



**HAL**  
open science

# Fractionnement de fibres de biomasses herbacées endémiques ou cultivées dans une zone d'estuaire : Eco-conception de matériaux pour la construction

Matthieu Rigal

► **To cite this version:**

Matthieu Rigal. Fractionnement de fibres de biomasses herbacées endémiques ou cultivées dans une zone d'estuaire : Eco-conception de matériaux pour la construction. Génie chimique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. Français. NNT : 2015INPT0028 . tel-04245789

**HAL Id: tel-04245789**

**<https://theses.hal.science/tel-04245789>**

Submitted on 17 Oct 2023

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

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



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

---

Présentée et soutenue par :

M. MATTHIEU RIGAL

le mercredi 25 mars 2015

Titre :

FRACTIONNEMENT DE BIOMASSES HERBACEES ENDEMIQUES OU  
CULTIVEES DANS UNE ZONE D'ESTUAIRE POUR LA PRODUCTION  
D'AGROFIBRES: ECO-CONCEPTION DE MATERIAUX POUR LA  
CONSTRUCTION.

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. GERARD VILAREM

MME VIRGINIE VANDENBOSSCHE

Rapporteurs :

M. BERNARD KUREK, INRA REIMS

M. KOMLA SANDA, UNIVERSITE DE LOME

Membre(s) du jury :

M. CHRISTOPHE GOURDON, INP TOULOUSE, Président

M. CHRISTOPHE BALEY, UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD, Membre

M. GERARD VILAREM, INP TOULOUSE, Membre



---

## Résumé

---

Le fractionnement de quatre biomasses herbacées modèles présentes ou cultivées dans l'estuaire de la Loire est étudié pour la production d'agrofibrés adaptés à leur usage dans les matériaux composites écoconçus pour la construction. Les biomasses caractérisées chimiquement et physico-chimiquement sont traitées par trois technologies de complexité croissante : le broyeur à marteaux permettant une fragmentation transversale et longitudinale radiale, le défibrage mécanique orientant les contraintes de façon longitudinale radiale et tangentielle, et le défibrage thermomécanique permettant un raffinage à l'échelle de la fibre élémentaire.

Le Foin des Marais, modèle de mélange d'herbacées composé de tiges portant des feuilles, endémiques de prairies mésohydrophiles, est une source d'agrofibrés cellulo-hémicellulosiques peu lignifiés (ratio cellulose/hémicelluloses/lignines 50/40/10) présentant un très fort taux de composés hydrosolubles (17 à 27% de MS), très hydrophiles (ratio liquide/solide à saturation  $L/S_{sat}$  entre 5,2 et 9,7), relativement fines (facteur de forme  $L/D > 10$ ) et de petites dimensions (moins de 5 cm) permettant l'obtention d'une grande gamme de densité de mats (37 à 112  $kg/m^3$ ) et ayant une bonne aptitude à l'auto-assemblage sous contrainte.

La Rouche, modèle de mélange d'herbacée composés de feuilles ayant des tiges, endémique de prairies hydrophiles, est une source d'agrofibrés cellulo-hémicellulosiques peu lignifiés (ratio 50/40/10) présentant un fort taux de composés hydrosolubles (16% de MS), hydrophiles ( $L/S_{sat}$  entre 4,1 et 10,7), fournissant une large gamme de morphologie d'agrofibrés allant jusqu'à 13cm de long pour des  $L/D$  de 100, formant des mats de 32 à 121  $kg/m^3$ , et ayant une bonne aptitude à l'auto-assemblage.

La Canne de Roseau (*Phragmites australis*), modèle de tiges creuses rigides, endémiques des bas marais, est une source d'agrofibrés rigides beaucoup plus lignifiés (ratio 50/30/20) contenant peu de composés hydrosolubles (6 à 8% de MS), thermostables jusqu'à 220°C et relativement peu hydrophiles ( $L/S_{sat}$  de 3,4) si elles ne sont pas trop déstructurées, ne générant que de agrofibrés courtes (moins de 5 cm) et de faible finesse ( $L/D < 15$ ).

Les tiges de Mélilots jaune et blanc (*Melilotus officinalis* et *Melilotus alba*), dicotylédones à croissance secondaire adaptée à la culture sur les terrains de l'estuaire de la Loire, s'est avéré produire deux classes d'agrofibrés. La première est composée d'agrofibrés longues, extractibles du cortex de la tige, souples et essentiellement cellulosiques (ratio 75/15/10) pouvant aller jusqu'à 16cm de long ( $L/D > 100$ ), formant des mats de 38 à 42  $kg/m^3$ ; la seconde classe d'agrofibrés macroporeuses courtes et rigides extractibles du bois, beaucoup plus lignifiés (ratio 65/15/20), ayant très peu d'extractibles (2 à 3% de MS), et peu hydrophiles ( $L/S_{sat}$  entre 2,5 et 2,8).

Un nouveau procédé d'extraction d'agrofibrés longues (dm à cm) courtes (cm à mm), et ultra courtes (mm à  $\mu m$ ) est développé.

Des agrofibrés sélectionnées sont mises en œuvre avec de la colle de caséine dans des agrocomposites basse densité type blocs isolants thermiques (40 à 82  $mW/m^2K$ ) et phoniques (indice d'affaiblissement sonore entre 0,18 et 1,2 dB(A)/mm) ; avec de la colle d'os dans des agrocomposites haute densité type panneaux de particules et de fibres ( $D$  jusqu'à 1,3  $g/cm^3$ ,  $E_{flexion}$  jusqu'à 3,9 GPa et  $\sigma_{max flexion}$  jusqu'à 39 MPa) ; ainsi qu'avec une matrice thermoplastique recyclable (PP+PPMA) chargées jusqu'à 40% en agrofibrés et présentant une tenue mécanique jusqu'à 5 fois plus élevée en traction et en flexion.

Parallèlement, les graines de Mélilots sont caractérisées, et se révèlent être riche en protéines (31 à 32% de MS) et avoir un fort potentiel en fraction extractible aqueuse (34 à 36% de MS) contenant des galactomannanes. Le raffinage de cette agroressources a été entrepris en vue de l'obtention de liants pour des agrocomposites.



« En essayant continuellement on finit par réussir. Donc : plus ça rate, plus on a de chance que ça marche. »

*Les Shadoks - Jacques Rouxel*

« La découverte est un plaisir aussi subtil et intéressant que la connaissance. »

*Jacques Lamarche*

"nani gigantum humeris insidentes" - Des nains sur des épaules de géants

*Bernard de Chartres*

« Toute science commence comme philosophie et se termine en art. »

*Will Durant*

« La science consiste à passer d'un étonnement à un autre. »

*Aristote*

"...

If you can dream — and not make dreams your master;

If you can think — and not make thoughts your aim;

If you can meet with Triumph and Disaster

And treat those two impostors just the same;

...

you'll be a Man, my son!"

*Rudyard Kipling*





*D'un fils à son père, pour la transmission du  
Savoir...*

*D'un père à son fils, dans un espoir d'un bel  
avenir...*



En premier lieu, je me dois de remercier comme il se doit les deux composantes « techniques » sans lesquelles ces travaux n'auraient pas pu être effectués de cette manière. Tout d'abord, le nerf de la guerre : l'argent, qui, fourni conjointement par la CCCE et l'ANRT, m'a permis d'effectuer cette longue série de travaux dans un certain confort matériel professionnel. Je tiens à remercier M. le président Moisière, initiateur du projet « Foin des Marais » et M. le président Geffroy, qui a repris le flambeau, ainsi que M. le directeur Pessu que m'avoir accueilli dans son équipe. La seconde composante est l'infrastructure dans laquelle ces travaux ont été effectués, à savoir l'entité symbiotique LCA/CATAR CRITT Agroressources. Merci à messieurs les directeurs Vaca-Garcia et Vilarem ainsi qu'à Mme la Directrice Raynaud, capitaines qui ont mené la barque scientifico-industrielle directement ou indirectement, tout en gardant un œil bienveillant sur moi durant ces trois années (et des poussières) d'initiation à la recherche. Toutefois que seraient les capitaines sans les « premiers lieutenants » pour chaperonner les équipes ? Je tiens donc tout particulièrement à remercier M. Rigal pour m'avoir accueilli au sein de son équipe « Fractionnement ». Je remercie également les rapporteurs et examinateurs pour avoir pris le temps de relire ce manuscrit si conséquent... et ceci dans un temps « un peu » court.

Ces travaux n'auraient sûrement pas eu la même forme ni le même volume si je n'avais pas été encadré et épaulé par une équipe de choc. Merci Gérard pour tous ces éclaircissements sur le fonctionnement de l'univers professionnel qui m'entoure et pour avoir été un guide diplomatique et pédagogique en m'apprenant à décrypter l'univers obscur de la gestion pré-industrielle et politique de projets, ainsi que pour ta disponibilité entre deux portes, toujours efficace et souriant. Merci à Virginie, pour ta patience (surtout à la fin, quand je débarquais trois fois dans ton bureau en deux heures pour te dire que c'était génial, puis nul, puis trop bien... ou parfois l'inverse) et pour ton pragmatisme face aux problèmes qui me paraissaient insolubles et me faisait me taper la tête contre les bottes de foin. Par contre, je ne suis pas sûr de repartir en voyage pour un congrès avec toi... ou alors sur Toulouse, et en deux voitures séparées ! Enfin, merci Luc, directeur de thèse dans l'ombre, pour ta maîtrise de la technique et ta vision du sujet... Je ne sais pas combien de fois je suis venu en réunion avec des résultats nuls... et ressorti quatre heures (et quelques prises de bec) plus tard en étant regonflé à bloc avec ces résultats qui n'étaient tout compte fait pas si mauvais, mais avec du travail pour 4 ans... et quelques fois un bon mal de crâne ! Et surtout merci pour le temps passé lors de la relecture (voire la réécriture) du manuscrit. D'un tas de briques et de faisceaux d'information pas toujours assez digérés, tu as fait un bon mur, assez solide pour subir les assauts d'une soutenance sans se fissurer. Merci de ce temps et cette disponibilité.

Cette thèse étant un mur précurseur d'une maison en devenir, il n'aurait pas pu être aussi bien érigé sans une équipe d'artisans compétents qui m'ont permis de m'appuyer sur des fondations solides, d'arrondir les angles, de monter les échafaudages nécessaires et de m'épauler, surtout quand tout menaçait de s'écrouler.

Ces travaux reposent sur des biomasses, et qui dit biomasses dit cultures. Et ils ont été plusieurs à suer au soleil ou à grelotter dans les champs de cultures durant ces trois années de travaux : merci à Marion, Julien P, Mathieu, Mike, Didier N, Céline, Lupita, Vincent et Luc, pour avoir participé à ces activités peu courantes au labo, tout en gardant bonne humeur et entrain. Marion, je te remercie tout particulièrement, pour m'avoir appris à travailler en groupe. Les débuts ont été houleux mais petit à petit, nous avons su cohabiter puis collaborer... et je sais que je ne suis pas toujours facile à vivre...

Ces travaux n'auraient pas pu être effectués à cette échelle sans une équipe d'agriculteurs volontaires, désintéressés et motivés constituée par Bernard et Sylvain Jarnoux, André Doceul, Bernard Pageot, Philippe Houssais, Bruno Mallard, Marc Doceul. Un remerciement tout spécial par ailleurs à la Team culture Aoûtienne, qui a pris sur son temps de vacance afin de venir me soutenir et me passer un coup de main : merci à Monique et Pauline, Romain et Grand Mathieu ; cela m'a fait chaud au cœur de vous voir durant mes longs et chauds mois d'août champêtre et ce, dans des conditions pas toujours confortables. Encore merci, sincèrement !

Une fois les récoltes faites, il m'a fallu plonger dans le monde obscur de l'analytique des matières. Heureusement que dans ce monde, j'ai pu bénéficier des lumières d'Anne, la maman du labo rouge !

Merci à toi Super Anne, princesse du LCA ! Mais je n'oublie pas toutes les autres loupiottes qui m'ont permis de ne pas me perdre : merci à Julie, Lupita, Muriel, Céline, Laure, Géraldine et Jeff.

Je tiens à remercier chaleureusement Aurélie Le Rue et Alain Jauneau de la plateforme TRI, qui m'ont permis de faire de magnifiques photos histologiques grâce à leur expertise et leur savoir-faire, et à Christine de la plateforme SAP du LGC, toujours souriante, pour les ATG.

Ces travaux m'ont aussi permis de découvrir l'univers du défibrage et son lot d'engins surprenants par leurs multiples fonctionnalisations par des essais d'extrusion et de défibrage en cadette ... Mais tout ceci n'aurait pas pu être effectué sans les experts de l'équipe « Fractionnement » et les coups de main, toujours utiles, d'Anne, Laure, Cathy, Mathieu et Julien P, Philippe, William, Laurent et Virginie, un grand merci à vous tous pour avoir galéré avec moi de 9h à 17h avant d'arriver à avoir une production stable, d'avoir survécu aux journées marathon de la fibre, et de vous être extasiés avec moi devant des tas de fibres... Oui, nous sommes bizarres, et alors ?

Une fois ces fibres obtenues, il a fallu les mélanger, les préparer et leur faire subir tout un arsenal de tortures (mélange gluant et odorant, bain de plâtre, thermopressage, et autres traitements barbares pour ces fibres raffinées). Pour cela, j'ai eu pour complices la Team Agromat (Philippe, William, et Laurent), Didier N, Julien P et Mathieu. Un remerciement tout spécial à Didier, pour le temps passé sur les matériaux sandwich et les appareillages « maisons » pour les matériaux basses densités, ainsi que pour la production des prototypes de démonstration et de présentation.

Mais une thèse ne serait rien sans ces hommes et ces femmes de l'ombre, qu'on oublie trop souvent, mais sans qui le labo ne marcherait pas de cette façon. Je pense en particulier à ces Messieurs « à tout faire » que sont Didier D pour la logistique (2,5T de matière à rapatrier et à stocker près de Toulouse... cela a été un joli casse-tête) et Gilles H (la découpe des milles et une plaques thermopressées devait avoir un petit quelque chose de rébarbatif je pense, et la fabrication de matériels sur mesure comme la mini trémie, le moule à dalles de plafond ou encore ces appareils de mesures faits maison...), mais aussi aux « administratifs » : Karine (pour sa langue acérée et sa réactivité pour gérer à au mieux mes multiples réservations d'avion, voiture et camionnette), Ingrid, Emmanuelle (pour les bons plans néo-calédoniens) Marie Christine, les Isabelles et Mireille.

Comme dans tous travaux, il y a ceux qui ont été directement impliqués, et ceux qui par leur présence et leur conseils, ont fait avancer les choses, sur un plan professionnel ou plus personnel. Je pense tout particulièrement à Laure (qui m'accueillait à 19h30 avec un sourire et des petits gâteaux quand elle me voyait passait tel un zombie d'une manip à l'autre, et m'écoutait quand je critiquais cette thèse interminable, qui, pour moi, ne ressemblait à rien... bref quand je râlais !), Antoine, Pierre-Yves, Carlos, Vanessa, Christine, Jérôme et Eric (sans qui ma culture vinicole et cigaristique aurait encore plus de lacunes).

Je tiens aussi à remercier ceux du Nord, qui m'ont accueilli comme un collègue les trop rares fois où je montais à Nantes avec un programme suffisamment « léger » (ou qu'il pleuvait trop) pour passer les voir et prendre un repas en commun ou un café, et ceci même s'ils ne comprenaient pas très bien ce que pouvait bien faire dans le Nord un toulousain qui bossait sur un sujet obscur à leurs yeux. Je tiens tout particulièrement à remercier Guy pour m'avoir accompagné et introduit dans le monde agricole de la CCCE, ainsi que Nadia Sanz Casas pour ses connaissances sur les marais locaux et nos discussions de « nouveaux arrivants ». Je me dois aussi de remercier Jean Michel Bretecher et le staff des services municipaux qui ont toujours été prêts à nous rendre service pour l'aménagement de nos locaux à St Etienne de Montluc, pour le prêt de matériel ou même pour régler un tracteur dans un champ ou charger 25 bottes de pailles dans un camion.

Enfin, je remercie mes stagiaires, Fanny, Claudie et Mathieu, qui, tout comme moi, se sont fait les dents sur le projet et ont sué sang et eau de Nantes à Tarbes. Merci Mathieu pour tout ce temps passé et pour les pauses suspendues dans le temps et discussions mémorables au Dubliner !

Je souhaite remercier mes collègues de tous les jours (ils m'en voudraient si je ne le faisais pas ), à savoir le bureau (Natalia et Alice, mes cantatrices scientifiques préférées ; Julien B, Leslie, Pranudaa, Jérémy... ainsi que Maria et Evelien, les petites nouvelles ) et les thésards (Doctorat, à qui le tour ?) : Assad (spéciale dédicace à toi, pour les opérations « Sucres », les retour à 20h, les discussions

profondes, et bien sur les samossas de ta maman), Cédric (pour les pauses clopes, et les discussions geek), mon « fils » Tibo, Docteur Hous(sein) de l'EV25, Djibril, Ben (cogérant du Kjeldahl), JB (merci pour ton aide sur le PEX !), Dr Cécile, Gildas, Dr Bastien, Dr Tien Ming, Quam Hung, Thi Thu len, Hang, Sabina, Pablo, Winda, et les « anciens » déjà Docteurs (Dorothee, Elodie, Clément, Julien, Guillaume « Papa » B et Guillaume G). Aux « nouveaux » (Mathilde, Michaël, Evelien, Maria, Nydia, Sarah), je n'ai qu'une chose à vous dire : bon courage !!

Je remercie aussi les loueurs de véhicules (voitures, camionnettes et tracteurs) et ma chère Titine, qui ont très souvent été sollicités pour que je puisse effectuer les quelques 25000km parcourus durant ces travaux, avec quelques épisodes bourbeux champêtres et deux-trois accidents de parcours. Une petite pensée pour le personnel du Chêne vert (M. et Mme Martin et Alexandra) pour leur accueil toujours chaleureux.

Mes amis fidèles, Louis, Romain, Grand Mathieu, Sylvain, Céline, Sèv et ma famille, je vous dis « chapeau » car je ne sais pas comment vous avez fait pour me supporter, malgré mes déplacements incessants et ces moments où je m'enfermais dans ma bulle. Merci de m'avoir sorti quelque fois de ma caverne de fibres dans laquelle je me terrais trop parfois.

Je tiens sincèrement à dédicacer ces travaux à trois personnes qui comptent pour moi :

- A Cathy, la première personne qui m'a montré que la fibre c'est marrant, et que l'on peut faire des tas de choses super avec. Merci à toi, où que tu sois...
- A Luc, qui m'a toujours poussé à me questionner pour avoir l'envie de connaître et d'apprendre. J'espère que mes travaux ont été à la hauteur de tes espérances.
- A Pauline, celle qui partage ma vie depuis le début de cette (« satanée » dirait-elle) thèse, et dont la relation que j'ai avec est à l'image de la thèse... Un démarrage en trombe, pas mal de tempêtes et quelques ouragans, une fin en crescendo... Mais on y est arrivé, malgré tout, envers et contre tout... pour commencer un nouveau chemin à trois ...

# Sommaire

Résumé .....	3
Sommaire .....	9
Liste des figures.....	15
Liste des tableaux .....	23
Introduction .....	27
<b>I. Les fibres d'origine végétale, une issue de la raffinerie des Agroressources.....</b>	<b>32</b>
<b>I.1. Les matériaux composites, une cible d'intérêt pour les fibres d'origine végétale .....</b>	<b>33</b>
I.1.1. Les composites, une vaste classe de matériaux .....	33
I.1.2. Les agrocomposites, un nouveau contexte technico-économique pour les fibres d'origine végétale .....	38
<b>I.2. Les agrofibrés d'origine herbacée, une fibre et un matériau composite définis en fonction des échelles .....</b>	<b>47</b>
I.2.1. Composition chimique des agrofibrés.....	47
I.2.1.1. La cellulose .....	47
I.2.1.2. Les hémicelluloses .....	48
I.2.1.3. Les lignines .....	49
I.2.1.4. Les pectines.....	51
I.2.1.5. Autres composés .....	51
I.2.1.5.1. Fraction hydrosoluble .....	52
I.2.1.5.2. Les substances d'adcrustation.....	52
I.2.1.5.3. La fraction minérale.....	52
I.2.1.6. Agencement des principaux composants de la paroi végétale : formation de la fibre cellulosique et lignocellulosique .....	52
I.2.2. Les lianes, un exemple de végétal entier utilisé comme une agrofibre .....	55
I.2.3. Les organes des végétaux, sources de multiples matériaux fibreux .....	56
I.2.3.1. Les tiges .....	56
I.2.3.1.1. Les tiges pleines.....	57
I.2.3.1.2. Les tiges creuses de monocotylédones .....	58
I.2.3.1.3. Les tiges herbacées de dicotylédones à croissance secondaire .....	60
I.2.3.1.4. Les stipes de monocotylédones.....	61
I.2.3.2. Les feuilles .....	63
I.2.3.2.1. Les feuilles non charnues de monocotylédones.....	63
I.2.3.2.2. Les feuilles charnues de monocotylédones.....	65
I.2.3.2.3. Les gaines foliaires de monocotylédones .....	66
I.2.3.2.4. Les bractées.....	67
I.2.3.3. Les graines et les fruits.....	68
I.2.4. Les organes fragmentés, pourvoyeurs d'agrofibres de différentes natures .....	70
I.2.4.1. Le parenchyme, un matériau alvéolaire proche d'une mousse naturelle .....	70
I.2.4.2. La gaine de sclérenchyme, les faisceaux conducteurs et le xylème secondaire, des agrofibrés courts et rigides .....	72
I.2.4.3. Les faisceaux végétaux, des agrofibrés souples et longues.....	76
I.2.4.3.1. Les faisceaux cribro-vasculaires.....	77

I.2.4.3.1.1. Les vaisseaux conducteurs du xylème .....	77
I.2.4.3.1.2. La gaine de sclérenchyme .....	77
I.2.4.3.2. Les faisceaux de sclérenchyme.....	78
I.2.4.3.3. Les faisceaux de fibres libériennes.....	80
I.2.4.4. Les poils de coton et épicarpe de Kapok, un cas particuliers d'agrofibrés unicellulaires .....	81
I.2.4.4.1. Le Coton-fibre .....	81
I.2.4.4.2. Le Kapok .....	82
I.2.5. La fibre élémentaire végétale .....	84
<b>I.3. Comment obtenir une agrofibre? .....</b>	<b>96</b>
I.3.1. Description des processus élémentaires de la fragmentation des solides.....	96
I.3.2. Choix des modalités de fragmentation .....	99
I.3.2.1. Le comportement du matériau sous différentes contraintes et son organisation structurale.....	99
I.3.2.2. Le mode d'application de la contrainte et la vitesse de déformation imposée.....	100
I.3.2.3. La réduction des dimensions du matériau.....	101
I.3.3. Fragmentation de la matière végétale pour l'obtention d'agrofibrés végétales.....	103
<b>I.4. Les procédés de fragmentation de la matière végétale pour son défibrage .....</b>	<b>107</b>
I.4.1. Les prétraitements de la biomasse.....	107
I.4.1.1. Le fanage.....	107
I.4.1.2. Le rouissage .....	107
I.4.1.3. La torréfaction.....	109
I.4.2. Le défibrage mécanique .....	109
I.4.2.1. Le broyage.....	109
I.4.2.2. Le décorticage des agrofibrés longues décimétriques.....	111
I.4.3. Le défibrage thermomécanique .....	113
I.4.4. Le défibrage thermo-mécano-chimique .....	115
I.4.5. Le défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis .....	118
<b>I.5. Conclusion .....</b>	<b>125</b>
<b>II. Sélection et caractérisation des matières premières pour la production d'agrofibrés .....</b>	<b>126</b>
<b>II.1. Le territoire de Cœur d'Estuaire, un territoire à écosélections particulières .....</b>	<b>127</b>
II.1.1. L'estuaire, un territoire à hydrogéomorphie évolutive.....	127
II.1.2. Climat de l'estuaire nantais .....	128
II.1.3. Les sols et sous-sols présents sur le territoire de Cœur d'Estuaire .....	129
II.1.4. Cœur d'Estuaire, un territoire réglementé .....	131
<b>II.2. Le Foin des Marais, la Rouche et les Roseaux, trois biomasses fibreuses endémiques originales 135</b>	
II.2.1. Description botanique du Foin des Marais et de la Rouche .....	137
II.2.2. Composition chimique du Foin des Marais, de la Rouche et du Roseau .....	140
II.2.3. Caractérisation physico-chimique .....	145
II.2.3.1. Comportement vis-à-vis de l'eau.....	145
II.2.3.2. Comportement vis-à-vis de la température.....	147
<b>II.3. Les Mélilots, des plantes adaptables aux terres d'estuaires .....</b>	<b>150</b>
II.3.1. La culture de Mélilots .....	151
II.3.1.1. Campagne 2011-2012.....	151
II.3.1.2. Campagne 2012-2013 .....	155
II.3.1.3. Campagne 2014-2015 .....	157
II.3.2. La tige de Mélilot .....	159

II.3.2.1. Observation morphologique de la tige de Mélilot .....	160
II.3.2.2. Composition chimique de la tige de Mélilot.....	163
II.3.2.3. Comportement de la tige de Mélilot vis-à-vis de l'eau.....	166
II.3.2.4. Comportement vis-à-vis de la température.....	167
<b>II.4. Conclusions.....</b>	<b>170</b>
<b>III. Obtention d'agrofibres à partir de biomasses non conventionnelles .....</b>	<b>172</b>
<b>III.1. Fragmentation des biomasses fibreuses par broyage .....</b>	<b>173</b>
III.1.1. Rendement de fractionnement.....	173
III.1.2. Morphologie des agrofibres défibrées par broyage .....	173
III.1.3. Caractérisations chimiques des fractions obtenues .....	176
III.1.4. Granulométrie et facteurs de forme des agrofibres obtenues par broyage .....	177
III.1.4.1. Granulométrie.....	177
III.1.4.2. Facteurs de forme .....	180
III.1.5. Masse volumique apparente et capacité de rétention d'eau .....	182
III.1.6. Conductivité thermique .....	184
III.1.7. Auto-assemblage des agrofibres générées par broyage.....	186
III.1.8. Conclusion sur la fragmentation par broyage.....	191
<b>III.2. Défibrage mécanique .....</b>	<b>194</b>
III.2.1. Rendement de défibrage mécanique et morphologie des fractions fibreuses.....	197
III.2.1.1. Cas des biomasses herbacées endémiques : le Foin des Marais, la Rouche et le Roseau .....	197
III.2.1.2. Cas des biomasses herbacées cultivées : les Mélilots.....	200
III.2.2. Caractérisations chimiques et physiques des fractions obtenues par défibrage mécanique.....	204
III.2.3. Influence de la teneur en eau sur le défibrage mécanique des biomasses .....	209
III.2.4. Caractérisation physico-chimique des agrofibres obtenues par défibrage .....	215
III.2.4.1. Masse volumique apparente et capacité de rétention d'eau .....	216
III.2.4.2. Conductivité thermique .....	217
III.2.4.3. Auto-assemblage des agrofibres générées par défibrage mécanique .....	218
III.2.5. Conclusions sur le défibrage mécanique .....	221
<b>III.3. Défibrage thermo-mécanique.....</b>	<b>226</b>
III.3.1. Défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis des biomasses fibreuses.....	226
III.3.1.1. Choix de la configuration et du profil de vis de l'extrudeur bi-vis .....	226
III.3.1.2. Morphologie des agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis.....	232
III.3.1.3. Granulométrie et facteurs de forme des agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis .....	235
III.3.1.4. Propriétés des agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis .....	240
III.3.1.5. Conclusion sur le défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis .....	245
III.3.2. Défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis des biomasses fibreuses... ..	245
III.3.2.1. Choix de la configuration et du profil de vis de l'extrudeur bi-vis .....	245
III.3.2.2. Morphologie, compositions chimiques et dimensions des agrofibres .....	248
III.3.2.3. Propriétés des agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis .....	250
III.3.2.4. Conclusion sur le défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis.....	253
<b>III.4. Conclusion sur le fractionnement des biomasses en agrofibres.....</b>	<b>254</b>
<b>IV. Production d'agrocomposites à base d'agrofibres sélectionnées.....</b>	<b>265</b>



<b>IV.1.</b>	<b>Des composites basses-densités pour l'isolation .....</b>	<b>268</b>
IV.1.1.	Choix des agrofibrés.....	268
IV.1.2.	Assemblage des agrofibrés en agromatériaux peu denses.....	268
IV.1.2.1.	Choix de la colle : la colle de caséines.....	269
IV.1.2.2.	Préparation des agromatériaux peu denses.....	270
IV.1.2.3.	Caractérisation des agromatériaux assemblés peu denses.....	273
IV.1.1.1.1.	<i>Capacité isolante thermique.....</i>	<i>273</i>
IV.1.1.1.2.	<i>Indice d'affaiblissement sonore.....</i>	<i>276</i>
IV.1.3.	Production et mise en place de dalles de faux-plafond suspendu : un exemple de démonstration .....	280
IV.1.3.1.	Stabilité dimensionnelle et mécanique.....	281
IV.1.3.2.	Stabilité thermique et résistance au feu.....	284
<b>IV.2.</b>	<b>Des agrocomposites rigides hautes et moyennes-densités du type panneaux de particules ou de fibres .....</b>	<b>287</b>
IV.2.1.	Choix des agrofibrés.....	287
IV.2.2.	Choix de la colle.....	287
IV.2.2.1.	Les liant biosourcés.....	287
IV.2.2.2.	Mise en œuvre du liant .....	287
IV.2.2.3.	Obtention du matériau par thermopressage à faible taux d'hydratation.....	288
IV.2.2.4.	Caractérisation du matériau.....	288
IV.1.1.1.3.	<i>Agrofibrés encollés à l'amidon.....</i>	<i>288</i>
IV.1.1.1.4.	<i>Agrofibrés encollés à l'acide citrique.....</i>	<i>293</i>
IV.1.1.1.5.	<i>Agrofibrés encollés à la colle d'os .....</i>	<i>293</i>
IV.2.3.	La colle d'os, une colle naturelle forte thermo-mobilisable.....	295
IV.2.4.	Etude des conditions d'obtention de panneaux de fibres hautes-densités à partir des agrofibrés liés à la colle d'os .....	301
IV.2.4.1.	Choix de la configuration et du profil de vis de l'extrudeur bi-vis pour la préparation d'agrofibres de Foin des Marais fonctionnalisées à la colle d'os.....	301
IV.2.4.2.	Etude des conditions de thermopressage des agrofibrés fonctionnalisés par la colle d'os en extrudeur bi-vis.....	309
IV.2.5.	Production d'un prototype de dalle de parement à partir d'agrofibres de Foin des Marais .....	322
<b>IV.3.</b>	<b>Etude de l'incorporation des agrofibrés dans les matières plastiques pour production de composites thermoplastiques .....</b>	<b>327</b>
IV.3.1.	Etude du compoundage des agrofibrés dans une matrice thermoplastique modèle ..	327
IV.3.2.	Caractérisation des compounds agrofibrés/PP-PPMA et conditions de moulage par injection thermoplastique.....	331
IV.3.2.1.	Analyses enthalpique différentielle des compounds .....	331
IV.3.2.2.	Comportement rhéologique des compounds en phase fondue .....	334
IV.3.3.	Moulage par injection thermoplastique des compounds agrofibrés/PP-PPMA .....	337
<b>IV.4.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>342</b>
<b>V.</b>	<b>La graine de Mélilot, une source potentielle de liants pour des agrocomposites .....</b>	<b>346</b>
<b>V.1.</b>	<b>La graine de Mélilot, une source de protéines et de sucres mucilagineux .....</b>	<b>347</b>
V.1.1.	Observation morphologiques .....	347
V.1.2.	Composition chimique des graines de Mélilot.....	347
V.1.3.	Caractérisation et extraction de la fraction protéique.....	354
V.1.4.	Caractérisation et extraction de la fraction polysaccharides mucilagineux.....	356
<b>V.2.</b>	<b>Etude du fractionnement aqueux de la graine de Mélilot .....</b>	<b>360</b>
V.2.1.	Influence de la température et du pH d'extraction de farine de graines de Mélilot ..	360

V.2.2.	Influence du cisaillement sur l'extraction de farine de graines de Mélilot .....	368
V.3.	<b>Conclusions et perspectives pour le fractionnement aqueux des graines de Mélilot .</b>	<b>372</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>376</b>
	<b>Lexique terminologique de la fibre.....</b>	<b>382</b>
	<b>Annexe I : Notion utile de botanique et agronomique .....</b>	<b>384</b>
	<b>Annexe II : Données chimiques, morphologiques, mécaniques et physico-chimiques disponibles dans la littérature sur divers de plantes herbacées et leurs fractions isolées.....</b>	<b>388</b>
	<b>Annexe III : Relevé botanique du Foin des Marais et de la Rouche.....</b>	<b>394</b>
	<b>Annexe IV - Partie expérimentale.....</b>	<b>398</b>
I.	<b>Matières premières.....</b>	<b>398</b>
I.1.	<b>Matières lignocellulosiques et graines.....</b>	<b>398</b>
I.1.	<b>Colles.....</b>	<b>399</b>
I.2.	<b>Thermoplastiques.....</b>	<b>399</b>
II.	<b>Observations microscopiques .....</b>	<b>400</b>
II.1.	<b>Microscopie électronique à balayage.....</b>	<b>400</b>
II.2.	<b>Analyse histochimique des tiges et graines de Mélilots.....</b>	<b>400</b>
II.2.1.	Tige de mélilots.....	400
II.2.2.	Graine de mélilots .....	400
III.	<b>Analyses de la composition chimique des matières premières et raffinées.....</b>	<b>401</b>
III.1.	<b>Préparation des échantillons analytiques .....</b>	<b>401</b>
III.2.	<b>Teneur en eau et en matières volatiles .....</b>	<b>401</b>
III.3.	<b>Teneur en fraction minérale.....</b>	<b>401</b>
III.4.	<b>Teneur en fibres pariétales (Cellulose, hémicelluloses et lignines) .....</b>	<b>402</b>
III.5.	<b>Teneur en Pectines .....</b>	<b>403</b>
III.6.	<b>Teneur en azote organique et estimation de la teneur en protéines .....</b>	<b>404</b>
III.7.	<b>Extraction sélective des protéines par solvataion selon la classification d'Osborne.</b>	<b>405</b>
III.8.	<b>Analyses du profil d'acides aminés.....</b>	<b>406</b>
III.9.	<b>Teneur en lipides .....</b>	<b>406</b>
III.10.	<b>Analyses du profil d'acides gras .....</b>	<b>407</b>
III.11.	<b>Fraction extractible aqueuse ou alcaline à chaud .....</b>	<b>407</b>
III.12.	<b>Teneur en composés phénoliques.....</b>	<b>407</b>
III.13.	<b>Analyse des sucres.....</b>	<b>408</b>
III.14.	<b>Détermination de la quantité d'amidon du son brut .....</b>	<b>410</b>
IV.	<b>Analyses physico-chimiques des matières premières et raffinées.....</b>	<b>411</b>
IV.1.	<b>Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau.....</b>	<b>411</b>
IV.2.	<b>Analyse thermogravimétrique .....</b>	<b>411</b>
IV.3.	<b>Analyse enthalpique différentielle .....</b>	<b>412</b>
IV.4.	<b>Analyse thermique mécanique dynamique des solides .....</b>	<b>412</b>
IV.5.	<b>Granulométrie.....</b>	<b>412</b>

IV.6.	Analyse du facteur de forme .....	413
IV.7.	Masse volumique apparente.....	413
IV.8.	Capacité de rétention d'eau .....	413
IV.9.	Mesure du coefficient de conductivité thermique par la méthode de mesure à plaque chaude gardée .....	413
IV.10.	Mesures de tailles des fibres longues .....	414
IV.11.	Colorimétrie.....	415
IV.12.	Rhéologie en phase fondue .....	416
<b>V. Mise en œuvre des technologies de défibrage, de fragmentation et de fonctionnalisation des matières végétales.....</b>		
		<b>417</b>
V.1.	Broyeur à Marteaux Electra .....	417
V.2.	Equipement pilote Cadette 1000.....	418
V.3.	Extrudeur bi-vis .....	420
V. 4	Equipement de séparation et de déshydratation.....	429
<b>VI. Mise en œuvre des technologies de mise en forme et caractérisation des matériaux formés</b>		
		<b>430</b>
	Mise en forme par thermopressage .....	430
VI.2. 1	Mise en forme par injection .....	433
VI.3.	Caractérisation mécanique: .....	435
VI.3.1.	Densité.....	435
VI.3.2.	Flexion trois points.....	435
VI.3.3.	Traction .....	436
VI.3.4.	Pouvoir collant .....	437
VI.3.5.	Dureté de Shore Production de plaques de parement.....	437
VI.4.	Mesure de l'affaiblissement sonore .....	437
VII.	Extraction de graines de Mézilots.....	439
VII.1.	Extraction en réacteur thermorégulé agité.....	439
VII.2.	Contacteur Silverson L4RT .....	441
Annexe V: Notions utiles sur la conductivité et d'isolation thermique .....		444
Annexe VI : Défibrage mécanique – Essai en pilote industriel .....		448
Annexe VII : Comportement à l'humidité des plaques auto-liées d'agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche.....		456
Annexe VIII – Plan expérimental pour l'étude de l'influence des facteurs température, pression et taux d'humidité sur la résistance mécanique en flexion trois points de panneaux de fibres thermopressés de Foins des Marais défibrés thermomécaniquement en extrudeur bivi-vis et encolés à la colle d'os. ....		469
Annexe IX – Plan expérimental pour l'étude de l'influence des facteurs température, pH et durée d'extraction sur l'extraction de la graine de Mézilot blanc en réacteur agité de 2L.....		481
Références .....		494

## Liste des figures

Figure I-1 : Répartition en valeurs de marché des composites.....	33
Figure I-2 : Classes des matériaux composites.....	34
Figure I-3 : Comportement de la matrice et des fibres de renfort en traction et en compression.....	34
Figure I-4 : Profil de cisaillement exercé sur une fibre de longueur l.....	35
Figure I-5 : Equation de détermination de la contrainte critique de cisaillement de l'interface $\sigma_{c \text{ interface}}$ proposé par Kelly et Tyson .....	35
Figure I-6: Module d'élasticité et résistance à la rupture d'un composite fibre de verre-polyester en fonction de la structure utilisée.....	36
Figure I-7: Structures composites stratifiées.....	37
Figure I-8: Echelle de considération d'un composite stratifié.....	38
Figure I-9: Production mondiale de fibres industrielles.....	39
Figure I-10: Production mondiale de fibres industrielles d'origine végétale.....	39
Figure I-11: Principales classes de fibres industrielles.....	40
Figure I-12: Importation mondiale de fibres textiles naturelles sur les cinquante dernières années.....	41
Figure I-13: Consommation de fibres industrielles pour la production de non-tissés en Europe.....	41
Figure I-14 : Comportement mécanique et valeur économique de diverses fibres d'origine végétale comparées à la fibre de verre (E-Glass).....	45
Figure I-15 : Répartition de la production mondiale de fibres d'origine végétale, hors coton et bois (2001-2008).....	46
Figure I-16 : Représentation schématique de la cellulose.....	47
Figure I-17 : Comportement thermique des principaux composants de la fraction de fibre isolable sous gaz inerte.....	48
Figure I-18 : Exemple de structures chimiques partielles d'hémicelluloses.....	49
Figure I-19 : Une des structures de lignines proposée dans la littérature.....	50
Figure I-20 : Structures des monomères de la lignine (Monolignols).....	50
Figure I-21 : Représentation de l'acide polygalacturonique en zig-zag.....	51
Figure I-22 : Macrofibrille cellulosique de la paroi végétale.....	53
Figure I-23 : Organisation macromoléculaire d'une macrofibrille cellulosique.....	53
Figure I-24 : Schéma général de l'organisation anatomique d'une tige.....	57
Figure I-25 : Coupe transversale typique d'une tige creuse de monocotylédone (a) et de dicotylédone herbacée (b).....	57
Figure I-26 : Organisation des faisceaux cribro-vasculaires.....	58
Figure I-27 : Coupes transversales d'un chaume de blé.....	59
Figure I-28 : Chaume de canne de provence (Arundo donax).....	59
Figure I-29 : Organisation d'un chaume segmenté de bambou.....	60
Figure I-30 : Coupes transversales de tiges herbacées de dicotylédones à croissance secondaire.....	61
Figure I-31 : Schémas et photos des deux principales organisations du stipe de palmier.....	62
Figure I-32 : Faisceaux cribro-vasculaires du palmier Phoenix dactylifera.....	62
Figure I-33 : Agrofibre du stipe de palmier.....	63
Figure I-34 : Coupe transversale d'une nervure d'une feuille de maïs.....	64
Figure I-35 : Coupe transversale d'une foliole d'un palmier (genre Medemia) à pilier fibreux de sclérenchyme.....	64
Figure I-36 : Coupe transversale de nervure à gaines sclérenchymateuses importantes d'une feuille de "lin de Nouvelle Zélande" (Phormium tenax).....	65
Figure I-37 : Feuilles charnues d'agave.....	66
Figure I-38 : Chaume de seigle avec sa gaine foliaire.....	66
Figure I-39 : Stipe de bananier.....	67
Figure I-40 : Bractées filamenteuses de cardon.....	68
Figure I-41 : Poil épidermique de graines.....	69
Figure I-42 : Structures filamenteuse de fruits.....	69
Figure I-43 : Organisation de différents parenchymes médullaires d'herbacées en coupe transversale.....	70

Figure I-44 : Equation proposée par Kaack et collaborateurs reliant l'élasticité en flexion d'une tige de miscanthus à sa composition morphologique et chimique .....	73
Figure I-45 : Fragments de matériau rigide issu de tiges de monocotylédones.....	74
Figure I-46 : Organisation alvéolaire du bois de chanvre (=chênevotte) en coupe transversale.....	75
Figure I-47 : Eléments conducteurs du xylème d'un chaume de blé et renforts pariétaux.....	77
Figure I-48 : Agrofibrilles composées de faisceaux cribro-vasculaires en coupe transversale .....	78
Figure I-49 : Observations microscopiques de différentes fibres de sclérenchyme (coupes transversales).....	79
Figure I-50 : Observations microscopiques de différentes fibres libériennes (coupe transversale) .....	80
Figure I-51 : Localisation de différents composants chimiques pariétaux dans un faisceau de fibres libériennes de chanvre.....	80
Figure I-52 : Observations microscopiques de fibres unicellulaires de coton.....	82
Figure I-53 : Observations microscopiques de fibres unicellulaires de kapok.....	82
Figure I-54 : Exemples de défauts structuraux sur les fibres libériennes.....	84
Figure I-55 : Composition chimique des parois cellulaires d'une fibre élémentaire de bois .....	85
Figure I-56 : Arrangement d'une couche de la paroi d'une fibre élémentaire végétale .....	85
Figure I-57 : Différents modèles de structure de la paroi des fibres élémentaires en fonction de leur origine.....	86
Figure I-58 : Module d'Young de fibres élémentaires de différentes herbacées en fonction de l'angle microfibrillaire.....	93
Figure I-59 : Essai de traction sur fibre unitaire. Exemples de courbes contrainte-déformation d'une fibre de verre et d'une fibre de lin.....	94
Figure I-60 : Exemple d'une courbe contrainte-déformation d'une éprouvette de matériau .....	96
Figure I-61 : Modes de fragmentation des solides .....	100
Figure I-62 : Choix du type de broyeur en fonction du domaine de granulométrie ciblé .....	101
Figure I-63 : Mécanisme de rupture observé dans les stratifiés .....	104
Figure I-64 : Propagation des fissures dans un matériau composite à renfort unidirectionnel.....	104
Figure I-65 : Effet de l'humidité et de la température sur le module d'élasticité relatif du bois (Sapin).....	106
Figure I-66 : Faisceau cribro-vasculaire de la gaine foliaire de bananier.....	108
Figure I-67 : Loi de Distribution de Rosin-Rammler.....	110
Figure I-68 : Consommation énergétique en fonction de la taille de l'orifice de sortie, pour plusieurs matières premières à différents taux d'humidité .....	110
Figure I-69 : Décorticage par rouleaux cannelés co-rotatifs .....	111
Figure I-70 : Actions mécaniques élémentaires subies par les agrofibrilles selon les différentes voies de défibrage mécanique.....	112
Figure I-71 : Représentation de l'action d'un grain de la meule sur une fibre élémentaire lors de la production de pâte mécanique de meule .....	113
Figure I-72 : Modèles de segments de disques de raffineurs utilisés pour la fabrication de pâtes mécaniques.....	114
Figure I-73 : Principaux réactifs et mode d'action des différents traitements sur la fibre ligno-hémicellulo-cellulosique .....	115
Figure I-74 : Exemples de configurations d'extrudeur bi-vis en fonction du fractionnement et des transformations à effectuer sur les aux matières végétales.....	121
Figure I-75 : Exemples de configurations d'extrudeur bi-vis en fonction du fractionnement et des transformations à effectuer sur les aux matières végétales (suite) .....	122
Figure I-76 : Exemple d'une extrudeuse bi-vis en mode extraction-filtration .....	122
Figure I-77 : Différents types de vis d'un extrudeur bi-vis.....	123
Figure I-78 : Paille de blé défibrée en extrudeur bi-vis.....	124
Figure II-1 : Zones inondables présentes sur le territoire de la Communauté de Commune Cœur d'Estuaire .....	128
Figure II-2 : Normales annuelles, station Météo France de Nantes .....	129
Figure II-3 : Schéma géographique simplifié (échelle du millionième) de la Loire-Atlantique .....	130
Figure II-4 : Carte des formations argileuses et marneuses de la Loire-Atlantique .....	130

Figure II-5 : Zone soumise à la régulation Natura 2000 sur le territoire de la Communauté de Communes Cœur D'Estuaire.....	133
Figure II-6 : Prairies humides présentes sur le territoire de la CCCE .....	135
Figure II-7 : Roseaux présents sur le territoire de la CCCE.....	136
Figure II-8 : Récolte de Roseaux.....	137
Figure II-9 : Espèces végétales fraîches majoritaires de la Rouche et du Foin des Marais.....	139
Figure II-10 : Balles de Rouche et Foin des Marais et javelle de Roseaux utilisées lors de l'étude ...	140
Figure II-11 : Répartition des principaux constituants chimiques du Foin des Marais et de la Rouche .....	142
Figure II-12 : Composition de la fraction fibres insolubles du Foin des Marais, de la Rouche et d'autres herbacées .....	143
Figure II-13 : Répartition des principaux constituants chimiques de Jeunes Roseaux et de Cannes de Roseaux .....	144
Figure II-14 : Composition de la fraction fibres insolubles Jeunes Roseaux, de Cannes de Roseaux et de Miscanthus.....	144
Figure II-15 : Analyse de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau du Foin des Marais, de la Rouche et des Cannes de Roseaux .....	145
Figure II-16 : Isotherme de sorption et état de l'eau .....	146
Figure II-17 : Analyse thermique du Foin des Marais, de la Rouche et des Cannes de Roseaux .....	148
Figure II-18 : Mézilots de la campagne 2011-2012 .....	153
Figure II-19 : Organisation de la parcelle de Mézilots de la Croulais (année 2012).....	154
Figure II-20 : Mézilots de la campagne 2011-2012 .....	156
Figure II-21 : Organisation de la parcelle des Sables semée de Mézilots (année 2013).....	157
Figure II-22 : Fragment de tige de Mézilot blanc partiellement décortiquée au stade de graines matures .....	159
Figure II-23 : Matériaux fibreux isolés à partir de tiges de Mézilot par décorticage manuel .....	160
Figure II-24 : Coupe transversale d'une tige de Mézilot blanc au stade de maturité des graines .....	160
Figure II-25 : Détection histologique et cytochimique des lignines et des pectines dans une tige de Mézilot blanc au stade de maturité des graines.....	161
Figure II-26 : Observations en microscopie électronique à balayage d'agrofibrilles corticales isolées de tiges de Mézilot à différents grossissements.....	162
Figure II-27 : Observations en microscopie électronique à balayage de bois isolés de tiges de Mézilot à différents grossissements.....	163
Figure II-28 : Répartition des principaux constituants chimiques des tiges de Mézilots blanc et jaune .....	164
Figure II-29 : Composition de la fraction fibres insolubles des tiges de Mézilots blanc et jaune.....	165
Figure II-30 : Composition de la fraction fibres insolubles des fractions fibreuses isolées de tiges de Mézilots blanc et jaune .....	165
Figure II-31 : Analyse de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau de la tige de Mézilot blanc et des fractions fibreuses isolées de la tige .....	166
Figure II-32 : Analyse thermique de la tige de Mézilot blanc et des fractions fibreuses isolées de la tige .....	168
Figure III-1 : Broyeur à marteaux Electra VS1 utilisé durant les travaux.....	173
Figure III-2 : Biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6mm.....	174
Figure III-3 : Observation au MEB d'agrofibrilles broyées de Foin des Marais.....	175
Figure III-4 : Analyses de la composition chimique pariétale des fractions de fibres insolubles obtenues par broyage, puis isolées par tamisage .....	177
Figure III-5 : Granulométrie du Foin des Marais après un broyage avec différentes grilles de calibrage .....	178
Figure III-6 : Répartition granulométrique des fractions d'agrofibrilles après broyage (grille de calibrage de 12mm) à différents taux d'humidité .....	178
Figure III-7 : Granulométrie des différentes biomasses sélectionnées après un broyage avec une grille de calibrage de 6 mm.....	179
Figure III-8 : Répartition des facteurs de forme observables dans les différentes biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6 mm .....	181

Figure III-9 : Répartition des facteurs de forme dans les différentes fractions refusées par les tamis provenant du Foin des Marais broyé avec une grille de calibrage de 6 mm .....	182
Figure III-10 : Masse volumique et ratio liquide/solide à saturation des biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6mm .....	184
Figure III-11 : Coefficients de conductivité thermique des mats de broyats des biomasses étudiées, de masse volumique apparente contrôlée.....	184
Figure III-12 : Coefficients de conductivité thermique de broyats de pailles de blé et de balles de riz en fonction de la masse volumique apparente des mats.....	185
Figure III-13 : Coefficients de conductivité thermique des mats de broyats en fonction de la masse volumique apparente .....	186
Figure III-14 : Eprouvettes d'agrofibrés issues du broyage de Foin des Marais et de Rouche thermopressées .....	187
Figure III-15 : Influence de l'origine des agrofibrés broyées sur le comportement mécanique de matériaux auto-assemblés grille de calibrage de 6mm).....	190
Figure III-16 : Influence de la grille de calibrage sur le comportement mécanique des agrofibrés broyées auto-assemblées de Foin des Marais.....	190
Figure III-17 : Influence de l'origine des agrofibrés broyées sur le comportement mécanique de matériaux auto-assemblés (grille de calibrage de 12mm) .....	190
Figure III-18 : Schématisation des contraintes imposées à la matière végétale et des fragments résultant lors d'une fragmentation au broyeur à marteaux.....	191
Figure III-19 : Granulométrie des différentes biomasses sélectionnées après un broyage avec une grille de calibrage de 6mm.....	192
Figure III-20 : Principaux éléments constitutifs de l'équipement pilote ouvreuse-défibreuse Cadette1000.....	194
Figure III-21 : Schéma de fonctionnement de l'équipement pilote ouvreuse-défibreuse Cadette1000 .....	195
Figure III-22 : Mat d'agrofibrés dites « longues » en sortie de cadette.....	196
Figure III-23 : Agrofibrés de Foin des Marais obtenues par défilage mécanique.....	197
Figure III-24 : Comparaison de la répartition granulométrique de la fraction d'agrofibrés longues de Foin des Marais avec un broyat de Foin des Marais .....	197
Figure III-25 : Fractions fibreuses de Rouche obtenues en défilage Cadette.....	198
Figure III-26 : Feuille herbacée de Rouche partiellement défilée.....	199
Figure III-27 : Observation au MEB d'agrofibrés longues de Rouche .....	199
Figure III-28 : Fractions fibreuses de Mélilot jaune obtenues en défilage Cadette.....	201
Figure III-29 : Extrémités terminales agrofibrés longues au mat de Mélilot blanc isolé dans l'équipement pilote Cadette, composé de faisceaux de fibres libériennes plus ou moins ouverts .....	202
Figure III-30 : Composante L en fonction du taux d'agrofibrés corticales et du taux de bois .....	203
Figure III-31 : Composition de la fraction fibres insolubles de la Rouche et de ses fractions séparées en défilage mécanique.....	205
Figure III-32 : Composition de la fraction fibres insolubles des agrofibrés corticales et du bois de Mélilots et des fractions séparées de Mélilots en défilage mécanique.....	205
Figure III-33 : Répartition granulométrique des fractions obtenues par défilage en Cadette .....	206
Figure III-34 : Répartition des facteurs de formes des fractions dites de tapis et de poussières .....	207
Figure III-35 : Répartition morphologique des fractions de tapis de Mélilots obtenues par défilage en Cadette.....	208
Figure III-36 : Agrofibrés de Foin des Marais obtenues par défilage mécanique à différentes humidités .....	209
Figure III-37 : Comparaison de la répartition granulométrique d'agrofibrés longues au mat obtenue à humidité de stockage (10%) et à 40% d'humidité.....	210
Figure III-38 : Répartition granulométrique des fractions de Rouche isolées obtenues par défilage à différentes humidités en Cadette .....	210
Figure III-39 : Influence de la teneur en eau du Mélilot blanc sur les proportions et les caractéristiques des fractions obtenues par défilage mécanique .....	213
Figure III-40 : Indice de production des agrofibrés longues en fonction de l'humidité et de la vitesse de rotation des cylindres à pointes. ....	214

Figure III-41 : Coefficients de conductivité thermique des mats d'agrofibrés obtenues par défibrage mécanique ou par broyage des biomasses étudiées, de masse volumique apparente contrôlée .....	217
Figure III-42 : Influence de l'origine et du taux d'humidité de défibrage sur la densification des matériaux autoliés de fractions obtenues en défibrage mécanique.....	220
Figure III-43 : Influence de l'origine et du taux d'humidité de défibrage sur le module d'élasticité en flexion des matériaux autoliés de fractions obtenues en défibrage mécanique .....	220
Figure III-44 : Influence de l'origine et du taux d'humidité de défibrage sur la résistance maximal en flexion des matériaux autoliés de fractions obtenues en défibrage mécanique .....	220
Figure III-45 : Profils utilisés en défibrage .....	227
Figure III-46 : Profil de taux de remplissage du fourreau en eau et en Foin des Marais lors du défibrage thermo-mécanique extrudeur Clextral Evolum HT53 .....	230
Figure III-47 : Agrofibrés issues d'un défibrage thermo-mécanique de Foin des Marais.....	231
Figure III-48 : Agrofibrés issues d'un défibrage thermo-mécanique de Canne de Roseau et de Mélilot blanc .....	231
Figure III-49 : Agrandissements numériques de fragments après défibrage thermo-mécanique .....	232
Figure III-50 : Observation au MEB d'agrofibrés de Foin des Marais issues d'un défibrage thermo-mécanique (D21) .....	232
Figure III-51 : Observation au MEB d'agrofibrés issues d'un défibrage thermo-mécanique .....	233
Figure III-52 : Observation au MEB de buchettes résiduelles après défibrage thermo-mécanique ...	233
Figure III-53 : Observation au MEB de fibres élémentaires isolées par défibrage thermo-mécanique .....	234
Figure III-54 : Observation au MEB de pelote d'agrofibrés obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis.....	235
Figure III-55 : Influence de la granulométrie de la matière entrante sur la granulométrie des agrofibrés obtenues en défibrage thermo-mécanique .....	236
Figure III-56 : Granulométrie de la matière entrante et des extrudats de Foin des Marais, de Rouche et de Canne de Roseau .....	236
Figure III-57 : Granulométrie de la matière entrante et des extrudats de tige entière et de bois de Mélilot jaune.....	237
Figure III-58 : Agrofibrés issues d'un défibrage thermo-mécanique de tige entière et de bois de Mélilot jaune .....	237
Figure III-59 : Granulométrie de la matière entrante et des extrudats D8 de Foin des Marais .....	238
Figure III-60 : Répartition des facteurs de formes dans les différentes fractions refusées par les tamis provenant du Foin des Marais défibré thermo-mécaniquement (D8).....	238
Figure III-61 : Comparaison des facteurs de formes des fractions d'agrofibrés de Foin des Marais broyé et défibré thermo-mécaniquement (D8) puis isolées par tamisage.....	239
Figure III-62 : Analyse de la composition chimique pariétale des fractions d'agrofibrés obtenues par défibrage thermo-mécanique puis isolées par tamisage .....	240
Figure III-63 : Granulométrie des extrudats de Rouche défibrée à différents ratios liquide/solide ...	241
Figure III-64 : Masses volumiques et ratios liquide/solide à saturation des extrudats .....	242
Figure III-65 : Densification des matériaux autoliés d'agrofibrés obtenues par défibrage thermo-mécanique.....	244
Figure III-66 : Module d'élasticité en flexion des matériaux autoliés d'agrofibrés obtenues par défibrage thermo-mécanique.....	244
Figure III-67 : Résistance maximale en flexion des matériaux autoliés d'agrofibrés obtenues par défibrage thermo-mécanique.....	244
Figure III-68 : Taux d'extractibles en fonction de la concentration en soude.....	246
Figure III-69 : Profil de vis utilisé lors des essais de défibrage thermo-mécano-chimique. ....	246
Figure III-70 : Répartition des fractions d'agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche après défibrage thermo-mécanique et thermo-mécano-chimique d'agrofibrés broyées à 6mm .....	248
Figure III-71 : Comparaison des facteurs de formes des fractions d'agrofibrés de Foin des Marais broyé, défibré thermo-mécaniquement (D8) et défibré thermo-mécano-chimique à l'eau (D9) et à la soude (D12), isolées par tamisage .....	249
Figure III-72 : Composition chimique pariétale d'agrofibrés par broyage et défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis .....	249



Figure III-73 : Observation au MEB d'agrofibrés issues d'un défilage thermo-mécano-chimique alcalin de Rouche (D11).....	250
Figure III-74 : Agrofibrés de Rouche obtenues par défilage thermo-mécano-chimique .....	250
Figure III-75 : Densification des matériaux autoliés d'agrofibrés obtenues par défilage thermo-mécano-chimique .....	252
Figure III-76 : Module d'élasticité en flexion des matériaux autoliés d'agrofibrés obtenues par défilage thermo-mécano-chimique.....	252
Figure III-77 : Résistance maximale en flexion des matériaux autoliés d'agrofibrés obtenues par défilage thermo-mécano-chimique.....	252
Figure III-78 : Schéma de fractionnement de matières lignocellulosiques en agrofibrés .....	259
Figure III-79 : Corrélation entre les fibres obtenues par les différents procédés et les ratios liquides/solide à saturation en fonction de la masse volumique.....	261
Figure III-80 : Exemples d'application des agrofibrés dans le domaine de l'écoconstruction.....	262
Figure III-81 : Corrélation entre les fibres obtenues par les différents procédés et les conductivités thermiques mesurées en fonction de la masse volumique.....	263
Figure III-82 : Module d'élasticité et résistance maximale en flexion des matériaux autoliés par thermopressage à partir des agrofibrés obtenues.....	263
Figure III-83 : Taux d'humidité et densité des matériaux autoliés par thermopressage à partir des agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche obtenues par broyage, défilage mécanique et thermo-mécanique, après immersion durant 6 jours dans l'eau puis laissées à ressuyer.....	264
Figure IV-1 : Types de structures fibres-matrice dans les composites.....	265
Figure IV-2 : Texturation d'agrofibrés longues issues du défilage orienté de Rouche en mat renforcé par aiguilletage.....	268
Figure IV-3 : Profil partiel d'acides aminés de la colle de caséines.....	270
Figure IV-4 : Schéma de préparation des agromatériaux peu denses encollés à la colle de caséines .	270
Figure IV-5 : Agromatériaux peu denses encollés à la colle de caséines.....	271
Figure IV-6 : Densité apparente des agrofibrés et des agromatériaux basses-densités encollés à la colle de caséines.....	272
Figure IV-7 : Coefficient de conductivité thermique à 25°C des agrofibrés en vrac ou assemblées en fonction de leur masse volumique.....	275
Figure IV-8 : Appareil permettant la mesure de l'affaiblissement sonore d'un matériau.....	277
Figure IV-9 : Indices d'affaiblissement sonore des agrofibrés assemblées par collage en fonction de leur densité .....	278
Figure IV-10 : Prototypes d'élément de cloison associée avec un panneau d'agrofibre.....	279
Figure IV-11 : Schéma de production des dalles de plafond d'agrofibrés longues de Rouche obtenues par défilage mécanique orienté et encollées à la colle de caséines .....	280
Figure IV-12 : Production de dalles de faux-plafond agrossourcées produites par des agrofibrés longues de Rouche obtenues par défilage mécanique orienté et encollées à la colle de caséines....	282
Figure IV-13 : Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau des agrofibrés longues de Rouche obtenues en défilage mécanique orienté, avec ou sans colle de caséines.....	283
Figure IV-14 : Epaisseur et comportement mécanique des dalles formées, à différents taux d'humidité .....	283
Figure IV-15 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (DTG) d'agrofibrés longues au mat de Rouche, encollées ou non à la colle de caséines.....	284
Figure IV-16 : Analyse du comportement thermique de la colle de caséines .....	285
Figure IV-17 : Configuration et profil de vis de l'extrudeur BC21 mis en œuvre pour l'encollage des agrofibrés de Foin des Marais .....	289
Figure IV-18 : Caractéristiques mécaniques des plaques thermopressées d'agrofibrés de Foin des Marais D15 fonctionnalisées avec de l'acide citrique en fonction des conditions opératoires .....	290
Figure IV-19 : Comportements mécaniques de plaques d'agrofibrés de broyat de Foin des Marais et d'extrudats D14 et D15 enduites à la colle d'os et thermopressées à 140°C en fonction de la pression appliquée .....	294
Figure IV-20 : Comportements mécaniques de plaques d'agrofibrés encollées D14C1 thermopressées à 140°C à différents taux d'humidité en fonction de la pression appliquée .....	294
Figure IV-21 : Profil partiel d'acides aminés de la colle d'os Briançon .....	296

