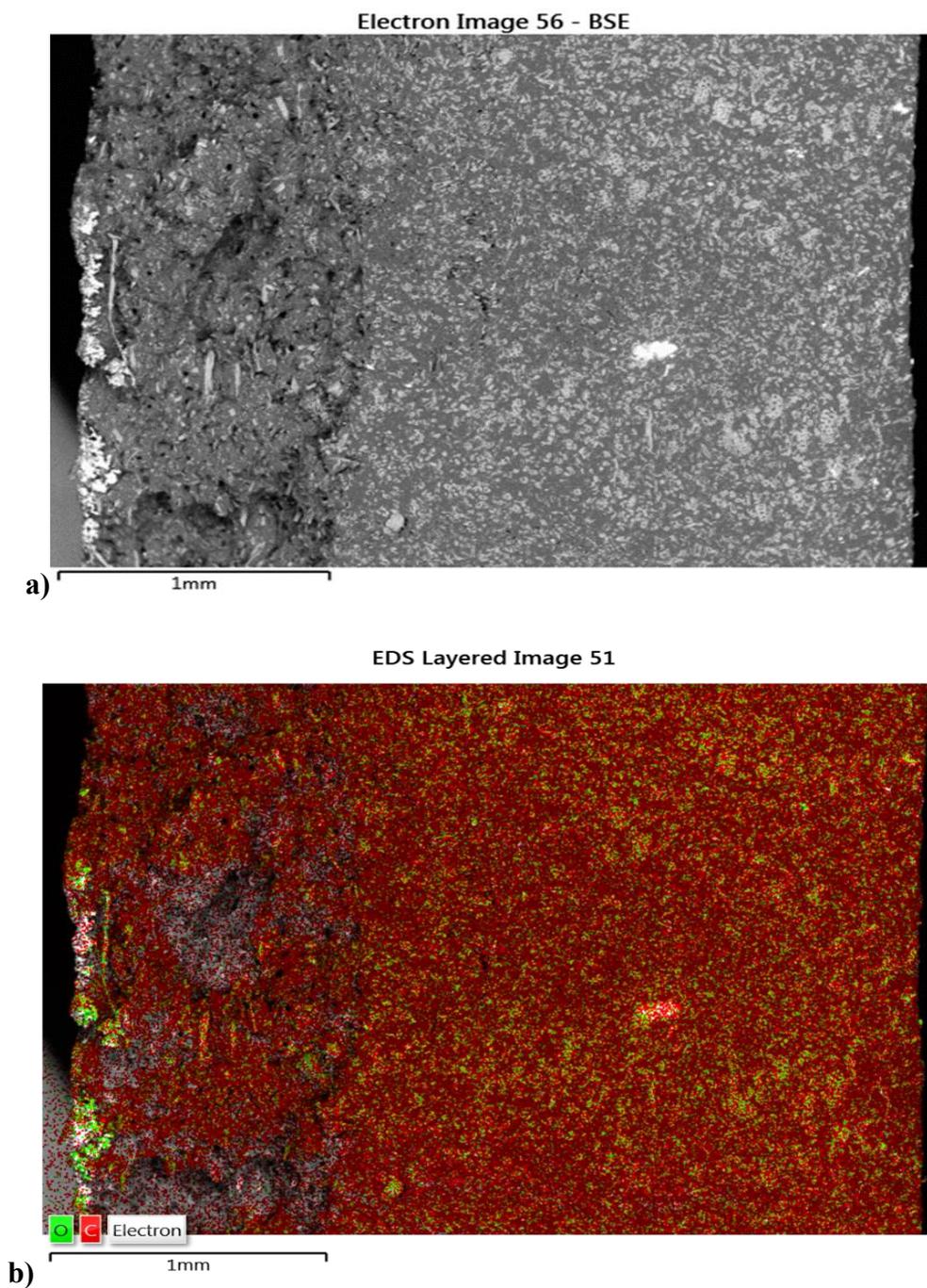


Figure 4.13 Image à G 1000x (coupe tangentielle) Les hyphes se croisent, les atomes d'oxygènes sont distribués tout au long de ces derniers

SEM-EDX Echantillons de traction (30%) exposé à *Gloephyllum trabeum***Coupe****Site 1 – G=40x****Figure 4.14 Coupe transversale de l'échantillon à G-40x**

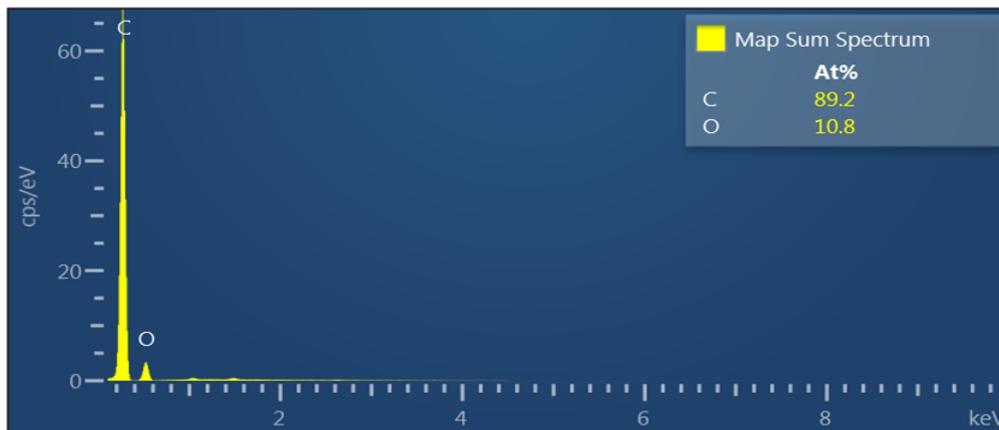
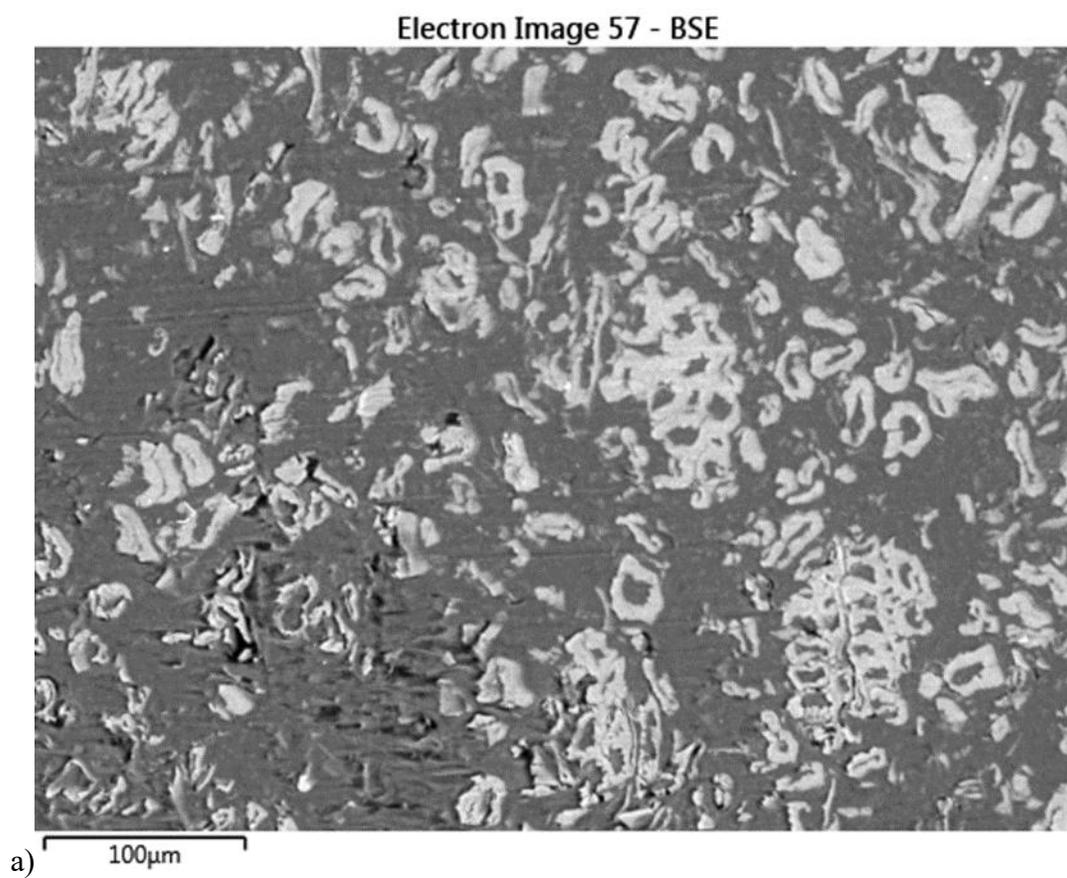
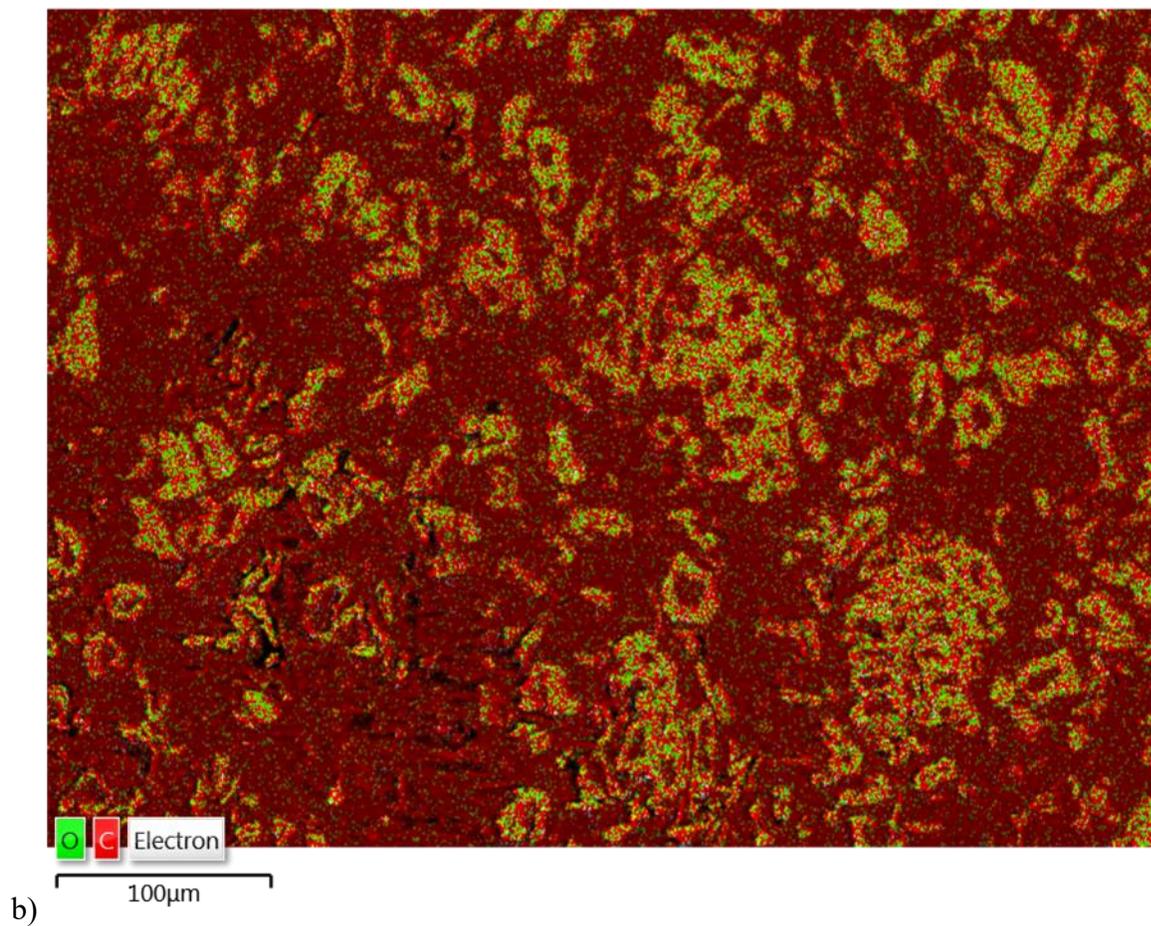


Figure 4.15 Analyse EDX de l'échantillon, les éléments majoritaires sont le Carbone et l'oxygène.

Site 2 – G=250x



EDS Layered Image 52

**Figure 4.16 Coupe transversale observée à G- 250x**

Site 3 = 1000x

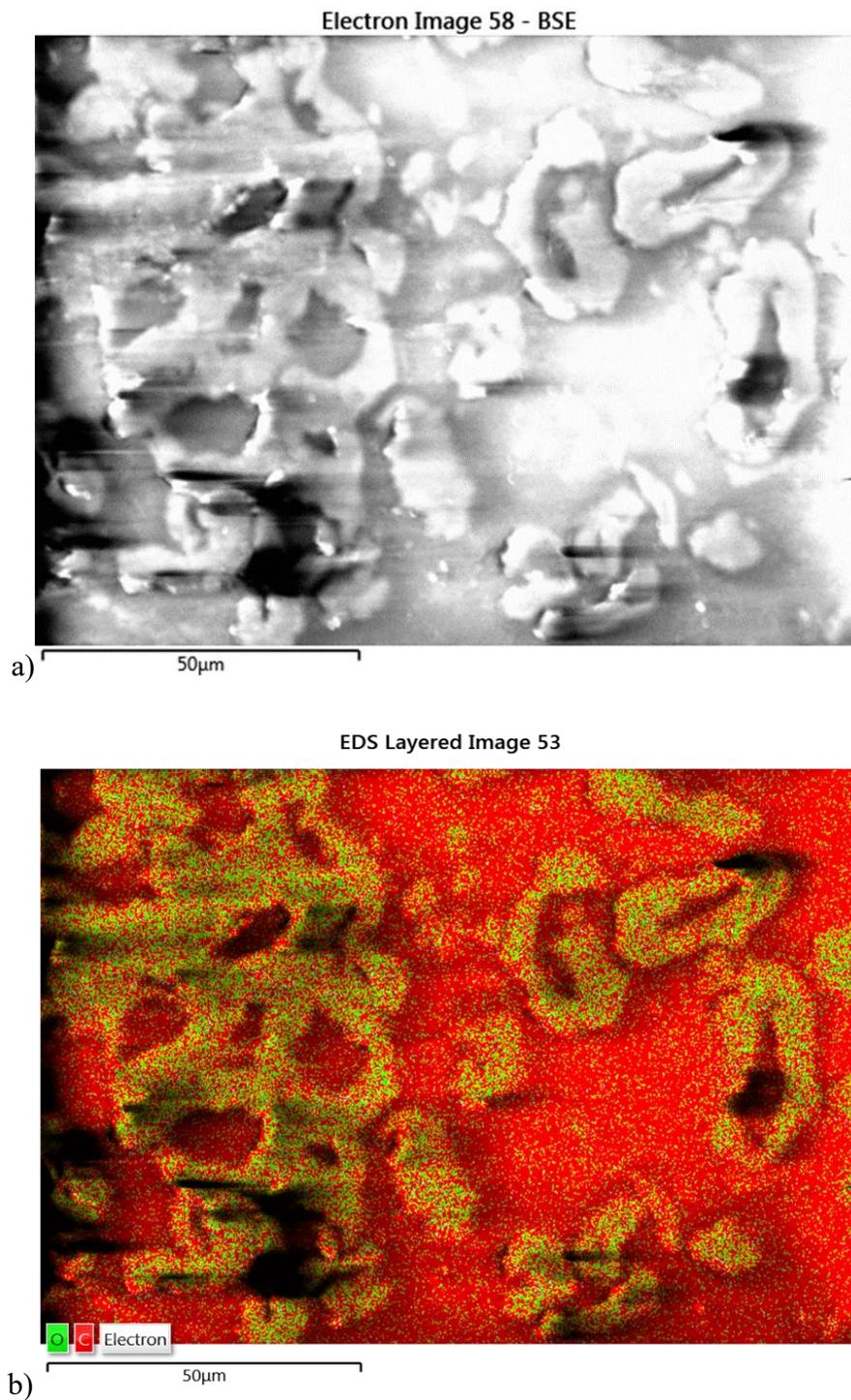


Figure 4.17 Coupe transversale observée à G- 1000x les structures ovales observées sont les fibres végétales

Surface

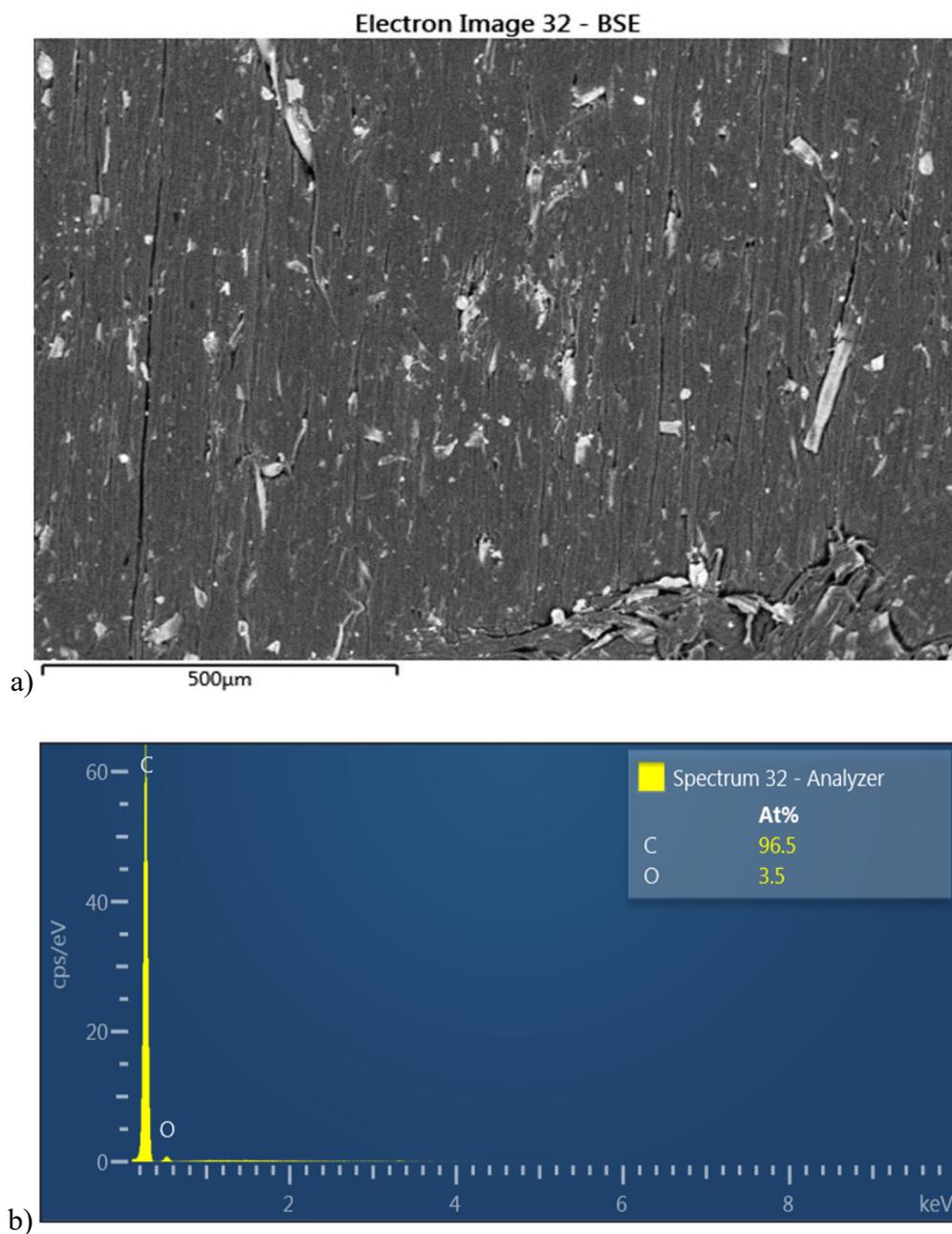


Figure 4.18 a) image de la surface de l'échantillon (coupe tangentielle) à G- 100x certains hyphes sont déjà visible; b) le spectre montre le pourcentage de carbone et d'oxygène de l'échantillon analysé.

Site 2 – G=250x

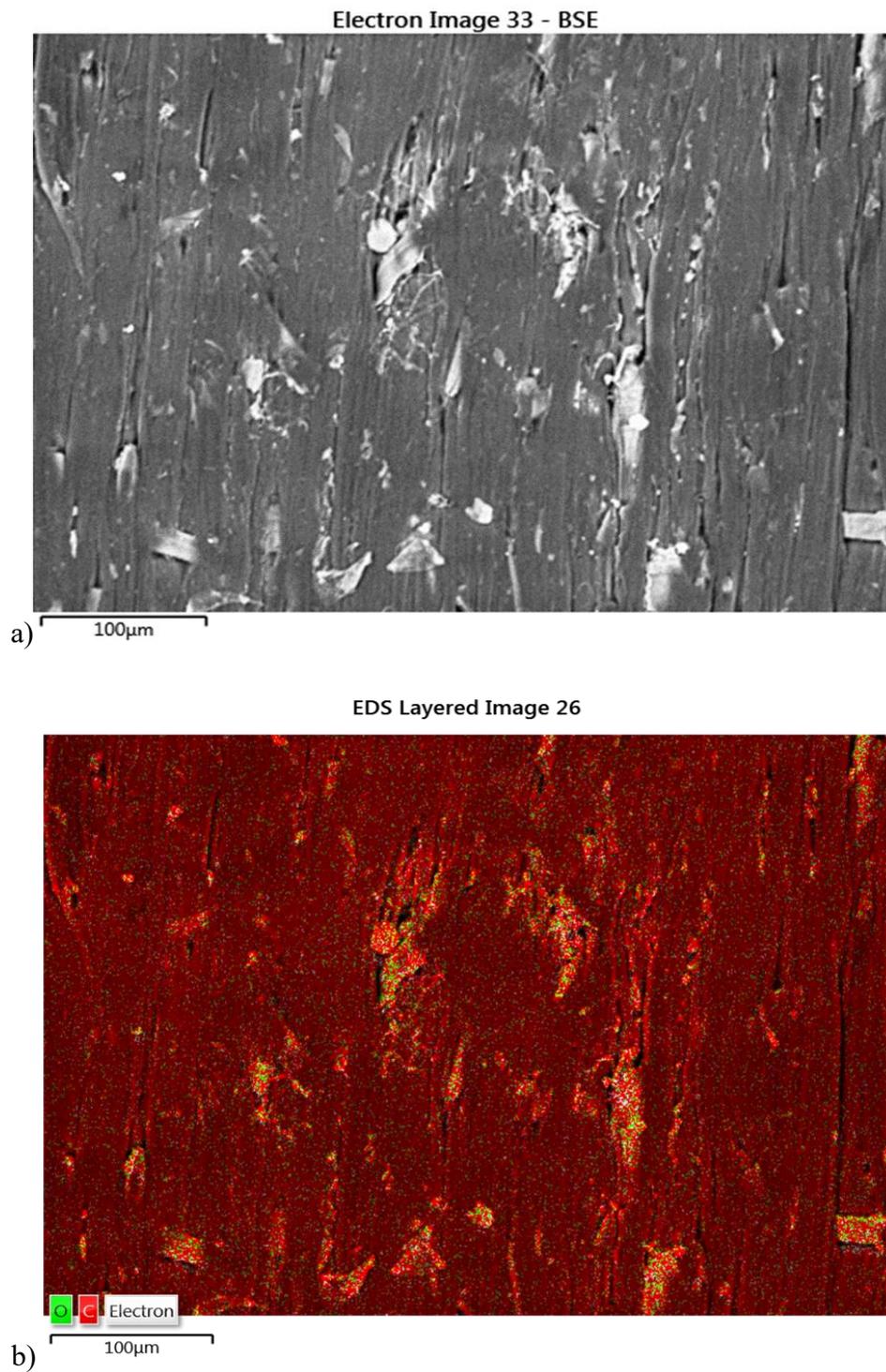


Figure 4.19 Coupe de la surface(tangentielle) de l'échantillon à G- 250x

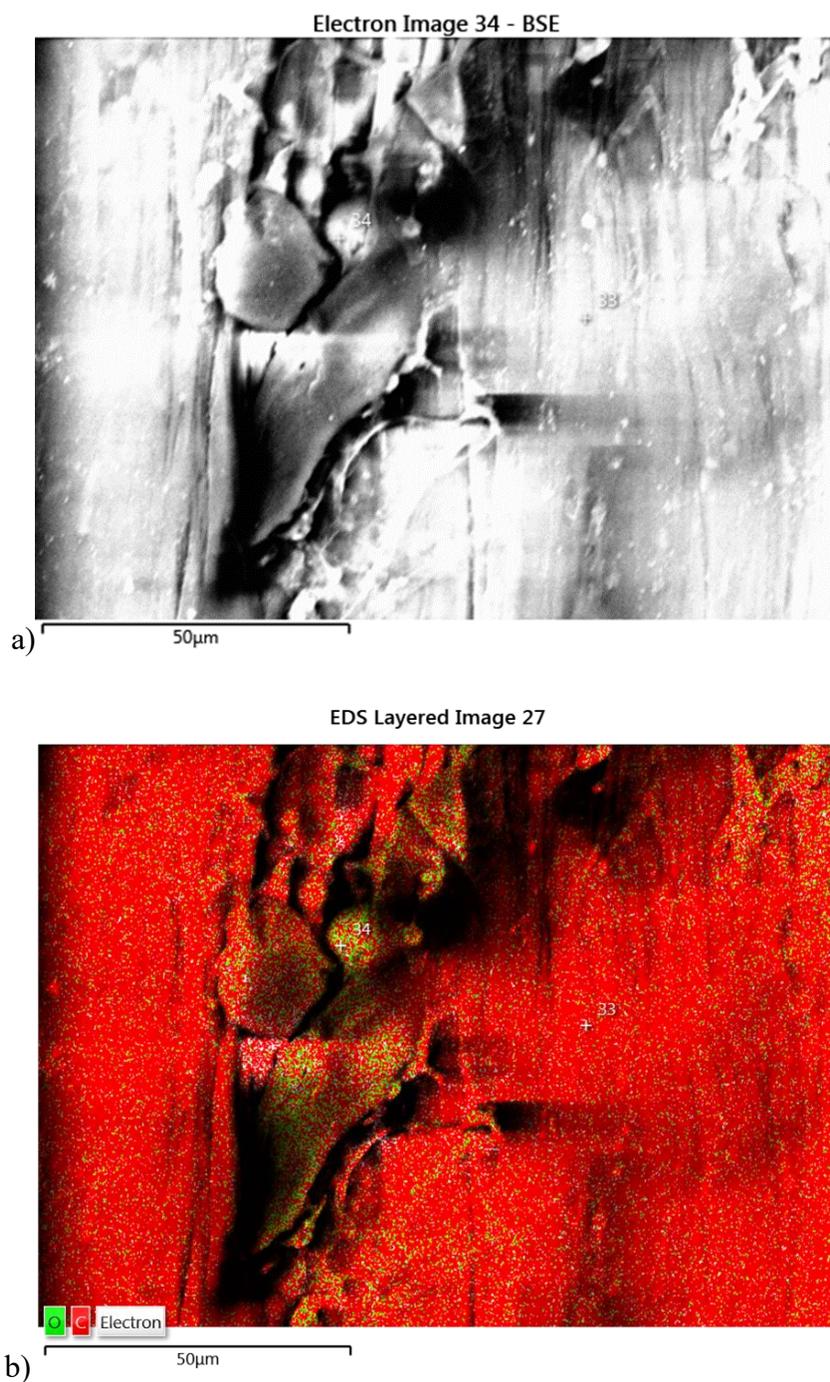


Figure 4.20 Surface (coupe tangentielle) observée à G- 1000x

Selon les images observées, les coupes tangentielles ont été celles qui ont mieux présenté le développement visible des hyphes du champignon (*G. trabeum*). Cela peut être dû au fait que la colonisation s'est principalement déroulée à la surface des échantillons. On doit aussi souligner

que le diamètre des hyphes est moins élevé que celle de la fibre végétale (fibre de bouleau jaune dans notre cas). Les fibres de bouleau jaune ont un diamètre moyen de 16-22 μm [1;214;215] tandis que le diamètre moyen des hyphes de *G. trabeum* est de 2-3.5 μm [216]; la présence des hyphes en coupe transversale serait donc des structures 6 à 8 fois plus petites que celle observée sur les images des coupes transversales correspondant aux fibres fracturées de bouleau jaune. Mijiyawa. F, et al 2018 présenta une image similaire d'une coupe transversale du matériau composite non exposé au champignon observé au microscope électronique à balayage (fig. 4.21).



Flèche orange : fibres sectionnées donc perpendiculaires à la surface; flèche bleue : fibres orientées aléatoirement dans la surface

Figure 4.21 Images MEB prises sur échantillon composite à 30% de fibres de bois [1]

Les mêmes fibres sectionnées sont présentes dans les coupes transversales prises de nos échantillons exposés à *G. trabeum* (figure 4.17). On peut aussi remarquer la présence des fibres sur les autres coupes transversales, même si l'agrandissement n'était pas le même et quand le pourcentage de fibres dans le matériau était de 20% (fig. 4.8; 4.9).

L'observation des hyphes est visible sur les coupes tangentielles. En effet une des surfaces du matériau faisait contact directement avec le milieu de culture, présentant une majeure colonisation; néanmoins les autres surfaces en général même si non exposées présentaient le développement des hyphes même à l'œil nu. Les images des figures 4.10, 12 et 13 montrent les réseaux d'hyphes même pour les grossissements de 100x (fig. 4.10). Au fur et à mesure que le grossissement augmentait les hyphes s'observaient mieux. Ils étaient comparables aux images qui correspondent

à la figure 4.22, dans les travaux de Wayne, w. et al 1993. Dans ces travaux les premiers stades de décomposition par deux champignons de pourriture brune de deux bois différents (*Poria placenta* et *Douglas fir*) ont été étudiés par microscopie électronique à balayage. Le diamètre des hyphes du a augmenté tout au long de la progression de pourriture.[216]

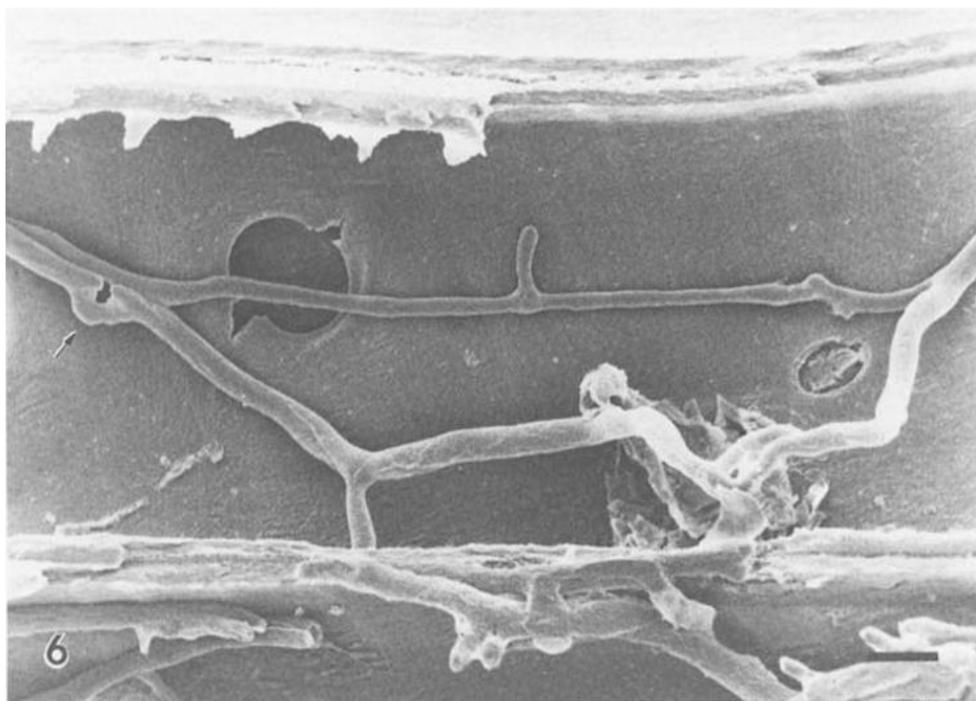


Figure 4.22 Microscopie électronique à balayage de la surface radiale fendue de bois de sapin de Douglas décomposé par *P. placenta* à 15 % de perte de masse, montrant les hyphes fines et moyennes ensemble dans la même cellule. Notez la connexion (flèche) ; barre d'échelle = 5 μm [216]

Sung KH et Al a réalisé des travaux pour élucider les modèles de décomposition causés par les champignons de pourriture brune *Tyromyces palustri* et *Gloephyllum trabeum* sur les bois *Pinus densiflora* (pin Coréen rouge) et *Pinus radiata*. Il a constaté que les champignons se déplacent d'une cellule à l'autre par les ouvertures naturelles de la paroi cellulaire ou en créant des orifices. La formation d'orifices était considérée comme la plus importante caractéristique qui distinguait les champignons de pourriture brune et blanches des autres champignons décomposeurs de bois. [217]



Les flèches indiquent les hyphes

Figure 4.23 Image d'une Coupe transversale d'un échantillon exposé à *G. trabeum*

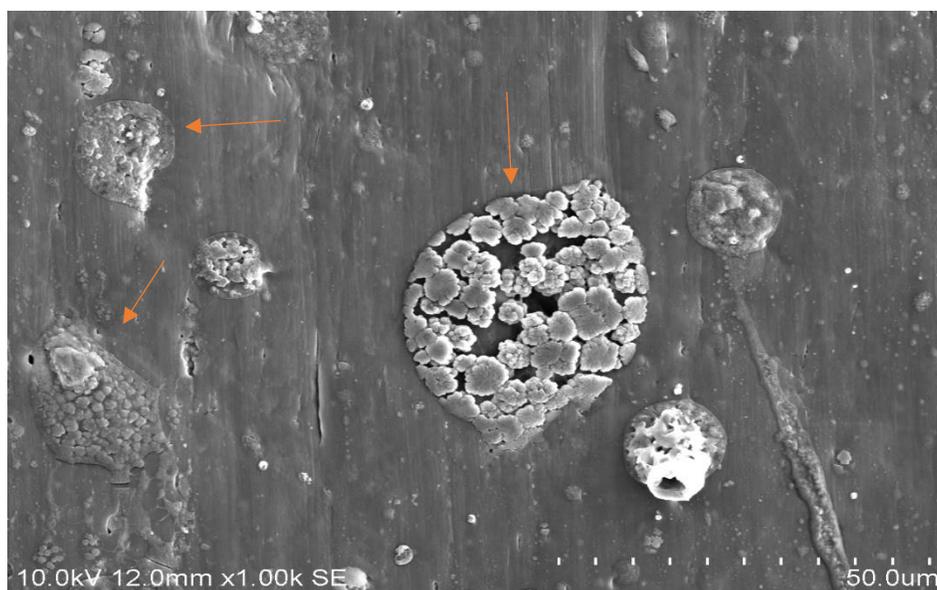


Figure 4.24 Image d'une coupe transversale d'un échantillon exposé : présence de conidiospores indiqués par les flèches

Cependant Wilcox 1968 avait insisté sur le fait que les hyphes des champignons de pourriture brune s'étendaient d'une cellule à l'autre principalement par les ouvertures naturelles des parois cellulaires dans les premiers stades de la pourriture mais créait éventuellement des orifices à travers des parois cellulaires après une pourriture assez avancée. [218;219] dans nos travaux les orifices ne sont pas vraiment visibles sur toutes les coupes surtout sur les plus faibles grossissements possiblement à cause du faible taux de fibres dans le matériau, soient 20 et 30 % et aussi à cause du temps réduit d'exposition des échantillons aux champignons. En revanche les grossissements supérieurs à 1000x montreraient la présence de quelques orifices (fig. 4.23)

Néanmoins sur la figure 4.6.a la partie extérieur (à gauche sur l'image), proche de la surface présente des orifices qui pourraient être ceux décrits par Wilcox et Al et Sung KH. Cette partie est notamment la plus touchée par la pourriture pouvant être due à une majeure répartition de la fibre végétale et ou la présence d'espaces entre les fibres et la matrice.

La présence et développement de conidiospores a été décrit dans les travaux de Springer, M, L. et al. Il a étudié et expliqué la formation de cet organe de reproduction asexuée chez un champignon filamentueux *Nearospora crassa*. Il a trouvé que ledit champignon réagit à la privation de nutriments et à la dessiccation en produisant spores asexuées ou conidies. En réponse à certains signaux environnementaux, le champignon entre dans son cycle de reproduction asexuée et produit des spores multinucléées, appelées macroconidies, sur des structures aériennes spécialisées appelées conidiophores. Les macroconidies sont morphologiquement distinctes sur le plan du développement de la plus petite, uninucléée microconidies produites dans les cultures anciennes. [220]

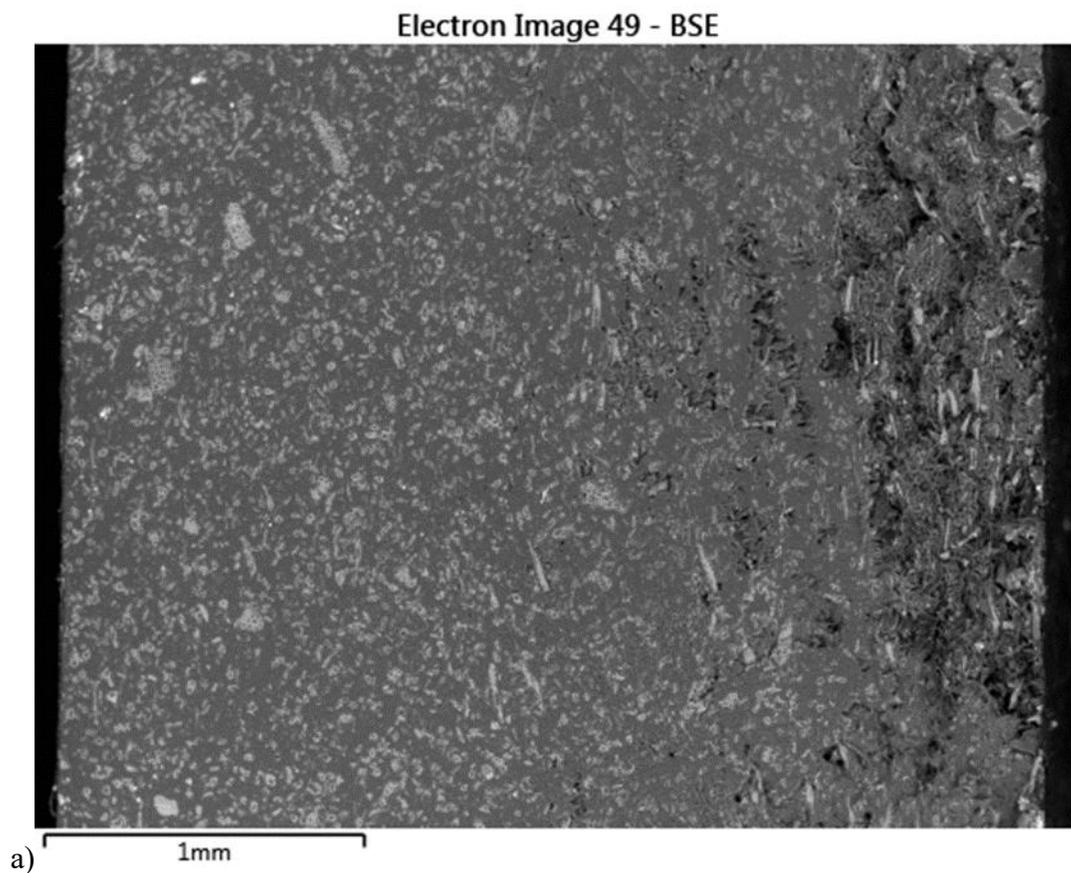
Ces différentes images observées ont montré le développement de *G. trabeum* sur les échantillons, ce qui explique la diminution de propriétés mécaniques du matériau. Les Hyphes malgré la faible teneur en bois du matériau ont eu un impact négatif sur celui-ci qui s'est résulté en une perte propriétés qui le caractérisent.

4.4.2 Observation des échantillons exposés à *T. versicolor*

Les échantillons exposés à *T. versicolor* ont été coupés pour l'observation au microscope électronique à balayage. Des images longitudinales (surface) et transversales (coupes) ont prises. Cette méthode nous a permis de réaliser une caractérisation chimique de certains éléments présents dans les échantillons par analyse EDX (Energy Dispersive X-ray).