Figure IV-22 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau de la colle d'os.....	296
Figure IV-23 : Analyse thermique de la colle d'os .....	297
Figure IV-24 : Analyse enthalpique différentielle par balayage de la colle d'os .....	298
Figure IV-25 : Analyse enthalpique différentielle par balayage de la colle d'os à différents taux d'hydratation .....	298
Figure IV-26 : Analyse mécanique dynamique de la colle d'os.....	299
Figure IV-27 : Profil de vis utilisée pour le défilage-encollage en extrudeur bi-vis Evolum HT53 de Foin des Marais avec de la colle d'os (profil MR1).....	302
Figure IV-28 : Influence du taux d'incorporation de colle d'os sur l'énergie mécanique spécifique .	304
Figure IV-29 : Taux de remplissage du fourreau en eau et en Foin des Marais lors du défilage/encollage en extrudeur bi-vis HT53 de Foin des Marais (essai D26C1).....	305
Figure IV-30 : Comparaison des isothermes de sorption de vapeur d'eau de la colle d'os et des agrofibrés extrudés de Foin des Marais .....	306
Figure IV-31 : Observation au MEB d'agrofibrés de Foin des Marais encollés à la colle d'os en extrudeur bi-vis HT53 (essai D21C1) .....	307
Figure IV-32 : Analyse d'enthalpie différentielle à balayage d'agrofibrés de Foin des Marais encollés par de la colle d'os.....	308
Figure IV-33 : Analyse d'enthalpie différentielle à balayage d'agrofibrés de Foin des Marais encollés par de la colle d'os à différents taux d'humidité .....	309
Figure IV-34 : Protocole 2 de thermopressage utilisé pour la réalisation des panneaux de fibres .....	309
Figure IV-35 : Comportements mécaniques en fonction de la pression appliquée et de la quantité de matière introduite de plaques d'agrofibrés encollés D21C1 à 8.2% d'humidité thermopressés à 140°C.....	311
Figure IV-36 : Délamination partielle d'une éprouvette de panneaux de fibres haute-densité .....	312
Figure IV-37 : Domaine expérimental réel de l'étude des conditions de thermopressage des panneaux de fibres.....	314
Figure IV-38 : Surfaces d'isoréponse de densité des matériaux formés d'agrofibrés encollés à la colle d'os .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure IV-39 : Surfaces d'isoréponse du module d'élasticité des matériaux formés d'agrofibrés encollés à la colle d'os.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure IV-40 : Surfaces d'isoréponse de la contrainte maximal en rupture des matériaux formés d'agrofibrés encollés à la colle d'os .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure IV-41 : Schéma de production des plaques de parement d'agrofibrés de Foin des Marais défilé thermomécaniquement et encollés à la colle d'os.....	323
Figure IV-42 : Protocole de thermopressage utilisé pour la réalisation des plaques de parement en Foin des Marais .....	323
Figure IV-43 : Cartographie de demi-plaque d'agrofibrés D23C1 et D24C1 thermopressés dans des conditions identiques.....	324
Figure IV-44 : Quatre plaques de parements provenant d'agrofibrés encollés par les profils MR1 et MR2.....	325
Figure IV-45 : Les plaques de parement agrosourcées de démonstration dans le sas d'entrée de la pépinière d'entreprise de la CCCE .....	326
Figure IV-46 : Plaques multifibrés provenant de la CCCE .....	326
Figure IV-47 : Configuration de l'extrudeur Evolum HT25 utilisé pour le compoundage des agrofibrés dans le PP-PPMA .....	328
Figure IV-48 : Profil de vis mis en œuvre pour le compoundage des agrofibrés dans le PP-PPMA en extrudeur Evolum bi-vis HT25.....	328
Figure IV-49 : Evolution du couple, de la pression en butée et de l'énergie mécanique spécifique en fonction du taux d'incorporation et de la nature des agrofibrés pour compoundage avec le PP-PPMA en extrudeur bi-vis Evolum HT25 .....	330
Figure IV-50 : Compound de PP-PPMA/Foin des Marais micronisé importé 40% massique.....	331
Figure IV-51 : Analyse enthalpique différentielle à balayage le la matrice thermoplastique modèle PP+PPMA .....	332
Figure IV-52 : Comparaison des profils d'analyse enthalpique différentielle sur les compounds de PP+PPMA chargé en agrofibrés à différents taux d'incorporation .....	333

Figure IV-53 : Influence du taux d'incorporation sur le comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 180°C .....	335
Figure IV-54 : Influence du type d'agrofibrés sur le comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 180°C.....	335
Figure IV-55 : Influence de la température d'injection sur le comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement .....	335
Figure IV-56 : Indice de consistance et indice d'écoulement à 180°C en fonction du taux d'incorporation d'agrofibrés dans le compound.....	337
Figure IV-57 : Eprouvettes chargées injectées à partir de compounds de PP+PPMA et d'agrofibrés de Foin des Marais défibré thermomécaniquement .....	338
Figure IV-58 : Densité des éprouvettes injectées en fonction de la proportion d'agrofibrés incorporées .....	338
Figure IV-59 : Caractéristiques mécaniques des éprouvettes injectées en fonction de la proportion d'agrofibrés incorporées.....	341
Figure V-1 : Coupe transversale d'une graine de Mélilot blanc en lumière blanche .....	347
Figure V-2 : Composition chimique de la graine de Mélilot blanc et des fractions obtenues.....	349
Figure V-3 : Composition chimique de la graine de Mélilot jaune et des fractions obtenues.....	349
Figure V-4 : Observations hystochimiques de coupes transversales de graines de Mélilot blanc .....	352
Figure V-5 : Coupes transversales d'une graine de Mélilot blanc révélée au bleu de toluidine .....	352
Figure V-6 : Cinétique de libération des monères glucidiques lors de l'hydrolyse acide à chaud de graines de Mélilot blanc et jaune.....	354
Figure V-7 : Comparaison des profils d'acides aminés des graines de Mélilot blanc et jaune, de Lupin blanc et bleu, de Tournesol, de Soja et de Marama.....	354
Figure V-8 : Répartition de la composition en sucres des différentes fractions lors de l'extraction du mucilage .....	358
Figure V-9 : Courbes d'isoréponse du taux d'extraction en matière organique dans les extraits (Y1)	362
Figure V-10 : Courbes d'isoréponse du taux d'extraction de polysaccharides dans les extraits (Y3)	362
.....	
Figure V-11 : Courbes d'isoréponse de l'indice d'extraction de hémicelluloses dans les extraits (Y5)	362
.....	
Figure V-12 : Courbes d'isoréponse de rendement d'extraction d'azote dans les extraits (Y2).....	365
Figure V-13 : Courbes d'isoréponse de l'indice de sélectivité de l'extraction des sucres par rapport aux protéines dans les extraits (Y4) .....	365
Figure V-14 : Courbes d'isoréponse du rendement de précipitation de mucilage par rapport à l'extrait (Y7) .....	366
Figure V-15 : Courbes d'isoréponse du rendement de précipitation de mucilage par rapport à la graine (Y6) .....	366
Figure V-16 : Courbes d'isoréponse de l'indice de pureté en polysaccharides dans le précipité mucilagineux (Y8).....	367
Figure V-17 : Courbes d'isoréponse d'indice de pureté des galactomannanes dans le précipité mucilagineux (Y9).....	368
Figure V-18 : Fractions obtenues après extraction aqueuse en conditions cisailantes intenses et décantation centrifuge .....	369
Figure V-19 : Illustration des propriétés collantes de l'extrait mucilagineux visqueux de la graine de Mélilot jaune.....	371
Figure V-20 : Base des profils utilisés lors des extractions en extrudeur bivi-vis BC21 .....	372
Figure V-21 : Rendement d'extraction de l'extrait et efficacité de séparation de l'extrait en extrudeur bi-vis BC21 .....	373
Figure V-22 : Composition chimique des extraits obtenus en extrudeur bi-vis BC21 .....	374
Figure V-23 : Profil osidique* des extraits obtenus et des mucilages isolés des extraits en extrudeur bi-vis BC21 .....	374
Figure V-24 : Ecuelle de Mélilot réalisée par thermomoulage .....	375

---

## Liste des tableaux

---

Tableau I-1 : Domaines d'applications et parts de marché des composites à fibres industrielles naturelles .....	42
Tableau I-2 : Propriétés mécaniques moyennes en traction de fibres de différentes origines .....	43
Tableau I-3 : Isolant issu de fibres naturelles .....	44
Tableau I-4 : Exemple de composition chimique de matériaux rigides de différentes origines .....	54
Tableau I-5 : Quelques exemples de modules d'élasticité en traction de lianes .....	55
Tableau I-6 : Influence de l'humidité sur le comportement mécanique d'un chaume de blé .....	60
Tableau I-7 : Composition chimique de parenchymes médullaires de différentes origines .....	71
Tableau I-8 : Comportement mécanique de matériaux auto-liés fabriqués sans pression à partir de différents parenchymes médullaires hydratés (ratio eau/parenchyme médullaire de 1) .....	72
Tableau I-9 : Propriétés mécaniques de différentes parties du chaume de bambou .....	72
Tableau I-10 : Ordre de grandeur des tailles des faisceaux multicellulaires de différentes sources végétales .....	76
Tableau I-11 : Composition chimique d'agrofibrilles sclérenchymateuses de différentes origines .....	79
Tableau I-12 : Composition chimique d'agrofibrilles libériennes de différentes origines .....	81
Tableau I-13 : Composition chimique, dimensions et comportement mécanique des agrofibrilles unicellulaires de coton et de kapok .....	83
Tableau I-14 : Données chimiques, physiques et mécaniques de quelques fibres unitaires végétales .....	89
Tableau I-15 : Données dimensionnelles de quelques fibres végétales unitaires .....	92
Tableau I-16 : Lois énergétiques reliant l'énergie consommée E par le matériau lors de la fragmentation et la réduction de la dimension D de ce matériau .....	98
Tableau I-17 Effet d'un abaissement de la température de broyage de matières végétales .....	99
Tableau I-18 : Différentes méthodes de fragmentation disponibles en fonction des dimensions cibles et des produits .....	102
Tableau I-19 : Différentes voies d'obtention de fibres végétales .....	106
Tableau I-20 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de rouissage .....	108
Tableau I-21 : Action de divers traitements chimiques sur les composants chimiques de l'agrofibre .....	117
Tableau I-22 : Fractionnements et transformations de matières végétales par extrusion bi-vis .....	120
Tableau II-1 : Analyses des sols de parcelles mises à disposition sur le territoire de Cœur d'Estuaire .....	132
Tableau II-2 : Espèces végétales majoritaires du Foin des Marais .....	137
Tableau II-3 : Espèces végétales majoritaires de la Rouche .....	138
Tableau II-4 : Répartition des principaux constituants chimiques du Foin des Marais, de la Rouche, des Jeunes Roseaux et de Cannes de Roseaux .....	141
Tableau II-5 : Organisation des trois campagnes de mise en culture de Mèlilots .....	151
Tableau II-6 : Mèlilots mis en culture sur la parcelle des Sables .....	157
Tableau II-7 : Rendement agronomique – Exprimé en T/ha .....	158
Tableau II-8 : Répartition des principaux constituants chimiques des tiges de Mèlilots blanc et jaune .....	163
Tableau II-9 : Résumé des caractéristiques des biomasses sélectionnées .....	170
Tableau III-1 : Analyses des principaux constituants chimiques des fractions poussières et broyats obtenues par broyage .....	176
Tableau III-2 : Analyses des principaux constituants chimiques des différentes fractions obtenues par broyage et isolées par tamisage .....	176
Tableau III-3 : Fréquence des facteurs de formes observables dans les différentes biomasses broyées à l'aide d'une grille de calibrage de 6 mm .....	180
Tableau III-4 : Résumé de la morphologie des broyats des différentes biomasses sélectionnées .....	182
Tableau III-5 : Masse volumique, ratio liquide/solide à saturation et capacité de rétention d'eau des biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6mm .....	183
Tableau III-6 : Taux de matière sèche des broyats .....	187

Tableau III-7 : Conditions opératoires de thermopressage des mats de broyats .....	187
Tableau III-8 : Caractérisations mécaniques des plaques d'agrofibrés broyées autoliées obtenues à partir de fragmentation par broyage .....	189
Tableau III-9 : Répartition massique des fractions obtenues en défibrage cadette en fonction des lots étudiés et de la localisation dans la balle de conditionnement .....	198
Tableau III-10 : Répartitions des fractions obtenues par défibrage mécanique .....	200
Tableau III-11 : Dimension et facteur de forme des agrofibrés longues de Mélilots obtenues en défibrage en Cadette .....	200
Tableau III-12 : Composante L mesurées sur les tiges entières et les différentes fractions de Mélilots isolées par défibrage mécanique en Cadette .....	203
Tableau III-13 : Compositions chimiques des fractions obtenues après défibrage de la Rouche .....	204
Tableau III-14 : Compositions chimiques des fractions obtenues après défibrage de Mélilots .....	204
Tableau III-15 : Répartition des facteurs de forme L/D des fractions de tapis et de poussières de Rouche et de Mélilot jaune, obtenues par défibrage en Cadette .....	207
Tableau III-16 : Dimensions et facteurs de forme des agrofibrés longues au mat de Foin des Marais et de Rouche obtenues en défibrage mécanique en Cadette .....	209
Tableau III-17 : Influence de la teneur en eau sur le défibrage mécanique de Mélilot blanc .....	212
Tableau III-18 : Masse volumique, ratio liquide/solide à saturation et capacité de rétention d'eau des fractions obtenues par défibrage mécanique .....	216
Tableau III-19 : Coefficients de conductivité thermique des fractions dites agrofibrés longues et agrofibrés de tapis .....	217
Tableau III-20 : Caractérisations mécaniques des plaques autoliées de fractions obtenues en défibrage mécanique .....	219
Tableau III-21 : Résumé des caractéristiques des fractions obtenues par défibrage en cadette .....	224
Tableau III-22 : Conditions opératoires des essais de défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis .....	228
Tableau III-23 : Répartition de la matière dans un extrudeur Evolum HT53 .....	229
Tableau III-24 : Analyse des principaux constituants chimiques pariétaux des différentes fractions obtenues par défibrage thermo-mécanique puis isolées par tamisage .....	240
Tableau III-25 : Masses volumiques, ratios liquide/solide à saturation et capacités de rétention d'eau des extrudats .....	241
Tableau III-26 : Coefficient de conductivité thermique des biomasses extrudées .....	242
Tableau III-27 : Caractérisations mécaniques des plaques auto-liées d'agrofibrés obtenues par défibrage thermo-mécanique .....	243
Tableau III-28 : Conditions opératoires des essais de défibrage thermo-mécanique et thermo-mécano-chimique .....	247
Tableau III-29 : Masse volumique, ratio liquide/solide à saturation et capacité de rétention d'eau de différents extrudats obtenus en défibrage par extrudeur bi-vis .....	251
Tableau III-30 : Coefficient de conductivité thermique de Foin des Marais avant et après défibrage thermo-mécanique, avec ou sans lavage. ....	251
Tableau III-31 : Caractérisations mécaniques des plaques autoliées d'agrofibrés obtenues par défibrage thermo-mécano-chimique .....	251
Tableau III-32 : Résumé des propriétés des agrofibrés en fonction des technologies et des biomasses employées .....	258
Tableau IV-1 : Analyse de la composition chimique de la colle de caséines utilisée .....	269
Tableau IV-2 : Proportion d'acides aminés portant un groupement acide ou basique dans les protéines de colle de caséines .....	270
Tableau IV-3 : Coefficients de conductivité thermique à 25°C des agrofibrés en vrac ou assemblées par collage ; et épaisseur et masse surfacique nécessaires pour une résistance thermique de 3m <sup>2</sup> .K/W .....	274
Tableau IV-4 : Capacité thermique d'assemblage d'agrofibrés longues au mat de Rouche .....	276
Tableau IV-5 : Mesures d'affaiblissement sonore sur des agrocomposites faibles densités .....	278
Tableau IV-6 : Mesures de réactions au feu par rayonnement et de vitesse de propagation de flamme réalisées sur les dalles d'agrofibrés longues de Rouche encollée à la colle de caséines .....	286

Tableau IV-7 : Conditions opératoires des essais d'encollage en extrudeur bi-vis BC21 du Foin des Marais broyé ou défibré thermomécaniquement .....	289
Tableau IV-8 : Conditions opératoires de thermopressage de plaques d'agrofibrés de Foin des Marais D14 encollées à la colle d'amidon en extrudeur bi-vis BC21 .....	290
Tableau IV-9 : Conditions opératoires de thermopressage de plaques d'agrofibrés de Foin des Marais traitées avec l'acide citrique en extrudeur bi-vis BC21 .....	291
Tableau IV-10 : Conditions opératoires de thermopressage de plaques d'agrofibrés de Foin des Marais encollées à la colle d'os en extrudeur bi-vis BC21 .....	292
Tableau IV-11 : Analyse de la composition chimique des colles d'os utilisées.....	295
Tableau IV-12 : Comportement de perles de colle d'os soumises à la température et à la pression dans un moule fermé.....	300
Tableau IV-13 : Conditions opératoires des essais de défibrage/encollage de Foin des Marais en extrudeur bi-vis Evolum HT53 (profil MR1).....	303
Tableau IV-14 : Remplissage massif moyen du fourreau de l'extrudeur bi-vis HT53 lors du défibrage/encollage de Foin des Marais (essai D26C1) .....	305
Tableau IV-15 : Taux d'azote organique présent dans les agrofibrés obtenus par défibrage/encollage à la colle d'os en extrudeur bi-vis Evolum HT53 .....	307
Tableau IV-16 : Comportements mécaniques de plaques d'agrofibrés encollées D21C1 à 8.2% d'humidité et thermopressées à 140°C, en fonction de la pression appliquée et de la quantité de matière introduite .....	310
Tableau IV-17 : Comportements mécaniques en fonction de la pression appliquée, de l'incorporation de colle et du taux d'humidité de plaques obtenues à partir de 150g d'agrofibrés thermopressées à 160°C.....	312
Tableau IV-18 : Domaine expérimental pour l'étude des conditions de thermopressage des panneaux de fibres.....	313
Tableau IV-19 : Conditions opératoires du plan d'expériences, matrice d'expériences en coordonnées normalisées et réponses mesurées pour l'étude des conditions d'obtention de panneaux d'agrofibrés encollés à la colle d'os.....	317
Tableau IV-20 : Equation des réponses modélisées .....	318
Tableau IV-21 : Conditions opératoires des essais de défibrage/encollage de Foin des Marais en extrudeur bi-vis Evolum HT53 pour la production de prototype de dalles de parement.....	322
Tableau IV-22 : Mesures de réactions au feu par rayonnement et de vitesse de propagation de flamme réalisées sur les plaques de parement en agromatériau d'agrofibrés de Foin des Marais .....	325
Tableau IV-23 : Conditions opératoires des essais de compoundage des agrofibrés dans le PP-PPMA en extrudeur bi-vis Evolum HT25.....	329
Tableau IV-24 : Température du maximum de l'évènement thermique apparaissant lors d'ajout d'agrofibrés dans la matrice de PP-PPMA .....	334
Tableau IV-25 : Indice de consistance K et indice d'écoulement n déterminés sur les compounds à différentes températures .....	336
Tableau IV-26 : Caractéristiques mécaniques déterminées sur les éprouvettes injectées de compounds chargés en agrofibrés.....	339
Tableau IV-27 : Estimation de la densité des agrofibrés et de leur contribution volumique au sein du matériau issu de compounds de PP+PPMA chargés en agrofibrés à différent taux d'incorporation mis en forme par presse à injecter.....	339
Tableau V-1 : Analyse chimique des principaux constituants des graines de Mélilot jaune et blanc .	348
Tableau V-2 : Analyse chimique des principaux constituants des extractibles à l'eau des graines de Mélilot jaune et blanc .....	348
Tableau V-3 : Analyse chimique des principaux sucres des graines de Mélilot jaune et blanc .....	351
Tableau V-4 : Profil d'acides gras des huiles extraites des graines différentes graines.....	353
Tableau V-5 : Profil partiel d'acides aminés de différentes graines.....	355
Tableau V-6 : Répartition des protéines extraites selon la classification d'Osborne .....	356
Tableau V-7 : Rendement d'extraction du mucilage de graines de Mélilot blanc et jaune .....	357
Tableau V-8 : Composition chimique des mucilages isolés à partir de graines de Mélilots blanc et jaune .....	359

Tableau V-9 : Domaine expérimental pour l'étude de l'influence de la température, du pH et de la durée de contact sur l'extraction aqueuse alcaline des graines de Mélilot blanc broyées .....	360
Tableau V-10 : Conditions opératoires du plan d'expériences et matrice d'expériences de Doelhart pour l'étude de l'extraction des farines de Mélilot blanc .....	361
Tableau V-11 : Réponses étudiées lors des extractions aqueuse de ph neutre à alcalin.....	361
Tableau V-12 : Réponses du plan d'expérience .....	362
Tableau V-13 : Equation des réponses modélisées .....	363
Tableau V-14 : Taux d'extraction en matière sèche et en protéines de graines de Mélilot après extraction au contracteur cisaillant L4RT .....	370
Tableau V-15 : Conditions opératoires, rendements d'extraction et compositions chimiques des fractions obtenues en extrudeur bi-vis BC21 .....	373

## Introduction

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. ».

Cette phrase d'Antoine Lavoisier déclamée en 1777 devant l'Académie des Sciences française trouve un écho de plus en plus important dans le concept d'agro-raffinerie. Reposant sur le modèle de la raffinerie pétrolière utilisant du pétrole brut pour fabriquer carburants et produits dérivés, ce concept consiste à fractionner la plante et/ou l'animal, à le purifier et à le transformer en différents éléments moléculaires afin d'obtenir des produits aux usages divers dans les domaines alimentaires et non-alimentaires (agromatériaux, textile et construction, chimie fine, chimie de polymères, tensioactifs et solvants, énergie,...).

De plus, ce concept, transféré aux agroressources, peut être pensé selon un cycle de transformation: en piégeant du dioxyde de carbone atmosphérique, responsable pour partie du réchauffement climatique, la biomasse et les agroressources contribuent à transformer un gaz en molécules carbonées solides de toutes sortes. Ces molécules, de formes relativement simples (phosphoglycérate, oxaloacétate), sont présentes dans les plantes et peuvent à leur tour être transformées en molécules plus complexes (glucide, lipide, acide aminé,...) qui à leur tour peuvent servir de base à des matériaux chimiques complexes. Pour ce faire, ces unités carbonées fonctionnelles sont assemblées et transformées en de multiples matières chimiques (fibres, huiles, sucres, protéines,...) qui peuvent être à leur tour transformées en d'autres matières chimiques et ainsi de suite jusqu'à former les cellules, puis les tissus et enfin les organes de la plante. Tout au long de ce processus, les molécules formées peuvent être converties en énergie (aliments, combustion,...), le carbone retournant ainsi sous une forme gazeuse. A la mort du végétal, les molécules formées se dégradent, soit par l'action d'autres organismes, soit par l'action de l'environnement, et les molécules carbonées retournent pour une grande partie sous leur forme élémentaire initiale de dioxyde de carbone gazeux, bouclant ainsi un cycle.

Cela étant dit, dans ce modèle, le paramètre temporel n'est pas à négliger. C'est en bonne partie à cause du retour à son « état élémentaire » d'une grande partie des réserves de carbones fossilisés (pétrole et gaz naturel) en un laps de temps entre cent mille et dix millions de fois moindre que le temps nécessaire à sa formation, que l'on se retrouve avec un déséquilibre dans le cycle. Il est donc nécessaire de recréer des puits de produits transformés à base de carbone atmosphérique et de diminuer au strict minimum l'utilisation de ces ressources limitées et longues à former (Figure 0-1).

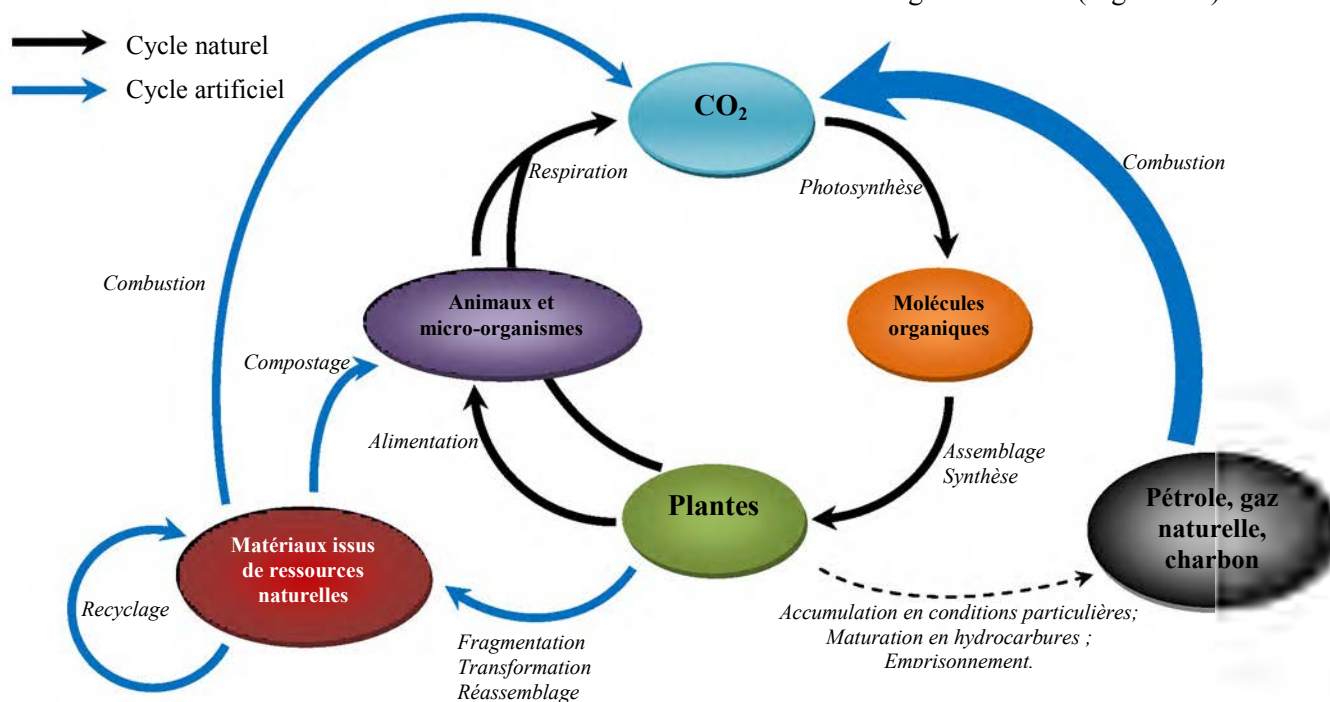
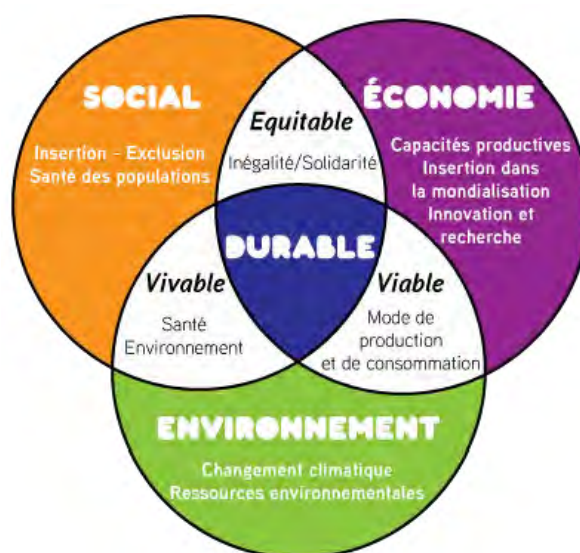


Figure 0-1: Cycle du carbone



La transformation du carbone atmosphérique en carbone solide se fait très facilement via le végétal. Cependant, le remplacement du maximum possible de carbone fossile par le carbone végétal et la transposition des schémas industriels n'est aisé que sur le papier. Il s'agit de l'enjeu scientifique et industriel de notre siècle. Cela commence par transformer tout le végétal en fractions de carbone d'intérêt, puis les utiliser au mieux de leur potentiel, ou encore les modifier afin qu'elles répondent à nos demandes. De plus, tout ceci se doit de respecter les exigences environnementales, économiques et sociales, afin que le développement de ces solutions soit durable dans le temps, c'est à dire un développement qui assure les besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire les leurs (Figure 0-2).



**Figure 0-2: Les trois piliers du développement durable**

C'est dans cette démarche d'adaptation du développement au territoire sur lequel elle se trouve et par la création de filières courtes de transformation que le projet « Foin des Marais » a été entrepris par la Communauté de Communes Cœur d'Estuaire (CCCE). La CCCE est une structure intercommunale française, située dans le département de la Loire-Atlantique (Pays de la Loire, France). Distant de d'environ une trentaine de kilomètres de Nantes et de Saint-Nazaire, elle réunit depuis 2003 trois communes en bord de Loire : Le Temple de Bretagne, Saint Etienne de Montluc et Cordemais. Sur une superficie de 96 km<sup>2</sup>, ces trois communes comptent à elles trois près de 11500 habitants.

La CCCE a pour objet d'associer les communes au sein d'un espace de solidarité, en vue de l'élaboration d'un projet commun de développement et d'aménagement de l'espace ayant un intérêt pour chaque commune. Sa stratégie de développement territorial et économique se décline en 6 projets opérationnels, couvrant tous les aspects de la vie sociale et économique, ayant pour thématique:

- ↔ le Développement économique
- ↔ l'Industrie
- ↔ l'Agriculture
- ↔ l'Habitat
- ↔ la Recherche et Développement
- ↔ l'Événement/Culture

Plusieurs chantiers sont à ce jour bien engagés ou en cours de finalisation, tels l'aménagement d'un parc d'activités éco-exemplaire ou la construction d'un centre de loisirs éco-construit, à portée « éco-pédagogique ». La Communauté de Communes a acquis et viabilisé deux terrains de 60 ha et 30 ha pour y créer deux parcs d'activités dédiés aux entreprises de l'éco-construction et de l'habitat écologique.

Le CCCE soutient un projet de développement agro-industriel dans le domaine de l'Eco-conception sur son territoire. Elle a intégré à sa stratégie de développement économique et territorial une composante « Agriculture », avec entre autres pour objectifs de capitaliser sur le caractère agricole du territoire, d'ouvrir le territoire aux débouchés agricoles et agro-industriels à venir et d'explorer les champs des nouveaux développements et applications agroindustrielles; ainsi qu'un volet « éco-

industrie », en promouvant et soutenant le développement d'activités, de créations et d'implantations d'entreprises, dans le domaine de l'éco-construction. A ces fins, la CCCE a défini un axe de développement concernant les thèmes « Agriculture » et « Industrie » orienté vers de nouvelles valorisations de productions endémiques et agricoles présentes sur son territoire pour la production de matériaux et produits à destination de l'éco-construction.

Sise sur l'estuaire de la Loire et bénéficie de conditions climatiques douces, le territoire de la CCCE est composé de terres agricoles et de zones humides riches en flore et faune particulières. La CCCE a souhaité développer les possibilités offertes par la stratégie de la raffinerie du végétal pour développer de nouvelles activités durables autour de la transformation de productions agricoles spécifiques des terres de l'estuaire de la Loire, afin de renforcer la vocation agricole actuelle ; et de développer à des produits agro-industriels innovants ou destinés à l'expérimentation dans le cadre de l'éco-construction. A terme, la CCCE souhaite ainsi favoriser l'implanter des entreprises et des « éco-industries » et des opérateurs de recherche sur le territoire, en lien avec les autres actions menées dans le domaine du développement territorial (développement de pépinières d'entreprises éco-conçues : parcs d'entreprise de la Folaine et du Bois de la Noue, etc..).

Un partenariat a donc été initié en 2009 avec le Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie (CRITT) Agroressources de Toulouse et le Centre d'Application et de Traitement des Agroressources (CATAR), centre de ressources technologiques « adossé » au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA), pour accompagner la CCCE dans cette démarche à travers deux thématiques :

- l'élaboration de nouveaux matériaux pour l'éco-construction à partir des ressources agricoles de Cœur d'Estuaire,
- la création d'écoproduits à partir de nouvelles plantes cultivables sur les territoires de Cœur d'Estuaire.

Les travaux préliminaires, réalisés au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle durant la période Juillet 2009 - Juin 2010, ont permis une évaluation des gisements de produits, coproduits agricoles et industriels actuellement disponibles sur les territoires de Cœur d'Estuaire, des voies de valorisations alternatives du Foin des marais et de la Rouche de Cœur d'Estuaire, et une proposition de nouvelles plantes pour une mise en culture sur le territoire de Cœur d'Estuaire. Ces résultats ont mené à des résultats permettant le développement d'un projet de recherche sur 3 ans à compter d'avril 2010 ayant deux volets : l'élaboration de nouveaux matériaux pour l'éco-construction à partir des ressources agricoles de Cœur d'Estuaire, et la création d'écoproduits à partir de nouvelles plantes cultivables sur les territoires de Cœur d'Estuaire. Le suivi opérationnel a été assuré par un ingénieur sous support CIFRE.

Inscrit dans le cadre de la stratégie de la Communauté de Communes Cœur d'Estuaire pour la préservation et l'aménagement de ses territoires, et pour le développement d'activités économiques dans le domaine de l'écoconstruction, le projet se focalise sur deux catégories de biomasses fibreuses produites et actuellement récoltées dans la zone des marais aménagés de l'estuaire de la Loire, et trois types d'agromatériaux composites pour la construction.

Au sein de ce projet se trouvent quatre problématiques :

- Où trouver les fibres dans les ressources végétales locales ?
- Comment obtenir des fibres de qualité ?
- Comment assembler ces fibres avec des liants agrosourcés ?
- Où trouver ces liants sur le territoire de la CCCE ?

La démarche scientifique suivie dans ces travaux est celle développée au LCA dans le domaine de la raffinerie du végétal. Elle sera appliquée à l'écoconception de matériaux composites depuis la ressource en biomasse jusqu'aux agromatériaux et leurs applications, à travers la mise au point des procédés de fractionnement (désassemblage de l'agroressource) et de transformation (réassemblage des agroconstituants et formage des agromatériaux composites).

Les caractéristiques requises pour les fibres, dans l'élaboration des composites, sont différentes selon le type de matériau et ses applications. Il est donc nécessaire de bien définir ce qu'est la fibre végétale d'un point de vue agrocomposite, ce qui sera fait de façon non exhaustive dans le Chapitre I.

Les biomasses fibreuses étudiées dans ces travaux, dont les analyses seront détaillées dans le Chapitre II, ont été choisies en fonction de leur disponibilité et de leur présence endémique dans la zone géographique qui s'étend des berges de la Loire aux coteaux du sillon rocheux dit de Bretagne. Le Foin des Marais, récolté sur les prairies entretenues pour le pâturage et exploité localement comme fourrage est la principale ressource en biomasse fibreuse avec la Rouche, autre biomasse fibreuse abondamment présente sur les terres non entretenues et aux limites des prairies (zones moins drainées et immergeables). Inadéquate pour l'alimentation des bovins, cette dernière biomasse est néanmoins récoltée par certains agriculteurs pour servir de litière et doit être fauchée pour l'entretien des prairies. L'étude du territoire a révélé qu'il recèle aussi d'importantes roselières dont les cannes présentent naturellement un caractère «imputrescible». En accord avec le volet de développement de la thématique « Agriculture », de nouvelles plantes adaptées au territoire particulier de la CCCE ont été localement mises en culture, en particulier deux variétés de Mélilots (*Melilotus officinalis* et *Melilotus albus*) dont les tiges se sont révélées contenir des fibres de très bonne qualité.

La processabilité du fractionnement de la biomasse fibreuse et la préparation des fibres par défibrage mécanique en broyeur et en défibreuse-ouvreuse, et par défibrage thermo-mécanique et thermo-mécano-chimique seront étudiées dans le Chapitre III. Les points clés étudiés sur les fibres fractionnées sont la caractérisation morphologique (taille, forme, état physique des surfaces), la composition chimique (fractions insoluble et hydrosoluble, ainsi que la présence des composés minoritaires susceptibles de posséder une activité pour l'amélioration et la préservation des matériaux composites), et quelques propriétés physiques des fractions de fibres obtenues (capacité de rétention d'eau, conductivité thermique, capacité à l'auto-adhésion). L'objectif final est de caractériser les différentes fibres végétales obtenues (dimensions et forme, état de surface, composition chimique, propriétés d'interface, propriétés mécaniques et thermiques, stabilité à l'eau,...) en vue de permettre l'élaboration des matériaux composites.

Trois voies de préparation des fibres seront étudiées et adaptées à l'échelle pilote pour l'obtention des trois catégories de fibres (micrométrique, millimétrique à centimétrique et centimétrique à décimétrique), en fonction de la ressource en biomasse fibreuse et du type de matériau ciblé pour le secteur de la construction. Une attention particulière a été portée sur l'influence des conditions d'hydratation ménagée lors du raffinage des biomasses. La préparation des différentes catégories de fibres sera réalisée sur les installations pilotes du LCA (Toulouse) et de la halle AGROMAT (Tarbes) en vue de leur production pour l'étude des composites fibreux.

La réalisation d'agrocomposites à base de fibres sélectionnées a été étudiée dans le Chapitre IV. La nature du second constituant choisi (colle ou matrice thermoplastique), les conditions de leur assemblage (mélange, formulation et compoundage) et de leur mise en forme (mise en contact, thermopressage et injection moulage) y seront détaillées. Les constituants liants et les matrices des composites fibreux sont choisis pour un type de matériau en fonction de leurs propriétés, de leur caractère biosourcé, des conditions de leur formage, et de leur disponibilité.

Une colle polypeptidique animale à base de caséine a été utilisée pour l'assemblage de mats en panneaux fibreux isolants de faible densité, qui sont la première catégorie de matériaux composites ciblés pour le projet. La colle d'os a aussi été étudiée pour l'élaboration de panneaux de particules et de fibres, à base de fibres mises en forme par thermopressage. Ils sont la seconde catégorie de matériaux composites fibreux ciblés par le projet. Leur mise en œuvre dans la fabrication de composites a été effectuée jusqu'à l'échelle pilote. Une attention particulière a été apportée à l'influence des opérations de mise en forme et quant aux propriétés finales conférées aux matériaux.

Les composites thermoplastiques, qui ouvrent l'accès à un vaste domaine de pièces moulées (profilés, conteneurs, pièces d'assemblage mécanique ou de décoration, etc...) sont la troisième catégorie de matériaux cibles pour le projet pour l'écoconstruction. L'utilisation de polymères synthétiques permet d'envisager une plus grande durabilité des objets mis en forme. Le compoundage des fibres sélectionnées avec une matrice de polypropylène a donc été étudié, ainsi que leur mise en forme par injection-pressage conduisant à l'obtention de composites thermoplastiques renforcés. L'influence de différents ratios fibres/liants/additifs sur l'écoulement des composites lors de la mise en forme, ainsi que les modifications apportées à leurs résistances mécaniques a été étudiée.

Lors de la culture de Mèlilots, des graines sont récoltées simultanément avec les tiges. Après caractérisation, elles se sont révélées être riches en protéines et avoir un fort potentiel en fraction extractible aqueuse contenant des galactomannanes. Or les extraits et hydrolysats ménagés de protéines et les polysaccharides sont connus comme pouvant servir de base dans des formulations collantes ou dans des matrices d'origine végétale (tournesol, soja, pois, ...). Une étude préliminaire des caractéristiques chimiques et physico-chimiques des graines de Mèlilots a donc été menée dans le Chapitre V, ainsi que des essais de fractionnement ayant pour objectif la création d'un liant biosourcé produit localement.

La notion de fibres étant au cœur de ces travaux, un lexique non-exhaustif des différentes terminologies définies et utilisées dans ce manuscrit est disponible en fin de document.

---

## I. Les fibres d'origine végétale, une issue de la raffinerie des Agroressources

---



Qu'il s'agisse des matériaux pour le bâtiment ou la construction mécanique, les fibres technologiques d'origines végétales (ou agrofibrés) ont retrouvé, ces dernières années, un regain d'intérêt dans les secteurs industriels concernés, en raison à la fois de leur apport en ressources renouvelables pour l'écoconception des matériaux, et d'autre part en raison des progrès réalisés pour leur mise en œuvre dans les structures composites et du gain de propriétés qu'elles apportent aux matériaux obtenus (renfort mécanique, allègement, isolation, stabilité, dégradabilité et recyclage, etc.).

Qu'elles soient natives ou issues d'un processus de fractionnement et de transformation dans la raffinerie, le premier domaine d'application spécifique qui vient à l'esprit pour l'emploi des fibres d'origine végétale est celui des matériaux. En, dehors des textiles et du papier, c'est sans nul doute le vaste domaine des matériaux composites qui a fait l'objet du plus grand nombre d'innovations pour les applications des agrofibrés.

Dès lors, quatre questions peuvent se poser:

- Qu'est-ce qu'un matériau composite comportant des fibres d'origine végétale ?
- D'où proviennent les agrofibrés dans le végétal, en particulier dans une ressource herbacée ?
- Comment obtenir une agrofibre végétale provenant d'une telle ressource ?

C'est à ces questions que nous allons apporter des éléments de réponse dans ce chapitre consacré à l'état bibliographique des connaissances.



## I.1. Les matériaux composites, une cible d'intérêt pour les fibres d'origine végétale

Présents aux côtés de l'Homme bien avant qu'il ne soit Homme, les matériaux composites sont une forme plus ou moins élaborée et raffinée de matériaux utilisés dans la construction d'objets divers et variés. Le bois fut sans doute le premier matériau composite naturel utilisé. Le torchis (mélange de paille et d'argile), pour ses propriétés d'isolation et son faible coût, a été utilisé pour les constructions depuis la haute Antiquité (et l'est encore aujourd'hui). Sous une forme plus élaborée, près de 2 000 ans avant Jésus Christ, les sino-mongols ont élaboré des arcs d'une grande performance pour leur époque, composés d'une âme en bois (dont les morceaux étaient assemblés via des tendons pour lutter contre la tension imposée) et de cornes aplaties sur la face interne de l'arc pour contrer la compression imposée lors de son bandage. Ce dernier exemple illustre parfaitement la définition même d'un matériau composite, à savoir : un assemblage intime d'au moins deux composants (ou phases) non miscibles mais cohésifs. Le matériau hétérogène en composition ainsi constitué possède des propriétés physiques (légèreté, rigidité à un effort, etc.) que les composants seuls ne possédaient pas. Ces matériaux renforcés sont aujourd'hui utilisés dans de nombreuses applications (Figure I-1).

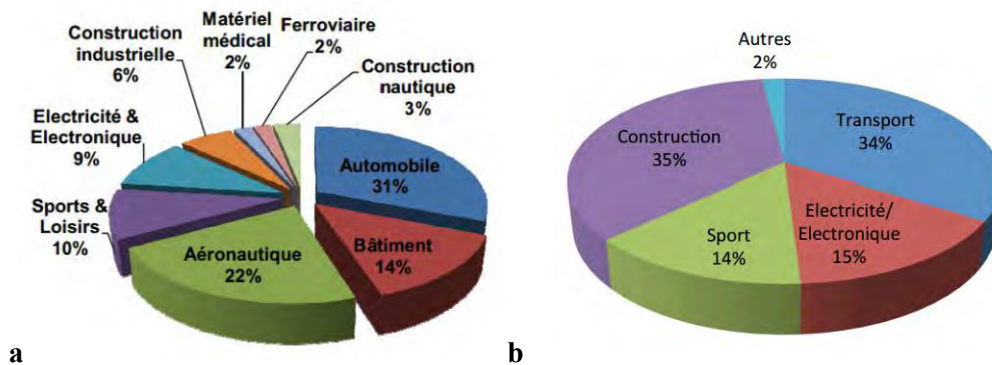


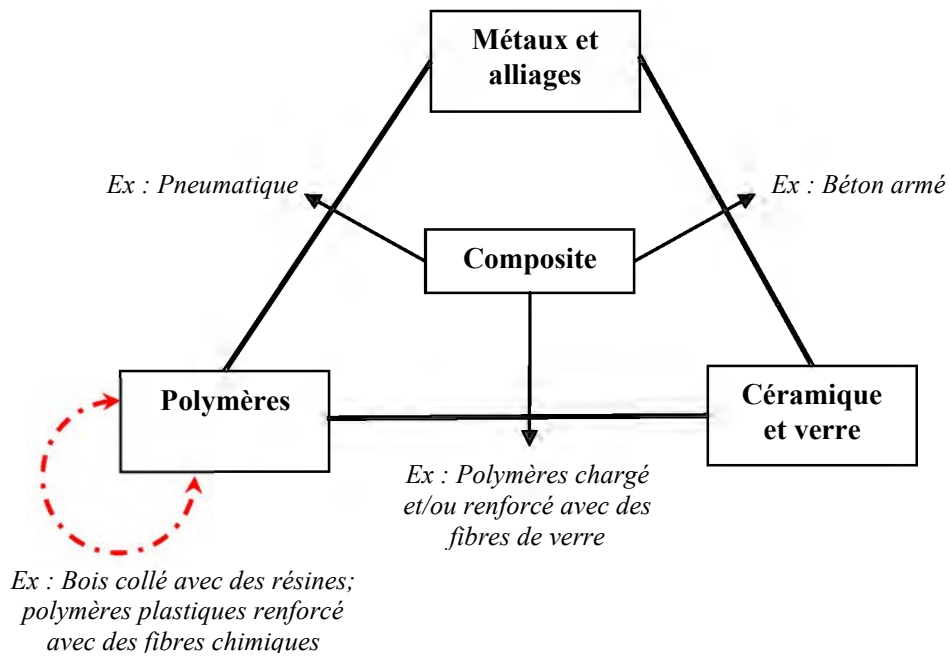
Figure I-1 : Répartition en valeurs de marché des composites (Deguillemont et al. 2009, Anonyme 2014a)

a - Composites en France ; b - Composites renforcés avec de la fibre de verre en Europe en 2012

### I.1.1. Les composites, une vaste classe de matériaux

D'après le Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales (CNRTL), un composite est défini par : "Qui est composé de plusieurs éléments ou matériaux" (CNRTL 2014). Un matériau composite est couramment considéré comme constitué d'une matrice et d'un renfort. Par extension, la notion de composite peut s'appliquer au cas des charges, substances introduites dans la matrice ou le mélange-renfort, entre autre pour diminuer les coûts-matières, modifier la densité ou améliorer certaines propriétés, mais sans apport spécifique de renforcement des propriétés mécaniques. De même, des additifs habituellement destinés à apporter ou améliorer certaines propriétés spécifiques, peuvent être introduits. Ainsi, trois formes de composites sont habituellement distinguées (Gornet 2008, Bahlouli 2014, Binetruy 2014) (Figure I-2) :

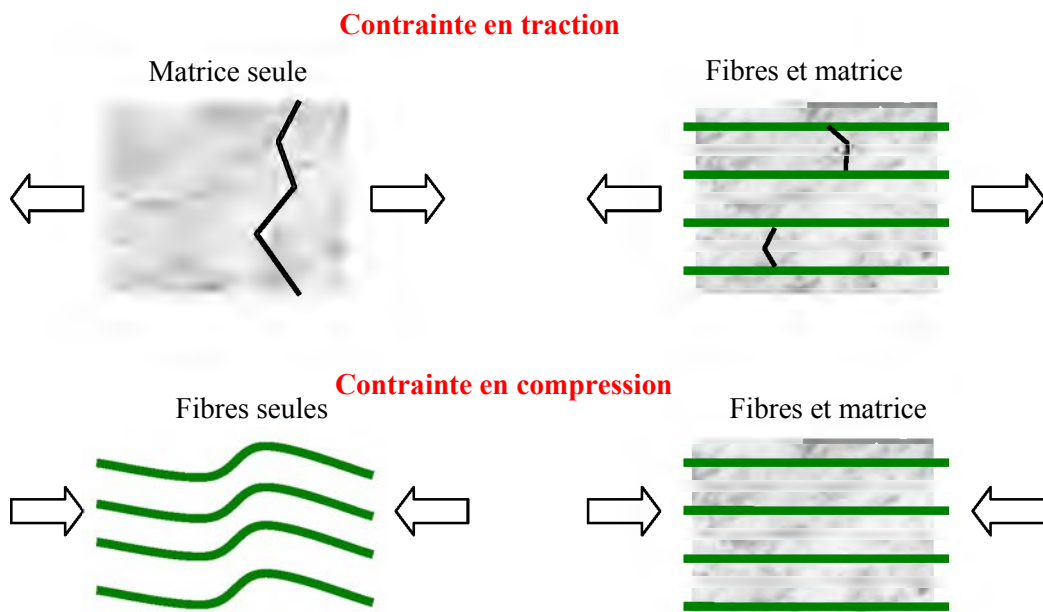
- les composites assemblés, dans lesquels la matrice fait office de liant pour assembler des éléments structuraux fibreux ou particuliers entre eux ;
- les composites chargés, où la seconde fraction a pour rôle principal d'alléger la matrice ou de donner au matériau des propriétés physiques spécifiques non mécaniques (modification de la viscosité, durcissement, résistance au feu ou à l'eau, etc...), même si le comportement mécanique est souvent influencé ;
- les composites renforcés, au sein desquels la fibre joue le rôle d'armature de la matrice.



**Figure I-2 : Classes des matériaux composites**

Dans un composite idéal, la matrice et les renforts sont parfaitement liés de sorte qu'il n'y ait ni glissement ni séparation des différentes phases sous l'effet des contraintes imposées. Matrice et renfort fibreux ont alors des rôles complémentaires (Figure I-3) :

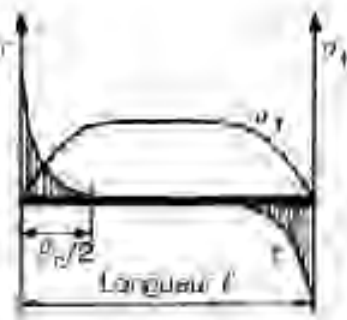
- Dans un matériau massif constitué de la matrice seule, en cas de rupture initiée par une contrainte, l'amorçage débute sur le plus gros défaut puis se propage rapidement sous forme de fissure. Les renforts permettent alors généralement de stopper cette propagation rapide.
- La matrice permet d'assembler de façon cohésive les renforts entre eux et empêche, dans une certaine mesure, leur flambage, c'est à dire la déformation dans une direction perpendiculaire à la force appliquée, sous une contrainte en compression et/ou en cisaillement.



**Figure I-3 : Comportement de la matrice et des fibres de renfort en traction et en compression.**

Dans tous ces types de composites, deux types de renfort sont souvent distingués par leur morphologie : les particules, dont les trois dimensions sont équivalentes et petites, avec un rapport longueur sur largeur/épaisseur faible ; et les fibres de forme allongée, caractérisées par un rapport longueur/largeur/épaisseur élevé, en général supérieur à 10. Par rapport au matériau composite formé, on parle de fibres courtes lorsque la longueur est faible devant les dimensions de la pièce, et de fibres longues lorsqu'elles sont de longueurs comparables à la pièce. En général ces renforts longs ne sont pas des mono-constituants mais sont eux-mêmes des assemblages d'unités liées entre elles de façon chimique (interactions entre chaînes polymères par exemple) et/ou mécanique (tissage d'un fil). Tant que la part de fibres n'est pas trop élevée par rapport à celle de la matrice, les composites à fibres courtes ou à particules peuvent en première approche être considérés comme de simples « matrices chargées » aux propriétés améliorées, mises en forme selon les mêmes procédés que les matrices seules. Mais l'étude du comportement mécanique des composites renforcés a fait apparaître la notion de longueur critique des fibres (Favre 1992).

En effet, lors de sollicitations mécaniques, les contraintes sont réparties sur la matrice et sur les fibres de renfort via l'interface fibre/matrice. Lorsque les fibres de renfort est de bonne qualité, si la contrainte devient trop importante, il y a généralement rupture de la fibre et non de l'interface. Plus la longueur de fibres est importante, plus ce phénomène de chargement puis rupture des fibres pourra avoir lieu, les deux parties d'une fibre rompue pouvant être sollicitées de nouveau. Cependant, il existe une longueur limite à ce phénomène. Le transfert de charge de la matrice vers la fibre s'effectuant principalement aux extrémités des fibres, les forces de cisaillements diminuent le long de la fibre et s'annulent au bout d'une longueur appelée demi-longueur critique (Favre 1992) (Figure I-4).



**Figure I-4 : Profil de cisaillement exercé sur une fibre de longueur l (Favre 1992)**

$\sigma_f$  : contrainte de traction subie par la fibre  
 $\tau$  : contrainte de cisaillement subie par la fibre

Si la longueur des fibres est supérieure à cette longueur critique, elles jouent pleinement leur rôle de renfort. Et lors de la fragmentation de la fibre de renfort, tant que les nouveaux fragments de fibres générés ont une longueur supérieure à la longueur critique, elles sont toujours considérées comme des fibres de renfort. Si la longueur de la fibre est inférieure à la longueur critique, alors les contraintes de cisaillement ne peuvent plus s'annuler et il y aura rupture du système fibre/matrice au niveau de l'interface. Une fibre longue a une résistance ultime en traction plus faible que celle d'une fibre courte de même nature puisque statistiquement, la fibre longue compte plus de défauts pouvant initier une rupture. Cependant, un composite qui contient des fibres longues a une résistance ultime en traction plus élevée que celui qui contient des fibres plus courtes car la longueur supérieure permet un transfert de charge plus élevé à l'interface fibre/matrice avant rupture.

Pour une fibre de longueur L et de diamètre D, Kelly et Tyson proposent l'équation suivante pour calculer la contrainte critique de cisaillement de l'interface (Kelly et Tyson 1965) (Figure I-5):

$$\sigma_c \text{ interface} = \frac{\sigma_f(L_c)}{2 L_c / D}$$

**Figure I-5 : Equation de détermination de la contrainte critique de cisaillement de l'interface**

$\sigma_c \text{ interface}$  proposé par Kelly et Tyson  
 (Kelly et Tyson 1965)

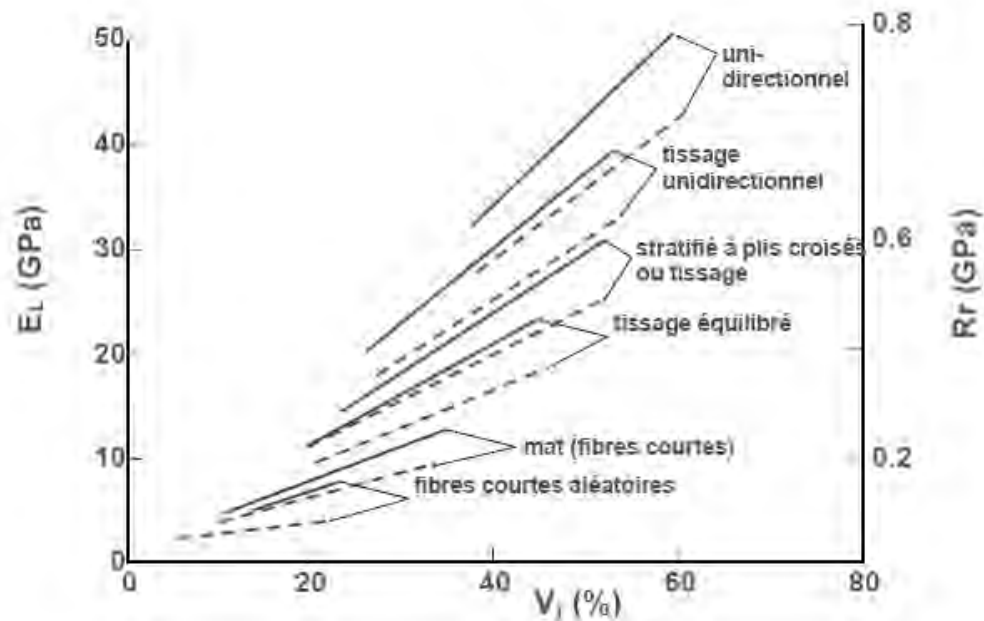
Avec  $\sigma_c(L_c)$  la contrainte à rupture d'une fibre de diamètre D à sa longueur critique  $L_c$ .



Ainsi, il apparaît plusieurs possibilités pour renforcer efficacement un composite:

- En choisissant une fibre présentant une contrainte à la rupture à sa longueur critique  $\sigma_c(L_c)$  élevée ;
- En sélectionnant des fibres de longueur supérieure à leur longueur critique  $L_c$  et de diamètre  $D$  minimum, de sorte que le facteur de forme critique  $L_c/D$  soit le plus faible possible, et ainsi la contrainte critique de cisaillement de l'interface  $\sigma_c$  la plus élevée.
- En augmentant la contrainte critique de cisaillement de l'interface par des traitements de surface (ou ensimage) des fibres destinés à empêcher la rupture matrice/fibres, et se traduisant par une diminution de la longueur critique théorique de la fibre.

L'organisation des fibres dans la matrice, ainsi que leur proportion, font aussi apparaître toute une gamme de composites couvrant un large domaine de résistance mécanique des structures élaborées, comme l'illustre le cas bien connu des composites fibres de verre-résine polyester (François 2014) (Figure I-6)



**Figure I-6: Module d'élasticité et résistance à la rupture d'un composite fibre de verre-polyester en fonction de la structure utilisée.**  
(François 2014)

Toutefois, il ne faut pas oublier que lorsque l'on change la direction des sollicitations sur ces mêmes matériaux composites, les propriétés mécaniques peuvent évoluer de façon inverse. Dans le cas d'un matériau unidirectionnel, cinq types de contraintes différentes doivent être envisagées pour qualifier sa résistance mécanique : les tractions et compressions dans le sens des fibres et dans le sens transverse des fibres, ainsi que les cisaillements dans le plan. Dans le cas de matériaux non-unidirectionnels, le sens de la fibre et le sens transverse seront mélangés et influencés par l'angle des fibres les unes par rapport aux autres. Ainsi les composites à fibres courtes, en vrac ou aléatoires, présentent plusieurs intérêts : la mise en œuvre du mélange de fibres avec la matrice est plus facile et leur organisation aléatoire permet d'atteindre l'isotropie du matériau ; la résistance au choc est améliorée et le matériau est moins sensible au flambage. Cependant, les caractéristiques mécaniques du composite sont plus faibles que celles des composites à fibres longues, d'autant que ces dernières seront organisées dans la matrice. Cette organisation des fibres dans le matériau, qui peut être très élaborée (Figure I-7) permet de distinguer trois type de structures composites renforcés (Gornet 2008, Gendre 2011, Bahlouli 2014, Binetruy 2014) :

➤ les composites stratifiés, qui sont des matériaux où les fibres de renfort sont agencées en couches fines (aussi nommées plis) empilées les unes sur les autres et liées entre elles par l'intermédiaire de la matrice. Au sein d'un pli, les renforts peuvent avoir n'importe quel type de disposition, pourvu qu'elle

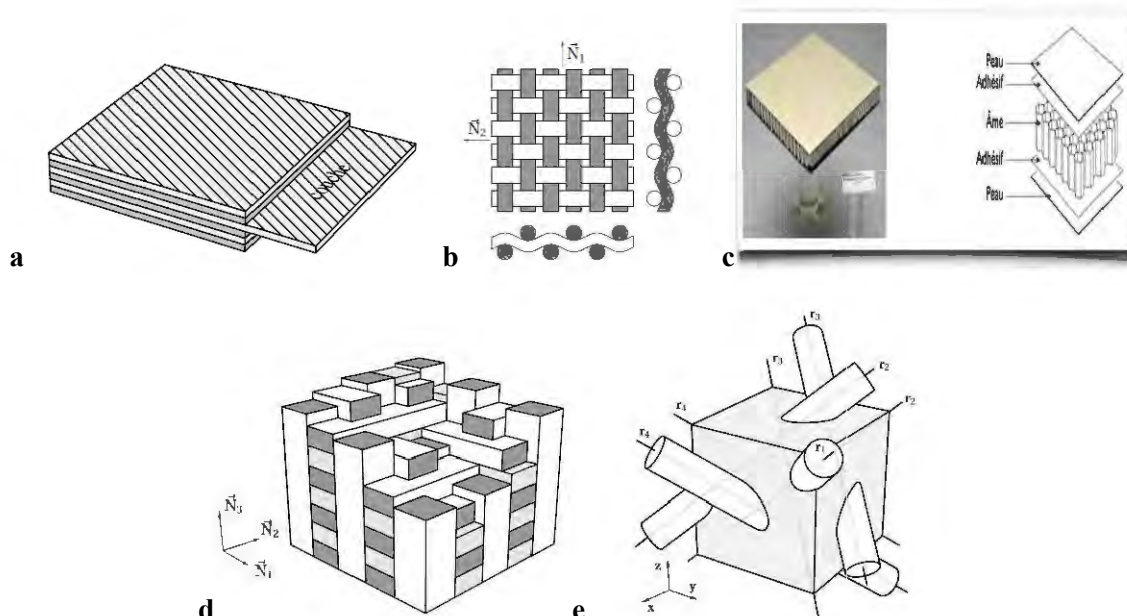
soit plane. En général, on oriente les plis dans des directions différentes, et la direction des empilements successifs qualifie le type de stratifié :

- Unidirectionnel si toutes les strates sont orientées dans la même direction, ce qui les rend très résistantes selon un axe, mais relativement faibles selon les deux autres ;
- Equilibré si le stratifié comporte autant de strates orientées suivant une direction que de strates orientées suivant la direction opposée ;
- Symétrique lorsque les strates sont, dans tout le matériau, disposées symétriquement par rapport à un plan moyen
- Orthogonal, si le stratifié comporte autant de strates disposées dans des directions perpendiculaires

Les pièces composites sont généralement minces et une orientation des plis considérée comme optimale est une rotation de l'axe de fibres de  $45^\circ$  entre chaque pli. Elles résistent efficacement aux sollicitations dans leur plan mais résistent mal aux sollicitations hors plan comme la flexion et la torsion. Leur principale faiblesse est la rupture de cohésion entre les différents plis (ou délaminage).

➤ Les composites tissés sont des composites où plusieurs unités de fibres sont tressées ou alignées en torons pour former le renfort. Ces torons sont ensuite tissés selon des motifs plus ou moins sophistiqués, en deux ou trois dimensions, et une fois la mise en forme terminée, la matrice est présente à deux niveaux: entre les fibres des torons et entre les torons au sein du tissu. Les structures en deux dimensions se comportent comme des composites stratifiés, avec de plus grandes performances dans le plan, mais avec les mêmes faiblesses. Les structures en trois dimensions, en présentant un réseau non coplanaire, ne présentent plus de risque de délaminage. C'est le cas des composites dits 3D ou 4D qui présentent des dispositions optimisées mais ils sont plus complexes à produire et à mettre en œuvre et leurs coûts de conception et de transformation sont élevés

➤ Les structures en sandwich sont composées d'une âme de type nid d'abeilles, âme ondulée ou mousse, et de deux peaux généralement constituées de structures stratifiées. Ces structures ont une grande rigidité en flexion et torsion, l'âme résistant principalement aux contraintes de cisaillement et de compression hors plan, et les peaux supportant les efforts dans leur plan.



**Figure I-7: Structures composites stratifiées**  
(Gornet 2008, Gendre 2011)

*a - Composite stratifié*

*b - Composite tissé à deux directions de renfort (D Sic-Sic)*

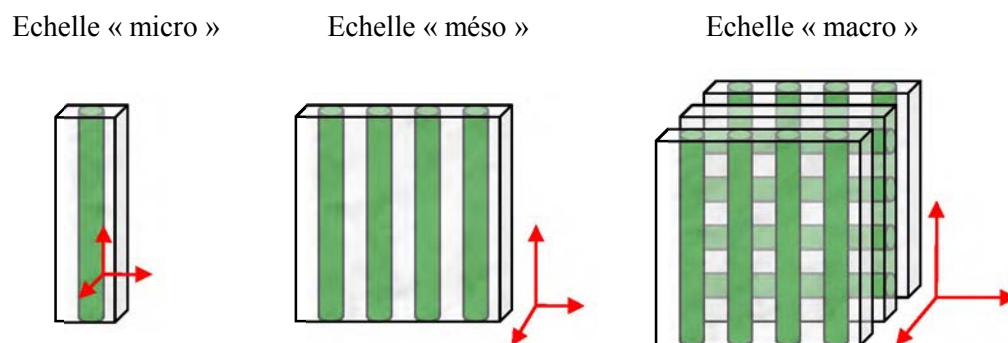
*c - Composite sandwich dit à âme nid d'abeilles*

*d - Composite tissé à géométrie tri-orthogonale (Aerolor 32)*

*e - Composite tissé suivant quatre directions de l'espace — renfort carbone/matrice carbone (Sepcarb(r) 4D C/C)*

En conclusion, les matériaux composites à fibres regroupent une grande variété de structures, organisés à plusieurs niveaux, essentiellement pour renforcer les propriétés mécaniques. Pour les décrire, il est nécessaire de préciser à quelle échelle on se place (Figure I-8) :

- A l'échelle « macro », qui est celle de la pièce et est de l'ordre du centimètre ou plus, où la pièce entière est considérée comme un milieu homogène ;
- A l'échelle « méso », qui est celle des constituants intermédiaires, où le matériau composite est subdivisé en un ensemble unitaire homogène sans distinction entre les renforts et la matrice, comme par exemple le pli d'un matériau stratifié. La taille caractéristique est l'épaisseur de l'unité de subdivision et est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres ;
- A l'échelle « micro », échelle des constituants élémentaires, où l'on modélise le renfort, la matrice et les interactions entre eux. La taille caractéristique est celle du renfort, en particulier le diamètre d'une fibre.



**Figure I-8: Echelle de considération d'un composite stratifié**

Globalement, le matériau composite sera dit homogène s'il possède les mêmes propriétés mécaniques en tout point du matériau et hétérogène s'il possède des propriétés différentes en deux points distincts. De même il sera dit isotrope si ses propriétés mécaniques sont les mêmes dans toutes les directions, comme par exemple pour les mats de fibres ou le tissage dit 4D équilibré ; et anisotrope dans le cas contraire. L'isotropie sera transverse si ses propriétés mécaniques sont les mêmes selon un axe de symétrie, comme dans les composites constitués d'un empilement de stratifiés ou tissés 2D orientés les uns par rapport aux autres de façon hélicoïdale ; et orthotrope si ses propriétés sont les mêmes par rapport à deux plans orthogonaux, comme les composites tissés 2D ou stratifiés orientés à 90°. Bien que l'organisation contrôlée des fibres dans la matrice permette de simplifier la modélisation du comportement mécanique du composite à différentes échelles, la description fine de ce comportement dans le cas des fibres d'origine végétale s'avère plus complexe à l'échelle micro, du fait du caractère hétérogène de ce type de renfort tant par sa composition chimique que par son état de surface ; ainsi que du fait qu'elles soient elles mêmes un assemblage de biopolymères, et donc de nature composite (§ I.2.1).

Malgré cette difficulté de modélisation, les fibres d'origine végétale ont trouvé ces dernières années un fort attrait dans le domaine de l'élaboration des composites du fait de la disponibilité de certaines d'entre elles, déjà exploitées dans le domaine textile, et de l'émergence de nouveaux critères environnementaux pour les matières premières de nos produits d'usage, notamment leur recyclabilité.

### **I.1.2. Les agrocomposites, un nouveau contexte technico-économique pour les fibres d'origine végétale**

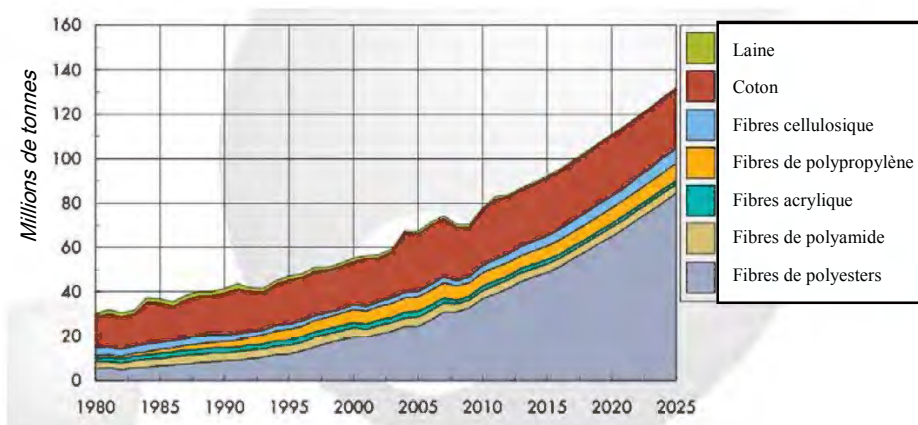
Les agrocomposites sont une classe émergente de plus en plus diversifiée de matériaux. Elle regroupe les matériaux combinant une matrice bio-sourcée ou pétro-sourcée avec des fibres d'origine naturelle.

Les termes « fibre industrielle » ou « fibre technologique » sont des qualificatifs que l'on peut employer pour regrouper toutes les utilisations industrielles et le marché des fibres dans le domaine des matériaux. Il recouvre en particulier les applications sous formes filées, assemblées, nouées,

tricotées et tissées (fils, ficelles et cordage, filets et tissus...), sous forme intissées (mats aiguilletés, nappes, feutres, laines, etc...), mais aussi celles des renforts et des charges pour les composites. Comme pour de nombreux autres semi-produits intermédiaires ou utilisés pour l'industrie manufacturière, les fibres industrielles peuvent être classées en deux grandes catégories selon leur origine (Figure I-11) :

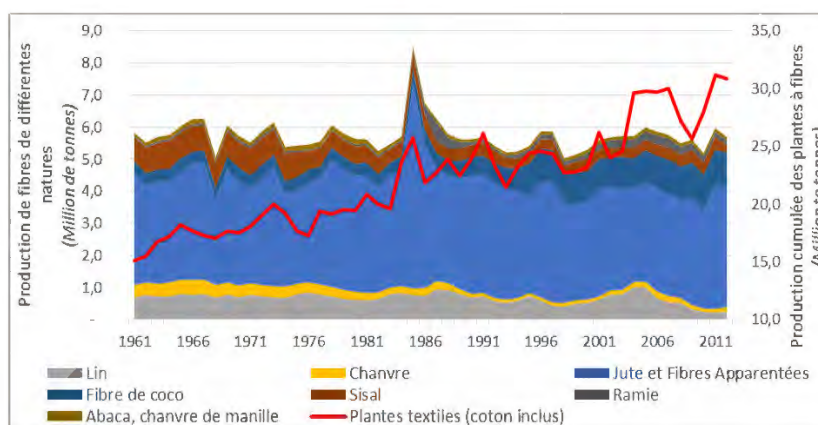
- Les fibres naturelles sont issues d'un processus d'extraction directe de la biomasse végétale et sont plus ou moins raffinées (exemple du coton, de la jute, du lin, etc...), ou produites par des animaux (exemple de la laine, de la soie, etc...) ou encore extraites d'un minéral (exemple de l'amiante).
- Les fibres chimiques sont issues d'un processus de transformation chimique ou physico-chimique. Elles sont dites synthétiques lorsqu'elles sont obtenues par polymérisation d'un monomère organique ou inorganique et formage du polymère (filage par extrusion) et artificielles lorsqu'elles sont obtenues par régénération de la fibre à partir d'un biopolymère extrait d'une matière végétale ou animale.

Bien que n'intégrant pas les fibres de bois, les données de production mondiale (FAOStat 2014) montrent que la part de fibres industrielles naturelles (28.10<sup>6</sup> t/an de coton, laine et autres fibres d'origine végétale hors bois produites en moyenne sur 36.10<sup>6</sup> ha entre 2002 et 2012) reste comparable à celle des fibres industrielles chimiques (estimée à 55.8 10<sup>6</sup> t en 2013) (Qin 2014), dominées par les polyesters (Figure I-9).



**Figure I-9: Production mondiale de fibres industrielles (Qin 2014)**

Néanmoins, il faut souligner que même si la production de fibres industrielles naturelles hors bois croît de façon régulière depuis un demi-siècle, cette augmentation est principalement due à l'augmentation des surfaces dédiées au coton, la production des autres fibres industrielles d'origines végétales, majoritairement dominée par le jute, semble rester relativement constante (Figure I-10)



**Figure I-10: Production mondiale de fibres industrielles d'origine végétale (FAOStat 2014, Qin 2014)**

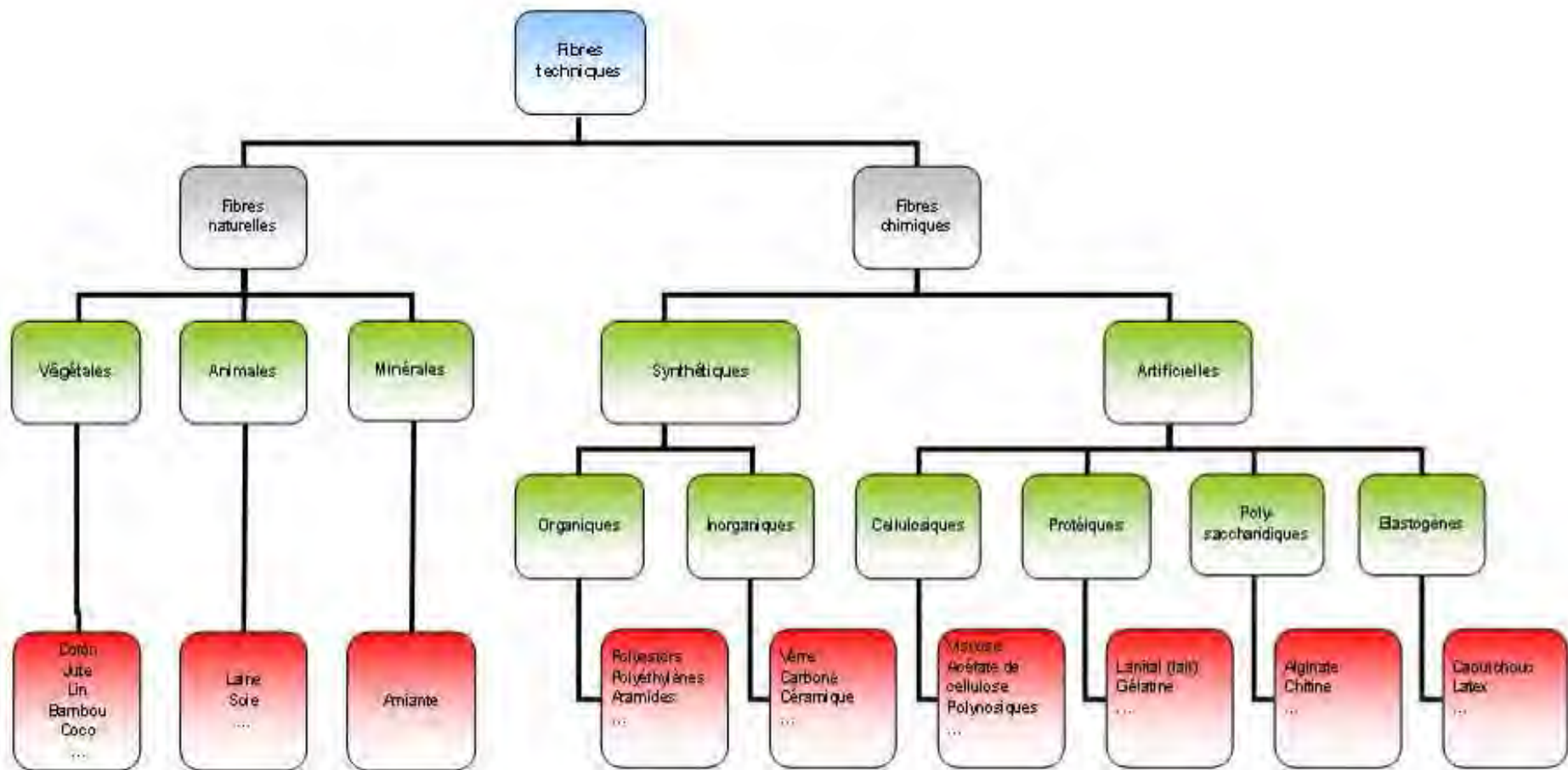
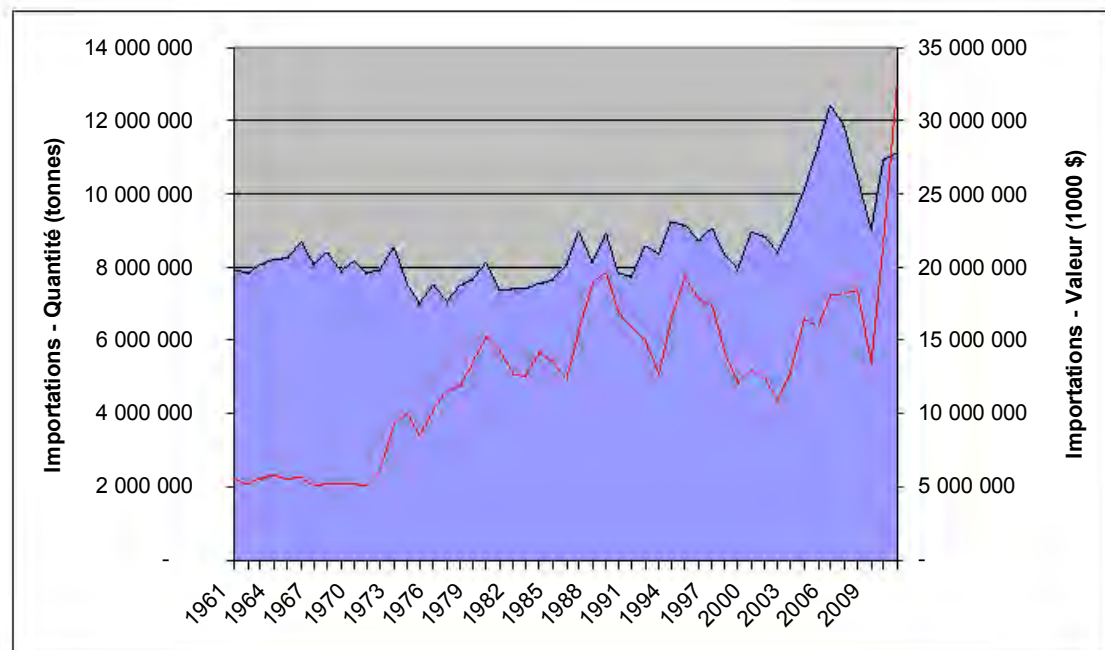


Figure I-11: Principales classes de fibres industrielles



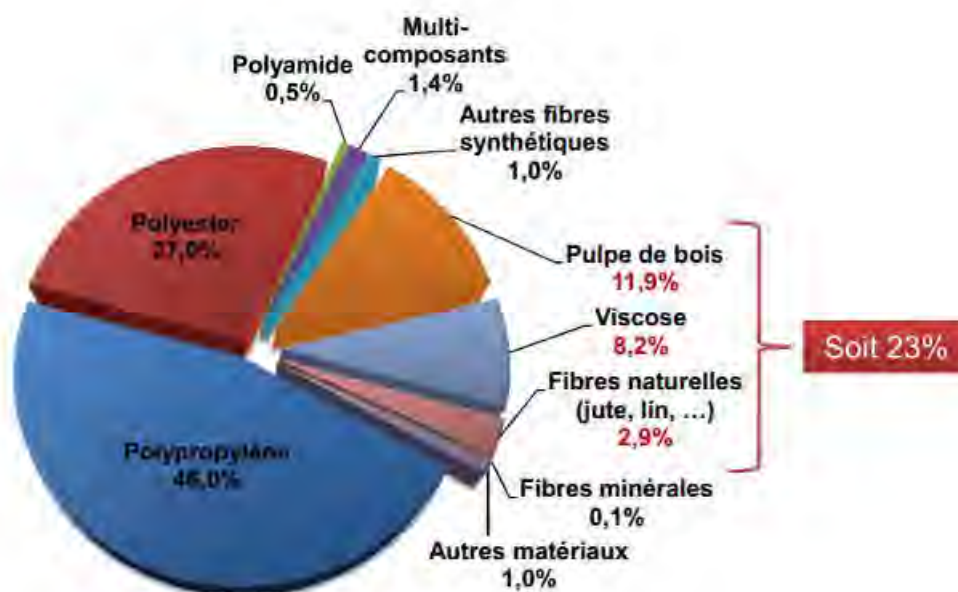
Les données de consommation mondiale de fibres industrielles, essentiellement pour les applications textiles, confirment cette réapparition et l'évolution des importations mondiales des fibres textiles naturelles révèle la croissance de la demande ces dernières années (Figure I-12)



En bleu : quantité importée (en tonnes), En rouge : valeur des importations (en milliers de dollars américain)

**Figure I-12: Importation mondiale de fibres textiles naturelles sur les cinquante dernières années**  
(FAOstat, 2014)

Dans le domaine de la production de non-tissés, les fibres industrielles synthétiques restent dominantes mais les fibres industrielles de bois ainsi que les fibres cellulosiques régénérées (viscose) et les fibres d'origine végétale représentent près d'un quart de la consommation de fibres toutes natures confondues en Europe (Deguillemont et al. 2009) (Figure I-13).



**Figure I-13: Consommation de fibres industrielles pour la production de non-tissés en Europe**  
(Deguillemont et al. 2009)

Mais c'est sans doute dans le domaine des composites à fibres, dans lequel les fibres de verre restent les plus utilisées comme renfort, que les fibres industrielles naturelles végétales ont fait leur plus grande percée depuis une dizaine d'années (Ernst et Young 2005, Bewa 2007) dans des domaines d'application à fort enjeu (Tableau I-1).

Domaine d'application	Part de marché	Exemples d'applications
Bâtiment	30% (8,4.10 <sup>6</sup> t)	Bétons allégés et mortiers (éléments de remplissage) Isolants Panneaux structuraux et d'habillage Profilés et decking Géotextiles
Industrie automobile	25% (7,0.10 <sup>6</sup> t)	Garnitures, coussins de sièges Panneaux d'habillage Pièces techniques Composite grande diffusion Composites haute performance
Équipements industriels	10% (2,8.10 <sup>6</sup> t)	Composite grande diffusion Filtres Palettes
Electronique	9% (2,5.10 <sup>6</sup> t)	
Sport	8% (2,2.10 <sup>6</sup> t)	Composite grande diffusion Composites haute performance
Construction navale et industrie de l'acier	6% (1,7.10 <sup>6</sup> t)	Panneaux d'habillage Pièces techniques Composites renforcés à performance
Génie électrique	6% (1,7.10 <sup>6</sup> t)	
Industries de l'aviation et de l'espace	3% (0,8.10 <sup>6</sup> t)	Panneaux d'habillage Pièces techniques Composite grande diffusion Composites haute performance
Médecine	1% (0,3.10 <sup>6</sup> t)	Non-tissés
Chemins de fer	1% (0,3.10 <sup>6</sup> t)	
Eoliennes	1% (0,3.10 <sup>6</sup> t)	

*Entre parenthèses : tonnage estimée*

**Tableau I-1 : Domaines d'applications et parts de marché des composites à fibres industrielles naturelles**  
(Zimniewska et al., 2011)

Ce développement des utilisations de certaines fibres d'origine végétale dans le domaine des composites s'est appuyé sur plusieurs points :

➤ Sur le plan technique, les propriétés mécaniques moyennes de nombre d'entre elles (Tableau I-2) leur permettent d'accéder théoriquement au rôle de renfort de composites. De plus, la résistance en traction de certaines, comme les fibres industrielles de lin ou de ramie, est comparable à celle de la fibre de verre. Le critère de résistance mécanique doit évidemment être pondéré par de nombreuses autres caractéristiques des fibres industrielles végétales, comme les facteurs de formes accessibles, leur aptitude à l'organisation (filage, tissage,...), leur état de surface et la compatibilité interfaciale avec les matrices. Rappelons aussi que les caractéristiques des fibres industrielles végétales sont aussi très sensibles à leur humidité (Baley 2004).

		Module d'Young en traction (GPa)	Allongement à rupture en traction (%)	Contrainte à rupture en traction (Mpa)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Fibres synthétiques	Verre E	72 - 73	3 - 4,8	3 200 - 3 400	2,54
	Fibre de Carbone <i>Toray T300</i>	230	1,5	3 530	1,7 - 1,9
	Fibre de Carbone <i>Thorneel P-120 S</i>	825	0,3	2 350	1,87 - 2
	Aramide Kevlar 49	124	2,9	3 620	1,44
Fibres d'origine végétale	Lin	27 - 91	1,6 - 5,9	531 - 3 282	1,53 - 1,54
	Ramie	27 - 128	1,2 - 3,8	400 - 1000	1,56
	Chanvre	35	1,6	389	1,07
	Jute	26,5	1,5 - 1,8	393 - 773	1,44
	Sisal	9 - 21	3 - 7	350 - 700	1,45
	Coir de Noix de coco	4 - 6	15 - 40	131 - 175	1,15
	Coton	5,5 - 12,6	7 - 8	287 - 597	1,5 - 1,6
Fibres d'origine animale	Ver à soie <i>Attacus atlas</i>	5	18	200	
	Ver à soie <i>Bombyx mori</i>	16	15	650	
	Araignée <i>Argiope trifasciata</i>	7	30	600	

**Tableau I-2 : Propriétés mécaniques moyennes en traction de fibres de différentes origines (Baley 2004)**

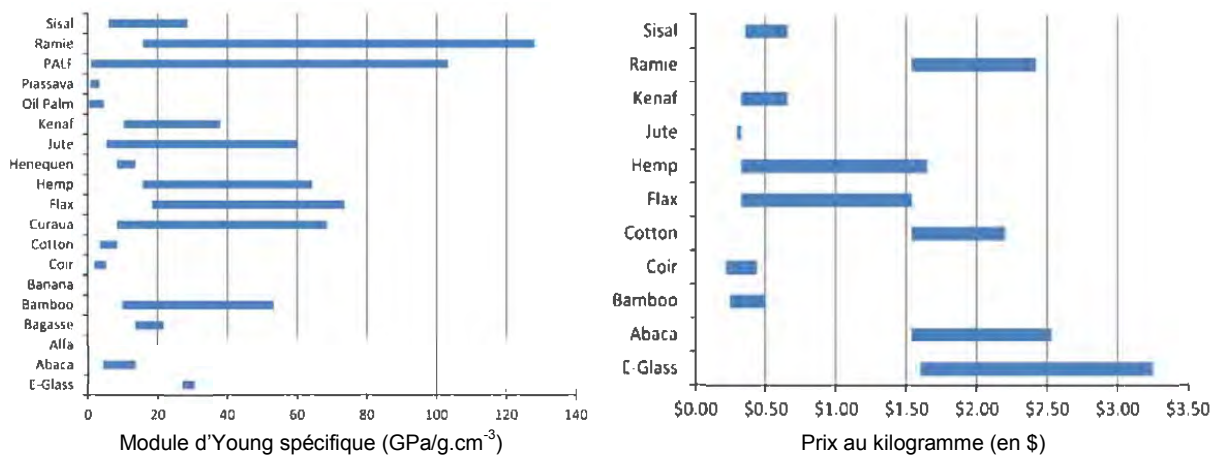
Les fibres traditionnelles issues du végétal sont aussi connues comme apportant à certains composites une meilleure résistance à la flexion que les fibres de verres (Baley 2004). De plus, avec l'incessante évolution des réglementations thermiques aux exigences de plus en plus croissantes en termes de performance d'isolation, de recours aux énergies renouvelables et d'amélioration du cadre santé-environnement, les fibres d'origine végétale ont connu un grand développement dans le secteur des isolants, sous des formes plus ou moins élaborées (Anonyme 2012) (Tableau I-3). Les divers avantages des fibres d'origine végétale varient en fonction de leur morphologie et elles peuvent être mises en œuvre dans des matériaux souvent composites très divers allant de la laine isolante à la charge améliorant la capacité thermique de matrices minérales structurales. Ces matériaux composites ou tissés présentent des capacités d'isolation thermique et acoustique améliorées, et voire même un comportement de résistance au feu sans additif conforme à leurs applications, mais surtout un cycle de vie nettement moins énergivore. Biodégradables, ces fibres nécessitent tout de même des conditions de mises en œuvre adaptées mais elles présentent une bonne perméabilité à l'eau, ce qui permet d'éviter les problèmes dus à la condensation (moisissure et dégradation).



	<b>Conductivité thermique <math>\lambda</math></b> (W/m.°C)	<b>Estimation du prix pour un pouvoir isolant équivalent à 10 cm de laine de verre</b>	<b>Applications cibles</b>	<b>Inconvénients principaux</b>	<b>Avantages principaux</b>
<b>Ouate de cellulose</b>	0,035 à 0,052 selon la présentation.	5 à 10 €/m2	Comble (en vrac)	-	Difficilement inflammable, très grande disponibilité et recyclable, résistance thermique, longévité, prix, facilité de mise en œuvre
		20 à 25 €/m2	Panneaux	-	
<b>Laine de chanvre</b>	0,038 à 0,060 selon la présentation.	7,5 à 15 €/m2	Rouleaux et panneaux semi-rigides	-	Résistance à l'humidité, légèreté, très bonne capacité d'isolation
<b>Chênevotte</b>			Combles, mélange dans un béton de chaux	-	Excellente protection contre le feu, légèreté
<b>Roseaux (canne entière)</b>	0,056.	35 à 40 €/m2	Panneaux rigides	Faible disponibilité	Difficilement inflammable, renouvelable, et composable
<b>Fibres de bois</b>	0,04 à 0,07 selon la densité.	5 à 25 €/m2 selon la forme	Panneaux semi-rigides	-	Résistance à l'humidité
	0,09 à 0,10 selon la densité		Panneaux rigides (béton)	-	Ininflammable
	0,035 à 0,12	20 à 25 €/m2	Combles, mélange dans un béton de chaux	-	-
<b>Liège</b>	0,032 à 0,045 selon la densité.	20 à 25 €/m2	Panneaux rigides et semi-rigide	Produit actuellement en faible quantité	Disponibilité, recyclable, résistant à la compression, imputrescible, difficilement inflammable
<b>Fibre de coco</b>	0,047 à 0,050	25 à 30 €/m2	Plaques et laine	Energie grise très élevée (coût de transport)	Très grande disponibilité et recyclable, difficilement inflammable
<b>Lin</b>	0,09 à 0,037 selon la densité	10 à 15 €/m2	Rouleaux, panneaux semi-rigides	-	Résistance à l'humidité, légèreté, très bonne capacité d'isolation
				-	
<b>Laine de coton</b>	0,040.	15 à 20 €/m2	Combles (en vrac), en rouleaux, feutre, plaques.	Concurrence avec les secteurs traditionnels	-
<b>Paille</b>	0,052 à 0,08	1 à 2,5 € la botte	Combles, blocs	-	Difficilement inflammable à une densité supérieure à 100 kg/m3
<b>Laine de mouton</b>	0,035 à 0,045 selon la densité	10 à 15 €/m2	Rouleaux, panneaux semi-rigides	Concurrence avec le secteur traditionnel	Résistance à l'humidité, légèreté très bonne capacité d'isolation
<b>Plume de canard</b>	0,033 à 0,035	20 à 25 €/m2	-	-	-

**Tableau I-3 : Isolant issu de fibres naturelles**  
(Anonyme 2012, Acqualys 2014, RFCP 2014)

➤ D'un point de vue économique, la densité des fibres d'origine végétale, entre deux et trois fois plus faible que celle des fibres de verres (Tableau I-2), leur permet de revendiquer des modules d'Young spécifiques élevés pour certaines d'entre elles (Figure I-14). A volume de fibres incorporées équivalent, la masse de fibres dans un composite peut donc être théoriquement diminuée par rapport à celle des fibres de verre. Le composite est alors allégé d'autant, ce qui s'avère très intéressant dans de nombreuses applications.

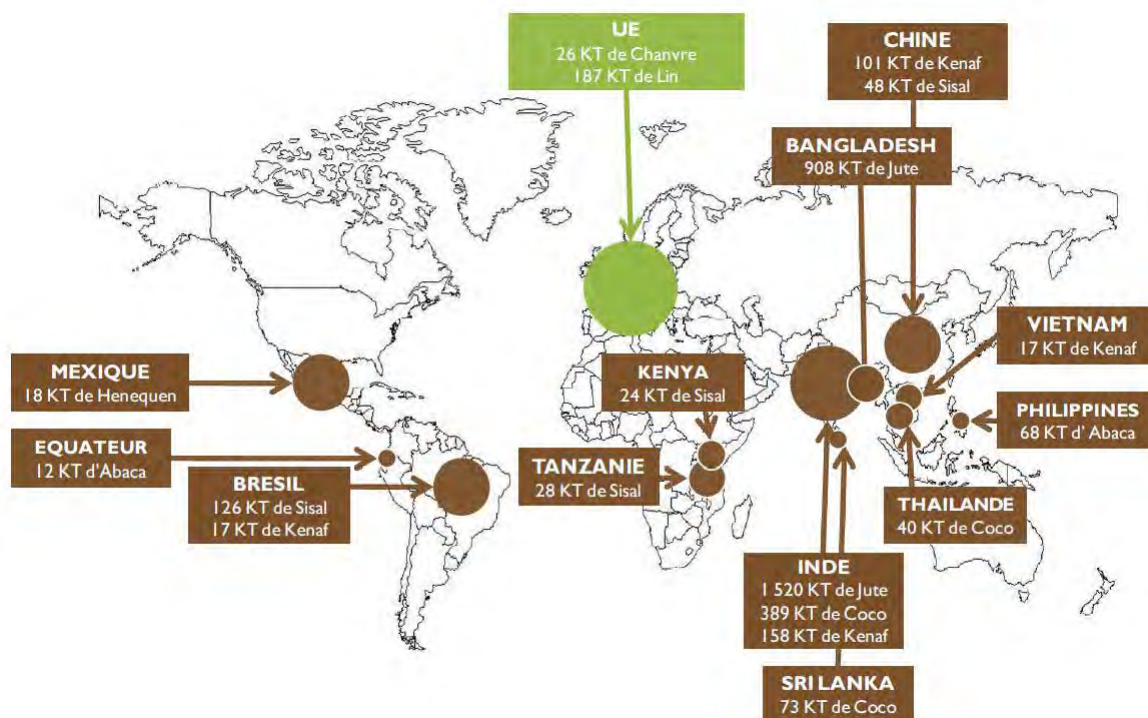


**Figure I-14 : Comportement mécanique et valeur économique de diverses fibres d'origine végétale comparées à la fibre de verre (E-Glass)**  
(Dittenber et GangaRao, 2012)

De même à l'exception des fibres techniques de ramie, de coton et d'abaca (Chanvre de Manille), leurs prix sont nettement plus faibles, en particulier celui des fibres de jute.

➤ A ces arguments technico-économiques viennent s'ajouter ceux des impacts environnementaux. En fin de vie des composites, la biodégradabilité des fibres d'origine végétale constitue un atout, d'autant plus qu'elles seront associées à une matrice elle-même biodégradable, autorisant un recyclage par compostage. Dans le cas d'un recyclage par combustion, elles ne génèrent que peu de cendres et leur contribution au CO<sub>2</sub> émis est considérée à l'équilibre avec celui consommé par la plante pendant sa croissance. Et bien que la production de CO<sub>2</sub> liée à la mise en culture, la récolte, la transformation de la plante en fibre et son transport doivent être pris en compte, le bilan en énergie grise reste favorable par comparaison aux fibres synthétiques (Patel et Narayan 2005, Anonyme 2012).

Cependant, la disponibilité des fibres d'origine végétale avec des propriétés maîtrisées est aussi un facteur limitant pour leurs applications. En effet, la production mondiale de fibres d'origine végétale est dominée par le jute, qui représente plus de la moitié du gisement mondial, hors coton et bois, essentiellement cultivées en Inde et au Bangladesh où la production de fibres naturelles est un héritage culturel (Figure I-15)



**Figure I-15 : Répartition de la production mondiale de fibres d'origine végétale, hors coton et bois (2001-2008)**  
(Meirhaeghe 2011)

En dehors du lin et du Chanvre, les productions des autres fibres d'origine végétale se répartissent en Asie du Sud-Est, en Amérique et en Afrique de l'Est dans les zones tropicales et équatoriales où la culture des plantes est adaptée (Baley 2004, Meirhaeghe, 2011). En Europe, ce sont essentiellement le lin et le chanvre, dans une moindre proportion, qui sont cultivés. Avec 526 200 tonnes de plantes à fibres produites en 2013 (y compris la production de semences) (Agreste 2014), la France occupe la première place des pays producteurs, avec plus de 80% de la production européenne, et l'un des premiers rangs mondiaux de production de lin (FAOStat 2014). Bien qu'ayant largement diminuée au cours du vingtième siècle de 200000 à près de 40000 ha cultivés sur l'ensemble du territoire métropolitain (du fait de la chute de la demande pour l'industrie textile, la concurrence du coton et des fibres synthétiques ainsi que la diminution de la surface dédiée) la culture du lin et du chanvre en France a ré-augmenté au cours de la dernière décennie pour atteindre 68450ha de lin-fibre, essentiellement en Normandie et les régions voisines, et 9960ha de chanvre, dans l'est et le sud de la France en moyenne sur les dix dernières années (Agreste 2014). Avec des rendements moyens de 7t/ha, ces surfaces produisent environ 550000t de plantes à fibres, dont 30 à 35% peuvent être extraites comme fibres pour le textile, les intissés et les composites renforcés. Cette production de fibres industrielles (entre 16500 et 19000t/an) est inférieure aux projections de la demande pour la fabrication des matériaux composites (laines isolantes, composites thermoplastiques et thermodurcis renforcés,...) (estimée à 159000t pour 2015 e 317 000t en 2030) (Meirhaeghe, 2011), sans tenir compte des usages papetiers et textiles de ces fibres.

La recherche de nouvelles sources de fibres, non exploitées dans le domaine des matériaux composites, pourrait dès lors apporter une solution complémentaire à l'augmentation des surfaces cultivées en lin et en chanvre, qui se heurte aujourd'hui à la concurrence du développement des surfaces cultivables pour d'autres filières alimentaires et énergétiques. Cette recherche de nouvelles sources pose deux questions fondamentales :

- Qu'est-ce qu'une fibre végétale et comment la définir par rapport à son usage dans les composites ?
- Où trouve-t-on ces fibres dans le végétal, et quelles sont leurs caractéristiques et leurs fonctions?

Dans cette étude, nous nous limiterons à l'étude des biomasses herbacées, c'est-à-dire les plantes phanérogames terrestres dont les organes aériens ne présentent pas ou peu de capacité à exprimer une croissance secondaire d'un point de vue anatomique, annuelles, bisannuelles ou vivaces, à tige molle et généralement verte, et dont les parties aériennes meurent chaque année (CNRTL 2014).

## **I.2. Les agrofibrilles d'origine herbacée, une fibre et un matériau composite définis en fonction des échelles**

L'utilisation du végétal en tant que matériau remonte au paléolithique, souvent sous des formes très brutes. Le bois d'arbre a sûrement été la première source de fibres d'origine végétale utilisée par l'Homme dans un but non alimentaire ou thermique. En 1991, on découvre sur Ötzi (Homme du néolithique momifié naturellement dans la glace il y a environ 4500 ans) une cape en brins d'herbes tressés, un fourreau de hachette en tissu d'ortie et du foin séché maintenu dans ses chaussures - servant vraisemblablement d'isolant. Il y a 5000 ans, les tiges de papyrus découpées en lamelles, stratifiées et compressées ont été un des premiers matériaux support pour l'écriture. Les peuples Saxons et les Jutes (peuple germanique établi dans la péninsule du Danemark actuel aux premiers siècles de l'ère chrétienne) utilisaient déjà des fibres libériennes de chanvres pour leurs textiles. A ce jour, le plus ancien papier porteur d'un message connu a été trouvé en Chine et date de l'an 8 av. J.-C.

Au fur et à mesure du développement des connaissances et des technologies, l'utilisation de ces fibres naturelles d'origine végétale s'est affinée pour permettre l'élaboration de matériaux de plus en plus complexes, comportant des fibres technologiques de plus en plus raffinées.

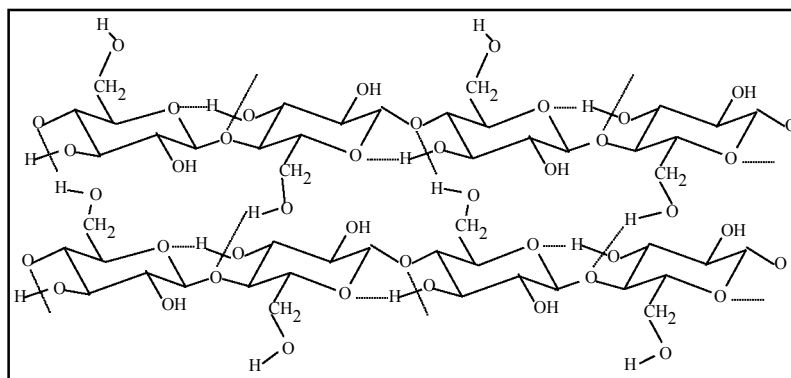
En premier lieu, les fibres utilisables dans les composites d'origine végétale peuvent se définir par leur composition chimique. Après en avoir rappelé les constituants et précisé leurs assemblages, nous décrirons les différentes parties du végétal qui peuvent engendrer des agrofibrilles ainsi que leurs caractéristiques mécaniques.

### **I.2.1. Composition chimique des agrofibrilles**

Il existe plusieurs fractions dites de fibres contenues dans la matière végétale d'un point de vue chimique (Godin et al. 2011). Dans le cas des fibres utilisées en tant que constituant d'un composite, on définit la fibre comme un macro-composite chimique considéré comme insoluble composé des trois macromolécules que sont la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, associées à d'autres composés présents en quantité moindre, comme les pectines.

#### **I.2.1.1. La cellulose**

La cellulose (Figure I-16) est la macromolécule organique la plus abondamment synthétisée par le règne végétal (estimée entre 50 à 100 milliards de tonnes par an). Il s'agit d'un biopolymère linéaire de D-glucopyranoses liés en  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Le degré de polymérisation des monomères de glucopyranose diffère énormément selon l'origine de la cellulose ; sa valeur pouvant varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de degrés, avec une valeur moyenne autour de 8000 (Xu 2010).

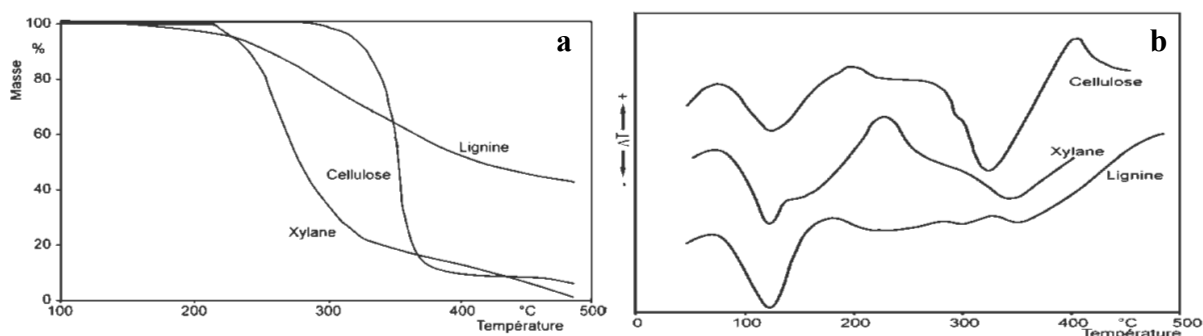


**Figure I-16 : Représentation schématique de la cellulose**

Le monomère de cellulose présente trois groupes hydroxyles latéraux pouvant former des liaisons inter- et intra-moléculaires de type hydrogène avec d'autres chaînes macromoléculaires de cellulose, ou avec des molécules d'autre nature dont les molécules d'eau ; ce qui confère à la cellulose un aspect fortement hydrophile. Plusieurs chaînes de cellulose peuvent se disposer en parallèle et former ainsi des assemblages nommés fibrille de cellulose. Les interactions interchaînes rendent la cellulose difficilement soluble et non fusible à pression atmosphérique car la température nécessaire à la rupture de ces liaisons hydrogènes est alors supérieure à celle de la décomposition de la molécule dans ces conditions.

Les fibrilles de cellulose présentent une morphologie semi-cristalline, son taux de cristallinité pouvant aller de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et dépasse les 70% pour certaines algues marines (Moon et al. 2011). Le taux de cristallinité de la cellulose peut grandement influencer son comportement physique. Généralement ces fibrilles sont assimilées à des fibres isotropes transverses.

L'agencement supramoléculaire de structure cristalline de la cellulose lui confère une rigidité importante et un module d'élasticité élevé. (Salmèn 2004). De par sa forte cristallinité, sa rigidité est indépendante du taux d'humidité. La cellulose est aussi considérée comme un composé relativement thermostable, sa décomposition débutant en atmosphère inerte à partir de températures supérieures à 300°C (Wielage et al 1999, Fisher et al 2007, Yang et al 2007) (Figure I-17)



**Figure I-17 : Comportement thermique des principaux composants de la fraction de fibre insoluble sous gaz inerte**

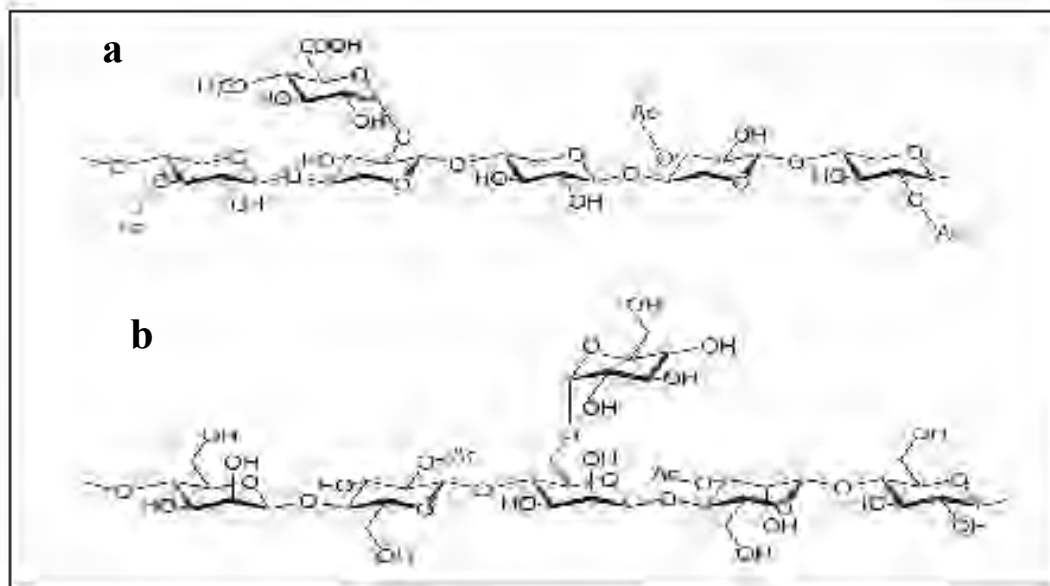
a - Diagramme d'analyse thermogravimétrique ; b- Diagramme d'analyse d'enthalpie différentielle à balayage

De par ses groupes hydroxyles latéraux, la cellulose est relativement hydrophile. Elle est en effet capable de réabsorber en eau environ 20% de son poids sec lorsqu'elle est soumise à un taux d'humidité relative de 95% (Kohler et al. 2006).

Ces caractéristiques structurales et les propriétés physicochimiques qui en découlent ont fait et font encore l'objet d'un grand nombre de travaux (Petropavlovskii et Kotel'nikova 1979, Kadla et Gilbert 2000, Lavoine et al. 2012), en particulier pour l'élaboration de composites et de nanocomposites à base de cellulose (Eichhorn et al. 2010, Siró et Plackett 2010, Kalia et al. 2011, Moon et al. 2011, Huber et al. 2012).

### **I.2.1.2. Les hémicelluloses**

Les hémicelluloses sont des polysaccharides pariétaux de plus faible masse moléculaire que la cellulose et d'une grande disparité de par leurs différents degrés de polymérisation (Figure I-18). Malgré leur relative analogie de structure, les hémicelluloses présentent des propriétés très distinctes de la cellulose. Elles sont construites sur le même squelette de monomère osidique (xylose pour les xylanes, mannose pour les mannanes, glucose pour les glucanes, etc...) en configuration D-pyranose liés en  $\beta$ -(1→4) mais présentant en position équatoriale des ramifications latérales formées de différents monomères, tels que le xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose, l'arabinose ou les acides uroniques.



**Figure I-18 : Exemple de structures chimiques partielles d'hémicelluloses**  
a -xylane ; b -mannane

La présence de groupements latéraux le long de la chaîne polysaccharidique permet de limiter la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires dans la chaîne principale, défavorisant de ce fait l'apparition de zones cristallines. Les hémicelluloses peuvent donc être considérées comme des biopolymères essentiellement amorphes, aptes pour certains d'entre eux à former des films plastiques (Hansen et Plackett 2008). Néanmoins, la présence de groupements hydroxyles libres leur permet aussi d'interagir avec d'autres molécules, dont l'eau.

Les modules d'élasticité observés sur les hémicelluloses sont entre 20 et 30 fois plus faibles que ceux observés sur la cellulose, et sont très sensibles à l'humidité (Cousins 1978, Salmèn 2004). Pour un taux d'hydratation de 30%, les valeurs de modules chutent d'un facteur 10 par rapport à l'état sec. Globalement leur comportement est beaucoup plus souple et plastique que celui de la cellulose. Cependant, l'analogie de comportement mécanique avec la cellulose, permet de les considérer comme des fibres isotropes transverses.

Leur comportement thermique est aussi sensible au taux d'hydratation. Ainsi par exemple, les hémicelluloses contenues dans le son de blé (arabinoxylanes) présentent une transition vitreuse se produisant entre 150 et 200°C à sec, mais à 50°C pour un taux d'hydratation de 15 % (Maréchal, 2001). Les hémicelluloses sont aussi thermiquement beaucoup moins stables que la cellulose : le début de leur dégradation apparaît à partir de 225°C (Fisher et al 2007, Yang et al 2007) (Figure I-17)

Par ailleurs, les hémicelluloses sont très affines de l'eau. A 75% d'humidité relative, elles absorbent plus de 25% de leur poids sec en eau (Cousins 1978) ; à 98% d'humidité relative, les xylanes peuvent absorber jusqu'à 46% de leur poids sec en eau et 52% pour les galactoglucomannanes (Berthold et al. 1996, Gröndahl et al. 2004).

### **1.2.1.3. Les lignines**

La lignine (Figure I-19), ou plus exactement les lignines, forment une grande famille de biopolymères, souvent considérée comme la seconde production organique annuelle dans la nature (plus du milliard de tonnes par an). Il s'agit d'un polymère non glucidique complexe, de nature polyphénolique de haut poids moléculaire et dont la structure tridimensionnelle polyaromatique n'est pas connue de façon très exacte. La structure des lignines résulte de la copolymérisation de trois monomères aromatiques de type phénylpropène, désignés sous le terme général de monolignols : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure I-20). Ils sont réticulés par des liaisons covalentes (Buranov et Mazza 2008). A cause de la nature aléatoire de la réaction de polymérisation il n'existe pas de structure définie des lignines. L'hétérogénéité des fréquences des monomères ou des liaisons ou encore celles des interactions avec d'autres molécules rendent très



difficile l'extraction des lignines sans dégradation partielle, ce qui rend très délicate leur caractérisation structurale sous forme native (Lequart et al. 1999, Durot et al. 2003). De plus, cette structure dépend de l'origine botanique, du type de tissu ou encore de l'âge de la plante dans laquelle les lignines se trouvent (He et Terashima 1991).

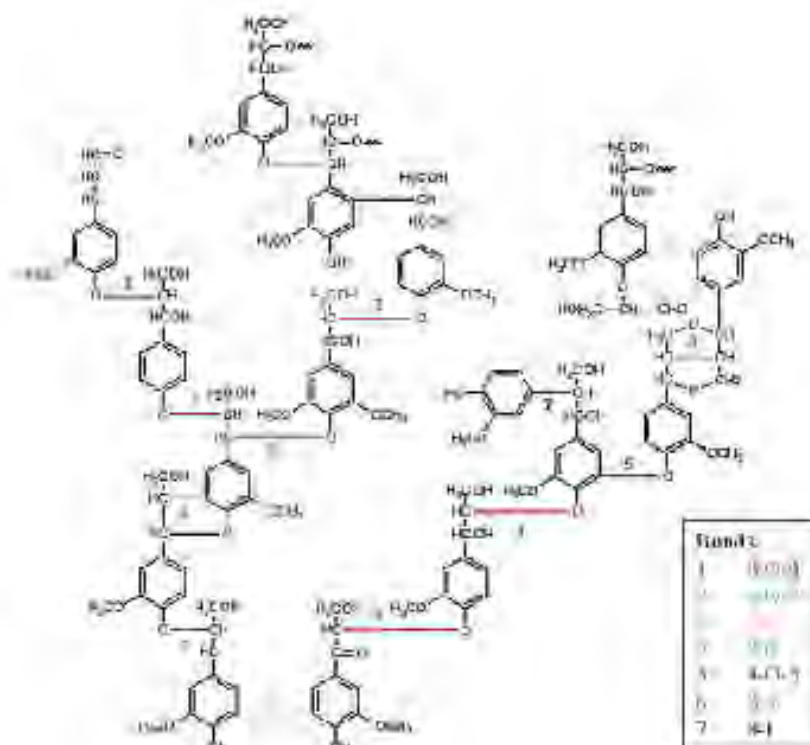


Figure I-19 : Une des structures de lignines proposée dans la littérature (Laurichesse et Avérous 2013)

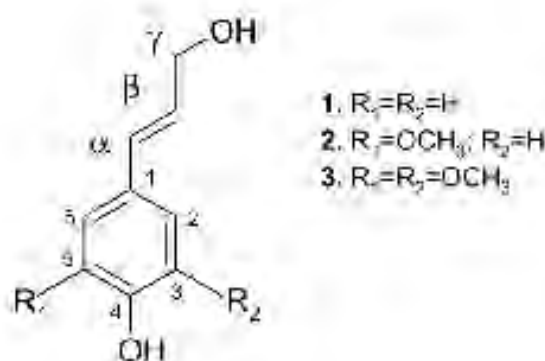


Figure I-20 : Structures des monomères de la lignine (Monolignols) (Buranov et Mazza 2008)

1. Alcool coumarylique ; 2. Alcool coniférylique ; 3. Alcool sinapylique

Les lignines possèdent une faible concentration en groupements hydroxyles par comparaison aux polysaccharides et sont donc beaucoup plus hydrophobes que la cellulose et les hémicelluloses. Même soumises à de très fortes hygrométries (95% d'humidité relative), les lignines réabsorbent en eau moins de 10% de leur poids sec (Cousins 1976). Ce comportement hydrophobe ainsi que les propriétés anti-oxydantes des noyaux phénoliques participent à la résistance face aux agressions extérieures de type biologique, chimique et atmosphérique ; bien que les lignines soient aussi photosensibles.

Les modules d'élasticité des lignines sont aussi plus faibles que ceux de la cellulose (de l'ordre de 20 fois inférieur) mais, contrairement aux hémicelluloses, ils se montrent très peu sensibles à l'humidité (Cousins 1976, Salmèn 2004). Les lignines présenteraient aussi une bonne résistance à la compression et elles sont souvent considérées comme des résines plutôt que comme des fibres.

La dégradation des lignines dites Kraft est progressive et continue dès 50°C (Yang et al. 2007). Toutefois, elles restent relativement thermostables (Figure I-17). La dégradation thermique des lignines est un processus complexe car les polymères ont beaucoup de composants avec des comportements de décomposition différents, y compris des réactions compétitives et/ou consécutives (Brebou et Vasile 2010). Les caractérisations de lignines dites Kraft par analyse thermique différentielle ont montré que pour des températures inférieures à 200°C, les réactions étaient endothermiques et qu'une réaction exothermique se produisait aux abords de 220°C (Yang et al. 2007). Le pic exothermique signalerait un réarrangement des lignines et son ramollissement par clivage des liaisons éther. Dans un domaine de températures situées entre 180°C et 230°C, les lignines subiraient des réactions de réticulation (Hill 2007) et pour des températures supérieures à 280°C, des réactions de dégradation significatives commencent à apparaître. Les lignines présentent une température de transition vitreuse de l'ordre de 90°C et une température de fusion d'environ 170°C, ce qui les définit comme un polymère thermoplastique (Thomas et al. 2011).

L'assemblage de ces trois macromolécules compose la  fibre dite insoluble.

#### 1.2.1.4. Les pectines

Même si elles ne font pas partie de la fraction de fibre insoluble, les pectines jouent un rôle important dans la composition de la paroi des fibres technologiques d'origine végétale.

Les pectines sont des polysaccharides anioniques, notamment présents dans les jeunes plantes. Cette famille d'hétéropolysaccharides est caractérisée par la présence de chaînes homogalacturoniques constituées majoritairement d'unités  $\alpha$ -D-acide galacturoniques jointes en  $\alpha$ -(1→4) par une liaison glycosidique, avec une structure en zig-zag (Figure I-21). Comme dans le cas des hémicelluloses, des molécules de L-rhamnose s'intercalent dans la chaîne en  $\alpha$ -(1→2) entre les zones homogalacturoniques (zone « lisse ») définissant ainsi des zones hérissées latéralement par des groupements substituants formés de glucides neutres tels le galactose, le glucose, le rhamnose, l'arabinose ou le xylose. De par leurs irrégularités structurales, les pectines, tout comme les hémicelluloses, peuvent être considérées comme des biopolymères amorphes et ne sont pas considérées comme des fibres, mais plutôt comme des colloïdes dans l'eau.

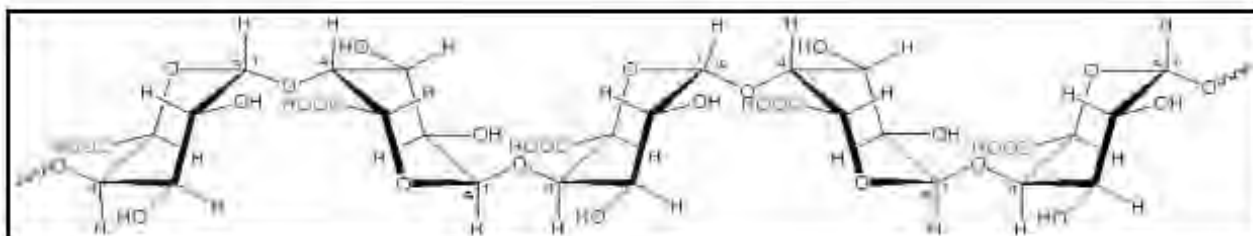


Figure I-21 : Représentation de l'acide polygalacturonique en zig-zag

Les pectines présentent une excellente affinité pour l'eau. A 95% d'humidité relative, elles absorbent plus de 50% de leurs poids sec (Einhorn-Stoll et al. 2014). Par ailleurs, de par leurs groupements acides disponibles, les pectines ont une bonne capacité d'échange d'ions et peuvent se relier entre elles grâce à des ions cationiques (en particulier les ions calcium) en formant des ponts, entre autre selon le mécanisme de la « boîte à œuf » dans le cas des pectines faiblement méthylées (Rees 1972). Elles peuvent ainsi former des zones très organisées, conduisant à la formation de gel.

Les analyses thermiques montrent la présence d'une transition vitreuse. Pour les pectines extraites de la pulpe de betterave, cette température est proche de 160°C à sec ; mais, comme pour les hémicelluloses, lorsque la teneur en eau augmente, elle diminue rapidement (Jorda, 2003). Par ailleurs, les pectines ne sont pas très stables thermiquement : leur décomposition débute vers 200°C et est quasi-totalement achevée à moins de 300°C (Fisher et al 2007).

#### 1.2.1.5. Autres composés

En dehors de ces composés majoritaires, il existe d'autres classes de composés qui sont associées de façon plus ou moins intime à l'assemblage de biopolymères. Trop diversifiés pour faire l'objet



d'une description exhaustive dans ce chapitre, ces composés sont souvent négligés dans la description chimique des fibres industrielles d'origine végétale, car souvent minoritaires. Ils sont souvent regroupés sous formes de fractions dites hydrosolubles, d'incrustation ou minérales, permettant souvent de définir un critère de qualité des fibres dès lors qu'elles sont minimales (par exemple la faible teneur en minéraux ou en tanins des fibres de bois). Elles peuvent néanmoins être à l'origine de difficultés pour l'assemblage de ces fibres dans les composites, ou à l'inverse être des facteurs favorables.

#### **I.2.1.5.1.Fraction hydrosoluble**

La fraction hydrosoluble se définit par opposition à la fraction insoluble. Elle peut représenter une part importante de la matière végétale. Elle regroupe un ensemble de biomolécules de structures et d'origines très différentes, comme des saccharides plus ou moins complexes, des peptides, oligopeptides et protéines, ou encore des composés phénoliques (tanins, flavonoïdes,...). Leurs rôles biologiques peuvent être multiples, certains n'ont aucune interaction directe avec les fibres, d'autres pouvant entraîner une amélioration (assouplissement, rigidification, préservation,...) ou une détérioration des propriétés des fibres (allergisant, zone de faiblesse,...).

#### **I.2.1.5.2.Les substances d'adcrustation**

Les substances d'adcrustation sont des substances lipidiques imperméables ou semi-imperméables à l'eau et au gaz. On y retrouve entre autres les cires (esters d'acide gras et d'alcool gras à longue chaîne), et la cutine (hydroxyacides gras assemblés en un maillage tridimensionnel semi-imperméable). Elles peuvent jouer un rôle positif dans la préservation ou au contraire entraîner des problèmes dans les composites de cohésion interfibre ou entre fibres et matrice.

#### **I.2.1.5.3.La fraction minérale**

La minéralisation correspond principalement à des dépôts de silice ou de carbonate de calcium au niveau de tissus spécifiques de la plante. Ces matières minérales peuvent aussi rigidifier certains biopolymères (protéines, pectines, tanins,...) par complexation ou par liaison ionique. Grâce à leur propriété de rétention d'eau, elles peuvent limiter l'hydratation de la matière végétale en milieu humide. Les matières minérales sont connues comme étant des éléments retardateurs de combustion et elles peuvent aussi servir soit d'intermédiaires entre des substances incompatibles (mordançage) soit au contraire générer des zones d'incompatibilité et de faiblesse.

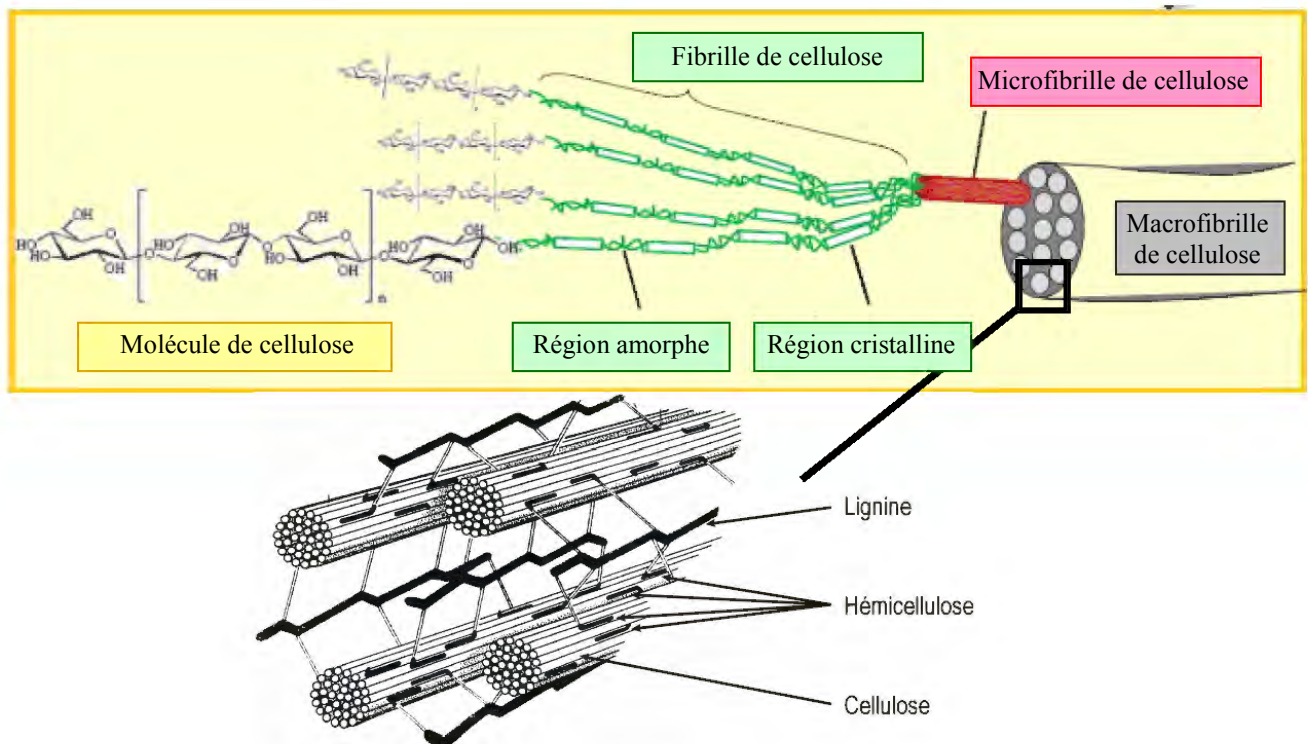
En conclusion, les fibres d'origine végétale sont des assemblages de macromolécules, dont, de façon simplifiée, chacune présente une fonction mécanique importante : la résistance mécanique pour la cellulose, l'élasticité pour les hémicelluloses et les pectines, et la rigidité et l'hydrophobie pour les lignines.

D'après leur comportement individuel, les fibres d'origine végétale peuvent être utilisées dans des technologies de transformation pour la réalisation de pièces en matériaux composites, comme les fibres de synthèse, en veillant toutefois à ne pas dépasser des températures de 200 à 230°C, qui correspondent au début de leur dégradation.

Par ailleurs, le rôle de l'eau n'est pas à négliger dans ces fibres. Nous avons vu en effet qu'elle pouvait induire des modifications de comportement des composés majoritaires, modifiant par la même le comportement mécanique de la fibre.

#### ***I.2.1.6. Agencement des principaux composants de la paroi végétale : formation de la fibre cellulosique et lignocellulosique***

L'élément constitutif des parois cellulaires du végétal est appelé macrofibrille ou encore fibre cellulosique. L'arrangement entre les trois principaux constituants de la fibre insoluble (cellulose, hémicelluloses et lignines) diffère d'un auteur à un autre mais tous s'accordent à dire que l'hémicellulose est très liée à la cellulose, ces deux constituants étant eux-mêmes entourés de lignines (Figure I-22).

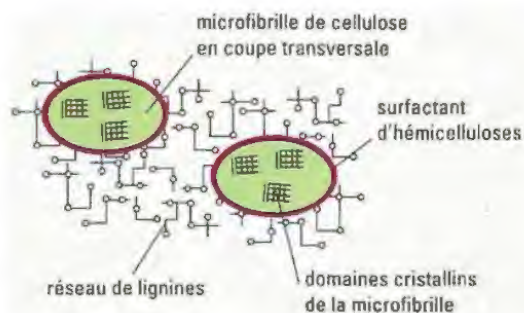


**Figure I-22 : Macrofibrille cellulosique de la paroi végétale**  
(Lavoine et al. 2012)

La macrofibrille peut être assimilée à un matériau composite, la matrice étant principalement composée d'hémicelluloses et de lignines, le renfort étant les microfibrilles de cellulose. Les microfibrilles, mesurant de 10 à 30 nm de diamètre sont constituées de fibrilles de cellulose (aussi appelées micelles) de 3,5 à 5 nm de diamètre, elles-mêmes constituées d'environ 50 à 100 molécules de cellulose. Les microfibrilles de cellulose présentent des zones cristallines et des zones amorphes (Baley 2004, Xu 2010).

Les microfibrilles sont séparées par des espaces interfibrillaires dont les largeurs sont d'environ 10nm et dans lesquels on retrouve les autres constituants de la paroi : les hémicelluloses et les pectines ramifiées, les lignines à structure tridimensionnelle ainsi que l'eau.

Les hémicelluloses jouent le rôle d'agent de couplage entre la cellulose polaire et les lignines, beaucoup moins polaire. Les hémicelluloses forment des liaisons hydrogènes avec la surface des microfibrilles et des liaisons covalentes type ester et éther avec la matrice de lignines (Koshijima et Watanabe 2003). Les hémicelluloses étant plus flexibles que la cellulose, elles confèrent à l'édifice pariétal une élasticité indispensable à la croissance de la plante. Les hémicelluloses ont donc un rôle très important dans les propriétés viscoélastiques de la fibre en jouant, selon certains auteurs, un rôle de tensio-actif (Reis et al. 2006) (Figure I-23).