SEM-EDX Echantillons de traction (20%) exposés à *Trametes versicolor*

Site 1 – G=40x



EDS Layered Image 44

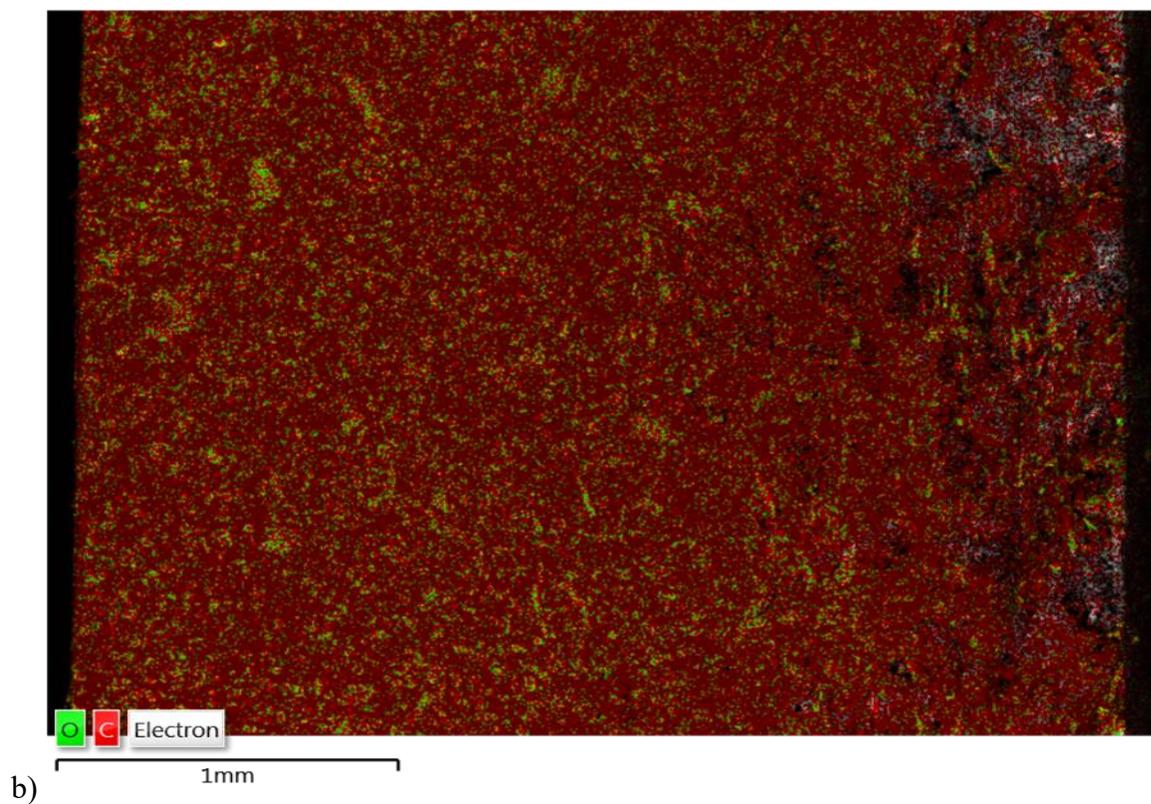


Figure 4.25 Image à G-40x d'une coupe transversale d'un échantillon de traction exposé à *T. versicolor*,

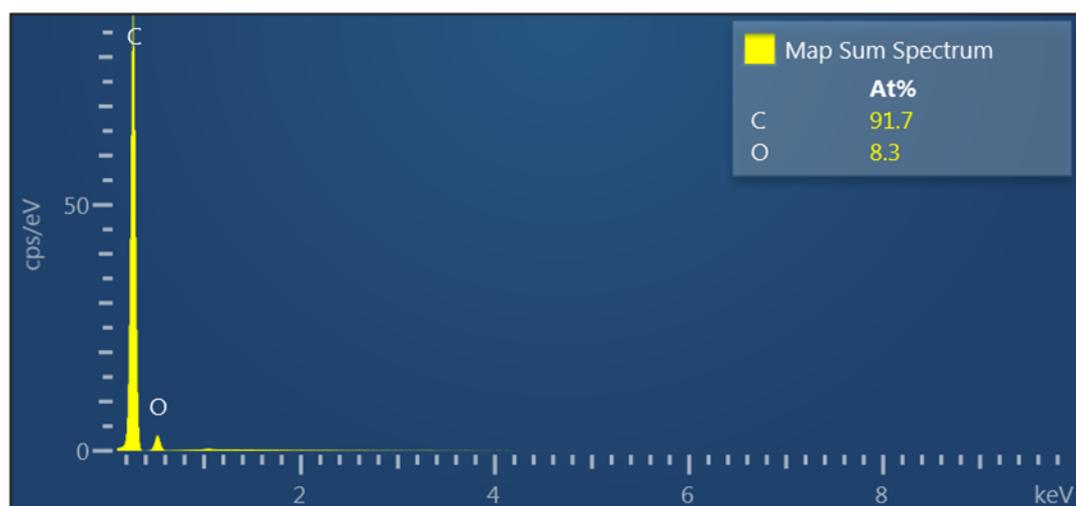


Figure 4.26 Résultats de l'analyse EDX de l'échantillon

Site 2 – G=250x

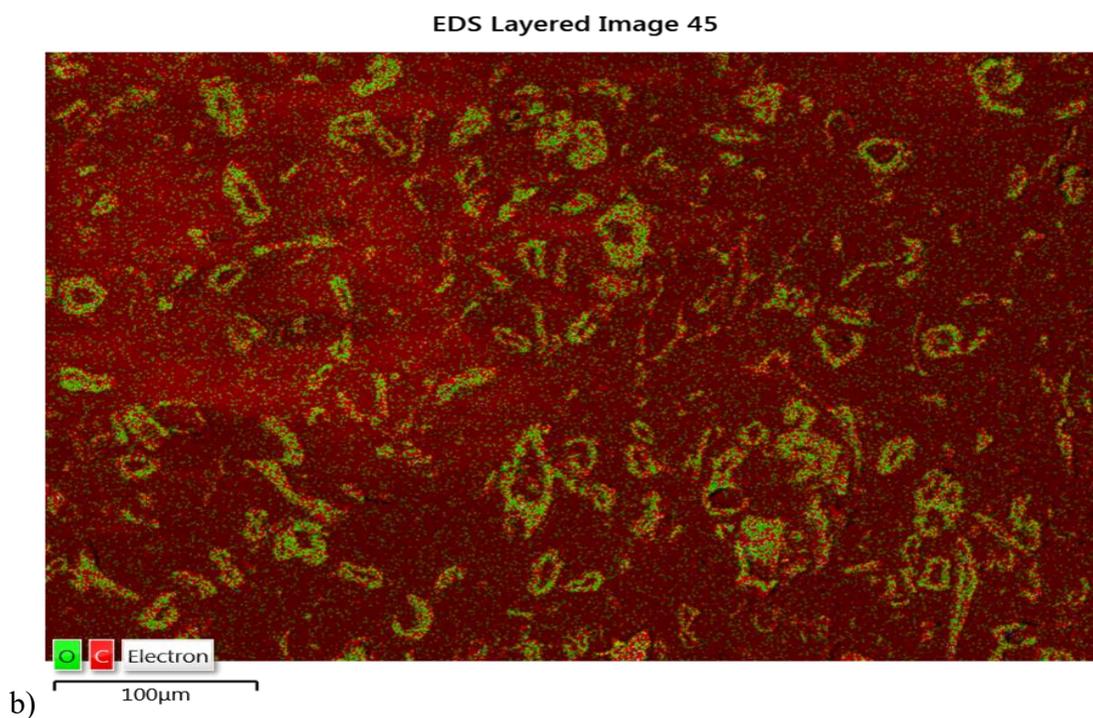
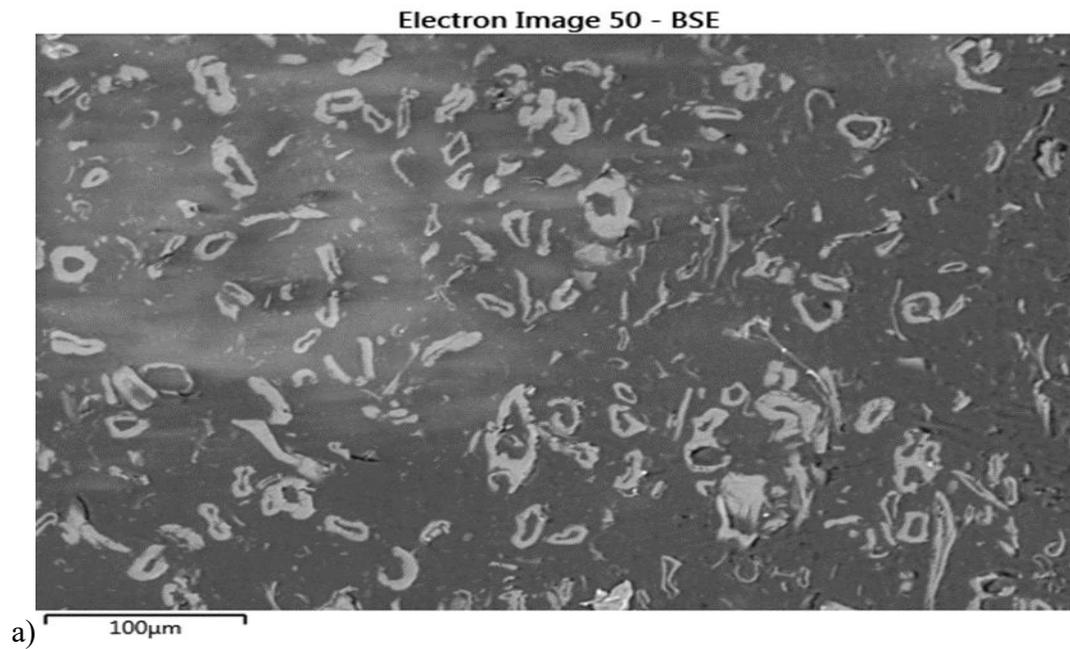


Figure 4.27 Image à G-250 x de la coupe transversale d'un échantillon exposé

Site 3 – G=1000x

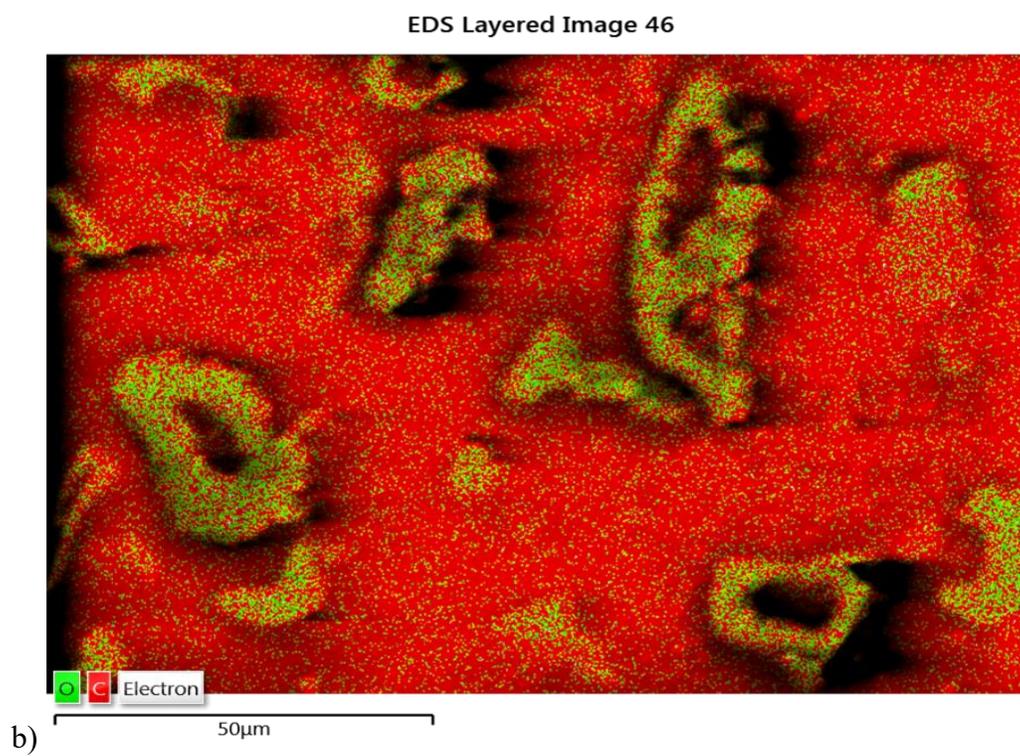
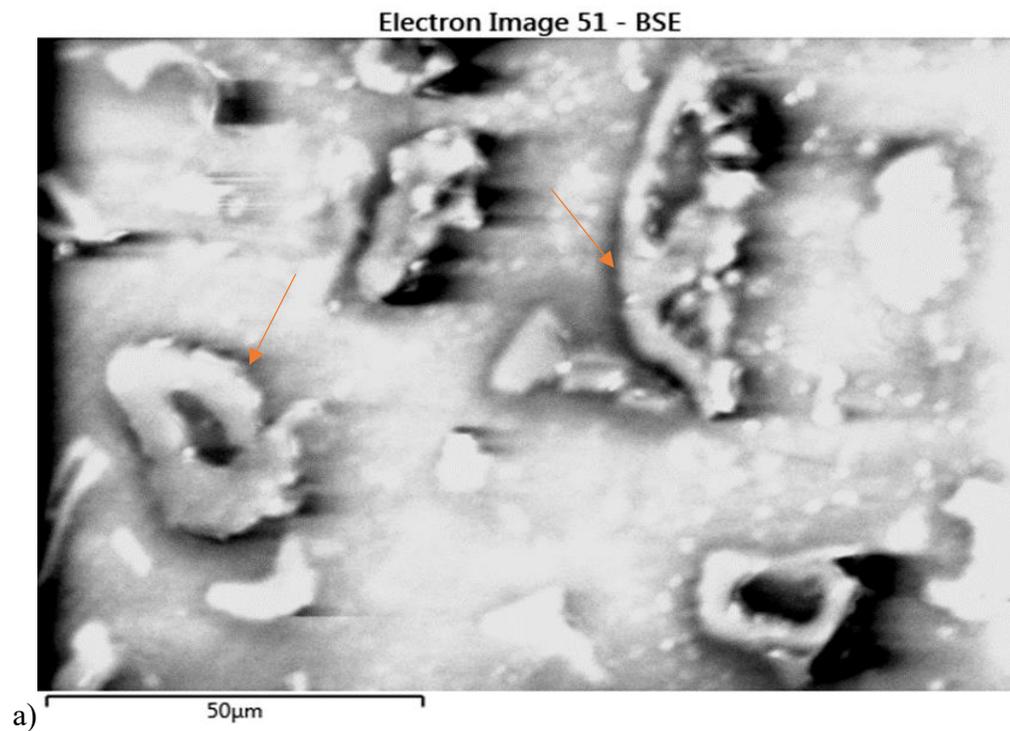


Figure 4.28 Image à G-1000x de la coupe transversale d'un échantillon exposé

Surface

Site 1 – G=100x

Electron Image 26 - BSE

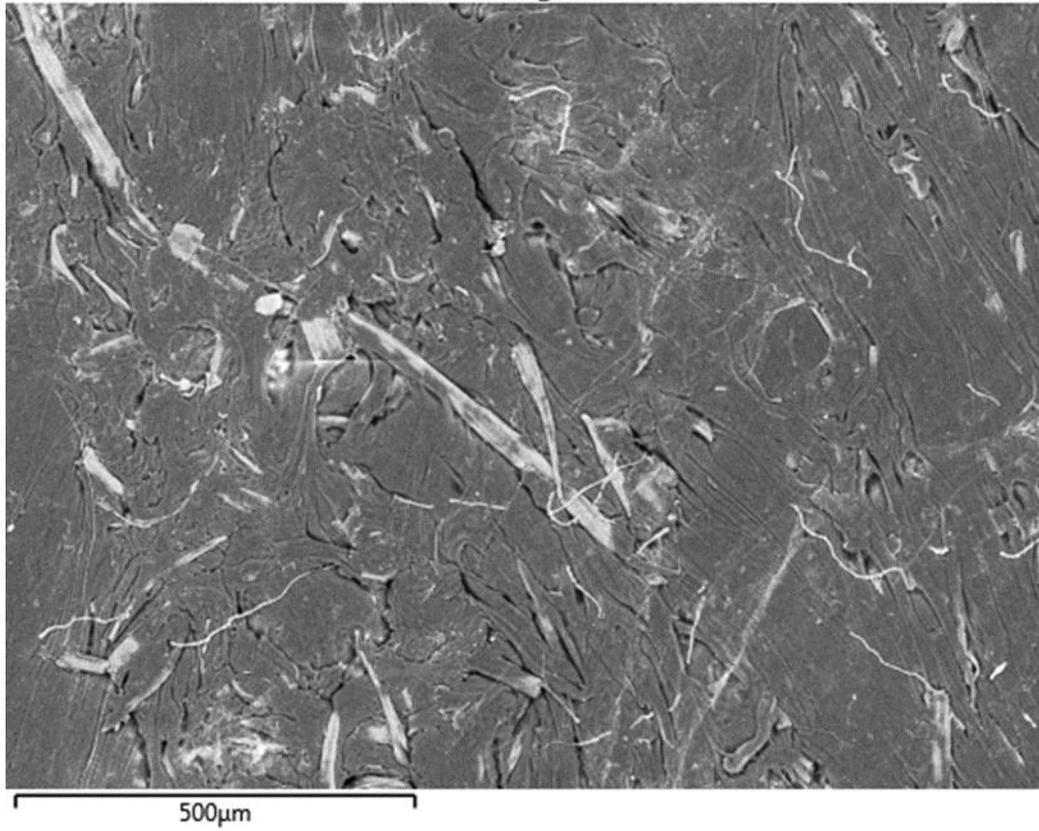


Figure 4.29 Image à G-100x d'une coupe tangentielle de l'échantillon exposé.

Site 2-G 250x

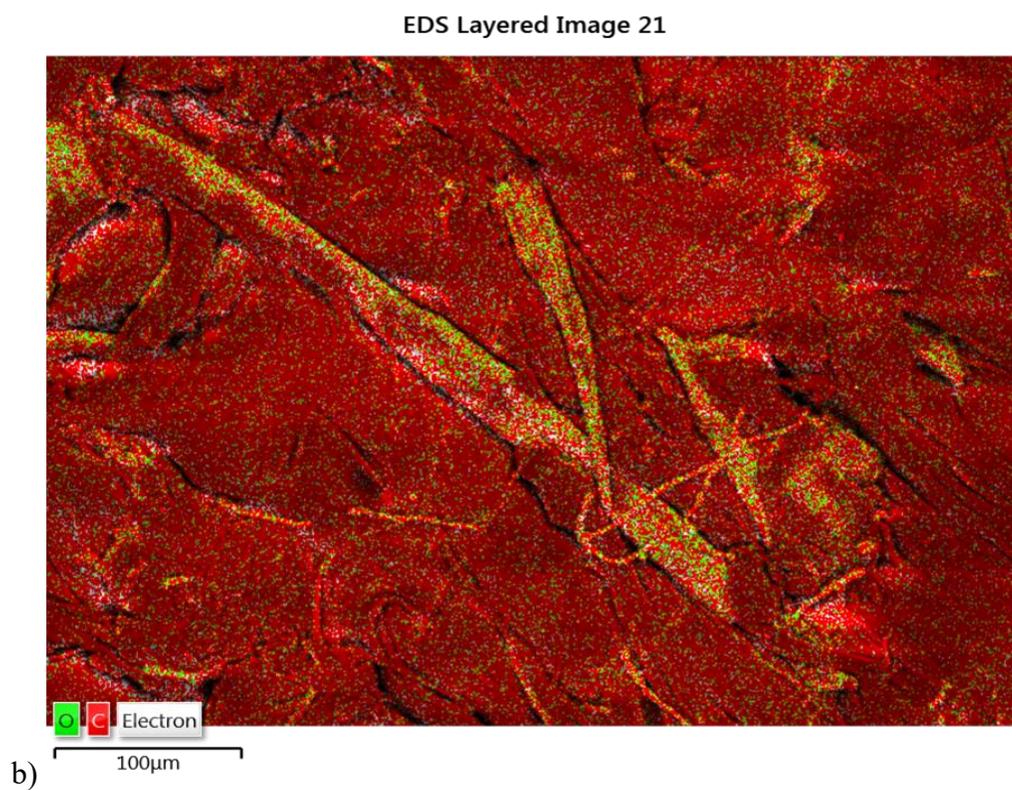
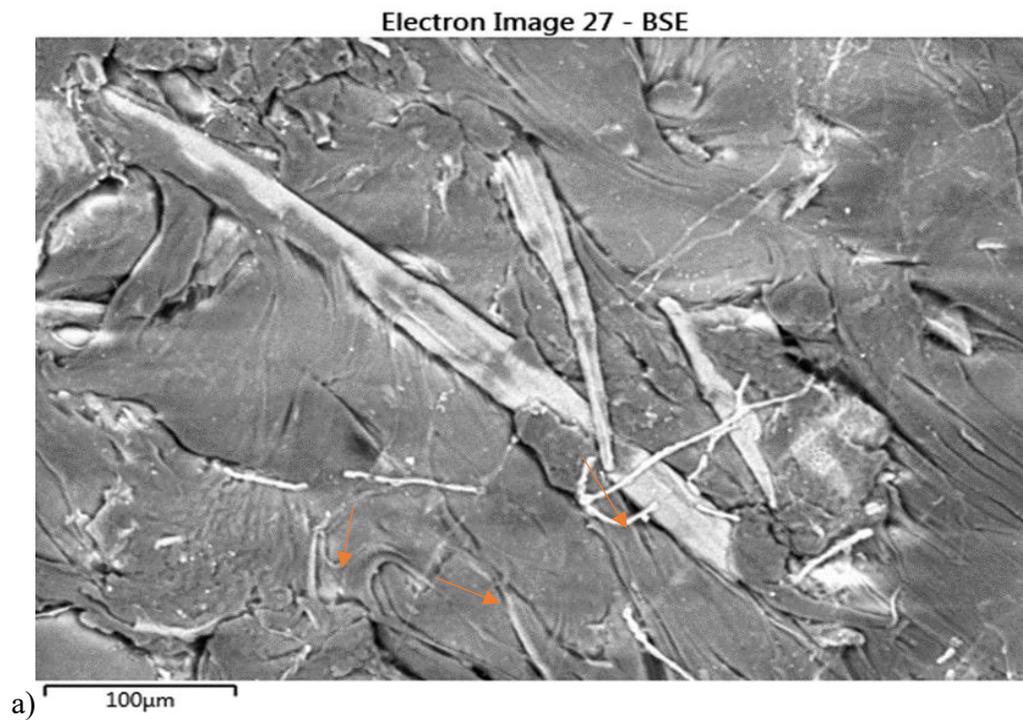


Figure 4.30 Image à G-250x d'une coupe tangentielle d'un échantillon exposé

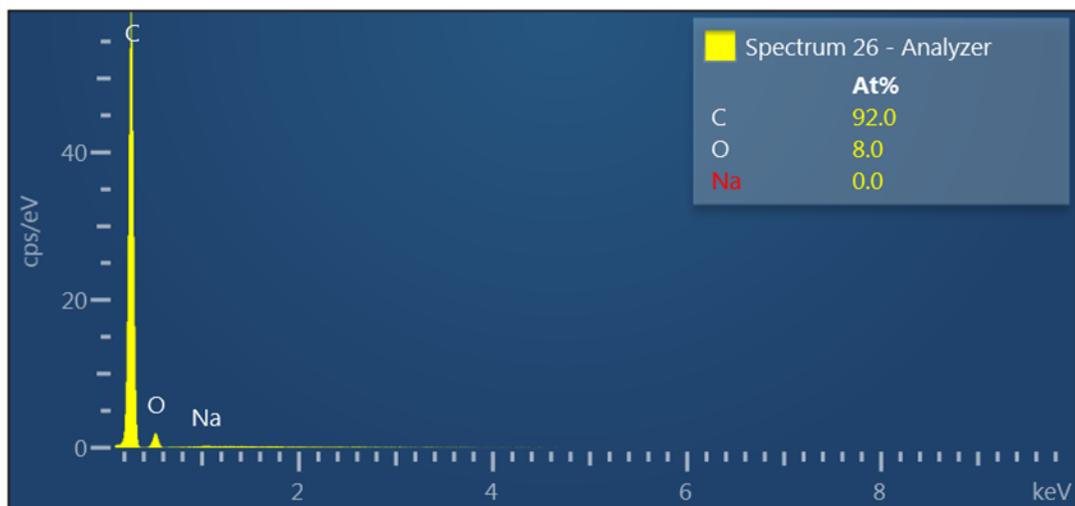
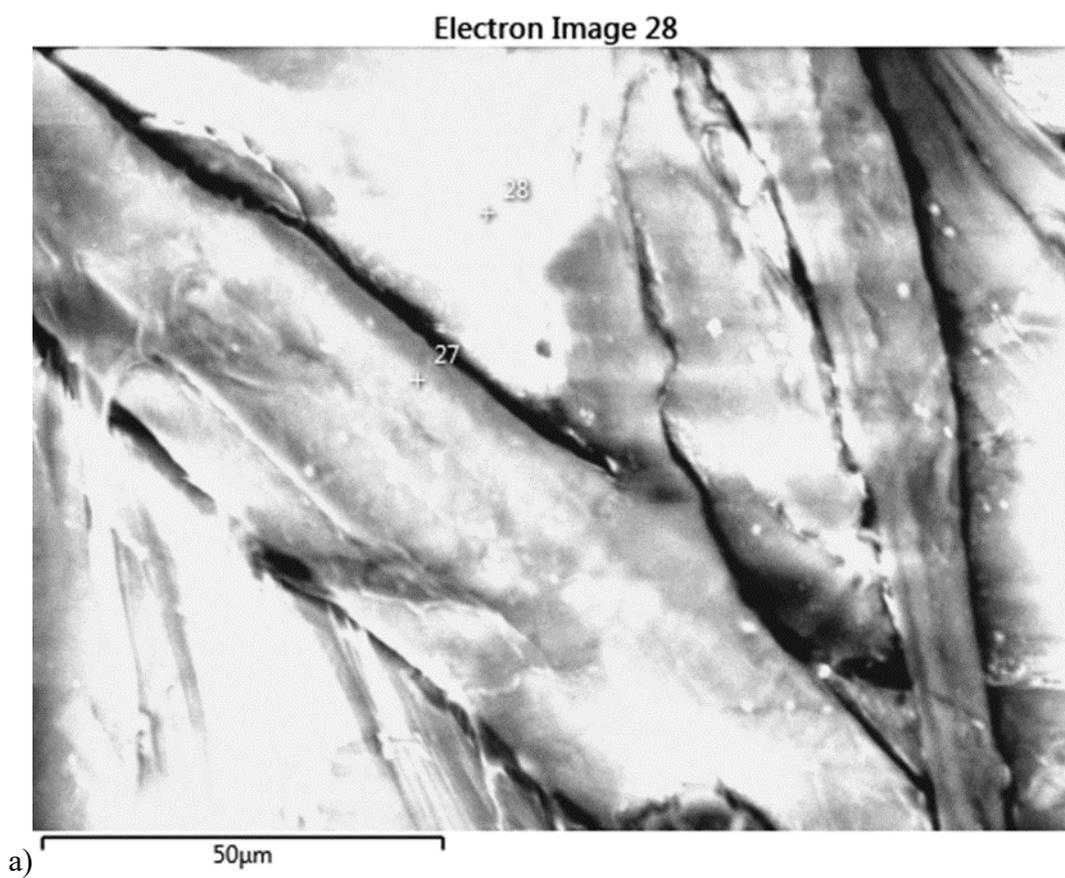


Figure 4.31 Spectromètre de l'analyse EDX

Site 3. – G=1000x



EDS Layered Image 22

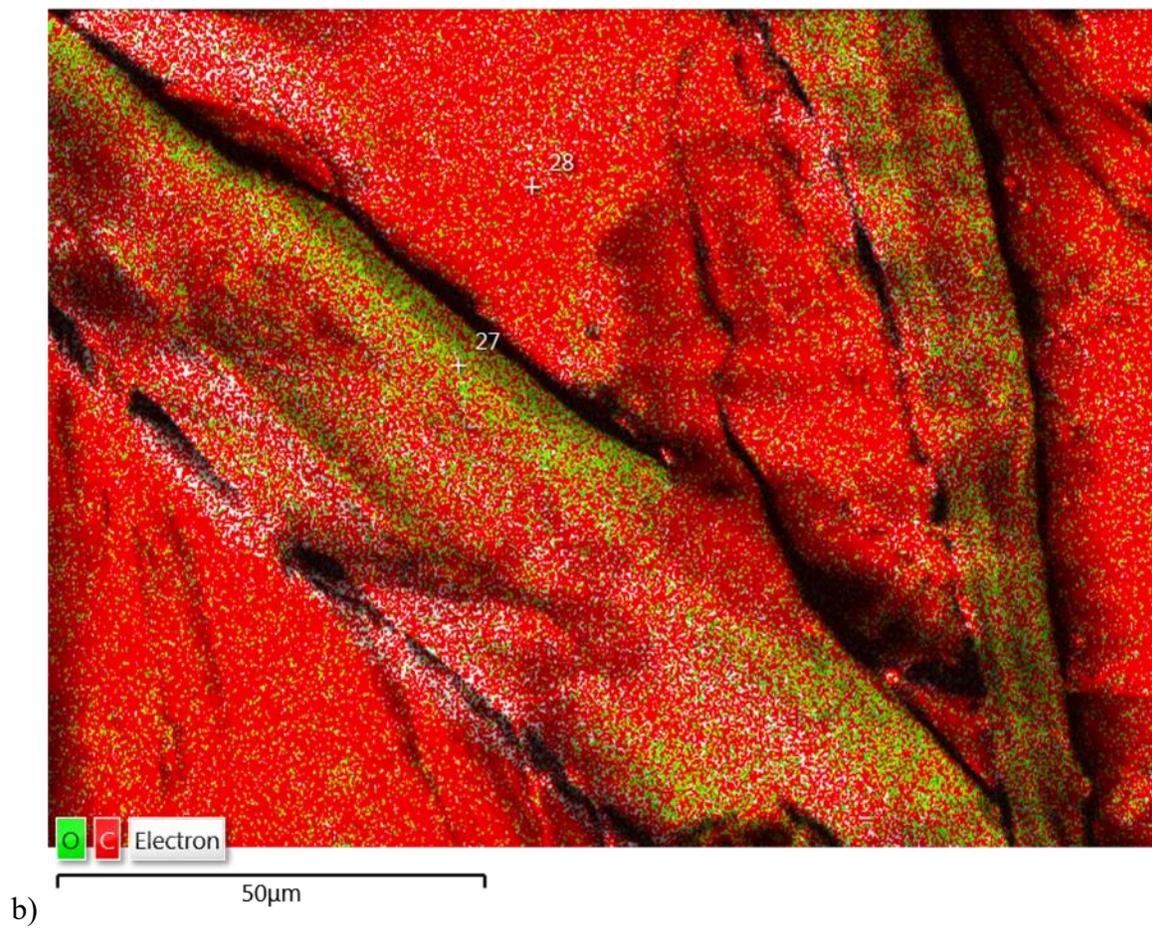


Figure 4.32 Image à G-1000x de la coupe tangentielle de l'échantillon exposé

SEM-EDX Echantillons de traction (30%) exposé à *Trametes versicolor*

Site 1 – G=40x Coupe

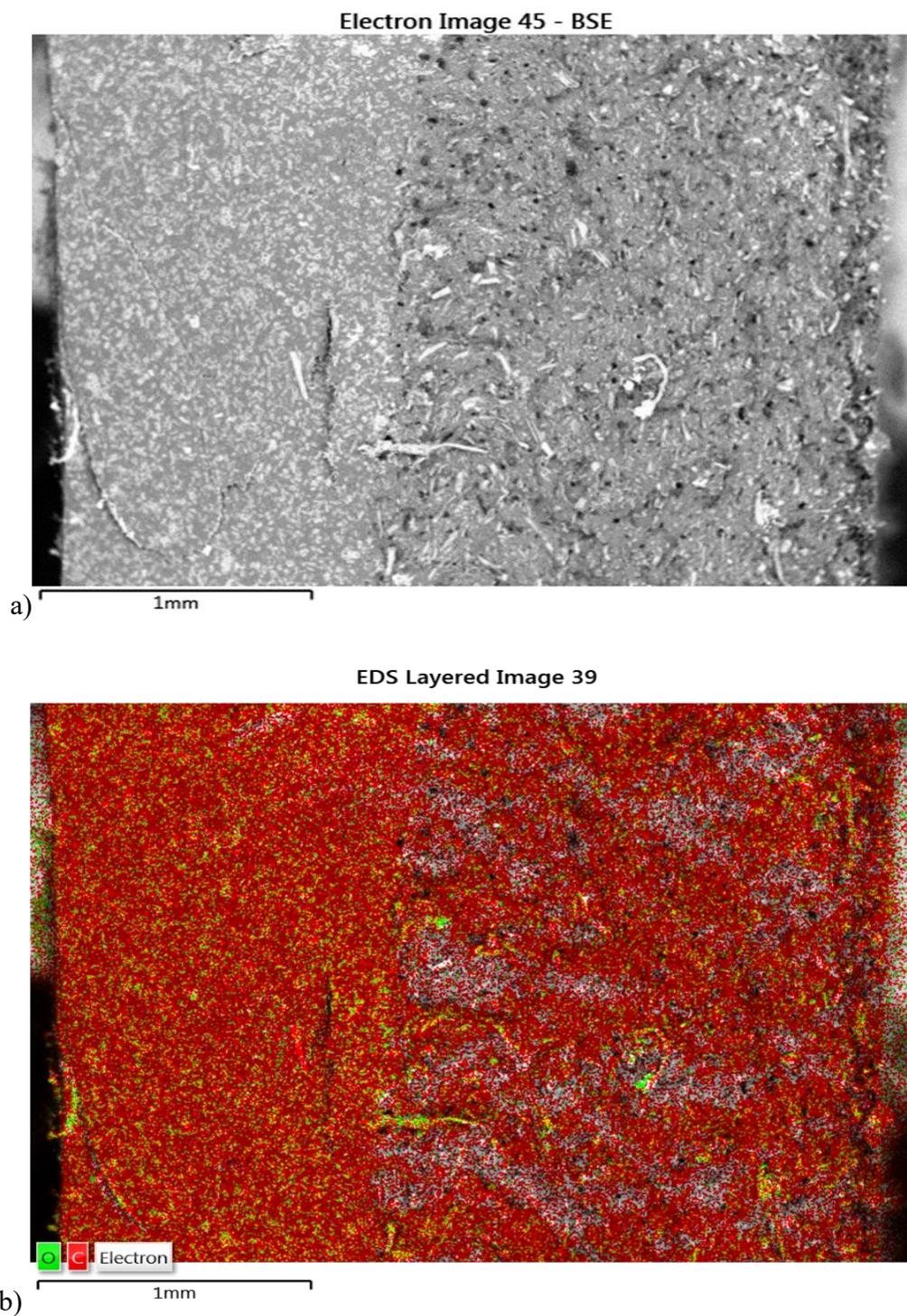


Figure 4.33 Image à G-40x d'une coupe transversale d'un échantillon exposé à *T. versicolor*

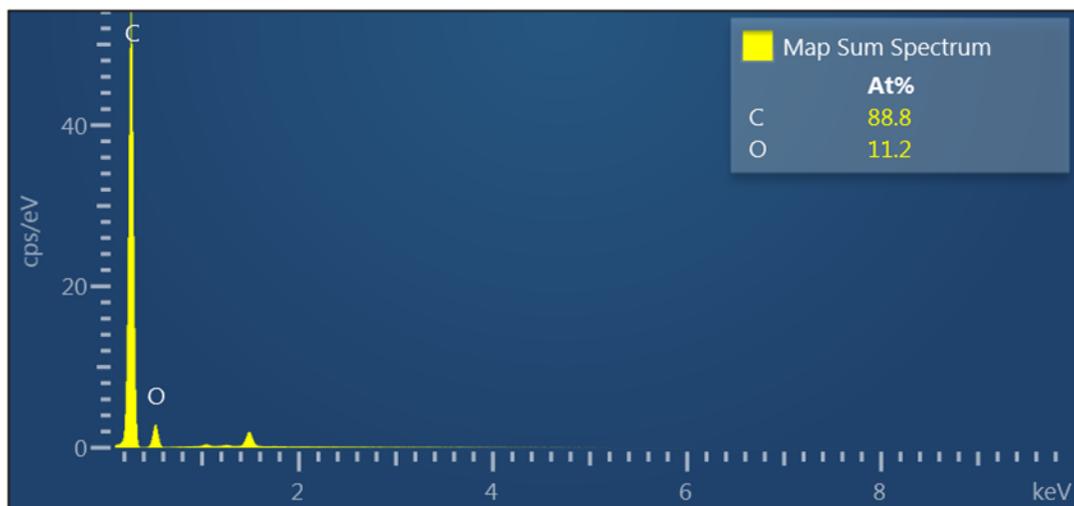
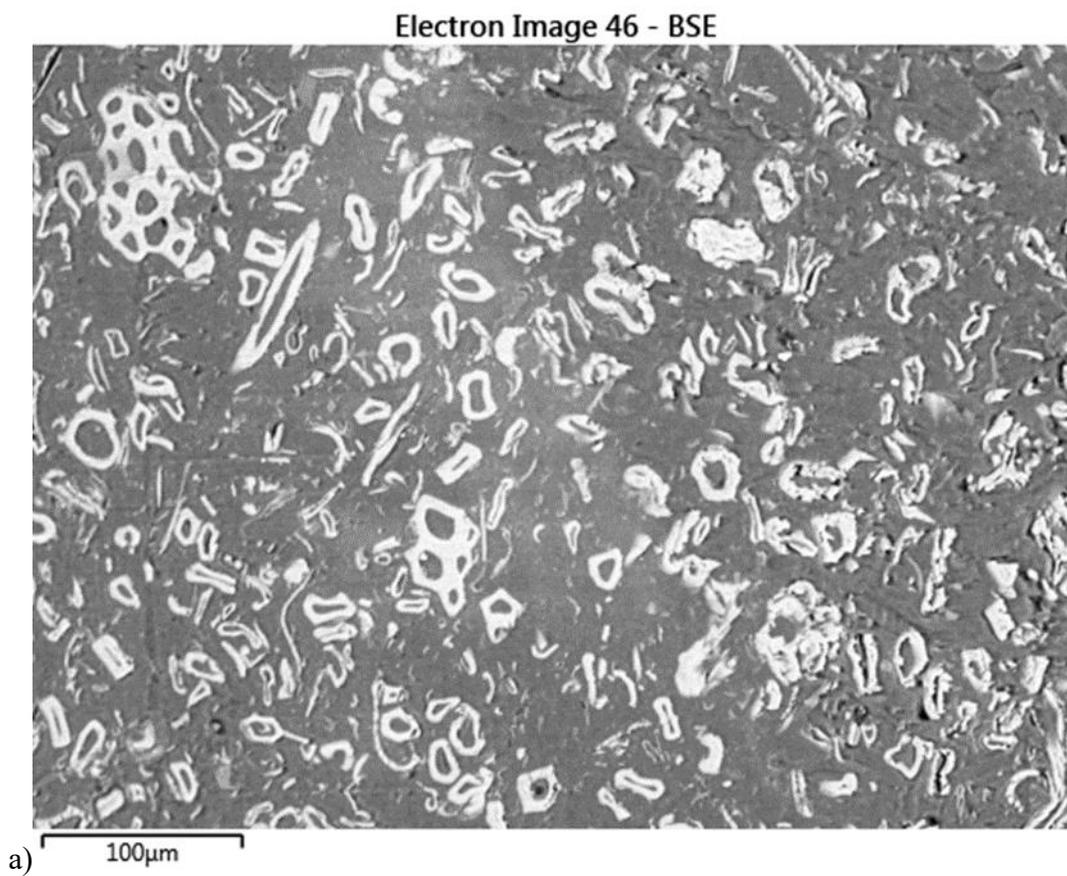
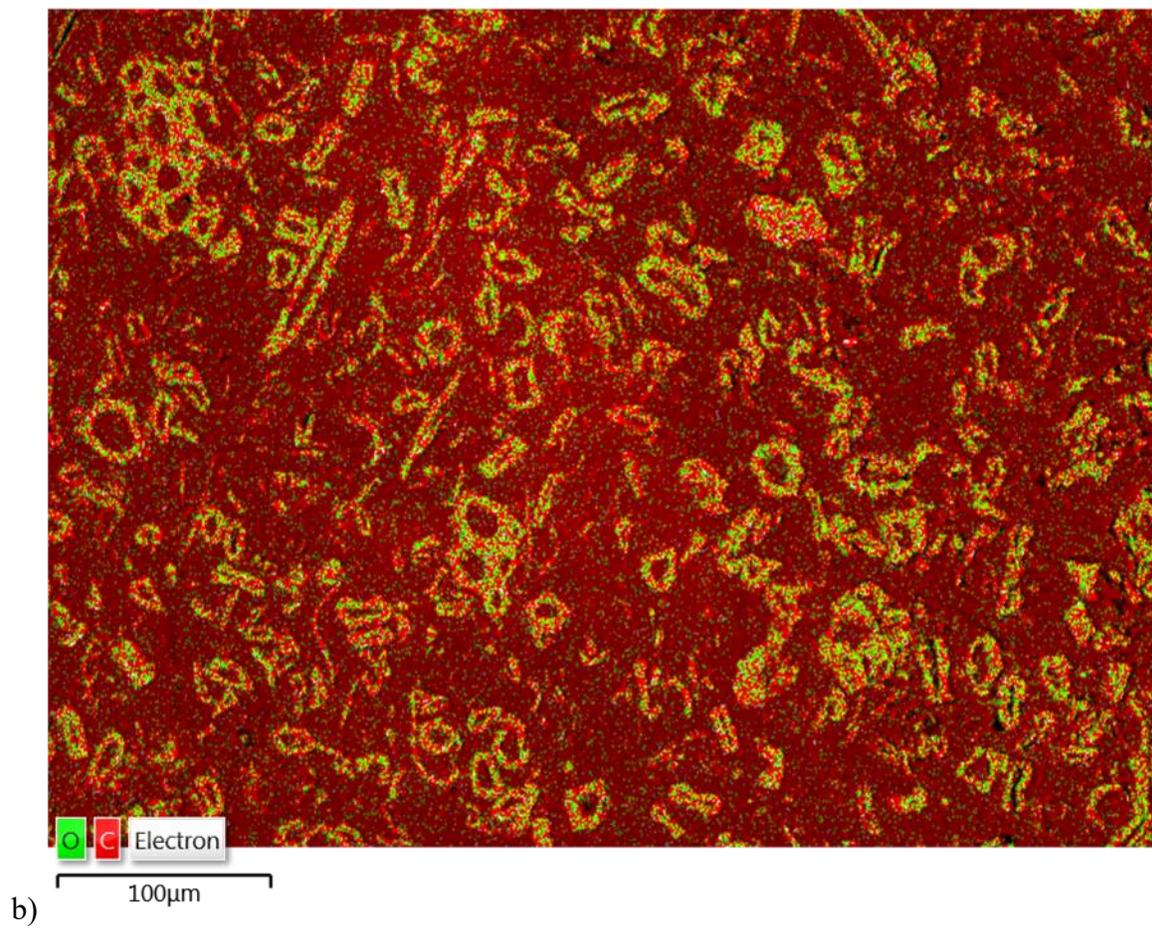


Figure 4.34 Spectromètre de l'échantillon

Site 2 – G=250x



EDS Layered Image 40

**Figure 4.35 Image G- 250 x d'une coupe transversale de l'échantillon**

Site 3 – G=1000x

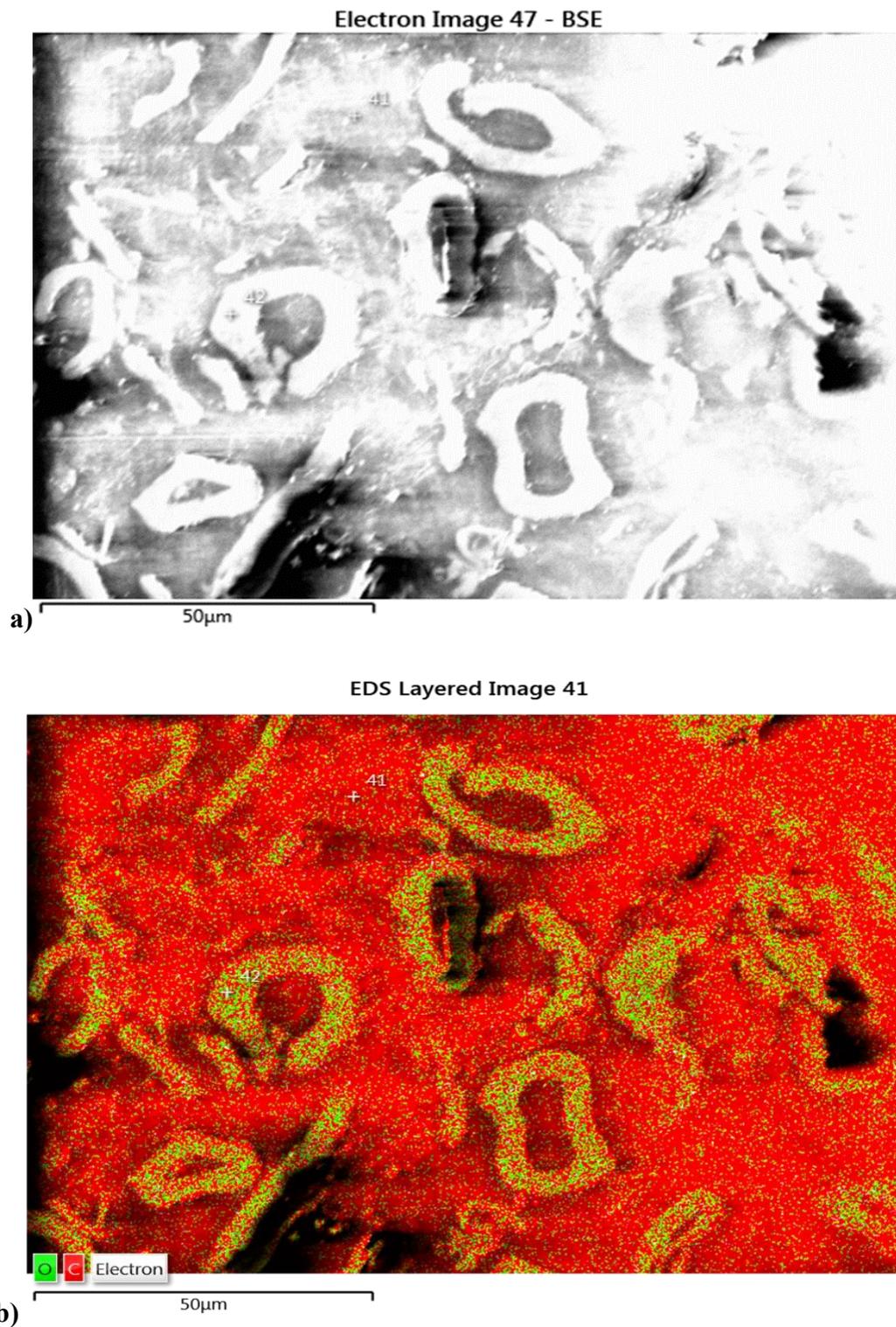


Figure 4.36 Image G- 1000 x d'une coupe transversale de l'échantillon

Surface Site 1 – G=100x

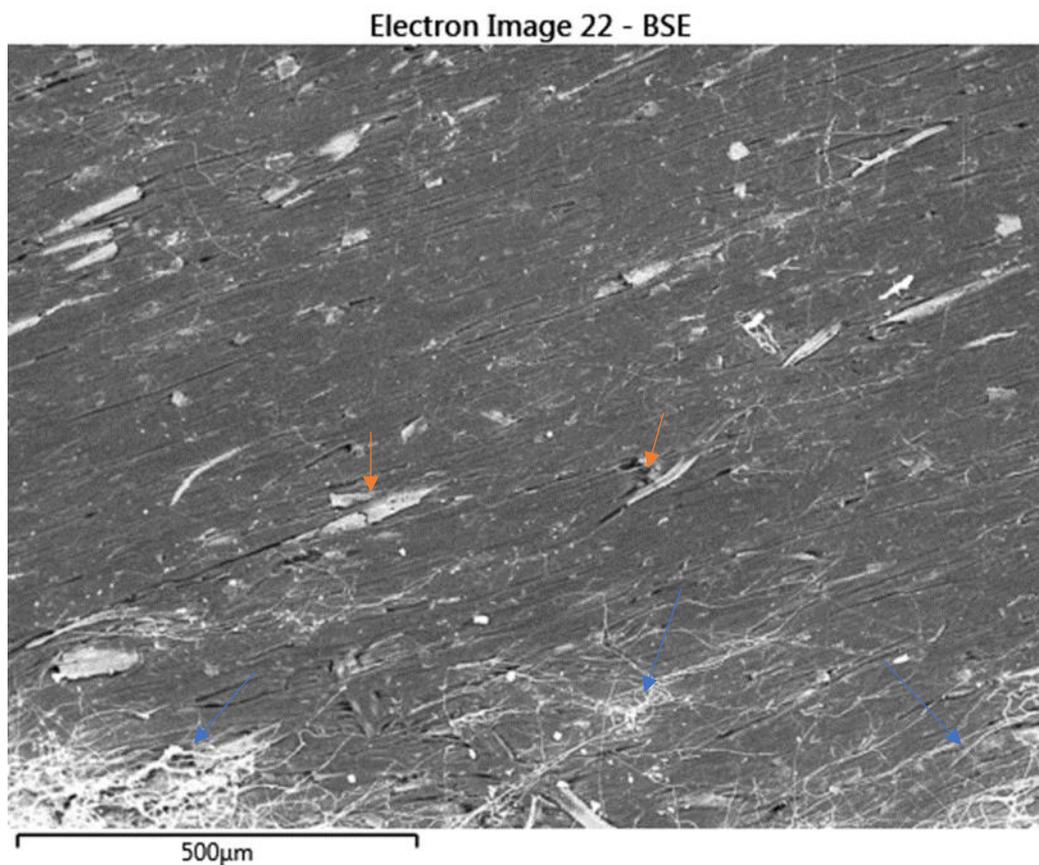


Figure 4.37 Image G-100 x de la coupe tangentielle d'un échantillon exposé (les flèches orange représentent des fractures et les bleues les hyphes)