**Figure I-23 : Organisation macromoléculaire d'une macrofibrille cellulosique**  
(Reis et al. 2006)

Lors de la lignification de la paroi, les lignines se forment en remplissant les espaces entre les micro-fibrilles de polysaccharides déjà en place. Elle peut aussi former des liaisons covalentes avec

ces polysaccharides, en particulier avec les chaînes polysaccharidiques ramifiées des hémicelluloses. Les lignines jouent donc le rôle de résine-renfort de la structure pariétale, en conférant à la plante une résistance mécanique (Reis et al. 2006) de par leur structure tridimensionnelle.

De façon générale, les pectines sont peu présentes dans les fibres dites lignocellulosiques car elles disparaissent avec le processus de lignification. Cependant, même si elles sont présentes en quantités moindres que la cellulose et les lignines, les pectines restent un élément d'une importance significative : comme les hémicelluloses, elles permettent de maintenir la cohésion entre les cellules des tissus végétaux où elles peuvent jouer le même rôle de ciment intercellulaire que les lignines (Charlet et al. 2010). Elles sont associées à d'autres composants chimiques pariétaux (cellulose, hémicelluloses, lignines) par des liaisons physiques et/ou chimiques et assurent ainsi une certaine rigidité et cohésion de la macrofibrille.

La caractérisation chimique de nombreuses plantes ou parties de plantes à travers la répartition pondérales de celluloses, hémicelluloses, lignines voir pectines a été réalisée pour les classer comme sources de fibres lignocellulosiques (Tableau I-4). Mais cette répartition globale apparaît très insuffisante pour évaluer le potentiel en fibres technologiques pour les matériaux. Même si des corrélations pertinentes entre la composition chimique des fibres d'origine végétale, leur structure et leurs propriétés ont pu être établies, les caractéristiques morphologiques des fibres sont un élément déterminant pour leurs usages dans les matériaux. C'est à ce point que nous allons nous intéresser à travers la question de l'origine des fibres dans le végétal.

			Composition chimique (% de la masse totale)			
			Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Pectines
Chaume	Tige d'Avoine	<i>Avena sativa L.</i>	31 - 48	14 - 19	24 - 38	
	Tige de blé	<i>Triticum sativum L.</i>	29 - 38	17 - 19	26 - 32	
	Tige de riz	<i>Oriza sativa L.</i>	28 - 36	12 - 19	23 - 33	
	Tige de Seigle	<i>Secale cereale L.</i>	33 - 50	13 - 19	27 - 30	
	Tige d'orge	<i>Hordeum vulgare L.</i>	27 - 45	14 - 25	11 - 29	
Herbes	Albardine (Sparte)	<i>Lygeum spartum</i>	44,8	21,2	24,1	
	Alfa	<i>Stipa tenacissima</i>	33 - 45,4	17 - 38,5	14,9 - 32	
	Sobai	<i>Eulaliopsis binata</i>	52 - 34	22 - 27	16 - 24	
	Herbe à éléphant	<i>Pennisetum purpureum</i>	29,8 - 45,6	4,3 - 17,5	21,5 - 25,5	
	Panic érigé	<i>Panicum virgatum L.</i>	38,6	8,4	31,2	
	Baldingère faux-roseau	<i>Phalaris arundinacea</i>	25,6 - 29,7	2,5 - 3,3	26,5 - 27,4	
Tiges rigide/cannes	Miscanthus	<i>Miscanthus sp.</i>	34,3 - 44	9,3 - 29,7	22,1 - 25,4	
	Canne de Provence	<i>Arundo donax</i>	29,2 - 36,3	17,7 - 23,0	28,5 - 32,0	
	Roseau	<i>Phragmites sp.</i>	44 - 46	22 - 24	20	
	Bambou	<i>Dendrocalamus sp.</i>	26 - 70	12,5 - 26	5 - 31	
Cortex et épiderme	Tige de maïs	<i>Zea mays</i>	48	16	26	
	Tige de sorgho	<i>Sorghum bicolor L.</i>	31- 44	7-14	22-34	
	Tige de Tournesol	<i>Helianthus annuus</i>	41-41,4	17-28	26,1-32	
	Bagasse (résidu de canne à sucre)	<i>Saccharum officinarum</i>	32 - 56	12,5 - 24	19 - 32	10
	Balle de riz	<i>Oriza sativa L.</i>	35 - 45	20	19 - 25	
	Rafle de maïs	<i>Zea mays</i>	45	15	35	
Bois	Jute	<i>Corchorus capsularis</i>	41 - 48	21 - 24	18 - 22	
	Kenaf	<i>Hibiscus cannabinus</i>	32,5 - 49	15 - 25,2	14,1 - 41	2 - 5,9
	Lin	<i>Linum usitatissimum</i>	34,1 - 47	23 - 30	18,2 - 26	5
	Chanvre	<i>Cannabis sativa</i>	40 - 52	22 - 30	12 - 30	5,5 - 6

**Tableau I-4 : Exemple de composition chimique de matériaux rigides de différentes origines**  
Les références bibliographiques sont données en annexe (Annexe II)

D'après le Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales, une fibre a pour définition: « élément mince et allongé, souvent flexible, rarement isolé, constitutif d'un tissu organique, d'une substance minérale ou d'une matière artificielle ». D'un point de vue technologique, la fibre est aussi définie comme « une matière filamenteuse naturelle ou artificielle susceptible d'être travaillée ». On associe généralement à cette fibre un facteur de forme calculé à partir du ratio longueur L sur diamètre D de la fibre supérieur à 5. De même, le terme « végétal » est ainsi défini : « qui donne croissance à une plante » ou « qui est composé de plantes ». Une fibre végétale, d'un point de vue technologique, peut être définie comme « une matière filamenteuse (i.e. élément mince et allongé) naturelle ou artificielle susceptible d'être travaillée qui est composée de plantes ».

D'un point de vue botanique, la fibre végétale est définie comme « un filament souple composant un tissu végétal, en particulier le bois, la tige ou les racines de certaines plantes. » (CNRTL 2014). Il s'agit généralement d'une cellule morte à maturité, allongée dans l'axe longitudinal, plus ou moins souple selon sa composition et à parois épaissies. Seuls quelques tissus (fibre libérienne, sclérenchyme) sont compatibles avec cette définition. Ces structures végétales sont très souvent groupées en faisceaux et peuvent, selon leurs origines, être associées à des vaisseaux ou des tissus. Ce sont ces assemblages cellulaires qui sont également communément appelés fibres végétales dans le domaine industriel. Il est important de distinguer ces dernières, que nous appellerons « agrofibres », des fibres végétales botaniques pour éviter les amalgames.

Cependant les agrofibr

### I.2.2. Les lianes, un exemple de végétal entier utilisé comme une agrofibre

Un des seuls exemples de plante herbacée non fragmentée entièrement utilisée comme une agrofibre est la liane, ou plutôt les lianes.

Cette dénomination regroupe, selon la classification de Raunkier (Aubréville 1963), les phanérophtes ligneuses grimpantes. On trouve regroupée sous cette appellation une très grande diversité phylogénétique, entre les clématites, les glycines, les houblons, les vignes, etc... Généralement relativement souples, certaines de ces « végétaux-fibr

Peu d'études traitent de ce matériau, mais il est possible pour certaines espèces de lianes de trouver quelques données concernant la rigidité en flexion, le module d'Young ou encore le module de torsion (Gallenmüller et al. 2001, Isnard et al. 2003, Rowe et al. 2004, Isnard et Rowe 2008) (Tableau I-5).

	Module d'élasticité en traction (MPa)	
<i>Calamus tetradactylus</i>	7013	± 1606
<i>Calamus acanthospathus</i>	6097	± 1728
<i>Calamus caryotoïdes</i>	7941	± 2277
<i>Calamus longipinna</i>	6793	± 1509
<i>Daemonorops jenkinsiana</i>	6632	± 1327
<i>Calamus australis</i>	5115	± 1767
<i>Calamus caesius</i>	4441	± 1074

**Tableau I-5 : Quelques exemples de modules d'élasticité en traction de lianes (Isnard et Rowe 2008)**

Plusieurs informations présentes dans ces études montrent que, comme les fibres, les agrofibrilles-lianes présentent une résistance mécanique dépendant du diamètre de la liane, mais surtout de l'organisation interne des lianes, ce qui confère d'une liane à l'autre des comportements très différents. Le module d'élasticité en traction varie aussi en fonction de l'âge des plantes et de la localisation dans la plante (Isnard et al. 2003, Rowe et al. 2004, Isnard et Rowe 2008).

Même si elles présentent des caractéristiques mécaniques intéressantes, ces « végétaux-fibres », de par leurs diamètres relativement importants, n'ont pas d'utilisation connue dans les composites, mais uniquement dans les assemblages mécaniques. Pour envisager des fibres utilisables dans des matériaux, il est nécessaire de fragmenter voire de déstructurer la matière végétale. Il est donc essentiel de la connaître intimement pour comprendre comment sont organisés les plantes et leurs différents organes et identifier la nature et la localisation des fractions d'intérêt en vue de l'obtention d'agrofibrilles pour composites.

### **I.2.3. Les organes des végétaux, sources de multiples matériaux fibreux**

Un organe est un ensemble d'éléments cellulaires physiologiquement différenciés et combinés, remplissant une fonction déterminée. Chez les végétaux, les organes sont regroupés en sous-catégories : les organes aériens (la tige, la feuille...), les organes souterrains (la racine, les rhizomes...), et les organes reproducteurs (fleurs). Bien que certaines racines puissent être source de fibres comme par exemple de *Cissus quadrangularis* (Indran et al. 2014), les agrofibrilles exploitées par l'homme à des fins de matériaux composites sont essentiellement issues de tiges, feuilles, mais aussi de graines et de fruits.

#### **I.2.3.1. Les tiges**

Les tiges des végétaux peuvent être composées de trois structures anatomiques:

- la zone épidermique;
- la zone corticale ;
- le cylindre central (qui peut avoir en partie disparu lors du développement de la plante).

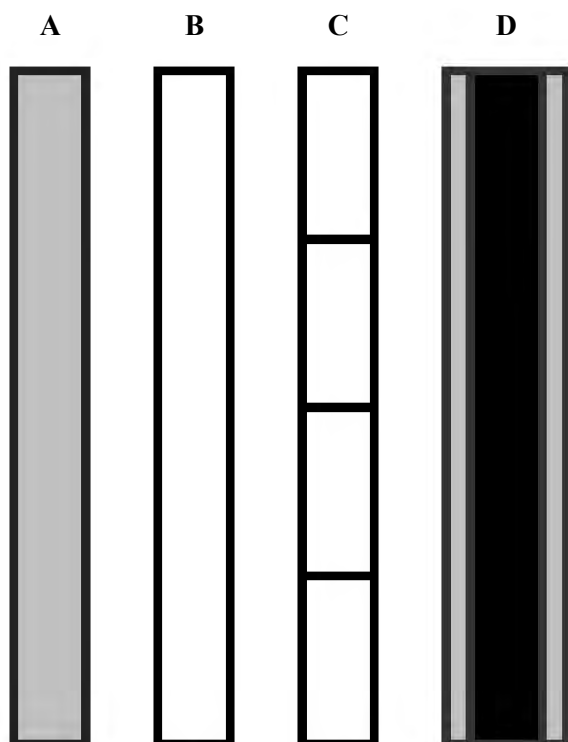
En fonction de l'origine phylogénétique de la plante, de leur localisation dans celle-ci, de son développement et de son âge, l'organisation des tissus qui les composent et leurs comportements diffèrent.

Le comportement élastique des tiges d'herbacées a été grandement étudié pour diverses raisons, mais majoritairement pour estimer leur sensibilité à la verse, c'est-à-dire leur aptitude au port érigé. Plusieurs observations ont été faites sur l'organisation de la tige, sa nature tissulaire et sa composition chimique, qui traduisent différentes stratégies organisationnelles pour résister aux contraintes internes et externes. On peut distinguer quatre structures de tiges d'herbacées (Niklas 1995) (Figure I-24) :

- les tiges pleines faiblement lignifiées à parois plus ou moins rigides (maïs, papyrus, tournesol, miscanthus, canne à sucre...),
- les tiges creuses à parois lignifiées plus ou moins rigides (ou chaume ou canne) (graminées cultivées, roseaux, bambous,...),
- les tiges de dicotylédones herbacées à croissance secondaire (lin, chanvre, kénaf,...).

On ajoutera à ces tiges le cas particulier des stipes de monocotylédones.

Ces quatre structures permettent une organisation semblable aux composites, avec des structures de renforts fibreux plus ou moins incluses dans une matrice cellulaire.

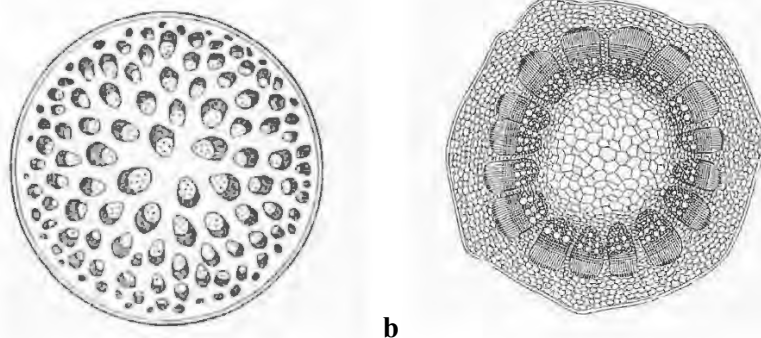


**Figure I-24 : Schéma général de l'organisation anatomique d'une tige**

- A – Tige pleine et stipe de palmier
- B – Chaume
- C - Chaume segmenté
- D – Tige herbacée à croissance secondaire

### I.2.3.1.1. Les tiges pleines

Les tiges pleines proviennent de monocotylédones ou de dicotylédones. Les tissus présents sont les mêmes mais l'organisation diffère de manière caractéristique, en particulier dans le cylindre central (Figure I-25).



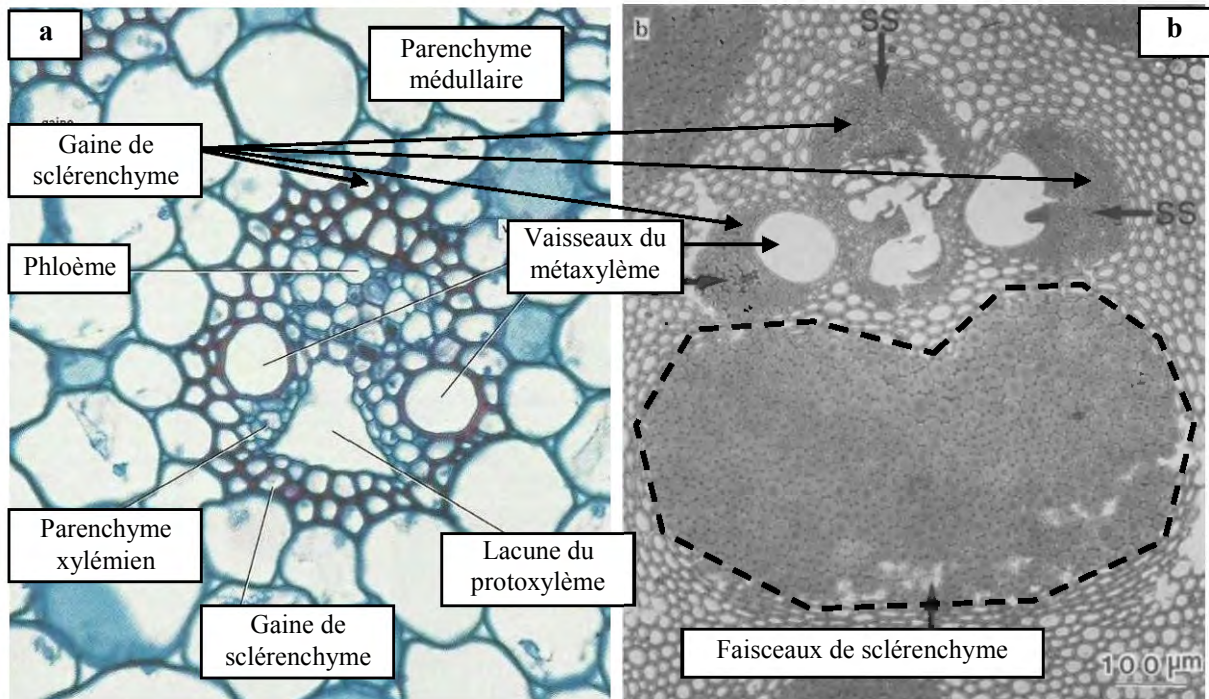
**Figure I-25 : Coupe transversale typique d'une tige creuse de monocotylédone (a) et de dicotylédone herbacée (b)**  
(Speranza et al. 2005)

Les deux classes présentent un épiderme réduit (une à deux couches cellulaires) et leur zone corticale est organisée sous forme d'une matrice de parenchyme et de tissus de soutien. Cependant, chez les monocotylédones, cette zone intermédiaire est réduite et est composée uniquement de parenchyme et d'îlots de sclérenchyme lignifié ; alors que pour les dicotylédones, elle représente environ  $\frac{1}{4}$  d'épaisseur de la tige et est composée de collenchyme cellulosique et de parenchyme. Le cylindre central des monocotylédones est composé de faisceaux cribro-vasculaires dispersés dans une matrice parenchymateuse (aussi nommée parenchyme médullaire), alors que celui des dicotylédones est organisé en un anneau de faisceaux cribro-vasculaires entourant un parenchyme médullaire.

Les faisceaux cribro-vasculaires (Figure I-26) sont composés de phloème primaire et de xylème primaire. Le xylème conduit la sève brute en provenance des racines. Il est situé du côté intérieur du



faisceau, orienté vers l'axe de la tige. Le phloème quant à lui conduit la sève élaborée des feuilles vers tous les organes de la plante. Il est situé du côté externe du faisceau et est orienté vers l'extérieur. Chez les dicotylédones, entre les deux tissus se trouve une bande rémanente de cellules méristématiques (cambium). Constitués d'éléments conducteurs (tubes criblés vivants cellulosiques et vaisseaux du xylème mort et lignifié), ainsi que de cellules compagnes, les faisceaux sont le plus souvent entourés par un anneau plus ou moins complet de cellules lignifiées (sclérites), généralement de plus en plus présentes au fur et à mesure que l'on s'écarte de l'axe de la tige. Cet ensemble tissulaire traverse verticalement la tige de façon continue et relativement linéaire.



**Figure I-26 : Organisation des faisceaux cribro-vasculaires**

(Wai et al 1985, Speranza et al. 2005)

a - Tige de maïs, b - Tige de bambou

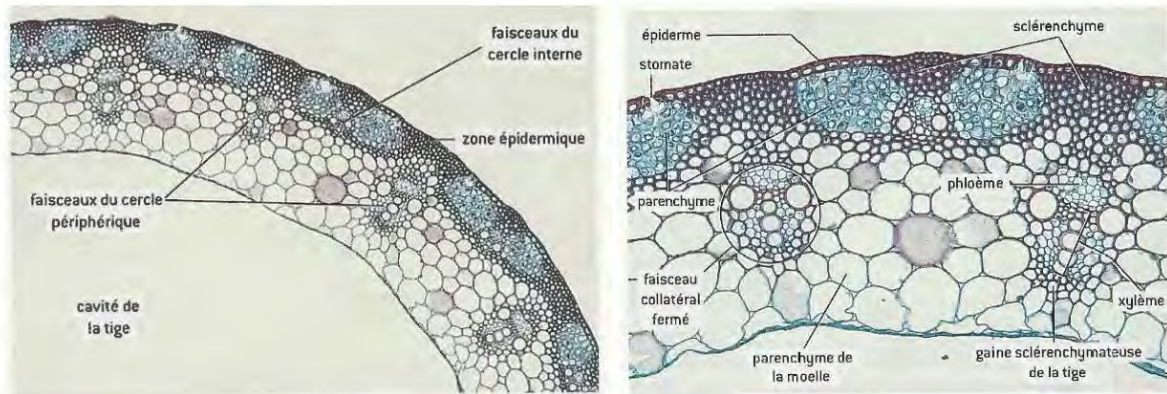
Ces grandes tiges creuses (jusqu'à 6 mètres de haut pour la canne à sucre) ne sont généralement pas utilisées en l'état, mais peuvent être fractionnées afin de donner des matériaux fibreux de natures différentes. Généralement, les fractions recherchées sont le parenchyme médullaire, peu dense et alvéolé, et la zone corticale rigide.

### 1.2.3.1.2. Les tiges creuses de monocotylédones

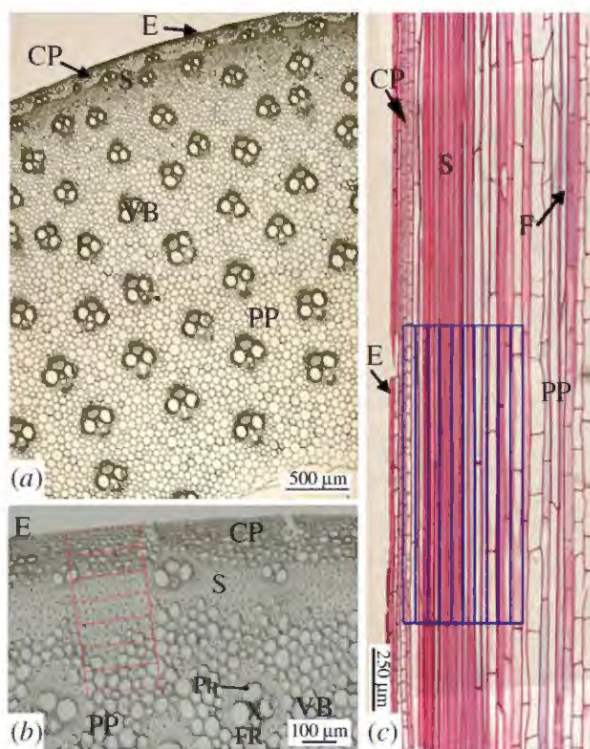
Correspondant à la majorité des tiges de graminées cultivées (blé, orge, riz,...) ainsi qu'aux cannes de plantes type « roseaux » (genre *phragmites* sp., *arundo* sp. ou *phalaris* sp.), les tiges creuses des monocotylédones (aussi appelées chaume dans le cas spécifique des graminées ou plus communément paille) présentent un épiderme réduit, une zone corticale composée d'îlots de parenchyme à petites cellules dans une matrice de sclérenchyme lignifié et un cylindre central creux composé de faisceaux cribro-vasculaires dans une matrice de cellules parenchymateuses à grandes cellules (Figure I-27). Les coupes longitudinales des zones corticales indiquent que les cellules du sclérenchyme s'organisent en fibres longilignes à parois épaisses, apparemment continue (Figure I-28).

Les observations effectuées sur la canne de Provence (Rüggeberg et al. 2009) montrent que les cellules de sclérenchymes sont 6 à 60 fois plus longues que les cellules de parenchyme.





**Figure I-27 : Coupes transversales d'un chaume de blé**  
(Speranza et al. 2005)

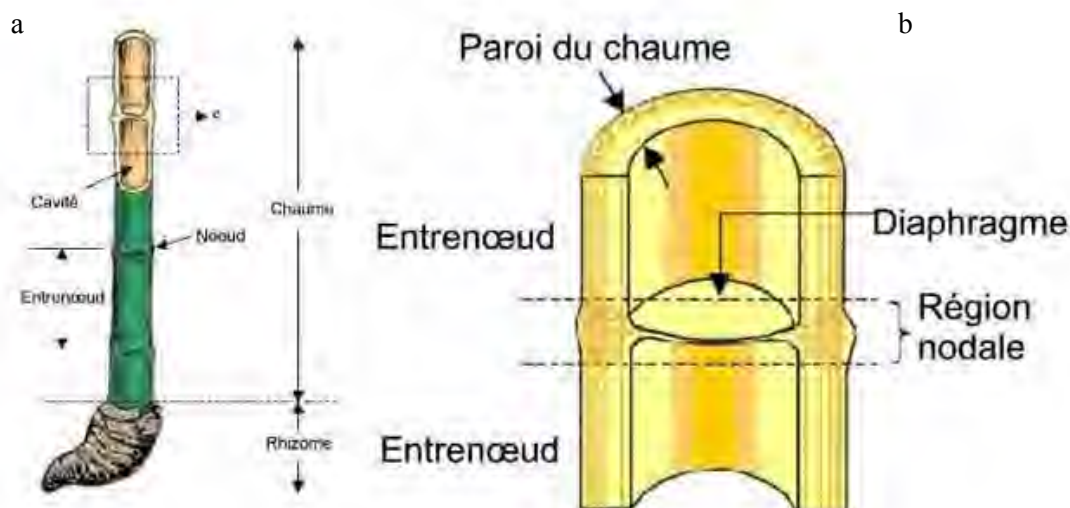


**Figure I-28 : Chaume de canne de provence**  
(*Arundo donax*)  
(Rüggeberg et al. 2009)

a : Coupe transversale du chaume  
b : Coupe transversale de la zone corticale  
c : Coupe longitudinale de la zone corticale

*E*: épiderme;  
*CP*: parenchyme cortical  
*S*: sclerites;  
*PP*: parenchyme;  
*FR*: gaine scléreuse du faisceau cribro-vasculaire ;  
*F*: cellules scléreuses individuelles isolées dans le parenchyme  
*VB*, faisceaux cribro-vasculaire ;  
*Ph*: phloème;  
*X*: xylème.

La quantité, l'organisation et l'importance de la gaine sclérenchymateuse des faisceaux cribro-vasculaires varient en fonction des espèces. Ces tiges peuvent être d'une seule et unique pièce, ou montrer des boursoufflures le long de la tige, ce qui marque le point où se rattache la feuille. Certaines plantes, comme la prêle ou le bambou, développent un septum en plus du renflement au niveau du nœud (Figure I-29). Ces septums ont pour effet de renforcer localement la rigidité de la tige, entre autre via la pression de turgor de l'air enfermé entre les septums (Amada et al. 1997, Schulgasser et Witzum 1997). Les bambous présentent aussi des tissus de renfort appelés faisceaux de sclérenchyme.



**Figure I-29 : Organisation d'un chaume segmenté de bambou**  
a- Chaume et rhizome de bambou ; b- Coupe longitudinale d'un chaume

Une étude menée sur le chaume de blé montre un effet de la maturité de la plante sur la résistance au cisaillement (qui diminue avec la maturité) et sur le module d'élasticité en flexion (qui augmente avec la maturité), mais pas sur la rigidité. La présence d'entre-nœuds entraîne cependant une forte variation du comportement résistant et élastique en fonction de leur position sur la tige. Plus on s'écarte de la base (donc plus on s'approche des tissus jeunes), plus la tige est élastique et moins résistante. L'humidité, quant à elle, ne semble pas faire varier significativement l'élasticité et la résistance en traction, mais entraîne une diminution continue de la résistance maximale en flexion et de la résistance au cisaillement (Tableau I-6) (O'Dogherty et al. 1995). Une partie de ces observations ont été confirmées sur le roseau commun (*Phragmites australis*) (Coops et Van der Velde 1996), sur une espèce de carex, la Fausse laiche aigue (*Carex acutiformis*), (Ennos 1993) ainsi que sur le bambou (Amada et al. 1997). Plus on est proche de la base de la tige (c'est à dire plus elle est vieille), plus la tige est résistante à la déformation ; de même avec le stade de maturité de la tige, que ce soit en flexion ou en torsion.

Taux d'humidité % de matière sèche	Module d'élasticité en flexion 4 points <i>Gpa</i>	Module de cisaillement en torsion <i>Mpa</i>	Résistance au cisaillement <i>Mpa</i>	Résistance maximale en traction <i>Mpa</i>
9,3	5,21	407	5,74	23,8
8,3	6,59	399	6,29	28,4
7,8	6,04	451	5,58	25,2
7,5	6,14	547	4,91	21,2

**Tableau I-6 : Influence de l'humidité sur le comportement mécanique d'un chaume de blé (O'Dogherty et al. 1995)**

Les tiges creuses de monocotylédones peuvent être utilisées sous leur forme initiale comme renfort ou structure de bâtiment pour le bambou (Poon et al. 2004), comme vannerie pour la paille de graminées ou encore comme bloc de paille en tant qu'isolant. Mais le plus souvent, elles sont désassemblées plus ou moins grossièrement afin de fournir des fibres de renfort, la plupart du temps sous forme particulière.

### 1.2.3.1.3. Les tiges herbacées de dicotylédones à croissance secondaire

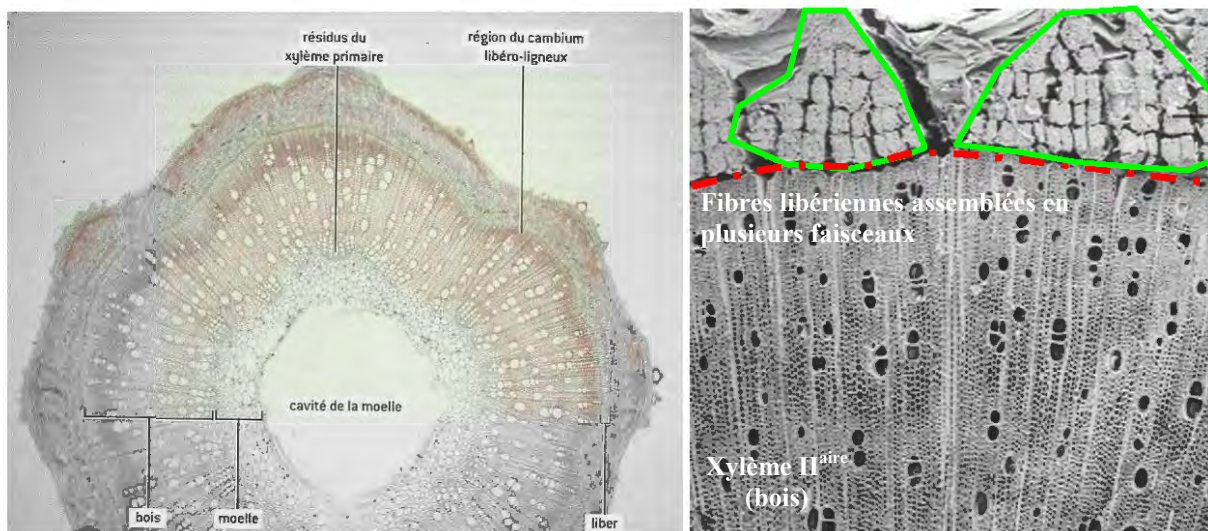
Les dicotylédones herbacées capables de croissance secondaire possèdent une organisation et des tissus très différents de ceux décrits précédemment. Si l'épiderme est semblable (cellules épidermiques



mono-strate ou multi-strate), celui-ci montre parfois des discontinuités dues à des déchirures du tissu. La zone corticale est, elle, formée des éléments conducteurs de la sève élaborée (liber), mais certaines de ces herbacées (lin, chanvre,...) peuvent aussi présenter des îlots de fibres libériennes disposés en un ou plusieurs anneaux plus ou moins continus localisés du côté externe de la zone corticale. Le cylindre central est lui très lignifié, composé de bois (xylème secondaire) et d'artefacts de structures primaires. Un parenchyme médullaire résiduel faiblement ligneux est plus ou moins réduit, et plus ou moins complet (apparition d'une lacune centrale) (Figure I-30).

Les études agronomiques ont montré que l'âge de la plante influence sa composition chimique au profit de la teneur en fibres insolubles et de la cristallinité de la cellulose qui diminue avec le vieillissement de la tige. De la même manière que celles des monocotylédones, ces tiges montrent une hétérogénéité chimique en fonction de la localisation dans la tige : plus on se rapproche de la base, vers les tissus les plus vieux, plus la teneur en fibres insolubles est importante et enrichie en lignines et plus la cristallinité de la cellulose augmente (Rowell et al 1996, Han 1998, Ververis et al. 2004).

Les plantes entières ne sont pas connues comme étant utilisées directement comme fibres, mais comme pourvoyeuses de tissus fibreux de qualité, et un certain nombre sont connues pour donner des fibres textiles renommées à partir des fibres libériennes (lin, chanvre, kénaf,...) (§ I.2.4.3.3).



**Figure I-30 : Coupes transversales de tiges herbacées de dicotylédones à croissance secondaire**  
(*Franck 2005, Speranza et al. 2005*)  
a - Chanvre ; b - Kénaf

#### **I.2.3.1.4. Les stipes de monocotylédones**

Chez les monocotylédones, il n'y a pas de tronc véritable, même si certains ont un port arborescent (palmiers, bananiers, pandanus...). La tige est appelée stipe. Dans le cas du palmier, les feuilles de l'année précédente meurent chaque année et de nouvelles feuilles repoussent juste au-dessus des anciennes. Le « tronc » du palmier est le résultat d'un emboîtement successif de feuilles, années après années.

On peut différencier deux types de stipes (Figure I-31). Les stipes de palmiers dits Cocos-type ont un épiderme discontinu et leur zone corticale est composée de parenchyme, d'îlots de sclérenchyme et de petits faisceaux cribro-vasculaires. Le cylindre central présente une organisation homogène avec des faisceaux cribro-vasculaires de taille constante entourés d'un parenchyme plus ou moins lignifié, avec cependant une légère diminution de la taille et une augmentation de la densité des faisceaux à l'approche de la zone corticale. Les palmiers dit Mauritia-Type sont semblables au coco-type, mais les faisceaux cribro-vasculaires sont concentrés de façon centrifuge.

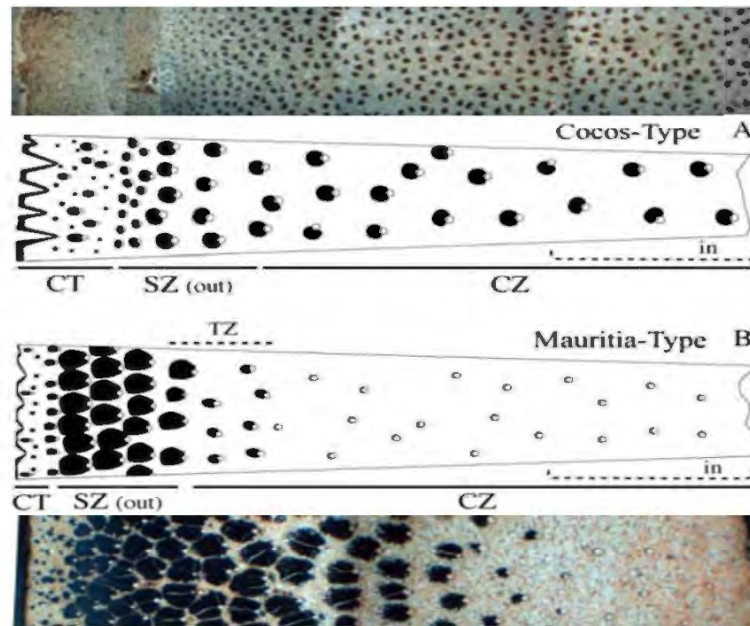


Figure I-31 : Schémas et photos des deux principales organisations du stipe de palmier  
(Thomas 2011)

A : Cocos-Type ; B : Mauritia-Type

CT : zone corticale ; CZ : cylindre central, TZ : zone de transition, SZ : zone subcorticale.

On peut aussi remarquer que les faisceaux cribro-vasculaires comportent une zone de sclérenchyme très importante (Figure I-32). La concentration des faisceaux fortement sclérifiés des palmiers dit Mauritia-Type entraîne la formation d'un gradient centrifuge de densification des tissus. La zone périphérique du stipe étant la plus dense, elle est aussi la plus rigide (Rich 1987).

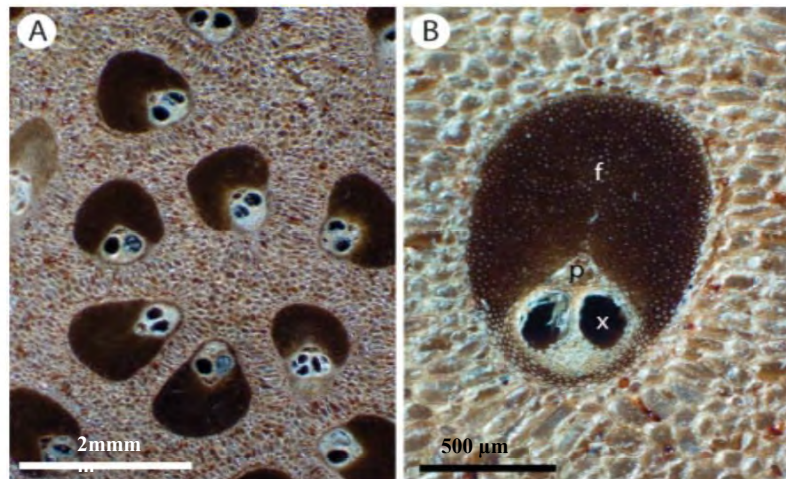


Figure I-32 : Faisceaux cribro-vasculaires du palmier *Phoenix dactylifera*.  
(Thomas 2011)

A - Vue générale, B- Détail d'un faisceau cribro-vasculaire

F : faisceau de sclérenchyme, x : vaisseaux de métaxylème, p: phloème

Le parcours des faisceaux cribro-vasculaires au sein du cylindre central est extrêmement complexe. La course des faisceaux cribro-vasculaires n'est pas strictement axiale : chacun des faisceaux se forme au niveau de la périphérie de la tige, puis, par un système en hélice, migrent dans un plan tangentiel en suivant une double courbe. Ensuite, les faisceaux cribro-vasculaires divergent vers l'intérieur puis vers l'extérieur pour rejoindre une feuille ou la trace foliaire qu'il en reste. C'est entre autre ce parcours non linéaire qui rend le stipe de palmier si résistant (Rich 1987). Il est d'ailleurs courant, dans les îles du Pacifique, de définir un ouragan par « un vent capable de briser un



palmier ». Par ailleurs, le palmier produit des tissus naturels d'agrofibrés observables autour du tronc, au niveau des écailles foliaires (Figure I-33)



**Figure I-33 : Agrofibre du stipe de palmier**  
(Armstrong 2010, Thomas 2011, Zhai et al. 20012)

- a – Course schématisée des faisceaux cribro-vasculaires d'un stipe de palmier
- b– Coupe transversale du stipe de palmier
- c- Tissu fibreux présent au niveau de l'« écorce » du stipe : résidu des gaines foliaires

De multiples agrofibrés pouvant être exploitées sont en général isolées du stipe avant utilisation. De par leur organisation symétrique et relativement équilibrée, les tiges peuvent donc généralement être considérées comme des agrofibrés, plus ou moins performantes. Malgré une organisation relativement symétrique, elles sont considérées comme des matériaux anisotropes, hormis peut-être les stipes de certains palmiers, qui, grâce à l'organisation hélicoïdale de leur faisceaux cribro-vasculaires, sont organisées comme des composites isotropes transverses à matrice de parenchyme et à renfort de faisceaux cribro-vasculaires.

En résumé, les tiges sans croissance secondaire sont des organes organisés comme des composites de matrice parenchymateuse, plus ou moins riches en lignines, à renfort fibreux généralement sous forme de faisceaux cribro-vasculaires. Les tiges à croissance secondaire sont organisées de manière concentrique présentant généralement trois types de matériaux : un tissu parenchymateux central (pouvant être absent), un cylindre intermédiaire de bois et un anneau périphérique de fibres libériennes. Si certaines de ces tiges ont une utilisation directe en tant qu'agrofibrés, la majorité nécessite un raffinage avant d'être utilisées comme matériaux fibreux.

### **I.2.3.2. Les feuilles**

Chez les végétaux dits supérieurs, la feuille est l'organe spécialisé dans la photosynthèse, la respiration et la transpiration (évaporation d'eau). Chez les monocotylédones, il est possible de les utiliser directement en tant qu'agrofibrés ou en tant qu'organes pourvoyeurs d'agrofibrés.

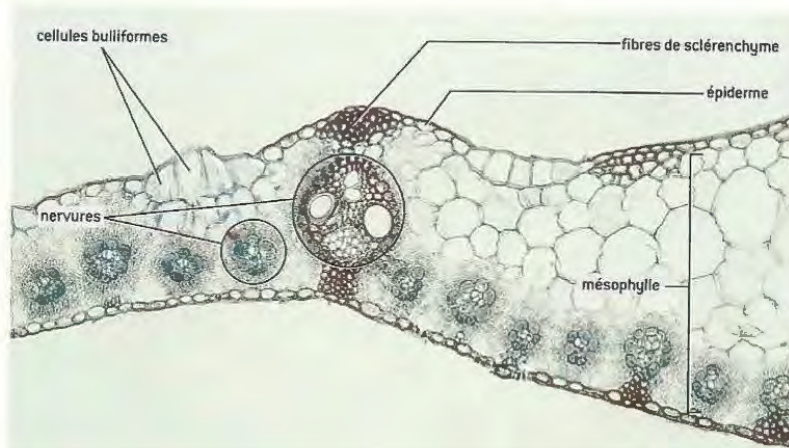
Les feuilles de monocotylédones ne présentent jamais de folioles et ont des nervures parallèles non ramifiées, à quelques exceptions près. Par ailleurs, certaines feuilles se spécialisent, notamment pour stocker des éléments nutritifs et de l'eau (feuilles dites charnues). On peut noter trois structures différentes observables : les feuilles non charnues, les feuilles charnues et les gaines foliaires.

#### **I.2.3.2.1. Les feuilles non charnues de monocotylédones**

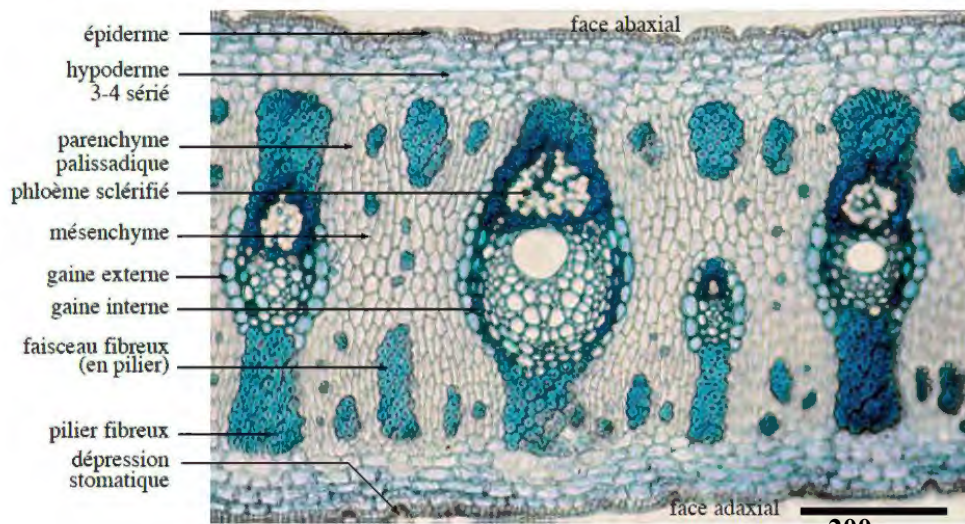
Les feuilles non charnues de monocotylédones sont généralement assez minces, composées sur leurs deux surfaces d'un épiderme souvent très mince et très riche en cuticule, et d'une matrice générale parenchymateuse dans laquelle on retrouve le mésophylle englobant des faisceaux cribro-vasculaires (aussi appelés nervure chez la feuille), faisceaux comportant une gaine de sclérenchyme plus ou moins importante. Quelquefois, des îlots de cellules scléreuses (pilier fibreux de sclérenchyme) sont présents le long de l'épiderme (Figure I-34 à I-36).

Ces nervures peuvent posséder, comme dans le cas des tiges, une gaine de sclérenchyme plus ou moins importante, pouvant englober tous les faisceaux et relier les deux faces de la feuille (pilier fibreux de sclérenchyme).

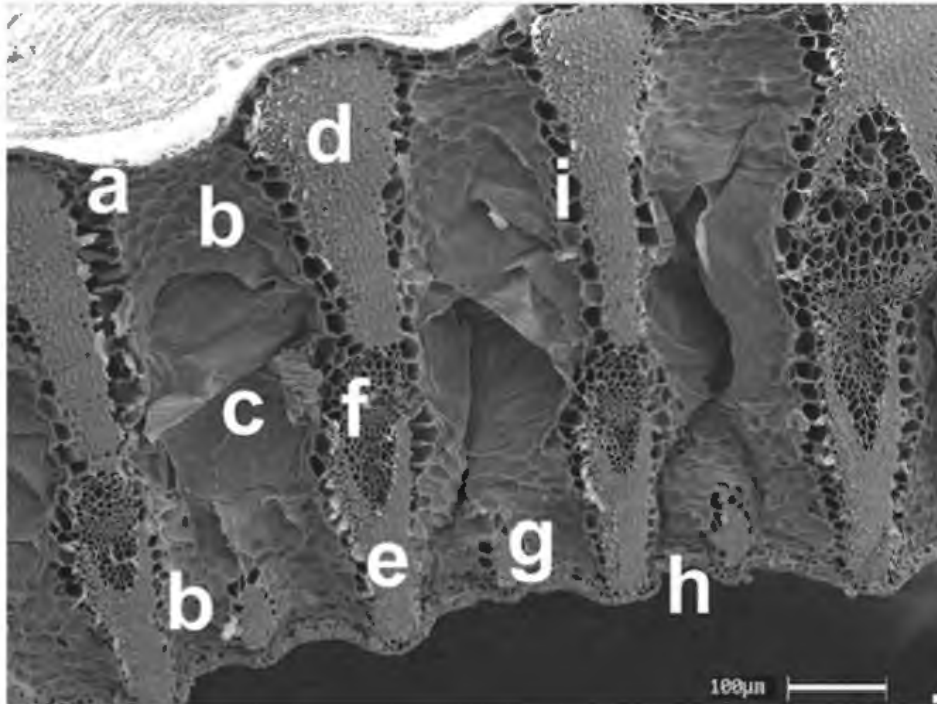
On peut retrouver cette structure de feuille dans des plantes type sparte (genre *stipa tenacissima* (alfa) ou *lygeum spartum*) (Harche et al. 1990), dans le Phormium (lin de Nouvelle Zélande) (King 2003), ou encore dans les feuilles de palmiers (Perrier de la Bathie 1931, Chevalier 1932, Célérier 1935, Satyanarayana et al. 1982) ou de bananiers. Toutes ces plantes sont déjà connues pour des utilisations en vannerie (Critchfield 1951) ; ou bien étudiées comme pourvoyeuses de fibres textiles (Guimarães et al. 1988, Harris et Woodcock-Sharp 2000, Marzoug et al 2010, Brink et Achigan-Dako 2012). Cependant, peu de données sont disponibles sur le comportement mécanique de ces feuilles à l'état brut.



**Figure I-34 : Coupe transversale d'une nervure d'une feuille de maïs (Speranza et al. 2005)**



**Figure I-35 : Coupe transversale d'une foliole d'un palmier (genre *Medemia*) à pilier fibreux de sclérenchyme (Thomas 2011)**



**Figure I-36 : Coupe transversale de nervure à gaines sclérenchymateuses importantes d'une feuille de "lin de Nouvelle Zélande" (*Phormium tenax*) (King 2003)**

- |  |   |
|--|---|
| <i>a: épiderme supérieur;</i>              | <i>f: faisceaux cribro-vasculaires;</i>       |
| <i>b: parenchyme;</i>                      | <i>g: faisceau de sclérenchyme;</i>           |
| <i>c: lacune;</i>                          | <i>h: épiderme inférieur;</i>                 |
| <i>d: Gaine de sclérenchyme supérieur;</i> | <i>i: gaine de sclérenchyme périphérique;</i> |
| <i>e: Gaine de sclérenchyme inférieur;</i> |   |

Dans une partie des cas, les feuilles sont traitées, généralement mécaniquement, pour séparer les faisceaux cribro-vasculaires de leurs gaines sclérenchymateuses du mésophylle (cas du *Phormium* par exemple) (Harris et Woodcock-Sharp 2000) ; ou encore pour séparer la couche épidermique et sous épidermique comportant les îlots de sclérenchyme et les piliers fibreux des nervures du mésophylle (cas des palmiers) (Marín et al 2012).

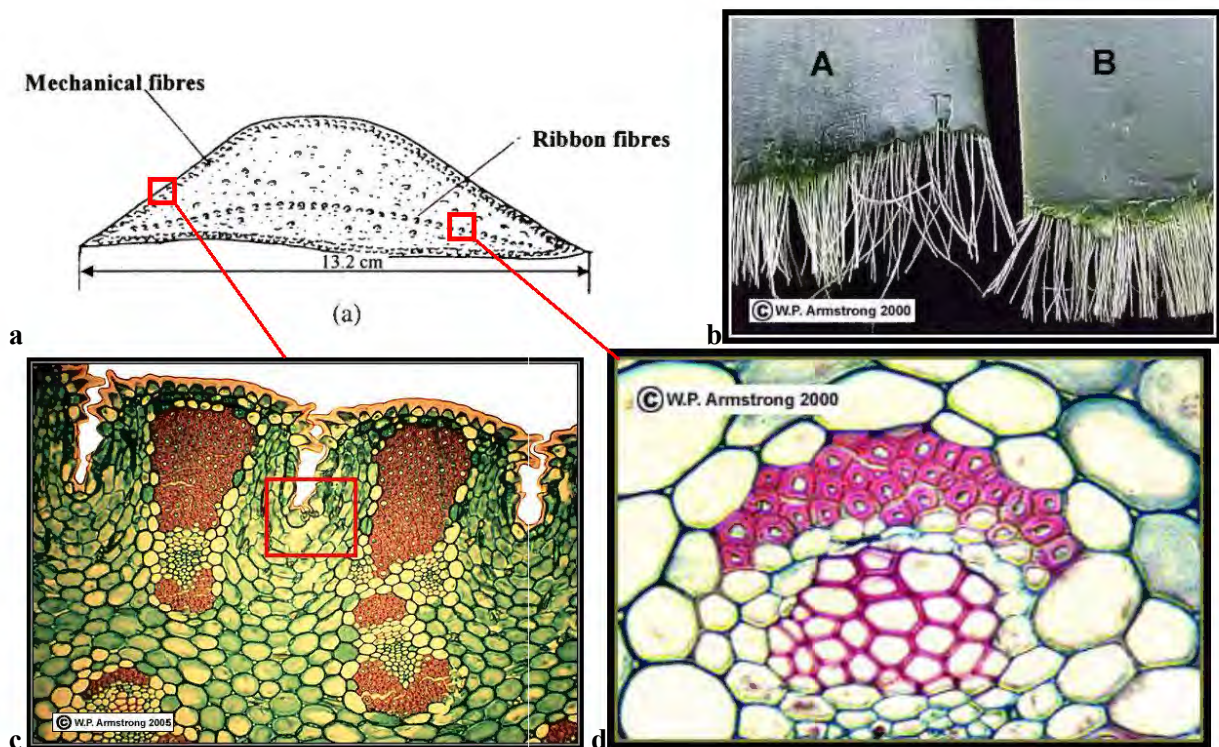
#### **I.2.3.2.2. Les feuilles charnues de monocotylédones**

Les feuilles succulentes, comme celles trouvées sur les plantes du genre *Agavaceae* (Sisal, ananas, yucca,...) présentent une similarité avec les tiges creuses de monocotylédone. En effet, elles sont formées d'une matrice parenchymateuse dans laquelle se trouve des faisceaux cribro-vasculaires. On peut distinguer trois types d'organisation en faisceaux filamenteux (Figure I-37):

- Des faisceaux « classiques » dispersés dans le parenchyme
- Des faisceaux localisés sous l'épiderme et présentant un faisceau important de sclérenchyme en piliers orientés vers l'extérieur de la feuille ;
- Des faisceaux organisés en une bande (« ribbon fibre » en anglais) traversant la feuille dans sa largeur et présentant un faisceau de sclérenchyme, généralement en forme de fer à cheval.

Les feuilles charnues sont rarement utilisées directement en tant qu'agrofibras ; elles sont généralement traitées chimiquement et mécaniquement afin d'isoler les agrofibras et de les extraire.





**Figure I-37 : Feuilles charnues d'agave**  
 (Li et al. 2000, Armstrong 2010)

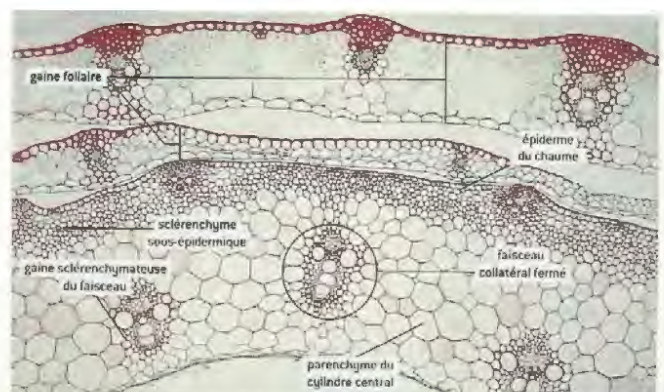
a -Coupe transversale de sisal (*Agave sisalana*)  
 b -Agrofibres du limbe de « langues de belle-mère » (*Sansevieria trifasciata*) (A) et de yucca géant (*Yucca elephantipes*) (B) déchirées transversalement.

c -Coupe transversale de yucca : détail des faisceaux cribro-vasculaires de la zone sous épidermique  
 d - Faisceaux cribro-vasculaires du « ruban de fibre »

### I.2.3.2.3. Les gaines foliaires de monocotylédones

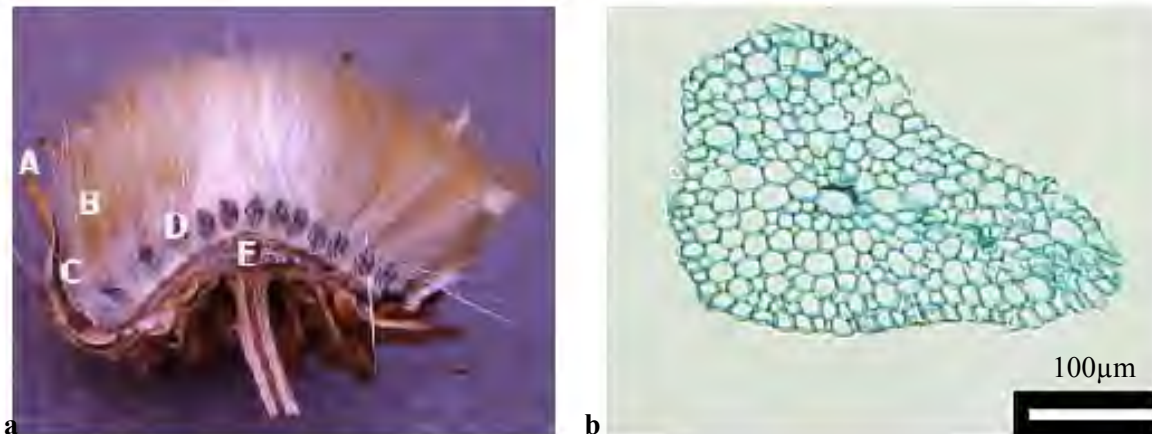
Les gaines foliaires de monocotylédones ont une organisation proche des tiges creuses de monocotylédones : un fin épiderme sur les deux faces de la gaine, une zone sous épidermique constituée de faisceaux de sclérenchyme dans une matrice de parenchyme plus ou moins lignifiée et une zone centrale composée de parenchyme pouvant présenter des lacunes importantes dans laquelle sont dispersés des faisceaux cribro-vasculaires. (Figure I-38).

D'après les données disponibles sur les trois espèces les plus communes dans les prairies (Poaceae, Juncaceae, et Cyperaceae), la gaine foliaire a une influence notable sur la rigidité des tiges qu'elle entoure (Kempe et al. 2013).



**Figure I-38 : Chaume de seigle avec sa gaine foliaire**  
 (Speranza et al. 2005)





**Figure I-40 : Bractées filamenteuses de cardon**  
(Gominho et al. 2009)

a – Coupe longitudinale d'une tête de cardon ; b - Coupe transversale d'un « poil bractal »  
A : Bractée; B : Soie des akènes; C : « Poil bractal »; D : Akènes; E : Réceptacle floral

En résumé, les feuilles, comme les tiges de monocotylédones, sont des composites présentant une matrice parenchymateuse renforcée de deux types de structures fibreuses : des faisceaux cribro-vasculaires plus ou moins dispersés présentant une gaine sclérenchymateuse pouvant être très importante ; et des faisceaux de cellules sclérenchymateuses. Une fois extraites de leur matrice, certaines de ces fibres de renfort sont connues pour être de bonnes fibres textiles (sisal, chanvre de manille...). Il existe cependant des structures particulières de feuilles qui présentent des structures filamenteuses isolées.

### 1.2.3.3. Les graines et les fruits

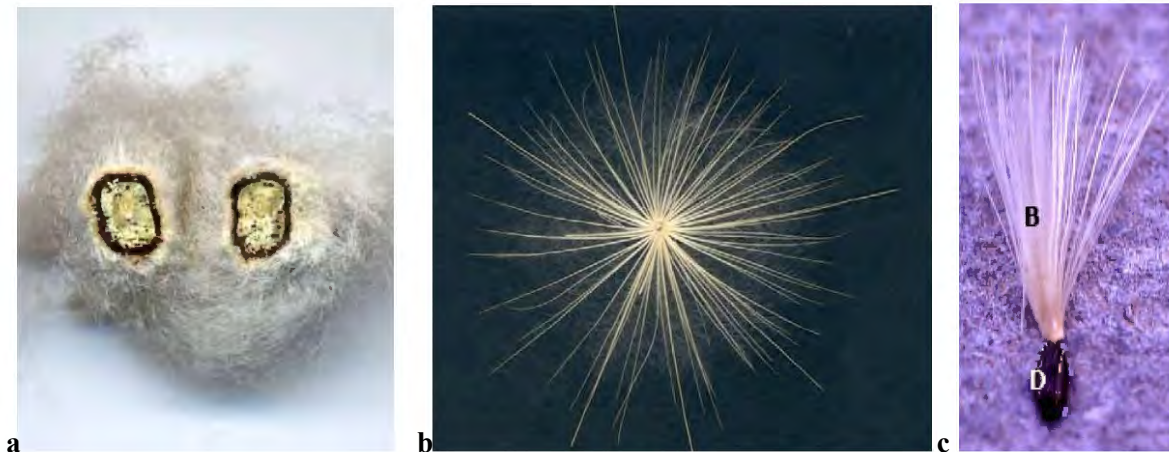
Chez certains végétaux, les graines et les fruits fournissent des structures filamenteuses végétales d'intérêt.

Le fruit est organisé en trois couches successives, appelées péricarpe, entourant une ou plusieurs graines : une partie externe dérivée du tissu épidermique, généralement fine, appelée épicarpe ; une partie intermédiaire, généralement dérivée de cellules parenchymateuses, appelée mésocarpe ; et une couche interne, elle aussi dérivée de tissus épidermiques, appelée endocarpe. Le fruit sert de protection physique à la graine et favorise sa dissémination par divers moyens.

La graine, elle, est composée de l'embryon et de ses réserves (albumen) ainsi que d'une couche épidermique de protection, le tégument. Dans certains cas, comme pour les caryopses de graminées, le péricarpe de fruit et le tégument du grain sont soudés. Autour des caryopses de céréales, on retrouve généralement des glumelles (paire de pièces foliacées ayant pour fonction de protéger la fleur puis le caryopse), aussi appelées balles. Elles ont la même anatomie que des feuilles non charnues, mais présentent une lignification importante de tous les tissus et sont donc plus rigides que des feuilles.

L'épiderme des graines peut se différencier et former des poils. Ces poils peuvent se développer chez les fruits et les graines à différents niveaux : soit à partir du tégument de la graine, comme dans le cas du coton-graine (le coton fibre) ou d'akènes d'asteracées (pissenlit, cardon,...) (Figure I-41) ; ou au niveau de l'épicarpe, comme dans le cas du fruit de plusieurs arbres de la famille des *Bombacaceae* (le kapok) (Figure I-42b). Dans certains fruits, comme les noix de coco ou les fruits du palmier à huile, le mésocarpe se lignifie et forme le coir. Il est alors composé de couches superposées de cellules scléreuses allongées et plus ou moins lignifiées (Figure I-42c-d).





**Figure I-41 : Poil épidermique de graines**  
(Prat et al. 2005, Gominho et al. 2009)

a – Coton-graine coupé en coupe transversale ; b et c – Akène à soie (ou pappus) de cardon (B : pappus, D : akène)



**Figure I-42 : Structures filamenteuse de fruits**

(Satyanarayana et al. 1981, Bledzki et al. 2010, wikipedia 2014)

a- Poil épicalyque de fruit du kapokier ; b – Schéma d'une noix de coco en coupe transversale ;  
c – Coupe transversale d'une fibre de coir ; d- Coupe longitudinale d'une fibre de coir

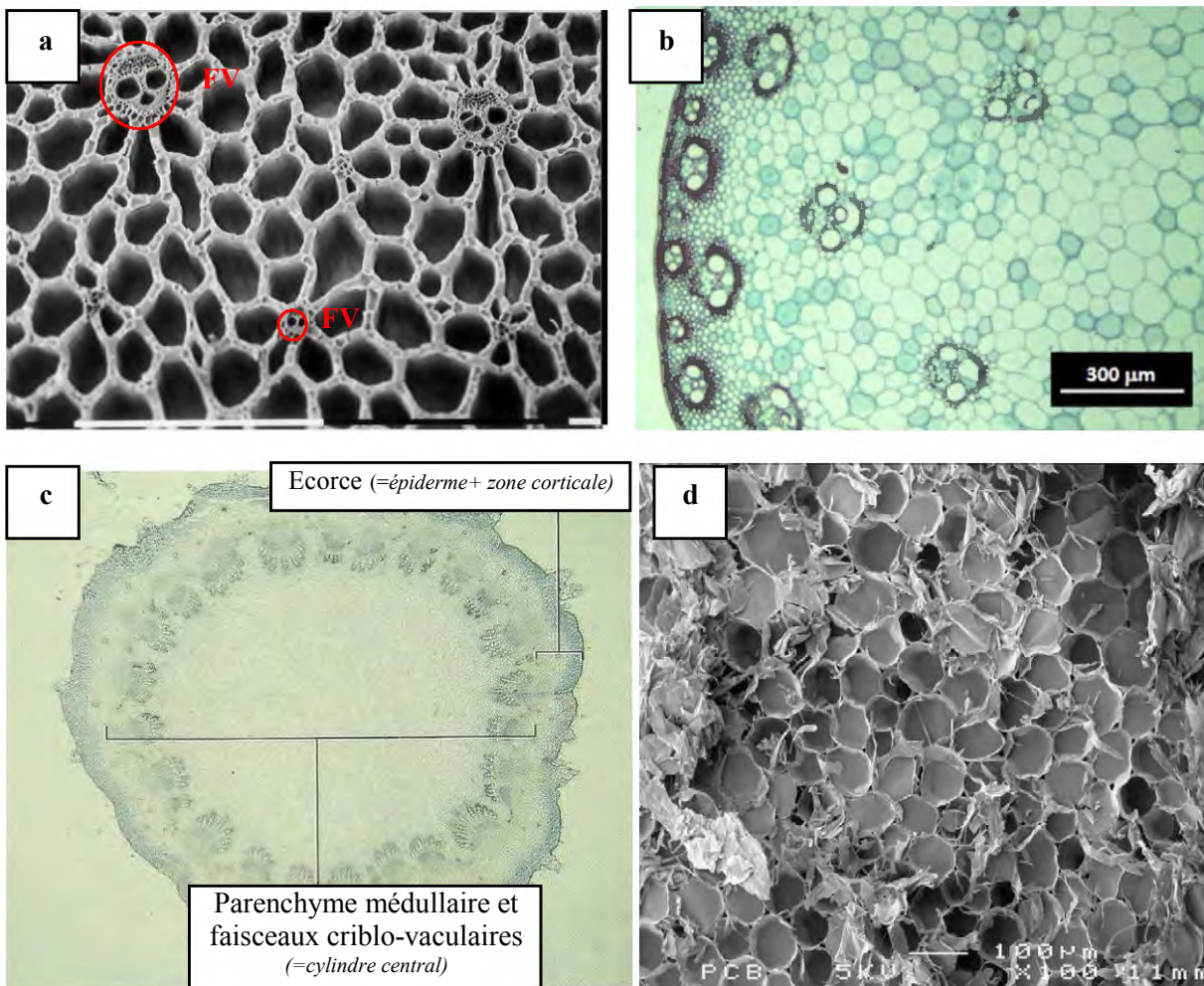
Les structures fibreuses contenues dans les organes reproducteurs sont donc présentes sous plusieurs formes possibles : des fibres très fines, à l'état de bourre (coton, kapok) ou d'excroissance de dispersion (pappi) ; des fibres plus grossières présentent dans une matrice parenchymateuse généralement minoritaire et plus ou moins cohérente (fibres de mésocarpe de fruit) ; ou encore sous forme de faisceaux conducteurs semblables à ceux trouvés dans les feuilles non charnues (balle de céréales). Mais ici encore, les graines et les fruits ne sont pas utilisés directement en tant qu'agrofibrés, mais subissent un traitement chimique et/ou mécanique de séparation des tissus avant de pouvoir être utilisés.

A travers ces trois organes (tige, feuille et organe reproducteur), nous venons de voir que chaque partie de la plante peut comporter des structures fibreuses, de forme, de nature et de structures variées. Certaines peuvent s'utiliser telles quelles, ou sous une forme grossièrement fragmentée, pour former des matériaux (tige de bambou, canne de roseau, chaume de graminées et feuille d'herbe pour la vannerie, stipe de palmier...), mais la plupart nécessitent un raffinage plus ou moins élaboré afin d'isoler les tissus fibreux qui pourront être utilisés en tant que fibres technologiques.

### I.2.4. Les organes fragmentés, pourvoyeurs d'agrofibrés de différentes natures

De nombreuses biomasses végétales autres que le bois d'arbres ont été étudiées et utilisées depuis plus de 50 ans dans le domaine des matériaux (Youngquist et al. 1994). On peut distinguer trois types de matériaux fournis par les organes végétaux, différents en fonction de leurs caractéristiques physiques.

- les parenchymes médullaires faiblement lignifiés dont le comportement rappelle celui des mousses en nid d'abeille de par leur forme et leur basse densité (Figure I-43) ;
- les fractions relativement lignifiées (cortex des tiges des monocotylédones et xylème secondaire des dicotylédones) dont le comportement est comparable au bois d'arbre ;
- les faisceaux de sclérenchyme et de fibres libériennes qui forment des fils et des renforts naturels (Gibson, 2012).



**Figure I-43 : Organisation de différents parenchymes médullaires d'herbacées en coupe transversale**

**Observation au MEB - (Franceschi et al. 2004, Speranza et al. 2005, Lips et al. 2009, Bakeer et al. 2013)**

- a - Parenchyme médullaire de papyrus - observation au MEB (FV : faisceau vasculaire)
- b - Coupe transversale d'une tige de sorgho

- c - Coupe transversale d'une tige de tournesol
- d - Observation au MEB du parenchyme médullaire de kénaf

#### I.2.4.1. Le parenchyme, un matériau alvéolaire proche d'une mousse naturelle

Les études de parenchyme médullaire de tige de monocotylédones (maïs, sorgho,...), de dicotylédones (tournesol, kénaf,...) et de certains fruits (mésocarpe de la noix de coco) de

compositions chimiques différentes (Tableau III-7) ont montré que ce type de matériau végétal présente des comportements avantageux.

		Composition chimique (% de la masse totale)			
		Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Pectines
Tige de maïs	<i>Zea mays</i>	24,6-48	12,3-13	19,1-26	3,5
Tige de sorgho	<i>Sorghum bicolor L.</i>	37	9	32	
Papyrus	<i>Cyperus papyrus</i>	53,1-69,0	24,0-28,9		
Tige de Tournesol	<i>Helianthus annuus</i>	45,4-47,4	3,2-3,5	9,4	6,0-17,6

**Tableau I-7 : Composition chimique de parenchymes médullaires de différentes origines**  
*Les références bibliographiques sont données en annexe (Annexe II)*

Le premier d'entre eux est leur faible densité naturelle. Pour le tournesol, le parenchyme médullaire présente une densité située entre 20 et 35 kg/m<sup>3</sup> (contre 430 kg/m<sup>3</sup> pour le matériel cortical) (Vandenbossche 1998, Magniont et al. 2012) et pour le parenchyme de noix de coco, la densité se situe entre 60 et 80kg/m<sup>3</sup> (Viswanathan et Gothandapani 1999b). De nombreux essais de réalisation de panneaux de particules basse densité (Viswanathan et Gothandapani 1999a, Wang et Sun 2002) ou de béton allégé (Manolas 1993) sont venus confirmer l'intérêt pour ces fractions végétales.

Des matériaux auto-liés ont aussi été réalisés à partir de fragments de parenchyme médullaire, dont certains remontent à l'Antiquité égyptienne. Le secret de la création de papyrus était jalousement gardé par les prêtres de l'ancienne Egypte, si bien que peu de traces du procédé sont aujourd'hui disponibles. Même celui relaté par le naturaliste Pline le Jeune dans *Histoire Naturelle : Livrel XIII* est incomplet selon les dires des auteurs de la littérature. Selon les études, les tiges de papyrus étaient récoltées et séchées puis écorcées. Le parenchyme médullaire isolé était découpé en lanières d'une longueur de 30 à 50 cm. Les lanières étaient humidifiées, superposées perpendiculairement les unes par rapport aux autres en deux couches successives puis compressées. Les fragments devenant cohérents entre eux, ils permettaient ainsi de créer des bandes souples allant jusqu'à plusieurs dizaines de mètres de long pour une largeur d'un peu moins d'un demi mètre. Le phénomène d'auto-adhésion des fragments a été étudié principalement au 20ème siècle, et à l'heure actuelle plusieurs théories existent (Scora et Scora 1991, Owen et Danzing 1993, Allen 1996, Flieder et al. 2001) :

- La compression imposée lors du séchage sur les lanières favoriserait l'imbrication des cellules et l'interpénétration des fibres de parois ;
- Les limons du Nil argileux auraient une fonction dans l'adhésion (dixit Pline le Jeune) ;
- Les sucres contenus dans la sève, ou l'amidon natif résiduel présent autour des faisceaux vasculaires, ou les hémicelluloses mobilisables par l'humidification des lanières assureraient l'adhérence entre les différents fragments ;
- La présence d'amidon du rhizome de la plante ou d'autre origine comme produit d'encollage (les papyrus de la période gréco-romaine n'en comporteraient pas)

Toujours est-il que ces fragments d'organes peu raffinés (seule l'écorce de la tige a été retirée), par une simple humidification puis compression, s'assemblent en un matériau cohérent et souple. Et cette capacité à l'auto-adhésion en présence d'eau a été confirmée sur d'autres parenchymes médullaires par des études beaucoup plus récentes (Marechal et Rigal 1999) (Tableau I-8).

Les différences de comportement entre les matériaux pourraient s'expliquer par les différences de taux de molécules extractibles assurant la liaison entre les particules de parenchyme médullaire, en particulier pour la rupture à l'étirement, mais aussi par l'organisation interne des fragments : le parenchyme médullaire de dicotylédone à croissance secondaire (kénaf) n'est composé que de parenchyme ; le parenchyme médullaire de type tournesol (dicotylédone sans croissance secondaire) présente un renfort fibreux annulaire important assuré par les blocs de faisceaux cribro-vasculaires ; et le parenchyme médullaire type monocotylédone (maïs/sorgho) est organisé en une mousse de parenchyme à renforts dispersés. Le comportement mécanique des faisceaux isolés est d'ailleurs relativement semblable pour le maïs et le sorgho (Reddy et Yang 2007) (Figure I-43b).

Vandenbossche (Vandenbossche 1998) a montré que le comportement du parenchyme médullaire de tournesol est relativement similaire à celui du polystyrène expansé. On retrouve chez les parenchymes médullaires les fonctions assurées par ce type de matériaux poreux et peu denses, comme



le rembourrage de l'emballage (Guyue et al. 2010, Shi et Xing 2010), l'isolation thermique (Sampathrajan et al 1992, Magniont et al. 2012, Qi et al. 2013), ou encore l'absorption de polluants utilisable en traitement des eaux usées (Sun et Xu 1997, Sun et Shi 1998, Lips et al. 2009, Bhatnagar et Sillanpää 2010).

Origine du parenchyme médullaire	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Résistance en flexion		Compression sur 1mm		Rupture à l'étirement Force de rupture/épaisseur (kg/mm)
		Force de rupture/épaisseur (kg/mm <sup>2</sup> )	Pente (kg/mm <sup>2</sup> )	Force (kg)	Enfoncement résiduel (mm)	
Tournesol	0,33	1,2	0,4	5,2	0,31	3,4
Kenaf	0,11	0,3	0,2	1,6	0,39	1,5
Sorgho	0,16	0,5	0,2	2,1	0,26	4,0
Maïs	0,18	0,6	0,4	2,4	0,25	2,5

**Tableau I-8 : Comportement mécanique de matériaux auto-liés fabriqués sans pression à partir de différents parenchymes médullaires hydratés (ratio eau/parenchyme médullaire de 1) (Marechal et Rigal 1999)**

#### *1.2.4.2. La gaine de sclérenchyme, les faisceaux conducteurs et le xylème secondaire, des agrofibrilles courtes et rigides*

Les parties lignifiées des plantes, et plus précisément celles des tiges, montrent une rigidité en flexion directement liée à leur organisation.

Rich a montré, sur les stipes de palmiers, que le module d'élasticité en flexion est directement relié à la densité des tissus (Rich 1987). Des observations identiques sont connues pour le bois d'arbre (Gibson 2012). Les zones les plus denses correspondent aux zones où les cellules présentent une paroi épaisse.

L'une des premières corrélations entre module d'élasticité en flexion et les particularités chimiques des agrofibrilles a été la correspondance grossièrement linéaire avec le taux de lignines. Le module observé sur les tiges de 76 espèces d'herbes (monocotylédones et dicotylédones confondues) est croissant en fonction de la proportion de tissu lignifié par unité de surface (Niklas 1995). Plus la tige est lignifiée, plus elle est rigide (module d'élasticité élevé). Cette observation a été corroborée par une étude menée sur 42 espèces de graminées (dont 34 chaumes) qui relie grossièrement la densité surfacique de cellules du sclérenchyme donc fortement lignifiées au module de Young selon une tendance croissante (Evans et al. 2007). Le comportement de la tige en flexion n'est pas significativement relié au volume plein de la tige, mais plus finement à la densité du volume plein de la tige, et plus exactement à la densité de cellules sclérenchymateuses contenues dans la tige (Evans et al. 2007). Ces données sont corrélées par des mesures de comportement physique effectuées sur des faisceaux cribro-vasculaires et du parenchyme isolé du chaume de bambou (Amada et al. 1997, Zou et al 2009) (Tableau I-9), ainsi que sur des mesures effectuées sur les tissus composant les chaumes de Canne de Provence (Rüggeberg et al. 2009).

	Parenchyme	Faisceaux cribro-vasculaire
Résistance maximale en traction (MPa)	50	610
Module d'Young (GPa)	2-3,4	10,4-46
Dureté (GPa)	0,43	0,44
Densité (Kg/cm <sup>3</sup> )	0,67	1,16

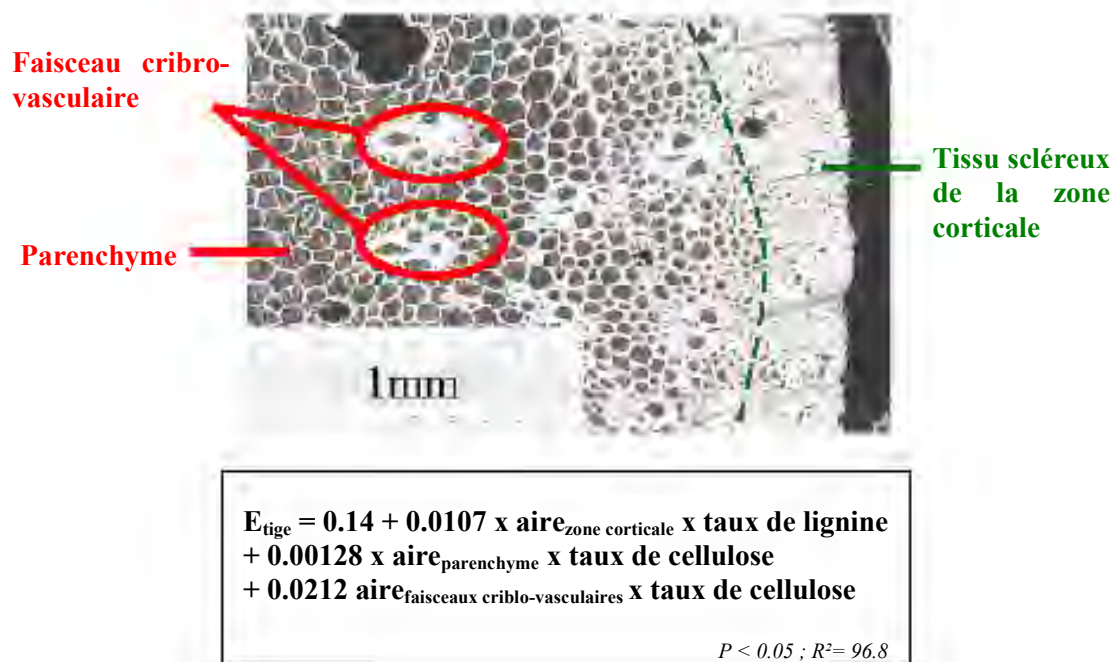
**Tableau I-9 : Propriétés mécaniques de différentes parties du chaume de bambou (Amada et al. 1997, Zou et al. 2009)**

De plus, Lo et ses collaborateurs en 2008 ont aussi relié plus ou moins approximativement la résistance en compression des tiges de bambous de façon linéaire à l'épaisseur de la paroi et à la quantité de faisceaux cribro-vasculaires de la paroi, mais il semblerait là aussi que le comportement en compression soit aussi lié plus finement à la concentration surfacique de sclérenchyme (Lo et al. 2004, Lo et al. 2008).

En 2003, Kaack et ses collaborateurs ont proposé pour les tiges de miscanthus un modèle plus fin reliant le module d'élasticité en flexion des lignines de la zone corticale et la partie cellulosique des faisceaux cribro-vasculaires et du parenchyme (Figure I-44) (Kaack et al 2003). La quantité de faisceaux cribro-vasculaires joue bien un rôle primordial dans la tenue mécanique de la tige ; mais contrairement à ce que l'on pourrait supposer, ce n'est pas la lignification de la gaine de soutien du faisceau qui y contribue majoritairement, mais le taux de cellulose des parois des cellules qui les composent. Les tendances de ce modèle ont été confirmées sur le chaume de blé (Wang et al. 2006).

*Influence de la cellulose*

*Influence de la lignine*



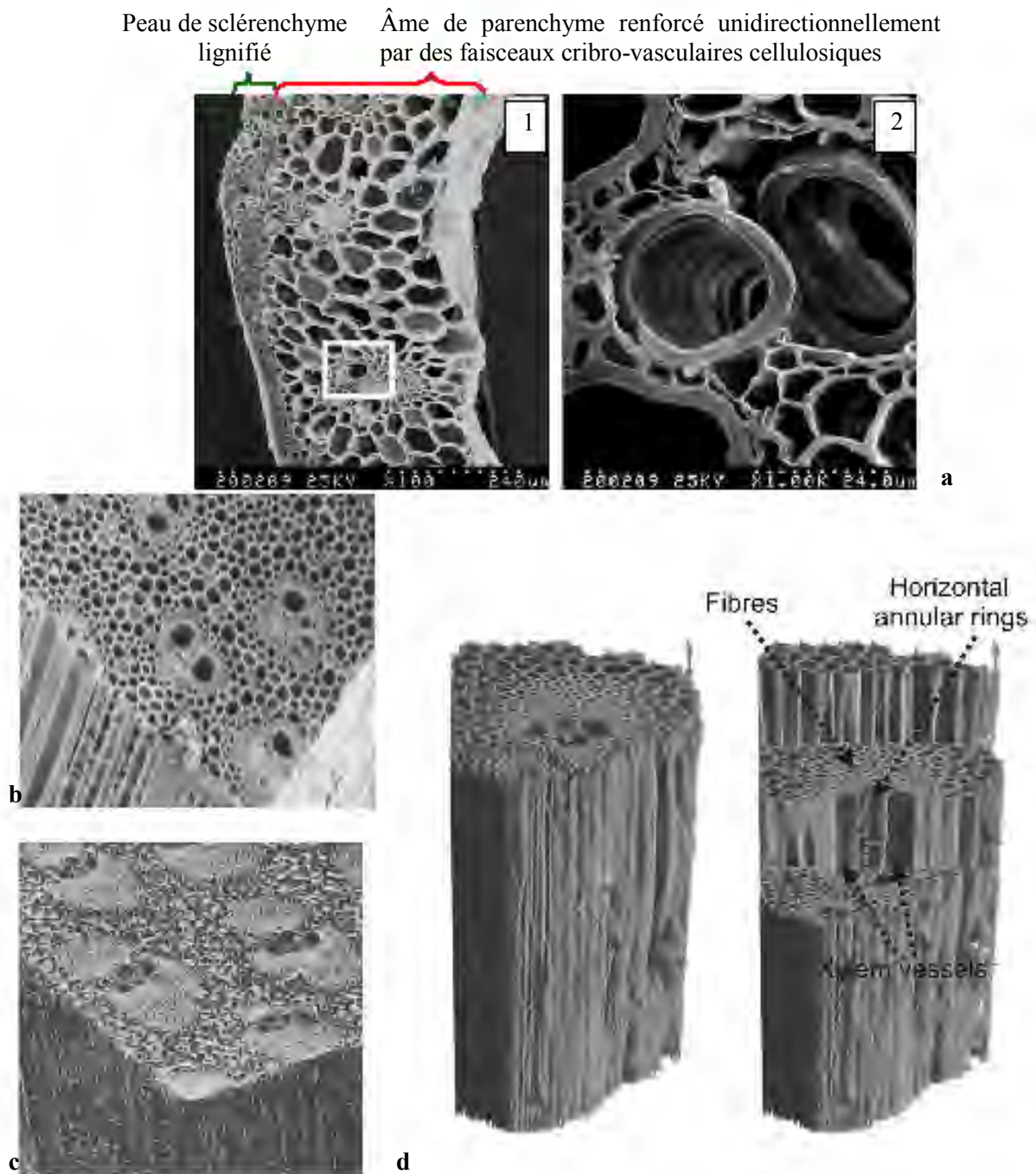
**Figure I-44 : Equation proposée par Kaack et collaborateurs reliant l'élasticité en flexion d'une tige de miscanthus à sa composition morphologique et chimique (Kaack et al 2003) (Pude et al. 2005)**

Cependant, ce modèle semble plutôt bien adapté aux tiges pleines de monocotylédones et de dicotylédones ainsi qu'aux tiges creuses, mais moins, en tout cas sous cette forme, aux dicotylédones à croissance secondaire, car leur structure présente de fortes concentrations de lignines dans la zone centrale (xylème secondaire), et des tissus de soutien généralement faiblement lignifiés (fibres libériennes) dans la zone corticale. Il est probable que si l'allure générale de cette loi était la même, les aires pondérées par les taux de lignines et de cellulose seraient différentes.

Il est néanmoins possible de tirer plusieurs conclusions de ces observations:

- comme le laisse supposer son comportement élastique, le taux de cellulose est un marqueur de qualité de l'agrofibre, et définit de façon principale le comportement mécanique du matériau obtenu ;
- le taux de lignification de la zone corticale (correspondant au taux de sclérenchyme cortical) et son importance relative, donnent aussi une indication concernant la rigidité des tiges. Leur potentiel d'utilisation en éléments de structure dans les matériaux assemblés ;
- la quantité de faisceaux cribro-vasculaires (cellules continues à paroi épaissie) joue bien un rôle important dans la tenue mécanique de la tige à la manière d'une fibre de renfort ;
- le sclérenchyme de la zone corticale et de la gaine sclérenchymateuse des faisceaux cribro-vasculaires semble avoir un rôle primordial dans le comportement mécanique de ces matériaux de par l'épaisseur de leur paroi cellulosique et leur lignification. Les tissus et leur organisation sont donc aussi un bon indicateur du comportement en flexion de la tige en tant qu'éléments rigides de structure ou de renfort.

On peut définir ce type de matériau comme des matériaux composites hétérogènes, composés d'une peau en sclérenchyme lignifié et d'une âme de parenchyme renforcé unidirectionnellement par des faisceaux cribro-vasculaires cellulosiques (Figure I-45)



**Figure I-45 : Fragments de matériau rigide issu de tiges de monocotylédones**  
(*Parameswaran et Liese 1976, Liu et al. 2005, Flores et al. 2011, Isaac et al 2013*)

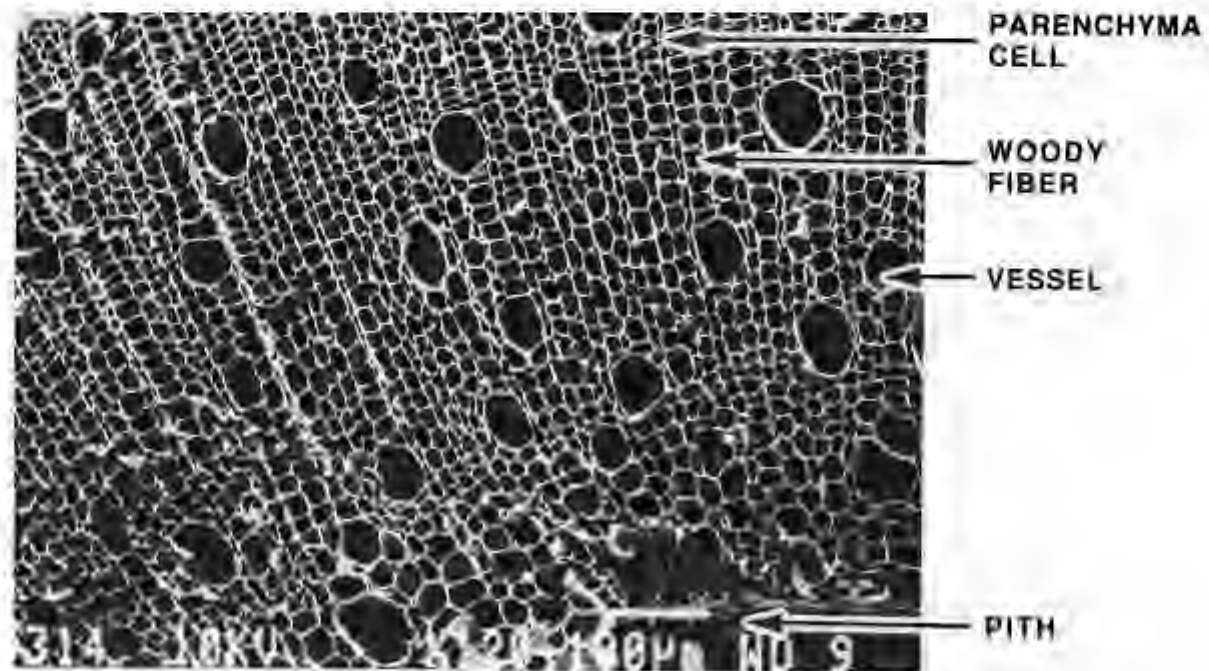
a - Chaume de blé (1) coupe transversale; (2) détail des faisceaux cribro-vasculaires  
b - Cylindre central de canne de Provence  
c - Cylindre central de Bambou

d -Zone corticale de bagasse de canne à sucre (à gauche structure intégrale, à droite, même structure en vue « éclatée »)

Ces fractions de tiges peuvent se retrouver dans une multitude de matériaux composites, soit en tant qu'éléments de structure, comme par exemple dans des panneaux de particules (Tröger et al.

1998, Trindade et al. 2005, Flores et al. 2011, Ghalehno et al. 2011, Ortuño et al. 2011)), ou bien en tant que renforts (White et Ansell 1983, Rozman et al. 2001, Cao et al. 2006, Zheng et al 2007) ou encore en tant que charges (Onésippe et al 2010).

Le bois de dicotylédones herbacées à structure secondaire présente une organisation sensiblement identique malgré une morphologie différente. En effet, il est composé de vaisseaux xylémiens secondaires verticalement continus et dispersés dans une matrice de parenchyme lignifié. Les parois des cellules qui le composent sont relativement fines mais sont plus rigides que celles d'un parenchyme médullaire de par leur taux de lignification plus important. Il s'agit d'un matériau alvéolaire rigide organisé en structure de type nid d'abeille (Figure I-46).



**Figure I-46 : Organisation alvéolaire du bois de chanvre (=chênevotte) en coupe transversale**  
*Observation au MEB - (Dupeyre et Vignon 1998)*

Du fait de sa porosité importante (93 à 96% dans le cas du chanvre (Nguyen et al. 2009)), ce bois est un matériau intermédiaire entre les particules de basse et de moyenne densité (300 à 800 kg/m<sup>3</sup>) (Kozlowski et al. 2004).

De plus, cette porosité rend le bois absorbant. L'eau absorbée dans des particules de bois de kénaf peut représenter jusqu'à 12 fois le poids sec du matériau (Zaveri 2004) et représente encore plus de 2,5 fois son poids sec après un ressuyage par centrifugation contrôlée (Lips et al 2009) mais il reste bien en dessous du parenchyme médullaire (plus de 20 fois sa masse de matière sèche). Cependant, si cette capacité d'absorption ouvre une nouvelle gamme d'utilisation, les capillarités différentes en fonction des plantes sources (Kymäläinen et al. 2001) et donc leurs cinétiques d'absorption varient.

Les bois de dicotylédones herbacées peuvent donc occuper une bonne place dans les sources de particules utilisables dans les panneaux de fibres ou de particules en remplacement du bois d'arbre (Youngquist et al. 1994, Kozlowski et al. 2004), ou encore comme charges dans des bétons allégés (Youngquist et al. 1994, de Bruijn et al. 2004). Leur porosité couplée à une absorption raisonnable en eau en font aussi de bons candidats en tant que substrats de culture hors-sol (Webber et al. 1999) ou de milieux filtrants (Lee et Eiteman 2001). Les bois semblent aussi permettre une amélioration de l'isolation thermique et acoustique (Elfordy et al. 2008, Glé et al 2011).

Cette classe de matériaux fibreux est proche des mousses rigides. Ces matériaux peuvent se présenter sous une forme plus ou moins complexe: une structure type nid d'abeille plus ou moins homogène rigidifiée de trois manières possibles : par lignification (cas du bois) ; en étant renforcée par

des fibres (faisceaux cribro-vasculaires) ou en étant composé d'une âme extérieure rigide lignifiée (sclérenchyme de la zone corticale) superposée à la structure en nid d'abeille, comme dans le cas d'un matériau composite sandwich.

### 1.2.4.3. Les faisceaux végétaux, des agrofibrés souples et longues

Il existe trois types de matériaux filandreux issus du végétal, à savoir les faisceaux cribro-vasculaires, les faisceaux de sclérenchyme et les faisceaux libériens. Les fibres y présentent des rapports longueur/diamètre élevés (Tableau I-10).

Nature	Origine	Faisceaux de fibres		Forme de la coupe transversale des cellules (18)	Références
		Longueur mm	Diamètre µm		
<b>Faisceaux cribro-vasculaires</b>	Tige de maïs	15 - 85			15
	Tige de Sorgho	40 - 115			14
	Bagasse	10 - 300	10-519		6
	Tige de riz	25 - 80			10
	Tige de blé	40 - 80			11
	Spathe de maïs	20 - 200			8-17
	Switchgrass	58 - 65			12
	Herbe à éléphant		70 - 400		4
	Bambou	1,5 - 4	25 - 40		6
	Bananier	100 - 900	12 - 271		2-3-4-7
	Cotonnier	80			9
	Soja	80			13
	Houblon	115			16
<b>Faisceaux sclérenchymateux</b>	Abaca	1000 - 4000		Ovale Polygonale	1-7
	Ananas	900 - 1500	20 - 80		1-6
	Sisal	600 - 1000	8 - 200	Polygonale	1-3-4-5-6-7
	Palmier-chanvre		202 - 418		4
	Cocotier		300 - 1600		4
	Palmier à huile		150 - 500	6	
	Coir	20 - 150	10 - 512	Polygonale	1-3-4-6-7
<b>Faisceaux libériens</b>	Lin	200 - 1200	12 - 600	Arrondie	1-4-6-7-8-9
	Chanvre	5 - 4000	25 - 500	Ovale	1-4-6
	Jute	1,5 - 3600	20 - 200	Polygonale	1-4-5-6-7-8
	Kénafe	750 - 1800		Polygonale	1
	Grande ortie	19 - 80			1
	Ramie	900 - 1500	20 - 80	Ellipse allongée	1-6
	Chanvre de Manille	750 - 1500			1

1- Franck 2005; 2- Kulkarni et al. 1983; 3- Joseph et al. 1999; 4- Zhai et al. 2012; 5- Alves Fidelis et al. 2013; 6- Dittenber et GangaRao 2012; 7- Sfiligoj Smole et al. 2013; 8- Reddy et Yang 2005a; 9- Reddy et Yang 2009a; 10- Reddy et Yang 2006; 11- Reddy et Yang 2007a; 12- Reddy et Yang 2007b; 13- Reddy et Yang 2009b; 14- Reddy et Yang 2007c; 15- Reddy et Yang 2005b; 16- Reddy et Yang 2009c; 17- Reddy et al. 2006 ; 18- Paridah et al. 2011

**Tableau I-10 : Ordre de grandeur des tailles des faisceaux multicellulaires de différentes sources végétales**



### I.2.4.3.1. Les faisceaux cribro-vasculaires

Les faisceaux cribro-vasculaires sont des éléments continus linéaires, formés de cellules à parois épaissies. Ils traversent la plante, allant des organes souterrains jusqu'au bout des organes aériens. Ils sont composés de cellules matricielles (parenchyme, phloème, cellules compagnes...) accompagnées de deux types de tissus longilignes : les vaisseaux conducteurs du xylème et la gaine de sclérenchyme.

#### I.2.4.3.1.1. Les vaisseaux conducteurs du xylème

Les vaisseaux conducteurs du xylème sont des cellules mortes de grand diamètre dont les parois ont fusionné pour former un tube continu, et ont été renforcées par des épaississements ligno-cellulosiques présentant des formes très variables (Figure I-47).

Les vaisseaux conducteurs sont donc des matériaux composites tubulaires à renforts allant d'un renfort radial à un renfort isotrope transverse.

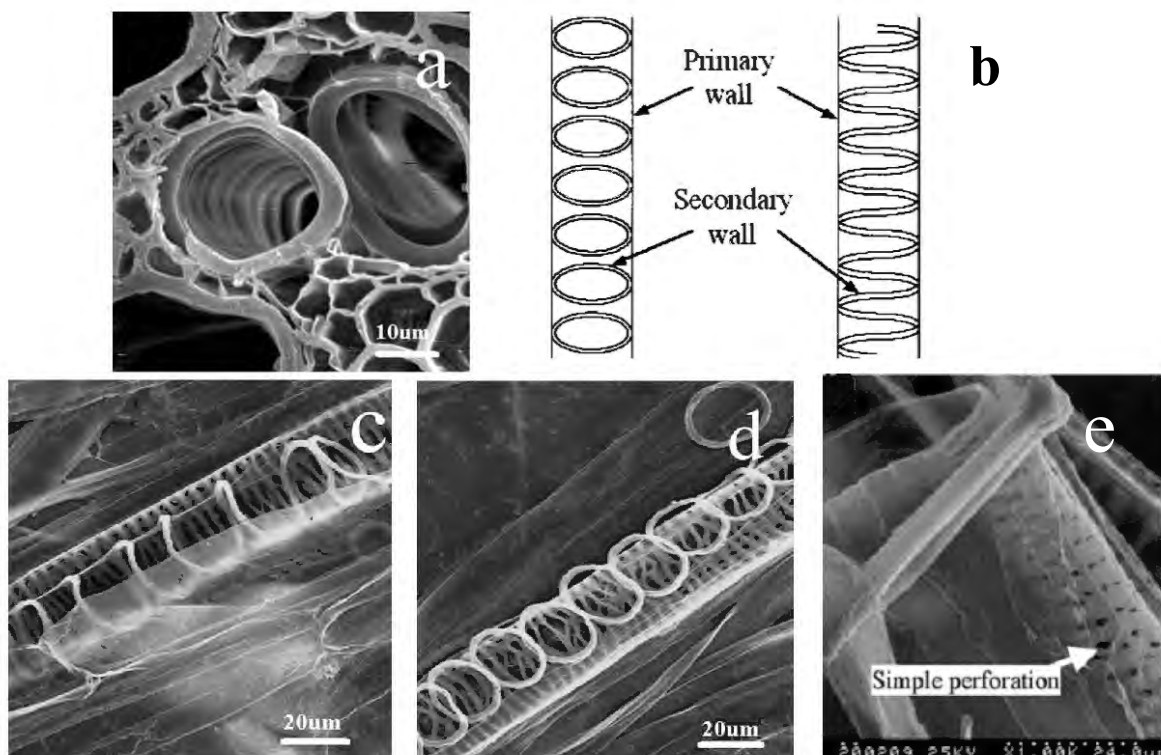


Figure I-47 : Eléments conducteurs du xylème d'un chaume de blé et renforts pariétaux

Observation au MEB - (Liu et al. 2005, Yu et al. 2005)

a - Vaisseaux conducteurs sans traitement en coupe transversale

b - Modèle schématique de l'organisation des renforts tangentiels des vaisseaux spiralés et des vaisseaux annulaires

c,d,e - Vaisseaux conducteurs après extraction des lignines et des hémicelluloses

c - Vaisseau spiralé du protoxylème

d - Vaisseau annulaire du protoxylème

e - Vaisseau ponctué du métaxylème

#### I.2.4.3.1.2. La gaine de sclérenchyme

La gaine de sclérenchyme qui entoure les éléments conducteurs des faisceaux cribro-vasculaires est composée de cellules mortes allongées à parois épaissies et lignifiées, présentant un diamètre assez faible. Cette structure fibreuse assure le soutien et la cohésion des faisceaux.

L'épaisseur de cette gaine peut être plus ou moins importante en fonction des espèces, allant d'une unique couche cellulaire à un ou plusieurs faisceaux de plusieurs centaines de cellules. La gaine de sclérenchyme est aussi plus ou moins importante en fonction de leur localisation. Généralement plus



les organes aériens à port érigé sont de grandes tailles, plus les gaines sont importantes, car elles font office de tissus de soutien.

Les agrofibrilles de faisceaux cribro-vasculaires isolées sont les structures fibrillaires naturelles que l'on rencontre le plus fréquemment dans les herbacées, toutes natures confondues, car avant la fonction de renfort, elles ont une fonction de conduction des sèves indispensable à la survie des végétaux dits supérieurs. Ces composites multi-tissulaires peuvent être isolés sous forme d'agrofibrilles (Figure I-48), cependant, leurs tailles restent relativement restreintes (Tableau I-10), et leurs résistances mécaniques modestes (Tableau I-14)



**Figure I-48 : Agrofibrilles composées de faisceaux cribro-vasculaires en coupe transversale**

*Observation au MEB - (Kriker et al. 2005, Bilba et al 2013)*

a – Bagasse de canne à sucre ; b- Palmier dattier

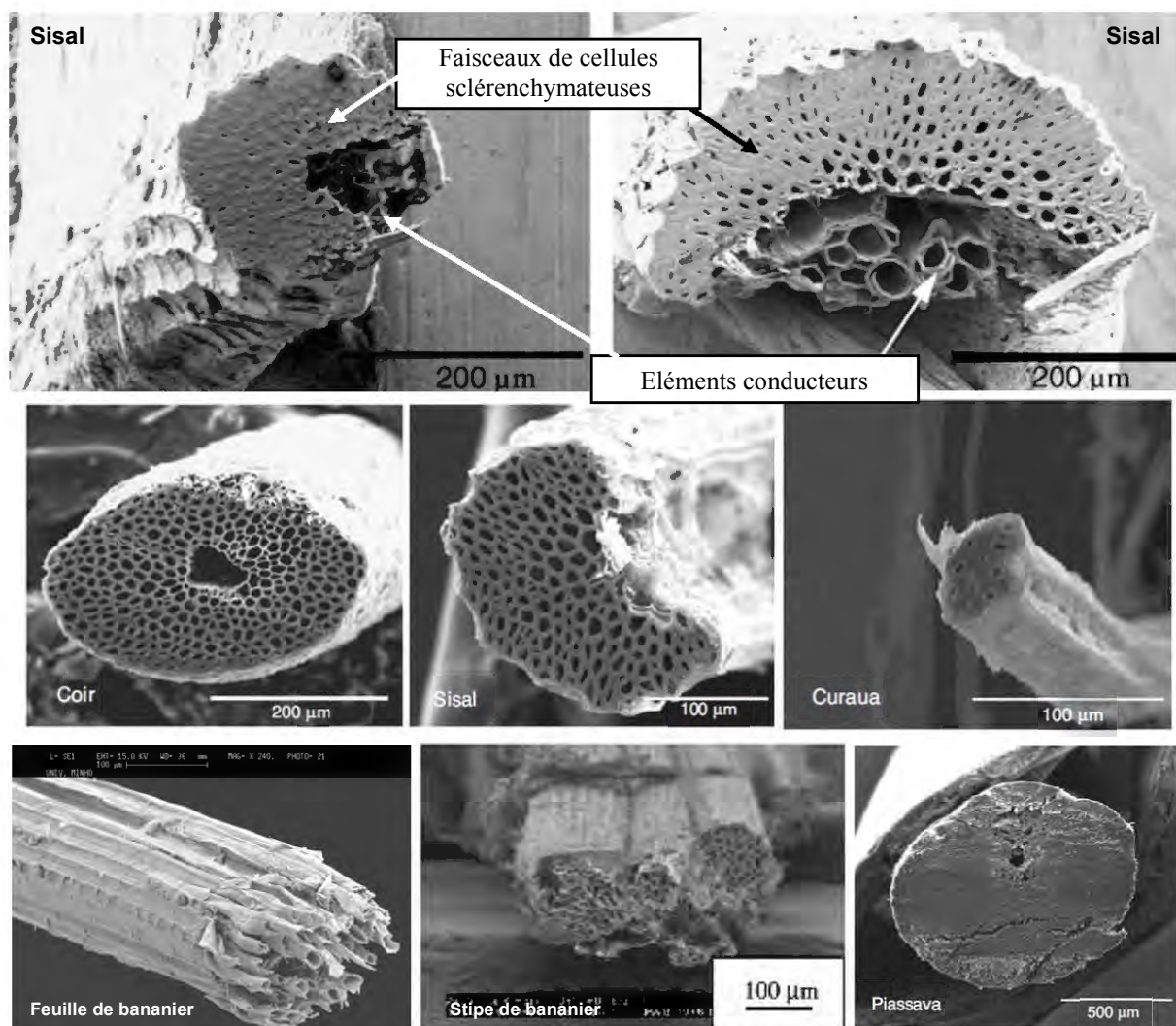
#### I.2.4.3.2. Les faisceaux de sclérenchyme

Comme nous venons de le voir, la gaine de sclérenchyme peut se développer grandement d'un côté (sisal, palmier, bambou,...) ou tout autour des faisceaux (piassava) (Figure I-49). Dans certains cas, un second faisceau de sclérenchyme se développe à proximité des faisceaux cribro-vasculaires (Figure I-26b). Certains organes, comme les feuilles de palmiers (Figure I-35) comportent en plus des tissus sclérifiés sous-épidermiques qui renforcent encore un peu plus la structure. On retrouve aussi ces faisceaux dans le mésocarpe de certains fruits (coir de coco, fruit du palmier à huile).

Ces faisceaux de cellules à parois épaisses peuvent être séparés du parenchyme qui les entoure par différents procédés et isolés pour former des fibres textiles. Selon les procédés, il arrive que la gaine soit isolée indépendamment des éléments conducteurs.

Les faisceaux d'agrofibrilles isolés à partir de stipe de bananier sont composés de 85 à 90% de cellules du sclérenchyme présentant une grande variabilité de diamètre (Kulkarni et al. 1983, Venkateshwaran et Elayaperumal 2010). Les vaisseaux de la gaine foliaire de cocotier comportent 77 à 95% de cellules de sclérenchyme (Satyanarayana et al. 1982) et le coir est composé de 90% de sclérites. Cela les rend relativement riches en lignines (Tableau I-11). Les agrofibrilles obtenues sont de longueurs variables en fonction des sources végétales, voire des organes d'origines (Tableau I-10).

D'aspect, ces agrofibrilles sont généralement rugueuses. Les lignines, en proportion relativement importantes dans ce type de fibres, provoquent deux effets pouvant être qualifiés d'antagonistes sur la qualité de la fibre : d'un côté, elle renforce l'hydrophobicité de la fibre et son imputrescibilité mais de l'autre elle la rend moins souple et plus rugueuse, limitant certaines utilisations, comme les textiles d'habillement par exemple.



**Figure I-49 : Observations microscopiques de différentes fibres de sclérenchyme (coupes transversales)**  
 (Mukhopadhyay et al. 2008, Silva et al. 2008, Alves Fidelis et al. 2013, Bilba et al 2013)

			<b>Composition chimique (% de la masse totale)</b>			
			Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Pectines
Gaine foliaire	Abaca ( <i>chanvre de Manille</i> )	<i>Musa textilis</i>	56 - 76,6	14,6 - 25	5,6 - 13	0,3 - 1,0
Feuille	Bananier	<i>Musa sp.</i>	51 - 67,6	6 - 19	5 - 17,5	3 - 5
	Palmier dattier	<i>Phoenix sp.</i>	33,5	28,5	26,5	
	Piassava	<i>Attalea funifera</i>	28,6	25,8	45	
	Cocotier	<i>Cocos nucifera</i>	31,1	29,7	19,2	
	Phormium ( <i>Lin de Nouvelle-Zélande</i> )	<i>Phormium sp.</i>	46,1 - 67	11,2 - 30	11 - 30,1	0,7
Feuille charnue	Ananas	<i>Ananas comosus</i>	70 - 83	12 - 19	4,6 - 19	2 - 3
	Sisal	<i>Agava Sislana</i>	43 - 78	7 - 24	4 - 14	0,8 - 2
	Henequen	<i>Agava foureroydes</i>	60 - 77,6	4 - 8	8 - 13,1	2,6
	Curaua	<i>Ananas lucidus</i>	70,7 - 73,6	9,9	7,5 - 11,1	
Mésocarpe du fruit	Coir	<i>Cocos nucifera</i>	32 - 46	40 - 49	0,15 - 20	3 - 5
	fruit du palmier à huile	<i>Elaeis guineensis</i>	43 - 65	18 - 33	11 - 29	

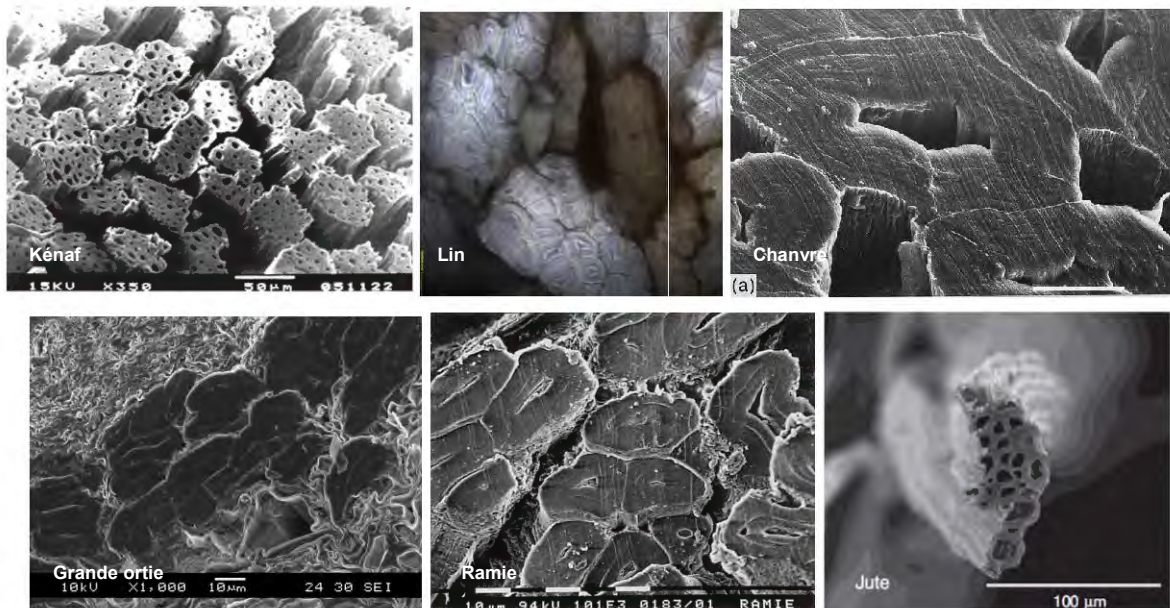
**Tableau I-11 : Composition chimique d'agrofibras sclérenchymateuses de différentes origines**  
 Les références bibliographiques sont données en annexe (Annexe II)



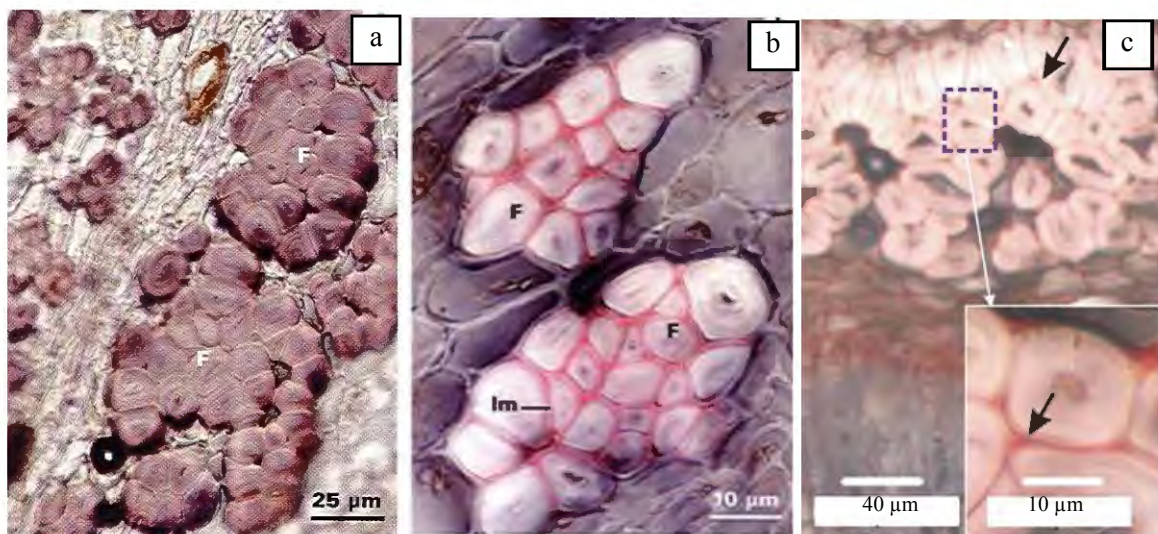
### 1.2.4.3.3. Les faisceaux de fibres libériennes

Les fibres libériennes sont des fibres spécifiques de certaines variétés de dicotylédones à croissance secondaire. On en trouve chez les plantes herbacées à port érigé (chanvre, lin, kénaf, jute, ortie,...) mais on peut aussi en trouver chez certains arbres (copalme d'Amérique, thuya géant, noisetier, ...) (Speranza et al. 2005).

Les fibres libériennes sont des cellules mortes à maturité à paroi très épaisse, regroupées en faisceaux formant une couronne autour de la tige, entre l'épiderme et les éléments conducteurs du xylème secondaire. De formes variables, les cellules composant le faisceau libérien ont de petits diamètres et une paroi qui s'est épaissie jusqu'à faire disparaître une grande partie du lumen (Figure I-50). La paroi est essentiellement cellulosique, généralement peu lignifiée (Tableau I-12). La liaison entre les cellules au sein d'un faisceau est généralement assurée par une matrice pectique peu lignifiée (Reis et al, 2006) (Figure I-51). Certaines pratiques visent à dégrader ce ciment intercellulaire de manière à individualiser les fibres des faisceaux.



**Figure I-50 : Observations microscopiques de différentes fibres libériennes (coupe transversale)** (Dupeyre et Vignon 1998, Angelini et al. 2000, Bodros et Baley 2008, Eichhorn et al, 2009, Alves Fidelis et al. 2013, Sfiligoj Smole et al. 2013)



**Figure I-51 : Localisation de différents composants chimiques pariétaux dans un faisceau de fibres libériennes de chanvre**

(Reis et al. 2006, Thygesen et al. 2006)

a – Cellulose (en violet); b – Lignines (en rouge) ; c – Pectines (en rouge)

Les faisceaux de fibres libériennes extraits sont des agrofibrés de grandes tailles, relativement douces, soyeuses et souples, présentant un rapport longueur/largeur généralement bien supérieur à 100 (Tableau I-10). Ils sont couramment filables et tissables.

Les faisceaux de fibres libériennes et sclérenchymateuses sont des assemblages dont le comportement mécanique dépend de la longueur des faisceaux. En effet, de nombreux travaux ont montré que plus une agrofibre végétale est longue, plus la fréquence des défauts augmente en accord avec les analyses de distribution statistique de Weibull, et donc la probabilité de rupture augmente (Kulkarni et al 1981, Kulkarni et al 1983, Silva et al. 2008, Da Costa et al. 2010, Defoirdt et al. 2010, Fidelis et al. 2013) (§ 1.3.1). Les valeurs de résistance mécanique obtenues sur des faisceaux de fibres sont donc difficilement comparables entre elles.

La localisation des faisceaux de fibres au sein de l'organe a aussi son influence sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques de l'agrofibre (Charley et al. 2007).

		<b>Composition chimique (% de la masse totale)</b>			
		Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Pectines
Chanvre	<i>Cannabis sativa</i>	63 - 92	3 - 10	5 - 22,4	18
Jute	<i>Corchorus caspularis</i>	51 - 84	5 - 13	12 - 20,4	0,2 - 0,4
Kénaf	<i>Hibiscus cannabinus</i>	31 - 87	2,8 - 23	15 - 27,2	2 - 5
Lin	<i>Linum usitatissimum</i>	60 - 72	2 - 5	14 - 20,6	2,3
Grande ortie	<i>Urtica dioica L.</i>	79 - 86	0,5 - 3,8	10 - 12,5	
Ramie	<i>Boehmeria nivea</i>	68,6 - 93	0,5 - 1	5 - 16,7	0,6 - 1,9
Chanvre du Bengale ( <i>Sunn hemp</i> )	<i>Crotalaria juncea</i>	67,8	3,5	16,6	0,3

**Tableau I-12 : Composition chimique d'agrofibrés libériennes de différentes origines**  
Les références bibliographiques sont données en annexe (Annexe II)

Ces faisceaux de fibres sont donc eux aussi des matériaux composites fortement cellulosiques semblables à un toron d'assemblage : les fibres individuelles sont alignées parallèlement et liées par une fine couche de matrice plus ou moins lignifiée et plus ou moins pectique. On retrouve ces matériaux filandreux dans beaucoup d'applications composites, directement en tant que renfort (plastique, béton, résine,...) (Summerscales et al. 2010a-b, Srivastava et al. 2013, Dicker et al. 2014), ou sous une forme textile plus élaborée (fil, tissage) (Eichhorn et al. 2009).

De nombreux travaux sur des fibres libériennes et sclérenchymateuses ont montré que la surface de paroi cellulaire réelle des faisceaux de fibres, c'est-à-dire sans prendre en compte la surface du lumen, n'était pas directement corrélée au comportement mécanique de la fibre. Il existe donc des facteurs intrinsèques non méso-morphologiques qui influent sur le comportement mécanique des fibres. L'un d'entre eux est la composition chimique, et plus finement l'arrangement des composantes chimiques au sein des parois des fibres élémentaires.

#### **I.2.4.4. Les poils de coton et épicarpe de Kapok, un cas particuliers d'agrofibrés unicellulaires**

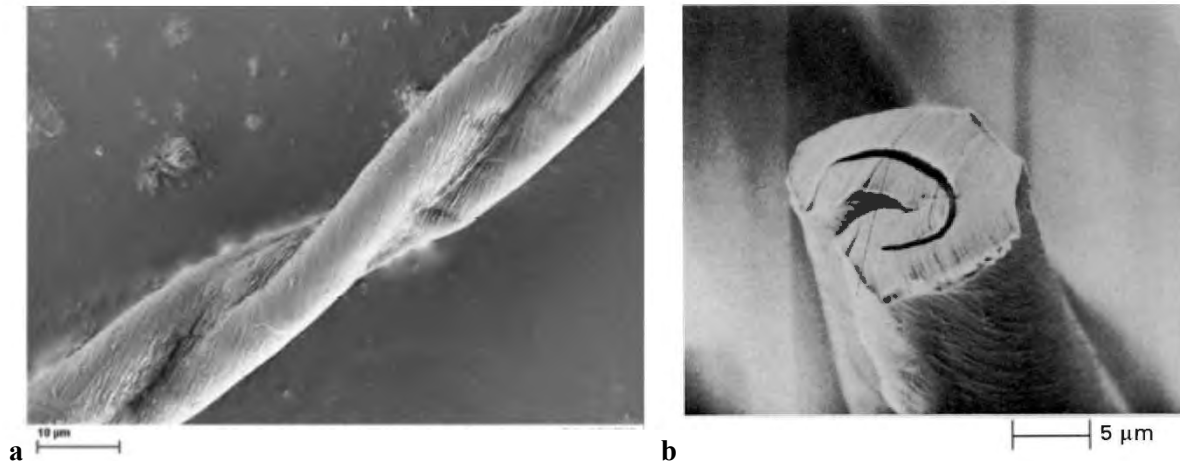
Contrairement aux faisceaux multicellulaires présentés ci-dessus, les poils épidermiques de graine de coton et les fibres de l'épicarpe du Kapok sont des fibres unicellulaires

##### **I.2.4.4.1. Le Coton-fibre**

Les poils unicellulaires de l'épiderme de coton sont des agrofibrés quasiment exclusivement cellulosiques présentant un rapport longueur/largeur supérieur à 1000 (Tableau I.13). Elles présentent de bonnes caractéristiques physiques et mécaniques. La fibre de coton est très affine de l'eau, pouvant absorber en eau jusqu'à 60% de son poids sec en fonction de la date de récolte (Ceylan et al. 2012). Le lumen semble de petite taille mais en réalité il n'est que collapsé: à l'état faiblement hydraté, les

cellules sont en forme de cacahuète, avec un lumen quasi-inexistant (Figure I-52); mais elles redeviennent ovale à ronde en adsorbant de l'eau (Sfiligoj Smole et al. 2013).

Le coton est une agrofibre végétale relativement chère à l'achat. Il est généralement utilisé dans le secteur textile, mais aussi pour les papiers de luxe et les papiers sécurisés, nécessitant des résistances au pliage (papiers fiduciaires, billets de banques) (Bourgeois 2011). On retrouve aussi des agrofibres de coton dans des composites plastiques, en tant que fibres de renforts (Kamath et al 2005, Prachayawarakorn et al. 2010)

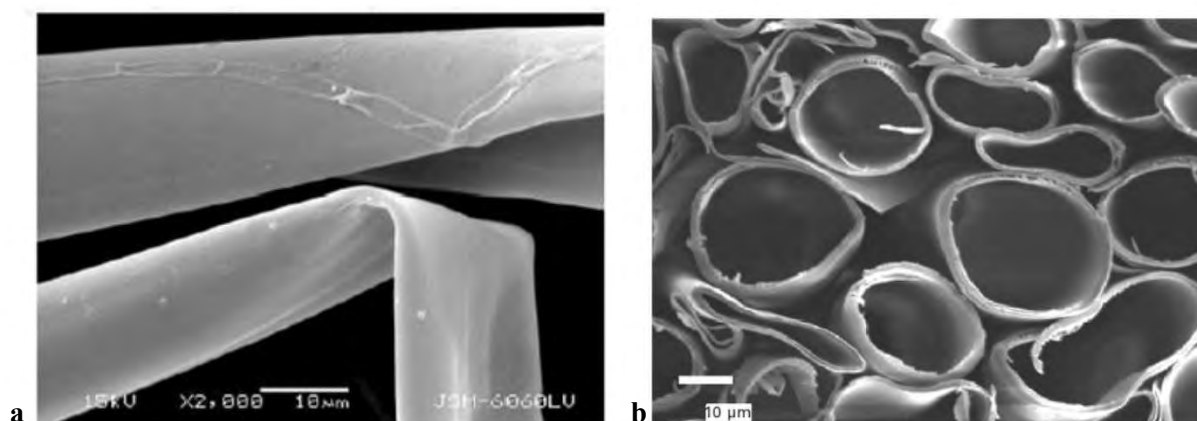


**Figure I-52 : Observations microscopiques de fibres unicellulaires de coton**  
(Hearle et Morton 2008, Sfiligoj Smole et al. 2013)

a - Fibres de coton; b- Fibre de coton (coupe transversale)

#### I.2.4.4.2. Le Kapok

La fibre de kapok est de taille un peu plus modeste, imputrescible et absorbante (Tableau I-13). Contrairement au coton, son lumen n'est pas collapsé (Figure I-53). Les cellules sont donc creuses et très légères : malgré une densité absolue de  $1,474 \text{ g/cm}^3$ , la paroi cellulaire ne représente que 33% du volume de la fibre. La densité apparente de la fibre est donc comprise entre  $0,3$  et  $0,4 \text{ g/cm}^3$  (Sfiligoj Smole et al. 2013).



**Figure I-53 : Observations microscopiques de fibres unicellulaires de kapok**  
(Eichhorn et al 2009, Sfiligoj Smole et al. 2013)

a - Fibres de kapok; b- Fibres de kapok (coupe transversale)

La paroi des fibres de kapok comporte 13,0% de groupement acétyle, ce qui est très élevé (1% à 2% habituellement). Cette structure chimique particulière permet à l'agrofibre de présenter une forte hydrophobicité et une grande affinité pour les composés hydrophobes: des essais menés avec des



composés huileux ont montré que le kapok est capable d'en absorber jusqu'à 40% de son poids sec (Hori et al. 2000, Lim et Huang 2007).

Du fait de leur hydrophobicité importante et de leur faible densité, les agrofibras de kapok sont utilisées pour le rembourrage du matériel de sauvetage (ceintures, gilets, bouées) ou de literie, pour l'emballage, ou encore pour la fabrication des entre-doublures lorsqu'elles sont mélangées à du coton (Bourgeois 2011). De récentes études montrent que, par son hydrophobicité naturelle et sa faible densité, le kapok pourrait être utilisé en tant que fibre courte de renfort pour les matrices thermoplastiques mais ses performances mécaniques restent faibles face à celles de la fibre de verre (Mwaikambo, et al. 2000, Mani et al. 2012, Prachayawarakorn et al. 2013).

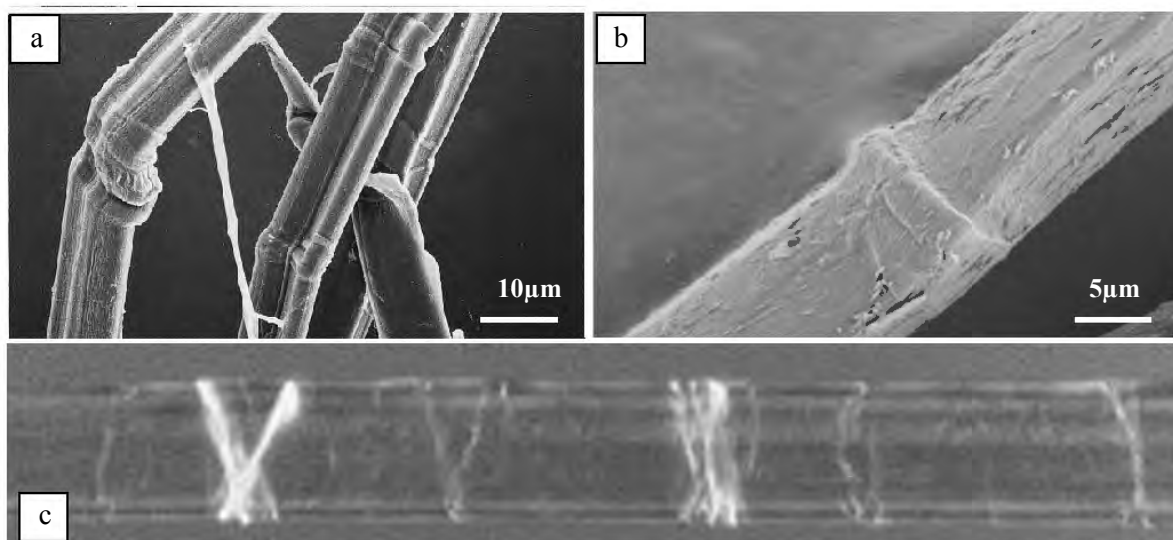
		<b>Coton (poil)</b> <i>Gossypium spp</i>	<b>Kapok</b> <i>Ceiba pentandra</i>
<b>Composition chimique</b> (% de la masse totale)	Cellulose	80 - 96	12 - 50
	Lignines	0,5 - 5,7	15,1 - 45
	Hémicelluloses	0,5 - 6	15 - 32,4
	Pectines	0 - 5,7	4,47
<b>Dimensions des cellules</b>	Longueur (mm)	10 - 64	8 - 35
	Diamètre ( $\mu m$ )	10 - 45	10 - 43
	Diamètre du lumen ( $\mu m$ )	12 - 3 - 12,8	14,5
	Fraction de matériel plein (%) (coefficient de flexibilité)	65,3	33
	Ratio L/D (facteur de forme)	1000 - 2752	754 - 1000
<b>Comportement mécanique</b>	Densité ( $mg/m^3$ )	1,55 - 1,6	0,3 - 0,4
	Contrainte maximum en traction (Mpa)	265 - 800	41 - 93,3
	Module d'élasticité en traction (Gpa)	5 - 12,6	2 - 4
	Allongement à rupture (%)	3 - 10	1,2 - 2
<b>Humidité après stabilisation</b>		7 - 25	10,9

**Tableau I-13 : Composition chimique, dimensions et comportement mécanique des agrofibras unicellulaires de coton et de kapok**

*Les références bibliographiques sont données en annexe (Annexe II)*

Les fibres végétales, à la différence des fibres chimiques uniformes tout au long du filament, ne présentent pas de diamètre constant ni de surface parfaitement lisse. Elles ont généralement des irrégularités importantes au niveau du diamètre et présentent très fréquemment de nombreux défauts à la surface ou dans la paroi. Ces défauts peuvent être des artefacts de la croissance de la plante (Chernova and Gorshkova 2007) ou encore des déformations dues aux procédés d'extraction (genoux ou kink band, nœuds, dislocation) (Figure I-54) (Baley 2004, Hughes 2012). Ils sont répartis de façon plus ou moins aléatoire sur la fibre. Ils jouent un rôle important dans le comportement mécanique de l'agrofibre, car ils génèrent des points faibles (zones de fragilité, zones de concentration des contraintes,...) pouvant être la source de flambage ou d'une rupture de la fibre de renfort (§ I.3.1).