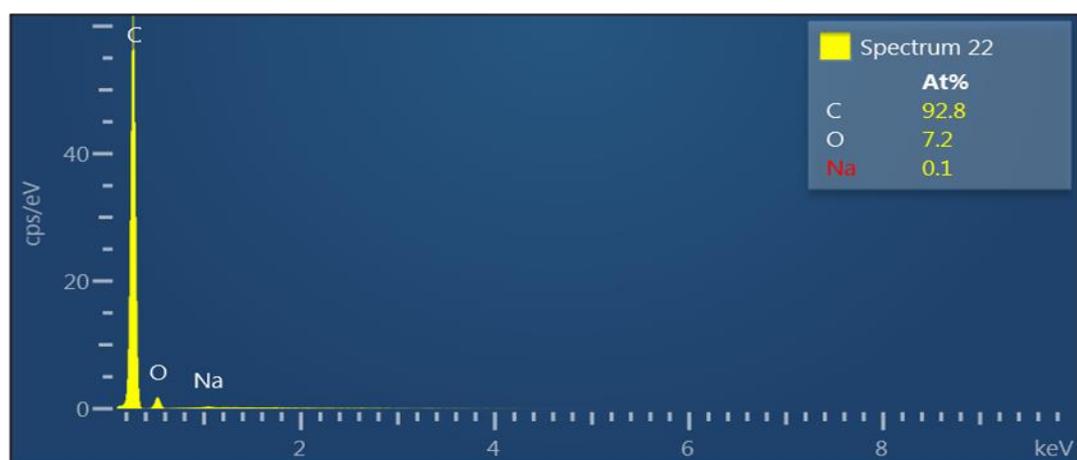
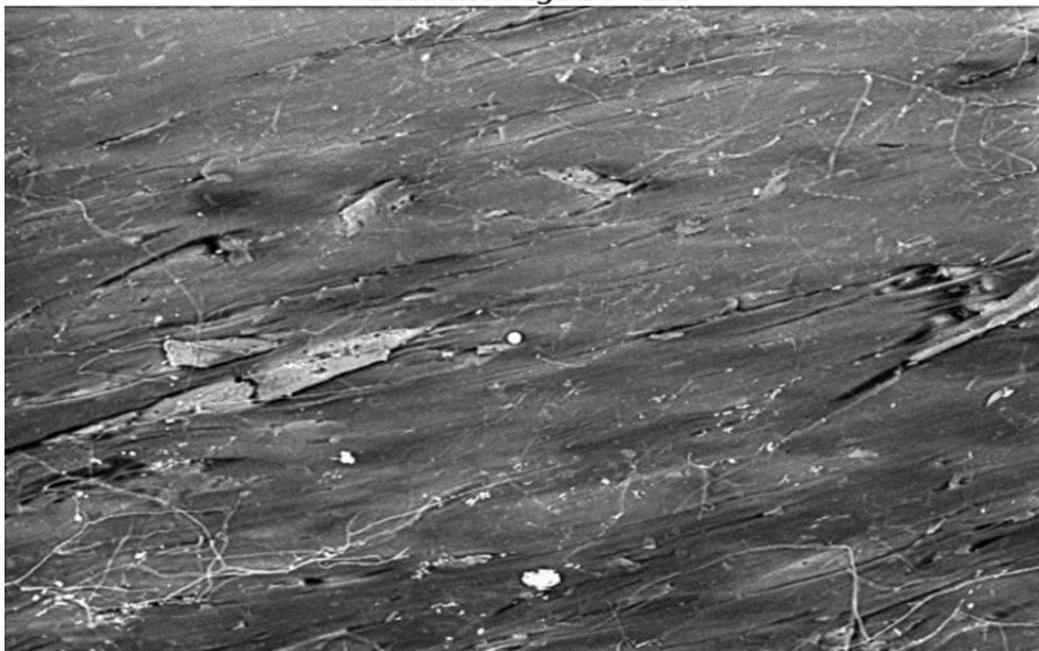


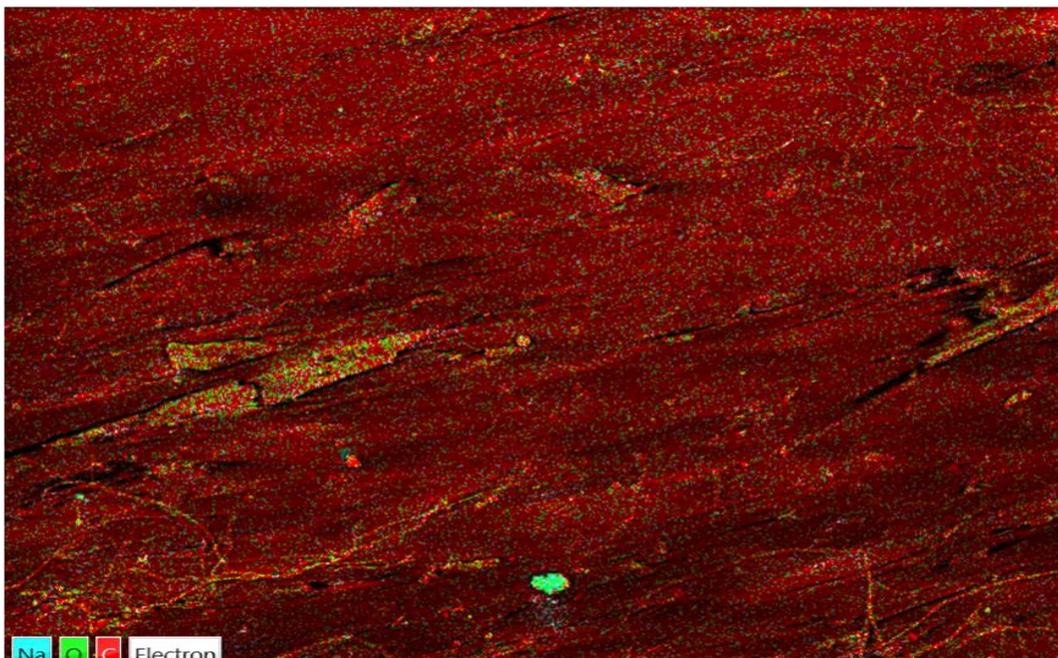
Figure 4.38 Spectres de l'échantillon, à part le carbone et l'oxygène le Na (Sodium) apparaît sur le spectre

Electron Image 24 - BSE



a)

EDS Layered Image 19



b)

Figure 4.39 Image à G- 250x d'une coupe tangentielle d'un échantillon exposé.

Site 3 – G=1000x

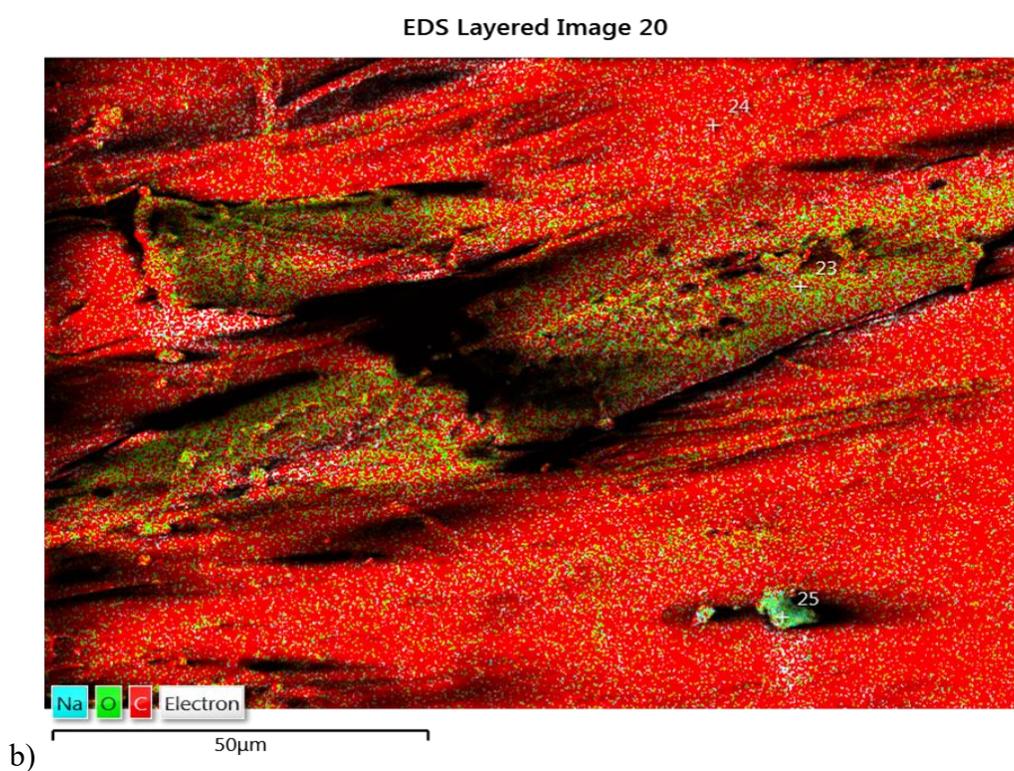
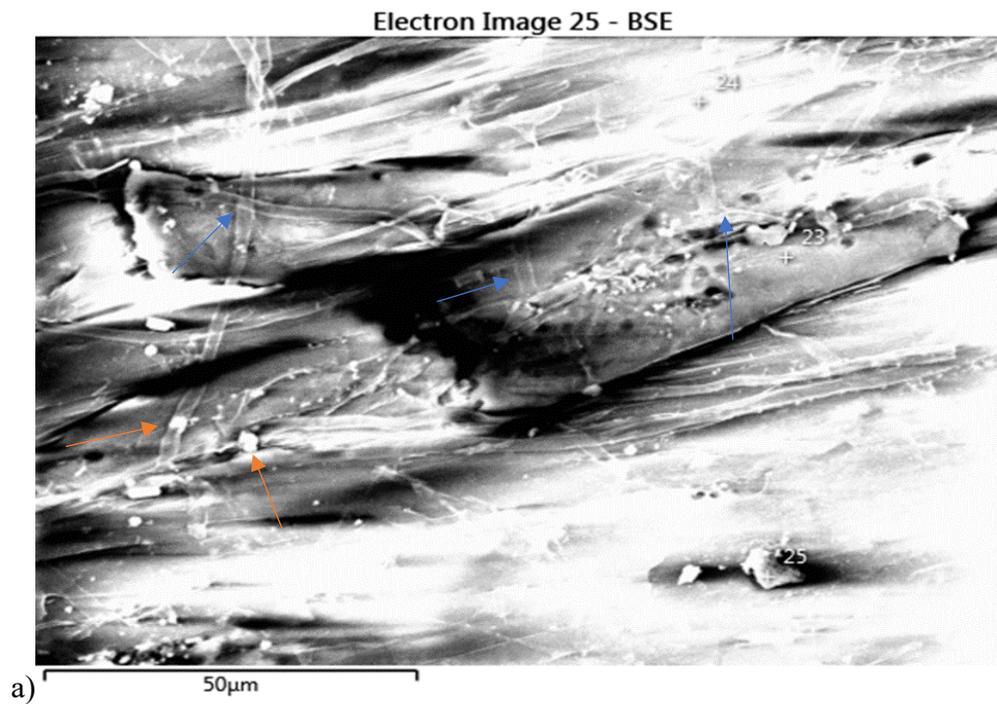


Figure 4.40 Image à G- 1000x de la coupe tangentielle de l'échantillon : a) présence de conidiospores (flèches orange) et réseaux de hyphes (flèches bleues)

Les images des coupes observées montrent aussi bien le développement des hyphes de *T. versicolor* sur les échantillons. On observe des fractures sur les coupes tangentielles. Lesdites fractures seraient le résultat de la pourriture de *T. versicolor* et aussi de *G. trabeum*. La figure 4.37 présente un réseau important de *T. versicolor*, et apparemment les endroits où il y a des fractures, il y a aussi une grande présence d'hyphes; celles-ci auraient alors provoquées les fractures ceci pourrait être à cause de la capacité de *T. versicolor* à dégrader la lignine.

Il y aussi sur les spectres des analyses EDX la présence d'un atome supplémentaire qui est le sodium (Na) qui n'était pas présent sur les analyses réalisées sur les échantillons exposés à *G. trabeum* est aussi ce qui sépare les deux champignons.

Les trois classes de champignons qui attaquent les matériaux ligneux (bois) sont les Basidiomycètes, les Ascomycètes, et Deutéromycètes. [220 ;221] Les champignons à pourriture blanche, brune et molle sont les principaux groupes de microorganismes capables de dégrader les parois cellulaires du bois à différents niveaux et d'utiliser des composants de paroi cellulaire.

Les champignons à pourriture molle et brunes utilisent les glucides à des taux différents et produisent des modèles de décomposition différents. [220 ;222] Les champignons de la pourriture brune produisent un seul modèle morphologique, où la paroi cellulaire est transformée en une structure poreuse. [220 ;223] Les champignons de la pourriture blanche produisent des modèles de décomposition simultanés et sélectifs. [220 ;224] Dans les 2 types de décomposition, la paroi cellulaire est dégradée par les hyphes fongiques qui se développent dans la lumière cellulaire et la dégradation de la paroi cellulaire progresse de la lumière vers l'extérieur. En décomposition simultanée, tous les composants de la paroi cellulaire (cellulose, hémicelluloses, lignine) sont dégradés simultanément, alors que, dans la décomposition sélective, la lignine et les hémicelluloses sont préférentiellement dégradés. [220 ;225 ;226]

Il est important de noter que l'humidité et la température sont les facteurs les plus importants qui influencent la dégradation fongique. [220] Karim [227] a étudié le comportement destructeur fongique de deux champignons de la pourriture blanche, *T. versicolor* et *P. ostreatus*, à différentes teneurs en humidité et températures et a montré que la teneur en humidité était le principal facteur influant sur le comportement de dégradation de *T. versicolor* sur *Quercus castaneifolia*, tandis que la température était plus importante pour *P. ostreatus*. L'étude a aussi révélé que *T. versicolor* provoquait un modèle de décomposition simultané, tandis que *P. ostreatus* provoquait à la fois la

décomposition simultanée et sélective. [220] le modèle de décomposition de *T. versicolor* décrit expliquerait la présence plus significative de fractures et orifices sur la figure 4.40 a) par rapport à *G. trabeum* (figure 4.20 a).

La disponibilité de l'humidité est une condition préalable à la dégradation biologique d'un matériau. Bien que l'absorption d'humidité dans le WPC se produise relativement lentement, les niveaux d'humidité dans les 5 mm extérieurs des produits commerciaux se sont avérés suffisants pour les attaques fongiques. [228 ;229] Il a été déterminé qu'extrudés les composites absorbent le plus d'humidité, les composites moulés par compression absorbent moins d'humidité, et les composites moulés par injection ont absorbé le moins d'humidité parmi les trois. [228 ;230]

Schirp et Al 2006 a démontré qu'après une exposition à court terme (24 jours), les champignons de décomposition du bois peuvent améliorer l'adhérence interfaciale et le renforcement du WPC.

À l'aide d'une analyse mécanique dynamique, une augmentation du module de stockage (E'), qui est étroitement liée à la rigidité déterminée dans les tests statiques, a été observée pour le WPC traité par les champignons.

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une méthode de laboratoire qui facilite l'étude des effets des champignons de décomposition du bois dans le WPC. [231] elle peut potentiellement fournir des informations moléculaires et morphologiques précieuses sur un matériau à l'état solide en le soumettant à des charges dynamiques sur une large plage de températures et de fréquences.[228] Cette augmentation de E' observée par Schirp 2008 a été attribuée à un effet de renforcement des hyphes fongiques présents dans les espaces interfaciaux entre le bois de remplissage et la matrice polymère (Figure 4.41) [228].

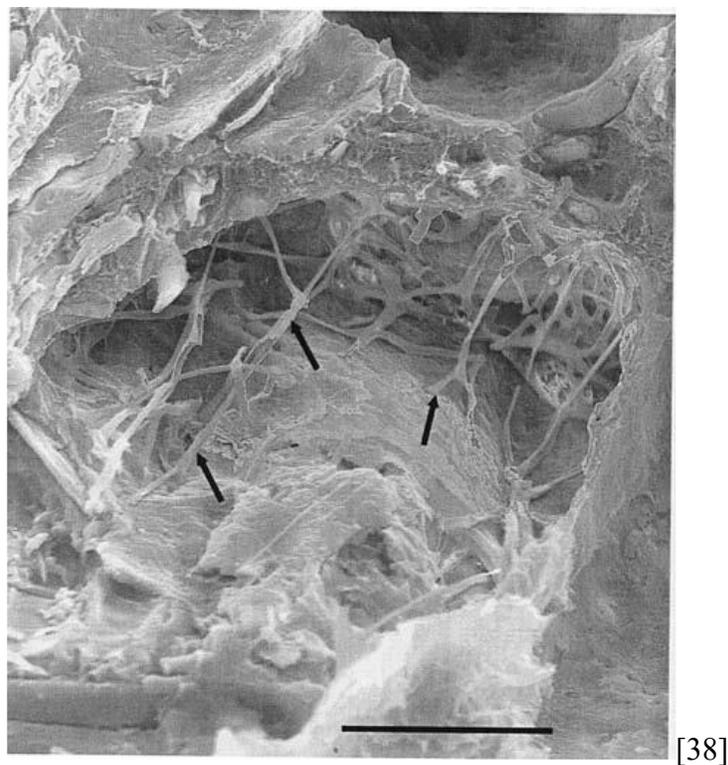


Figure 4.41 (Previously published in *Journal of Applied Polymer Science* 99, 2006, 3138-3146: copyright: *Journal of Applied Polymer Science*): Reinforcement effect of fungal hyphae of *T. versicolor* (arrows) in WPC after 24 days of incubation (formulation #7, i.e, 70% wood, 24% HDPE and 6% additives). Bar represents 40 μm . [228] (Schirp et Al)

Malgré la faible teneur en bois comparativement à la figure IV-41 de Schirp 2008, 30% contre 70 % il y a néanmoins une similarité dans la distribution des hyphes de *T. versicolor* (figure 4.40 a). Ce comportement de *T. versicolor* a commencé à être observé à partir de 24 jours d'exposition [228]

Une multitude de méthodes sont disponibles pour tester la dégradation fongique du bois et des plastiques, cependant, il n'existe actuellement aucune norme de laboratoire disponible pour tester la durabilité fongique du WPC. [38] en Amérique du Nord, le soil-block test pour le bois [228 ;232 ;233] a été adopté pour les tests de durabilité fongique du WPC dans lesquels la perte de poids sert d'indicateur de décomposition. En Europe, l'Agar-block test, selon EN 113 [228 ;234] est couramment utilisé dans les tests de décomposition fongique. Alors que ASTM D2017-05 [232] vise à déterminer la résistance à la pourriture naturelle des bois, EN 113 [234] est destiné à déterminer le seuil d'efficacité des produits de préservation du bois contre les champignons

lignivores. Dans nos travaux nous avons apporté des modifications aux normes Nord-Américaines et Européennes ; Schirp et Wolcott 2005 ont comparé les méthodes nord-américaines et européennes pour les tests de durabilité fongique WPC. L'agar-block test a été modifié de telle sorte qu'aucune tige de support n'a été utilisée pour accélérer l'absorption d'humidité par les échantillons de WPC qui n'avaient pas été prétraités, uniquement stérilisés à la vapeur dans un autoclave. Il a été déterminé que les agar-block test et soil-block-tests conviennent également pour déterminer la perte de poids dans le WPC, mais que les tests sur bloc de gélose peuvent être effectués dans un laps de temps plus court. Cependant dans nos travaux nous n'avons pas déterminé la perte de poids du WPC parce que les teneurs en bois étaient seulement de 20 et 30 %, le temps d'exposition était beaucoup plus court comparativement aux travaux de Schirp et al 2006 qui durait jusqu'à 177 jours d'exposition.

Mankowski et Morrell [228;235] ont effectué une microscopie électronique à balayage pour déterminer les modèles d'attaque fongique dans le WPC après exposition dans un soil-block test. Il a été démontré qu'une formulation contenant un mélange bois-HDPE 70/30 était la plus sensible aux attaques fongiques tandis que deux composites bois-HDPE 50/50 différents présentaient peu ou pas de dégradation. Les décompositions étaient répandues dans les vides entre le bois et le HDPE. Néanmoins nos échantillons qui avaient une teneur de 20 et 30 % en bois ont subi l'attaque fongique se caractérisant par une modification des propriétés mécaniques et la propagation des hyphes étaient visible au microscope électronique à balayage.

On doit aussi noter que dans nos travaux , selon la formulation de nos composites une perte de masse même si la durée d'exposition était prolongée ne serait pas vraiment significative si nous nous basons sur les travaux de Verhey et Laks [228 ; 236] qui ont déterminé que la perte de poids dans les WPC due à la décomposition fongique augmentait à mesure que la taille des particules de bois augmentait, probablement en raison d'une encapsulation plus efficace des particules de bois plus petites par la matrice polymère.

Bien que les composites de la présente étude et ceux utilisés par Schirp et Al étaient différents en formulation, jusqu' à 70 % de bois dans le dernier cas, les résultats quant à *T. versicolor* ont été similaires. En effet nos résultats (augmentation de l'Energie d'impact) ont corroboré ceux de Schirp et Al qui lui a plutôt déterminé le module de stockage E' qui a aussi tout de monde augmenté

après les 24 jours d'exposition. L'adhérence entre la matrice polymérique (HDPE) et renfort (fibre de bouleau jaune) a augmenté à cause de la propagation des hyphes.

4.5 Résultats, observations et analyses de l'exposition des échantillons traités au ZnO aux champignons

4.5.1 Résultats du FTIR-ATR des fibres traitées

Cette analyse a permis d'identifier la présence du Zn dans l'échantillon. Les signaux obtenus lors de la mesure avec transmission étaient intenses et ne permettaient pas d'avoir des spectres spécifiques des composants de notre échantillon à cause des interférences de bruit de fond. Deux échantillons ont été analysés : la fibre traitée au NaOH (Soude) et la fibre traitée au NaOH et au ZnO. Les ondes enregistrées respectives ont été obtenues séparément puis superposées sur une autre figure pour une meilleure observation.

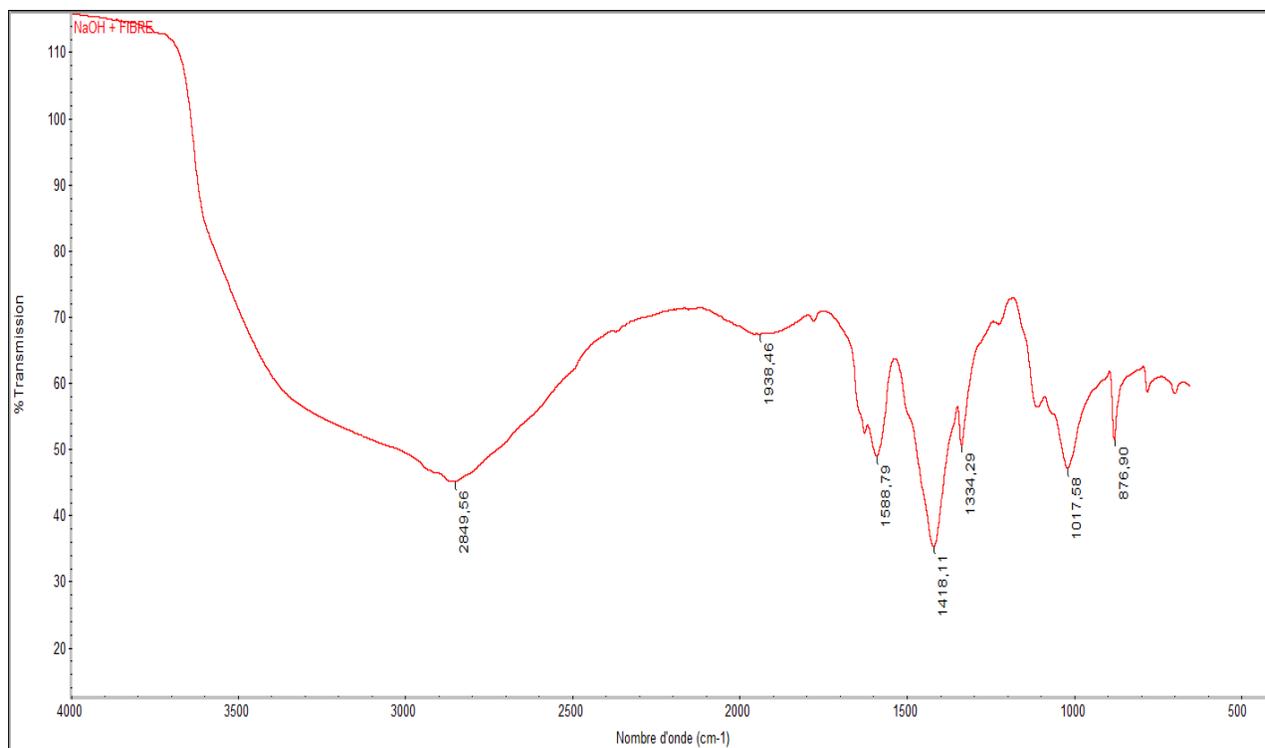


Figure 4.42 Résultats de l'analyse FTIR-ATR de la fibre traitée au NaOH

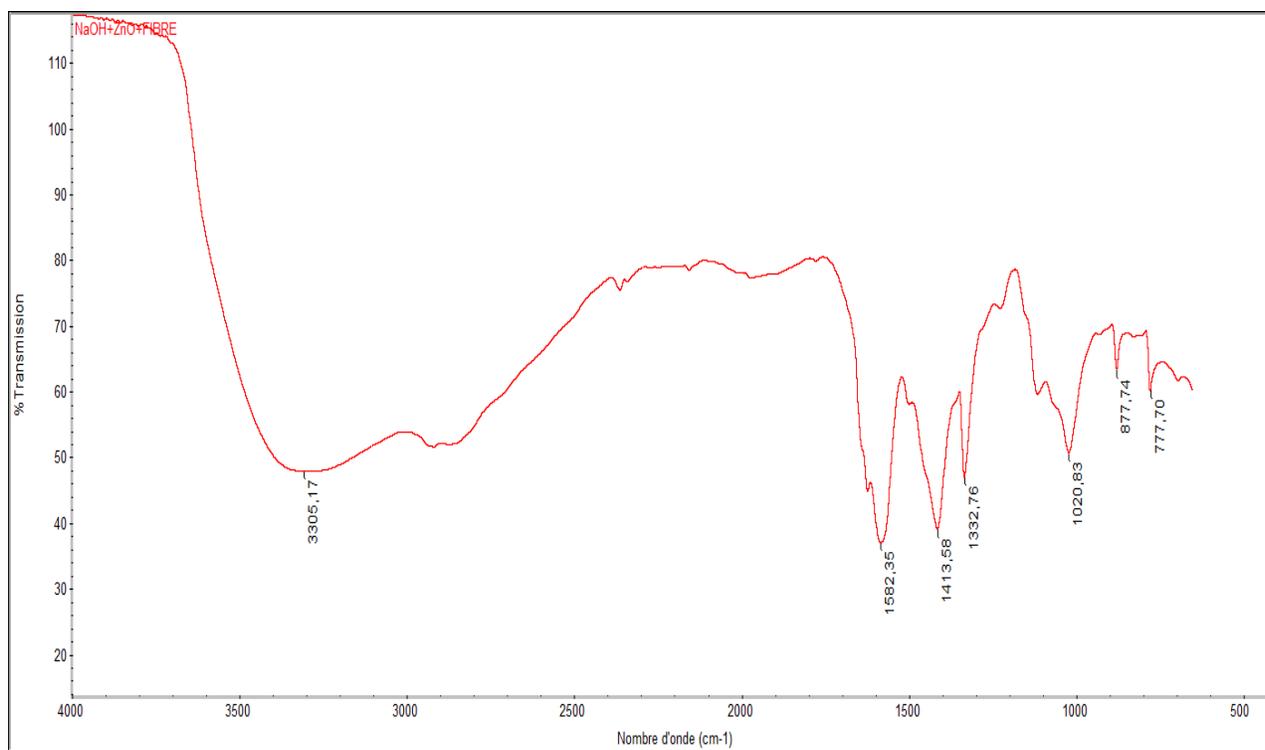


Figure 4.43 Résultats de l'analyse FTIR-ATR de la fibre traitée au NaOH et au ZnO

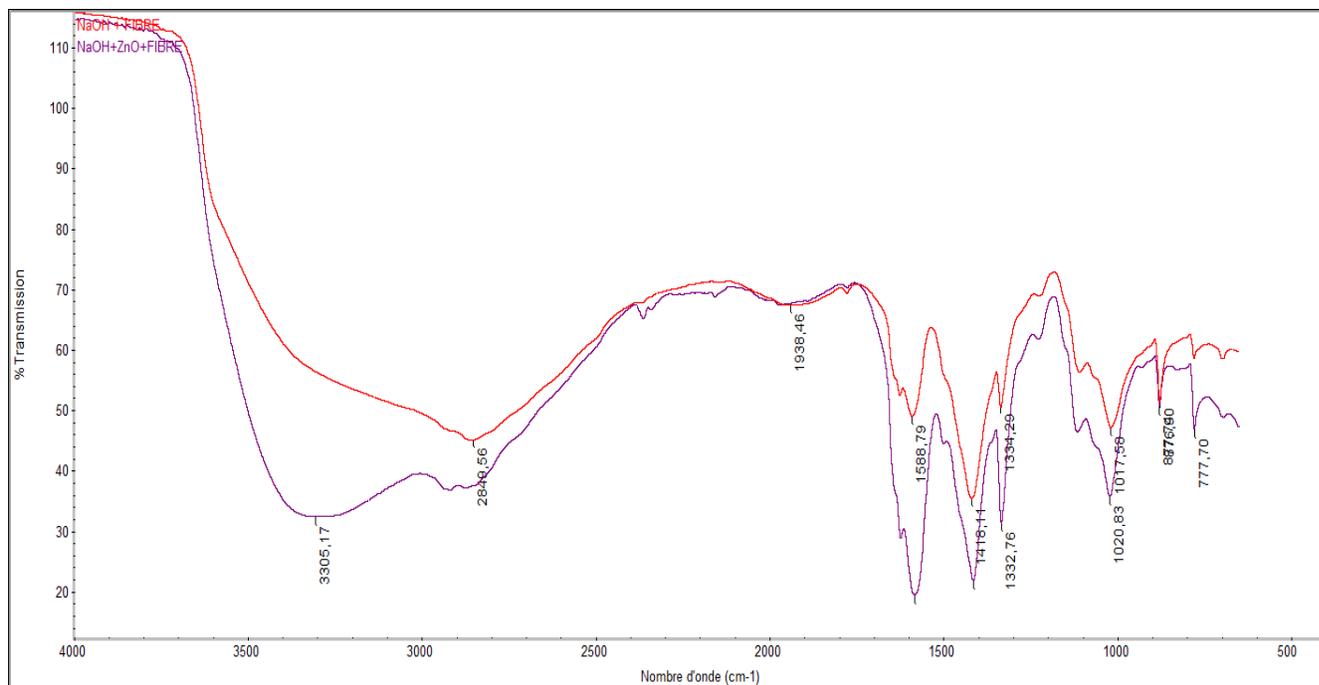


Figure 4.44 Résultats de l'analyse de la fibre traitée au NaOH et de la fibre traitée au NaOH et ZnO

Dans ses travaux Handore K, et al 2014 synthétisent des nanoparticules de ZnO en utilisant un polymère naturel biodégradable. Dans son étude il analysa le spectre FTIR des nanoparticules de ZnO qui apparait sur la figure 4.45 [237]

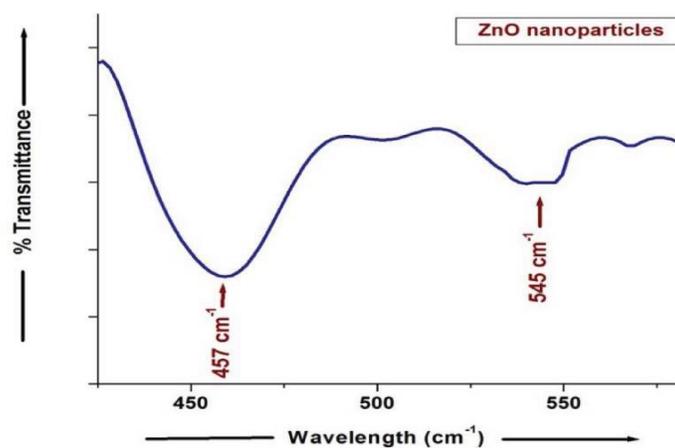


Figure 4.45 FTIR spectrum of ZnO nanoparticles [237]

Il conclut que les études spectrales FTIR illustrées à la figure 4.45 [237] communiquent des informations concernant la liaison chimique entre Zn et O. Le spectre a montré un large pic autour de 457 cm^{-1} et un autre moins prononcé autour de 545 cm^{-1} , ce qui correspond aux nanoparticules de ZnO. [237;238-240]

Hegazy M.A, et Al 2021 a trouvé des résultats similaires ou le ZnO présentait des pics à 450 cm^{-1} et 530 cm^{-1} qui correspondrait à la liaison Zn- O. il a aussi remarqué des nanoparticules de ZnO extraites de suspensions avec TEA (triéthanolamine) qui ont deux autres pics autour 2850 et 2950 cm^{-1} attribués à des liaisons CH du TEA ou H+TEA. [241]

Dans notre analyse les spectres correspondant à ces longueurs d'onde ne sont pas visibles. (Figure 4.44) nous devons rappeler que le ZnO utilisé dans cette étude était sous la forme de poudre au début, et il a subi un processus de dilution, et après traitement et séchage des fibres, a subi d'autres procédés (permettant d'obtenir les échantillons). Il est probable que le ZnO dans ce cas ait formé des molécules dont les groupes fonctionnels pourraient avoir des pics correspondants à des longueurs d'ondes différentes.

Vijayalakshmi, U et al 2016 a montré d'autres résultats dans ses travaux. [242] il y représente le spectre du FTIR de poudre de ZnO fritté à 900°C pendant 2h. Les bandes à 443 et 546 cm^{-1} sont dus au mode d'étirement de Zn-O et l'intensité de ce pic s'est avérée être augmentée à une température plus élevée par rapport à la poudre brute de ZnO. Les autres sommets comme 1074 et 1028, 871 cm^{-1} correspondent à l'existence de ZnO et de groupements organiques, qui pourraient être dus à la présence d'hydroxy-acétates de zinc. L'ensemble du spectre a montré des bandes à 2926 et 2854 cm^{-1} , ce qui sont dus à la vibration symétrique du groupe CH_3 d'acide acétique et triéthanolamine utilisés pour la préparation de nanoparticules de TiO_2 et ZnO. Il a aussi noté qu'en milieu basique fort, le l'hydroxyde de zinc est parfaitement soluble et forme un complexe avec l'ion hydroxyle sous la forme de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ qui favorise la formation de structures ZnO lors du frittage. [242 ;243 ;244] Ce phénomène chimique expliquerait la présence de plusieurs pics sur la figure IV-44. Mais nous pouvons remarquer les plus grandes différences de pics qui s'observent à 3305.17 cm^{-1} et $1588,79\text{ cm}^{-1}$.

On observe entre les deux courbes des pics différents entre 1350 et 1600 cm^{-1} approximativement. Le pic de la courbe contenant ZnO est beaucoup plus prononcée entre 3000 et 3500 cm^{-1} probablement à cause de la présence d'ions OH. Dans les travaux de JJ Hermans et. al, le plomb

et le zinc présenteraient un pic similaire les confondant entre 1300 et 1700 cm^{-1} [245] ; le pic plus prononcé que présente la courbe en violet (NaOH, Fibre et ZnO) correspondrait donc à la présence d'une molécule contenant du Zn.

Cette technique dans notre cas n'a pas aidé à trouver les longueurs d'onde correspondant au ZnO. En effet le ZnO a une longueur d'onde autour de 500 cm^{-1} (450-650 cm^{-1}) comme l'ont reporté plusieurs études notamment Handore K, et al 2014. On constate que cet intervalle de fréquences n'apparaît pas sur nos courbes du FTIR-ATR. Il serait aussi possible que le ZnO sous la forme non dissoute ou n'ayant pas formé d'autres complexes chimiques ne soient pas présente dans l'échantillon analysé ; la faible concentration de la solution de ZnO-NaOH serait l'explication car le ZnO serait totalement dissous.

4.5.2 Résultats de l'analyse thermogravimétriques

Deux échantillons ont été analysés par cette méthode ; les granules de composites à 20 et 30 % traités au ZnO. Les figures 4.46 et 4.47 montrent les résultats de l'analyse.

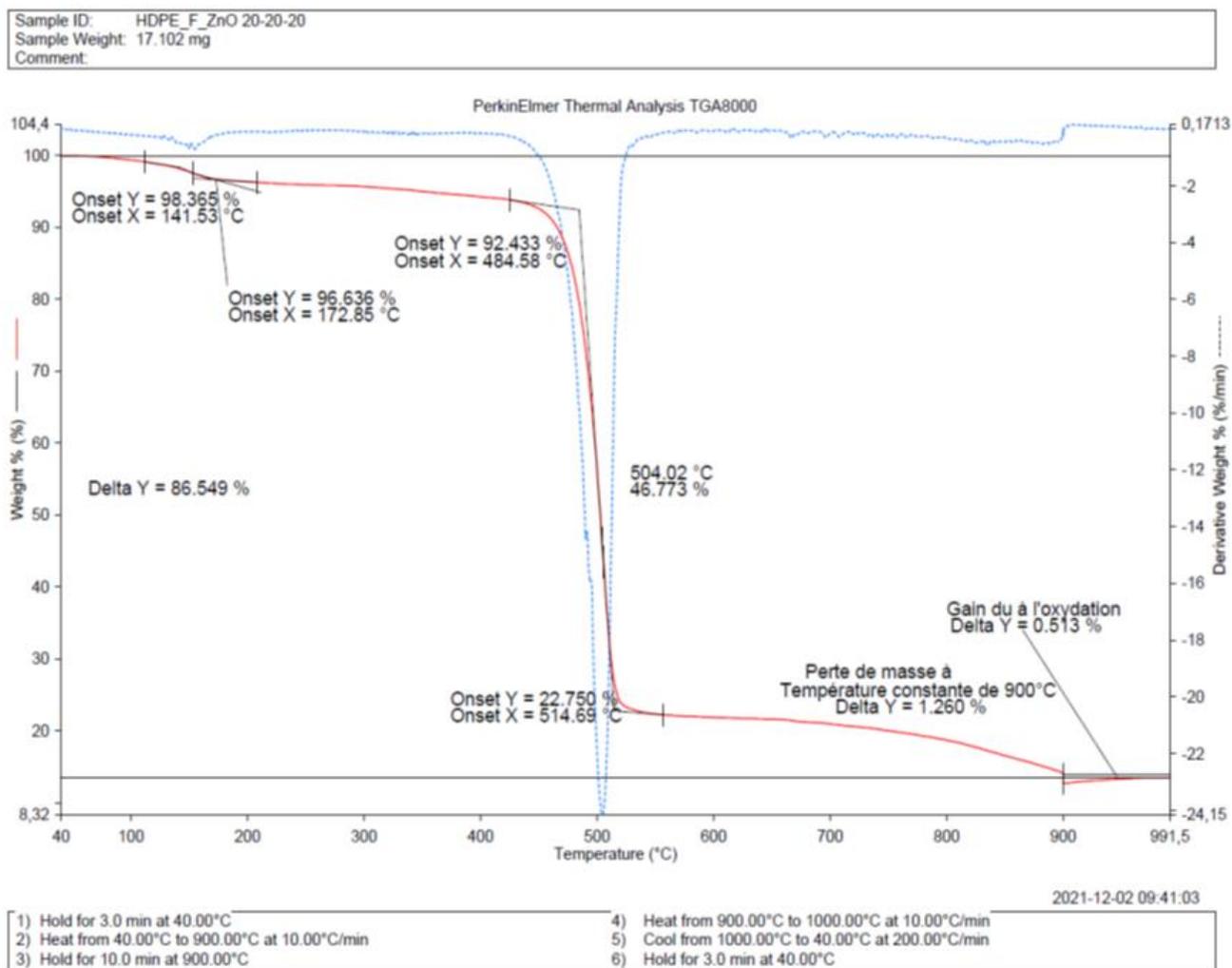


Figure 4.46 Courbe TGA des échantillons de 20% traités au ZnO

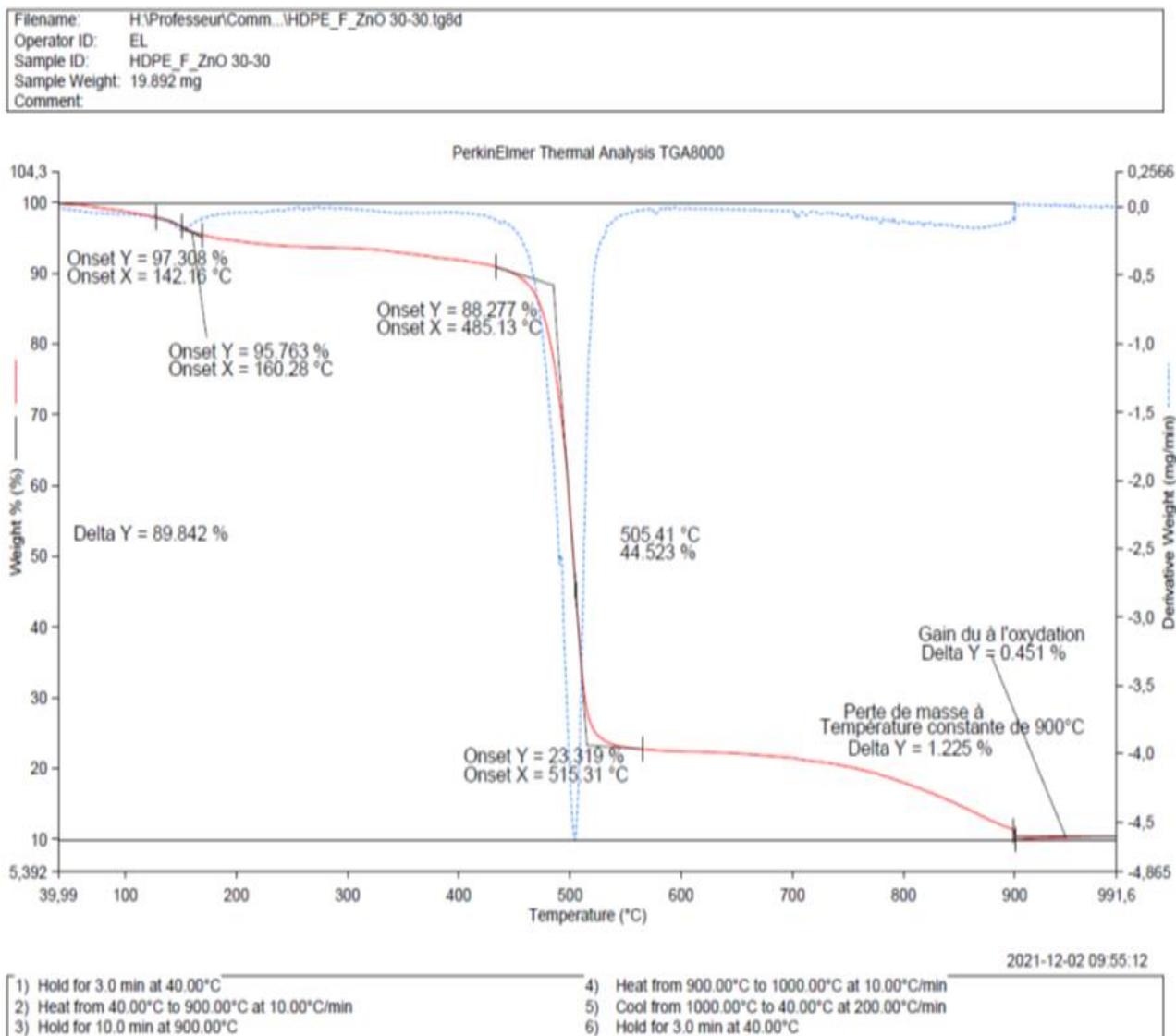


Figure 4.47 Courbe TGA des échantillons de 30% traités au ZnO

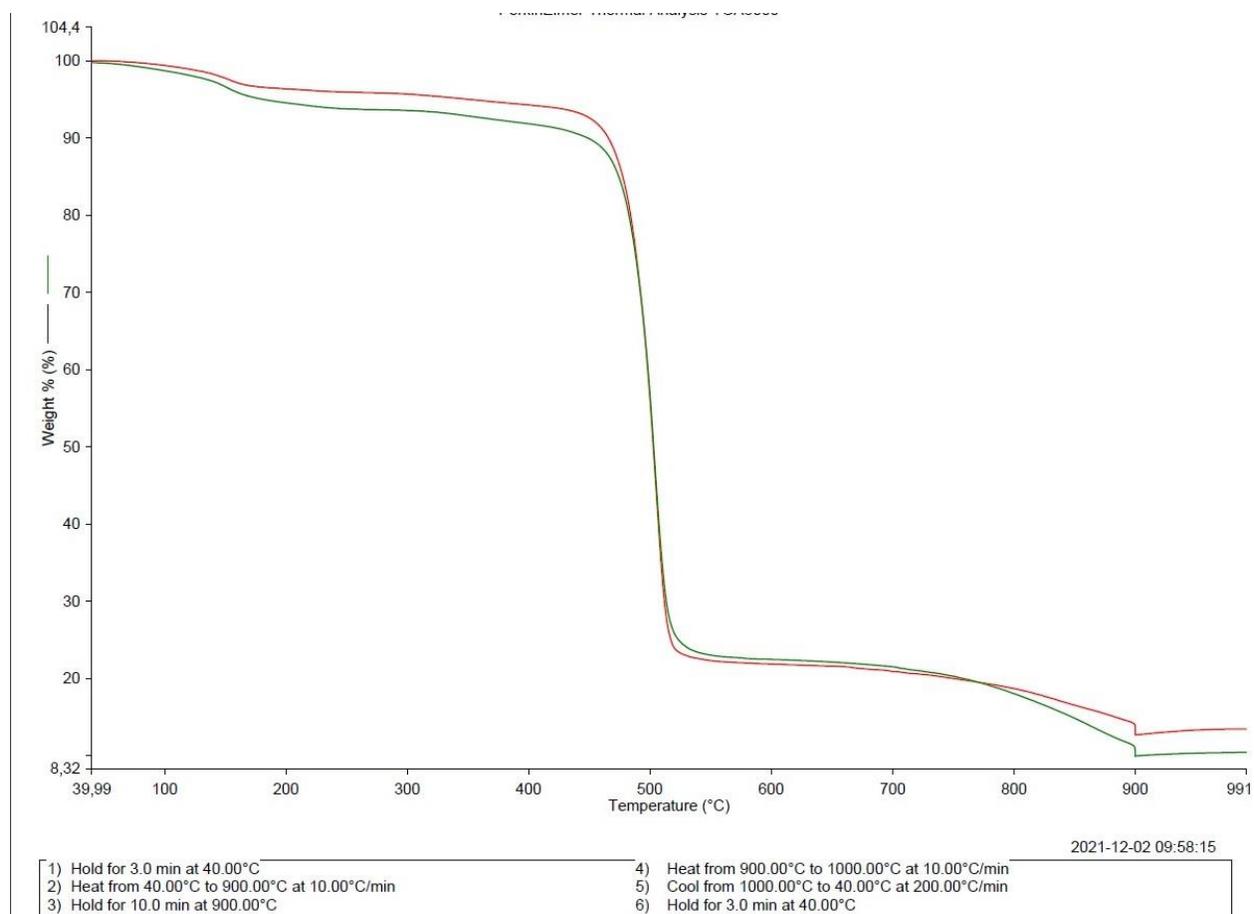


Figure 4.48. Combiné des courbes de l'analyse ATG des échantillons de 20 et 30 %

Il n'y a pas de différence significative entre les deux courbes. Les 2 échantillons présentent deux points de décomposition majeurs entre 141-173°C avec une perte de masse de 4.3% de l'échantillon chargé de 30 % de fibres à 160°C et 3.4 % à 172 °C pour l'échantillon chargé à 20 % de fibres. Entre 484-515°C, on peut noter une perte de masse plus importante de 65% pour l'échantillon chargée à 30% de fibres et 70% pour celui à 20% à la température de 515°C. Le taux de cendres est d'environ 13%, dans les deux cas, Dans la méthode, le gaz a été changé de l'azote à l'oxygène à 900°C. A environ 200 °C, les fibres végétales commencent à se dégrader, et le HDPE a environ 274 °C. A partir de 450 °C environ le HDPE est dégradé a plus de 90% comme l'ont confirmé plusieurs études dont ceux de Aboulkas , A. et al 2010. La légère perte de masse observée entre 141 et 173°C serait résultat du début la dégradation des fibres tandis que l'importante perte de masse observée entre 484-515°C correspondrait à la dégradation du HDPE composant majoritaire des échantillons.

Les deux méthodes (FTIR-ATR et ATG) n'ont pas permis de caractériser efficacement le ZnO. Une autre méthode telle que l'absorption atomique par exemple serait donc plus efficace.

4.5.3 Exposition des échantillons traités au ZnO à *G. trabeum* et *T. versicolor*

Tout comme dans le cas des échantillons non traités au ZnO, une inspection visuelle régulière a été réalisée (tous les 2 jours) pour prévenir la contamination du milieu et observer la colonisation. La conclusion est relatée dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 Évaluation de la surface des échantillons traités au ZnO couverte par la croissance des pourritures blanches et brunes.

Échantillons	Surface moyenne couverte *	
	Pourriture blanche	Pourriture brune
20% de fibres	1	1
30% de fibres	1	1

*Légende : aucune croissance visible. 1 ; champignons couvrant jusqu'à 10% des surfaces. 2 ; champignons couvrants entre 10% et 30% des surfaces. 3 ; champignons couvrants entre 30% et 70% des surfaces. 4 ; champignons sur plus de 70 % des surfaces. 5 ; champignons sur 100% des surfaces

Les échantillons exposés à *G. trabeum* et *T. versicolor* ont présenté le même aspect en général. Aucune trace de colonisation n'a été observée, apparemment les hyphes n'ont pas pu se propager. En revanche on observe des structures plus ou moins gonflées résultant possiblement de l'absorption d'eau dans les WPC les premiers 5 mm depuis la surface [38]. Il y a une décoloration plus légère des échantillons qui sont devenus d'une couleur plus claire (jaune clair), la figure 4.50 le reflète.



Figure 4.49. Échantillons après exposition, les structures gonflées sont visibles

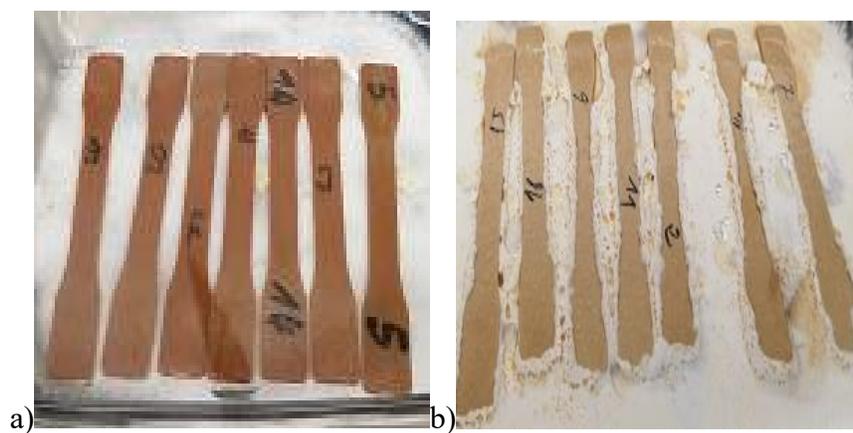


Figure 4.50 Échantillons avant et après l'exposition aux champignons a) échantillons le premier jour d'exposition b) échantillons le dernier jour d'exposition (30jours)

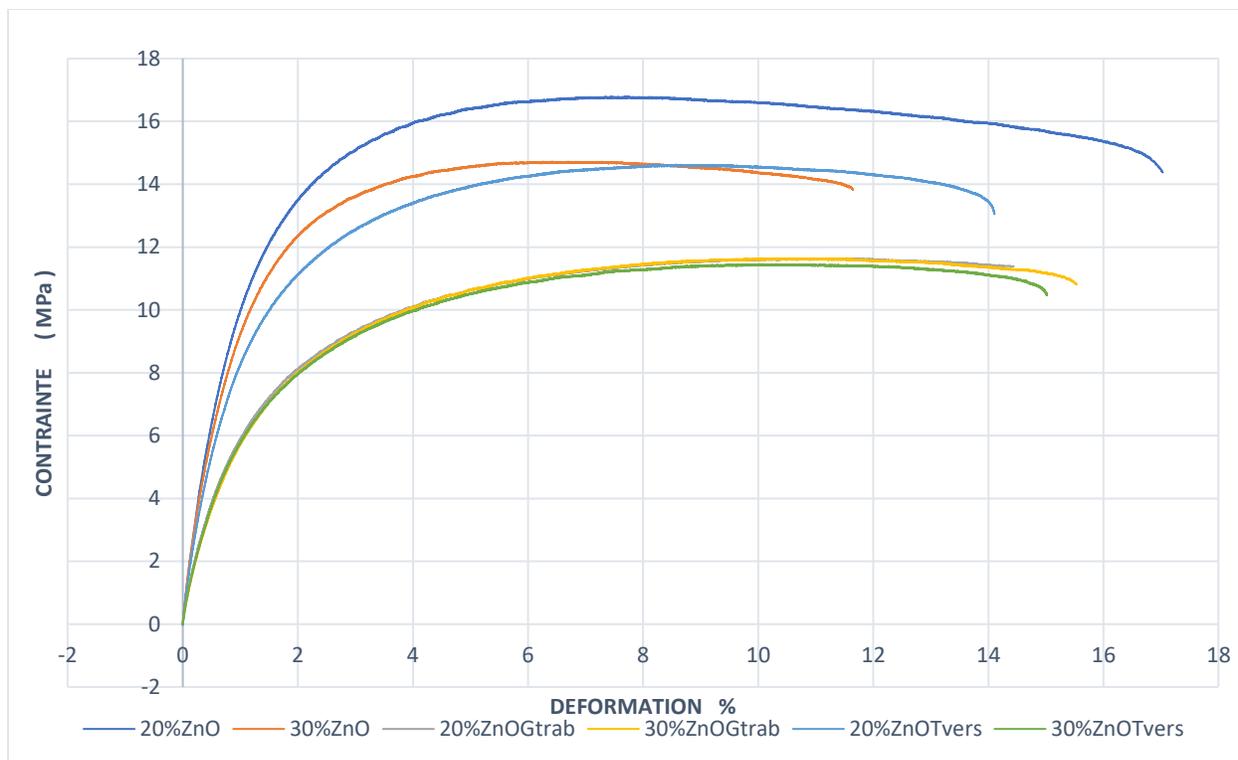
4.5.4 Tests mécaniques

4.5.4.1. Test de traction

La figure 4.51 montre le comportement des échantillons chargés à 20% et 30% de fibres de bouleau jaune traités au ZnO et exposés aux 2 souches de champignons. A partir de la courbe les modules d'Young et l'allongement à la rupture ont été déterminés et comparés aux résultats obtenus par Koffi et Al 2021 [193].

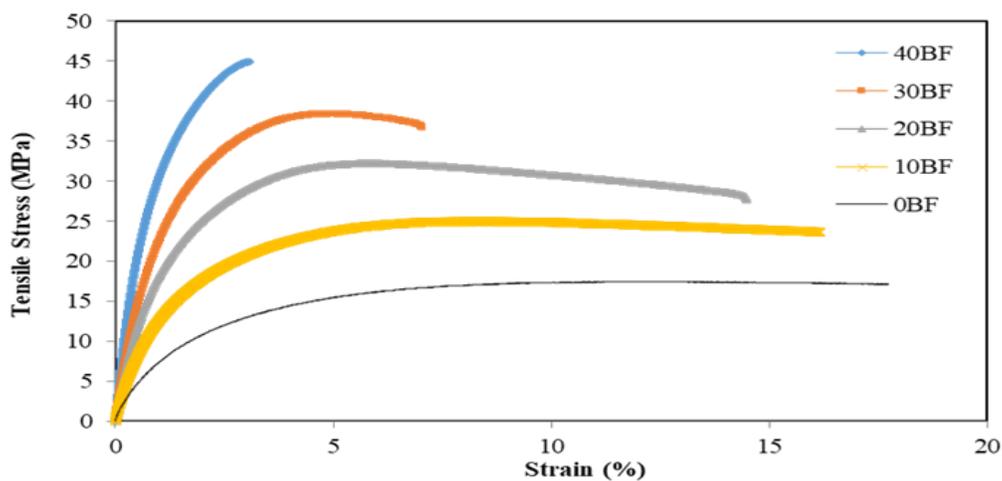
Comme réalisé antérieurement dans nos travaux (échantillons non traités au ZnO) les résultats de l'exposition des échantillons traités au ZnO dans ce cas seront aussi comparés à ceux obtenus par Koffi et al 2021. Dans ses travaux, Koffi et al a analysé des propriétés mécaniques des échantillons de fibre de bouleau chargés a 10%, 20 %, 20 % et 40% de fibres de bouleau jaune. Il a aussi utilisé du polyéthylène à haute densité (HDPE) vierge (0 % de fibres de bois de bouleau). Ses résultats ont été utilisés pour une comparaison avec ceux obtenus dans nos travaux parce que les échantillons ont été fabriqués sous les mêmes conditions, avec les mêmes matériels et équipements et utilisant les mêmes paramètres pour l'injection des échantillons.

La figure 4.52 montre les résultats obtenus par les tests de traction par Koffi et al.



Légende : 20%ZnO : échantillons à 20% de fibres traités au ZnO ; 30 %ZnO échantillons à 30% de fibres traités au ZnO ; 20%ZnOGtrab : échantillons à 20% de fibres traités au ZnO exposés à *G. trabeum* ; 30%ZnOGtrab : échantillons à 30% de fibres traités au ZnO exposés à *G. trabeum* ; 20%ZnOTvers : échantillons à 20% de fibres traités au ZnO exposés à *T. versicolor* ; 30%ZnOTvers : échantillons à 30% de fibres traités au ZnO exposés à *T. versicolor*

Figure 4.51 Comportement contrainte-déformation des composites HDPE/bouleau traités au ZnO exposés aux champignons



10,20,30,40 sont les pourcentages respectifs de fibre de bouleau dans les échantillons

Figure 4.52 Tests de traction : Comportement contrainte-déformation des composites PEHD/bouleau [193]

Tableau 4.4 Propriétés de traction des composites HDPE/fibres de bouleau et HDPE/fibre de bouleau exposés aux champignons traités et non traités au ZnO

Échantillons	Exposition aux pourritures *	Propriétés	
		Module de Young (GPa)	Allongement a la rupture (%)
HDPE vierge (0% YBF)	Non exposés	1.51 ± 0.13	18.80 ± 1.64
	Blanche	-	-
	Brune	-	-
Bio-composite a 20% YBF non traités	Non exposés	2.67 ± 0.13	32.47 ± 0.19
	Blanche	2.30 ± 0.02	28.27 ± 0.47
	Brune	2.36 ± 0.04	28.36 ± 0.25
Bio-composite a 20% YBF traités au ZnO	Non exposés	1.42 ± 0.05	16.58 ± 2.18
	Blanche	1.18 ± 0.026	11.42 ± 1.00
	Brune	1.17 ± 0.07	14.71 ± 0.83
Bio-composite a 30% YBF non traités	Non exposés	3.37 ± 0.16	38.33 ± 0.47
	Blanche	3.22 ± 0.06	35.15 ± 1.09
	Brune	3.42 ± 0.07	34.64 ± 1.40
Bio-composite a 30% YBF traités au ZnO	Non exposés	1.30 ± 0.04	10.93 ± 1.33
	Blanche	0.79 ± 0.02	15.21 ± 1.08
	Brune	0.86 ± 0.01	16.68 ± 1.26

4.5.4.2 Test Izod

La figure 4.53 reflète les résultats obtenus. Dans ce cas, en général on note une diminution de l'énergie d'impact. Elle a beaucoup diminué dans tous les cas comparativement aux résultats de Koffi et Al 2021 et aussi ceux obtenus dans nos travaux lorsque les échantillons n'étaient pas traités au ZnO et ou non exposés à la pourriture (Blanche et brune). Le marteau de 0,5 J n'a pas été changé. La figure 4.54 [193] sera utilisée à titre comparatif.

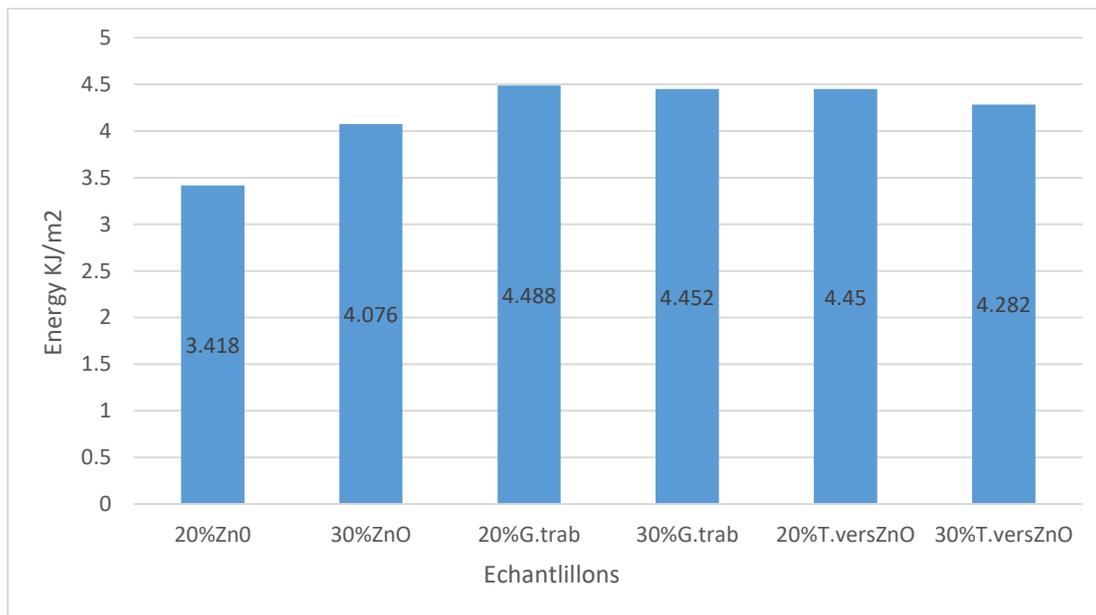
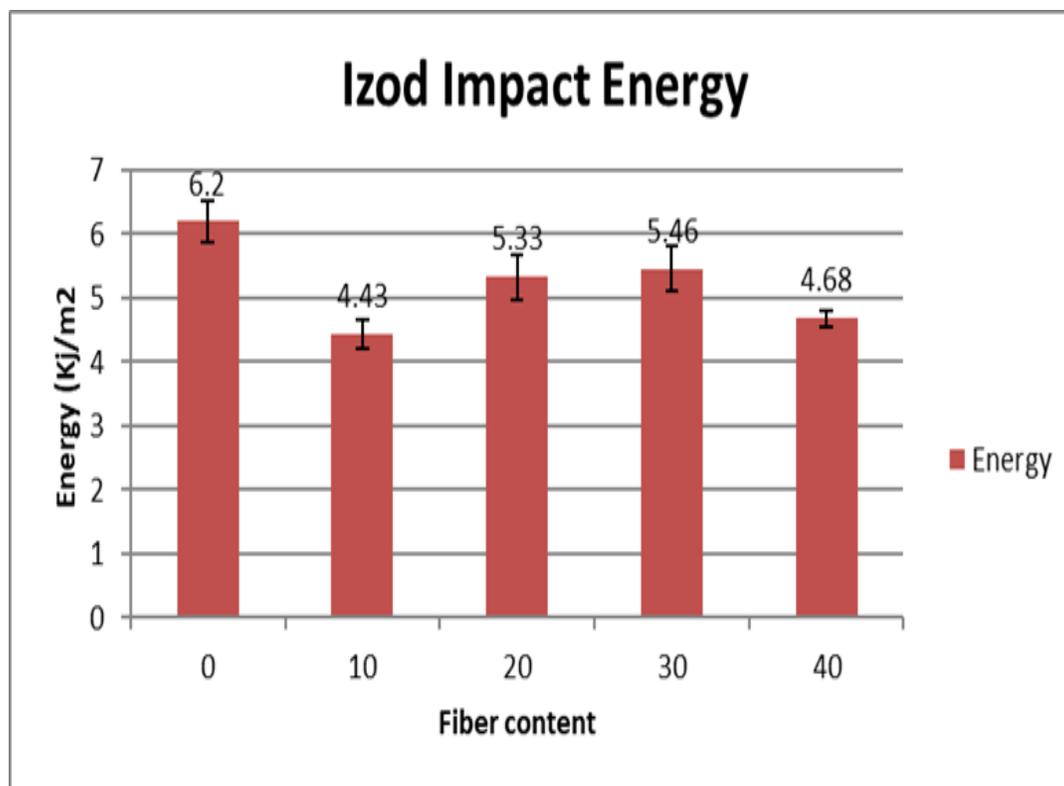


Figure 4.53 Énergie d'impact Izod des composites HDPE/fibres de bouleau traités au ZnO exposés aux champignons de la pourriture blanche et brune



Composites HDPE/fibres de bouleau (%)

Figure 4.54. Énergie d'impact Izod des composites HDPE/fibres de bouleau [193]

4.5.5 Analyse et interprétation des tests mécaniques et l'impact des champignons

Lorsque les échantillons ont été extirpés des milieux de culture, il n'y avait presque pas de trace visible de mycélium sur leurs parties externes, néanmoins une présence plus importante d'humidité a été notée. Une coloration beaucoup plus claire a aussi été notée.

4.5.5.1 Tests de traction

Nos résultats sont comparés à ceux de Koffi et al 2021 et figurent sur le tableau 4.4. Les échantillons chargés à 20% de fibre de bouleau non traités au ZnO et non exposés à la pourriture ont un module d'Young (E) de 2.67 ± 0.13 GPa, tandis que nos échantillons à 20% traités au ZnO et non exposés à la pourriture avait un module d'Young 1.42 ± 0.05 GPa signifiant une diminution de 53%. Quand ils étaient traités au ZnO et exposés à *T. versicolor* les échantillons chargés à 20% de fibres avaient un module d'Young de 1.18 ± 0.026 GPa pendant que les échantillons non traités au ZnO et exposés à la même pourriture avait un module d'Young de 2.30 ± 0.02 GPa soient une

diminution de 51% quand ils ont été traités au ZnO. Les échantillons chargés à 30% de fibre traités au ZnO et exposés à *T. versicolor* avaient un module d'Young de 0.79 ± 0.02 GPa tandis que les échantillons à 30% et non exposés et non traités au ZnO avaient un module de 3.37 ± 0.16 GPa ce qui représente une diminution du module d'Young des échantillons traités et exposés dans ce cas de 76%; le module d'Young était de 3.22 ± 0.06 GPa pour les échantillons chargés à 30% non traités au ZnO et exposés à *T. versicolor* ; les échantillons traités au ZnO et exposés à la même pourriture ont donc subi une diminution du module d'Young de 75% environ comparativement aux échantillons non traités au ZnO.

Les résultats obtenus quant à l'exposition des échantillons à *G. trabeum* ont été similaires. Les échantillons chargés à 20% de fibres non traitées au ZnO et exposés à la pourriture avaient un module d'Young de 2.36 ± 0.04 GPa pendant que ceux traités et exposés à la pourriture avaient un module d'Young de 1.17 ± 0.07 GPa; on note une diminution de 49,57%. Les échantillons chargés à 30% de fibres non traitées au ZnO et exposés à *G. trabeum* avaient un module d'Young de 3.42 ± 0.07 GPa tandis que ceux traités au ZnO et exposés à la même pourriture avaient un module d'Young de 0.86 ± 0.01 GPa soit une diminution de 74,85%.

Ces résultats nous ont montré que dans tous les cas, les échantillons traités au ZnO avaient un module d'Young inférieur d'environ 50% comparativement aux échantillons non traités mais qui ont aussi subi une exposition aux pourritures et cette diminution allait jusqu'à 75% en comparaison aux résultats de Koffi et al 2021. Ce phénomène s'expliquerait par un changement dans la structure physique et chimique des fibres traitées au ZnO. En effet les fibres subissent un traitement alcalin avant leur utilisation pour la fabrication des échantillons, pour traiter leurs surfaces. Le traitement alcalin ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés. [246 ;247] La mercerisation est un processus où les fibres interagissent avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte pour gonfler avec des changements résultants dans la structure, la dimension, la morphologie, et par conséquent les performances mécaniques (ASTM-D 1965). [246] Ce type de traitement supprime une certaine quantité de lignine, de cire et d'huiles tout en dépolymérisant la paroi cellulaire fibreuse. [246;248] De plus, le traitement des fibres naturelles avec de l'hydroxyde de sodium aqueux (NaOH) peut favoriser l'ionisation des groupes hydroxyles en alcoxydes. Comme le traitement alcalin élimine l'hémicellulose, la lignine et la pectine comme principales compositions de fibres naturelles, une diminution de la résistance à la traction de la fibre elle-

même peut se produire. [246;249;250] Karthikeyan, A et al 2022 a montré dans ses travaux que le traitement au NaOH entraîne la modification simultanée de trois paramètres : (1) Coefficient de frottement de glissement entre la fibre et la matrice (2) Propriétés de surface de la fibre (rugosité de surface) mesurées le long de l'axe. (3) Surface totale de fibre. La nature de la variation du coefficient de frottement de la fibre est étudiée. Cela peut améliorer ou détériorer la résistance au frottement. [251] Une tendance à la diminution de la résistance à la traction de la fibre est observée avec une concentration accrue de NaOH. La solution concentrée de NaOH fournit plus d'ions Na^+ et OH^- pour réagir avec la substance de la fibre, provoquant la lixiviation de la lignine et de la pectine. Il semble que la lignine et la pectine soient plus résistantes que le cœur de la fibre, et donc leur élimination entraîne une perte de force.[251] Valášek, Petr, et al 2021 a aussi confirmé que l'action excessive et à long terme du traitement alcalin de la solution de NaOH provoque une détérioration dans les propriétés mécaniques des fibres individuelles. Puisque nous avons dissoudre le pigment de ZnO dans une solution de NaOH, celle-ci a traité une deuxième fois nos fibres, constituant alors un traitement excessif de ces dernières qui a résulté en une diminution du module d'Young comme l'avait démontré Valášek, Petr, et al dans ses travaux et comme cela se voit par les modules d'Young des échantillons non traités et non exposés à la pourriture et celui des échantillons non exposés à de la pourriture et traités au ZnO ; soient 2.67 ± 0.13 GPa et 1.42 ± 0.05 GPa respectivement pour les échantillons chargés à 20% de fibres et 3.37 ± 0.16 GPa et 1.30 ± 0.04 GPa respectivement pour les échantillons chargés à 30% de fibres.

4.5.5.2 Tests Izod

Les figures 4.53 et 4.54 reflètent les différentes énergies d'impact obtenues pour les échantillons traités et ou non exposés à *T. versicolor* et *G. trabeum* et les échantillons non traités au ZnO et non exposés obtenus par Koffi et al 2021 respectivement. Les échantillons traités au ZnO et non exposés aux pourritures avaient une valeur de $3,418 \text{ kJ/m}^2$ et $4,076 \text{ kJ/m}^2$ pour les échantillons chargés à 20 et 30% de fibres respectivement. Les échantillons chargés à 20 et 30 % de fibres non traités et non exposés aux pourritures avaient des énergies de $5,33$ et $5,46 \text{ kJ/m}^2$ (fig. 4.54; Koffi et al 2021) respectivement. La diminution de l'énergie d'impact pour les échantillons traités au ZnO était de 36% et 25,3% respectivement pour les échantillons chargés à 20 et 30% de fibres comparativement aux résultats de Koffi et. al 2021. Les énergies d'impact étaient de $4,488$ et $4,45 \text{ kJ/m}^2$ pour les échantillons à 20% de fibres traités au ZnO et exposés à *G. trabeum* et *T. versicolor*

respectivement tandis que ces valeurs étaient de 4,934 et 5,466 kJ/m² pour les échantillons exposés aux mêmes pourritures et non traités au ZnO (fig. 4.54); la diminution était de 8,04% et de 18,6%. Les énergies d'impact des échantillons chargés à 30% de fibres traitées au ZnO et exposés à *G. trabeum* et *T. versicolor* étaient de 4,452 et 4,282 kJ/m² respectivement, tandis qu'elles étaient de 5,676 et 6,538 kJ/m² quand les échantillons n'étaient pas traités au ZnO soit une diminution de 21,6% et 34,6%. La diminution de l'énergie d'impact serait dû au traitement excessif dû à l'usage d'une solution de NaOH pour la dissolution de la poudre de ZnO comme décrit par Valášek, Petr, et al 2021. D'autre part il est évident que le ZnO a été efficace contre les pourritures, car dans les cas où les échantillons étaient exposés à *T. versicolor*, l'augmentation de l'adhérence entre fibres et matrice polymérique quand les échantillons n'étaient pas traités observée sur la figure 4.4 et aussi confirmée par Schirp et Al (figure 4.41). Le ZnO par son caractère antifongique a donc empêché ou limité le développement des hyphes fongiques comme le control visuel en fait état sur la figure 4.49. Il est aussi important de noter qu'après le traitement des fibres, elles avaient un aspect plus poudreux, ce qui signifierait que la longueur des fibres aurait aussi été réduite par le traitement alcalin.

4.5.6 Résultats de l'observation microscopique

4.5.6.1 Observation des échantillons exposés à *G. trabeum*

Échantillons à 20% de fibres

Coupe transversale

Site 1 – G=40x

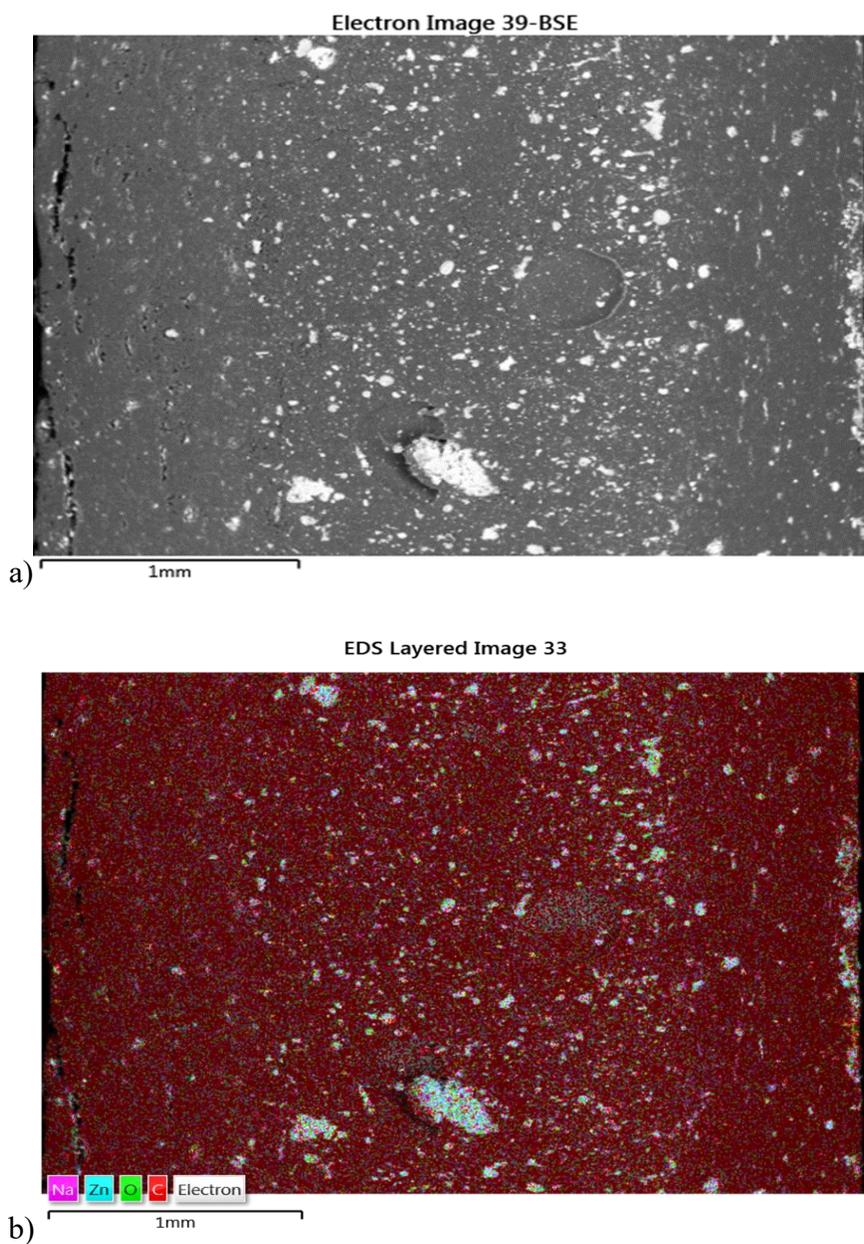


Figure 4.55 Coupe transversale à G-40x

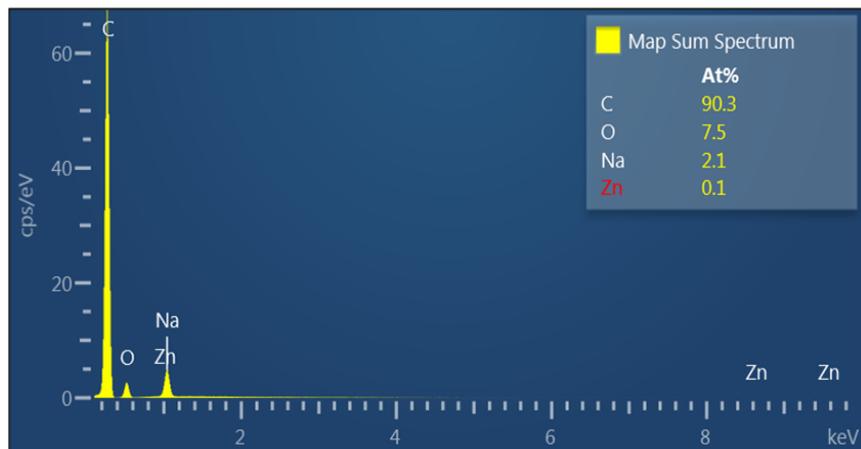
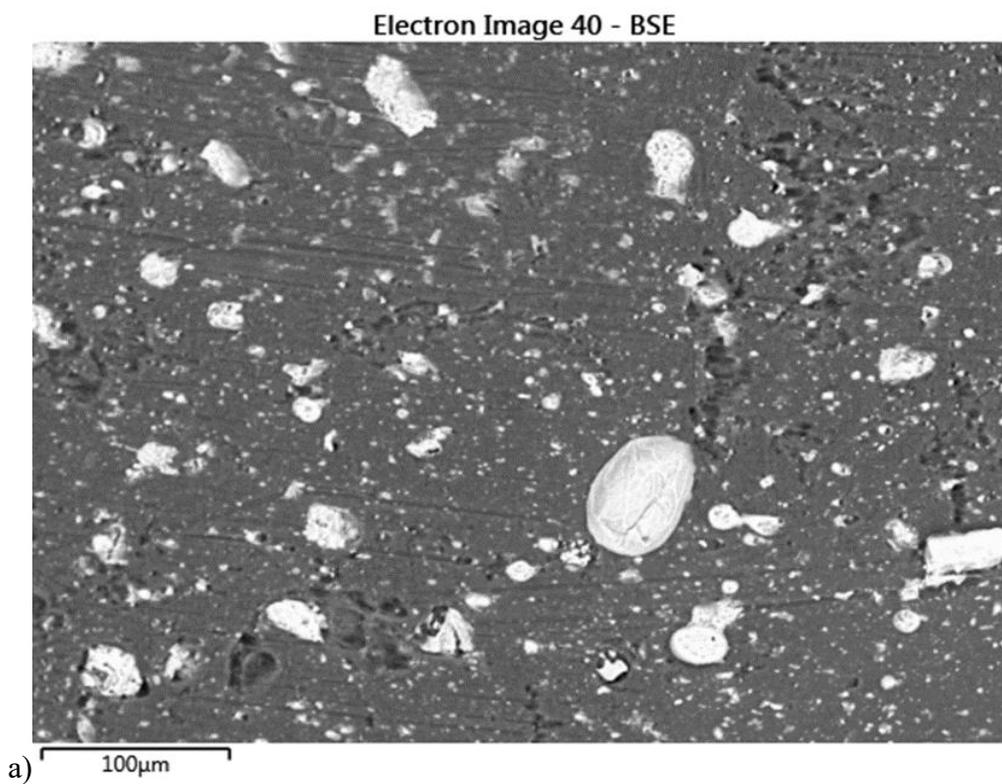


Figure 4.56 Spectres des éléments détectés par l'analyse EDX

Site 2 – G=250x



EDS Layered Image 34

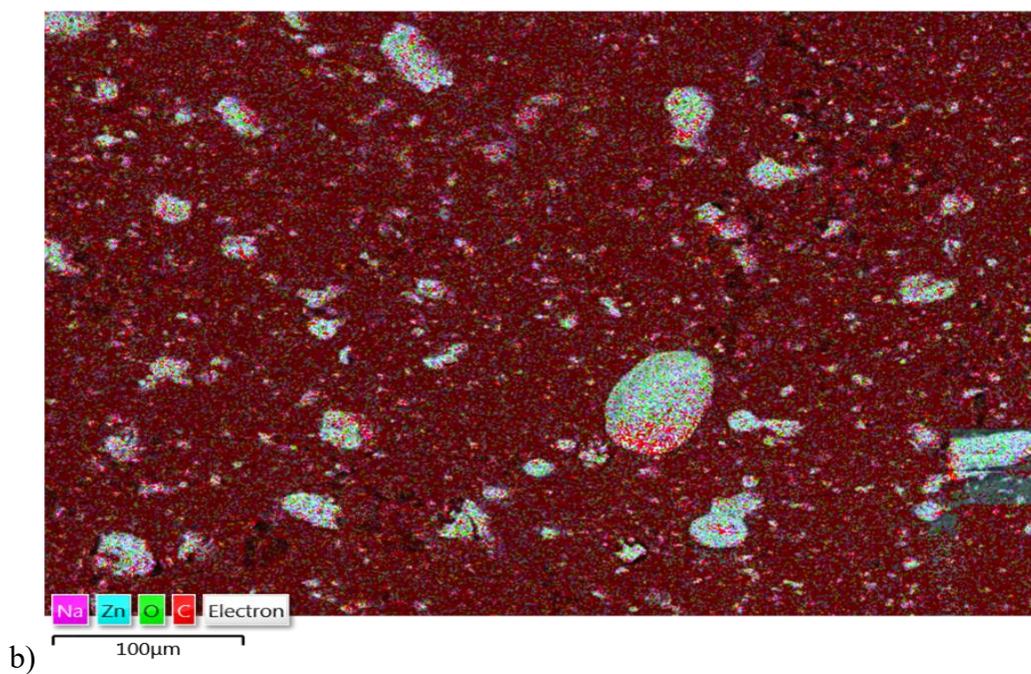
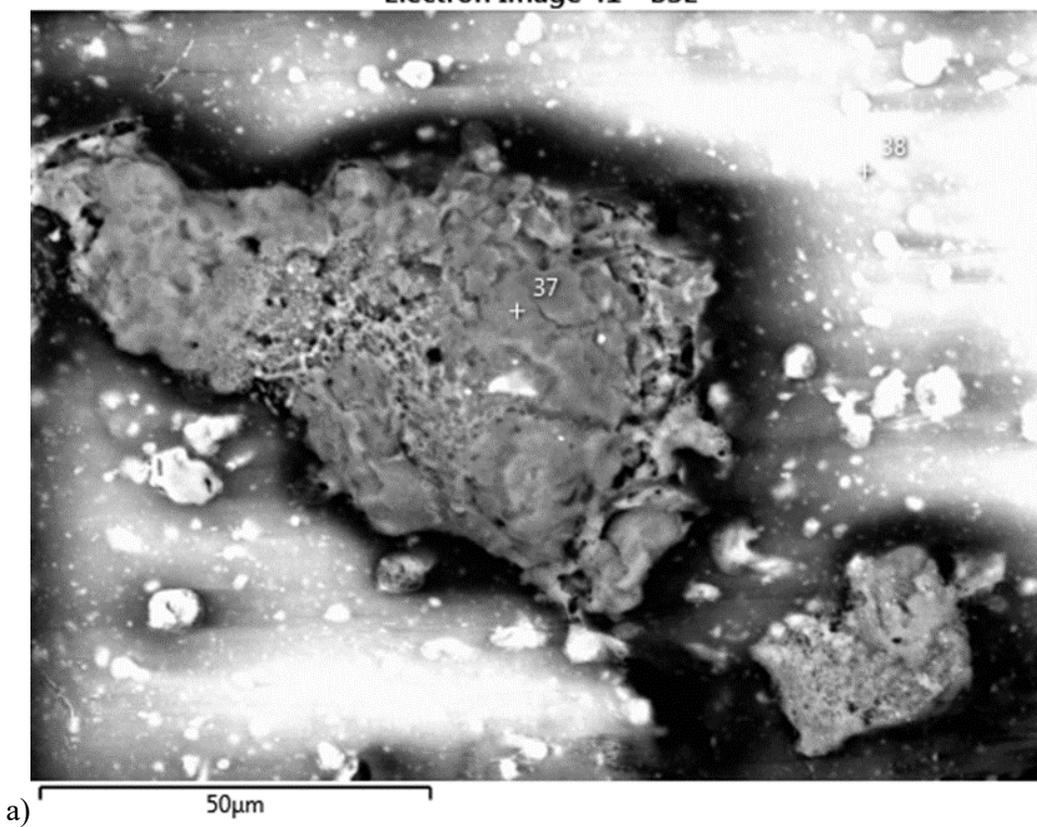
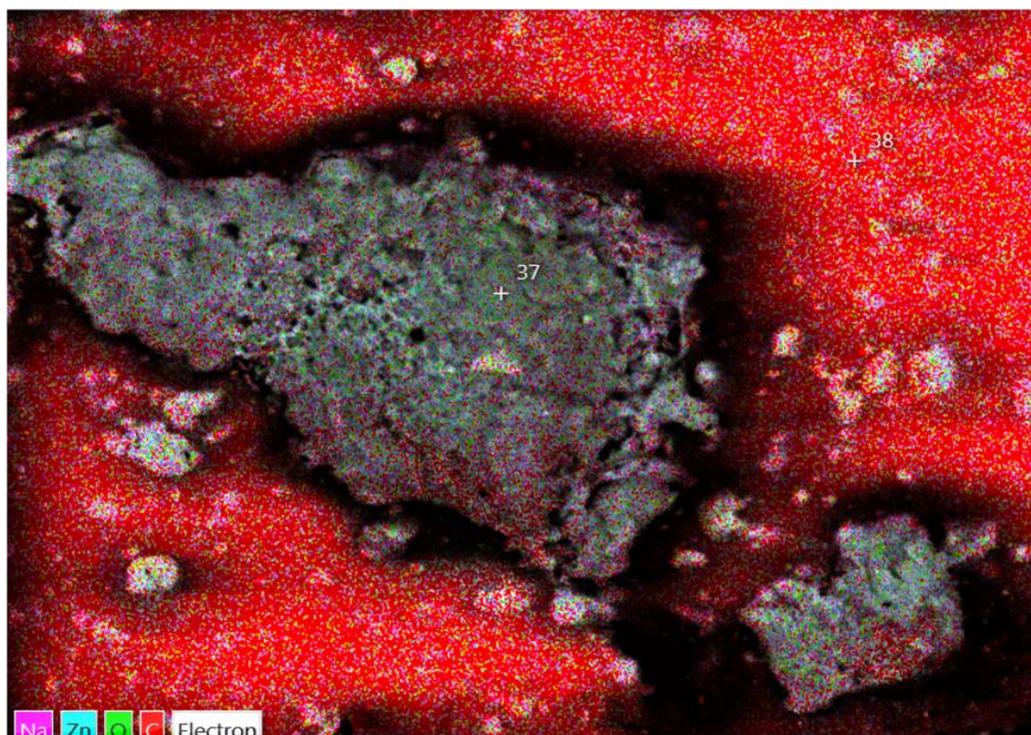