**Figure I-54 : Exemples de défauts structuraux sur les fibres libériennes**  
*(Dupeyre et Vignon 1998, Hughes 2012, Sfiligoj Smole et al. 2013)*

a - Genoux sur des fibres isolées d'un faisceau de fibres libériennes de chanvre  
 b - Genoux sur une fibre isolée d'un faisceau de fibres libériennes de lin

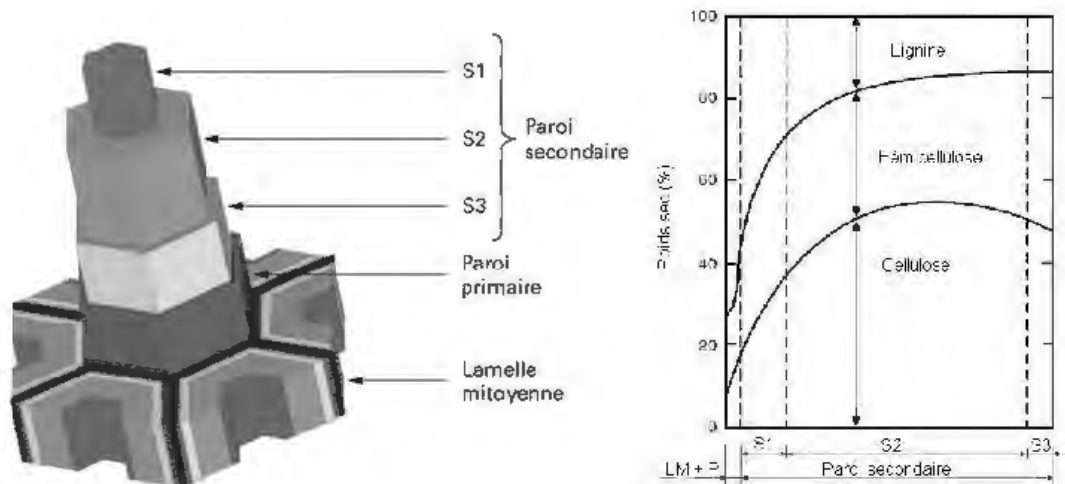
c - Dislocations (bandes blanches) présentes dans une fibre isolée d'un faisceau de fibres libériennes de chanvre (lumière polarisée)

Il faut aussi garder à l'esprit lorsqu'on étudie les agrofibrés que l'humidité ambiante, doit être prise en compte pour estimer leurs propriétés mécaniques, et ce dès l'échelle macroscopique. Dans l'étude de O'Dogherty et collaborateurs (O'Dogherty et al. 1995), l'eau semble favoriser le déplacement des cellules les unes par rapport aux autres. L'eau paraît entraîner une perte de cohésion interne dans le sens de l'axe des fibres de renfort et entraîne une moindre résistance au cisaillement. La présence d'un optimum de résistance maximale en traction semble indiquer que si l'eau n'est pas assez disponible comme plastifiant, la tige est un matériau rigide ; mais si elle est trop disponible, il y a perte de cohésion, probablement par un début de solubilisation de molécules très affines de l'eau, comme les hémicelluloses et les pectines.

En conclusion, il existe de multiples formes et de multiples sources d'agrofibrés, présentant des profils de comportement mécaniques différents. Elles peuvent être composées de fibres végétales au sens strict, mais aussi être composées de structures non-fibreuses (parenchyme). Elles peuvent servir de charges, d'éléments structuraux ou encore de renforts. Cependant, le comportement mécanique de ces fibres dépend de paramètres microscopiques qui influencent le comportement mésoscopique de ces fibres multicellulaires. Pour en apprécier l'importance, il est nécessaire de définir la fibre élémentaire végétale.

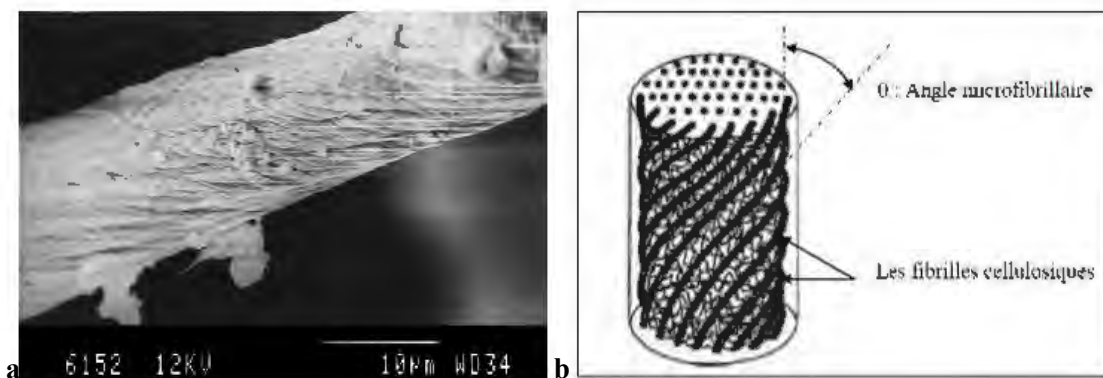
### **I.2.5. La fibre élémentaire végétale**

Comme nous avons pu le voir ci-dessus, les agrofibrés ne sont le plus souvent pas des fibres unitaires à proprement parler, mais un assemblage d'unités végétales aussi nommées fibres végétales élémentaires. Elles peuvent être définies comme un matériau fait de plusieurs couches cylindriques ou polygonales concentriques. Les différentes couches composent la paroi végétale. Cette dernière comporte deux parties : la paroi primaire mince et la paroi secondaire plus épaisse, elle-même composée de sous-couches (Figure I-55). Ces couches se différencient par leur composition chimique, leur épaisseur ainsi que par leur arrangement interne. Au centre, on distingue le lumen cellulaire, qui contenait jusqu'à maturité de la fibre élémentaire le cytoplasme et le noyau, et qui, à maturité, subsiste de façon plus ou moins importante à l'état vide. Le degré de maturité de la fibre élémentaire peut être déterminé à partir de la taille de ce lumen (Vallade 1999).



**Figure I-55 : Composition chimique des parois cellulaires d'une fibre élémentaire de bois (Panshin et Zeeuw 1970)**

La matrice de ces couches est principalement composée d'hémicelluloses et de lignines, et elle est renforcée par des microfibrilles cellulosesques (§ I.2.1.6) parallèles disposées en forme de spirale, formant un angle avec l'axe longitudinal de la fibre nommé angle microfibrillaire. Plus l'angle est petit, plus les microfibrilles de cellulose sont verticales (Figure I-56).



**Figure I-56 : Arrangement d'une couche de la paroi d'une fibre élémentaire végétale (Hearle 1963, Ray et al. 2004)**

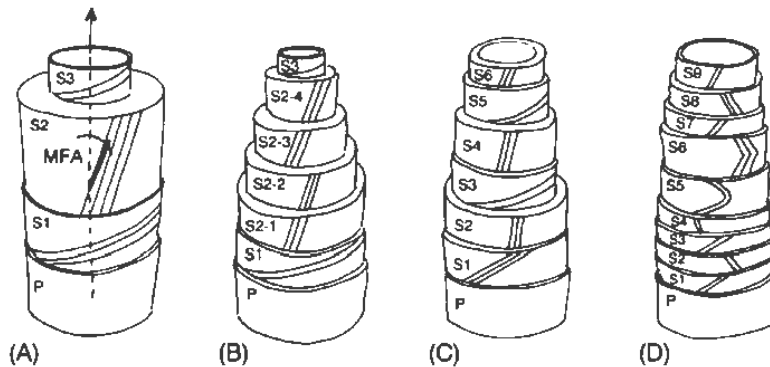
- a – Macrofibrilles cellulosesques d'une fibre de sclérenchyme de bambou ;
- b - Schéma de l'arrangement d'une microfibrille

Les fibres élémentaires sont reliées entre elles par une lamelle mitoyenne. Elle joue le rôle d'interface qui assemble les fibres élémentaires entre elles en un tissu. Elle est majoritairement composée de pectines et de lignines, la composition changeant grandement en fonction de l'origine et de l'âge du tissu fibreux.

La paroi cellulaire primaire est la couche la plus externe. Elle est généralement très mince (épaisseur comprise entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$ ) et relativement poreuse. Son élasticité lui permet de se déformer et de se détendre, et ainsi d'augmenter de taille avec la croissance de la cellule. Ces microfibrilles forment un maillage lâche en un arrangement dit en structure dispersée (Baley 2004). Elles sont orientées relativement aléatoirement (Bos et al. 2002) dans une matrice de composition très analogue à celle de la lamelle moyenne. Il y a une certaine continuité entre la matrice et la lamelle moyenne. Après lignification, comme au sein de la fibre de bois, leur composition chimique est encore plus proche, contenant une grande quantité de lignines et peu de cellulose (Figure I-55).

Les pectines sont présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules dans les premiers stades de croissance de la lamelle moyenne des végétaux (Varner et Lin 1989, Jarvis 2011). Elles assurent la cohésion et le maintien des cellules entre elles (Zykwinska et al 2005). Néanmoins,

elles sont peu à peu remplacées par les lignines. Les pectines impactent la structure des lignines en permettant une meilleure dispersion des polymères phénoliques dans le réseau de microfibrilles de cellulose (Habrant et al 2009).



**Figure I-57 : Différents modèles de structure de la paroi des fibres élémentaires en fonction de leur origine (Stevens 2010).**

A – Bois ; B – Fibres libériennes de lin et de chanvre ; C – bambou ; D – Coton

Dans le cas du bois, la paroi secondaire est majoritairement cellulosique et divisée en trois sous-couches. Il s'agit du modèle le plus couramment proposé, mais il existe pour les plantes herbacées d'autres modèles spéculatifs reposant sur des observations microscopiques, qui subdivisent la paroi secondaire en de plus nombreuses sous-couches (Wai et al. 1985, Stevens 2010) (Figure I-57).

Dans le cas du bois, les trois sous-couches ont une organisation distincte :

- la couche la plus externe S1 qui représente 5 à 10% de la paroi, et qui montre un angle microfibrillaire allant de  $-80^{\circ}$  à  $+80^{\circ}$  en fonction des espèces ;
- la seconde sous-couche (ou couche S2) représentant entre 75 et 85% de la paroi secondaire, et qui comporte un fort taux de cellulose à angle microfibrillaire variant entre  $5^{\circ}$  et  $45^{\circ}$  ;
- la couche la plus interne S3 qui représente aussi 5 à 10% de la paroi, et montrant un angle microfibrillaire compris entre  $-40^{\circ}$  et  $-80^{\circ}$ , et de  $+40^{\circ}$  et  $+80^{\circ}$  en fonction des espèces.

La couche S2 étant la plus épaisse, la plus cellulosique et présentant l'angle microfibrillaire le plus faible, elle conditionne majoritairement les propriétés mécaniques de l'ensemble de la fibre élémentaire.

Cet assemblage de couches successives de biopolymères constitutifs de la paroi des cellules végétales, intimement liées entre elles, permet de définir une unité « fibre élémentaire » comme une fraction de tissu cellulaire végétal constitué de morceaux de couches pariétales cohérentes. Lorsque cette fibre élémentaire proviendra d'une seule cellule, on la qualifiera de fibre ultime ou unitaire. Mais en général, elle proviendra de plusieurs cellules empilées et soudées entre elles lors de la sénescence et la mort des tissus qui les contiennent. Plusieurs grandeurs caractéristiques peuvent être déterminées sur ces fibres élémentaires :

- La composition chimique, et en particulier leur taux de cellulose et leur teneur en eau à l'équilibre.
- Les dimensions caractéristiques: longueur L et diamètre D permettant de calculer le facteur de forme L/D, voire dans le cas des fibres ultimes, l'épaisseur de la paroi et le diamètre du lumen cellulaire, permettant de calculer le coefficient de flexibilité  $2e/D$ .
- La densité du matériau  $\rho$ .
- L'angle microfibrillaire AMF des fibrilles de cellulose, déterminé globalement sur la paroi, et le taux de cristallinité de la cellulose par diffractométrie à rayons X.
- Les caractéristiques mécaniques de résistance en traction (contrainte maximum  $\sigma_{max}$ , module d'élasticité E, et allongement à la rupture A).

Les données de la littérature concernant ces différentes grandeurs pour les plantes, organes et tissus de ces plantes, voire des fibres isolées, sont très nombreuses et ont été rassemblées en annexe (Annexe II)

Les caractéristiques dimensionnelles, déterminées sur les fibres unitaires (isolées par macération acide) par mesure directe au microscope sur l'élément cellulaire et sa paroi peuvent être classifiées selon l'origine tissulaire principale (vaisseaux conducteurs et parenchyme, fibres sclérenchymateuses, libériennes et unicellulaires) et l'organe de la plante (Tableau I-14). Il apparaît que les fibres unitaires issues de vaisseaux conducteurs et de parenchymes sont de longueurs voisines du millimètre, exception faite de celles de bois xylémien secondaire. Les fibres issues de tissus sclérenchymateux sont, elles, plutôt plus longues, de quelques millimètres au centimètre, voire plus. Enfin, les fibres libériennes et les unicellulaires atteignent la dizaine de centimètres, voire beaucoup plus (fibre libérienne de ramie). Les diamètres de ces fibres unitaires sont beaucoup plus dispersés d'un tissu et d'un organe à l'autre, allant d'une dizaine de micromètres à plus de la centaine dans certains cas. Ce qui explique aussi la grande dispersion des facteurs de forme L/D. Ils restent plutôt faibles (10 à 100) pour les fibres élémentaires originaires des vaisseaux conducteurs et du parenchyme, à quelques exceptions près comme le cas de la tige de bambou ; plus élevés pour les fibres sclérenchymateuses; et très élevés pour les fibres libériennes et unicellulaires, jusqu'à 5000 pour la fibre de ramie. Quant au coefficient de flexibilité, pour lequel toutes les mesures d'épaisseur de paroi cellulaire ne sont pas disponibles, la gamme de variation en fonction de l'origine tissulaire est plus faible et ne permet pas de discerner une orientation claire. Ces caractéristiques dimensionnelles, à un niveau élémentaire de la fibre, sont évidemment importantes pour le comportement mécanique de l'agrofibre elle-même et des composites renforcés par cette fibre. Cependant, une corrélation aux propriétés mécaniques des fibres révélées dans la littérature (Tableau I-15) est délicate, car les conditions d'extraction de ces fibres ne sont pas toujours précisées, de sorte qu'il est difficile de savoir si les fibres sont unitaires, élémentaires ou sous forme de faisceaux de fibres.

De même, les conditions des essais de tractions ne sont pas toujours identiques. Or lors d'un essai de traction sur une agrofibre, de nombreux paramètres influencent la courbe force-déplacement à partir de laquelle sont calculés  $\sigma_{max}$ , E, et A (Baley 2004) :

- La nature propre à l'agrofibre :
  - ↳ le diamètre (ou la section du faisceau), non constant dans une même plante;
  - ↳ la nature de l'agrofibre et sa composition chimique;
  - ↳ le pourcentage d'eau absorbée dans l'agrofibre;
  - ↳ le nombre de défauts transversaux présents;
- La nature propre à l'obtention de l'agrofibre :
  - ↳ la maturité de la plante;
  - ↳ la zone de prélèvement de l'agrofibre dans la plante;
  - ↳ les conditions de croissance;
  - ↳ les méthodes d'extraction de l'agrofibre;
- Les conditions de mise en œuvre lors de l'essai :
  - ↳ la longueur de fibre sollicitée;
  - ↳ la vitesse de sollicitation ;
  - ↳ le montage de la fibre.

Ceci explique la dispersion des valeurs de contrainte maximum et de module d'élasticité observée pour les différents types d'agrofibres, et pour une même agrofibre. Certaines fibres issues de tissus de type vaisseaux conducteurs et parenchymes comme celles de la tige de sorgho et de miscanthus, ou de bagasse de canne à sucre, d'herbe alfa ou de roseaux présentent des modules d'élasticité plus élevés, souvent plus du double de ceux des fibres unicellulaires (coton, kapok), bien que leur facteur de forme ( $L/D < 150$ ) soit 5 à 15 fois plus faible (750 à 2750 dans le cas de fibres unicellulaires). Dans le cas des fibres libériennes, celle de jute et de kénaf font aussi exception. Ainsi, le critère L/D déterminé sur les fibres élémentaires apparaît insuffisant pour sélectionner la ressource de fibres résistantes mécaniquement pour un usage de renfort des composites, et de nombreuses plantes herbacées pourront donner, lorsqu'elles seront correctement extraites, des fibres de résistance à rupture et de modules d'élasticité élevés, équivalent à ceux des fibres libériennes, quoi qu'un peu plus faibles, malgré le facteur de forme plus faible de leurs fibres élémentaires.

Tissu cellulaire	Organe	Plante	Taux de cellulose	Contrainte maximum en traction	Module d'élasticité en traction	Allongement à rupture	MFA	Cristallinité de la cellulose	Teneur en eau (stabilisée)		
			(% de la masse totale)	$\sigma_{max}$ (MPa)	E (GPa)	A (%)	°	%	(% de la masse totale)		
Vaisseau conducteur et parenchyme	Tige pleine	Tige de maïs	<i>Zea mays</i>	35 - 46			1,1 - 3,5	10,9	48 - 52	7,5 - 8,4	
		Tige de sorgho	<i>Sorghum bicolor L.</i>	24 - 45,7	208 - 280	11,9 - 17,4	2,2 - 2,6	16,5	39	8 - 12	
		Miscanthus	<i>Miscanthus sp.</i>	34,3 - 44	652	42,5				11	
		Bagasse	<i>Saccharum officinarum</i>	32 - 56	222-290	17-27,1	1,1 - 11,8		48	8,6 - 8,8	
	Tige creuse	Tige de blé	<i>Triticum sativum L.</i>	29 - 38			2,7	17	48 - 65	10	
		Tige de riz	<i>Oriza sativa L.</i>	28 - 36			2,19	19,4	40 - 62,8	6,5 - 9,8	
	Herbe/feuille	Switchgrass	<i>Panicum virgatum L.</i>	29 - 50,8	60 - 88	6	2,2	11 - 15	46 - 51	6 - 12	
		Albardine	<i>Lygeum spartum</i>	44,8	700	20					
		Alfa	<i>Stipa tenacissima</i>	33 - 45,4	35	22	5,8				
		Sobai	<i>Eulaliopsis binata</i>	52 - 34	76						
		Spathe de maïs	<i>Zea mays</i>	80-87				12 - 18		48 - 50	9 - 9,5
		Herbe à éléphant	<i>Pennisetum purpureum</i>	29,8 - 45,6	226 - 272	9 - 10	2,5 - 2,8		0,82 - 1,1		
Canne/tige dure	Roseau	<i>Phragmites sp.</i>	44 - 46	503	35,9						
	Bambou	<i>Dendrocalamus sp.</i>	26 - 70	140 - 800	11 - 46	1,4 - 3,7	22		9 - 10		
Fibre sclérenchymateuse	Gaine foliaire	Palmier dattier	<i>Phoenix dactylifera</i>		459	1,91	24				
		Abaca	<i>Musa textilis</i>	56 - 76,6	12 - 980	6,2 - 41	1 - 4	22,5	52	5 - 14	
	Feuille	Bananier	<i>Musa sp.</i>	51 - 67,6	450 - 914	9,4 - 32	0,5 - 9	10 - 25	40 - 55	8,6 - 15	
		Palmier dattier	<i>Phoenix sp.</i>	33,5	309	11,3	2,7			9 - 11	
		Palmier royal	<i>Roystonea regia</i>		549 - 678	15 - 85	3,4 - 3,5			12	
		Piassava	<i>Attalea funifera</i>	28,6	134 - 143	1,1 - 4,6	7,8 - 21,9				
		Cocotier	<i>Cocos nucifera</i>	31,1	88,6 - 115,2	2,4 - 4,5	4,0 - 14,2				
		Palmier-chanvre	<i>Trachycarpus fortunei</i>		82,1 - 443,7	0,8 - 1,2	39,5 - 55,2	37,8 - 42,2	67 - 73		
		Phormium	<i>Phormium sp.</i>	46,1 - 67	112,2 - 29,7	0,1					



Tissu cellulaire	Organe	Plante	Taux de cellulose	Contrainte maximum en traction	Module d'élasticité en traction	Allongement à rupture	MFA	Cristallinité de la cellulose	Teneur en eau (stabilisée)	
			(% de la masse totale)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (GPa)	A (%)	°	%	(% de la masse totale)	
Fibre sclérenchymateuse	Feuille charnue	Ananas	<i>Ananas comosus</i>	70 - 83	170 - 1627	1,4 - 82,5	0 - 2,4	6 - 14	13,7 - 75	10 - 13
		Sisal	<i>Agava Sislana</i>	43 - 78	80 - 840	5,3 - 38	2 - 7	10 - 25	55 - 71	10 - 22
		Henequen	<i>Agava fourcroydes</i>	60 - 77,6	430 - 570	10,1 - 16,3	3,7 - 5,9			
		Curaua	<i>Ananas lucidus</i>	70,7 - 73,6	87 - 1150	11,8 - 96	1,3 - 4,9			
Fibre libérienne	Fruit du palmier à huile	Coir	<i>Cocos nucifera</i>	32 - 46	95 - 500	2,5 - 6,02	3 - 51,4	30 - 49	25 - 33	8 - 13
		Fruit du palmier à huile	<i>Elaeis guineensis</i>	43 - 65	80 - 248	0,5 - 25	3,5 - 25	42 - 46		
Fibre libérienne		Chanvre	<i>Cannabis sativa</i>	63 - 92	210 - 1264	17,2 - 90	1 - 3,5	2 - 7,5	60 - 89	6 - 12
		Jute	<i>Corchorus capsularis</i>	51 - 84	200 - 800	2,5 - 78	1 - 3	1 - 10	78	8,5 - 17
		Kenaf	<i>Hibiscus cannabinus</i>	31 - 87	128 - 1191	12 - 60	1,5 - 3	10	61 - 69	9,5 - 17
		Lin	<i>Linum usitatissimum</i>	60 - 72	240 - 1070	26 - 76	1,2 - 3,3	5 - 11	70	7 - 12
		Grande ortie	<i>Urtica dioica L.</i>	79 - 86	368 - 2200	38 - 121	1,7 - 2,1	3		11 - 17
		Ramie	<i>Boehmeria nivea</i>	68,6 - 93	330 - 950	23 - 128	1,2 - 3,8	3 - 12	61 - 70	7,5 - 22,4
Fibre unicellulaire		Coton (poil)	<i>Gossypium spp</i>	80 - 96	265 - 800	5 - 12,6	3 - 10	20 - 30	65 - 70	7 - 25
		Kapok	<i>Ceiba pentandra</i>	12 - 50	41 - 93,3	2 - 4	1,2 - 2			10,9

**Tableau I-14 : Données chimiques, physiques et mécaniques de quelques fibres unitaires végétales**  
*Les références bibliographiques sont données en annexe (Annexe II)*

Tissu cellulaire	Organe	Plante	Fibre unitaire				Coefficient de flexibilité 2e/D (%)	Facteur de forme L/D
			Longueur	Diamètre	Epaisseur de la paroi	Diamètre du lumen		
			<i>L (mm)</i>	<i>D (µm)</i>	<i>e (µm)</i>	<i>(µm)</i>		
Vaisseau conducteur et parenchyme	Tige pleine	Tige de maïs <i>Zea mays</i>	0,5 - 1,4	14,4				30
		<i>Tige de maïs (cortex +épiderme)</i>	1,0 - 1,5					
		Tige de sorgho <i>Sorghum bicolor L.</i>	0,8 - 1,3	8 - 80				130
		<i>Fibre isolée</i>	1,3	15,8				
		Papyrus <i>Cyperus papyrus</i>	1,0 - 4,0	8 - 25				
		Miscanthus <i>Miscanthus sp.</i>	0,9 - 1,0	14,0 - 14,2	4,0 - 4,1	5,8 - 6,1	41,5 - 59,6	40 - 68
		Bagasse <i>Saccharum officinarum</i>	0,8 - 2,8	10 - 34			37	
		Tournesol <i>Helianthus annuus</i>	1,3	1,7	5,46	5,75	65,4	
		<i>Tige sans cylindre central parenchyme médulaire</i>	1,7 - 2,8	17,2 - 21,6	4,5 - 8,5	3,6 - 4,6	42,9 - 79,2	21,3
			0,7 - 1,0	28,8 - 24,4	2,8 - 4,1	18,2	23 - 28,7	77
	Tige creuse	Tige de blé <i>Triticum sativum L.</i>	0,4 - 3,2	8 - 34	4,6	4	69,5	
		Tige de riz <i>Oriza sativa L.</i>	0,4 - 3,4	4 - 16	4,2	6,4	56,8	6
		Tige d'orge <i>Hordeum vulgare L.</i>	0,7 - 3,1	7 - 24				
	Herbe/feuille	Jonc <i>Scirpus sp.</i>	0,9	6 - 16				
		Switchgrass <i>Panicum virgatum L.</i>	1,1 - 2,9	7 - 13,3	4,6 - 4,7	5,6 - 5,8	44,2	87,7 - 120
		Albardine <i>Lygeum spartum</i>	0,2 - 3,1	6 - 21				
		Alfa <i>Stipa tenacissima</i>	0,2 - 3,3	6 - 22				
		Sobai <i>Eulaliopsis binata</i>	2,4 - 4,9	10,0 - 50	1,6 - 3,2	5,75	42	266
Herbe à éléphant <i>Pennisetum purpureum</i>		0,3	15,1	150 - 292	6,5 - 10,4	42		
Baldingère faux-roseau <i>Phalaris arundinacea</i>		1,5 - 2,5						
Spathe de maïs <i>Zea mays</i>		0,5 - 1,5	10 - 20		15,3			

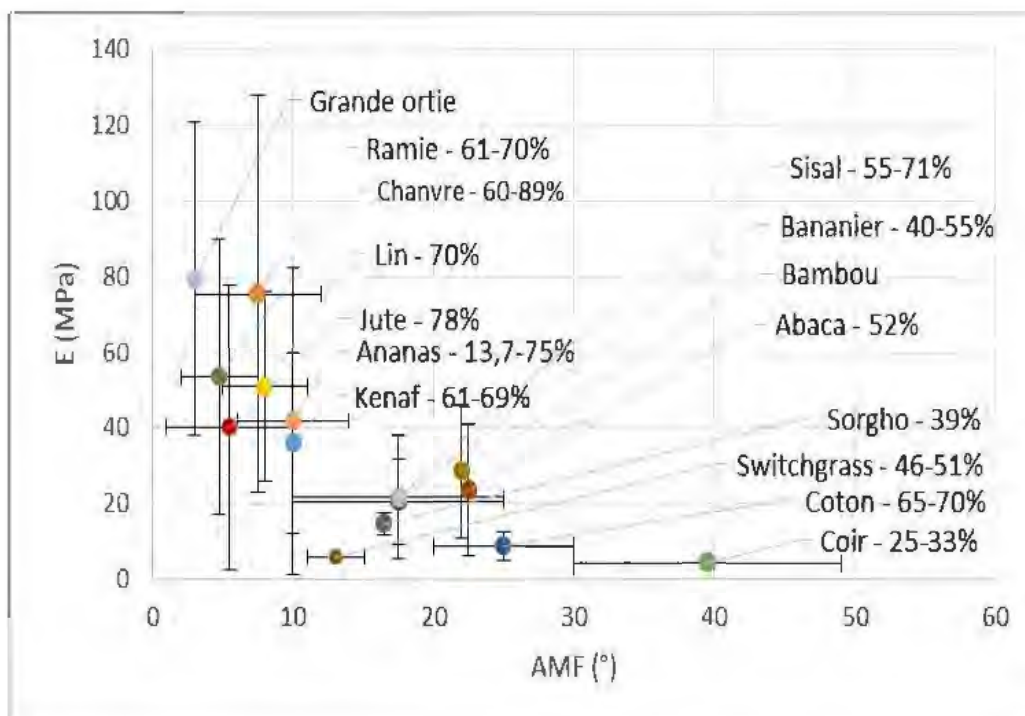
Tissu cellulaire	Organe	Plante	Fibre unitaire				Coefficient de flexibilité 2e/D (%)	Facteur de forme L/D
			Longueur	Diamètre	Epaisseur de la paroi	Diamètre du lumen		
			<i>L (mm)</i>	<i>D (µm)</i>	<i>e (µm)</i>	<i>(µm)</i>		
Vaisseau conducteur et parenchyme	Canne/tige dure	Canne de Provence <i>Arundo donax</i>	1,2 - 1,3	17,0 - 18,8	4,0 - 5,6	8,3 - 8,6	46,0 - 49,2	60 - 71
		<i>parenchyme</i>	0,1 - 1,4					
		Roseau <i>Phragmites sp.</i>	1,0 - 3,0	10 - 20				
		Bambou <i>Dendrocalamus sp.</i>	1,5 - 4,4	6 - 40	1 - 5			190 - 9259
	Tige de dicotylédones herbacées	Tige de Cotonnier <i>Gossypium spp</i>	0,6 - 0,8	19,6 - 25,0	4,12	16,8	65,3	42
		<i>fibre isolée</i>	1 - 2,1	9,7 - 20				
		Tige de soja ( <i>fibre isolée</i> ) <i>Glycine max</i>	1,5	15,6				
		Houblon ( <i>fibre isolée</i> ) <i>Humulus lupulus</i>	1 - 3	11 - 23				
		Colza <i>Brassica napus L.</i>	1,2	23,0	5,3	12,5	45,7	120
	Bois	Kenaf <i>Hibiscus cannabinus</i>	0,4 - 0,8	19,2 - 36,9	1,5 - 8,2	13,2 - 3	14,9 - 59,5	33 - 39
Chanvre <i>Cannabis sativa</i>		0,2 - 0,6	10 - 30	1				
Fibre sclérenchymateuse	Canne	Canne de Provence <i>Arundo donax</i>	3,5-8,9			62,7 - 63		
	Gaine foliaire	Abaca <i>Musa textilis</i>	2,5 - 13	10 - 50	257 - 350			
	Feuille	Bananier <i>Musa sp.</i>	0,9 - 5,5	11 - 34	1,25	50,7 - 68,9	75 - 150	
		Palmier datier <i>Phoenix sp.</i>	6,7	3,5				
		Raphia <i>Raphia hookeri</i>	2,4	17 - 46				
		Palmier-chanvre <i>Trachycarpus fortunei</i>		9,5 - 10,4	2,1 - 2,2			
		Phormium <i>Phormium sp.</i>	3,7 - 5,7	10,1 - 16,4				
	Feuille charnue	Ananas <i>Ananas comosus</i>	3 - 9	20 - 80	8,3	74,8	400 - 450	
		Sisal <i>Agava Sisilana</i>	0,8 - 8,0	7 - 47	12,5 - 12,8			5 - 8,2
		Henequen <i>Agava fourcroydes</i>	2,7	22,6	7,7			68,1
Curaua <i>Ananas lucidus</i>		35	7-10		4			95,9
Fruit	Coir <i>Cocos nucifera</i>	0,3 - 1,2	12 - 24	8	67,1	35 - 64		

Tissu cellulaire	Organe	Plante	Fibre unitaire				Coefficient de flexibilité 2e/D (%)	Facteur de forme L/D
			Longueur	Diamètre	Epaisseur de la paroi	Diamètre du lumen		
			<i>L (mm)</i>	<i>D (μm)</i>	<i>e (μm)</i>	<i>(μm)</i>		
Fibre libérienne		Chanvre <i>Cannabis sativa</i>	5 - 55	2 - 90	5 - 10		549 - 1000	
		Jute <i>Corchorus caspularis</i>	0,5 - 6	10 - 140		6,7	74,7 100 - 157	
		Kenaf <i>Hibiscus cannabinus</i>	1,5 - 15,1	5 - 21,9	3,4 - 6,6	7,5 - 19	54,3 - 81,4 106 - 240	
		Lin <i>Linum usitatissimum</i>	4 - 77	5 - 76			1258 - 1687	
		Ramie <i>Boehmeria nivea</i>	40 - 250	11 - 80			2400 - 4639	
		Chanvre du Bengale <i>Crotalaria juncea</i>	2 - 14	8,3 - 126			50 - 200	
Bractée filamenteuse	Cardon	<i>Cynara cardunculus</i>	0,8 - 2,80	11,4 - 31,9	2,5 - 8,0	4,8 - 16,7		
Pappus	Cardon	<i>Cynara cardunculus</i>	0,7 - 5,4	7,9 - 13,1	2,1 - 4,8	1,8 - 7,7		
Fibre unicellulaire		Coton (poil) <i>Gossypium spp</i>	10 - 64	10 - 45	3,1 - 3,7	12,3 - 12,8	65,3 1000 - 2752	
		Kapok <i>Ceiba pentandra</i>	8-35	10 - 43		14,5	33 754 - 1000	

**Tableau I-15 : Données dimensionnelles de quelques fibres végétales unitaires**  
*Les références bibliographiques sont données en annexe (Annexe II)*

Les données de composition chimique en cellulose, hémicelluloses et lignines sont disponibles pour de très nombreuses matières premières végétales, mais pas toujours pour leurs fibres élémentaires isolées. Il existe plusieurs manières de déterminer la composition de la biomasse lignocellulosique, utilisant des méthodes aux détergents neutre et acide ou d'hydrolyses enzymatiques successives, couplées à une analyse par gravimétrie ou par chromatographie et spectrographie, mais qui ne présentent pas toujours des résultats exactement concordants (Godin et al. 2011), comme le montrent les grands écarts observés pour certaines plantes en fonction des méthodes analytiques utilisées. Cependant, les valeurs élevées de teneur en cellulose (> 50 à 60%) sont associées aux valeurs élevées de résistance maximale et de module d'élasticité, en particulier pour les fibres élémentaires libériennes, mais aussi pour certaines fibres élémentaires issues d'autres tissus cellulaires comme dans l'abaca, le bananier, l'ananas ou le sisal. Une teneur élevée en cellulose pourrait donc être considérée comme un critère intéressant pour la sélection de nouvelles ressources en fibres. Rappelons toutefois qu'il ne sera pas suffisant, car les hémicelluloses, les lignines et les pectines sont connues pour modifier le comportement mécanique de l'assemblage que constitue la fibre élémentaire (§ I.2.1.2). C'est en particulier le cas pour le lin, où des mesures effectuées sur les fibres libériennes ont montré que le ratio entre les hémicelluloses et les pectines est fortement corrélé avec les propriétés d'extensibilité; de même que l'orientation des microfibrilles est dépendante du taux d'acides pectiques (Bourmaud et al. 2013). Pour les fibres de kapok, plus fortement lignifiées, la résistance mécanique en traction est effectivement faible. Par contre, dans le coton, malgré une pureté en cellulose très élevée, les modules d'élasticité restent largement inférieurs à ceux de nombreuses autres fibres.

Au niveau structural plus intime de la fibre unitaire, les données sur la cristallinité de la cellulose et sur l'angle microfibrillaire sont plus rares. Les taux de cristallinité moyen (30 à 50%) pour des fibres élémentaires de vaisseaux conducteurs et parenchyme ne peuvent être corrélés simplement à leur résistance mécanique. Par contre, dans les fibres élémentaires libériennes, riches en cellulose fortement cristalline (60 à 90%), les contraintes maximales et les modules d'élasticités sont d'autant plus élevés que l'angle microfibrillaire est faible (Figure I-58).



*Les valeurs suivant le nom de la plante correspondant à la gamme de taux de cristallinité*

**Figure I-58 : Module d'Young de fibres élémentaires de différentes herbacées en fonction de l'angle microfibrillaire**

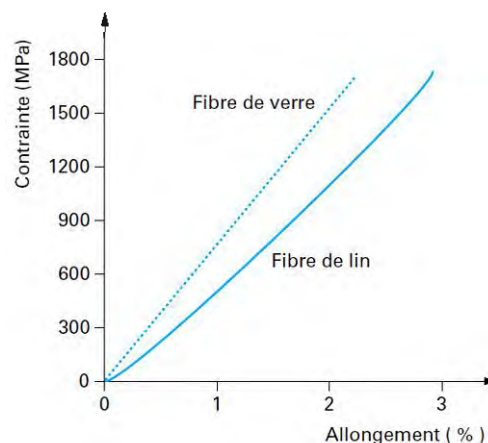
(Valeurs moyennes estimées à partir de la littérature – Les références bibliographiques sont données en annexe (Annexe II))



Les modules d'élasticité des fibres élémentaires d'autres origines illustrent aussi l'impact de trois facteurs liés à la cellulose :

- les fibres de ramie, d'origine libérienne, cumulent des valeurs élevées de teneur en cellulose et de taux de cristallinité, avec un angle microfibrillaire faible, conduisant au module d'élasticité le plus élevé.
- A l'opposé, les fibres de coir, qui cumulent un plus faible taux de cellulose avec une faible cristallinité et un angle microfibrillaire plus élevé, présentent le plus faible module d'élasticité.
- Entre les deux, les fibres de sisal, d'abaca et de bananier de pureté en cellulose intermédiaire (50-70%), avec une cristallinité moyenne (40-70%), pour des angles microfibrillaires voisins, ont des modules d'élasticité intermédiaires sans qu'il soit raisonnablement possible d'imputer leur différence à l'un des trois facteurs.
- Dans le cas des fibres libériennes de lin, de kénaf et de chanvre, la décroissance des modules d'élasticité semble effectivement corrélée, mais de façon non linéaire, à l'angle microfibrillaire.
- Mais c'est la fibre de coton qui illustre le mieux l'impact de l'angle microfibrillaire, malgré une pureté en cellulose avec un taux de cristallinité relativement élevé, la plus forte valeur de cet angle se traduit par des valeurs anormalement basses de module d'élasticité.

L'impact important de l'angle microfibrillaire peut s'expliquer au regard du profil de rupture en traction de la fibre (Figure I-59). Par comparaison à celui d'une fibre de verre, le comportement en traction n'est pas parfaitement linéaire. Lors de la sollicitation, une modification réversible de l'alignement des macrofibrilles, et donc de l'angle microfibrillaire, dans la direction de la contrainte a été mise en évidence, entraînant une augmentation de la rigidité (Baley 2002, Martinschitz et al. 2008, Placet et al. 2011).



**Figure I-59 : Essai de traction sur fibre unitaire. Exemples de courbes contrainte-déformation d'une fibre de verre et d'une fibre de lin (Baley 2004)**

Par ailleurs, lorsque l'on étudie les fibres d'origine végétale, l'humidité ambiante et la composition chimique doivent aussi être prises en compte ensemble pour estimer leurs propriétés mécaniques. L'eau peut pénétrer dans les zones amorphes désordonnées de la cellulose, d'autant plus qu'elles sont étroitement associées aux hémicelluloses, dont le comportement est très sensible à l'eau (§ I.2.1.2). L'absorption d'eau écarte les chaînes de cellulose et produit un gonflement, ce qui à l'échelle de la fibre ultime n'est pas négligeable (Baley 2004).

Ainsi, l'eau contenue dans les fibres, variable en fonction de la nature de la fibre et des conditions de stockage, influence le comportement mécanique:

- en fonction des variations de l'humidité ambiante, la fibre peut gonfler ou se rétracter, ce qui généralement entraîne, à plus ou moins long terme, une décohésion de l'interface matrice/fibre dans le composite;

—l'eau pénètre dans les zones amorphes et modifie le transfert de charges entre les éléments fibrillaires constituant les parois (§1.3.1). Une augmentation du pourcentage d'eau contenue entraîne une augmentation de l'allongement à rupture et une diminution du module d'élasticité.

Pour une utilisation efficace sur un plan mécanique dans un matériau composite renforcé par des agrofibrés, les fibres doivent donc présenter :

- un facteur de forme longueur/diamètre élevé, qui soit le plus supérieur possible au facteur de forme critique (§ I.1.1) ;
- un pourcentage de cellulose important et une forte cristallinité;
- un angle microfibrillaire le plus faible possible.

Nous venons de voir que la notion de fibre d'origine végétale est une notion variable en fonction de l'échelle envisagée et du degré de désassemblage. Les agrofibrés sont assimilables à des composites stratifiés renforcés, la nature de la matrice et du renfort variant en fonction de l'échelle utilisée. Pour la suite du travail, on parlera:

- de macrofibrés lorsque l'on parlera d'une fibre formée d'un ensemble de tissus de structures différentes (fragments de parenchyme et de faisceaux conducteurs par exemple);
- de mésosfibrés dans le cas des fibres provenant d'un ou plusieurs tissus végétaux mais de structures semblables (faisceaux conducteurs, faisceaux de fibres libériennes ou sclérenchymateux par exemple) ;
- de microfibrés quant on envisagera la fibre à l'échelle de la fibre cellulaire individuelle (mais pas nécessairement élémentaire).

En conclusion, bien que certaines corrélations aux propriétés mécaniques des fibres d'origine végétale nécessitent d'être approfondies, en particulier avec la proportion et l'organisation structurale des microfibrilles de cellulose, plusieurs critères de sélection de plantes herbacées pourvoyeuses d'agrofibres pour une application dans les composites apparaissent :

- La composition anatomique de la plante et la répartition de ses organes (tiges, feuilles, fruits, support de graines et graines,...), et plus précisément la composition tissulaire de ses différentes parties (parenchyme, sclérenchyme, phloème et xylème,...). Elle permettra de prévoir les caractéristiques dimensionnelles et de forme des fibres élémentaires, voire des fibres ultimes, qui pourront être obtenues par fragmentation de défibrage de la plante. En particulier, on pourra rechercher la présence de fibres libériennes ou sclérenchymateuses (si le critère de sélection est une fibre décimétrique à centimétrique), des faisceaux conducteurs (si le critère de sélection est une fibre centimétrique à millimétrique), ou encore des parenchymes (si le critère de sélection est une charge peu dense).
- La composition chimique de la plante, ou plus précisément des organes, et mieux encore des tissus qui la composent. Elle permettra de prévoir en partie la gamme de caractéristiques mécaniques des agrofibrés. On recherchera à priori des teneurs en celluloses élevées, associées à une plus forte teneur en hémicelluloses qu'en lignines, et une faible teneur en pectines, pour s'orienter vers des fibres possédant une contrainte maximale en traction et un module d'élasticité élevé.
- La cristallinité de la cellulose et l'angle microfibrillaire des fibrilles de cellulose dans les fibres unitaires sont à priori des critères intéressants. On recherchera un taux de cristallinité élevé et un angle microfibrillaire bas pour les microfibrilles de cellulose de la fibre unitaire, mais outre que ces critères soient insuffisants pour garantir une résistance mécanique élevée, en particulier s'il n'est pas corrélé à un taux de cellulose élevé, leur caractérisation n'est pas aisée puisque nécessitant l'isolement de la fibre ultime à partir de la plante, voire du tissu cellulaire.

Par ailleurs, une même plante peut fournir, à travers ses différents organes et les tissus cellulaires qui la composent, des agrofibrés de caractéristiques dimensionnelles chimiques et structurales différentes. Ce qui pose la question : comment obtenir une fibre à partir de la plante ou de ses organes.

### I.3. Comment obtenir une agrofibre?

Les fibres issues du végétal sont, comme nous venons de le voir, utilisées le plus souvent sous une forme fragmentée et raffinée. La maîtrise du désassemblage des matériaux végétaux est donc nécessaire afin de former des fibres adaptées aux utilisations souhaitées. De façon générale, la fragmentation des solides est obtenue par application de contraintes mécaniques. Lorsque l'on applique un champ de contrainte suffisamment élevé sur un solide, ce dernier se fragmente en sous-ensembles solides. Les forces de compression, de cisaillement, de torsion, de flexion, d'attrition ou plus rarement de traction engendrent, en fonction de la nature du solide et de la dynamique de déformation, des discontinuités structurales aboutissant à la formation de fissures. Cela se traduit par plusieurs phénomènes liés entre eux: une diminution de la taille unitaire du solide initial, une augmentation de la surface cumulée de solide et, bien souvent, une modification de la forme du solide.

#### I.3.1. Description des processus élémentaires de la fragmentation des solides

Une rupture est toujours due à un défaut au sein du matériau ou à une rupture des liaisons chimiques assurant la cohésion du matériau. Au repos, les atomes occupent les positions d'énergie minimale. Tant qu'elle reste faible, la suppression de la contrainte de traction appliquée perpendiculairement au plan atomique entraîne le retour en position d'énergie minimale et le matériau reprend sa forme initiale. Le comportement du matériau est dit élastique (Figure I-60).

Au-delà d'un certain seuil, une partie de la déformation sera permanente, même après suppression de la contrainte. Le comportement du matériau est dit plastique. Physiquement, bien que les liaisons soient rompues, les atomes des deux lèvres continuent de s'attirer (liaison dite faible), tant que l'écartement des lèvres de la fissure n'est pas trop grand (modèle de Barenblatt). Aussi longtemps que l'écartement reste faible, la réponse est quasi-élastique (domaine plastique) mais l'attraction s'annule pour les écartements importants (rupture) (Charmet 2000).

Au franchissement d'un seuil énergétique, la séparation intervient par rupture de l'ensemble des liaisons chimiques entre les atomes de deux plans adjacents (aussi appelé clivage). La ténacité, qui correspond à l'énergie nécessaire pour casser l'éprouvette de matériau, est calculée par l'aire sous la courbe contrainte-déformation. C'est la ténacité d'un matériau qui définit sa résistance au clivage, indépendamment de la taille de ses défauts.

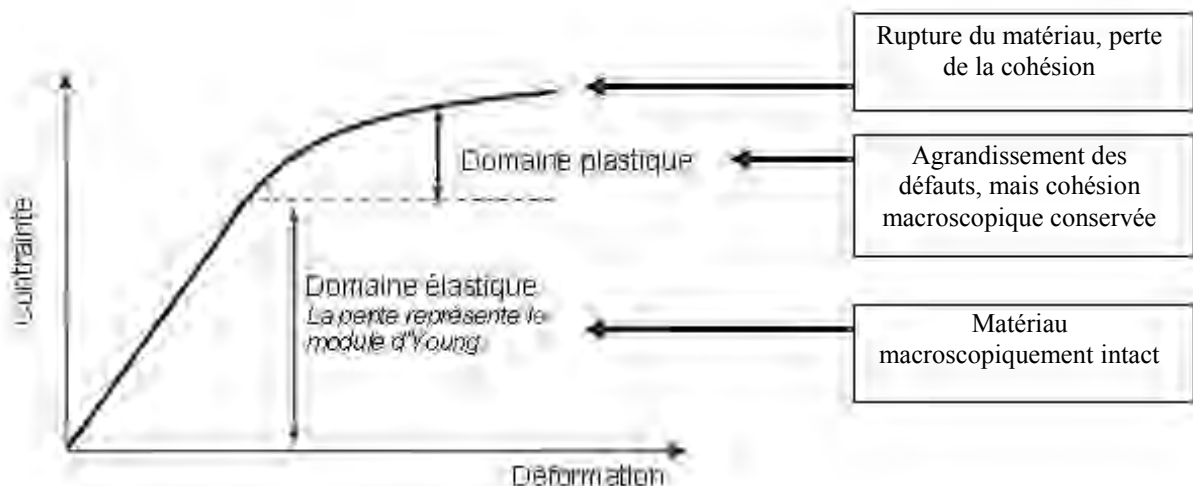


Figure I-60 : Exemple d'une courbe contrainte-déformation d'une éprouvette de matériau

Deux mécanismes de rupture aboutissant à la fragmentation d'un matériau peuvent alors être considérés :

- La rupture dite brutale se passe en deux étapes. L'étape dite d'ouverture se manifeste par l'écartement progressif des lèvres d'un défaut du matériau, suite à une sollicitation imposée. Lorsque la contrainte appliquée a atteint une valeur critique (inversement

proportionnelle à la taille du défaut), la cassure s'allonge rapidement (étape dite de propagation), ce qui conduit brutalement à la rupture du matériau.

- La rupture dite de fatigue est fonction du temps. Lorsque la sollicitation est constante et prolongée ou cyclique, la taille de la fissure du défaut structural augmente progressivement. Lorsque la longueur de la fissure augmente suffisamment (contrainte critique atteignant la valeur de la contrainte appliquée), le matériau se rompt brutalement.

Lors de la phase de propagation, la fissure peut s'agrandir soit dans le plan tangent, soit dans d'autres directions, créant ainsi des branchements. C'est une phase qui pourra être contrôlée (propagation dite stable) ou non (propagation dite instable conduisant à la rupture brutale).

L'aptitude à la rupture intrinsèque du matériau dépend aussi majoritairement de son comportement lors de la déformation, des discontinuités et de l'inhomogénéité du matériau pour initier et propager des fissures. C'est leur distribution qui détermine la dimension et la forme des fragments, ainsi que la nature des surfaces nouvellement créées. Localement, le champ de contrainte peut augmenter par rapport à sa valeur moyenne du fait de variations géométriques locales de la structure. La présence de trous, d'encoches ou de fissures dans un matériau est donc particulièrement néfaste. Par analogie avec des lignes de courant en hydrodynamique, les contraintes se concentrent, créant des difficultés d'écoulement (notion de concentration des contraintes). Remarquons qu'il existe un critère statistique couramment utilisé pour décrire la variation statistique de la contrainte à la rupture d'un matériau. Il s'agit de la distribution de Weibull qui est une loi de probabilité continue de rupture du matériau sous l'effet d'une contrainte donnée. Généralement, pour un même matériau, plus la dimension est grande, plus il y a statistiquement de défauts. On peut déterminer le module de Weibull en calculant la statistique de rupture en fonction de la taille de l'éprouvette. En intégrant ces résultats, on obtient le module de Weibull, qui permet de donner une idée de la dispersion des défauts dans le matériau. Plus il est faible, plus cette dispersion est importante.

Dans les matériaux ductiles, comme les métaux ou les plastiques, une variation brutale de résilience autour d'une température caractéristique appelée température de transition fragile-ductile peut être observée. En dessous de cette température, l'énergie de rupture se réduit à l'énergie de séparation et le matériau se comporte comme un matériau fragile. L'activation thermique est trop faible pour mobiliser les dislocations et la rupture de clivage ne s'accompagne pas de dissipation plastique. Au-delà de cette température, l'endommagement et la dissipation plastique, activée thermiquement, augmentent fortement l'énergie dissipée, donc la résilience, c'est-à-dire la capacité, par unité de surface, à absorber l'énergie cinétique provoquée par une contrainte rapide telle qu'un choc. La rupture par déchirement ductile consomme beaucoup d'énergie par déformation plastique.

En 1920, Griffith définit un critère de propagation des ruptures (aussi appelé critère de Griffith) en se basant sur des considérations énergétiques : lors de la mise sous contrainte, le solide amasse une certaine quantité d'énergie potentielle stockée sous forme élastique. Dès que cette accumulation d'énergie dépasse un certain seuil, elle se traduit par l'apparition d'une fissure, augmentant ainsi la surface cumulée totale du solide. Si cette accumulation est supérieure à ce seuil énergétique de fissuration, la fissure se propage et génère la fracturation du solide. Suivant ces considérations énergétiques, plusieurs lois énergétiques ont été proposées, dont les principales ont été déterminées par Van Rittinger, Kick et Bond (Tableau I-16). La dimension initiale des matériaux et la taille finale visée sont donc à prendre en compte, puisqu'elles détermineront grandement l'énergie nécessaire à la fragmentation (Blazy et al. 1992, Blazy et al. 2006).

Cette description des processus élémentaires de la fragmentation des solides fait clairement apparaître que plusieurs facteurs liés au matériau lui-même et aux conditions d'application des contraintes mécaniques sont à prendre en considération pour définir les modalités de mise en œuvre.

<b>Loi de Rittinger</b>	$E' = K_r \left( \frac{S_2}{V} - \frac{S_1}{V} \right) = K_r \left( \frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right)$	E' K S1 et S2 V	énergie spécifique par unité de volume constante qui dépend à la fois du matériau et de l'appareil de fragmentation, surfaces des particules, respectivement avant et après fragmentation. volume du matériau.	Ne tient pas compte de la déformation du matériau avant la fragmentation
<b>Loi de Kick</b>	$E' = K_k \ln \frac{D_1}{D_2}$	E' K D1 et D2	énergie spécifique par unité de volume constante qui dépend à la fois du matériau et de l'appareil de fragmentation, dimensions initiales et finales des particules	Ne tient pas compte de l'inhomogénéité du matériau
<b>Loi de Bond</b>	$W = W_i \left( \sqrt{\frac{100}{D_2}} - \sqrt{\frac{100}{D_1}} \right)$	Wi Wi D1 et D2	énergie spécifique constante expérimentale (appelée indice énergétique) normalisée dimensions en micromètres des grains respectivement avant et après fragmentation, choisies comme correspondant à la dimension D80 (maille carrée laissant passer 80 % en masse du matériau)	Compromis entre les lois de Rittinger et de Kick
<b>Relation de Svensson et Murkes</b>	$E = K_{sm} \left( \eta \sqrt{\frac{100}{D_2}} - \eta \sqrt{\frac{100}{D_1}} \right)$	D n K	dimension moyenne (en $\mu\text{m}$ ) des particules qui peut être obtenue en première approximation par la moyenne géométrique des dimensions D10, D30, D50, D70 et D90, paramètre à déterminer pour chaque matériau et pour un mode de fragmentation donné constante qui dépend à la fois du matériau et de l'appareil de fragmentation,	Relation plus générale de la loi de Bond
<b>Relation de Charles</b>	$dE = -K_c \frac{dD}{D^n}$	dE D K	énergie requise à la réduction des dimensions des particules dimension moyenne (en $\mu\text{m}$ ) des particules qui peut être obtenue en première approximation par la moyenne géométrique des dimensions D10, D30, D50, D70 et D90, constante qui dépend à la fois du matériau et de l'appareil de fragmentation,	Suit la loi de Kick pour $n = 1$ , la loi de Bond pour $n = 1,5$ et la loi de Rittinger pour $n = 2$
<b>Relation de Hukki</b>	$dE = -K_h \frac{dD}{D^{f(D)}}$	dE D f(D) K	énergie requise à la réduction des dimensions des particules dimension moyenne (en $\mu\text{m}$ ) des particules qui peut être obtenue en première approximation par la moyenne géométrique des dimensions D10, D30, D50, D70 et D90, probabilité de fragmentation des grains en fonction de leurs dimensions initiales constante qui dépend à la fois du matériau et de l'appareil de fragmentation,	Relation composite des trois lois de Rittinger, Kick et Bond

**Tableau I-16 : Lois énergétiques reliant l'énergie consommée E par le matériau lors de la fragmentation et la réduction de la dimension D de ce matériau**  
(Blazy et al. 2006b)



### I.3.2. Choix des modalités de fragmentation

Le choix des modalités de mise en œuvre de la fragmentation des solides dépend de trois données principales.

#### I.3.2.1. Le comportement du matériau sous différentes contraintes et son organisation structurale

L'aptitude d'un matériau à la fragmentation peut être reliée à sa friabilité, qui qualifie son aptitude à être brisé par percussion, et sa dureté, c'est à dire sa résistance à la rayure ou à la pénétration mesurée selon l'échelle de Shore. Peu de données sont disponibles concernant la matière végétale. À l'exception des bois, souvent classés en bois durs (chêne, noyer, acajou,...) et en bois tendres (mélèze, épicéa, cèdre, bois de santal,...), et dans lesquels certaines parties comme les nœuds, riches en lignines, sont réputées comme particulièrement dures, les plantes herbacées et leurs organes ne sont pas considérés en général comme durs, bien que certaines parties d'organes comme les coques de noix ou les rafles de maïs puissent l'être et soient même utilisées sous forme pulvérulente pour l'abrasion de surfaces métalliques (Hansink 2000, Burnie 2002). Certains traitements thermiques comme la déshydratation, la réticulation, voir la torréfaction ont tendance à durcir le matériau végétal, du fait de l'élimination de l'eau, qui ne joue plus son rôle plastifiant des biopolymères et donc augmente la rigidité des assemblages, et la réticulation de certains biopolymères sous l'effet de la température Park et al. 2013).

De même le matériau végétal n'est pas en général très friable, tant qu'il n'est pas dégradé et contient une proportion élevée de fibres. Une exception serait les amandes de graines, pour lesquelles la friabilité est alors mise à profit pour la fabrication de farines, mais dans lesquelles la fraction pariétale est minoritaire et conduit à des fibres de très petites dimensions. Le refroidissement du matériau lors du broyage (Tableau I-17), et plus particulièrement la cryogénie, permet d'augmenter la rigidité des matériaux végétaux et par voie de conséquence leur sensibilité aux chocs par percussion.

Mode	Action	Effet
Réfrigération	Diminution de la température du matériau à une température en dessous de la température ambiante	Suppression des effets d'échauffements, par friction par exemple
Congélation	Diminution de la température du matériau en dessous de 0°C	Solidification de l'eau qui n'est plus disponible comme fluide ni agent de plastification ; formation de cristaux de glace au sein des cellules du végétal augmentant les contraintes, l'eau solide prenant plus de volume que l'eau liquide ;
Surgélation	Diminution très rapide de la température du matériau en dessous de 0°C	Limitation de la formation de cristaux de glace de grande taille pouvant endommager les cellules végétales
Cryogénie	Diminution de la température du matériau jusqu'à atteindre celle de la liquéfaction des gaz de l'air (-150°C)	Rigidification à l'extrême des matériaux type élastomère.

**Tableau I-17 Effet d'un abaissement de la température de broyage de matières végétales**

Par ailleurs, la réponse aux sollicitations mécaniques d'un solide dépend, aux différentes échelles, de la distribution des défauts structurels (présence de fissures, discontinuités tissulaire et cellulaire dans le végétal par exemple) et de la distribution des types de liaisons entre constituants du solide (exemple des liaisons cellulose-hémicelluloses, pectines et lignines dans les fibres élémentaires). Ces distributions font apparaître une anisotropie dans le champ des contraintes générées dans le solide, dont dépendra la réponse aux sollicitations mécaniques ; et l'énergie nécessaire pour casser un bloc parsemé de défauts structuraux ne sera pas la même que celle destinée à rompre les liaisons chimiques

dans le solide. Cette dépendance à la nature du solide apparaît d'ailleurs clairement dans les lois reliant l'énergie consommée par le matériau lors de la fragmentation et la réduction de la dimension de ce matériau, à travers l'introduction d'une constante K qui dépend à la fois du matériau et de l'appareil de fragmentation (Tableau I-16).

### I.3.2.2. Le mode d'application de la contrainte et la vitesse de déformation imposée

Les différents traitements mécaniques utilisés pour la fragmentation des solides peuvent être décrits en quatre actions mécaniques (Figure I-61) :

- L'écrasement par compression du solide
- La percussion, soit par un corps broyant mobile se déplaçant à grande vitesse contre le solide, ou par projection du solide sur une surface fixe, ou encore par percussion des fragments de solides entre eux.
- Le cisaillement entre deux éléments mobiles
- L'attrition, par usure par frottement du solide sur des surfaces abrasives ou par frottement des fragments entre eux.

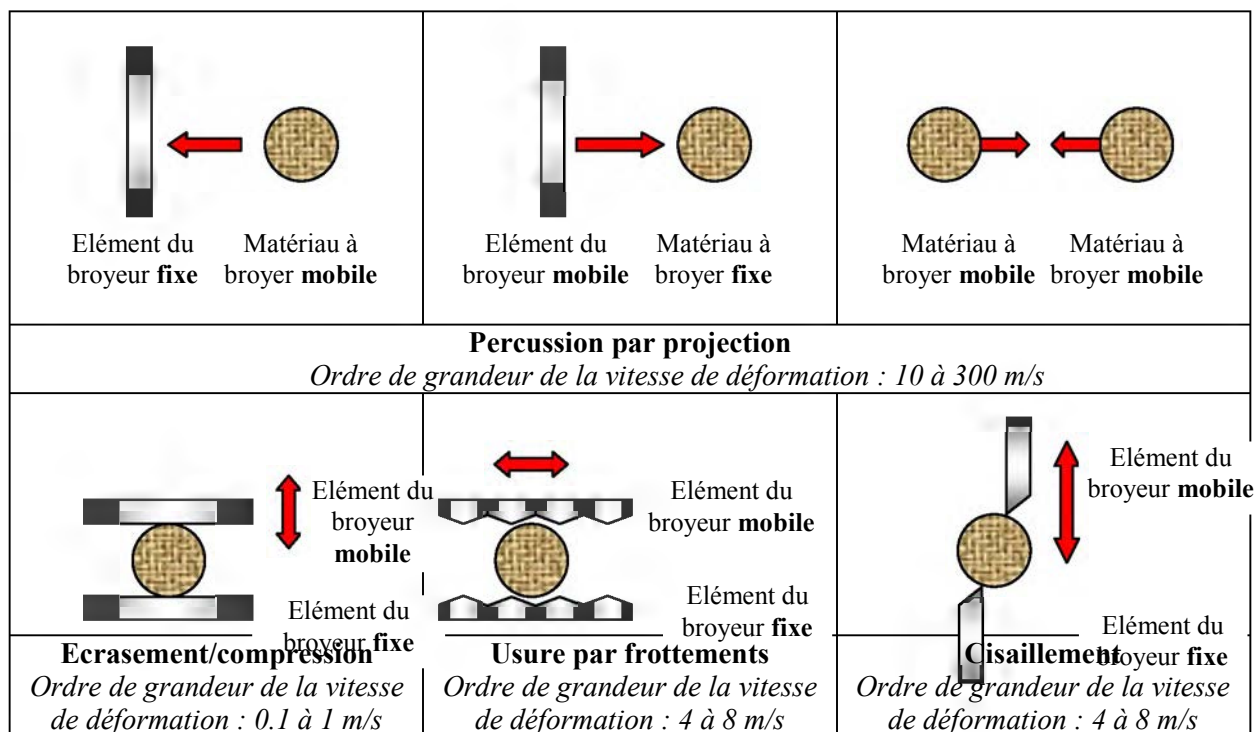


Figure I-61 : Modes de fragmentation des solides

Par ailleurs, la vitesse d'application de la contrainte influence nettement l'allure de la courbe de déformation (Charmet 2000). Ainsi, par exemple, lors des essais en traction ou en flexion des matériaux, en accélérant la contrainte imposée, une même déformation du solide pourra être observée pour une distance plus courte des mors, et le seuil de rupture peut être atteint pour un déplacement plus faible. La vitesse de déformation imposée conditionnera donc aussi le comportement en fragmentation du matériau. Rappelons aussi que la température d'application de la contrainte tend en général à avoir un effet inverse : son augmentation rend la matière plus plastique et sujette au fluage, et une même déformation sera observée pour un déplacement des mors plus grand lors des tests en traction ou en flexion. L'auto-échauffement du solide, suite à l'application de la contrainte, à une vitesse de déformation déterminée, devra donc aussi être pris en compte.

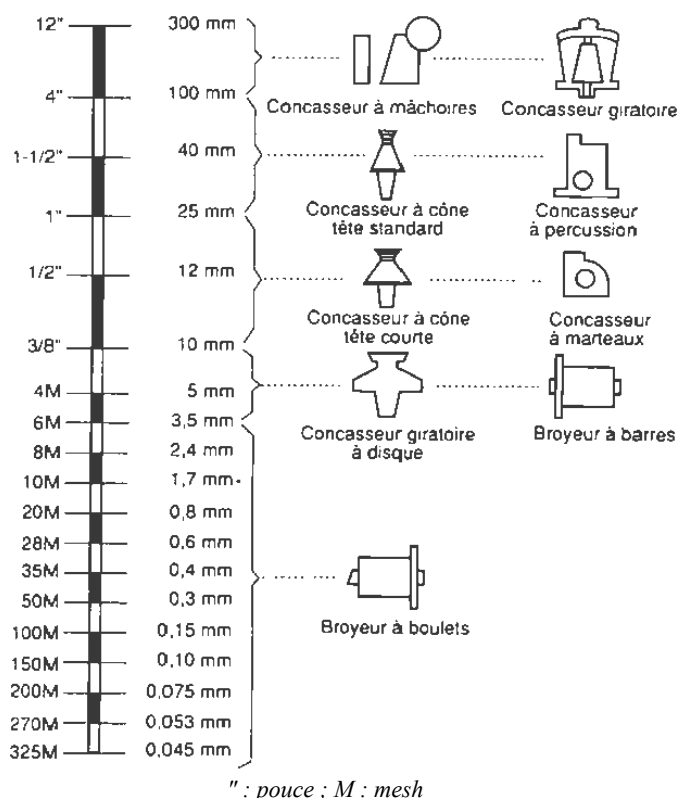
En pratique, les différents modes d'application des contraintes mécaniques correspondent à la gamme de vitesses de déformation qui vont de 0,1 à 1 m/s pour la compression, de 5 à 10 m/s pour le cisaillement et l'usure par frottement, et de 10 à 300 m/s pour la percussion (Figure I-61). La vitesse

d'application de la déformation agira aussi sur le temps de séjour du solide dans l'équipement de fragmentation, pour une dimension de fragments donnée, et le mode d'application de la contrainte pourra agir sur le facteur de forme de ces fragments, en particulier dans le cas des agrofibrés.

### I.3.2.3. La réduction des dimensions du matériau

La réduction souhaitée des dimensions du matériau peut couvrir une très large gamme, allant de 2 à plus de 100, comme l'illustre la Figure I-62 décrivant le choix du type de broyeur dans le cas de matériaux solides durs et cohérents. De façon générale, la terminologie décrivant la fragmentation est adaptée aux dimensions des fragments ciblés :

- Débitage de fragment de plus de 10 cm, par exemple par sciage des bois, ou par hachage des tiges de plantes annuelles. L'action mécanique principale est le cisaillement.
- Concassage de fragment de 25 à 100 mm, par exemple pour l'éclatement de noyaux de fruits ou de graines à coques dures comme les noix. L'action mécanique principale est la compression.
- Granulation de fragment de 5 à 25 mm, par exemple pour les granulats de bois ou de miscanthus. Les actions mécaniques sont multiples, combinant cisaillement et percussion, voire compression, comme dans le broyage.
- Broyage de fragment de 0,5 à 5 mm, appliqué à de multiples matières végétales, combinant des actions de percussion, cisaillement et frottement.
- Micronisation, désintégration et pulvérisation de fragment de 10 à 500µm, par exemple pour l'obtention de farines de bois, d'enveloppes de graines ou d'amandes, qui combinent principalement des actions de percussion, cisaillement et frottement.



" : pouce ; M : mesh

**Figure I-62 : Choix du type de broyeur en fonction du domaine de granulométrie ciblé (Blazy et al. 2006a)**

Pendant, certains termes employés pour décrire la fragmentation des solides font plus référence à la forme des fragments obtenus qu'à leur dimension (Tableau I-18). C'est le cas du découpage, appliqué à des matériaux rigides et cohérents (plaques, tôles, papiers et cartons, mousses, etc...) avec

des techniques mécaniques classiques (sciage, compression cisaillement, emporte-pièce,...) mais aussi pouvant être très sophistiquées (découpe par laser, par jet d'eau, par oxydation, par plasma, etc...). Ce terme est plutôt réservé à l'obtention de pièces, mais par extension, pourra être utilisé pour décrire la découpe des matières végétales, comme les tiges, dans le sens de la plus grande dimension. Il s'agira en fait d'un débitage, mais avec des dimensions de fragments obtenus beaucoup plus faibles (centimétrique à millimétrique). Dans le cas de matériaux flexibles comme les tissus, on parlera de déchiquetage. Ce terme s'applique aussi à l'obtention de plaquettes et de chips de dimension centimétrique à partir de bois, ou de cossettes à partir de betterave. La technique employée est celle des broyeurs à couteaux (actions de cisaillement), et c'est la forme du fragment qui est ciblée, par exemple pour l'obtention de panneaux OSB dans le cas du bois, ou pour optimiser l'extraction du sucre par diffusion dans le cas de la betterave.

Le défibrage est, comme son nom l'indique, réservé à l'obtention de fibres à partir de matières fibreuses naturelles, artificielles ou synthétiques. Et c'est bien la forme du fragment qui est ciblée – une fibre – plus que ses dimensions, puisque le terme est utilisé aussi bien pour l'obtention de fibres technologiques longues (200 à 5 cm) à partir de lin ou de chanvre par exemple pour la production de tissus ou d'intissés, que pour celle de fibres de bois ou de paille (d'ordre de grandeur millimétrique) pour la production de panneaux de fibres. La fragmentation de matières végétales pour la production d'agrofibrés pourra, selon la nature de la matière première et les dimensions des fibres recherchées, mettre en œuvre plusieurs étapes de débitage, hachage ou découpage, de broyage, voire de micronisation qui définiront la taille des fibres. De plus, le mode d'application des contraintes mécaniques pour la réduction de taille devra aussi permettre le défibrage, c'est-à-dire préserver le facteur de forme des fragments et individualiser les fibres.

<b>Méthode de fragmentation</b>	<b>Dimensions approximatives souhaitées</b>	<b>Produit à fragmenter</b>	<b>Exemples</b>
Débitage Concassage Granulation Broyage Micronisation/désintégration/ pulvérisation	> 100 mm 25 - 100 mm 5 - 25 mm 0,5 - 5 mm 10 - 500 µm	Variable	
Découpage (par laser, par jet d'eau, par oxydation, par plasma...)	Variable (métrique à millimétrique)	Matériaux rigide cohérent	Plaque, tôle, papier, carton, mousse...
Défibrage	Variable (centimétrique à millimétrique)	Matériaux composites fibreux souple	Matières fibreuses naturelles, artificielles et synthétiques
Déchiquetage	Variable (centimétrique à millimétrique)	Matières flexibles	Tissu, fibres, bois

**Tableau I-18 : Différentes méthodes de fragmentation disponibles en fonction des dimensions cibles et des produits**

Le choix du mode de fragmentation devra ainsi prendre en compte :

–Le rapport de réduction ciblé et l'étalement des granulométries à la sortie : les actions mécaniques de cisaillement perpendiculairement aux fibres devront être limitées si l'on cherche à conserver la longueur des fibres.

–Le facteur de forme moyen sera recherché : les actions mécaniques de percussion devront être contrôlées pour favoriser l'individualisation des fibres plutôt que leur rupture dans le sens de la longueur. Et tout ce qui favorisera la plasticité des fibres (hydratation, température) pourra permettre d'améliorer le défibrage.

–La capacité d'admission, en fonction des dimensions maximales des matières entrantes : elle pourra être contrôlée par une opération préalable de débitage ou de hachage, voire de broyage, sans effet sur le défibrage.

–La consommation énergétique rapportée à la tonne de fibres produites : rappelons que l'énergie efficace nécessaire à la génération des fissures et à la propagation jusqu'à la rupture en fragments doit être additionnée aux pertes thermiques par frottement dans les engrenages et dans la matière.

D'autres critères, comme la quantité de déchets et leur coût de retraitement, le coût de maintenance (robustesse du fragmenteur, efficacité des dispositifs de sécurité, facilité d'entretien, longévité des pièces d'usure, etc...) devront aussi être pris en compte dans le choix du type d'appareillage.

Mais c'est le caractère composite de la matière végétale et de l'agrofibre qui guide principalement le choix des modes d'action mécanique du défibrage et de leur couplage éventuel avec des actions thermiques ou chimio-enzymatiques préalables ou simulées.

### **I.3.3. Fragmentation de la matière végétale pour l'obtention d'agrofibrilles végétales**

Les matériaux composites, du fait de leur nature hétérogène, présentent des zones et des chemins de rupture dépendant de la nature des constituants du composite et du mode de sollicitation. Le transfert de charge (distribution des contraintes dans la fibre et à l'interface) peut s'envisager selon différentes approches (Bahlouli 2014) :

- Le transfert élastique/élastique (modèle dit de Cox) où la fibre et la matrice ont un comportement élastique idéalisé et où il y a continuité de la déformation à l'interface.
- Le transfert par glissement (modèle dit d'Outwater) où l'adhésion fibre/matrice est considérée comme nulle et le transfert est associé au frottement du glissement constant à l'interface.
- Le transfert élastoplastique, mixant les 2 approches précédentes, qui est un modèle plus proche de la réalité physique.

Il est nécessaire de tenir compte de l'influence de la nature de la matrice et du renfort, de celle du transfert de charge de l'un sur l'autre ainsi que du chemin de fissuration et de rupture. Les propriétés mécaniques de résistance à la fragmentation du composite ne dépendent pas que du taux de fibres mais aussi de paramètres tels que :

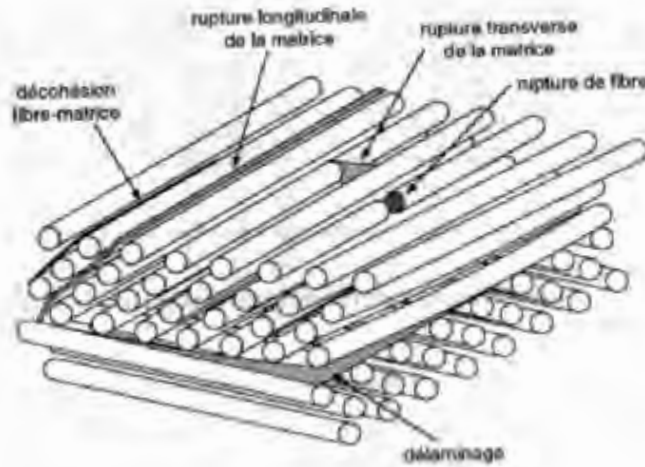
- la longueur de la fibre, en particulier pour son comportement en rupture de fatigue. (Dally et Carillo 1969),
- l'orientation des fibres,
- l'architecture des fibres (exemple : les tissus),
- les propriétés mécaniques et physico-chimiques intrinsèques de la matrice, de la fibre mais aussi de l'interface matrice-fibre, qui est en général le siège de la fissuration initiale (Owen et Howe 1972)

La rupture finale d'un composite est le résultat de l'accumulation de plusieurs mécanismes élémentaires (Figure I-63):

- la rupture des fibres
- la rupture transverse de la matrice
- la rupture longitudinale de la matrice
- la rupture de l'interface fibre-matrice



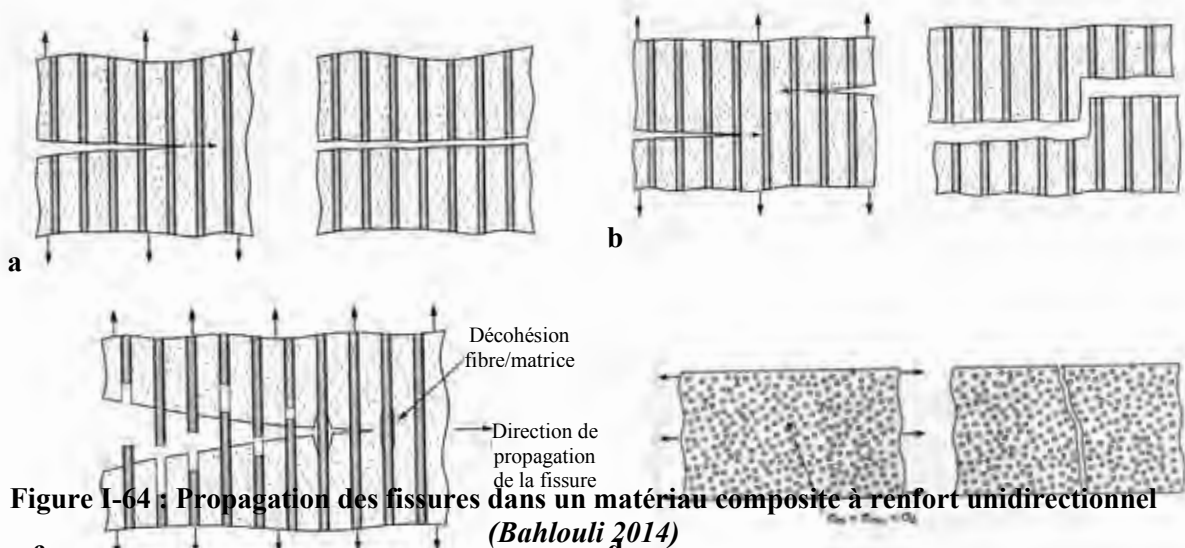
Généralement, plusieurs mécanismes coexistent suivant la nature des matériaux et les conditions de sollicitations mécaniques imposées.



**Figure I-63 : Mécanisme de rupture observé dans les stratifiés (Bahlouli 2014)**

Dans un matériau composite unidirectionnel soumis à des sollicitations mécaniques, la rupture intervient lorsque la contrainte de traction dans une fibre atteint la contrainte ultime de la fibre. La rupture de la fibre crée une concentration de contraintes au voisinage de la rupture. La redistribution des contraintes, et par conséquent le processus de rupture résultant, dépend principalement (Figure I-64) :

- de la contrainte à la rupture des fibres
- de la capacité de la matrice à absorber l'énergie libérée
- des propriétés de l'interface fibres/matrice.



**Figure I-64 : Propagation des fissures dans un matériau composite à renfort unidirectionnel (Bahlouli 2014)**

- a et b - cas de forte adhérence matrice-fibre (transfert élastique/élastique majoritaire)
- c - cas de faible adhérence matrice-fibre (transfert par glissement majoritaire)
- d - cas d'une contrainte transversale (transfert élastique/élastique majoritaire)

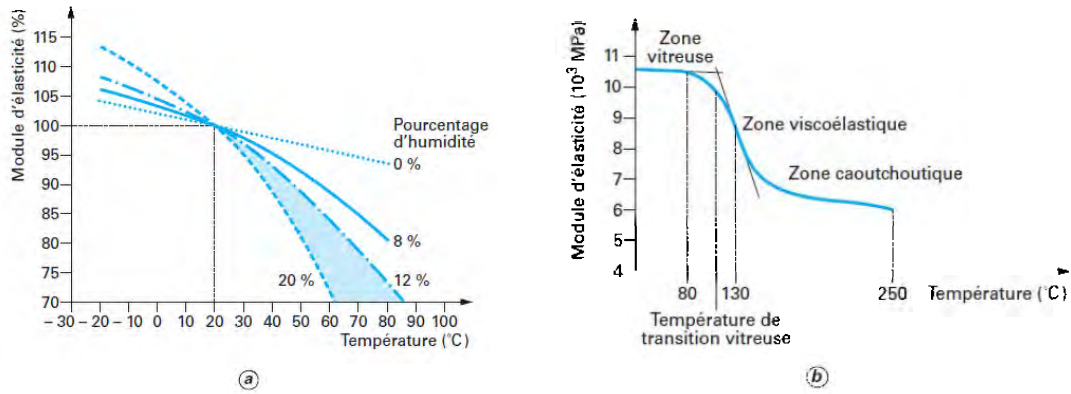
La matière végétale, aux différentes échelles des tissus ou des parois cellulaires, peut être assimilée à un composite de type élastomère renforcé par des fibres. Sa fragmentation peut s'envisager selon deux schémas :

- une fragmentation non sélective, visant juste à réduire la taille des fibres. Le mode de rupture ciblé est comparable à celui décrit pour le composite dans le cas de forte adhérence matrice/fibre (Figure I-64a-b), le plus souvent couplé à celui d'une contrainte transversale (Figure I-64d), où, dans les deux cas, le transfert élastique/élastique est majoritaire. Le domaine des fibres obtenues est celui des fibres centimétriques à millimétriques.
- Le défibrage vise à la conservation des fibres de renfort. Le mode de rupture ciblé est comparable à celui décrit pour les composites dans le cas de faibles adhérences matrice/fibre où le transfert par glissement est majoritaire (Figure I-64c), couplé au cas d'une contrainte transversale (Figure I-64d). Le domaine des fibres ciblées est celui des mésofibres centimétriques à décimétriques, où l'on cherche à éliminer la matrice englobant les fibres de renfort.

Dans le cas du défibrage, on recherche une rupture sélective des différents tissus cellulaires composant le végétal. Ces tissus possèdent des comportements mécaniques pouvant être différents (§ I.2.4). Cependant, il est souvent difficile de jouer uniquement sur le paramètre résistance maximum à la rupture de ces différents tissus. Pour assurer une rupture sélective, plusieurs solutions sont possibles :

- Eviter de fournir trop d'énergie : assez pour permettre la rupture des éléments fragiles, mais assez peu pour permettre la conservation des éléments résistants. Ce différentiel peut être obtenu :
  - En fatiguant le matériau végétal par une multi-sollicitation de faible énergie, fragilisant petit à petit les matériaux et abaissant le seuil de résistance maximum en rupture. Il y a alors rupture progressive des matériaux fragiles, mais cela entraîne aussi une dégradation partielle des matériaux résistants ;
  - En localisant les sollicitations sur les tissus qui composent le matériau végétal, pour obtenir la rupture et l'élimination des matériaux fragiles, et la conservation de l'intégrité des matériaux rigides. Ici aussi le risque de fatigue de ces derniers n'est pas à exclure.
- Orienter les contraintes : les fibres végétales étant au mieux isotropes transverses, il existe généralement un axe selon lequel elles présentent une plus grande résistance, et en orientant la contrainte perpendiculairement à l'axe, on favorisera sa résistance à la rupture.

En dehors de ces orientations des contraintes et du mode de leur application, il est aussi possible d'agir sur les caractéristiques mécaniques du matériau végétal. En effet, comme déjà mentionné, le taux d'humidité joue un rôle sur le comportement mécanique des organes végétaux, entre autre sur la cohésion entre les cellules qui les composent, mais aussi sur le comportement mécanique de l'élément tissulaire constitutif des fibres (§ I.2.5). Leur fragmentation dépendra donc de l'eau contenue dans les tissus. De même, les biopolymères constitutifs des fibres ont un comportement thermique différent, dépendant eux aussi du taux d'hydratation (Sulzberger 1953, Juan 2008) et se traduisant par des comportements mécaniques différents des fibres selon leur origine (Figure I-65). Une température de fragmentation supérieure à la température de transition vitreuse fera passer certains constituants de l'état solide et rigide à l'état caoutchouteux et déformable (état ductile) (Sulzberger 1953, Juan 2008), ce qui défavorisera leur aptitude à la rupture. Il sera donc possible de jouer sur l'élasticité des fibres via la température et/ou l'humidité, un abaissement du module d'élasticité permettant une déformation du matériau plus importante avant rupture.



**Figure I-65 : Effet de l’humidité et de la température sur le module d’élasticité relatif du bois (Sapin)**  
(Juan 2008)

a – effet de l’humidité et de la température sur le module d’élasticité  
b – comportement plastique du bois à haute température

Enfin, une dégradation thermique, chimique ou biologique de la « matrice » englobant les fibres de renfort est aussi possible pour favoriser leur extraction par fragmentation.

Il existe donc de multiples leviers pour orienter la fragmentation de la matière végétale et son défibrage. Ceux-ci sont d’ailleurs déjà exploités à l’échelle industrielle dans les filières de transformation du bois, du textile, des intissées et du papier (Tableau I-19).

Défibrage	Prétraitement	Action mécanique				Action chimique	Taille des fibres en sortie
		Cisaillement	Compression	Traction	Compression/détente		
Mécanique	Broyage (Rouissage) Torréfaction	X					Centimétrique à micrométrique
	Défibrage Fanage Rouissage	X	X	X			Métrique à centimétrique
Thermo-mécanique	Raffineur	X					Centimétrique à millimétrique
	Bi-vis	X			X		Centimétrique à millimétrique
Thermo-mécano-chimique	Explosion à la vapeur				X	Hydrothermique Acide dilué Alcalin	Centimétrique à millimétrique
	Bi-vis	X			X	Organosolv Oxydation Ammoniac	Centimétrique à millimétrique

**Tableau I-19 : Différentes voies d’obtention de fibres végétales**

## **I.4. Les procédés de fragmentation de la matière végétale pour son défilbrage**

Les procédés de fragmentation de la matière végétale pour la production d'agrofibres font souvent appel à des opérations de prétraitement de cette matière première, et bien que le défilbrage mécanique soit ensuite l'opération la plus classiquement opérée, il est souvent pratiqué en combinaison avec une action thermique (défilbrage thermomécanique) et/ou chimique (défilbrage thermomécanochimique).

### **I.4.1. Les prétraitements de la biomasse**

Les prétraitements de la biomasse en vue de son défilbrage visent à préparer la matière en la stabilisant ou en la dégradant partiellement, de manière à favoriser sa fragmentation.

#### ***I.4.1.1. Le fanage***

Le fanage est un séchage en champs. En effet, une bonne partie des plantes herbacées, exception faite des cannes rigides type roseaux et bambous, sont récoltées à maturité de leurs organes, et présentent un taux d'hydratation élevé, souvent supérieur à 20%. Or, l'eau est un facteur primordial lors de la dégradation de la matière organique. Afin de stabiliser ces matières végétales, on les laisse se déshydrater lentement au soleil, jusqu'à atteindre un taux d'hydratation généralement inférieur à 15% avant conditionnement pour leur stockage.

#### ***I.4.1.2. Le rouissage***

Le rouissage, aussi parfois appelé dégomme, est un processus biologique ou chimique de dégradation contrôlée que l'on fait subir aux plantes textiles (lin, chanvre, jute, kéna, ...) pour faciliter la séparation de l'écorce filamenteuse du reste de l'organe d'origine. Par une action biologique ou chimique, les composés non cellulosiques, principalement les pectines de la lamelle moyenne, mais aussi de façon partielle les hémicelluloses et les lignines, sont dégradés (Bruce et al. 2001, Biagiotti et al. 2004, Paridah et al 2011).

Traditionnellement, il existe deux méthodes de rouissage : le rouissage en champs et l'immersion dans des plans d'eau non turbulents.

Le rouissage en champs est une méthode climato- et pédo-dépendante : les organes sont abandonnés sur le sol, et sous l'action de la flore microbienne tellurique, les composés aisément dégradables sont digérés par les enzymes fongiques. Le procédé est « contrôlé » par le taux d'hydratation : le matin, grâce à la rosée, les champignons telluriques sont actifs, mais au fur et à mesure de la journée, le taux d'hydratation diminue (fanage) et la dégradation cesse. Le lendemain, après la rosée, le processus recommence. Régulièrement, le végétal doit être retourné afin d'assurer un rouissage homogène. Le rouissage en champ demande donc des conditions climatiques particulières et une population fongique adaptée. (Paridah et al 2011).

Le rouissage en immersion suit le même schéma de dégradation enzymatique des composés aisément hydrolysables, mais se fait via des micro-organismes aquatiques anaérobiques. L'hydrolyse est donc continue, mais nécessite une eau calme (plan d'eau clos, conteneur, ...) (Franck 2004, Paridah et al 2011). A la fin du rouissage, le végétal dégradé doit être séché pour être traitable de manière mécanisée.



**Figure I-66 : Faisceau cribro-vasculaire de la gaine foliaire de bananier (Gañán et al. 2008)**

a - après 10 jours de rouissage ; b- après 50 jours de rouissage

Une fois le rouissage effectué, les més fibres ne sont plus liées aux tissus matriciels les entourant, voire même individualisées en fibres élémentaires. Toutefois, le rouissage a un effet antagoniste : il permet de libérer plus facilement l'agrofibre, même si une étape de séparation est toujours nécessaire (Chen et al. 2004), mais il est non-sélectif et a tendance à dégrader les qualités mécaniques des fibres (Münder et al. 2004) (Figure I-66). De plus, les méthodes classiques de rouissage sont relativement lentes, et assez difficiles à contrôler. C'est pourquoi d'autres méthodes de rouissage abiotiques ont été développées, comme les rouissages chimiques ou enzymatiques (Tableau I-20). Le même genre de prétraitement sur des pré-fragments de biomasse est pratiqué pour faciliter leur fractionnement (Tabil et al. 2011). De même, le rouissage chimique peut être mené sur des fragments végétaux de toutes origines, en vue de modification de leur matrice lignocellulosique, entre autre pour la saccharification de la cellulose (Ballerini et Monot 2006).

Type de rouissage	Description	Avantages	Inconvénients	Durée du rouissage
En champs	Organes laissés au sol, dégradation via la combinaison rosée/flore microbienne tellurique	Matériel pectique facilement dégradé	Résistance mécanique des agrofibrés faible Qualité hétérogène Restriction pédo-climatique Contamination des agrofibrés avec le sol	2-3 semaines
Par immersion	Organes immergés en présence de micro-organismes aquatiques	Agrofibrés de bonne qualité, uniformes	Pollution biologique et olfactive (problèmes environnementaux) Nécessite des installations adaptées (plan d'eau calme ou conteneur, traitement de l'eau,...)	7-14 jours
Enzymatique	Organes immergés (conteneur) en présence d'enzymes (pectinase, xylanase,...) en conditions contrôlées		Résistance mécanique des agrofibrés faible	12-24 heures
Chimique	Organes immergés (conteneur) chauffés en présence de solution chimique (hydroxyde de sodium, benzoate de sodium, peroxyde d'hydrogène,...)	Très efficace Produit des agrofibrés longues, propres et douces	Diminution de la résistance mécanique des agrofibrés traités avec plus d'1% d'hydroxyde de sodium Couleur brune Coût élevé	60-75 minutes

**Tableau I-20 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de rouissage (Paridah et al 2011).**



### **I.4.1.3. La torréfaction**

La torréfaction est l'action d'exposer un matériau à un flux de chaleur compris entre 200 et 300°C sous atmosphère inerte (moins de 6% d'oxygène présent) afin d'éviter la combustion de la matière organique (Sule 2012)

La chaleur entraîne une dégradation partielle des hémicelluloses (Shang et al 2012, Sule 2012) et une dégradation d'une partie de la structure des lignines (Park et al 2013). En découlent une diminution de la densité du matériau végétal (Sule 2012) et une hydrophobisation du matériel végétal (Sule 2012, Pelaez-Samaniego 2013). Les hémicelluloses étant des composés fortement hydrophiles situées à l'interface entre la cellulose et les lignines (§ I.2.1.2 et I.2.1.6), leur élimination permet entre autre de faciliter la réduction de taille par broyage (Bridgeman et al 2010, Repellin et al. 2010, Shang et al 2012, Sule 2012).

Ce prétraitement n'est généralement effectué qu'après une première fragmentation grossière, en vue d'une fragmentation fine à ultrafine.

Ces différents prétraitements agissent principalement sur l'élimination de l'eau d'une part et de certains composants matriciels des agrofibrés d'autre part. De nombreux autres prétraitements des fibres ont été étudiés, comme le prétraitement par micro-ondes (Tabil et al. 2011), mais la plupart ne sont pas utilisés en vue de la préparation de fibres pour des matériaux non-papetiers.

## **I.4.2. Le défibrage mécanique**

Bien que certains procédés de récolte et de conditionnement des matières végétales (hacheurs, batteurs mécaniques,...) puissent être considérés comme des prétraitements, nous les considérerons comme des premières fragmentations mécaniques, intégrées aux opérations de broyage.

### **I.4.2.1. Le broyage**

Les broyeurs les plus couramment utilisés pour fragmenter les végétaux herbacés sont les broyeurs à marteaux mobiles ou fixes et les broyeurs à cisaillement (Blazy et al. 2007). La fragmentation se fait par percussion et projection (broyeur à marteaux) ou par cisaillement (broyeurs à couteaux). Les particules sont maintenues au contact des corps broyants jusqu'à ce qu'elles aient atteint une dimension suffisamment petite pour passer à travers les orifices de sortie. La répartition granulométrique des fragments broyés est plus ou moins dispersée, dépendant de la nature de la matière première végétale et des temps de séjour dans le broyeur. Les gammes de tailles des fragments couramment obtenues avec un broyeur à marteaux s'étalent du décimètre au millimètre, dépendant de la taille des orifices de sortie. Dans le cas de la biomasse végétale, les tiges et les feuilles sont souvent pré-hachées via des hacheurs rotatoires à lames, de manière à faciliter l'alimentation (forme et densité) (Tabil et al. 2011). Pour produire des particules micronisées avec un broyeur à marteaux, il devrait théoriquement fonctionner à des vitesses supérieures à 100 m/s. A cette vitesse, des coussins d'air se forment aux extrémités des corps broyants, écartant les particules les plus fines et légères, même si l'effet du vortex créé par la rotation des marteaux peut contribuer à réduire la taille des particules (Blazy et al. 2007). La micronisation peut se faire par une combinaison d'attrition, d'écrasement et de projection (Blazy et al. 2007).

De façon générale, le broyage permet (Barakat et al. 2013) :

- la réduction de la taille initiale du végétal;
- une séparation des parties botaniques principales de la culture en différentes fractions ;
- une augmentation de la surface spécifique accessible;
- une augmentation de la porosité du matériau ;
- une diminution de la cristallinité de la cellulose;

Depuis ces 15 dernières années, la production d'agrocarburants de seconde génération à partir de biomasse a motivé de nombreuses études sur l'énergie de broyage pour la préparation des matières. Etudiée pour plusieurs types de biomasses avec différents types d'appareillages (Bitra et al 2009a-c,

Ghorbani et al. 2010, Gil et Arauzo 2014), la distribution statistique de taille de particules suit la loi de distribution de Rosin-Rammler (Figure I-67):

$$f(F; P_{80}, m) = \begin{cases} P_{80}^m \sqrt{\frac{\ln(1-F)}{\ln(0.2)}} & F > 0, \\ 0 & F \leq 0, \end{cases}$$

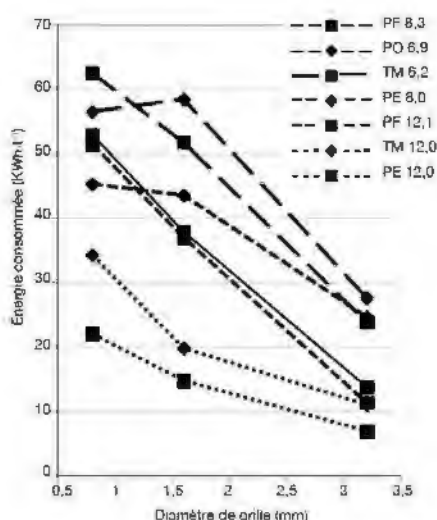
**Figure I-67 : Loi de Distribution de Rosin-Rammler**

Avec F: Fraction massique ;  $P_{80}$ : 80eme percentile de la distribution de la taille de particule ; m: Paramètre décrivant l'écart de distribution

Elle peut être corrélée :

- au type de broyeur à énergie efficace égale (Schell et Harwood 1994, Bitra et al. 2009a-c)
- à la taille d'ouverture de sortie et de la vitesse de rotation du broyeur (Gil et Arauzo 2014),
- à l'humidité du matériau initial et final (Bitra et al 2009a-c, Ghorbani et al. 2010, Barakat et al. 2013, Gil et Arauzo 2014)
- à des facteurs intrinsèques au végétal comme la densité de la tige ainsi qu'à la densité des fragments obtenus (Mani et al. 2004)

Mais les besoins énergétiques de la fragmentation sont difficilement reliés à la distribution granulométrique : les lois permettant d'estimer les besoins énergétiques en fonction de la réduction de la taille lors de la fragmentation (§ I.3.1) ne semblent pas convenir pour les biomasses végétales (Temmerman 2011). Dans le cas de la luzerne, la réduction de taille des copeaux suit effectivement le modèle de fragmentation établi par la loi de Rittinger (Ghorbani et al 2010), mais la corrélation au critère de propagation des fissures (critère de Griffith) reste délicate. Comme pour la distribution granulométrique, les besoins énergétiques de la fragmentation sont liés à la réduction de taille du matériel végétal, à son taux d'humidité et à sa nature (Figure I-68), au type de broyeur utilisé et à ses conditions de fonctionnement (vitesse d'alimentation, vitesse de rotation, géométrie du corps broyant,...) (Hoque et al. 2007, Gil et al. 2009, Temmerman 2011, Barakat et al. 2013, Gil et Arauzo 2014).



**Figure I-68 : Consommation énergétique en fonction de la taille de l'orifice de sortie, pour plusieurs matières premières à différents taux d'humidité (Temmerman 2011)**

PF : paille de froment ; PO : paille d'orge ; TM : tiges de maïs ; PE : panic érigé

Et plus la réduction de taille est importante, plus le coût énergétique, et donc le coût opératoire, augmente. Plusieurs études de prétraitements par torréfaction, explosion à la vapeur, lavage acide,

explosion par microondes,... (Bridgeman et al 2010, Repellin et al. 2010, Adapa et al. 2011, Tabil et al. 2011, Shang et al 2012, Sule 2012) ont été menées afin de favoriser la réduction des coûts énergétiques du broyage.

Malgré ces nombreuses études, peu d'informations sont disponibles sur les facteurs influençant le facteur de forme des fragments produits après broyage.

#### 1.4.2.2. Le décortiquage des agrofibras longues décimétriques

Dans le cas d'une hétérogénéité marquée, il est possible d'exploiter les différences de comportement mécanique des tissus composants et englobant des macro et mésosfibres présentes dans la plante.

Le processus de défibrage mécanique, ou décortiquage, est un procédé développé spécifiquement pour l'extraction de faisceaux de fibres libériennes contenues dans les tiges (lin, chanvre, ramie, kéna, jute,...) à des fins textiles (Frank 2005), avec ou sans le prétraitement de rouissage. En effet, la technique du broyage des tiges permet bien de libérer les faisceaux de fibres libériennes ; la séparation des agrofibras libériennes de ses contaminants, principalement les fragments de bois, étant réalisée par turbinage avec des lames d'acier mobiles en rotation qui viennent frapper les portions des tiges pré-broyées. Cependant, les opérations de broyage et de turbinage (chocs et cisaillements intenses étant nécessaires pour retirer les fragments de bois) occasionnent des ruptures des agrofibras longues (Biagiotti et al. 2004, Chen et al. 2004). De manière à conserver l'intégrité des faisceaux de fibres libériennes, un procédé en quatre étapes successives a été développé (Münder et al. 2004, Miao et Finn 2008, Summerscales et al. 2010) :

➤ L'étape de décortication qui est une séparation mécanique des faisceaux de fibres libériennes du matériel non-libérien des tiges. Elle peut être réalisée par une succession de paires de rouleaux cannelés rotatifs disposés en engrènement, dont les axes sont perpendiculaires aux tiges avançant en nappe, afin de casser le bois xylémien (Figure I-69); ou à l'aide d'une batteuse à barre. Dans le cas spécifique du lin, le processus est aussi appelé « teillage ». Le bois central étant plus cassant que les fibres libériennes, phénomène souvent accentué par un rouissage, il est broyé par les deux mouvements de cisaillement et d'écartement (terme du XVII<sup>ème</sup> siècle signifiant frapper les tiges de plantes textiles pour en dégager les agrofibras) imposé. Lors de cette étape, le bois est concassé et en partie séparé par gravité, le traitement pouvant être poursuivi jusqu'à une séparation totale (Booth et al 2004).



Figure I-69 : Décortiquage par rouleaux cannelés co-rotatifs  
(Hobson et al. 2001)

➤ L'étape de sérançage (ou *hackling* en anglais) consiste à peigner les agrofibras isolées dans le sens de la longueur pour les paralléliser, et par la même occasion éliminer les agrofibras courtes ainsi que les matières étrangères restantes (bois xylémien et poussières particulières). Cette étape de

peignage s'affine au fur et à mesure, par une augmentation de la densité des dents des peignes rotatoires.

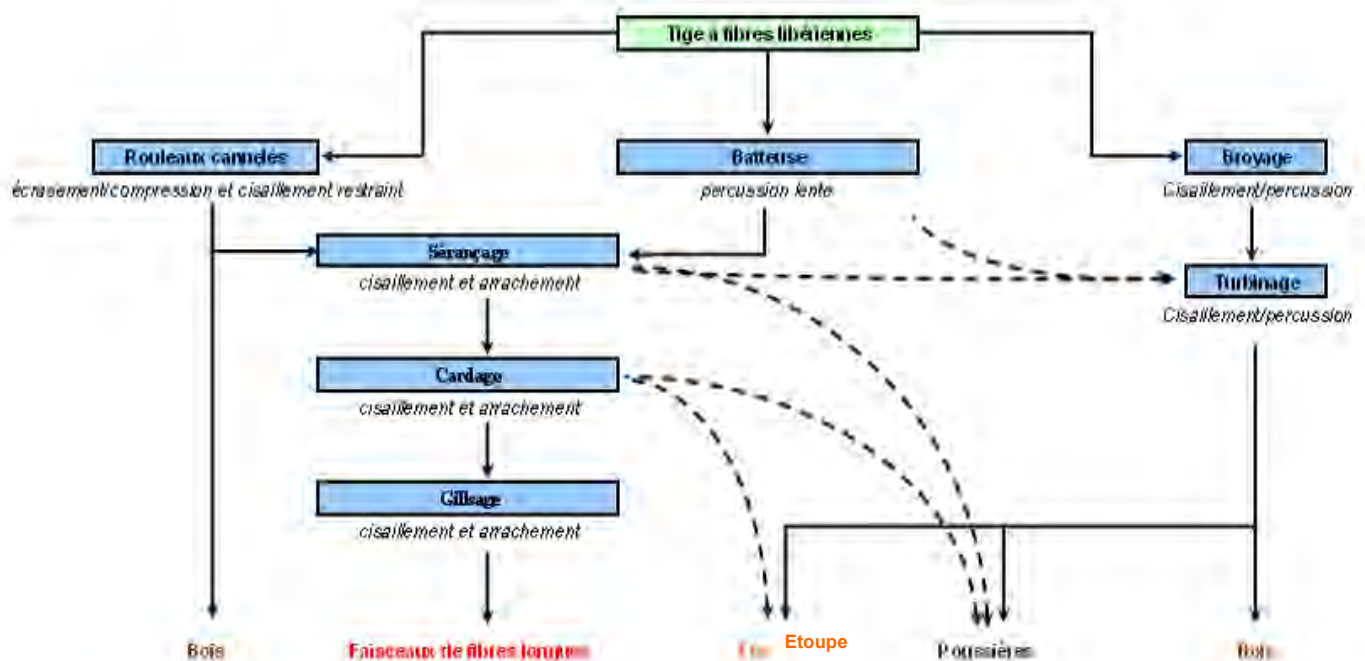
➤L'étape de cardage (ou *carding* en anglais) est le processus visant à dégager et aligner des agrofibrés en les travaillant entre deux surfaces resserrées garnies de pointes ou de dents plus ou moins acérées. Le mat d'agrofibrés formé en sortie est en général nommé le ruban.

➤L'étape de gillage/étrépage des agrofibrés (ou *gilling* en anglais), où le ruban-fibre formé est peigné pour en diminuer la masse par unité de longueur.

Les faisceaux de fibres libériennes sont ainsi divisés, désenchevêtrés, parallélisés, et purifiés. Les sous-produits sont un mélange de poussières, aisément séparables par aspiration, de fragments de bois, aussi appelés chènevottes pour le chanvre ou anas pour le lin, et d'agrofibrés libériennes fragmentées de tailles modestes (ou étoupes). Ces étoupes et la chènevotte peuvent être séparées par turbinage.

Des travaux ont porté sur l'amélioration de la purification des agrofibrés centimétriques libériennes et les fragments de bois (Parvin 2011), mais peu de résultats sur les paramètres mécaniques, énergétiques ou physico-chimiques influençant la fragmentation du matériel sont disponibles.

Des actions mécaniques contrôlées et séquencées permettent donc d'isoler des fractions fibreuses de différentes origines tissulaires, tout en préservant, dans le cas des faisceaux de fibres libériennes, une partie de leurs propriétés morphologiques (longueurs) (Figure I-70).



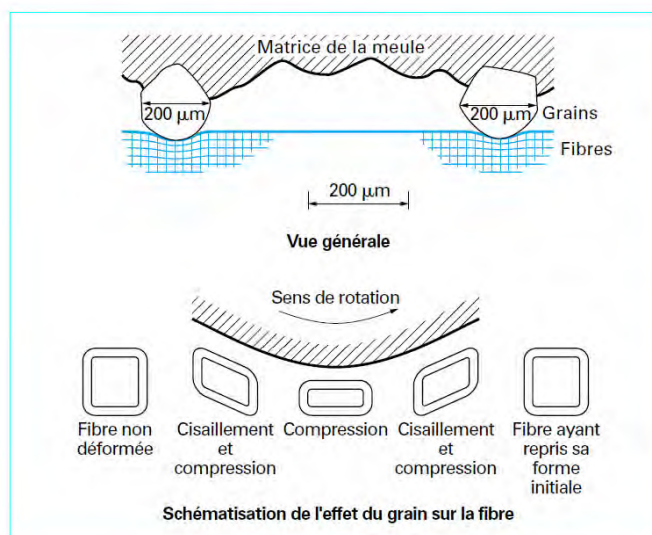
**Figure I-70 : Actions mécaniques élémentaires subies par les agrofibrés selon les différentes voies de défibrage mécanique**

Même si la littérature ne présente pas de résultats allant en ce sens pour des agrofibrés non libériennes, il n'est pas inenvisageable d'utiliser ce type de procédé pour séparer des faisceaux d'agrofibrés dites longues (libériennes, sclérenchymateuses ou cribro-vasculaires (§ I.2.4.3) de leur matrice végétale. En effet, pour ces procédés mécaniques, les agrofibrés sont raffinés selon leur nature physiologique. Cependant, c'est leur physiologie qui détermine leurs formes : les agrofibrés naturellement longues pourront être isolés et préservés, mais le matériel végétal naturellement non organisé en faisceaux aura tendance à devenir un matériau fibreux court ou un matériau particulaire.

### I.4.3. Le défilage thermomécanique

Le défilage thermomécanique des matières végétales fibreuses, en particulier des matières lignocellulosiques comme les bois, met à profit l'effet de la température en milieu hydraté sur le comportement mécanique de l'assemblage des més fibres dans les tissus cellulaires et des microfibrilles elles-mêmes (§ I.2.1 et I.3.3). L'augmentation de la température, qui ramollit les lignines, et de la teneur en eau, qui solvate et plastifie les polysaccharides pariétaux, agit sur le module d'élasticité des fibres, permettant leur individualisation sous une contrainte appropriée. La plastification des lignines contenue dans la lamelle moyenne qui enveloppe entièrement chaque cellule et dans les angles de jonctions intercellulaires, où elles sont majoritaires dans le cas des matières lignocellulosiques (Figure I-55), et l'hydratation des polysaccharides qui l'accompagnent (hémicelluloses et pectines dans le cas des parois jeunes) relâchent les forces de cohésion entre les fibres élémentaires. L'hydratation des polysaccharides de la paroi secondaire provoque leur gonflement, faisant apparaître une tension entre la lamelle moyenne, la paroi primaire et la première couche S1 de la paroi secondaire, ce qui favorise la séparation des fibres élémentaires à ce niveau (Franzén 1986, Fernando 2007).

Pressées horizontalement (dans le sens principal de la fibre élémentaire) entre deux meules abrasives en rotation, les matières lignocellulosiques préalablement hydratées jusqu'à saturation (plus de 20 à 30% d'eau dans le cas du bois) sont soumises à des forces de compression et de cisaillement pouvant entraîner aussi une élévation de la température locale des fibres élémentaires (Vallette et Choudens 1989, Petit-Conil 1999) (Figure I-71). Mais la fragmentation qui en résulte est insuffisamment sélective et la répartition des fibres élémentaires n'est pas systématiquement réalisée au niveau de la lamelle moyenne : de nombreuses parois sont déchirées et une partie des fibres élémentaires restent liées, formant des amas, appelés buchettes dans la terminologie papetière. La température est trop faible pour assurer la plastification des lignines, et les fractures se développent au hasard, le long de la més fibre et au travers des parois conduisant à une grande quantité de fibres cassées et une teneur en agrofibrilles courtes particulièrement élevée. Lorsque le système de meule est porté à une température supérieure à 100°C, sous pression, la zone de fracturation est déplacée vers l'extérieur de la fibre élémentaire, vers la jonction intercellulaire, et une plus grande proportion de fibres longues est obtenue (Franzén 1986, Petit-Conil 1999).



**Figure I-71 : Représentation de l'action d'un grain de la meule sur une fibre élémentaire lors de la production de pâte mécanique de meule (Petit-Conil 1999)**

Il en est de même dans le cas des défibrés à disques, travaillant à partir de matières lignocellulosiques déjà fragmentées comme les copeaux de bois. La matière est introduite dans l'entrefer de deux disques rainurés, dont au moins un tourne à grande vitesse (supérieure à 1500 tours par minute). Elle y est fragmentée et défibrée en progressant sous l'effet de la force centrifuge entre les barres de plus en plus fines installées sur les disques (Figure I-72). Sous l'effet des cycles répétés



de compression et de détente au passage des lames des disques, l'eau présente dans les fibres est transformée en vapeur, provoquant leur contraction sur elles-mêmes (phénomène de latence) et favorisant ainsi leur séparation sous cisaillement (Petit-Conil 1999). L'augmentation de la température par prétraitement de la matière à la vapeur d'eau favorise le défibrage et la proportion d'agrofibrilles longues, et l'agencement des disques permet d'obtenir une déstructuration des agrofibrilles plus ou moins poussée.



**Figure I-72 : Modèles de segments de disques de raffineurs utilisés pour la fabrication de pâtes mécaniques.**  
(Petit-Conil 1999)

Dans le cas de la production de panneaux de fibres, le défibrage de copeaux est limité à l'obtention de fibres individualisées, de taille centimétrique, présentant une surface spécifique élevée pour l'encollage par des résines thermosensibles, et une bonne aptitude à former un matelas homogène conduisant à un panneau de densité moyenne ( $0,5$  à  $0,8 \text{ g/cm}^3$ ) par thermopressage. La défibrillation n'est pas recherchée, comme c'est le cas dans la fabrication de pâtes à papier, pour laquelle une étape supplémentaire de raffinage des agrofibrilles est nécessaire. Après défibrage dans un défibreux à disques, appelé alors raffineur primaire, les propriétés de surface des agrofibrilles liées à l'accès aux polysaccharides hydratés sont développées dans un raffineur secondaire privilégiant le délaminage des agrofibrilles par arrachement des couches externes de la paroi (lamelle moyenne et paroi primaire), ouvrant ainsi l'accès aux fibrilles de cellulose (Karnis 1993, Karnis 1994, Gao 2014).

A la fin des années 1980, une autre technique de défibrage des matières lignocellulosiques, en particulier des bois, s'est développée : le procédé d'explosion à la vapeur d'eau (Kokta et Ahmed 1998, Ewanick et Bura 2010). La matière végétale est chauffée rapidement par injection de vapeur d'eau saturée à haute pression ( $160$  à  $250^\circ\text{C}$  à  $10$  à  $50$  bar de pression) pendant une durée variant de quelques secondes à quelques minutes, dans une enceinte fermée. Puis elle subit une détente brutale jusqu'à la pression atmosphérique. L'explosion brutale de la vapeur d'eau en fin de procédé crée des forces de cisaillement suffisamment importantes pour entraîner un éclatement mécanique dans la structure du matériau se traduisant par une individualisation des fibres élémentaires ainsi que l'augmentation de leurs surfaces spécifiques, de leur rétention d'eau, et de l'indice de cristallinité de la cellulose (Ballerini et Monot 2006, Jacquet et al. 2010). Mais la déstructuration de la matrice lignocellulosique est très importante : sous l'action combinée de l'apport thermique de la vapeur d'eau à haute température et de l'eau, la formation d'acides organiques est favorisée, conduisant à une hydrolyse partielle des hémicelluloses et une transformation des lignines (Sun et al. 2005). C'est pourquoi l'explosion à la vapeur est aussi souvent appelée auto-hydrolyse. Cette technique a été appliquée sur des faisceaux libériens, de façon à individualiser les fibres libériennes et à traiter chimiquement leur surface (Vignon et al. 1996, Dupeyre et Vignon 1998, Kessler et al. 1998). Mais, en règle générale, elle génère des agrofibrilles millimétriques. Elle a aussi été largement étudiée ces dernières années comme un prétraitement pour améliorer l'obtention de sucres fermentescibles par

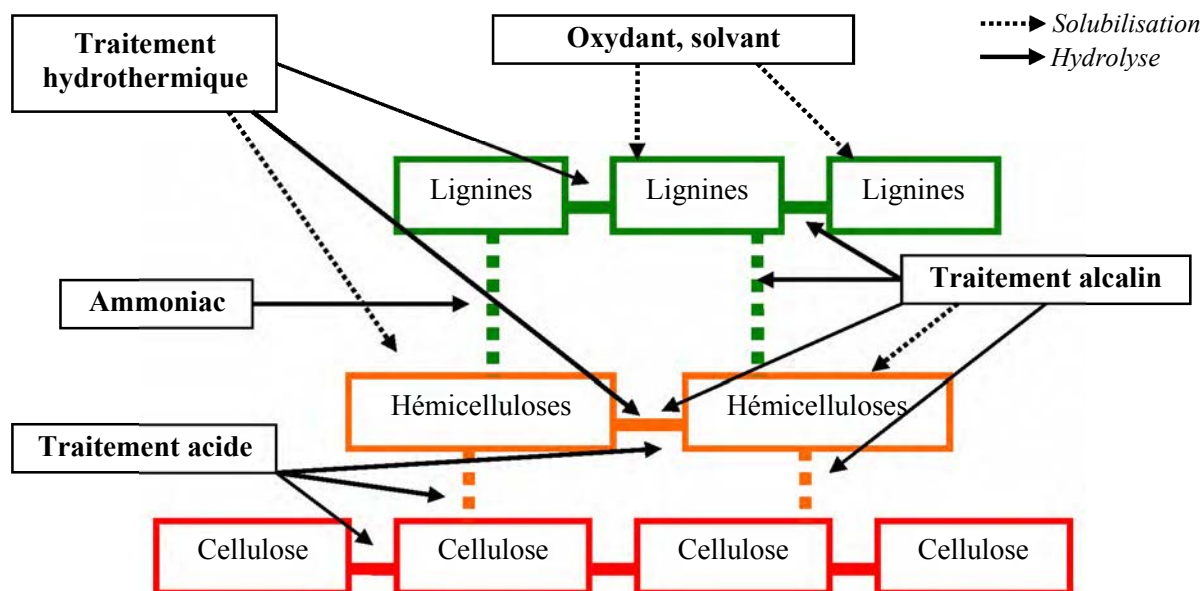
saccharification en vue de la production d'éthanol de seconde génération (Ballerini et Monot 2006, Jacquet et al. 2010, Tabil et al. 2011, Vidal et al. 2011). Et comme dans le cas de la production de pâte à papier, cette technique est souvent couplée avec un prétraitement chimique de la matière végétale, ce qui lui vaudrait d'être classée plutôt comme un traitement thermo-mécano-chimique des matières végétales, dès lors que les lignines sont modifiées et partiellement solubilisées, et que les hémicelluloses sont partiellement hydrolysées. Le choix du solvant principal (eau, ammoniac, dioxyde de carbone) ; la présence de réactifs (soude, acide, ammoniac,...), la température et le temps de contact, la concentration en matière sèche et le conditionnement préalable du matériau végétal sont les multiples facteurs qui agissent sur l'efficacité du défibrage, particulièrement par explosion à la vapeur (Ballerini et Monot 2006, Jacquet et al. 2010, Tabil et al. 2011, Vidal et al. 2011).

#### I.4.4. Le défibrage thermo-mécano-chimique

Au-delà des prétraitements de rouissage chimique visant à solubiliser les pectines au niveau du ciment interfibre pour faciliter la séparation des fibres libériennes (§ I.2.4.3.3), de nombreux traitements chimiques des matières végétales fibreuses ont été étudiés en vue :

- D'augmenter leur digestibilité comme fourrage pour le bétail (Dulphy et al. 1984a, Dulphy et al. 1984b, Benahmed et al. 1985) ;
- De délignifier des fibres lignocellulosiques, pour la fabrication de pâte à papier de cellulose microfibrillée et de cellulose chimique (Petit-Conil 1999, Pandey et Kim 2011) ;
- D'extraire les hémicelluloses ou de les hydrolyser pour la production de pentoses et de leurs dérivés (xylitol, furfural,...) (Ogier et al. 1999, Didden et al. 2008, Gírio et al. 2010, Martín-Sampedro et al. 2012, Chaabane et Marchal 2013) ;
- D'augmenter l'accessibilité de la cellulose et sa digestibilité enzymatique pour la production de glucose et la fermentation éthanolique (Kim et al. 2003, Mosier et al 2005, Kim et Lee 2006, Ballerini et Monot 2006, Pan et al. 2006, Rollin et al 2011, Tabil et al. 2011, Kudakasseril Kurian et al. 2013, Vandenbossche et al. 2014).

La figure I-73 rassemble les principaux types de réactifs utilisés ainsi que leur mode d'action sur l'assemblage ligno-hémicellulo-cellulosique.



**Figure I-73 : Principaux réactifs et mode d'action des différents traitements sur la fibre ligno-hémicellulo-cellulosique**

Le tableau I-21 résume les effets des différents réactifs sur les constituants des fibres, dépendants des conditions opératoires mises en œuvre (solvant, température, pression, taux de réactifs, etc...)

Traitement	Réactif	Effet principal	Effet secondaire	Remarques	Références
<b>Hydrothermique</b>	Eau	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Hydrolyse des liaisons esters hémicelluloses-lignines</li> <li>– Hydratation des hémicelluloses</li> <li>– Solubilisation partielle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Altération des lignines</li> <li>– Solubilisation des fractions polyphénoliques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– A haute température, il y a génération d'acides organiques qui catalysent l'hydrolyse des hémicelluloses</li> <li>– Sous haute pression (domaine subcritique de l'eau), il y a dégradation partielle de la cellulose</li> </ul>	<i>Mosier et al 2005, Sun et al. 2005</i>
<b>Hydrothermique acide</b>	Eau, acide  <i>(HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr, HF, CF<sub>3</sub>COOH)</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses</li> <li>– Solubilisation des hémicelluloses sous forme de pentoses</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Dégradation des lignines (sans solubilisation)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– A haute température, il y a dégradation des pentoses en furfural, et dégradation partielle de la cellulose et des hexoses en hydroxyméthylfurfural</li> <li>– Décristallisation de la cellulose</li> </ul>	<i>Fengel et Wegener 1983, Mosier et al 2005, Tabil et al. 2011</i>
<b>Digestion alcaline</b>	Eau, réactif alcalin  <i>(NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, LiOH)</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Hydrolyse des liaisons ester hémicelluloses-lignines</li> <li>– Solubilisation des hémicelluloses et des lignines dites alcalines</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Hydratation de la cellulose</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– A forte température, il y a dégradation des sucres et génération d'acides polyhydroxylés</li> <li>– Altération possible de la cellulose (dépolymérisation, décrisalinisation)</li> <li>– La présence de sel (contre ions de l'hydroxyde) après le traitement peut poser problème dans l'utilisation des agrofibrés obtenues</li> <li>– L'augmentation de la concentration des agents alcalins rend le mélange matière végétale – eau plus visqueux, et donc facilite son écoulement sous contrainte, diminuant ainsi les cisaillements perçus par la matière : le défibrage est aussi moins efficace</li> <li>– Gonflement de la fibre élémentaire</li> </ul>	<i>Fengel et Wegener 1983, Mosier et al 2005, Tabil et al. 2011</i>
<b>Pulpage/déliquification</b>	Eau, sulfite/bisulfite, NaOH/Na <sub>2</sub> S	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Solubilisation des lignines par sulfonation</li> <li>– Solubilisation partielle des hémicelluloses</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Obtention de lignosulphonates</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Permet la production de pâte à papier</li> </ul>	<i>Fengel et Wegener 1983</i>

Traitement	Réactif	Effet principal	Effet secondaire	Remarques	Références
<b>Oxydation</b>	Eau, pouvant être acide ou alcaline, généralement catalysée  <i>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H, O<sub>3</sub>)</i>	– Dépolymérisation des lignines	–	– Décristallisation de la cellulose – Généralement utilisé en complément	<i>Fengel et Wegener 1983, Bonnet et al. 1989, Petit-Conil 1999, Vandenbossche et al. 2014,</i>
<b>Traitement à l'ammoniac</b>	Liquide ou gazeux  <i>(NH<sub>3</sub>, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)</i>	– clivage de liaisons C-O-C – Hydrolyse des liaisons éther et ester hémicelluloses-lignines	– Altération des hémicelluloses	– Décristallisation de la cellulose	<i>Besle et Jouany 1990, Kim et al. 2003, Kim et Lee 2006, Rollin et al 2011</i>
<b>Organosolv</b>	Solvant, pur ou en mélange aqueux utilisé aussi bien en milieu acide ou alcalin  <i>(Ethanol, méthanol éthylène glycol, glycérol, l'alcool tetrahydrofurfurylique, solvant organique (diméthylesulfoxyde, éthers, cétones, phénols))</i>	– Hydrolyse des liaisons éther des lignines et ester hémicelluloses-lignines – Solubilisation des lignines	– Si mélange solvant/eau : solubilisation des hémicelluloses	– Acide pouvant être auto-généré par chauffage à haute température	<i>Fengel et Wegener 1983, Thring et al 1990, Pan et al. 2006, Kudakasseril Kurian et al. 2013, Vandenbossche et al. 2014</i>

**Tableau I-21 : Action de divers traitements chimiques sur les composants chimiques de l'agrofibre**

Mais dans la plupart des cas, le traitement chimique de la matière lignocellulosique associé à un défibrage thermomécanique (raffineur à disque, explosion à la vapeur) conduit à des agrofibrilles de petite taille, essentiellement pour la fabrication de pâte à papier. Peu de travaux ont concerné l'obtention d'agrofibrilles pour les composites, à l'exception des microfibrilles de celluloses. Les études réalisées sur le défibrage des pailles de céréales en extrudeur bi-vis ont cependant ouvert de nouvelles perspectives.

#### **I.4.5. Le défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis**

Développée à partir de transferts scientifiques et technologiques entre le secteur de l'industrie des matières plastiques (fusion de thermoplastiques, plastification de polymères, mélanges, compoundage et granulation par extrusion,...) et de l'industrie agroalimentaire (cuisson extrusion des produits amylacés, texturation des protéines,...), la technologie d'extrusion bi-vis s'est appliquée à la fin des années 1970 aux traitements des copeaux de bois pour la fabrication de pâtes à papier (De Choudens et al. 1987, De Choudens et Angelier 1990) ; et depuis lors, le procédé bi-vis est devenu un procédé de référence pour la production de pâtes raffinées, pour des usage spécialisé comme les papier fiduciaire, à partir de plantes annuelles (coton, lin, chanvre,...) (Petit-Conil 1999, Westenbroek 2000, Combette 2004, Lachenal 2006). Parallèlement à ce transfert industriel, la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour le fractionnement de la matière végétale (Rigal 1996, Rigal 2000) a été étudiée pour de nombreuses applications (Tableau I-22).

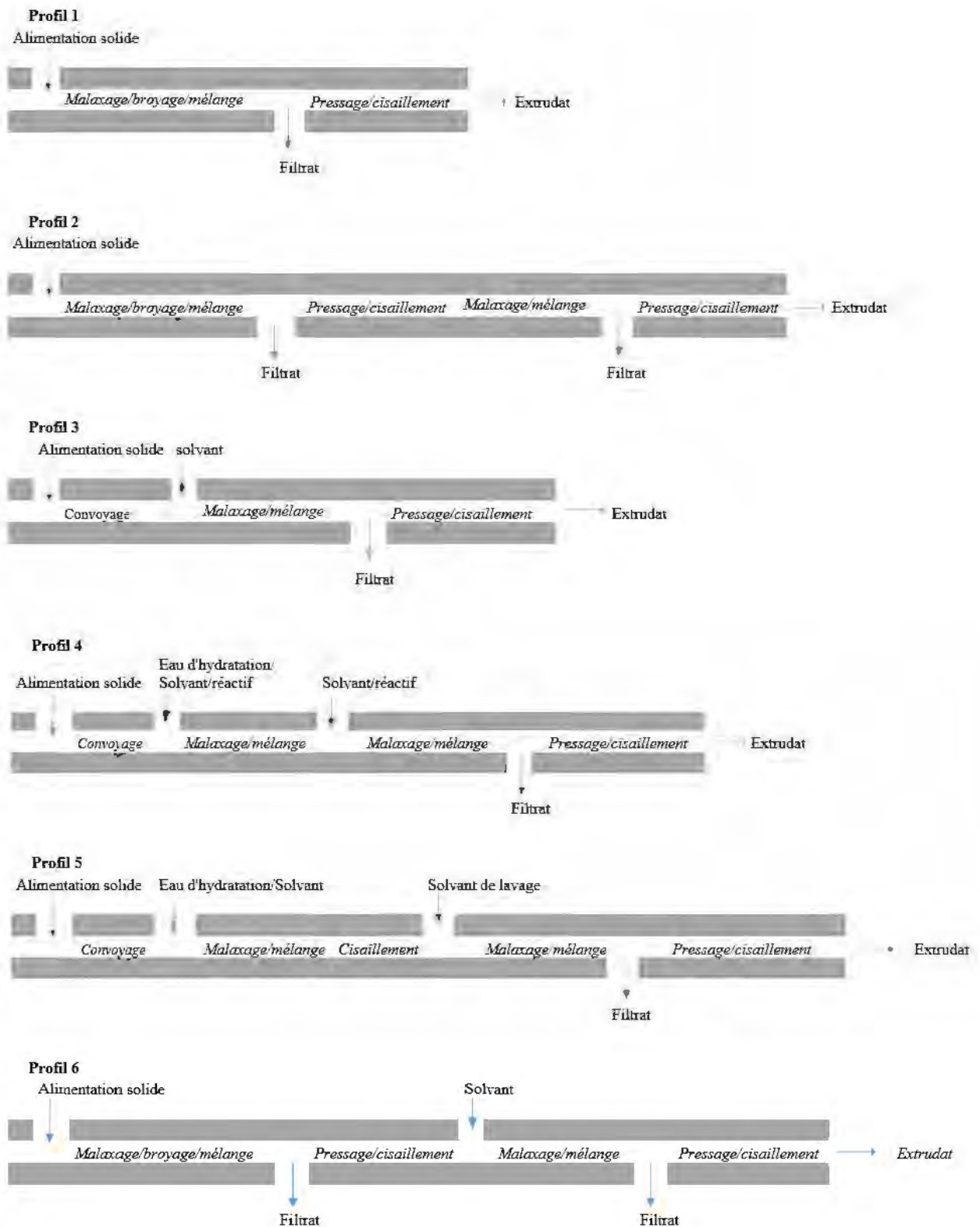
En effet, à la différence des extrudeurs mono-vis avec lesquels trois fonctions de process sont en général réalisées dans le système fourreau-vis, selon sa géométrie (alimentation et transport de la matière, compression et chauffage par friction et/ou conduction, mise en pression sous cisaillement et extrusion à travers une filière), la technologie d'extrusion bi-vis offre en plus la possibilité du mélange à travers la rotation de deux vis identiques en rotation dans un fourreau ajusté à leur diamètre, dont la section forme un huit. Le profil de vis est constitué par un empilement de tronçons de vis installés sur deux arbres d'entraînement cannelés parallèles, ce qui permet sa modularité. Parmi les multiples systèmes vis-fourreau, la configuration corotative et copénétrante des vis, avec un profil conjugué de vis de convoyage à pas direct, à simple ou double filet (Figure I-74 et I-75) assure un transport très efficace de la matière de l'entrée à la sortie du fourreau ; ce qui permet son auto-nettoyage lors de l'arrêt de l'alimentation en solide. La zone d'interpénétration des vis constitue une première zone de mélange sous cisaillement, et la réduction du pas de vis de convoyage à pas direct permet une mise en pression de la matière. Le renforcement de l'effet mélange peut être obtenu par l'introduction d'éléments malaxeurs de forme monolobe ou bilobe dans lesquels la matière transportée peut s'accumuler en fonction du profil de montage (angle entre les axes principaux des malaxeurs), et où elle subit un mélange intense avec les liquides ou d'autres solides introduits dans le fourreau, sous cisaillement, compressions radiale et axiale. Le renforcement de l'effet de compression de la matière peut être obtenu par le montage d'éléments de vis à contrefilet, de diamètre légèrement plus faible que le fourreau ou ajourés. La matière y est convoyée à contre sens de celui des vis à pas direct, s'y accumule, ainsi que dans les derniers filets des vis à pas direct, formant un bouchon dit dynamique. En effet dans les contre-filets, la matière est compressée par celle arrivant des vis à pas direct, jusqu'à des pressions pouvant atteindre plusieurs dizaines de bars et soumise à un fort cisaillement, et s'auto-échauffe, ce qui modifie ses propriétés viscoélastiques et peut permettre son écoulement à travers le contrefilet. En amont du contrefilet, l'installation d'un module de filtration peut permettre de collecter un filtrat résultant de la compression axiale de la matière. Le cisaillement et la pression imposés à la matière sont contrôlés par le pas des contrefilets, leur longueur et la forme des ajourements. En sortie des contrefilets, la matière, reprise par des vis à pas direct, peut subir une détente brutale, analogue à une explosion à la vapeur lorsque la température et le taux d'hydratation sont élevés.