Figure 4.57 Image à G-250x d'une coupe transversale de l'échantillon

Electron Image 41 - BSE



EDS Layered Image 35



b)

Figure 4.58. Image à G-1000x de la coupe transversale de l'échantillon

Surface

Site 1 – G=100x

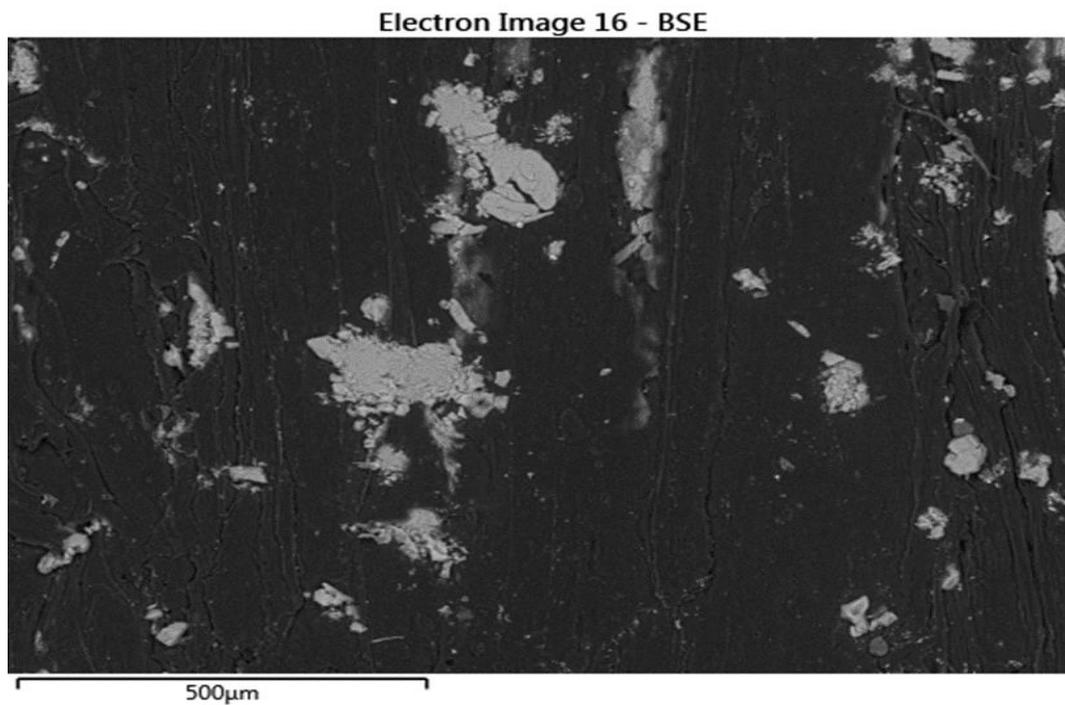


Figure 4.59 Image à G-100x de la coupe tangentielle d'un échantillon

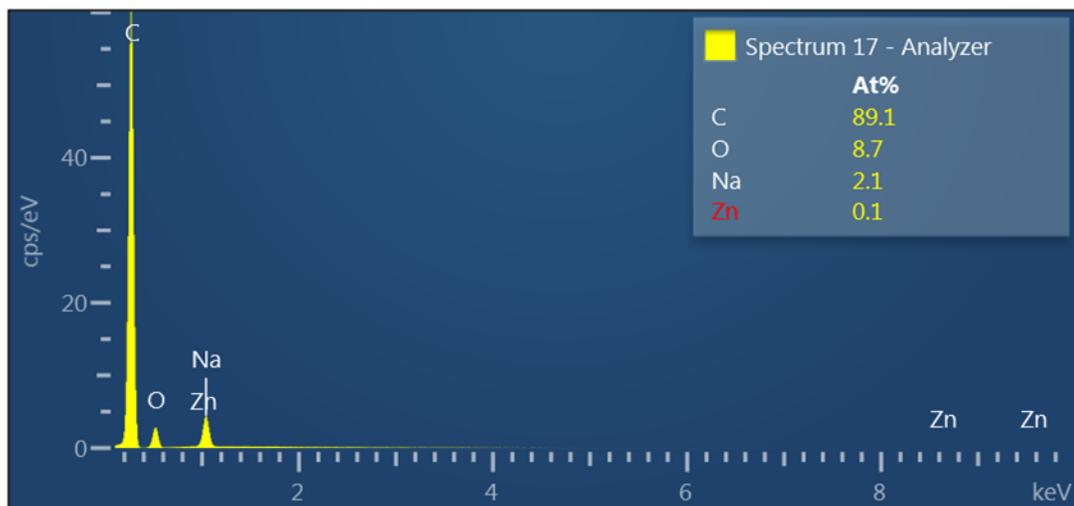
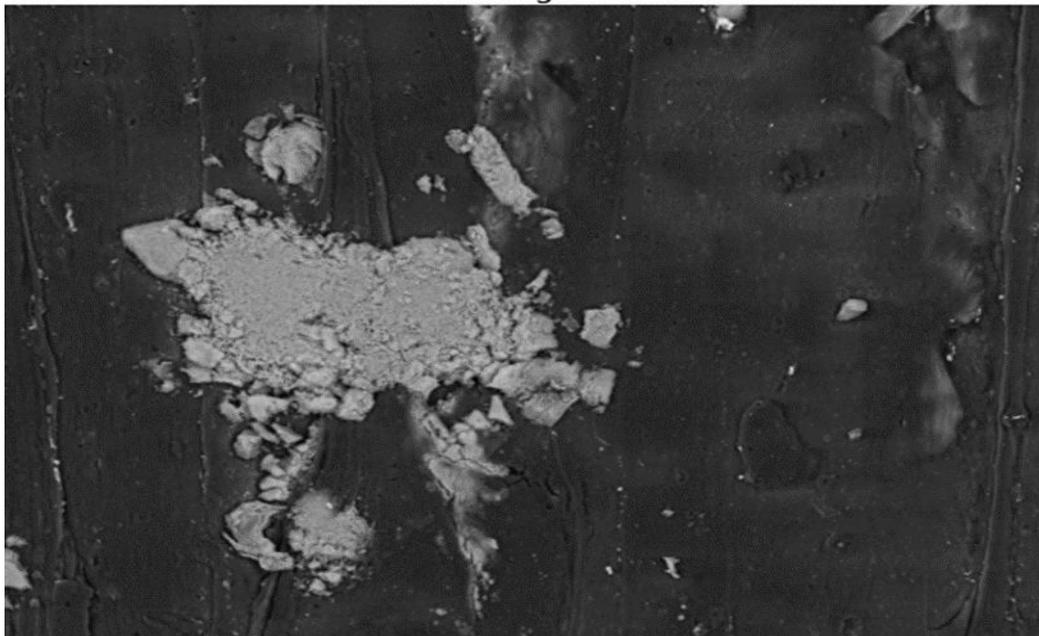


Figure 4.60 Spectres obtenus de l'analyse EDX de l'échantillon

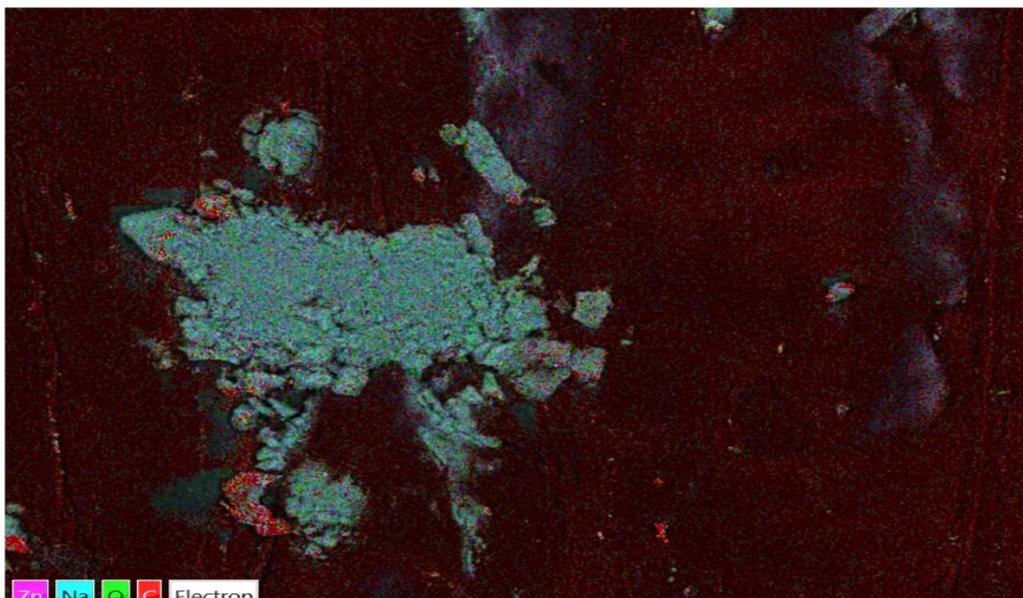
Site 2 – G=250x

Electron Image 17 - BSE



a) 100µm

EDS Layered Image 13



b) 100µm

Figure 4.61 Image à G-250x d'une coupe tangentielle

Site 3 – G=1000x

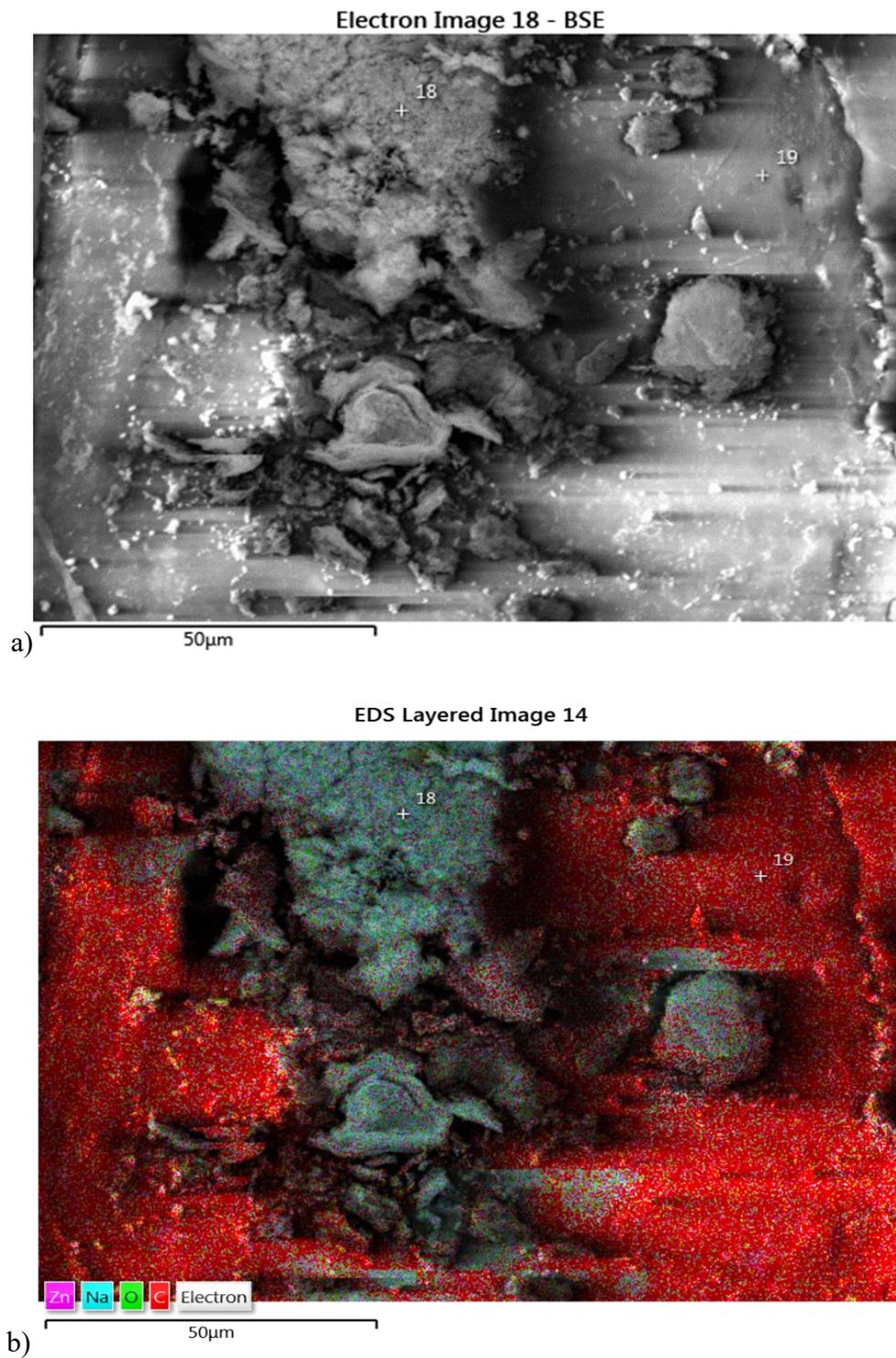


Figure 4.62 Image à G-1000x de la coupe tangentielle

Échantillons à 30% de fibres

Coupe transversale

Site 1 – G=40x

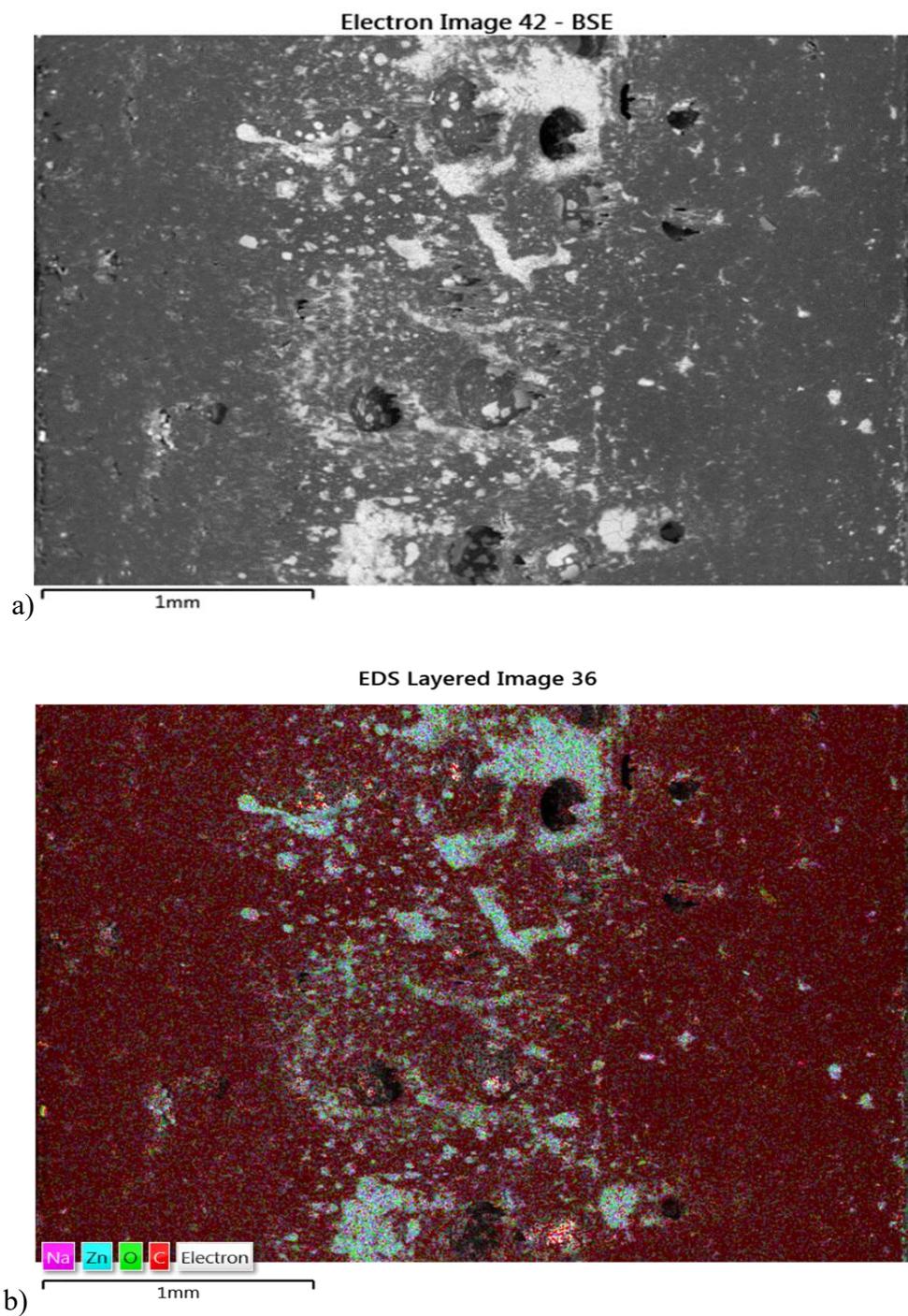


Figure 4.63 Image à G-40x d'une coupe transversale d'un échantillon

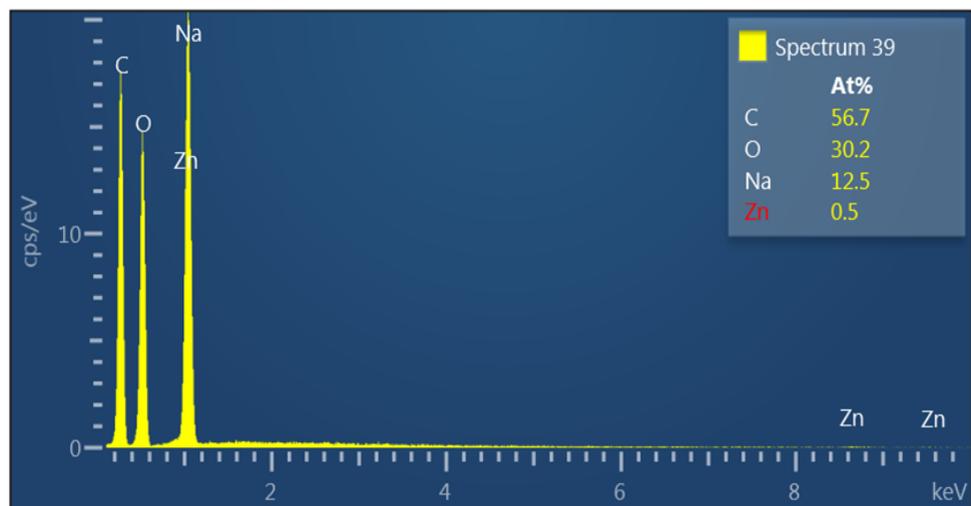
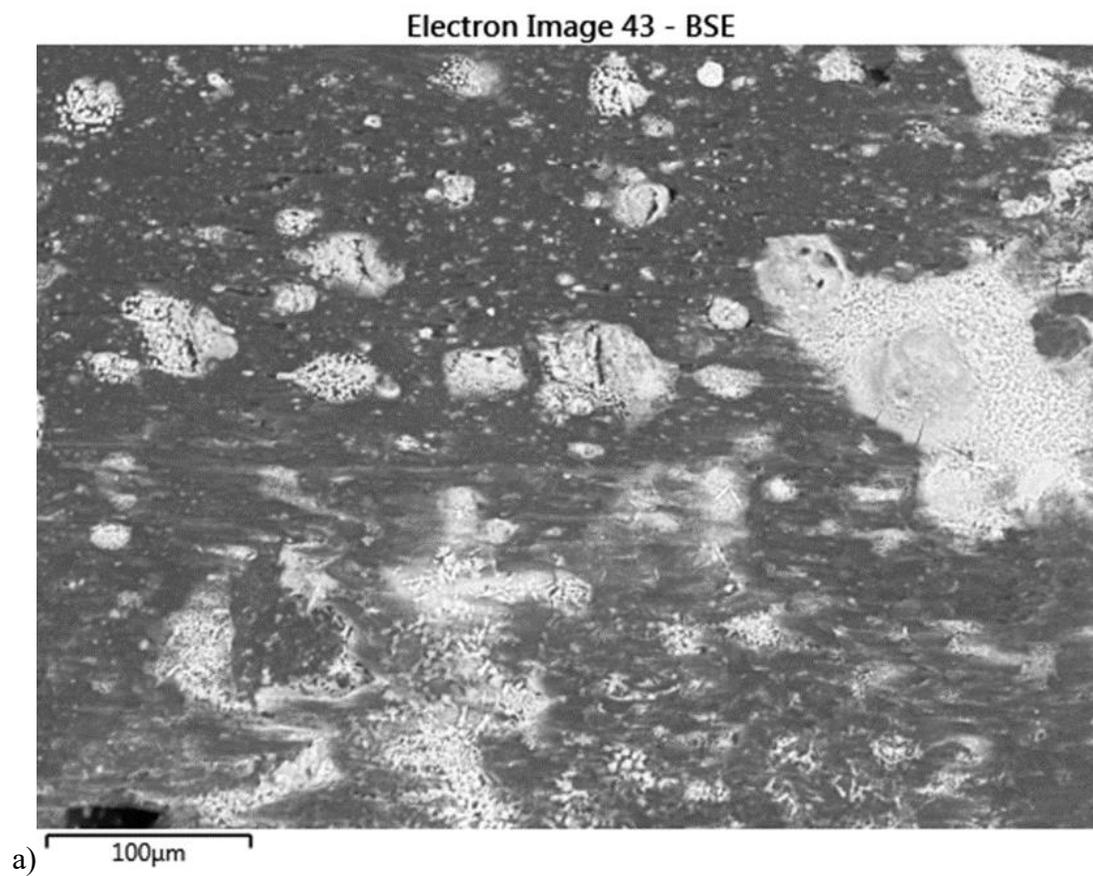
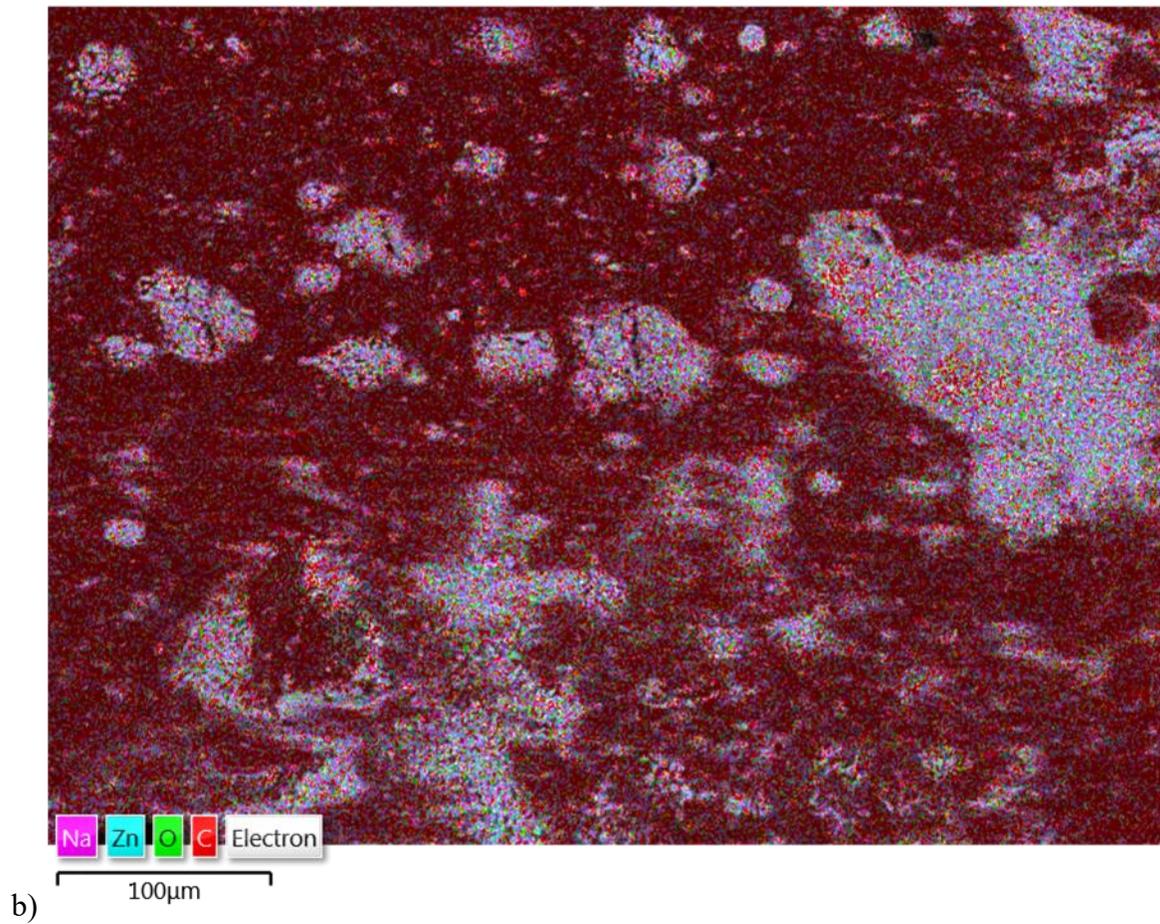


Figure 4.64 Spectres de l'analyse EDX de l'échantillon

Site 2 – G=250x



EDS Layered Image 37

**Figure 4.65 Image à G-250x d'une coupe transversale**

Site 3 – G=1000x

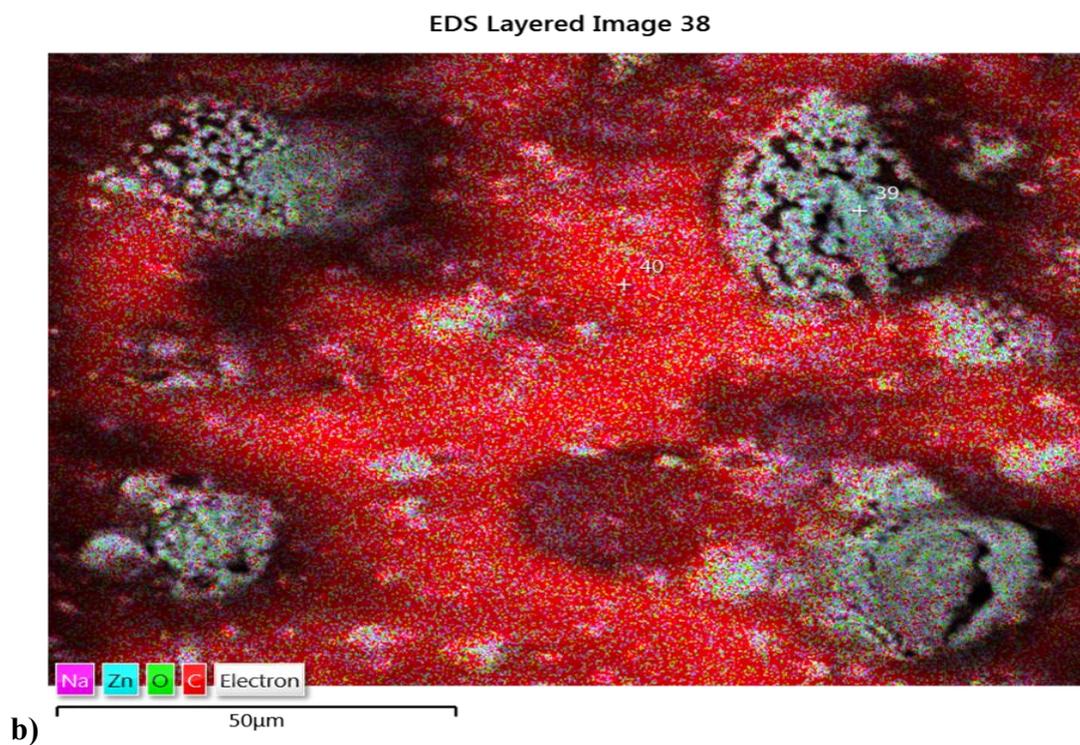
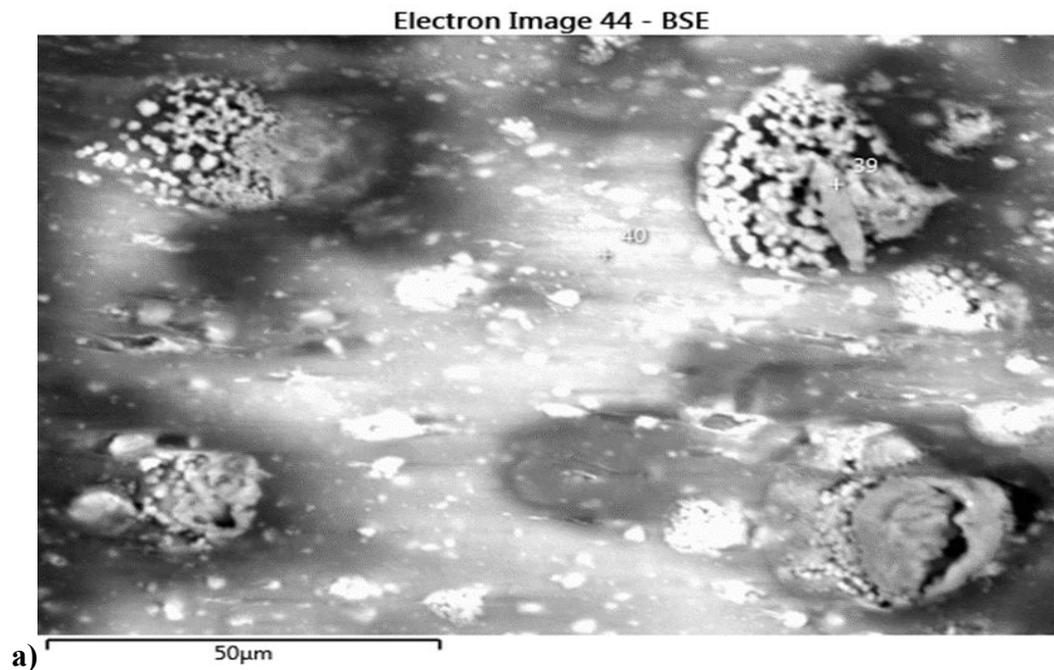


Figure 4.66 Image à G-1000x d'une coupe transversale de l'échantillon

Surface

Site 1 – G=100x

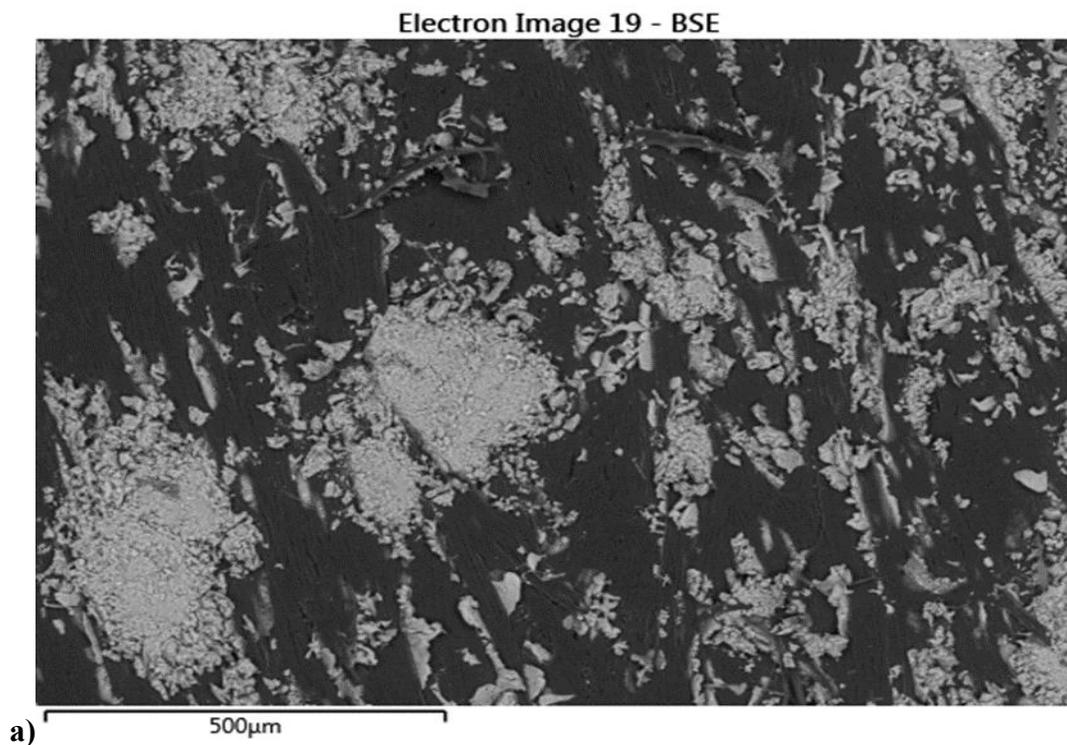


Figure 4.67 Image à G- 100x d'une coupe tangentielle d'un échantillon

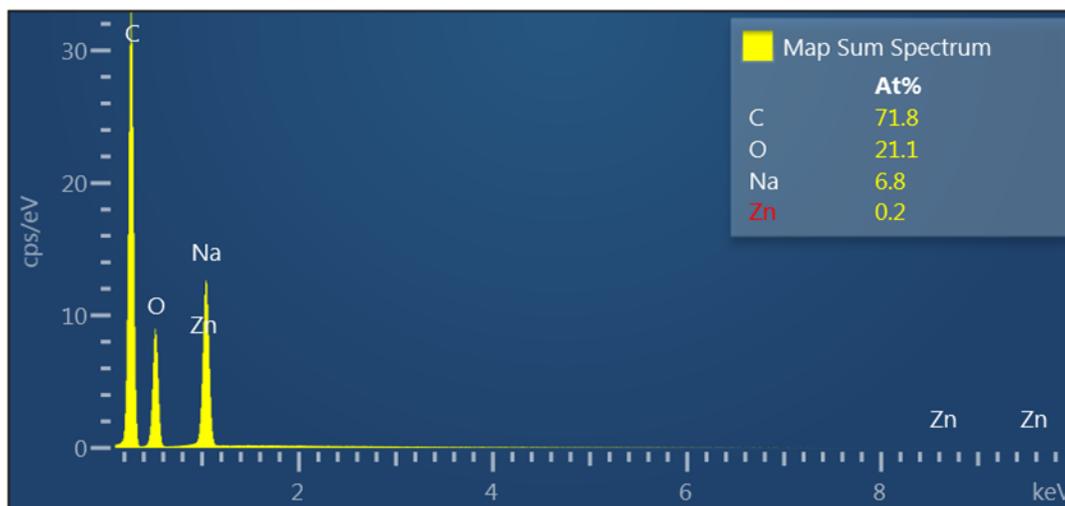


Figure 4.68 Spectres de l'analyse EDX de l'échantillon

Site 2 – G=250x

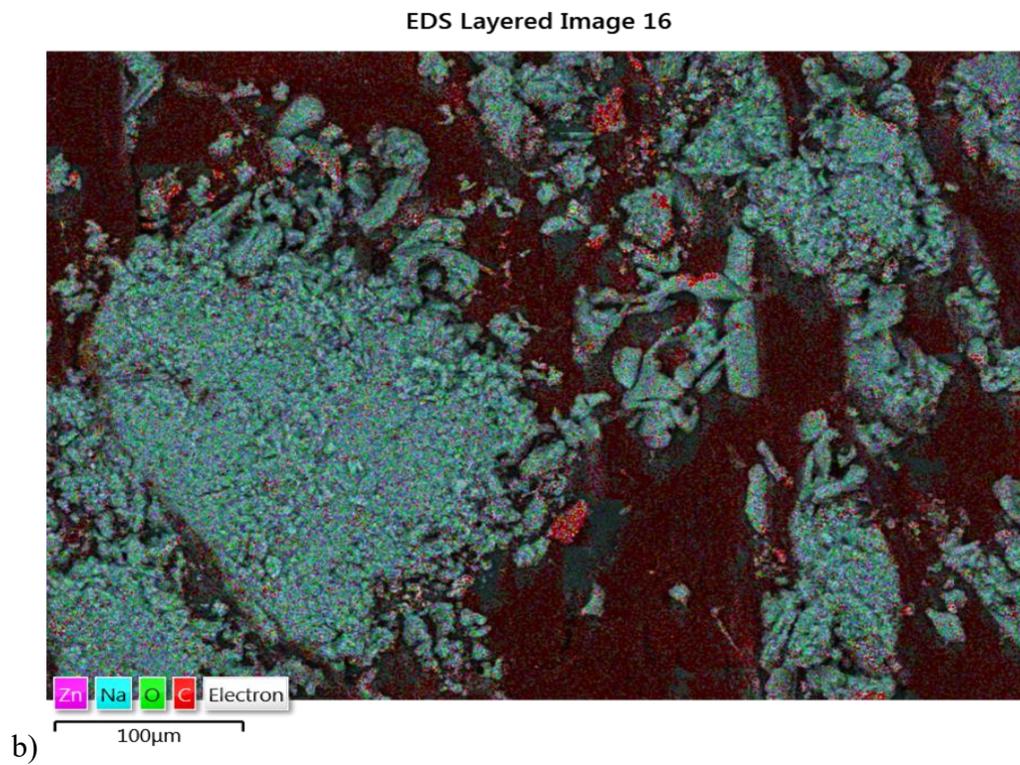
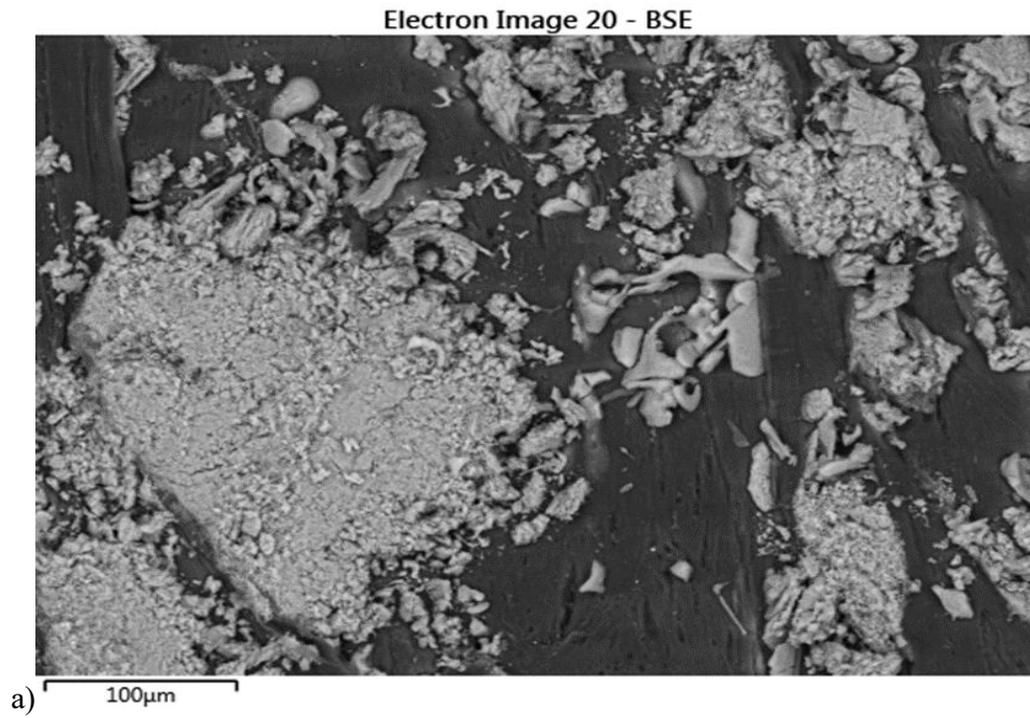


Figure 4.69 Image à G-250x de la coupe tangentielle de l'échantillon

Site 3 – G=1000x

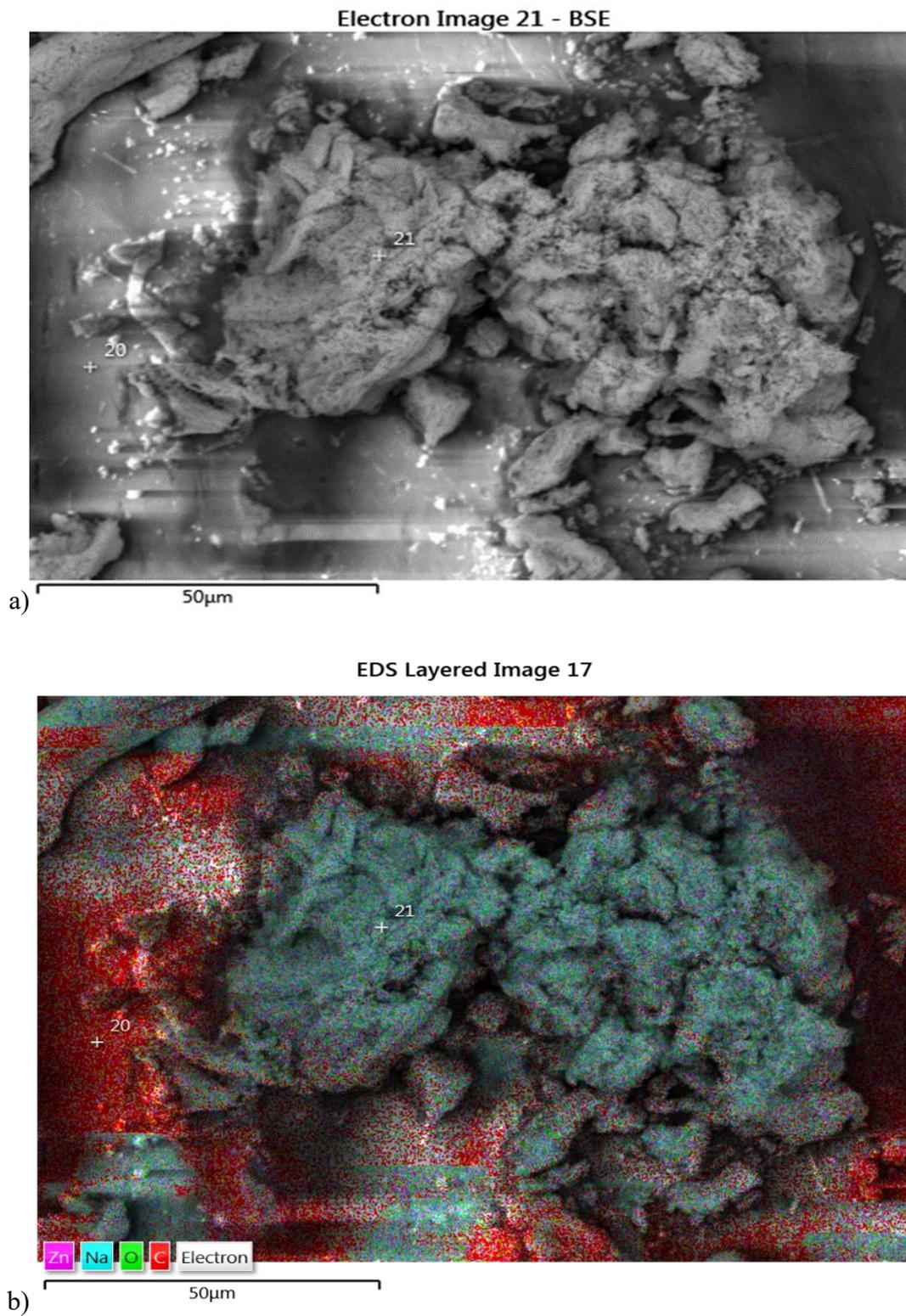


Figure 4.70 Image à G-1000x de la coupe tangentielle de l'échantillon

4.5.6.2 Observation des échantillons exposés à *T. versicolor*

Échantillons à 20%

Coupes transversales

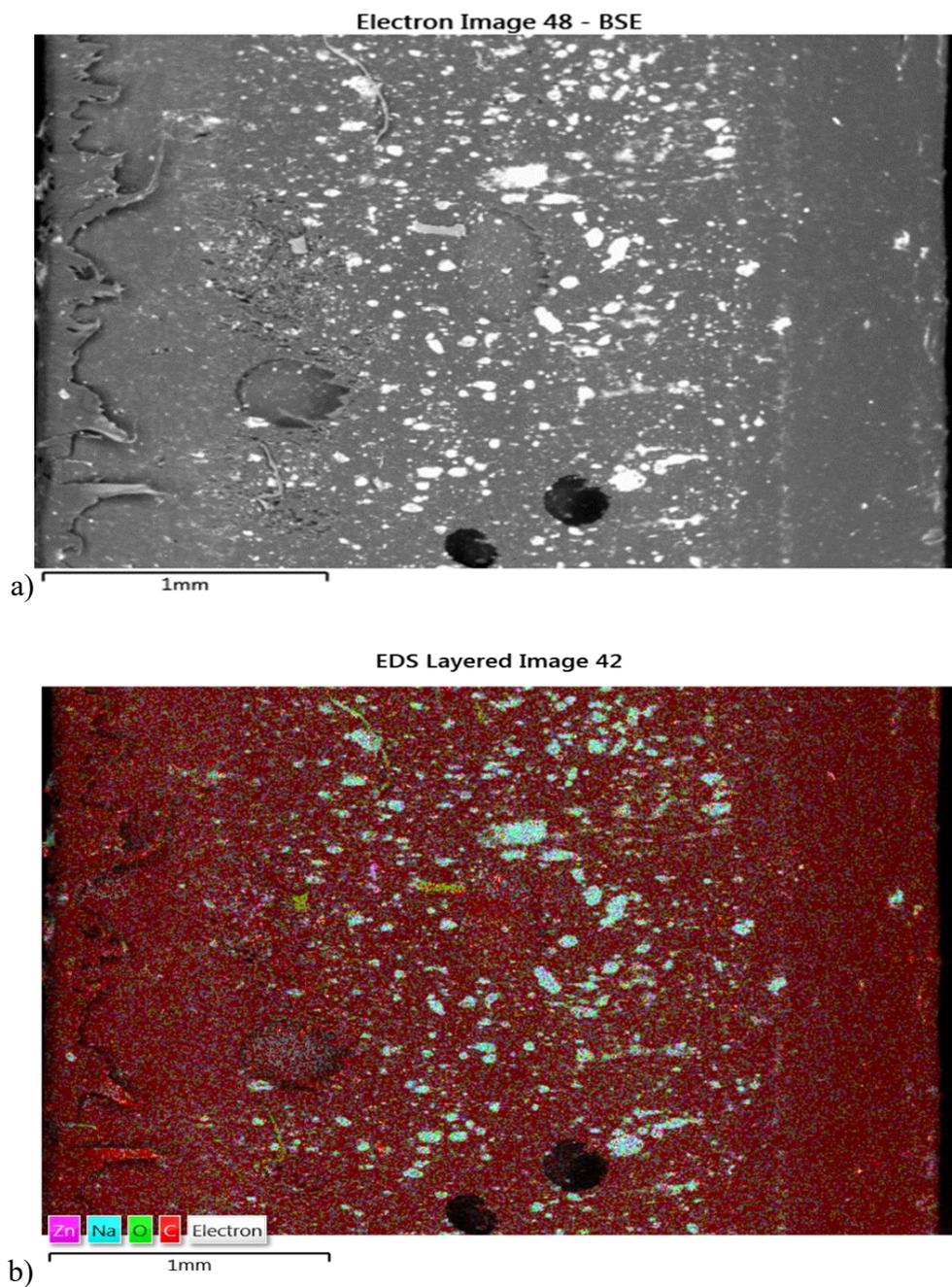


Figure 4.71 Image à G-40x d'une coupe transversale d'un échantillon

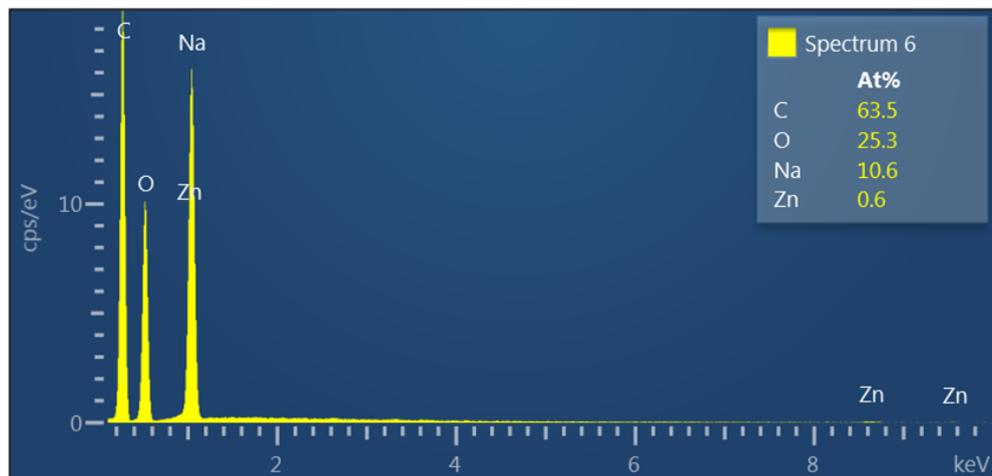
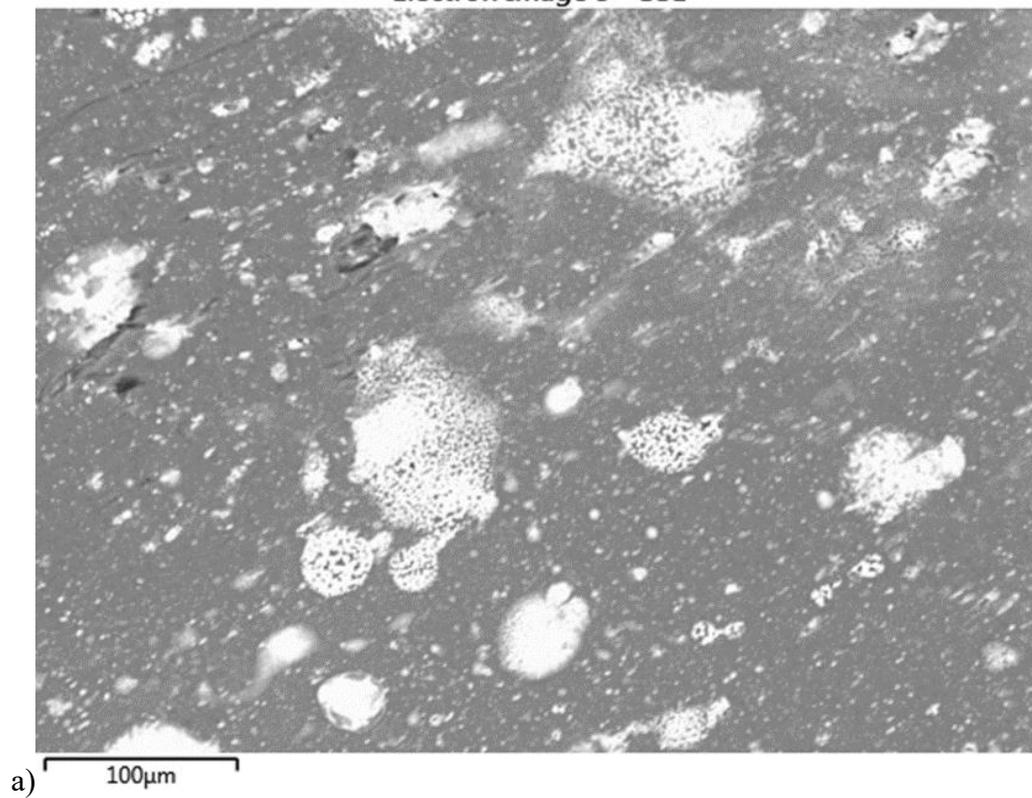
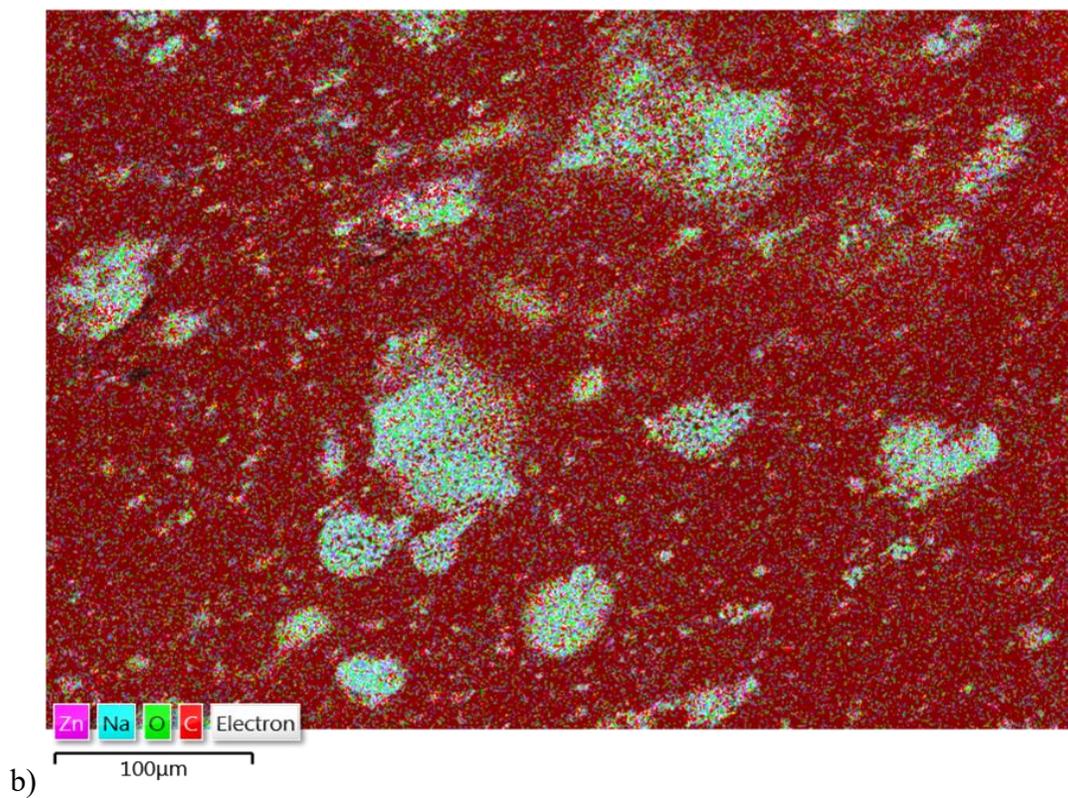


Figure 4.72 Spectres obtenus par l'analyse EDX de l'échantillon

Electron Image 5 - BSE



EDS Layered Image 4

**Figure 4.73 Image à G-250x de la coupe transversale de l'échantillon**

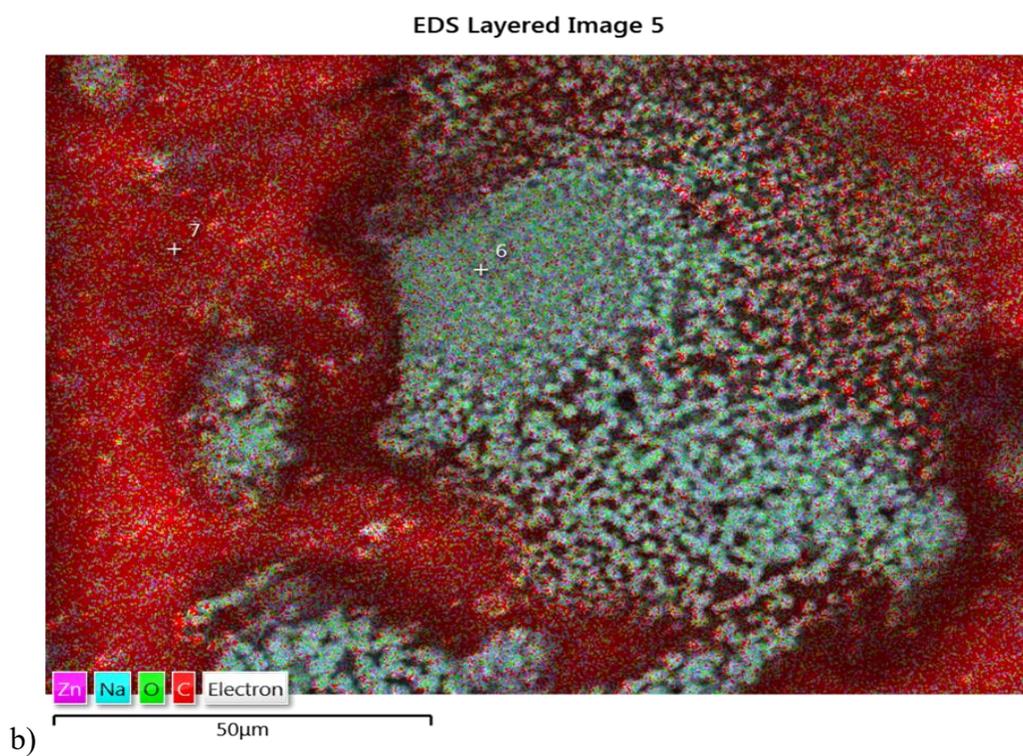
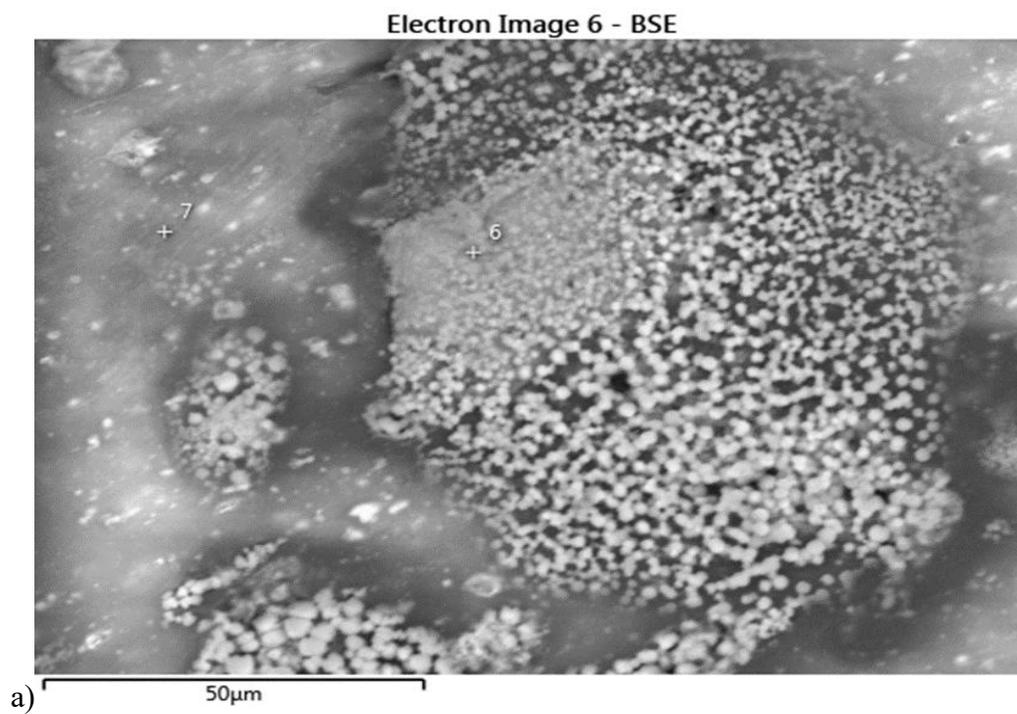


Figure 4.74 Image à G-1000x de la coupe transversale de l'échantillon

Surface

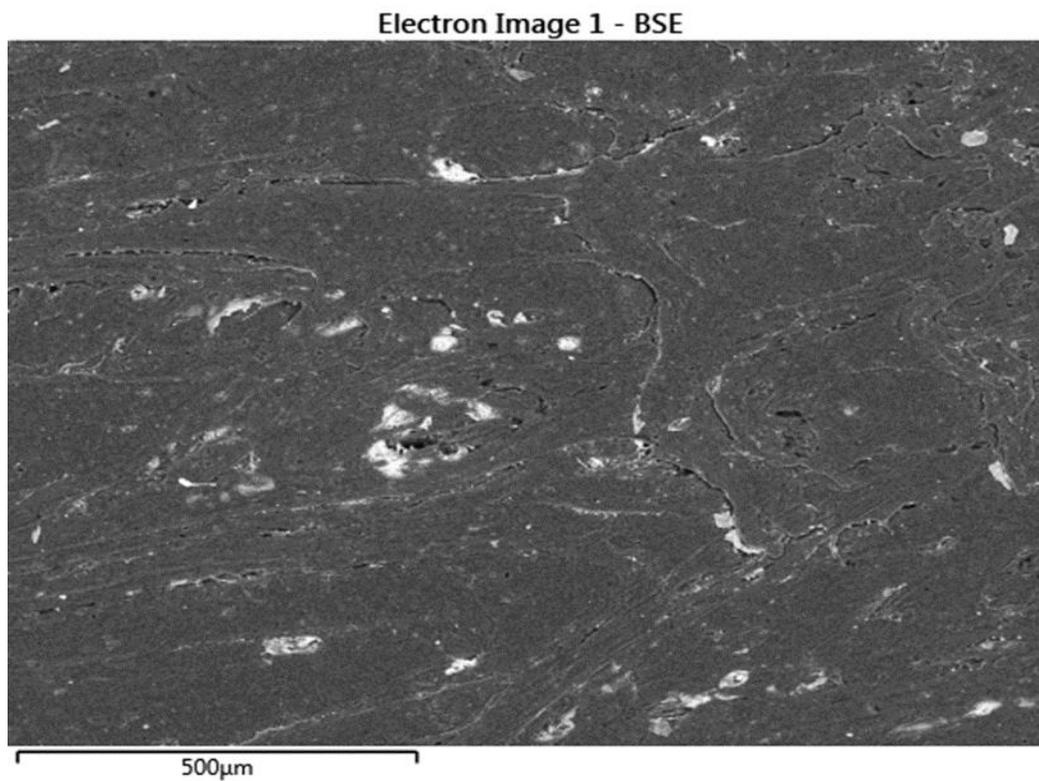


Figure 4.75 Image à G-100x de la coupe tangentielle d'un échantillon

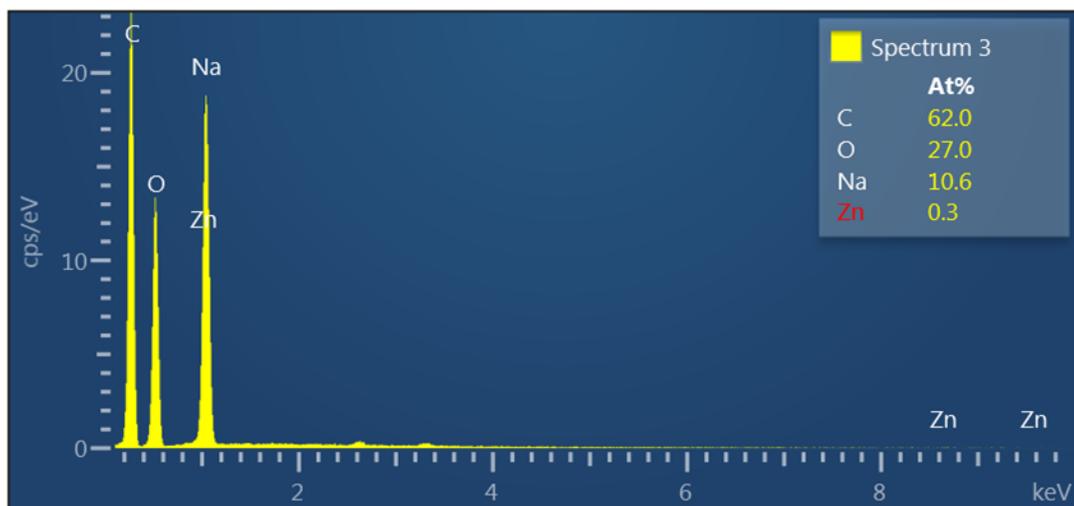
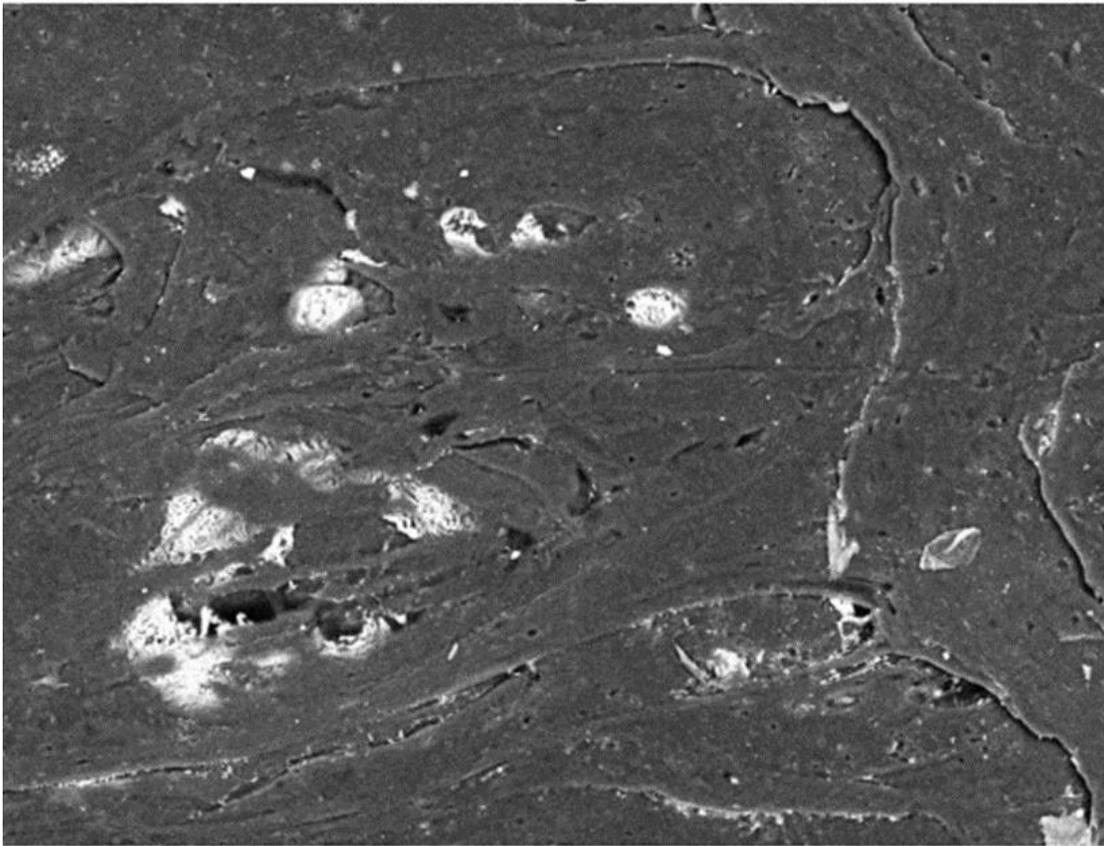


Figure 4.76 Spectres obtenus par l'analyse EDX de l'échantillon

Site 2 – G=250x

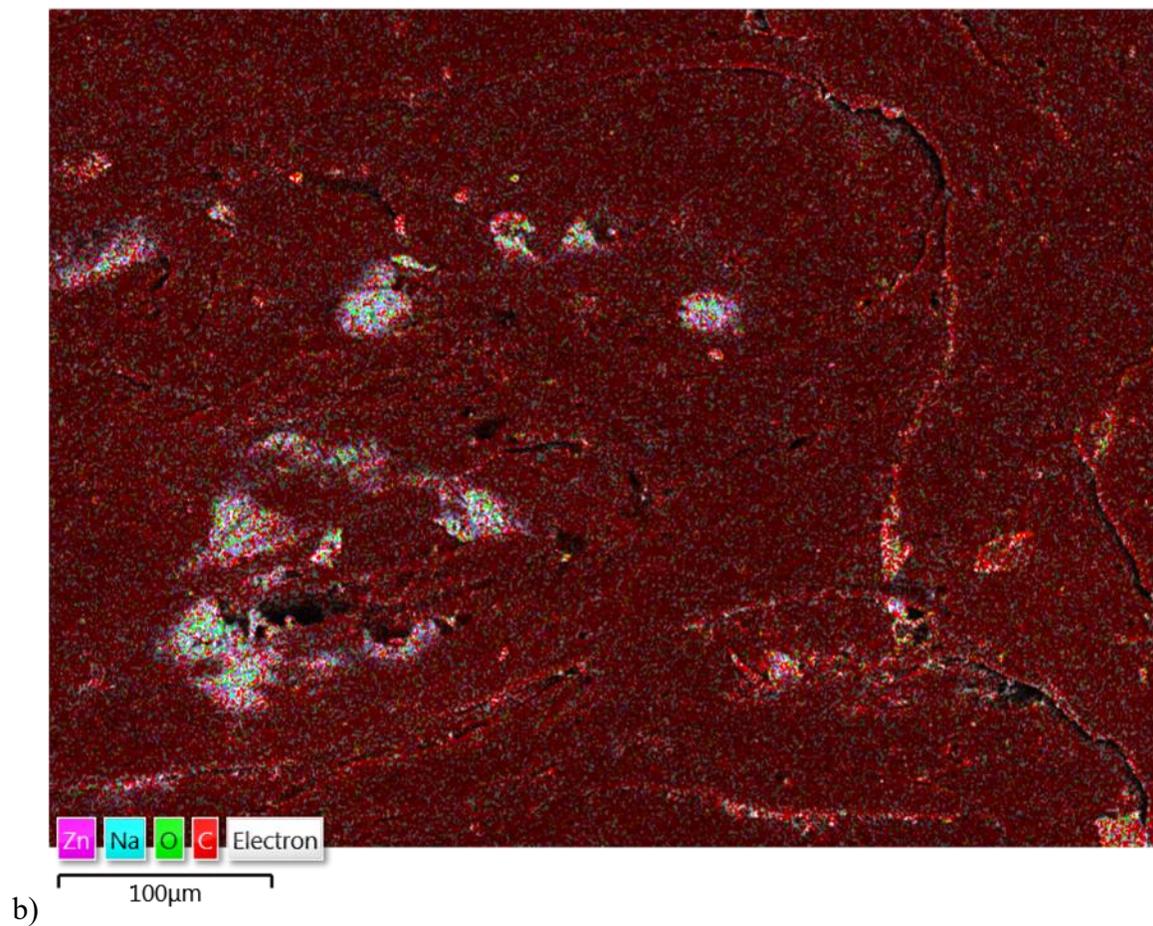
Electron Image 2 - BSE



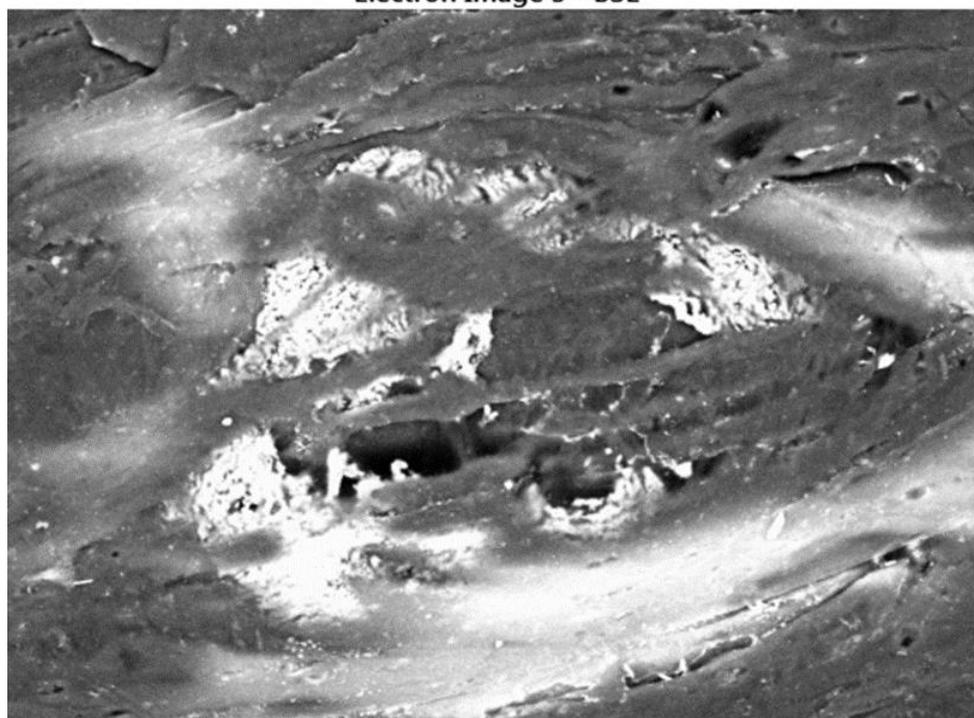
a)

100 μ m

EDS Layered Image 1

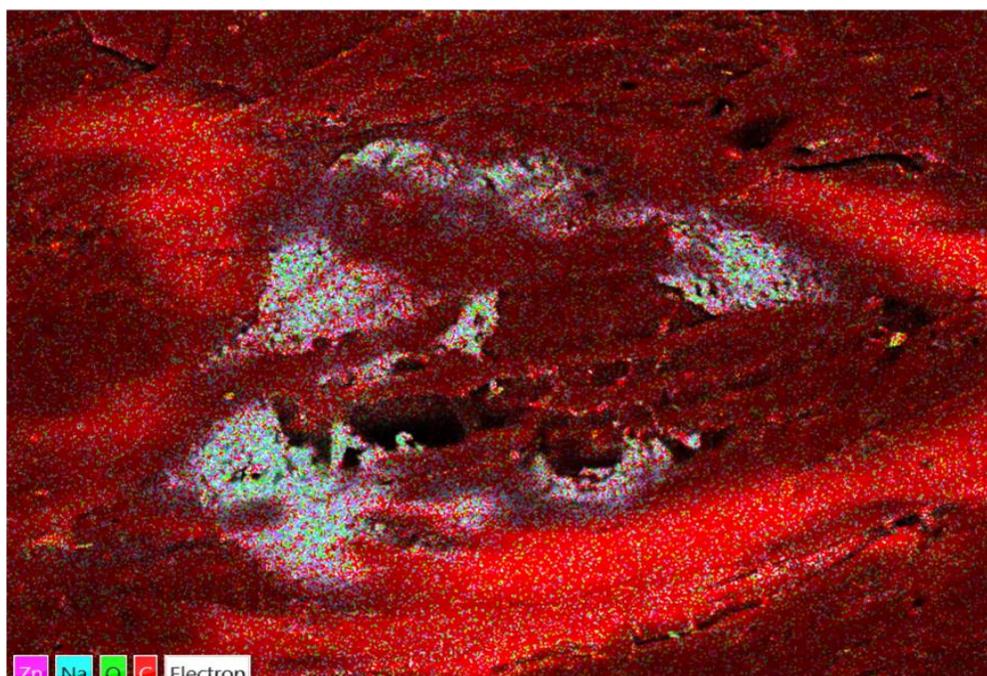
**Figure 4.77 Image à G-250x de la coupe tangentielle de l'échantillon**

Electron Image 3 - BSE



a) 100µm

EDS Layered Image 2



b) 100µm

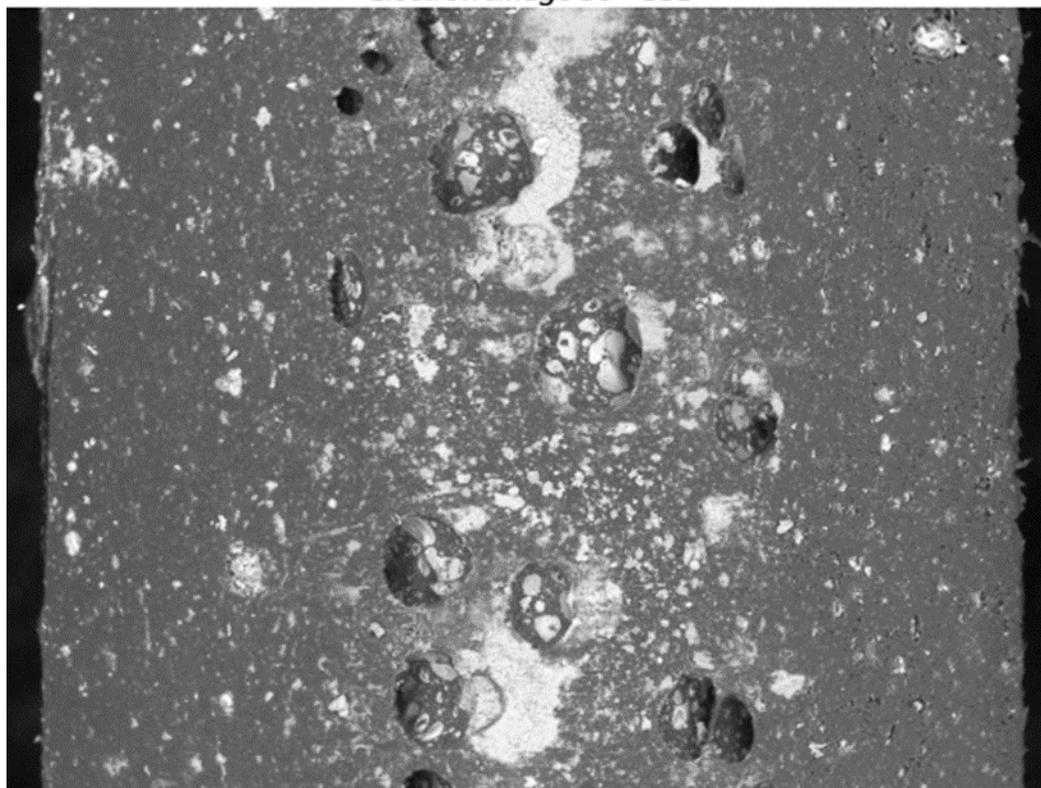
Figure 4.78 Image à G-500x de la coupe tangentielle de l'échantillon

Échantillons à 30%

Coupe transversale

Site 1 – G=37x

Electron Image 36 - BSE



a)

1mm

EDS Layered Image 30

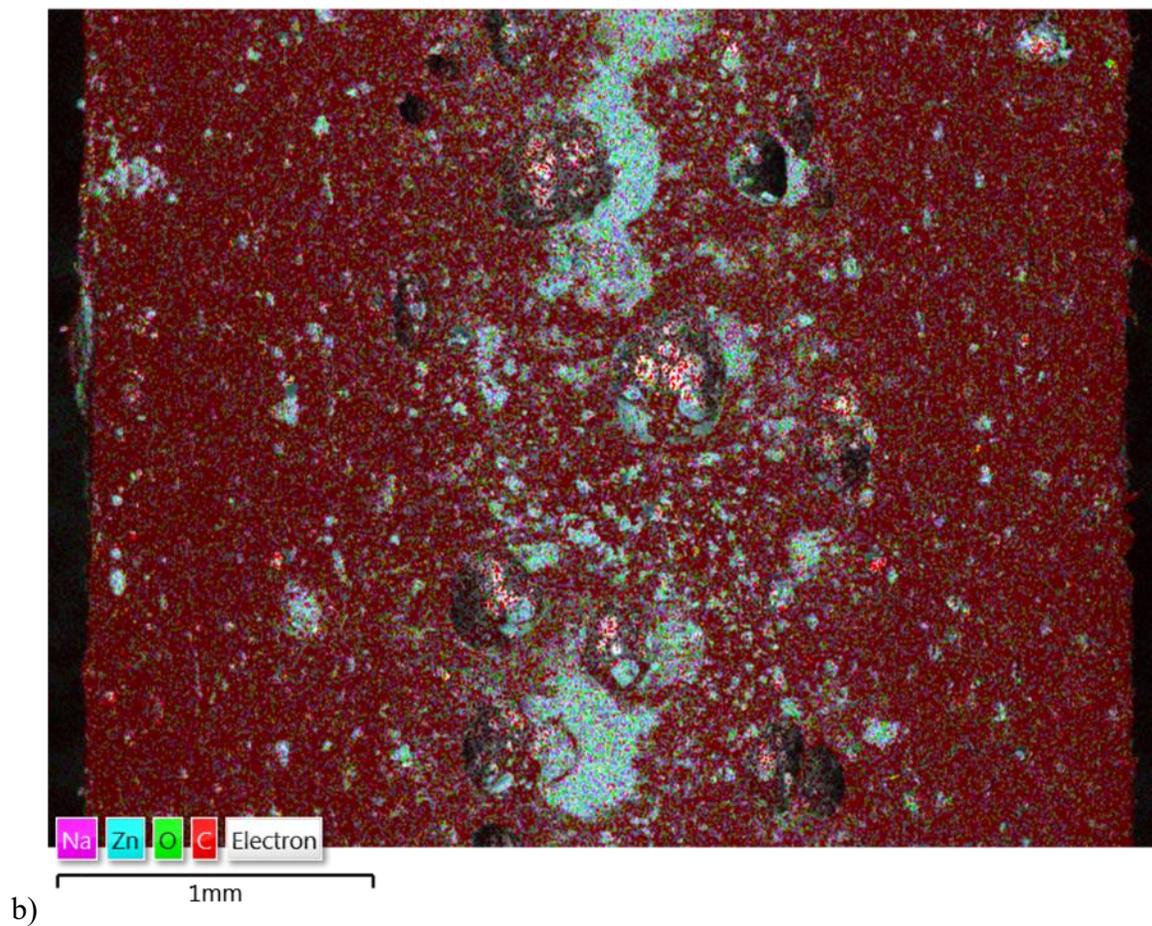


Figure 4.79 Image à G-37x d'une coupe transversale d'un échantillon

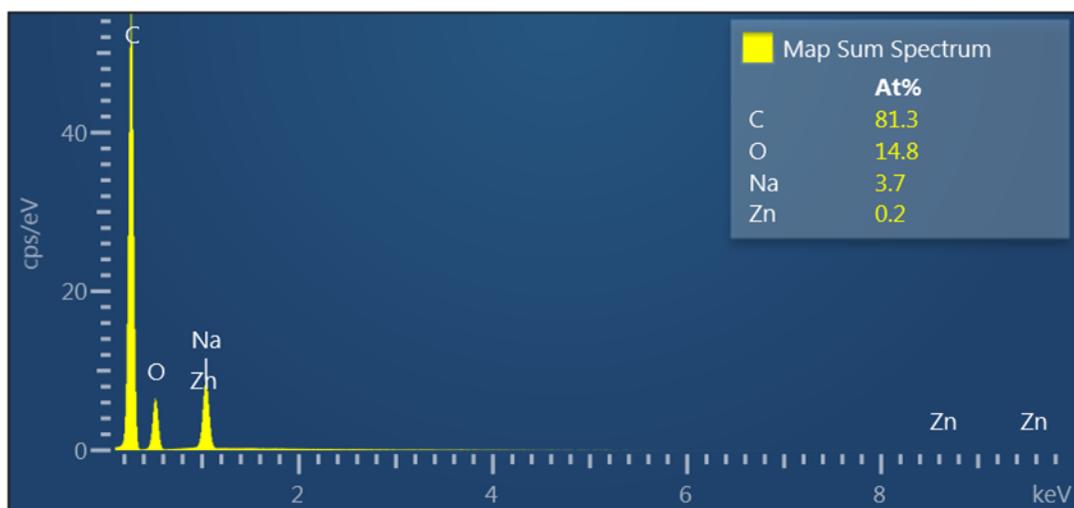


Figure 4.80 Spectres obtenus par l'analyse EDX de l'échantillon

Site 2 – G=250x

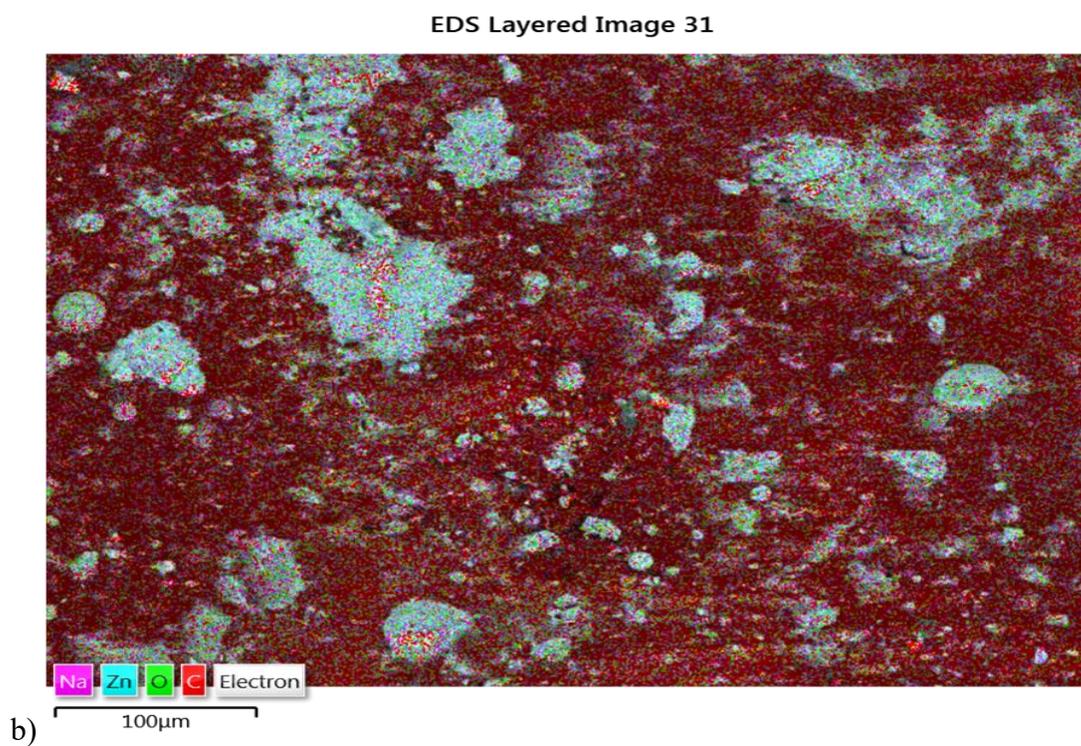
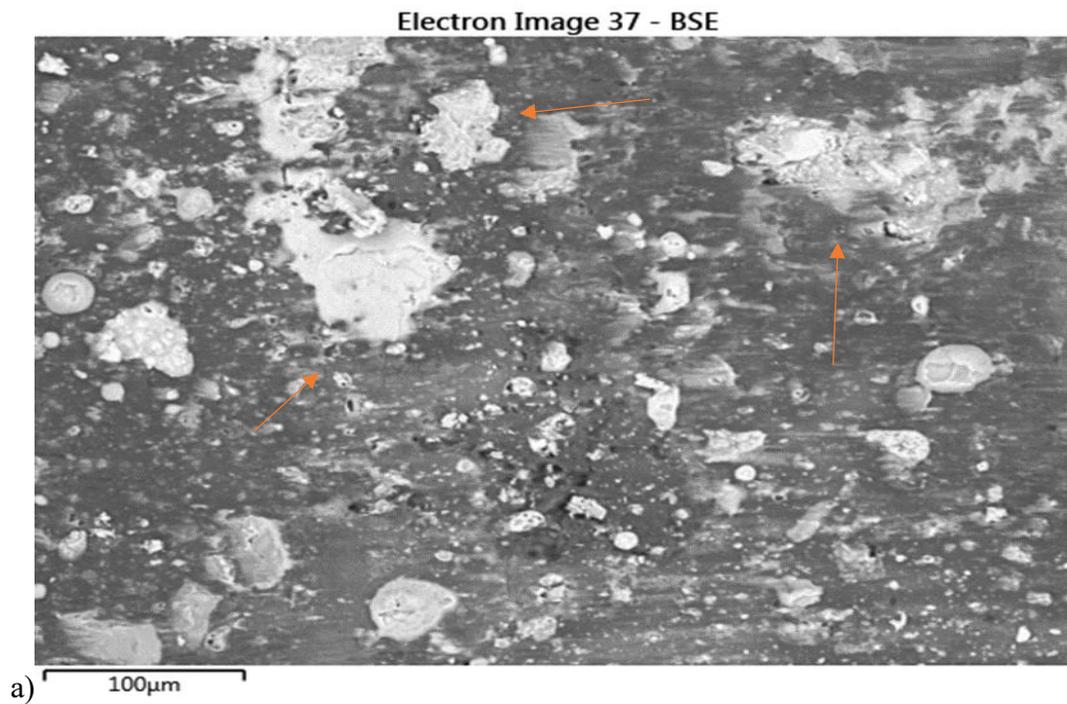


Figure 4.81 Image à G-250x de la coupe transversale de l'échantillon ; a) on note la présence d'agglomérats de zinc (flèches)

Site 3 – G=1000x

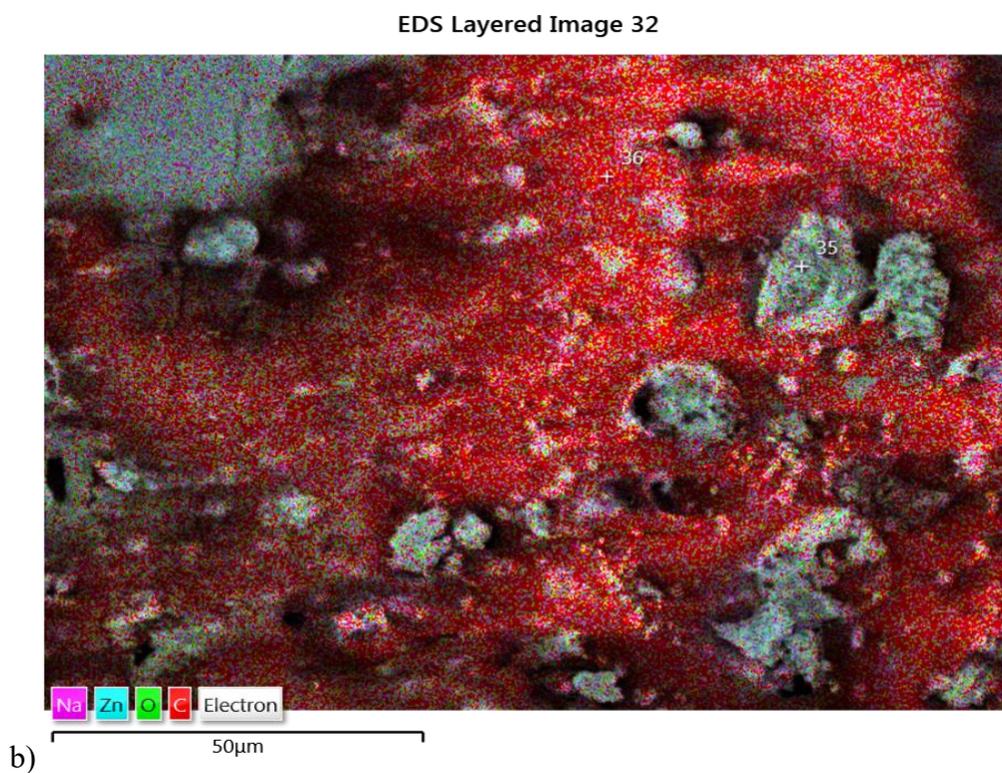
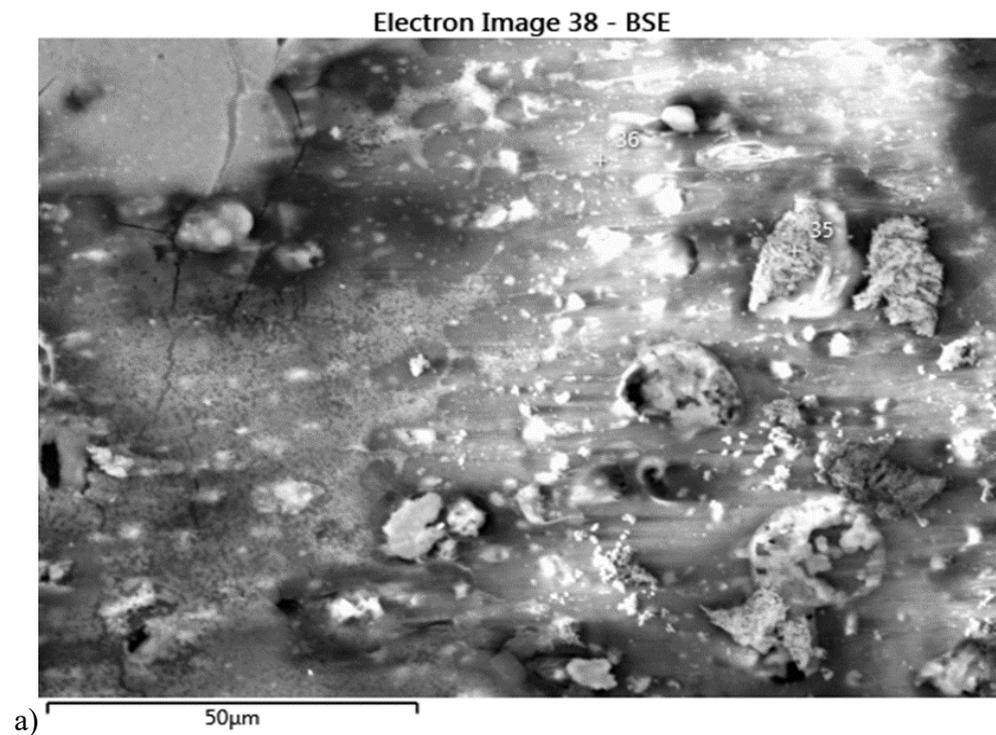


Figure 4.82 Image à G-1000x de la coupe transversale de l'échantillon

Surface

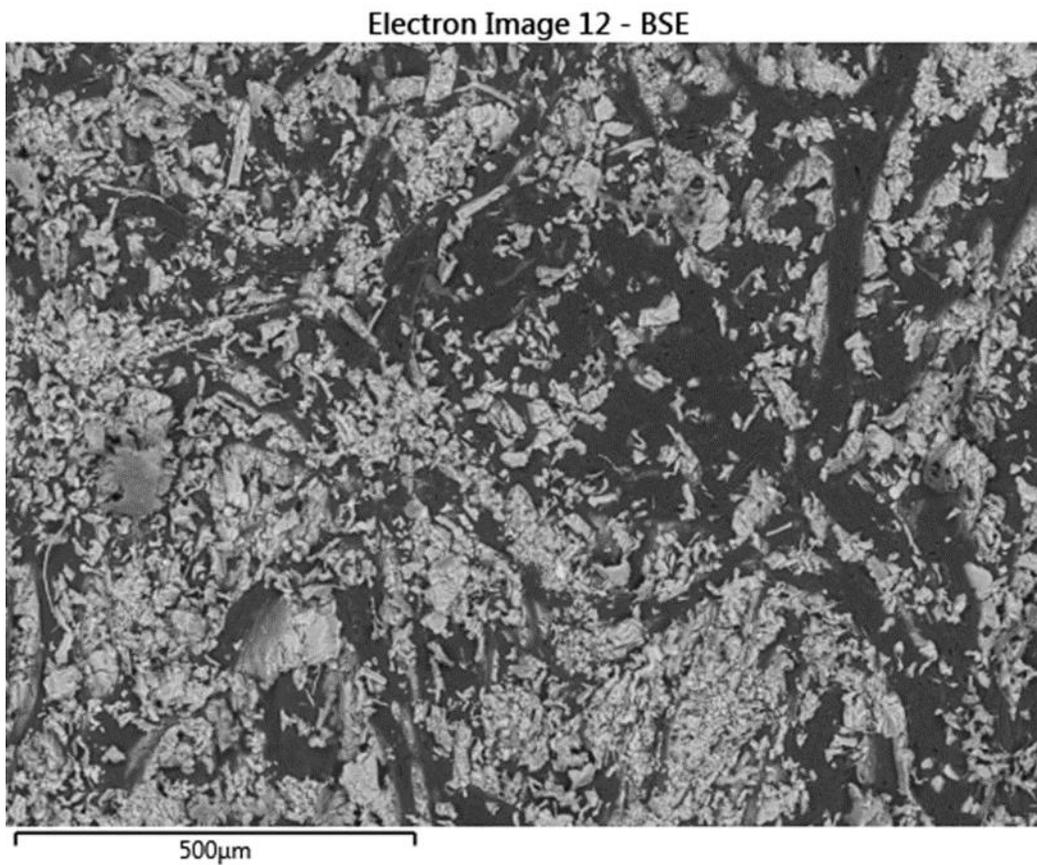


Figure 4.83 Image à G-100x de la coupe tangentielle d'un échantillon

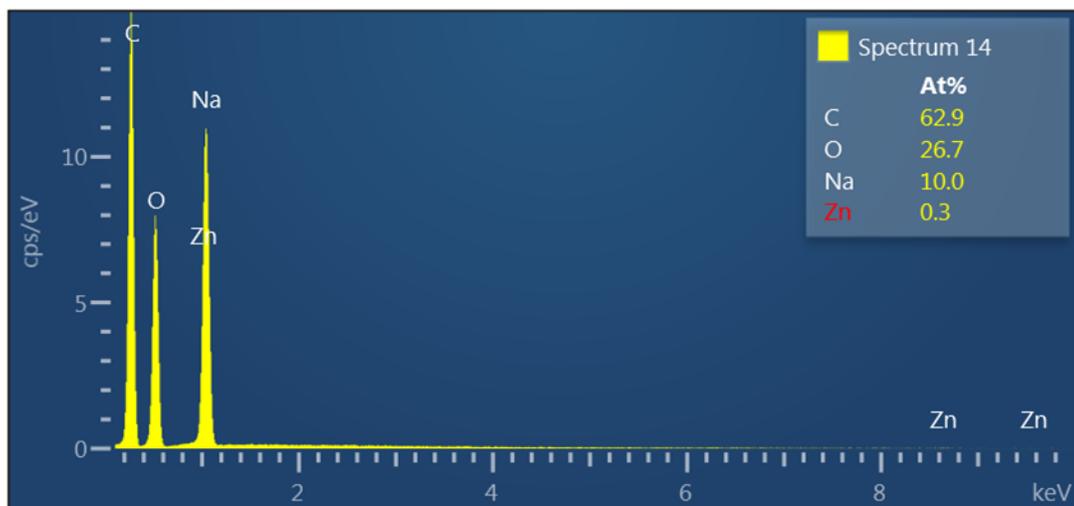


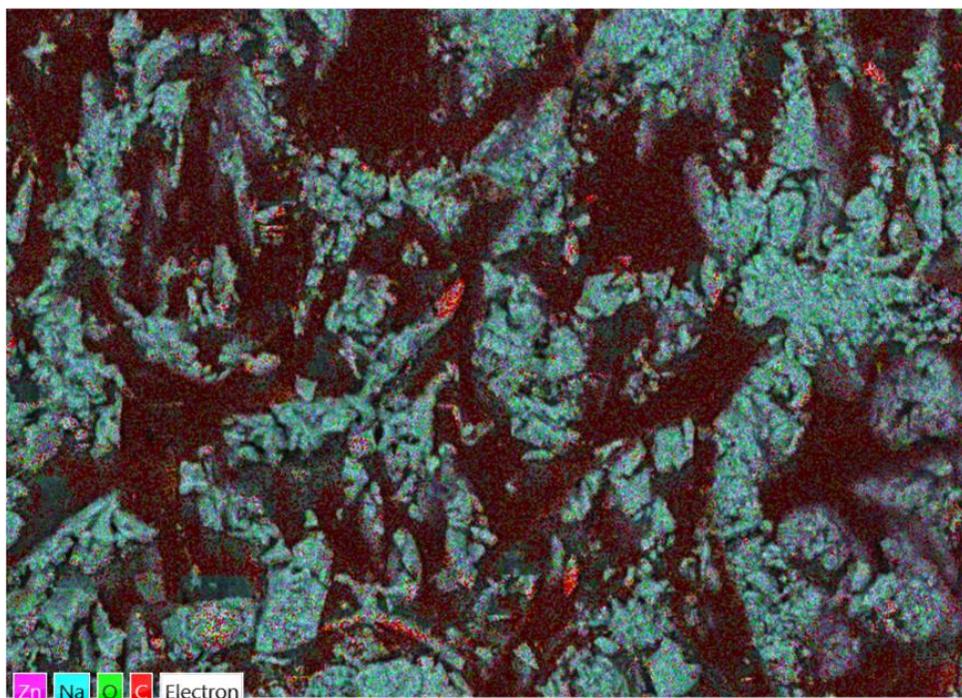
Figure 4.84 Spectres de l'analyse EDX de l'échantillon

Electron Image 13 - BSE



a) 100µm

EDS Layered Image 10



b) 100µm

Figure 4.85 Image à G-250x de la coupe tangentielle de l'échantillon

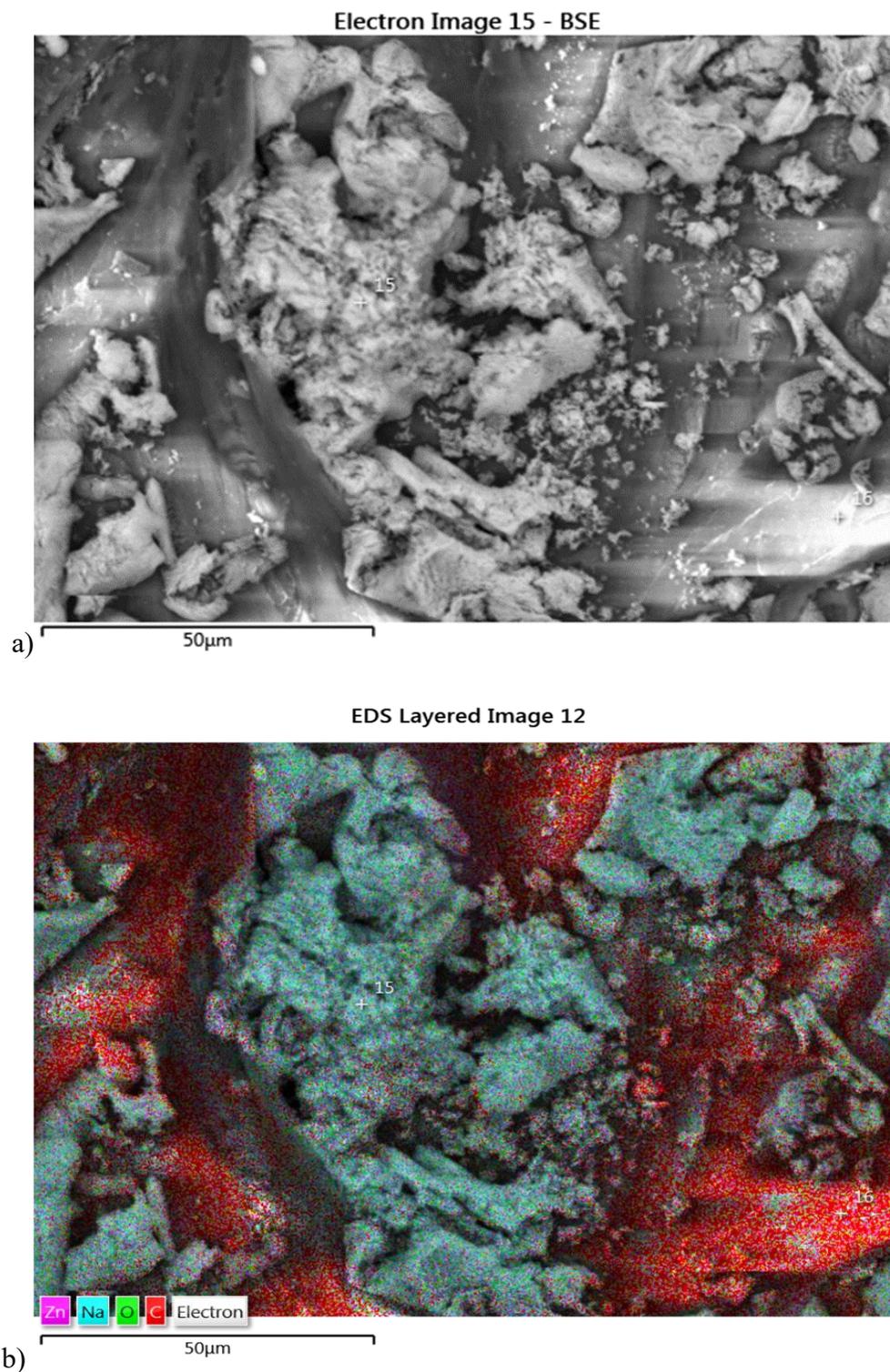


Figure 4.86 Image à G-1000x de la coupe tangentielle de l'échantillon

Les analyses EDX des échantillons observés ont toutes révélé la présence de sodium (Na) et de Zinc (Zn). Le sodium proviendrait de la solution aqueuse de NaOH, et le Zinc du ZnO dissous.

Sur toutes les images on note la présence d'agglomérats de zinc. L'action antifongique du ZnO a protégé les échantillons contre les pourritures, car sur les images on n'observe aucun développement des hyphes contrairement à ce qui était observé sur les figures 4.10 et 4.30. La grande quantité (observée sur les spectres des analyses EDX) du Na expliquerait le résultat du traitement des fibres pour la préparation de la solution contenant le Zinc. Sur les figures 4.23, 4.63; 4.79 on observe la présence de cavités et exclusivement sur une coupe transversale et sur un échantillon chargé à 30% de fibres; cela serait dû au processus de fabrication des échantillons (injection). En effet avec ce pourcentage de fibre, la presse à injection présentait des difficultés à cause de la grande viscosité du mélange proportionnée par une majeure présence de fibre. Pour la dissolution du ZnO, il a été nécessaire de chauffer la solution pour obtenir la dissolution totale de ZnO (poudre); dans le cas contraire, il y avait la formation de précipité, car la dissolution n'était pas possible même avec l'utilisation d'alcool éthylique(C_2H_5-OH). Dans ses travaux, Valášek, Petr, et al 2021 a trouvé que Les valeurs mesurées des fibres brutes et fibres traitées pendant un certain temps dans la solution à 5% de NaOH suivent une tendance linéaire. La porosité augmente à mesure que la dimension transversale de la fibre augmente et la masse du matériau contenant les fibres diminue [252]. Il a également trouvé qu'en fonction de la nature de la fibre végétale, le traitement alcalin prolongé pourrait diminuer les propriétés de la fibre et a aussi considéré une concentration optimale de NaOH de 5%. Pour la dissolution du ZnO dans nos travaux, il a été nécessaire l'utilisation d'une solution aqueuse de NaOH beaucoup plus concentrée ce qui expliquerait la diminution des propriétés mécaniques de nos échantillons traités au ZnO.

4.5.7 Synthèse

Ce chapitre nous a permis de voir le comportement des échantillons quand ils étaient exposés à *T. versicolor* et *G. trabeum*, cet impact se reflétait principalement sur les propriétés mécaniques déterminées postérieurement à l'exposition aux pourritures. On a pu observer directement le développement des mycéliums sur les échantillons et aussi par microscope électronique à balayage nous donnant une meilleure perspective. Nous avons pu voir aussi l'effet de pigment de ZnO sur les échantillons et son impact sur la pourriture fongique. Ce pigment a été dissous dans une solution aqueuse de NaOH pour le traitement des fibres végétales pour une meilleure distribution. Nous avons pu corroborer l'action antifongique du ZnO qui a été caractérisé par le non-développement des hyphes fongiques quand les échantillons étaient exposés aux champignons.

Chapitre 5-Conclusion et perspectives

Ce travail de recherche a abordé un aspect que les prédécesseurs n'avaient pas abordé dans leurs importants travaux à l'UQTR; l'aspect relationnée à l'exposition à des microorganismes pathogènes comme les champignons. En effet les objectifs proposés ont été atteints : la caractérisation de l'exposition de composites renforcés aux fibres de bois de bouleau jaune à 20 % et 30% à *Trametes versicolor* et *Gloephyllum trabeum* et son impact sur des propriétés mécaniques et l'Étude de l'influence de l'application de ZnO aux composites et caractérisation de leur exposition à *Trametes versicolor* et *Gloephyllum trabeum* et impact sur des propriétés mécaniques : application aux engrenages. Les aspects importants concernant le matériau ont été traités et pourraient s'appliquer par analogie et aussi expérimentalement aux engrenages. En effet, dans ce travail il n'a pas été possible d'analyser des engrenages car les moules nécessaires à leur conception n'étaient pas disponibles. La revue de littérature a aidé à montrer les pas importants à suivre et les travaux similaires. Elle a aussi fait remarquer la rareté des études similaires à des agar-test sur les CFN à base de HDPE et chargés à des pourcentages relativement bas de fibre : 20 et 30%.

La première partie consistait à choisir les champignons basidiomycètes, l'un de la pourriture et l'autre de la pourriture brune étant les plus abondants dans la nature la réalisation de leur culture dans les conditions adéquates de pression, température et humidité. La stérilisation étant une étape importante dans la culture de microorganismes, on a parfois recommencé tout le processus de préparation des cultures à cause de contaminations des cultures; l'exposition aux milieux de culture a duré 30 jours pour éviter le vieillissement de celles-ci. La fabrication des échantillons en biocomposites a été réalisée avec les paramètres d'injection étudiés et optimisés par Koffi et Al 2021 (température d'injection, pression d'injection et le temps de refroidissement).

Il est constaté que malgré la faible teneur en fibres végétales les échantillons exposés aux pourritures ont présenté une surface recouverte entre 30 et 70% de mycélium après vérification visuelle. Les tests mécaniques ont prouvé l'impact des pourritures sur les échantillons; une diminution des propriétés tels que les module d'Young, l'allongement à la rupture, la contrainte maximale, et l'énergie d'impact. Mais un phénomène particulier déjà observé par Schirp et Al 2008 a été remarqué, une augmentation de l'adhérence entre matrice polymérique et fibres végétales promu par le développement des hyphes. Cette augmentation dans notre cas s'est reflétée

sur l'énergie d'impact qui a atteint pour les échantillons à 30% et exposés exclusivement à *T. versicolor* une valeur de 6,538 kJ/m² supérieur aux échantillons de polyéthylène pure qui était de 6,2 kJ/m² qui était la valeur plus élevée dans les travaux de Koffi et al 2021. L'observation au microscope électronique à balayage a permis de vérifier et confirmer l'attaque fongique.

L'autre objectif de cette thèse était l'étude de l'influence de l'application de ZnO aux composites et caractérisation de leur exposition à *Trametes versicolor* et *Gloephyllum trabeum* et impact sur des propriétés mécaniques : application aux engrenages. Dans cette partie, un traitement des fibres a été réalisé pour promouvoir une meilleure répartition (homogénéité) du pigment utilisé qui était une poudre de ZnO. En effet comme vu dans la revue de littérature, le ZnO présente plusieurs caractéristiques intéressantes telles qu'antifongique. Il a été choisi du à sa disponibilité sur le marché et comme étant un des plus utilisés dans de nombreux travaux. Malgré, la faible concentration de Zn corroborée par les images des analyses EDX, l'action antifongique a été produite et cela s'est notée par l'absence de mycélium sur les échantillons traités malgré exposition aux pourritures. Nous avons opté pour la dissolution de celui-ci dans une solution aqueuse de NaOH, mais cela a été possible seulement à une concentration assez élevée de NaOH, dépassant les 5%, malgré cela il a été nécessaire une agitation mécanique et un temps de chauffage pour une dissolution totale. Malgré séchage des fibres traitées, une diminution des propriétés mécaniques s'est produite; les échantillons traités au ZnO et exposés à la même pourriture ont subi une diminution du module d'Young de 75% environ comparativement aux échantillons non traités au ZnO. Les échantillons chargés à 20% de fibre de bouleau non traités au ZnO et non exposés à la pourriture ont un module d'Young (E) de 2.67 ± 0.13 GPa, tandis que nos échantillons à 20% traités au ZnO et non exposés à la pourriture avait un module d'Young 1.42 ± 0.05 GPa signifiant une diminution de 53%. On doit remarquer dans la plupart des travaux le ZnO était sous forme nanométrique (MRM Farahani et al [35]; P Marzbani et al [36]), cela éviterait la diminution des propriétés mécaniques par un traitement excessif aux fibres par une solution de NaOH. Valášek, Petr, et al 2021 a confirmé que l'action excessive et à long terme du traitement alcalin de la solution de NaOH provoque une détérioration dans les propriétés mécaniques des fibres individuelles.

Sur les images observées au microscope électronique on a pu constater la présence de zinc provenant de la solution, ce qui nous a confirmé "l'efficacité" du traitement des fibres et surtout l'absence de croissance de mycélium pendant tout le temps exposé aux pourritures. Le ZnO est

donc une bonne option puisqu'elle a empêché l'attaque fongique. D'autre part il serait nécessaire de considérer l'usage de ZnO nanométrique pour une conservation des propriétés mécaniques du matériau. On pourrait dire que le deuxième objectif a été partiellement atteint.

Les champignons ont donc un impact sur des propriétés mécaniques des CFN à cause de la présence des fibres végétales et le ZnO est un pigment efficace pour contrer l'attaque fongique de champignons tels que *Trametes versicolor*, champignon de pourriture blanche et *Gloeophyllum trabeum* champignon de pourriture brune.

Perspectives de recherches

Malgré l'atteinte des objectifs, il est nécessaire d'approfondir certains autres aspects de ce travail.

En effet il est important de continuer l'étude de l'impact des champignons sur les disques tribologiques et les engrenages. Il est aussi recommandé l'utilisation d'une machine à injection dont la pression maximale dépasserait les 15000 Psi pour pouvoir étudier l'impact de la pourriture avec des mélanges plus visqueux pour augmenter la teneur en fibres végétales jusqu'au moins 40% car pour ces études des chercheurs comme Schirp et Al ont utilisés des matériaux ayant des pourcentages de fibres allant jusqu'à 70%.

Il serait important d'essayer d'autres pigments antifongiques comme le dioxyde de titane par exemple. Puisque le ZnO présente plusieurs caractéristiques comme sa capacité d'absorber les rayons UV peut améliorer la conductivité thermique il serait important de voir son impact sur les engrenages pendant les tests tribologiques.

Enfin il serait intéressant d'approfondir plus sur l'augmentation de l'adhérence entre matrice et fibres végétales que cause l'exposition a *Trametes versicolor* surtout pour des CFN chargés a plus de 30% de fibres.

Références Bibliographiques

1. Mijiyawa, Fayçal. *Formulation, caractérisation, modélisation et prévision du comportement thermomécanique des pièces plastiques et composites de fibres de bois: application aux engrenages= Formulation, characterization, modeling and prediction of the thermomechanical behavior of plastic parts and wood fiber composites: applications to gears*. Diss. Université du Québec à Trois-Rivières, 2018.
2. "http://sebastien.lecourtier.free.fr/divers/carnet_engrenages.pdf."
3. Letzelter, Éric, et al. "Modélisation du comportement mécanique des engrenages en polymère." *Lyon, INSA* (2011).
4. Tazi, Mostafa. *Valorisation des sciures de bois dans des composites thermoplastiques (HDPE-BOIS): élaboration, caractérisation et modélisation en soufflage libre*. Diss. Université du Québec à Chicoutimi, 2015.
5. Migneault, Sebastien, et al. "Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40.1 (2009): 80-85.
6. Laurent A, Thèse Doctorale, " Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité", Toulouse ,2007
7. Désiré C.Y, Thèse Doctorale, " Effet des modifications de surface sur les propriétés morphologiques, mécaniques et rhéologiques de composites à base de fibres biosourcées et de polyéthylène", Université de Laval, 2017
8. Solène G, Thèse Doctorale " Étude de la durabilité photochimique de composites bois - polymères biodégradables" chimie-physique, Université Blaise Pascal, 2008
9. Daniel S, Mustapha A, Rezak A et Christophe P, "Effet de l'humidité sur le comportement mécanique des composites à fibres de lin" Université de Caen Basse-Normandie, 2011
10. William Javier M.E, Bladimir Azdrúbal R.V, "Caracterización térmica, mecánica y morfológica de fibras naturales colombianas con potencial como refuerzo de biocompuestos", 2017
11. Bledzki, A. K., Faruk, O. & Huque, M. (2002). Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 41(3), 435-451.

12. Georgopoulos, S. T., Tarantili, P. A., Avgerinos, E., Andreopoulos, A. G. & Koukios, E. G. (2005). Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability*, 90(2), 303-312.
13. Bisanda, E. (2000). The effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres. *Applied Composite Materials*, 7(5), 331-339.
14. Koffi, Agbelenko. *Étude des paramètres d'injection des composites de fibres naturelles et de l'amélioration des performances mécaniques du matériau pour l'impression 3D*. Diss. Université du Québec à Trois-Rivières, 2021.
15. A. Sari: *Energy Convers. Manage.*, 2004, 45, (13–14), 2033–2042, 2007
16. K. M. Manu, S. Soni, V. R. K. Murthy and M. T. Sebastian: *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2013, 24, (6), 2098–2105.
17. T. K. Dey and M. Tripathi: *Thermochim. Acta*, 2010, 502, (1–2), 35–42.
18. L. Fang, Y. Leng and P. Gao: *Biomaterials*, 2005, 26, (17), 3471–3478.
19. M. Wang, L. L. Hench and W. Benfield: *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, 42, (4), 577–586.
20. E. Psomiadou, I. Arvanitoyannis, C. G. Biliaderis, H. Ogawa and N. Kawasaki: Part 2. *Carbohydr. Polym.*, 1997, 33, (4), 227–242.
21. Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits and P. J. Lemstra: *Carbon*, 2006, 44, (4), 778–785.
22. R. K. Kaul, A. F. Barghouty and H. M. Dahche: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 2004, 1027, 138–149.
23. Gamstedt E. K, Nygard P, Lindstrom N.M, Transfer of knowledge from Papermaking to manufacture of composites materials, proceeding of 3rd Wood fibre Polymer composites International Symposium, Bordeaux, France, Mars 2007
24. Falk R.H, Vos D, Cramer S.M, The comparative performance of woodfiberplastic and wood-based panels, The 5th International Conference of woodfiber-plastic composites, Madison, Winconsin, 1999
25. Imène Slama .’’ Caractéristiques Physico-Mécaniques des Composites Bois plastiques provenant de la valorisation des Résidus des Panneaux mdf- Étude des Possibilités de Recyclage’’ 2008
26. Clemons, C. Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. *Forest Products Journal*, 52(6), 10-18 ; 2002

27. Parviz Navi, Frédéric Heger, “ Comportement Thermo-hydromécanique du bois’ ’Presses polytechniques et universitaires Romandes, p 48-51; 2005
28. Carris, Lori M., Christopher R. Little, and Carol M. Stiles. "Introduction to fungi." *The plant health instructor* 48 (2012).
29. K.D. Hyde, E.G. Jones, E. Leñaño, S.B. Pointing, A.D. Poonyth et L.L.P. Vrijmoed, « Role of fungi in marine ecosystems », *Biodiversity & Conservation*, vol. 7, no 9 , p. 1147-1161; 1998
30. Définitions lexicographiques et étymologiques de « Champignon » du Trésor de la langue française informatisé, sur le site du Centre national de ressources textuelles et lexicales
31. Y. Liu, P. Laks, P. Heiden, ” Controlled Release of Biocides in Solid Wood. II.Efficacy Against *Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* Wood Decay Fungi”, *Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci* 86: 608–614, 2002
32. Rosa, Catalina, B.S; Nora G.O; Kodjovi, K.A; Migdalia S.A “ Evaluación de la productividad de dos cepas de *pleurotus* spp sobre pulpa de café *coffea canephora* pierre ex frhoener”, Centro de Estudios de Biotecnología Industrial (CEBI). Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba, RTQ vol.38 no.2 Santiago de Cuba may.-ago. 2018
33. Boerjan, Wout, John Ralph, and Marie Baucher. "Lignin biosynthesis." *Annual review of plant biology* 54.1 (2003): 519-546.
34. Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4), 2833-2881.
35. Farahani, Mohammad Reza M., and Fatemeh Banikarim. "Effect of nano-zinc oxide on decay resistance of wood-plastic composites." *BioResources* 8.4 (2013): 5715-5720.
36. Marzbani, Pouya, Younes Mohammadnia Afrouzi, and Asghar Omidvar. "The effect of nano-zinc oxide on particleboard decay resistance." *Maderas. Ciencia y tecnología* 17.1 (2015): 63-68.
37. Ye, Xianzhu, et al. "The interface designing and reinforced features of wood fiber/polypropylene composites: Wood fiber adopting nano-zinc-oxide-coating via ion assembly." *Composites Science and Technology* 124 (2016): 1-9.

38. Reinprecht, Ladislav, Ján Iždinský, and Zuzana Vidholdová. "Biological resistance and application properties of particleboards containing nano-zinc oxide." *Advances in Materials Science and Engineering* 2018 (2018).
39. Malkapuram R, Kumar V, Yuvraj SN. Recent development in natural fibre reinforced polypropylene composites. *J Reinf Plast Compos* 2008; 28:1169–89.
40. Nabi Saheb D, Jog JP. Natural fiber polymer composites: a review. *Adv Polym Technol* 1999; 18:351–63.
41. Li X, Tabil LG, Panigrahi S, Crerar WJ. The influence of fiber content on properties of injection molded flax fiber-HDPE bio composites. *Can Biosyst Eng* 2009;08–148:1–10.
42. Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics. *Compos Sci Technol* 2003; 63:1259–64.
43. Ahmad I, Baharum A, Abdullah I. Effect of extrusion rate and fiber loading on mechanical properties of Twaron fiber-thermoplastic natural rubber (TPNR) composites. *J Reinf Plast Compos* 2006; 25:957–65.
44. H. Ku ft, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, M. Trada, A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites, *Composites: Part B* 42 (2011) 856–873.
45. Gornet, Laurent. "Généralités sur les matériaux composites." (2008).
46. Dupeux, Michel. *Science des matériaux*. Vol. 2. Dunod, 2004.
47. Liang, Shaoxiong. "Étude de comportement en fatigue des composites renforcés par fibres végétales: prise en compte de la variabilité des propriétés." Diss. Dijon, 2012.
48. Talreja R. Fatigue of Polymer Matrix Composites. In: Talreja R, Manson JAE, editors. *Fatigue of polymer matrix composites*. Elsevier Science, pp. 529–552, 2001.
49. Thuault A. *Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin*. Thèse de doctorat, Université de Caen Basse Normandie, 2011.
50. Belgacem MN, Gandini A, editors. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier; 2011 Oct 10.
51. Pereira, Paulo Henrique Fernandes, et al. "Vegetal fibers in polymeric composites: a review." *Polímeros* 25 (2015): 9-22.
52. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-3393

53. Tasker, S., Badyal, J. P. S., Backson, S. C. E., & Richards, R. W. (1994). Hydroxyl accessibility in celluloses. *Polymer*, 35(22), 4717-4721. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90723-4](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(94)90723-4).
» [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90723-4](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(94)90723-4)
54. Arrakhiz, F. Z., Elachaby, M., Bouhfid, R., Vaudreuil, S., Essassi, M., & Qaiss, A. (2012). Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Materials & Design*, 35, 318-322.
» <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.023>
55. Le Duc, A., Vergnes, B., & Budtova, T. (2011). Polypropylene/natural fibres composites: analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(11), 1727-1737.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.07.027>.
56. Haque, M. M., Hasan, M., Islam, M. S., & Ali, M. E. (2009). Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. *Bioresource Technology*, 100(20), 4903-4906.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.072>. PMID:19477124
57. Araujo, J. R., Mano, B., Teixeira, G. M., Spinacé, M. A. S., & De Paoli, M. A. (2010). Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties. *Composites Science and Technology*, 70(11), 1637-1644. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.06.006>.
58. George, G., Jose, E. T., Jayanarayanan, K., Nagarajan, E. R., Skrifvars, M., & Joseph, K. (2012). Novel bio-commingled composites based on jute/polypropylene yarns: effect of chemical treatments on the mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(1), 219-230. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.10.011>.
59. Huang, Z., Wang, N., Zhang, Y., Hu, H., & Luo, Y. (2012). Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly(vinyl chloride) composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(1), 114-120.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.09.025>.
60. Georgopoulos, S. Th, et al. "Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues." *Polymer Degradation and Stability* 90.2 (2005): 303-312.

61. Zion National Park, "What is a Microorganism?" Introduction to microorganisms. National Park Service, U.S. Department of the Interior, April 2014
62. Carris, L. M., C. R. Little, and C. M. Stiles. "Introduction to fungi. The plant health instructor." *Washington State University, Kansas State University, and Georgia Military College* (2012).
63. Patouillard, Narcisse. *Les Hyménomycètes d'Europe: Anatomie générale et classification des champignons supérieurs*. Vol. 1. P. Klincksieck, 1887.
64. Hibbett, David S., et al. "A higher-level phylogenetic classification of the Fungi." *Mycological research* 111.5 (2007): 509-547.
65. Boddy, Lynne, Juliet Frankland, and Pieter Van West, eds. *Ecology of saprotrophic basidiomycetes*. Elsevier, 2007.
66. Béguinot, Jean. «« Pousser comme un Champignon », ou comment s'élabore le carpophore chez les Basidiomycètes."
67. Béguinot J. 2011. Les étonnantes inventions des Champignons pour des « lancements » de spores toujours plus performants. *Revue scientifique Bourgogne Nature* 13: 65-74.
68. Hagimoto H. & Konishi M. 1960. Studies on the growth of fruit-body of fungi. II. Activity and stability of the growth hormone in the fruit-body of *Agaricus bisporus* (Lange) Sing. *Botanical Magazine Tokyo* 73: 283-287.
69. Kües U. 2000. Life history and developmental processes in the basidiomycete *Coprinus cinereus*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 64(2): 316-353. (NDLA : Une revue très détaillée de l'état de la question avec pas moins de 543 références bibliographiques)
70. Manachère G. 1978. Morphogenèse des carpophores de Basidiomycètes supérieurs, connaissances actuelles. *Revue de Mycologie* 42: 191-252.
71. Moore D. 2005. Principles of Mushroom developmental biology. *International Journal of Medicinal Mushrooms* 7:79-101. (NDLA : Un remarquable article de synthèse sur l'évolution du monde fongique et ses conséquences en termes de stratégies de développement)
72. Plunkett B.E. 1961. The change of tropism in *Polyporus brumalis* stipes and the effect of directional stimuli on pileus differentiation. *Annals of Botanic (G. B.)* 25: 206-223.

73. Webster J. & Weber R. 2007. Introduction to Fungi. Cambridge University Press, Cambridge, 841 p.
74. Bouderaoune, Samir. *La croissance des champignons filamenteux dans les milieux extrêmes*. Diss. Université de jijel, 2013.
75. Boiron, P. 1996. Organisation et biologie des champignons. Nathan, France, pp 19- 29- 36-79- 80.
76. Chabasse, D. Bouchara, J. P. De gentile L. Brun S. Cimmon B. et Penn P. 2002. Cahier de formation les moisissures d'intérêt médicale [en ligne], N° 25 ,625 pages disponible sur: http://www.techmicrobio.eu/ftp/diaporamas/cahiers_Bioformation/cahier25Moisissures%20interet%20m%C3%A9dical%20.pdf,
77. Davet, P. 1996. Vie microbienne du sol et production végétale. INRA, France, pp 52-57.
78. Tortora, J. Funk, B. F. et Case, Chl. 2003. Introduction à la microbiologie, Canada, 810 pages.
79. Roquebert, M. F. 2002. Moisissures contaminant les biens culturels, Elsevier, 2002, p. 147-160
80. Halwyn, M.A. Lercterc, J.M. King, N. Belonger, M. Legris, M. et Frenett, Y. 2001. Les risques à la santé associés à la présence de moisissure en milieu interieur[en ligne], Canada, 17 pages, disponible sur <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/handle/123456789/5344>
81. Chabasse, D. Guiguen, C. 1. Contet Audonneau N. 1999. mycoses d'importation, Elsevier, France, 111 pages.
82. Davet, P. 1996. Vie microbienne du sol et production végétale. INRA, France, pp 52-57.
83. Nicklin, J. Graeme-Cook, K. Paget, T. et Killington, R. 2000. L'essentiel en microbiologie. Berti, France, pp 210-216.
84. Punt, P. J. Van Biezen, N. Conesa, A. Albers, A. Mangnus, J. et Van den Rondel, C. 2002. Filamentous fungi as cell factories for heterologous protein production. Trends Biotechnol. Vol 20, 5, pp 200-206.
85. Uchikoba, T. Mase, T. Arima, K. Yonezawa, H. et Kaneda, M. 2001. Isolation and characterization of a trypsin-like protease from *Trichoderma viride*. Bio/ Chem. Vol 382, 10, pp 1509-1513.

86. Bourgeois, C. M. Mescle, J. F. et Zucca, J. 1989. Microbiologie alimentaire. Aspect microbiologique de la sécurité et de la qualité des aliments. Lavoisier, France, pp 216-244.
87. Botton, B. Breton, A. Fevre, M. Gauthier, S. Guy, P. Larpent, J.P. Reymond, P. Sanglier, J. J. Vayssier, Y. et Veau, P. 1999. Moisissures utiles et nuisibles. Importance industrielle. Masson, France, p 34-428.
88. Julien, R. 2002. Les moisissures parlons-en. Objectif prévention [En ligne], ASSTSAS, vol 25, 02, 06 pages, disponible sur [:http://www.asstsas.gc.ca/publications/revues-et-infolettre/objectif-prevention/objectif-prev-entionvol-25-no-4-septembre-2002/infections/les-moisissures-parlons-en.html](http://www.asstsas.gc.ca/publications/revues-et-infolettre/objectif-prevention/objectif-prev-entionvol-25-no-4-septembre-2002/infections/les-moisissures-parlons-en.html)
89. Urbanek, H. et Yirdaw, G. 1984. Hydrolytic ability of acid protease of *Fusariumculmorum* and its possible role in phytopathogenesis. *Acta Microbiol. Pol.* Vol 33, 2, pp2-136.
90. Delgado-Jarana, J. Rincon, A. M. et Benitez, T. 2002. Aspartyl protease from *Trichoderma harzianum* CECT 2413: cloning and characterization. *Microbiology*, vol 148, pp1305-1315.
91. Baker, S. Driver, J. et McCallum, D. 2001. Residential exposure assessment.. Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York ; London. pp 28-38.
92. Carlile, M J. Watkinson, S.C. et Gooday, G. W. 2001. *The fungi*, 2 editions, Academic Press, London, pp 250-226.
93. Ruest K. 2002. Mold growth in houses: the obvious and not so obvious aspects of the problem Reference material. Canada Mortgage and Housing Corporation, Canada, pp 60-80.
94. Galinski, E. A. 1993. Compatible solutes of halophilic eubacteria: molecular principales, water-solute interactions, stress protection. *Experientia*, vol49, pp 487-496.
95. Chekdhidh, Tafat Ait. Influence de la composition minérale du bois de hêtre sur sa dégradation par *Trametes versicolor*. Diss. Université de Lorraine, 2014.
96. Triboulot P, Trouy-Triboulot M-C (2012) *Materiau bois Durabilite*. Tech. Ing. Mater. Constr. Tradit. base documentaire : TIB224DUO
97. Riley R, Salamov AA, Brown DW, Nagy LG, Floudas D, Held BW, Levasseur A, Lombard V, Morin E, Otilar R, others (2014) Extensive sampling of basidiomycete genomes demonstrates inadequacy of the white-rot/brown-rot paradigm for wood decay fungi. *Proc Natl Acad Sci* 111:9923–9928.

98. Eriksson KEL, Blanchette RA, Ander P (1990) Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components. ix + 407 pp.
99. Welti S, Moreau P-A, Favel A, Courtecuisse R, Haon M, Navarro D, Taussac S, Lesage-Meessen L (2012) Molecular phylogeny of *Trametes* and related genera, and description of a new genus *Leiotrametes*. *Fungal Divers* 55:47–64.
100. Frankland JC (1998) Fungal succession—unravelling the unpredictable. *Mycol Res* 102:1–15.
101. Blanchette RA (1995) degradation of the lignocellulose complex in wood. *Can J Bot-Rev Can Bot* 73: S999–S1010.
102. Cullen D, Kersten PJ (2004) Enzymology and Molecular Biology of Lignin Degradation. In: Brambl R, Marzluf G (eds) *Biochem. Mol. Biol.* Springer Berlin Heidelberg, pp 249–273.
103. Arantes V, Milagres AMF (2007) The synergistic action of ligninolytic enzymes (MnP and Laccase)
104. Arantes V, Jellison J, Goodell B (2012) Peculiarities of brown-rot fungi and biochemical Fenton reaction with regard to their potential as a model for bioprocessing biomass. *Appl Microbiol Biotechnol* 94:323–338.
105. Hofrichter M (2002) Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). *Enzyme Microb Technol* 30:454–466.
106. Wong DW (2009) Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. *Appl Biochem Biotechnol* 157:174–209.
107. Martinez AT, Speranza M, Ruiz-Duenas FJ, Ferreira P, Camarero S, Guillen F, Martinez MJ, Gutierrez A, del Rio JC (2010) Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. *Int Microbiol* 8:195–204
108. Jensen Jr, Kenneth A., et al. "Pathways for extracellular Fenton chemistry in the brown rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*." *Applied and Environmental Microbiology* 67.6 (2001): 2705-2711.
109. Eriksson K.-E. L., Blanchette R. A., and Ander P. Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components. 1990 Springer-Verlag Berlin, Germany

110. Blanchette RA, Krueger EW, Haight JE, Akhtar M, Akin DE. Cell wall alterations in loblolly pine wood decayed by the white-rot fungus, *Ceriporiopsis subvermispora*. *Journal of Biotechnology*. 1997 Mar 14;53(2-3):203-13.
111. Flournoy, Douglas S., T. Kent Kirk, and T. L. Highley. "Wood decay by brown-rot fungi: changes in pore structure and cell wall volume." (1991): 383-388.
112. Srebotnik E, Messner K, Foisner R. Penetrability of white rot-degraded pine wood by the lignin peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and environmental microbiology*. 1988 Nov;54(11):2608-14.
113. Jin, Lehong, Tor P. Schultz, and Darrel D. Nicholas. "Structural characterization of brown-rotted lignin." (1990): 133-138.
114. Kerem Z, Bao W, Hammel KE. Rapid polyether cleavage via extracellular one-electron oxidation by a brown-rot basidiomycete. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1998 Sep 1;95(18):10373-7.
115. Kirk, T. Kent. "Effects of a brown-rot fungus, *Lenzites trabea*, on lignin in spruce wood." (1975): 99-107.
116. Kirk, T. Kent, et al. "Characteristics of cotton cellulose depolymerized by a brown-rot fungus, by acid, or by chemical oxidants." (1991): 239-244.
117. Koenigs, Jerome W. "Hydrogen peroxide and iron: a proposed system for decomposition of wood by brown-rot basidiomycetes." *Wood and Fiber Science* (1974): 66-80.
118. Schlosser, Dietmar, et al. "Hydroxylated metabolites of 2, 4-dichlorophenol imply a Fenton-type reaction in *Gloeophyllum striatum*." *Applied and Environmental Microbiology* 66.6 (2000): 2479-2483.
119. Wetzstein, Heinz-Georg, Norbert Schmeer, and Wolfgang Karl. "Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by the brown rot fungus *Gloeophyllum striatum*: identification of metabolites." *Applied and Environmental Microbiology* 63.11 (1997): 4272-4281.
120. Wetzstein, Heinz-Georg, et al. "Degradation of ciprofloxacin by basidiomycetes and identification of metabolites generated by the brown rot fungus *Gloeophyllum striatum*." *Applied and environmental microbiology* 65.4 (1999): 1556-1563.

121. Hyde, Simon M., and Paul M. Wood. "A mechanism for production of hydroxyl radicals by the brown-rot fungus *Coniophora puteana*: Fe (III) reduction by cellobiose dehydrogenase and Fe (II) oxidation at a distance from the hyphae." *Microbiology* 143.1 (1997): 259-266.
122. Goodell, Barry, et al. "Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood." *Journal of Biotechnology* 53.2-3 (1997): 133-162.
123. Halliwell B. and Gutteridge J. M. C. Free radicals in biology and medicine 3rd ed. 1999 Oxford University Press Oxford, United Kingdom
124. Paszczynski, Andrzej, et al. "De novo synthesis of 4, 5-dimethoxycatechol and 2, 5-dimethoxyhydroquinone by the brown rot fungus *Gloeophyllum trabeum*." *Applied and Environmental Microbiology* 65.2 (1999): 674-679.
125. Espejo, Eduardo, and Eduardo Agosin. "Production and degradation of oxalic acid by brown rot fungi." *Applied and Environmental Microbiology* 57.7 (1991): 1980-1986.
126. Park, Jonathan SB, et al. "A kinetic and ESR investigation of iron (II) oxalate oxidation by hydrogen peroxide and dioxygen as a source of hydroxyl radicals." *Free radical research* 27.5 (1997): 447-458.
127. Smith R. M., Martell A. E., and Motekaitis R. J. NIST critically selected stability constants of metal complexes database (NIST standard reference database 46). 1998 National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce Gaithersburg, Md
128. Kerem, Zohar, Kenneth A. Jensen, and Kenneth E. Hammel. "Biodegradative mechanism of the brown rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*: evidence for an extracellular hydroquinone-driven fenton reaction." *FEBS letters* 446.1 (1999): 49-54.
129. Abdellah Moustaghfir, Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur D'Université : "Élaboration et Caractérisation de couches minces d'Oxyde de Zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate.", UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL, 2004.
130. A.S. Perl, Am. Ceram. Soc. Bull; 140, (73)1994
131. Mukae K. Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide. AM. CERAM. SOC. BULL. Am. Ceram. Soc. Bull. 1987;66(9):1329;1897

132. Douayar, Abdeslam. "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)." (2013).
133. Structure würtzite de ZnO [<http://www.webelements.com>]
134. K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Börnstein New Serie, Group III, 17a (Springer, Berlin, 1982).
135. A. Zaier, F. Oum Elaz, F. Lakafif, A. Kabir, S. Boudjdar, M. S. Aida, Materials Science in Semiconductor Processing 12 (2009) 207.
136. T. Prasado Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S. R. Barman, CSanjeeviraja, Physica B 405 (2010) 2226.
137. Jin-Hong Lee, Bong-Whan Yeo, Byung-Ok Park, Thin Solid Films 457 (2004) 333.
138. T. V. Vimalkumar, N. Pornima, C. Sudha Kartha, K.P, Vijayakumar, Materials Science and Engineering B 175 (2010) 29.
139. A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Applied Surface Science 252 (2006) 7844
140. J. T. Luo, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, Applied Surface Science 258 (2012) 2177.
141. H. Kawamura, H. Yamada, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai, Vacuum 74 (2004) 567.
142. Soon-Jin So, Choon-Bae Park, Journal of Crystal Growth 285 (2005) 606.
143. B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, Physica B 401-402 (2007) 399.
144. S. T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, Journal of Crystal Growth 281 (2005) 571.
145. Seung Yeop Myong, Koeng Su Lim, Solar Energy Materials and Solar Cells 86 (2005) 105.
146. C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-Haotsai, Journal of Alloys and compounds 495 (2010) 126.
147. G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega, F. Dipietrantonio, E. Verona, P. Verardi, L.C. Nistor, C. Ghica, G. Van Tendeloo, M. Dinescu, Superlattices and Microstructures 42 (2007) 79.

148. R. Al Asmar, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, A. Foucaran, *Microelectronics Journal* 36 (2005) 694.
149. W. S. Hu, Z. G. Liu, S. N. Zhu, Q. Q. Xu and D. Feng, Z. M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997) 953.
150. A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 144.
151. T. Prasado Rao, M. C. Santhosh. Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni, M. Ashok, *Journal of Alloys and compounds* 485 (2009) 413.
152. Seong Jun Kang, Yang Hee Joung, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7330.
153. Z. Serbetçi, H. M. El-Nasser, Fahrettin Yakuphanghu, *Spechimica Acta Part A* 86 (2012) 405
154. M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, B. Hartiti, F. Chraïbi, A. Ennaoui, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 1437.
155. Lisha Zhang, Zhigang Chen, Yiwen Tang, Zhijie Jia, *Thin Solid Films* 492 (2005) 24.
156. Das, A.; Wang, D.Y.; Leuteritz, A.; Subramaniam, K.; Greenwell, H.C.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Preparation of zinc oxide free, transparent rubber nanocomposites using a layered double hydroxide filler. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 7194–7200.
157. Yuan, Z.; Zhou, W.; Hu, T.; Chen, Y.; Li, F.; Xu, Z.; Wang, X. Fabrication and properties of silicone rubber/ZnO nanocomposites via in situ surface hydrosilylation. *Surf. Rev. Lett.* 2011, 18, 33–38.
158. Mandal, U.K.; Tripathy, D.K.; De, S.K. Dynamic mechanical spectroscopic studies on plasticization of an ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber by ammonia. *Polymer* 1996, 37, 5739–5742.
159. Ibarra, L.; Marcos-Fernandez, A.; Alzorriz, M. Mechanistic approach to the curing of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by zinc peroxide/zinc oxide. *Polymer* 2002, 43, 1649–1655.
160. Chatterjee, K.; Naskar, K. Development of thermoplastic elastomers based on maleated ethylene propylene rubber (n-EPM) and propylene (PP) by dynamic vulcanization. *Express Polym. Lett.* 2007, 1, 527–534.

161. Liu, H.; Yang, D.; Yang, H.; Zhang, H.; Zhang, W.; Fang, Y.; Liu, Z.; Tian, L.; Lin, B.; Yan, J.; et al. Comparative study of respiratory tract immune toxicity induced by three sterilization nanoparticles: Silver, zinc oxide and titanium oxide. *J. Hazard. Mater.* 2013, 248, 478–486.
162. Mirhosseini, M.; Firouzabadi, F. Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticle suspensions on food-borne pathogens. *Int. J. Dairy Technol.* 2012, 65, 1–5.
163. Mason, P. Physiological and medicinal zinc. *Pharm. J.* 2006, 276, 271–274.
164. Pirot, F.; Millet, J.; Kalia, Y.N.; Humbert, P. In vitro study of percutaneous absorption, cutaneous bioavailability and bioequivalence of zinc and copper from five topical formulations. *Skin Pharmacol.* 1996, 9, 10–20.
165. Lansdown, A.B.; Taylor, A. Zinc and titanium oxides: Promising UV-absorbers, but what influence do they have on the intact skin? *Int. J. Cosmet. Sci.* 1997, 19, 167–172.
166. Cross, S.E.; Innes, B.; Roberts, M.S.; Tsuzuki, T.; Robertson, T.A.; McCormick, P. Human skin penetration of sunscreen nanoparticles: In vitro assessment of novel micronized zinc oxide formulation. *Skin Pharmacol.* 2007, 20, 148–154.
167. Yadav, A.; Prasad, V.; Kathe, A.A.; Raj, S.; Yadav, D.; Sundaramoorthy, C.; Vigneshwaran, N. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* 2006, 29, 641–645.
168. Mao, Z.; Shi, Q.; Zhang, L.; Cao, H. The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric. *Thin Solid Films* 2009, 517, 2681–2686.
169. Becheri, A.; Maximilian, D.; Lo Nostro, P.; Baglioni, P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: Application to textiles as UV-absorbers. *J. Nanopart. Res.* 2008, 10, 679–689.
170. Wang, R.; Xin, J.H.; Tao, X.M.; Daoud, W.A. ZnO nanorods grown on cotton fabrics at low temperature. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 398, 250–255.
171. Ates, E.S.; Unalan, H.E. Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics. *Thin Solid Films* 2012, 520, 4658–4661.
172. Jain, N.; Bhargava, A.; Panwar, J. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2014, 243, 549–555.

173. Lam, S.M.; Sin, J.C.; Abdullah, A.Z.; Mohamed, A.R. Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalyzed by zinc oxide: A review. *Desalin. Water Treat.* 2012, 41, 131–169.
174. Lin, C.J.; Lu, Y.T.; Hsieh, C.H.; Chien, S.H. Surface modification of highly ordered TiO₂ nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 113102–113104.
175. Kuo, T.J.; Lin, C.N.; Kuo, C.L.; Huang, M.H. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts. *Chem. Mater.* 2007, 19, 5143–5147.
176. Janitabar Darzi, S.; Mahjoub, A.R. Investigation of phase transformations and photocatalytic properties of sol–gel prepared nanostructured ZnO/TiO₂ composites. *J. Alloy. Compd.* 2009, 486, 805–808.
177. Hariharan, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Appl. Catal. A Gen.* 2006, 304, 55–61.
178. Xiao, Q.; Ouyang, L.L. Photocatalytic photodegradation of xanthate over Zn_{1-x}Mn_xO under visible light irradiation. *J. Alloy. Compd.* 2009, 479, L4–L7.
179. Bizarro, M. High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis. *Appl. Catal. B Environ.* 2010, 97, 198–203.
180. Guo, M.Y.; Fung, M.K.; Fang, F.; Chen, X.Y.; Ng, A.M.C.; Djurišić, A.B.; Chan, W.K. ZnO and TiO₂ 1D nanostructures for photocatalytic applications. *J. Alloy. Compd.* 2011, 509, 1328–1332.
181. Espitia, P.J.P.; Soares, N.F.F.; Coimbra, J.S.R.; de Andrade, N.J.; Cruz, R.S.; Medeiros, E.A.A. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol.* 2012, 5, 1447–1464.
182. Moezzi, A.; McDonagh, A.M.; Cortie, M.B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chem. Eng. J.* 2012, 185–186, 1–22.
183. Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Status Solidi* 2007, 244, 3027–3073.
184. Pan, L.K.; Wang, C.C.; Wei, S.L.; Sher, H.F. Optimizing multiple quality characteristics via Taguchi method-based Grey analysis. *Journal of Materials Processing Technology* 2007, 182, 107–116.

185. Gaitonde, V.N.; Karnik, S.R.; Mata, F.; Davim, J.P. Taguchi approach for achieving better machinability in unreinforced and reinforced polyamides. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2008, 27, 909–924.
186. Schmidt O. Wood rot. *Wood and Tree Fungi: Biology, Damage, Protection, and Use*. 2006:135-59.
187. Goodell, Barry, Yuhui Qian, and Jody Jellison. Fungal decay of wood: soft rot—brown rot—white rot 2008. 9-31.
188. ISO 527-1:2012. *Plastics -Determination of tensile properties - Part 1: General principles*.
189. Minde Jin, Reiner Giesa, Christian Neuber, Hans-Werner Schmidt, *Filament Materials Screening for FDM 3D Printing by Means of Injection-Molded Short Rods*, *Macromol. Mater. Eng.* 2018, 303, 1800507.
190. Veeco Co., *Surface Measurement Parameters for Wyko Optical Profilers*, Veeco Instruments Inc, http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/MatSc597/docs/di_roughness.pdf (accessed: September 2018).
191. FT- IR GLOSSARY
192. Bottom, Rod. "Thermogravimetric analysis." *Principles and applications of thermal analysis 1* (2008): 87-118.
193. Koffi A, Koffi D, Toubal L. *Mechanical properties and drop-weight impact performance of injection-molded HDPE/birch fiber composites*. *Polymer Testing*. 2021 Jan 1; 93:106956.
194. ISO 527-1, *Plastics -Determination of Tensile Properties - Part 1: General Principles*, 2012.
195. ASTM D256 - 10e1 *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*.
196. Pereira, Paulo Henrique Fernandes, et al. "Vegetal fibers in polymeric composites: a review." *Polimeros* 25 (2015): 9-22.
197. Jeffries, Thomas W. "Biodegradation of lignin and hemicelluloses." *Biochemistry of microbial degradation* (1994): 233-277.
198. Leonowicz, A., Matuszewska, A., Luterek, J., Ziegenhagen, D., Wojtaś-Wasilewska, M., Cho, N.S., Hofrichter, M. and Rogalski, J. Biodegradation of lignin by white rot fungi. 1999, *Fungal genetics and biology*, 27(2-3), pp.175-185.

199. Green III, Frederick, and Terry L. Highley. Mechanism of brown-rot decay: paradigm or paradox *International Biodeterioration & Biodegradation* 39.2-3 (1997): 113-124.
200. Chekdhidh, Tafat Ait. Influence de la composition minérale du bois de hêtre sur sa dégradation par *Trametes versicolor*. Diss. Université de Lorraine, 2014.
201. Triboulot P, Trouy-Triboulot M-C (2012) *Materiau bois Durabilite. Tech. Ing. Mater. Constr. Tradit. base documentaire: TIB224DUO*
202. Riley R, Salamov AA, Brown DW, Nagy LG, Floudas D, Held BW, Levasseur A, Lombard V, Morin E, Otilar R, others (2014) Extensive sampling of basidiomycete genomes demonstrates inadequacy of the white-rot/brown-rot paradigm for wood decay fungi. *Proc Natl Acad Sci* 111:9923–9928.
203. Eriksson KEL, Blanchette RA, Ander P (1990) *Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components*. ix + 407 pp.
204. Welti S, Moreau P-A, Favel A, Courtecuisse R, Haon M, Navarro D, Taussac S, Lesage-Meessen L (2012) Molecular phylogeny of *Trametes* and related genera, and description of a new genus *Leiotrametes*. *Fungal Divers* 55:47–64.
205. Frankland JC (1998) Fungal succession—unravelling the unpredictable. *Mycol Res* 102:1–15.
206. Blanchette RA (1995) degradation of the lignocellulose complex in wood. *Can J Bot-Rev Can Bot* 73: S999–S1010.
207. Cullen D, Kersten PJ (2004) *Enzymology and Molecular Biology of Lignin Degradation*. In: Brambl R, Marzluf G (eds) *Biochem. Mol. Biol.* Springer Berlin Heidelberg, pp 249–273.
208. Arantes V, Milagres AMF (2007) The synergistic action of ligninolytic enzymes (MnP and Laccase)
209. Arantes V, Jellison J, Goodell B (2012) Peculiarities of brown-rot fungi and biochemical Fenton reaction with regard to their potential as a model for bioprocessing biomass. *Appl Microbiol Biotechnol* 94:323–338.
210. Hofrichter M (2002) Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). *Enzyme Microb Technol* 30:454–466.

211. Wong DW (2009) Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. *Appl Biochem Biotechnol* 157:174–209.
212. Martinez AT, Speranza M, Ruiz-Duenas FJ, Ferreira P, Camarero S, Guillen F, Martinez MJ, Gutierrez A, del Rio JC (2010) Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. *Int Microbiol* 8:195–204
213. Schirp, Anke, and Michael P. Wolcott. "Fungal degradation of wood-plastic composites and evaluation using dynamic mechanical analysis." *Journal of applied polymer science* 99.6 (2006): 3138-3146.
214. S. M. R. Kazmi, R. Das, and K. Jayaraman, "Sheet forming of flax reinforced polypropylene composites using vacuum assisted oven consolidation (VAOC)," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 214, no. 11, pp. 2375-2386, 2014
215. R. Gu and M. M. Sain, "Effects of Wood Fiber and Microclay on the Performance of Soy Based Polyurethane Foams," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 21, no. 1, pp. 30-38, 2013.
216. Wilcox, W. Wayne. "Comparative morphology of early stages of brown-rot wood decay." *Iawa Journal* 14.2 (1993): 127-138.
217. Kim, Hwa Sung, and Young Geun Eom. "Microscopic patterns of decay caused by *Tyromyces palustris* and *Gloeophyllum trabeum* in Korean red pine and radiata pine woods." *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 34.5 (2006): 1-10.
218. Wilcox, W. Wayne. *Changes in wood microstructure through progressive stages of decay*. Vol. 70. US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1968.
219. Springer, Matthew L., and Charles Yanofsky. "A morphological and genetic analysis of conidiophore development in *Neurospora crassa*." *Genes & development* 3.4 (1989): 559-571.
220. Bari, Ehsan, et al. "Comparison of the decay behavior of two white-rot fungi in relation to wood type and exposure conditions." *Microorganisms* 8.12 (2020): 1931.
221. Pournou, A. *Biodeterioration of Wooden Cultural Heritage Organisms and Decay Mechanisms in Aquatic and Terrestrial Ecosystems*; Springer Nature: Cham, Switzerland, 2020; p. 553.

222. Kubicek, C.P. *Fungi and Lignocellulosic Biomass*; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, UK, 2013; p. 305.
223. Daniel, G. Fungal degradation of wood cell walls. In *Secondary Xylem Biology: Origins, Function, and Applications*; Kim, Y.S., Funada, R., Singh, A.P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; pp. 131–167.
224. Schwarze, F.W.M.R. Wood decay under the microscope. *Fungal. Biol. Rev.* **2007**, *21*, 133–170.
225. Ladislav, R. *Wood Deterioration, Protection and Maintenance*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2016; p. 367.
226. Schmidt, O. *Wood and Tree Fungi: Biology, Damage, Protection, and Use*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2006; p. 348.
227. Karim, M. An Investigation of Temperature and Humidity on Activities of the White Rotters Fungi *Quercus castaneifolia* (*Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor*) in Guilan Forests. Ph.D. Thesis, Guilan University, Rasht, Iran, 2018.
228. Schirp, Anke, et al. "Biological degradation of wood-plastic composites (WPC) and strategies for improving the resistance of WPC against biological decay." *Development of commercial wood preservatives: efficacy, environmental, and health issues*. Washington, DC: American Chemical Society; [New York]: Distributed by Oxford University Press, c2008. ACS symposium series; 982: ISBN: 0841239517: 9780841239517: pages 480-507. 2008.
229. Wolcott, M.P.; Englund, K. *Proceedings, 33rd International Particleboard/ Composite Materials Symposium*, 1999, Washington State University, Pullman, WA., 103-111.
230. Clemons, C. M.; Ibach, R. E. *Forest Prod. J.* 2004, *54*(4), 50-57.
231. Schirp, A.; Wolcott, M. P. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *99*, 3138-3146.
232. ASTM D 2017-05: Standard method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. American Society for Testing and Materials.
233. ASTM D 1413-05b: Standard Test Method for Wood Preservatives by Laboratory Soil-Block Cultures. American Society for Testing and Materials.

234. EN 1 13: Wood Preservatives -Method of test for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes -Determination of the toxic values. Deutsches Institut für Normung e.V., 1996.
235. Mankowski, M.M.; Morell, J. J. *Wood Fiber Sci.* 2000, 32(3), 340-345.
236. Verhey, S. A.; Laks, P. E. *Forest Prod. J.* 2002, 52 (11/12), 78-81.
237. Handore, Kalpana, et al. "Novel green route of synthesis of ZnO nanoparticles by using natural biodegradable polymer and its application as a catalyst for oxidation of aldehydes." *Journal of Macromolecular Science, Part A* 51.12 (2014): 941-947.
238. Shadpour, M., Maryam, M. (2012) *Bull. Mater. Sci.*, 35, 333.
239. Daman, T.C., Tell, B. (1981) *Physical Review*, 142, 2.
240. Richter, H., Wang Z.P., Ley, L. (1981) *Solid State Commun.*, 39, 625.
241. Hegazy, Maroof A., and Hayat H. El-Agamy. "ICMMS-2: Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles in Presence of Triethanolamine (TEA) as Surfactant Via Sol-Gel." *Egyptian Journal of Chemistry* 64.3 (2021): 1207-1212.
242. Vijayalakshmi, U., et al. "Influence of coating parameter and sintering atmosphere on the corrosion resistance behavior of electrophoretically deposited composite coatings." *Materials and Manufacturing Processes* 31.1 (2016): 95-106.
243. Wang, B.G.; Shi, E.W.; Zhong, W.Z. Understanding and controlling the morphology of ZnO crystallites under hydrothermal conditions. *Crystal Research Technology* 1997, 32 (5), 659–667.
244. Zhang, H.; Yang, D.; Ma, X.; Ji, Y.; Xu, J.; Que, D. Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process. *Nano Technology* 2004, 15 (5), 622–626.
245. Hermans, Joen J., et al. "Ionomer-like structure in mature oil paint binding media." *RSC advances* 6.96 (2016): 93363-93369.
246. Koohestani, B. A. B. A. K., et al. "Comparison of different natural fiber treatments: a literature review." *International Journal of Environmental Science and Technology* 16.1 (2019): 629-642.
247. Adams RH, Cerecedo-López RA, Alejandro-Álvarez LA, Domínguez- Rodríguez VI, Nieber JL (2016) Treatment of water-repellent petroleum-contaminated soil from Bemidji, Minnesota, by alkaline desorption. *Int J Environ Sci Technol* 13:2249–2260

248. Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F (2012) Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. *Compos B Eng* 43:2883–2892
249. Anand P, Anbumalar V (2017) Investigation on thermal behavior of alkali and benzoyl treated hemp fiber reinforced cellulose filled epoxy hybrid green composites. *Cellul Chem Technol* 51:91–101
250. Gurunathan T, Mohanty S, Nayak SK (2015) A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Compos A Appl Sci Manuf* 77:1–25
251. Karthikeyan, A., and A. Kalpana. "Effect of Fiber Length and Naoh Treatment on the Flexural Behavior of Coir Fiber Reinforced Epoxy Composite." *Journal of Natural Fibers* (2022): 1-11.
252. Valášek, Petr, et al. "Influence of alkali treatment on the microstructure and mechanical properties of coir and abaca fibers." *Materials* 14.10 (2021): 2636.

ANNEXES

ANNEXE A *Conditions de croissance physiologique des champignons*

Dans leur milieu naturel, la plupart des champignons filamenteux sont saprophytes, tirant leur nourriture de matières organiques mortes ou plus ou moins décomposées. Les conditions de croissance optimales de croissance peuvent varier d'une espèce à l'autre, chacune possédant une capacité différente d'adaptation à son environnement. [74;80]

Ils se propagent sur différents substrats, par l'intermédiaire de spores qui sont des corpuscules de 2 à 250 µm de diamètre. Les spores sont disséminées principalement par l'air ambiant ou par le contact de l'homme. Lorsqu'elles se déposent sur un substrat organique, tel que le support de papier, elles germent si les conditions d'humidité et de température y sont favorables. Elles y pénètrent par voie chimique (production d'enzymes, de toxines) ou par voie mécanique en exerçant une pression sur le substrat. [74;81]

➤ *Éléments nutritifs*

Les champignons filamenteux sont des microorganismes hétérotrophes, elles exigent donc la présence des éléments nutritifs de base (carbone, azote et ions minéraux) dans le milieu qui assure leur croissance. Ils possèdent une panoplie enzymatique extrêmement riche qui leur permet d'utiliser plus efficacement encore que les bactéries les substrats les plus complexes.

Leur digestion doit commencer dans le milieu extérieur par des enzymes excrétées (extracellulaires) ou liées à la paroi, car seules les molécules de taille relativement petite peuvent franchir les parois et gagner le cytoplasme. [74;82]

➤ *Source de carbone et d'énergie*

Pratiquement tous les composés organiques peuvent être utilisés comme source de carbone et d'énergie par les moisissures. La plupart d'entre elles peuvent métaboliser le glucose et le saccharose avec quelques polysaccharides comme l'amidon et la cellulose. [74;75;83]

Certaines d'entre elles produisent des lipases extracellulaires capables d'hydrolyser les lipides en glycérol et acides gras qui peuvent être assimilés par beaucoup d'espèces fongiques, alors que seulement certaines espèces utilisent les acides organiques et l'éthanol. [74;75]

➤ *Source d'azote*

La plupart des champignons filamenteux assimilent l'ammoniaque sous forme de sels (NH_4^+) dont la présence réprime l'utilisation d'autres sources azotées (nitrate, acides aminés, protéines). L'ammoniaque est transformée en acide glutamique, en glutamine ou en d'autres acides aminés par transamination [74;75], alors que seules certaines espèces utilisent le nitrate, d'autres ne peuvent croître qu'en présence d'azote organique et aucun champignons filamenteux ne peut fixer l'azote atmosphérique. [74;84]

➤ *Éléments minéraux*

La présence des ions minéraux et métaux dans le milieu de culture est nécessaire pour la croissance et la reproduction de plusieurs espèces fongiques, il s'agit essentiellement de sulfate, de magnésium, de potassium, de sodium et de phosphore avec des concentrations plus au moins différentes selon l'espèce. [74;85]

Des traces d'éléments tels que le fer, le cuivre, le manganèse, le zinc et le molybdène, sont nécessaires à la plupart des champignons filamenteux pour la production des cytochromes, des pigments, des acides organiques, ... etc. [74;75]

➤ *Facteurs physicochimiques*

Les facteurs physicochimiques exercent une grande influence sur le développement des champignons filamenteux ainsi que sur la germination. [74]

▪ *Température*

La température joue un rôle prépondérant dans la croissance mycélienne, elle intervient également dans la sporulation et la germination des spores. [74;86] La plupart des champignons filamenteux sont mésophiles avec des optimums de croissance de 25 à 35°C. [74;87;88] Quelques espèces sont thermotolérantes ou thermophiles et peuvent croître à haute température (au-dessus de 50°C) avec une croissance optimale aux environ de 20 à 25°C, *Aspergillus fumigatus* est un bon exemple. [74;83;87]. D'autres sont des psychrophiles ou psychrotolérantes se développant à basses températures

(entre -5 °C et 10°C) tels que *Helicostylum pulchrum*, *Chrysosporium pannorum* et *Cladosporium herbarum*, ces espèces peuvent survivre même à -60°C, on les rencontre dans des entrepôts frigorifiques. [74;82;87]

- Humidité

Les champignons filamenteux ont en général un besoin en eau faible par rapport aux autres microorganismes. [74;82] Néanmoins, l'humidité exerce une grande influence sur le développement des champignons filamenteux non seulement sur la croissance mycélienne et la sporulation mais plus particulièrement sur la germination des spores. [74;86]

Les champignons filamenteux à mycélium non cloisonné sont les plus sensibles à la dessiccation ; leur développement cesse lorsque le potentiel hydrique descend au-dessous de -4 MPa (méga pascal). Les champignons filamenteux à mycélium cloisonné supportent en moyenne jusqu'à -10 MPa. Cependant, les *Aspergillus* et les *Penicillium* peuvent en général se développer à des potentiels hydriques de l'ordre de -20 MPa. [74;82]

- pH

La grande majorité des champignons filamenteux se développent dans une zone de pH de 4.5 - 8.0 [75;83], bien qu'ils soient capables de croître dans une large gamme de pH avec une tendance à croître dans des milieux légèrement acides. C'est le cas de *Fusarium culmorum*, *Trichoderma harzianum* et *Aspergillus oryzae*. [74;89;90] Cependant, les enzymes extracellulaires produites dans des milieux complexes peuvent avoir des optima de pH d'activité très différents (plus acides ou plus basiques). [74;87]

Le pH influe sur la croissance de ces microorganismes soit indirectement en agissant sur la disponibilité des éléments nutritifs (à pH acide, le fer reste sous forme d'ions ferreux assimilable), soit directement par action sur la membrane cellulaire. Par ailleurs, les champignons filamenteux modifient souvent le pH du milieu par absorption sélective et échange d'ions, production de CO₂ ou de NH₃ ou par production d'acides. [74;75]

- Oxygène

La quantité d'oxygène mise à la disposition des champignons filamenteux est un facteur important de développement. La plupart sont aérobies, les plus exigeantes vivent dans les régions

périphériques des substrats, les moins exigeants peuvent se développer en profondeur comme *Fusarium oxysporum* et *Aspergillus fumigatus*. Certaines peuvent même supporter une anaérobiose très stricte comme *Neocallimastix*. [74;86;87]

- Lumière

Les radiations du spectre visible (380 et 720 nm) n'ont en général pas d'action sur la croissance végétative des champignons mais peuvent agir sur la sporulation. La plupart des champignons filamenteux n'exigent pas de lumière pour leur croissance, ni pour la germination de leurs spores. [74;87]

- Activité de l'eau a_w

Il existe différents termes pour décrire la présence d'eau dans les matériaux. Cependant, dans un contexte de champignons filamenteux pouvant croître dans des conditions variables de disponibilité en eau, de nombreux scientifiques utilisent le concept d'activité de l'eau. L'activité de l'eau, notée a_w , se définit comme le rapport entre la pression de vapeur de l'eau d'une solution donnée (P_s) et celle de l'eau pure (P_w) à une température donnée. [74;91] L'activité de l'eau est arbitrairement fixée à 1 ($a_w = P_s/P_w$). L'activité de l'eau se situe entre 0 (absence d'eau) et 1,0 (eau pure). Il s'agit d'un indicateur important de la capacité du matériau à supporter la croissance microbienne. Théoriquement, les limites pour la croissance microbienne s'étendent de 0,65 à 1 avec une limite inférieure absolue de 0,55. En pratique, si l' a_w dans le matériau peut être maintenu sous les 0,75 la croissance microbienne sera limitée, tandis qu'il n'y aura pratiquement aucune croissance microbienne sous une a_w de 0,65 même sur les matériaux les plus facilement attaquables. Les spores de champignons filamenteux pourront toutefois rester viables sous ces valeurs et sur de longues périodes. Malheureusement, il n'existe actuellement aucune technique utilisable sur le terrain permettant de fournir des mesures directes des niveaux de a_w . Plusieurs investigateurs mesurent à l'aide d'un humidimètre le « contenu en humidité » d'un matériau à titre d'indicateur pour son potentiel à supporter la croissance fongique. [74;92] Cependant, il faut apporter à ces lectures des corrections tenant compte du type de matériau et de la température pour leur interprétation et leur conversion en a_w . [74;93]

- Salinité (NaCl)

Les microorganismes peuvent être classifiés selon leur concentration en sel de NaCl :

- Les halophiles, se développent de façons optimales à 0.2 et 0.85 mol/L (2-5%) de NaCl.
- Les halophiles modérés se développent de façons optimales à 0.85 et 3.4 mol/L (5-20%) de NaCl.
- Les halophiles extrêmes se développent de façons optimales à 3.4 et 5.1 mol/L (20-30%) de NaCl. En revanche, les non halophiles se développent de façons optimales à moins de 0.2 mol/L.
- Les halotolérants peuvent se développer dans la salinité élevée et en l'absence d'une concentration élevée des sels. [74;94]

ANEXE A1 Description et mécanisme d'action d'un champignon a pourriture blanche : *Trametes versicolor*

L'appellation pourriture blanche provient de l'aspect blanc fibreux des bois des bois attaques par ces champignons. [95;96] Si les études de génomiques comparatives récentes montrent que la distinction pourriture blanches et pourriture brune n'est pas aussi évidente [95;97], ces champignons basidiomycètes saprophytes restent parmi les seuls organismes capables de dégrader complètement la totalité des composants majeurs du bois et notamment la lignine. [95;98]

A1.1. La dégradation du bois par *Trametes versicolor*

T. versicolor est un champignon basidiomycète de la famille des *Polyporaceae* [95;99] présent dans les sols de forêts subtropicales et tempérées. Dans la chronoséquence de dégradation du bois mort, il intervient après les ascomycètes comme décomposeur primaire du bois. [95;100] Dans le domaine de la préservation du bois, *T. versicolor* représente un organisme modèle d'étude des champignons de pourriture blanche au même titre que *Phanerochaete chrysosporium*. Il est utilisé dans le cadre de la norme EN 113 afin d'évaluer l'efficacité des produits de préservation. Il s'agit d'un champignon de pourriture non sélective qui prolifère dans les lumens des vaisseaux de bois de feuillus. [95;101] Il est généralement admis que la dégradation de la lignine est nécessaire aux micro-organismes pour pouvoir accéder à la cellulose et aux hémicelluloses. [95;102]

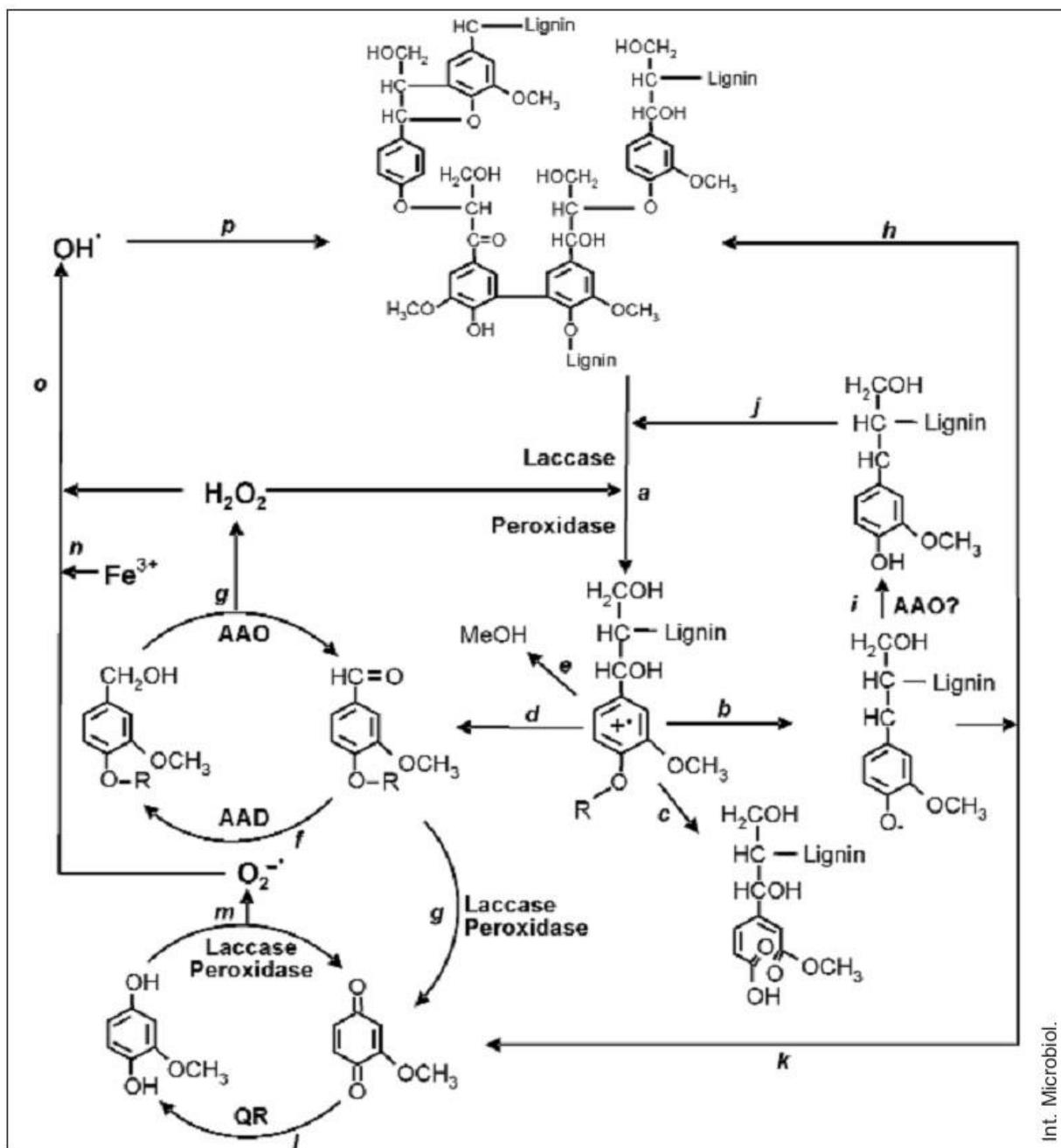
A1.1.1 Le système de dégradation de la lignine

Lors de l'attaque du bois par *T. versicolor*, le champignon sécrète une grande variété de molécules de faible poids moléculaire qui jouent un rôle important dans la réduction du Fe³⁺ présent dans le

bois en Fe^{2+} grâce aux radicaux OH générés par la réaction de Fenton. [95; 103] Ce type de réaction bien connu pour les champignons de pourriture brune est un mécanisme non enzymatique dont la finalité est la dénaturation des macromolécules pariétales afin de les rendre plus accessibles et digestibles par les réactions enzymatiques subséquentes. [95; 104] Il s'agit donc d'un mécanisme de dégradation synergique à l'action enzymatique et qui fait intervenir le contenu en ions minéraux endogène du bois. Cependant, l'essentiel de l'action de lyse des constituants du bois et particulièrement de la lignine fait intervenir des enzymes.[95]

Parmi les enzymes ligninolytiques secrétées par *T. versicolor*, on distingue les peroxydases de classe II (peroxydases à hème) qui comptent les lignines peroxydases (LiP ; EC 1.11.1.14), les manganèse peroxydases (MnP ; EC 1.11.1.13) et les peroxydases versatiles (VP ; EC 1.11.1.16). Un autre groupe important d'enzymes secrétées est constitué par les laccases (EC 1.10.3.2). [95;102;105;106]

Le schéma global de la dégradation incluant l'activation de l'oxygène et les réactions enzymatiques est représenté sur la figure II-2. [95; 107] Les laccases ou les peroxydases (LiP, MnP, VP) produites par le champignon oxydent la lignine, générant des radicaux aromatiques (a). Cela conduit à différentes réactions non enzymatiques comme le clivage des liaisons C4-ether (b), des noyaux aromatiques (c), des liaisons C α -C β (d) et la déméthoxylation (e). Les aldéhydes aromatiques générées par le clivage des liaisons C α -C β ou synthétisés par le champignon (f, g) servent de substrat pour la génération d' H_2O_2 via un cycle redox impliquant les Aryl alcool oxydase (AAO) et déshydrogénases (AAD). Les composés phénoliques produits sont alors réoxydés par les laccases ou les peroxydases (j). Les radicaux phenoxy peuvent également être soumis à une hydrolyse C α -C β (k) produisant des *p*-quinones. Les quinones produites en (g) et (k) sont impliquées dans le cycle redox qui implique des quinones réductases (QR), des laccases et des peroxydases (l, m). Cela conduit à la réduction des ions Fe^{3+} présents dans le bois par les ions superoxydés ou par les quinones et leur réoxydation par l'oxydation concomitante de l' H_2O_2 en radical hydroxyle (n). Ce dernier peut réinitier l'attaque de la lignine (p) de manière similaire à la réaction de Fenton, rendant le polymère accessible à l'action des enzymes décrites précédemment.[95]



Int. Microbiol.

Figure A-1 Schéma de la biodégradation de la lignine incluant les réactions enzymatiques et d'activation de l'oxygène. [95;107]

ANEXE A.2 Description et mécanisme d'action d'un champignon a pourriture brune : *Gloephyllum trabeum*

Les basidiomycètes responsables de la pourriture brune du bois sont les principaux recycleurs de lignocellulose dans les écosystèmes forestiers résineux et également la principale cause de biodégradation des structures en bois. Ces champignons dégradent préférentiellement les polysaccharides du bois mais oxydent aussi partiellement la lignine. [108 ; 109] Parce que les enzymes sont trop grandes pour pénétrer le bois sain [108 ;110-112], la plupart des chercheurs pensent que les pourritures brunes attaquent les polymères du bois en produisant de petits oxydants extracellulaires diffusibles qui agissent à distance des hyphes. Les changements oxydatifs que les pourritures brunes provoquent dans la cellulose, la lignine et divers produits chimiques organiques réfractaires ont souvent conduit à proposer que l'un de ces oxydants soit le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$. [108 ;113-120]

Dans les systèmes biologiques, $\cdot\text{OH}$ est généralement produit par la réaction de Fenton (figure A-2 ; réaction 1) [108]. Par conséquent, pour utiliser $\cdot\text{OH}$ comme oxydant, les champignons de la pourriture brune doivent réduire le Fe^{3+} extracellulaire et produire du H_2O_2 extracellulaire. Comment la plupart d'entre eux y parviennent n'est pas bien compris, bien qu'il ait été proposé que la cellobiose déshydrogénase [108 ;121] ou catéchols liant le fer [108 ;122] pourrait initier la chimie de Fenton en réduisant Fe^{3+} à l'extérieur du mycélium fongique. [108]

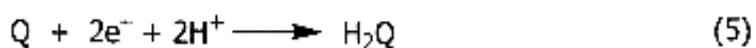
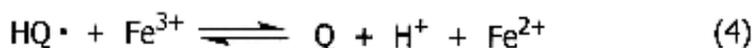
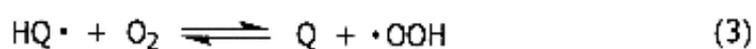
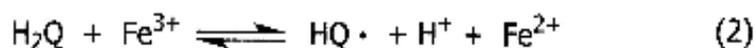


Figure A-2 Réactions du système de Fenton utilisant l'hydroquinone *G. Trabeum*. Q, quinone ; H_2Q , hydroquinone ; $\text{HQ}\cdot$, semiquinone ; $\cdot\text{OOH}$, radical perhydroxyle. [108]

Jensen et Al ont identifié un cycle redox de quinone que la pourriture brune de *Gloephyllum trabeum* utilise pour générer Fe^{2+} et H_2O_2 extracellulaires. [108 ;114] *G. trabeum* produit de la

2,5-diméthoxyhydroquinone extracellulaire (2,5-DMHQ) (figure A-3). [108], qui réduit Fe^{3+} . (Figure A-2, réaction 2) [108] Il est implicite que cette réaction donne également le radical semiquinone 2,5-DMHQ, qui devrait réagir de manière réversible avec O_2 pour donner la 2,5-diméthoxy-1,4-benzoquinone (2,5-DMBQ) et le radical perhydroxyle (OOH) (Figure A-2 réaction 3). [108] H_2O_2 est produit lorsque $\cdot\text{OOH}$ et sa base conjuguée, le superoxyde (O_2^-), dismute ou lorsque l'un de ces oxy radicaux est réduit par Fe^{2+} . [108 ; 123] Il est également possible, mais cela n'a pas encore été établi, que certaines des semiquinones réduisent Fe^{3+} au lieu de O_2 (figure A-2, réaction 4). [108]

Enfin, le mycélium fongique réduit le 2,5-DMBQ en 2,5-DMHQ, complétant ainsi le cycle redox pour permettre la production de réactif de Fenton supplémentaire (Figure A-2, réaction 5). [108]

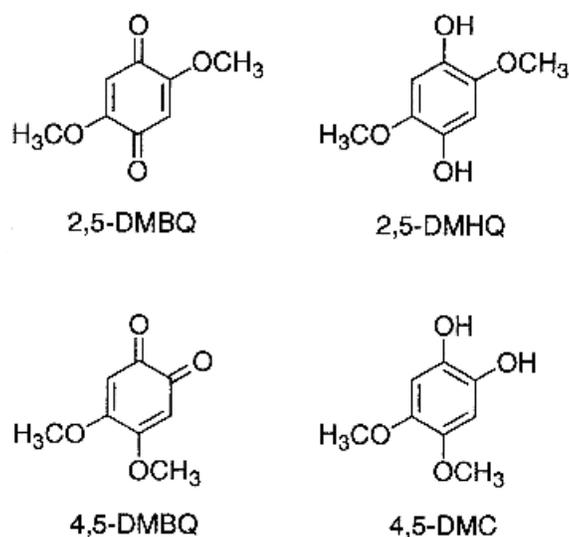


Figure A-3. Structures des hydroquinones et des quinones [108]

Ce cycle suffit pour générer le réactif de Fenton dans les cultures de *G. trabeum* [109 ;115], mais le processus in vivo est probablement plus complexe pour au moins deux raisons. Premièrement, *G. trabeum* produit non seulement du 2,5-DMHQ mais aussi une autre hydroquinone, le 4,5-diméthoxycatéchol (4,5-DMC) (Figure II-4) [109], qui est capable de réduire une variété de quinones. [109 ;125] Par conséquent, il est possible que le 4,5-DMC et sa forme oxydée, la 4,5-diméthoxy-1,2-benzoquinone (4,5-DMBQ), subissent un cycle redox supplémentaire comme décrit ci-dessus. Deuxièmement, *G. trabeum* produit de l'acide oxalique extracellulaire. [65 ;125] L'oxalate chélate fortement Fe^{3+} [108 ; 126 ;127], et les complexes Fe^{3+} -oxalate sont des oxydants

relativement pauvres dont la réactivité avec les méthoxyhydroquinones reste à déterminer. Pour répondre à ces questions, Jensen et Al ont comparé les capacités des couples 2,5-DMHQ–2,5-DMBQ et 4,5-DMC–4,5-DMBQ à réduire Fe^{3+} -oxalate, à réduire O_2 , et à soutenir la génération de réactif de Fenton extracellulaire par *G. trabeum*. [109 ;128]