Opération effectuée dans l'extrudeur Bi-vis	Matière végétale traitée	Effet principal sur la matière première végétale	Profil type	Application du procédé	Références
<b>Expression Séparation</b>	Graines de tournesol, lin, neem, coriandre, jatropha	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Fragmentation de cellules lors du passage dans les malaxeurs (dont la configuration s'adapte au type de graines, allant d'un malaxage doux (monolobe à +45°) à une contrainte forte (bilobe à -45°))</li> <li>➤ Déstructuration des parois des cellules jusqu'à atteindre le contenu cellulaire lors de la compression/cisaillement imposés lors du passage du contrefilet</li> <li>➤ Expression de la fraction lipidique pouvant être effectuée à faible température</li> </ul>	1 - 2	Extraction d'huile d'oléagineux	Isobe et al. 1992 Guyomard 1994 Bouvier et Guyomard 1997 Lacaze-Dufaure 1998 Dufaure et al. 1999a Kartika et al. 2004, 2005, 2006 et 2010 Kartika, 2005 Sriti et al. 2012 Evon et al. 2013a
<b>Extraction liquide/solide</b>	Blé (paille, son), sorgho Peuplier, tournesol et tourteau de tournesol, neem, luzerne, pin maritime <i>Avec solvant (eau, soude, acide, ethanol)</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Déstructuration de de la matière plus ou moins intime, augmentant la surface de contact avec le solvant</li> <li>➤ La contrainte dans les contre-filets peut permettre d'atteindre un domaine subcritique</li> <li>➤ Extraction : <ul style="list-style-type: none"> <li>- de polysaccharides pariétaux</li> <li>- de protéines</li> <li>- de lipides</li> <li>- de composés polyphénoliques</li> </ul> </li> </ul>	3 - 4 - 5 - 6	Valorisation d'hémicelluloses et de pectines Production d'un isolat protéique Production d'huile Production d'extraits polyphénoliques	Magro 2005 N'Diaye, 1996 N'Diaye et al. 1996, 1997 et 2000 Raynal-Ioualalen, 1996 Prat 1998 Rigal et al. 1998 Vandenbossche, 1998 Dufaure et al. 1999b Marechal et Rigal, 1999 Prat et al. 1999a-b et 2002 Silvestre et al. 1999 Marechal, 2001 Marechal et al 2004 Jorda 2003 Evon et al. 2007, 2009, 2013 Evon 2008 Colas 2012 Colas et al. 2013 Faye 2010 Zeitoun et al 2010 Zeitoun 2011 Celhay 2013 Evon 2013b Kartika et al. 2013 Celhay et al. 2014 Jacquemin et al. 2014
<b>Fonctionnalisation</b>	Tournesol, kenaf et extraits mucilagineux ou tanniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Mélange intime</li> <li>➤ Chimie réactive</li> </ul>	7 - 8 - 9	Modification chimique de l'huile Préparation d'agromatériaux	Lacaze-Dufaure et al. 1996 Lacaze-Dufaure 1998 Nenonene 2009 Kartika et al. 2012

<p><b>Cuisson</b> <b>Mise sous contrainte</b> <b>Granulation</b></p>	<p>Farine d'amidon, maïs plante entière, pulpe de betterave, tourteau de tournesol <i>Avec plastifiant (eau, soude, glycérol)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Cuisson sous pression et en milieu fortement hydraté</li> <li>➤ Déstructuration intime de la matière</li> <li>➤ Modification de la fraction pariétale, protéique ou polysaccharidique pour lui faire acquérir des propriétés thermoplastiques</li> <li>➤ Mélange intime en phase fondue avec d'autres composants (co-polymères, charge,...)</li> <li>➤ Ajout de comptabilisant</li> </ul>	<p>10</p>	<p>Préparation d'agromatériaux</p>	<p>Wasserman et al.1992 Rigal et al. 1999 Leyris 1998 Peyrat 2000 Rouilly et al. 2000, 2004, 2006a-b-c, 2009 Rouilly 2002 Geneau et al. 2004 Geneau-Sbartai 2006 Humbert 2008 Evon et al. 2010 Chabrat et al 2012 Abdillahi et al 2013 Gamon et al 2013</p>
<p><b>Défilage</b> <b>Imprégnation réactive</b></p>	<p>Copeaux de bois, sorgho, bois de peuplier, tiges de tournesol, paille, tiges de plantes annuelles <i>(avec ou sans nettoyage des réactifs en fin de process)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Déstructuration thermique, mécanique et chimique de la fibre végétale</li> <li>➤ Déstructuration de la matière plus ou moins intime</li> <li>➤ Augmentation de l'accessibilité des composés pariétaux</li> <li>➤ Augmentation de l'affinité des agrofibrés d'autres composés (comme les résines thermodurcissables)</li> <li>➤ Elimination possible d'une partie des composants de la matière végétale</li> </ul>	<p>5 – 7 – 8 – 9 – 10</p>	<p>Obtention de pulpe papetière Production de panneaux de fibres Obtention d'éthanol</p>	<p>De Choudens et al. 1987, De Choudens et Angelier 1990 Markessini et al. 1997 et 2003 Mantanis et al. 2000 et 2001 Marechal 2001 Manolas 1993 Magro 1995 N'Diaye, 1996 Vandenbossche 1998 Westenbroek 2000 N'Diaye et Rigal 2009 Nenonene 2009 Karunanithy et Muthukumarappan 2010, Lamsal et al 2010 Senturk-Ozer et al 2011 Choi et al 2013 Vandenbossche et al. 2014 Zheng et Rehmann 2014</p>

**Tableau I-22 : Fractionnements et transformations de matières végétales par extrusion bi-vis**



**Figure I-74 : Exemples de configurations d'extrudeur bi-vis en fonction du fractionnement et des transformations à effectuer sur les aux matières végétales**

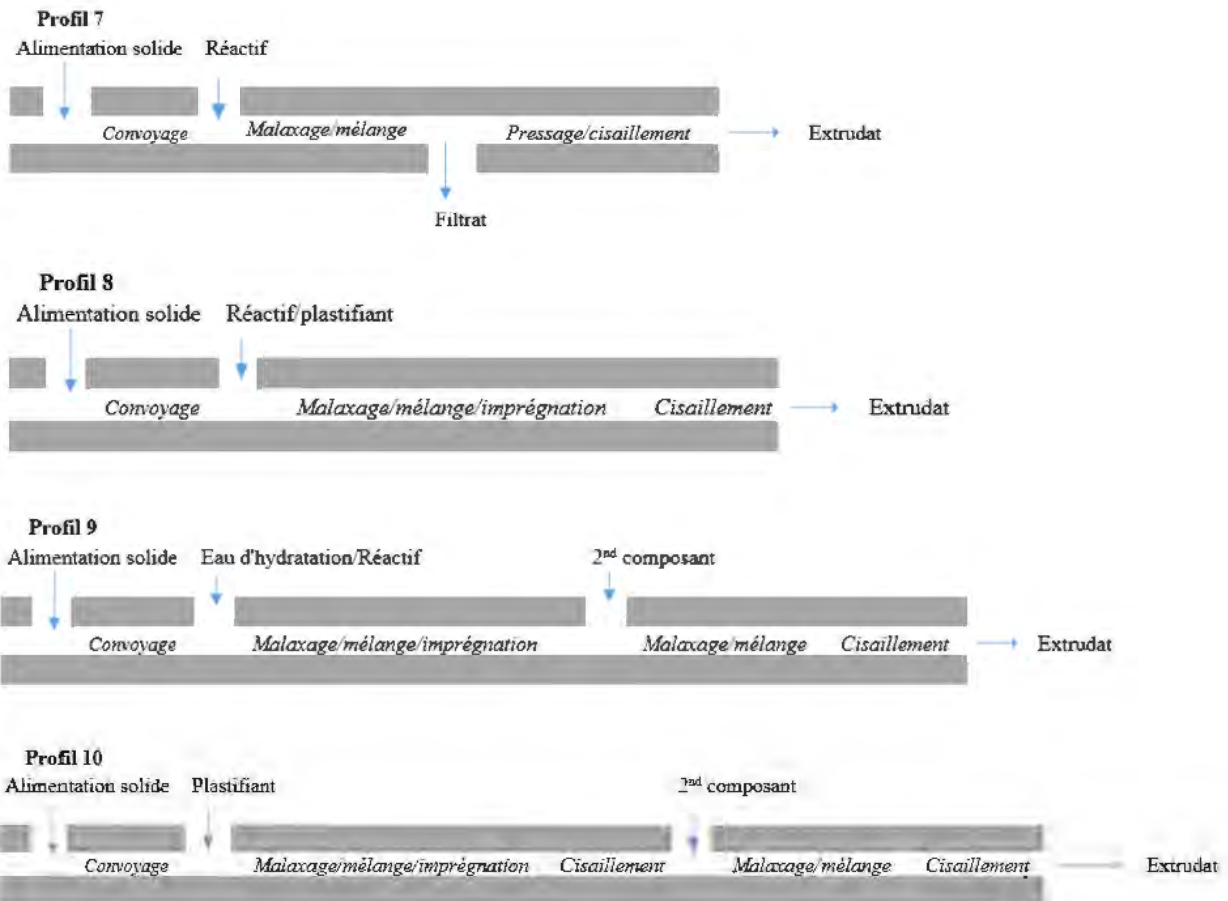


Figure I-75 : Exemples de configurations d'extrudeur bi-vis en fonction du fractionnement et des transformations à effectuer sur les aux matières végétales (suite)

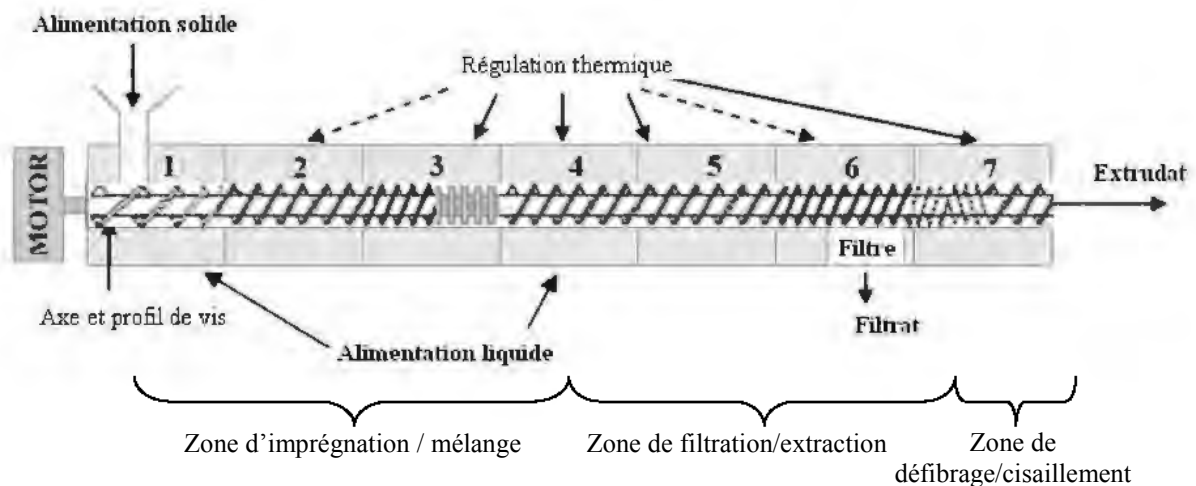
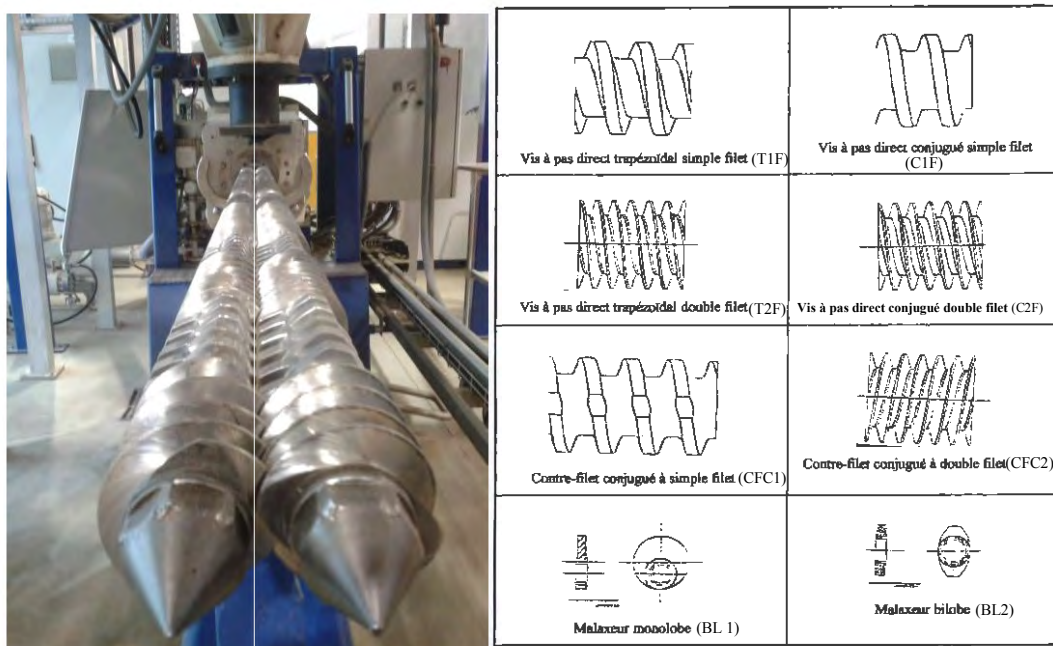


Figure I-76 : Exemple d'une extrudeuse bi-vis en mode extraction-filtration (Vandenbossche et al. 2014)



**Figure I-77 : Différents types de vis d'un extrudeur bi-vis**  
(Kartika 2005)

Ainsi, à travers le choix de configuration du fourreau et du profil de vis (Figure I-76), le taux d'humidité pouvant être ajusté tout au long du fourreau (injection d'eau, filtration, dégazage de vapeur d'eau), la matière végétale est soumise à différentes opérations élémentaires thermo régulées (fragmentation, broyage, déstructuration, imprégnation, mélange et réaction, extraction et séparation liquide-solide, défibrage et pulpage, formage par extrusion en filière, etc...) (Figure I-74). Le mélange transporté en continu dans l'extrudeur s'accumule dans les zones de restriction (malaxeurs, contrefilets) où il subit les contraintes mécaniques et thermiques, intensifiées par la géométrie des vis (cisaillement et compression). La description du fonctionnement de l'extrudeur bi-vis a fait l'objet de plusieurs travaux pour différentes configurations (modélisation de l'écoulement (Carneiro et al. 1999, Westenbroek 2000), de mélange (Van Zuilichem et al 1999) et encore d'extraction (N'diaye 1996, Prat et al 1999, Kartika 2005)), mais peu d'études se sont intéressées à sa mise en œuvre pour un défibrage contrôlé des agrofibrés.

Dans le cadre de deux projets européens (EC Project CR-1638-91, 1997 et Innovation Project IN 205511, 1999-2000), la mise en œuvre de l'extracteur bi-vis pour la production de nouvelles agrofibrés utilisables pour la fabrication de panneaux de fibres de moyenne densité a été étudiée à partir de différents types d'herbacées, en particulier de pailles de blé (Markessini et al. 1997, Mantanis et al. 2000, Mantanis et Berns 2001). De nombreux facteurs agissent sur la taille des fibres obtenues, mais le défibrage en extrudeur bi-vis apparaît aussi efficace que celui en raffineur à disques, et les propriétés mécaniques et de gonflement des panneaux obtenus avec une résine urée formaldéhyde sont largement améliorées.

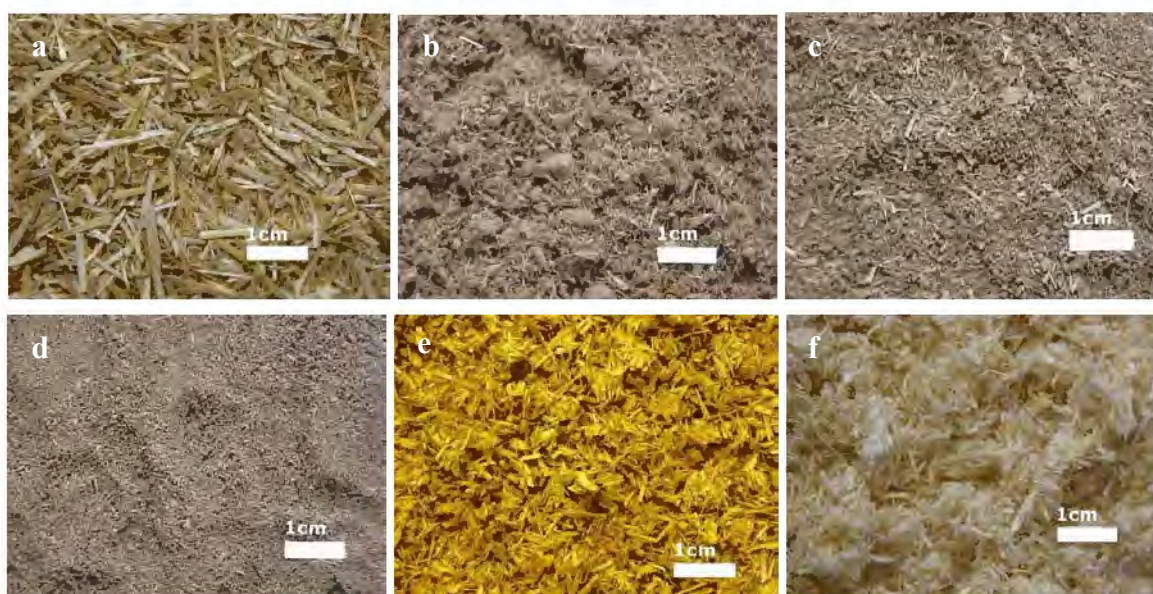
Plus récemment, l'influence de différents prétraitements thermomécaniques et thermo-mécano-chimiques de paille de blé en extrudeur a été étudiée pour la production d'éthanol (Vandenbossche et al. 2014). L'objectif des prétraitements est d'augmenter la digestibilité enzymatique de la cellulose par les cellulases, mais l'observation des agrofibrés extrudés dans les différentes conditions opératoires fait apparaître les points suivants :

- En conditions thermomécaniques (80 à 120°C), avec l'eau seule ajoutée dans un ratio liquide/solide (L/S) de 0,7 à 0,8, le défibrage est efficace et conduit à des agrofibrés individualisés de petite taille (Figure I-77b), en présence cependant d'amas et de débris de fibres dont la composition chimique a peu changé, bien que le taux d'hydrosolubles ait légèrement augmenté (7 à 9,5% de plus).
- En conditions thermo-mécano-chimiques acides (4,3 à 8,6% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par gramme de matière végétale sèche, ratio L/S de 4,3 à 50, température de 120 à 150°C), la déstructuration des



pailles est beaucoup plus importante, conduisant à peu d'agrofibrilles individualisées de petite taille (plus de 70% des particules passant un tamis de maille 1.25mm) et beaucoup de particules de taille micrométrique (Figure I-77c-d). Les hémicelluloses sont partiellement hydrolysées et peuvent être extraites. Les lignines sont aussi affectées par ce traitement.

–En conditions thermo-mécano-chimiques alcalines (7,5 à 36,5% de NaOH par gramme de matière végétale sèche, ratio L/S de 6,6 à 8,5, température de 50°C), le défibrage préserve la longueur des agrofibrilles (Figure I-77e), mais leur état de surface est profondément modifié, avec entre la moitié et la quasi-totalité des hémicelluloses extraites et une partie des lignines solubilisées. Dans les conditions opératoires plus diluées en soude (8,8% de NaOH par gramme de matière végétale sèche), et en présence d'agent oxydant (17,6% d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par gramme de matière végétale sèche) à plus haute température (100°C), la solubilisation des hémicelluloses est moins importante, mais la quasi-totalité des lignines deviennent hydrosolubles. Les agrofibrilles sont bien individualisées et foisonnantes (Figure I-77f).



**Figure I-78 : Paille de blé défibrée en extrudeur bi-vis**

a – Avant traitement ; b – Après défibrage thermomécanique ; c - Après défibrage thermo-mécano-chimique acide ; d - Après extraction et défibrage thermo-mécano-chimique acide ; e - Après extraction et défibrage thermo-mécano-chimique alcalin ; f - Après extraction et défibrage thermo-mécano-chimique alcalin et oxydant

En conclusion, le défibrage thermomécanique des matières fibreuses est bien efficace pour l'obtention d'agrofibrilles de taille millimétrique. Par ailleurs, leur raffinage en présence de réactifs chimiques est possible en particulier avec de la soude.

Les agrofibrilles, présentes à toutes les échelles dans le végétal, ont besoin de technologies adaptées aux échelles en question. Ces technologies s'appuient sur l'hétérogénéité initiale du végétal pour en isoler des fibres de qualifications dimensionnelles et mécaniques variables. Certains de ces défibrages s'appuient uniquement sur des actions mécaniques de fragmentation, mais dans de nombreux cas, l'obtention d'agrofibrilles est assurée par un ensemble de traitements physico-chimiques, visant à favoriser la fragmentation mécanique du végétal.

Les procédés papetiers dit Kraft ont cependant développé une technique non mécanique pour obtenir des matériaux à base de biomasse. Néanmoins les transformations sont tellement dénaturantes, que la fibre obtenue n'est plus une agrofibrille comme définie en I.2, mais une fibre cellulosique.

## **I.5. Conclusion**

Omniprésentes dans la structure de la biomasse végétale, les agrofibrés peuvent être considérées comme une cible de produits issus de la raffinerie des agroressources. La grande disponibilité de la matière première, en particulier des biomasses herbacées, renouvelables annuellement, en font une cible d'intérêt environnemental majeure pour le développement d'une nouvelle filière de valorisation des ressources agricoles. Souvent considérée comme un sous-produit peu ou difficilement valorisé (amendement et retour au sol, alimentation animale, litières,...), à quelques exceptions où elle est la cible principale pour sa valeur ajoutée (agrofibrés longues libériennes et sclérenchymateuses), elle pourrait devenir une brique clef dans l'élaboration de nouveaux matériaux éco-compatibles dans de nombreux domaines d'éco-constructions, en particulier celui des composites, qui est déjà un secteur pour lequel la production d'agrofibrés est déficitaire.

La difficulté réside dans la dispersion des caractéristiques des agrofibrés natives dans les tissus végétaux. La connaissance de la localisation des structures fibreuses au sein du végétal, ainsi que de leur organisation et de leur composition chimique est primordiale afin de déterminer le potentiel de la matière première et d'envisager leur extraction ciblée. L'enjeu consiste à développer de nouveaux procédés d'extraction et de séparation d'agrofibrés d'une qualité adéquate (en particulier dans leurs dimensions et leurs facteurs de forme), pour les différentes applications des composites tels que les panneaux de fibres, les laines et blocs isolants ou les renforts dans les thermoplastiques. Les leviers pour la fragmentation des ressources sont nombreux et permettent un raffinage plus ou moins poussé de la matière, allant du simple broyage pour la réduction de taille au défibrage mécanique, thermomécanique, voire thermo-mécano-chimique permettant de modifier les propriétés chimiques de l'agrofibre. La question de la séparation, voire de la classification, des différents types d'agrofibrés est aussi importante en vue d'une valorisation totale des fragments.

Dans ce contexte, notre objectif est de parvenir à développer un nouveau procédé de fragmentation des ressources herbacées modèles, afin d'obtenir des agrofibrés de qualités industrielles, et de proposer des applications-témoins.

---

## II. Sélection et caractérisation des matières premières pour la production d'agrofibrés

---



De multiples plantes herbacées sont susceptibles de fournir la matière première en vue de la production d'agrofibrés pour les matériaux (§I.2). Néanmoins, comme pour toutes les biomasses entrantes dans la raffinerie des agroressources, la première question posée est celle de leur disponibilité et de leur accessibilité sur un territoire donné. Après avoir présenté les caractéristiques originales du territoire de Cœur d'Estuaire, associant une zone humide et protégée en bord de Loire et des terrains agricoles sur les coteaux granitiques du Massif armoricain, nous détaillerons les quatre biomasses herbacées retenues pour cette étude : le Foin des Marais, la Rouche et les Roseaux endémiques de la première zone, ainsi que les Mélilots, nouvelle plante cultivable sur les terrains agricoles même humides.

## **II.1. Le territoire de Cœur d'Estuaire, un territoire à écoséctions particulières**

Sise en bordure de la Loire, le territoire de la Communauté de Commune Cœur d'Estuaire (CCCE) présente deux écoséctions complémentaires. La première est composée de zones humides protégées et réglementées tandis que la seconde est constituée de terres de bocages acides propices à l'agriculture. Sur ces 9630 ha de territoire, 4650 sont déclarées en zone agricole, et 4000 en zone naturelle. Par ailleurs, 3017 ha sont déclarés en zones humides, principalement sur les bords de Loire et dans les marais, mais aussi sur les parcelles en bordure de cours d'eau qui sillonne le territoire

### **II.1.1. L'estuaire, un territoire à hydrogéomorphie évolutive**

L'estuaire est un écotone (zone de transition écologique entre deux écosystèmes) mouvant dont les limites sont d'appréciation délicate. Il correspond à la partie aval d'un fleuve à large embouchure, où la marée et les courants se font sentir. Généralement il englobe toute la portion du fleuve où l'eau est salée ou saumâtre, et où il y a présence d'un effet dynamique de la marée sur les eaux fluviales dû aux mouvements des masses d'eau douce et d'eau salée.

La définition administrative, géographique ou encore écologique d'un estuaire change en fonction des critères retenus. Dans les grandes lignes, un estuaire s'étend longitudinalement le long de la zone d'influence des marées le long d'un fleuve, intégrant transversalement les zones humides adjacentes. Une des particularités des terres en bord d'estuaire est donc d'être soumises à l'influence de la mer, et d'être, pour une partie, considérées comme des zones inondables. Lors des grandes marées, on peut observer des débordements de cours d'eau, voire une inondation temporaire par l'eau (rapide ou lente) de terres qui ne sont pas submergées habituellement.

L'amplitude de la marée varie selon trois échelles dont la combinaison peut engendrer des inondations par débordement ou par submersion marine :

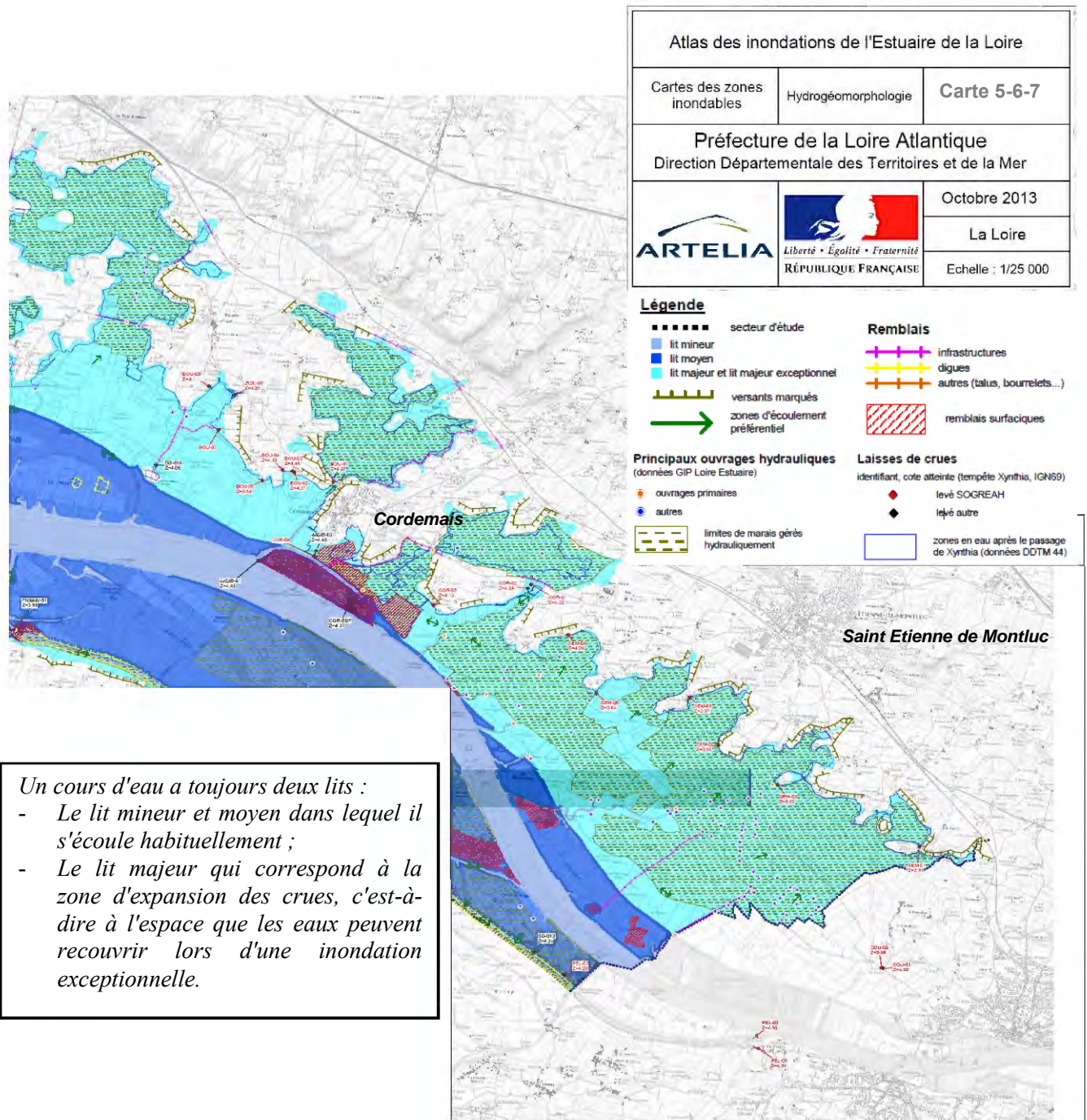
- L'échelle journalière avec le cycle pleine mer - basse mer qui rythme l'avancée et le retrait des eaux ;
- L'échelle mensuelle avec le cycle vives eaux - mortes eaux qui amplifie ou atténue les niveaux de pleine et basse mer quotidiens ;
- L'échelle annuelle avec les situations d'équinoxes qui offrent des conditions de vives-eaux exceptionnelles.

Des facteurs météorologiques (précipitations, vents et pression atmosphérique) peuvent influencer localement les augmentations de la hauteur du niveau d'eau, tout comme certains facteurs géomorphologiques et hydrauliques souterrains.

Dans le département de la Loire Atlantique, les zones humides représentent 700 km<sup>2</sup>. Sur le territoire de la CCCE, les zones immergeables représentent près d'un quart de la surface (Figure II.1). Cependant, une grande proportion de ces terrains humides est gérée hydrauliquement grâce à un réseau de canaux, d'étiérs et d'écluses ; ce qui les rend praticables et utilisables pour l'agriculture. Ces terrains restent tout de même soumis à l'influence de l'océan, avec une forte humidité des sols et une salinité élevée. Certains d'entre eux ne sont d'ailleurs praticables qu'une partie de l'année, le sol n'étant pas assez porteur ni pour des engins agricoles, ni même pour des bovins en pâture lorsque les terrains sont humides.

Le territoire est aussi réglementé par arrêté préfectoral. Un Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) de l'estuaire de la Loire réglemente la qualité des milieux et des eaux, la gestion des inondations, la gestion quantitative et l'alimentation en eau (SAGE 2009). Elle permet aussi un encadrement concernant la protection et l'entretien des zones humides, voire de la restauration ou de la compensation de zones humides suite à leur destruction.





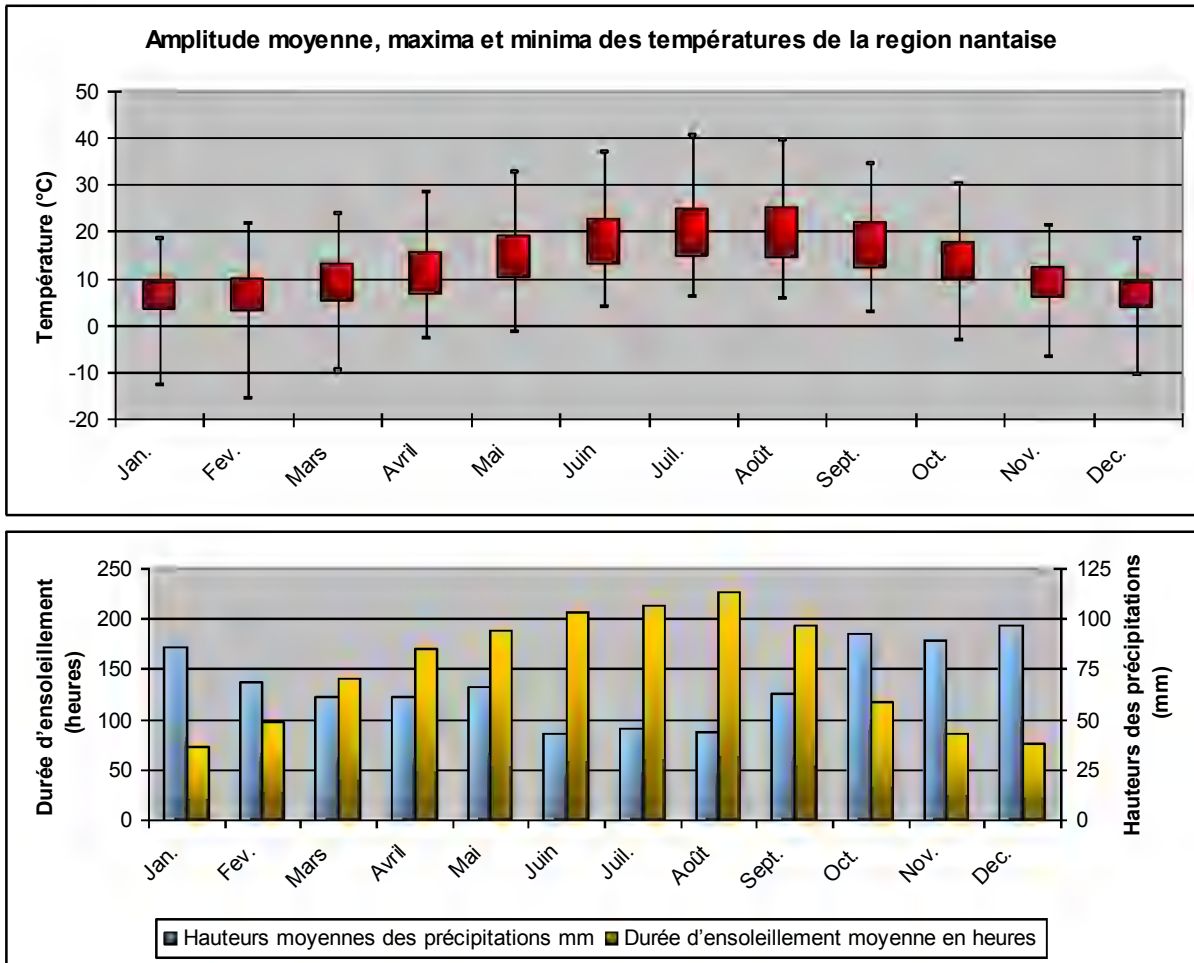
**Figure II-1 : Zones inondables présentes sur le territoire de la Communauté de Commune Cœur d'Estuaire (PPRN 2014)**

### II.1.2. Climat de l'estuaire nantais

Les relevés météorologiques de la station Météo France « Nantes Bouguenais » (Figure II-2) montrent que la zone de l'estuaire nantais est une zone relativement propice à tout type d'agriculture. Le climat nantais est de type tempéré océanique de par l'influence de l'estuaire de la Loire et l'absence de relief important. Les hivers y sont doux mais parfois ponctués de températures négatives, avec 15,9 jours de gel par an en moyenne. Les chutes de neige y sont exceptionnelles (5,1 jours par an en moyenne) et les étés sont relativement beaux et doux, même si chaque année un épisode caniculaire (<38°C en journée) peut avoir lieu.



C'est une zone relativement pluvieuse avec des pluies fréquentes (notamment de la fin de l'automne jusqu'à la mi-printemps) et peu intenses sur l'ensemble de l'année. Les précipitations annuelles sont d'environ 800 mm mais peuvent fortement varier d'une année à l'autre. L'insolation de la zone est par ailleurs comparable aux autres régions de France (InfoClimat 2014, Météo France 2014).



**Figure II-2 : Normales annuelles, station Météo France de Nantes (Météo France 2014)**

a - Températures moyennes, minima et maxima ; b - Précipitations et ensoleillement

### II.1.3. Les sols et sous-sols présents sur le territoire de Cœur d'Estuaire

Le département de Loire Atlantique appartient au Massif Armoricaïn qui est un massif cristallin très ancien (ère primaire) et en grande partie érodé et métamorphisé. Cependant, à l'approche de la Loire, le sous-sol est recouvert par des sédiments plus récents (âge tertiaire et quaternaire) (Figure II-3 et II-4) (Le Guern et al. 2009). Ce sous-sol, majoritairement fait de roches plutoniques plus ou moins altérées du Massif Armoricaïn, génère des sols naturellement acides.

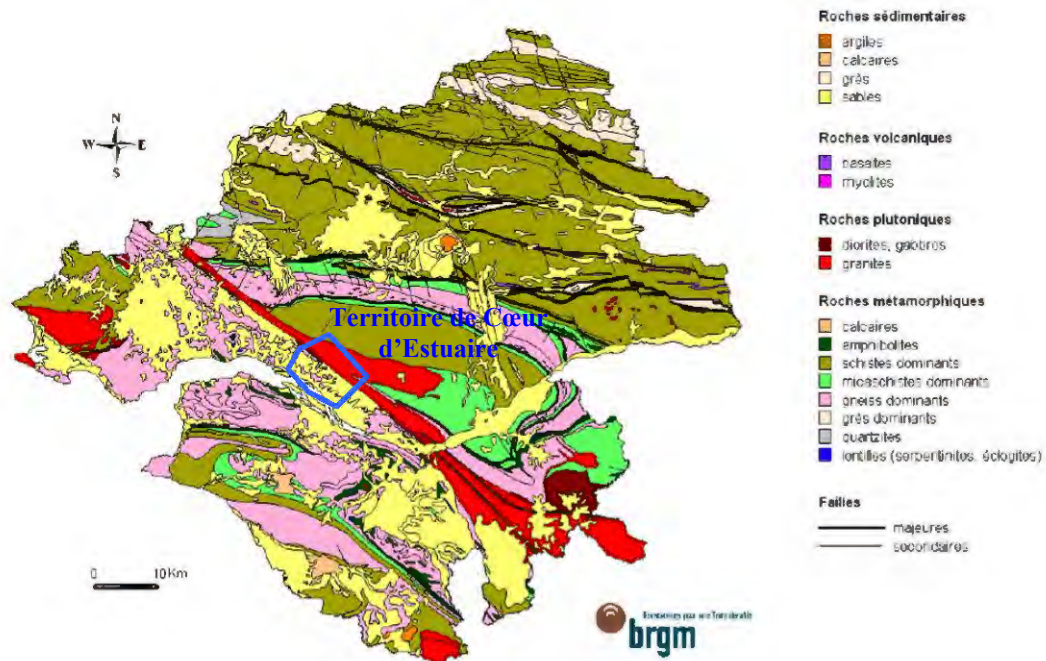


Figure II-3 : Schéma géographique simplifié (échelle du millionième) de la Loire-Atlantique (Le Guern et al. 2009)

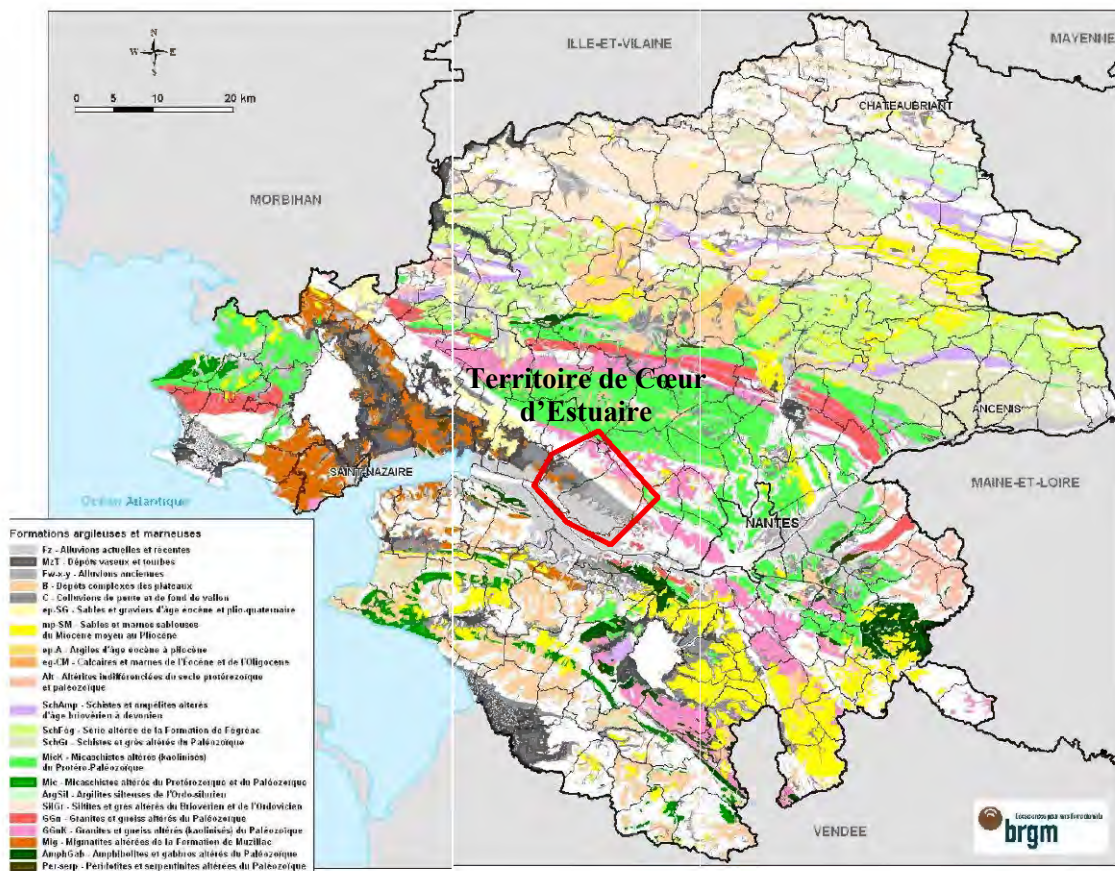


Figure II-4 : Carte des formations argileuses et marneuses de la Loire-Atlantique (Le Guern et al. 2009)

Dans le cadre de notre projet, six parcelles du territoire de la CCCE ont été mises à disposition pour les expérimentations. Ces terrains ont fait l'objet d'études de sols réalisées par le laboratoire Terrana en mai 2009 (Tableaux II-1). Des notions utiles d'agronomie sont disponibles en annexe (Annexe I)

D'après ces analyses, les terrains ont globalement des sols normalement pourvus en matière organique (composée, pour près de la moitié, d'azote intégré dans des composés humiques). Cependant le fort ratio C/N dénote une faible minéralisation de la matière organique. En effet, le développement des bactéries nitrifiantes est défavorisé par un pH acide et donc, avec un pH entre 6,3 et 4,2, ces sols ne permettent pas une bonne nitrification. De même, les bactéries nitrifiantes sont des anaérobies strictes, et des sols asphyxiants ne sont pas idéaux pour la bonne minéralisation de la matière organique.

Les sols présentent en général des capacités d'échange cationique (CEC) faibles à très faibles, ce qui laisse supposer que les sols sont oligosaturés voire désaturés. On peut néanmoins remarquer que l'ion majoritaire est le  $\text{Ca}^{2+}$  et qu'il représente entre 30 et 50% de la CEC. Les autres ions pris en compte sont le magnésium (représentant entre 5 et 20% de la CEC en fonction des parcelles), le sodium (non mesuré dans cette étude) et le potassium (représentant entre 3 et 5% de la CEC).

Avec une teneur en phosphore de 0,1%, l'horizon de surface est très bien pourvu en phosphore, ce qui permettra donc de ne pas nécessiter une fertilisation potassique si la culture n'est pas trop exigeante en phosphates (la culture céréalière par exemple).

En conclusion, ces sols sont donc des sols acides, moyennement pourvus en matière organique à dégradation lente, présentant une CEC faible, pauvres en calcaire et en sodium, mais riches en magnésium et potassium. Ces données laissent penser qu'il s'agit de sols brunisols oligosaturés (anciennement sol « brun acide ») ou néoluvisols (anciennement sol « brun lessivé »). Cependant, leur situation géographique en a fait des sols hydromorphiques, à tendance asphyxique s'ils sont mal drainés. Par ailleurs, les sols sont majoritairement sableux (Figure II-4), sauf en bord de Loire, où le fort enrichissement en limon et en argile rend les sols lourds et collants (Tableau II-1). Malgré un climat plutôt favorable à tout type de culture, la nature des sols acides à tendance hydromorphique, voir asphyxique, est limitant dans le choix des cultures à implanter.

#### **II.1.4. Cœur d'Estuaire, un territoire réglementé**

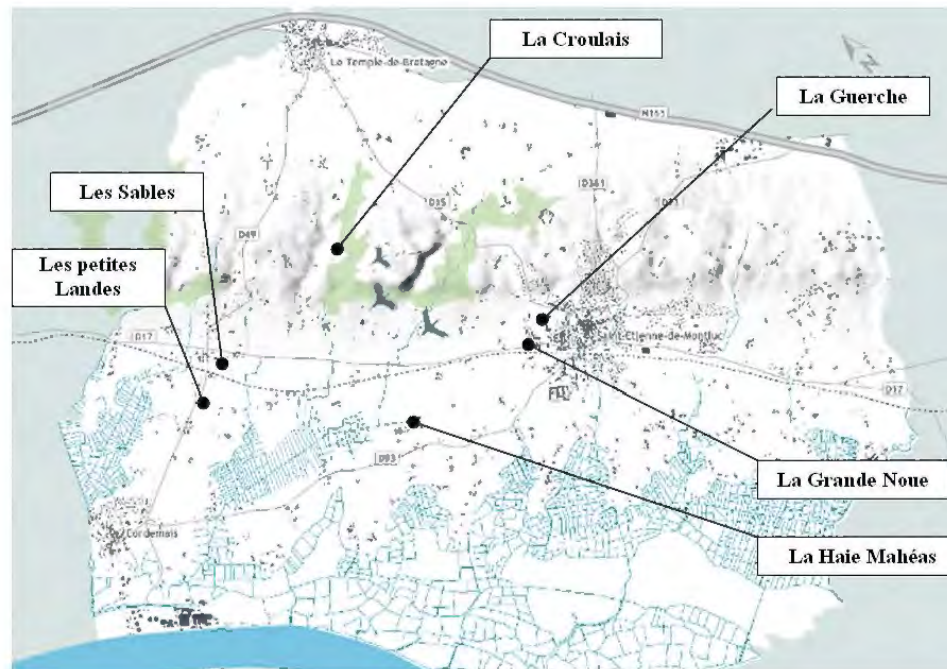
Une grande partie du territoire en bord de Loire de Cœur d'Estuaire fait partie d'un réseau européen Natura 2000 regroupant des sites naturels ou semi-naturels ayant une valeur patrimoniale avérée grâce à la faune et la flore exceptionnelle qu'ils contiennent. Si Natura 2000 n'est qu'un inventaire des espaces et espèces remarquables imposant rien de lui même, ce sont les règlements du Plan local d'urbanisme (PLU) qui doivent prendre en compte ces inventaires, et régissent leur utilisation agricole ou urbaine.

En France, le propriétaire (particulier ou public) d'une parcelle incluse dans un tel périmètre protégé est invité à suivre des mesures agro-environnementales (MAE) sous forme d'un ensemble de prestations dites « bonnes pratiques agro-environnementales ». Les mesures de gestion proposées sont en accord avec les objectifs économiques, sociaux, culturels et régionaux dans une logique de développement durable prônée par les orientations Natura 2000 sur la conservation et, le cas échéant, le rétablissement des habitats naturels et des espèces qui ont justifié la création du site Natura 2000, entre autre comme:

- Fauche d'entretien avec exportation de la matière organique coupée ;
- Contrôle de la prolifération des joncs ;
- Pâturage extensif ;
- Entretien ou création de mares ;
- Curage des fossés ;
- Entretien ou création de haies ;

Le propriétaire est donc encouragé à entretenir cette parcelle, mais sans toutefois posséder la latitude de l'utiliser comme il l'entend, entre autre notamment sur le plan de la mise en culture. La valorisation de ce type de terrain passe donc par une utilisation de ce qui s'y développe de façon endémique, généralement par le fauchage ou le pâturage.



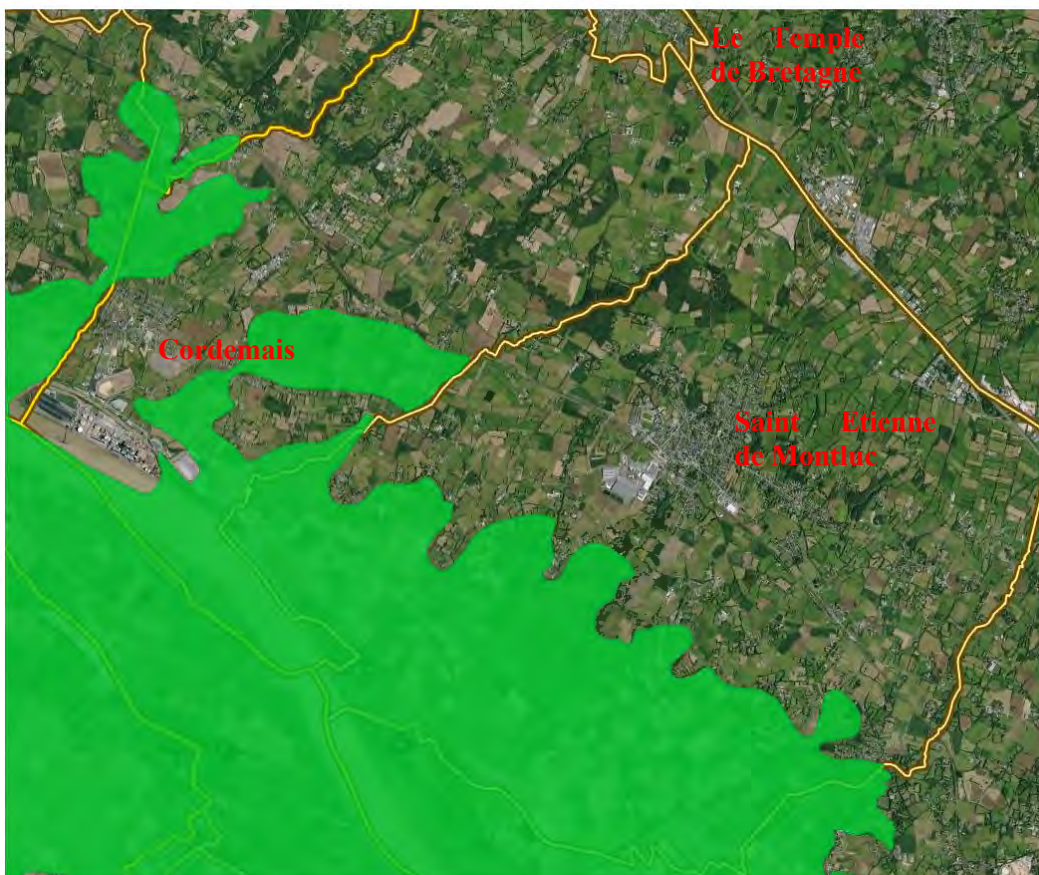


	pH	Matière organique g/Kg	C/N	Taux de saturation %	Phosphore assimilable g/Kg	CEC mEq/Kg	Calcium g/Kg	Magnésium g/Kg	Potassium g/Kg	Sol hydromorphique	Texture du sol
<b>Les Sables</b>	5,7	29,4	12,3	52,6	0,15	62	0,71	0,08	0,16	Localement	Limon Argilo-sableux à Argilo-limoneux
<b>Les Petites Landes</b>	5,6	17,9	11,6	37,4	0,12	38	0,29	0,04	0,09	non	Limon Argilo-sableux
<b>La Croulais</b>	5,9 - 6,1	29,9 - 39,2	10,4 - 11,1	53,2 - 62,0	0,19 - 0,19	69 - 77	0,83 - 0,92	0,16 - 0,18	0,10 - 0,12	non	Limon Argilo-sableux
<b>La Guerche</b>	6,3	21,7	10,5	89,7	0,12	53	1,12	0,1	0,13	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
<b>La Haie Maheas</b>	5,6	20	11,3	54,5	0,28	43	0,5	0,08	0,08	Légèrement	Argilo-limoneux
<b>La Grande Noue</b>	4,2 - 5,9	7,9 - 19	-	47 - 63	0,10 - 0,32	44 - 53	0,54 - 0,64	0,06 - 0,07	0,07 - 0,13	non	Argilo-sableux
<i>Normes</i>		22,8 - 31,4			1,1 - 1,15		1,21	0,05 - 0,16	0,15 - 0,17		

**Tableau II-1 : Analyses des sols de parcelles mises à disposition sur le territoire de Cœur d'Estuaire**

Le choix de la création d'une telle zone protégée a été motivé par les zones humides et l'écosystème qui s'y trouvent. La zone Natura 2000 Loire-Atlantique est composée à 70% de rivières et d'estuaires soumis à la marée, de vasières et de bancs de sable, de lagunes, de prairies semi-naturelles humides, de prairies mésophiles améliorées ainsi que de marais, de bas-marais et de tourbières. L'Inventaire National du Patrimoine Naturel (Inventaire National du Patrimoine Naturel 2014) recense 20 espèces dont une espèce rare (*Angelica heterocarpa*) entrant dans la Directive Habitats (directive 92/43/CEE ) concernant la conservation des habitats naturels ainsi que des espèces de faune et flore sauvage en danger d'extinction, vulnérables, rares ou endémiques. Le territoire est aussi soumis à la Directive Oiseaux (directive 2009/147/CE) afin de promouvoir la protection et la gestion des populations d'espèces d'oiseaux sauvages. Cette directive s'applique aussi bien aux oiseaux eux-mêmes qu'à leurs nids, leurs œufs et leurs habitats tout en tenant compte de leurs mouvements migratoires.

Le territoire de la CCCE est de ce fait soumis à cette réglementation dans les zones correspondant aux zones inondables (Figure II-5 et II-1). Cependant la réglementation Natura 2000 empêche, dans le cas de la CCCE, les pratiques agricoles « traditionnelles ». Les terrains concernés sont uniquement soumis à un entretien imposé qui consiste principalement en la pâture et la fauche de prairies humides produisant du Foin dit « des Marais » et la Rouche, et en l'entretien de canaux et bords d'eau, principalement colonisés par des Roseaux, entretien rejoignant les injonctions du SAGE (voir II.1.2.1). Les dates d'entretien et les pratiques doivent aussi être adaptées à la faune présente dans les zones humides, en particulier au moment des migrations et des nidations. De plus l'accès aux zones concernées est aussi régi par le comportement humide des sols, à portance instable.



**Figure II-5 : Zone soumise à la régulation Natura 2000 sur le territoire de la Communauté de Communes Cœur D'Estuaire  
(Inventaire National du Patrimoine Naturel 2014)**

En conclusion, le territoire de Cœur d'Estuaire est donc une zone qui est propice à l'agriculture mais qui est aussi pourvu d'une flore importante et originale liée à la présence de zones humides. Le



relevé floristique des plantes prairiales fourni par M Le Bail (Le Bail 2009), botaniste au Conservatoire Botanique National de Brest recense plus de 600 espèces présentes dans les prairies situées autour de la CCCE.

A l'aide de ces relevés, trois ressources endémiques ont été identifiées comme pourvoyeuses potentielles d'agrofibrés pour les matériaux, à savoir Le Foin dit « des Marais », la Rouche et les Roseaux. Parallèlement à cela, une nouvelle plante a été introduite dans le paysage agricole : le Mélilot.

## II.2. Le Foin des Marais, la Rouche et les Roseaux, trois biomasses fibreuses endémiques originales

La particularité du territoire de la CCCE est la présence de zones humides légèrement salines (ou Marais).

Le **Foin des Marais** est un mélange d'herbacées actuellement utilisé comme fourrage destiné à l'alimentation des animaux domestiques herbivores (en particulier pour les chevaux) durant la mauvaise saison. Autrefois décrit comme l'or blond des prés de Loire, il a fait l'objet d'un commerce important au début du XX<sup>ème</sup> siècle (David 2012, Anonyme 2013) mais le lent déclin de l'élevage équin (en particulier celui des chevaux de trait) et l'accessibilité à la mécanisation agricole ont eu raison de cette activité économique locale. Le Foin des Marais est fauché une à trois fois par an, en fonction des années, sur des prairies ensuite dédiées au pâturage (Figure II-6a). Il est principalement présent sur des prairies mésohygrophiles (terrains connaissant une période d'inondation assez courtes)

La **Rouche**, quant à elle, est un terme patois qui désigne des herbes aquatiques (ou de zones humides) de grande taille, à feuilles et à tiges érigées, et qui sont utilisées traditionnellement pour le rempaillage de chaises, la fabrication d'ouvrages de vannerie ou de cordes, le calfatage des joints des tonneaux et des barques, la couverture de cabanons et appentis ou encore comme litière pour animaux d'élevage. Elle peut désigner un grand nombre d'espèces différentes appartenant à divers genres botaniques (joncs, iris, scirpes, massettes, carex, roseaux, ...), présentes sur certaines parcelles (Figure II-6b). Elle est généralement présente sur des prairies hygrophiles de bas niveau (terrains soumises à des inondations prolongées et restent franchement humides en été).

Le rendement de ces deux « foins » est très variable selon les années et varie de 5 à 8t/ha (soit 4 à 7t/ha de matière sèche). Les dates de récolte sont fonction des conditions climatiques et de l'état de portance des sols. Pour nos travaux, le Foin des Marais et la Rouche ont été fournis à la suite des récoltes estivales de 2010 et 2012 (Annexe IV-I).



**Figure II-6 : Prairies humides présentes sur le territoire de la CCCE**

a – Parcelles de foin des Marais ; b- Parcelles de Rouche

Une autre biomasse endémique présente sur le territoire et étudiée dans nos travaux est un roseau, et plus exactement le **Roseau commun** (*Phragmites australis*).

Il s'agit d'une plante vivace à rhizomes, de la famille des Graminées et pouvant mesurer jusqu'à 3m de haut. On la rencontre généralement dans les zones très humides et elle supporte des conditions salines modérées (Engloner 2009). Le Roseau est localement présent sur le territoire de Cœur d'Estuaire dans les étiers et les canaux en bord de Loire mais quelques fois aussi sur la terre ferme dans des parcelles humides de type s-marais et prairies tourbeuses (Figure II-7).

Le développement par rhizomes permet une production de biomasse importante et permet aussi de stabiliser les sols. Néanmoins, le Roseau a tendance à devenir envahissant. Les Roseaux servent aussi de biofiltre naturel, ainsi que d'abris de choix pour la faune au printemps (Mal et Narine 2004, Zedler et Kercher 2004, Engloner 2009, Köbbing et al. 2013).

Actuellement, le Roseau commun n'est généralement pas cultivé et est peu valorisé en France (Berthelot 2004). Quelques programmes d'amélioration de la gestion des roselières sont actuellement en cours, notamment dans les pays scandinaves et d'Europe de l'Est (Köbbing et al. 2013).



**Figure II-7 : Roseaux présents sur le territoire de la CCCE**  
a – Roselières de canaux; b- Roselières en champs ; c- Roselières en bord de Loire

Il est possible de récolter les feuilles et les tiges en été ce qui diminue quelque peu la production des années suivantes, ou de récolter principalement les tiges en hiver après la chute des feuilles, sans qu'il y ait un impact significatif sur le rendement annuel ultérieur. La coupe peut être mécanisée grâce à une barre de coupe de type faucheuse/lieuse montée sur une machine à pneus basse-pression, sur une chenillette (type dameuse de piste de ski) ou encore sur un radeau selon les contraintes hydrauliques et la portance des sols. Le rendement moyen d'une récolte est de 10t de masse sèche/ha (tige et feuille) et peut monter jusqu'à 20t/ha en fonction de la densité de peuplement (ADEME – ITCF 1998, Köbbing et al. 2013).

Du fait de sa structure creuse et légère, ainsi que de sa relative imputrescibilité, le Roseau commun a été utilisé comme matériau pour les finitions extérieures pendant très longtemps (bardage et claie, toiture et isolants dans le plafond présentant une durée de vie d'environ 35 ans). Néanmoins, son utilisation en Europe a décliné au cours du XXème siècle, et de nos jours, il est encore utilisé pour la production de pulpe papier et de matériaux type panneaux de particules. Les particularités des tiges du Roseau commun rendent leur utilisation en tant qu'isolants agrossourcés intéressante avec une conductivité thermique de  $0,055 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Köbbing et al. 2013).

Jadis aussi appelé « Roux », les roseaux ont été exploités à peu près jusque dans les années soixante, sur le territoire de la CCCE. Il y a eu un important travail dans les années 1950 à 1975 pour l'élimination des roselières afin de gagner en surface pâturable. Ce travail nécessite l'élimination des rhizomes, travail délicat et complexe à cause de l'aptitude des rhizomes à se fragmenter et à générer un nouvel individu.

Actuellement, on peut trouver le Roseau commun à différents stades : des tiges d'environ 1m portant les feuilles (« Jeunes » Roseaux) ou bien des tiges creuses rigide (ou cannes) sans feuilles d'1 à 2,5m de longueur et de 3 à 15 mm de diamètre. Cependant, même si le règlement SAGE est en faveur de l'entretien des étiers et des canaux, la réglementation Natura 2000 limite les interventions dans les roselières de fin septembre à avril afin de ne pas déranger la faune qui vient s'y installer au printemps et durant l'été.

Pour nos travaux, environ 25kg de « Jeunes Roseaux » ont été récoltés manuellement sur une parcelle de Cordemais (Marais de la Roche) en mars 2012 et environ 150 kg de Cannes de Roseaux ont été récoltées manuellement en septembre 2011 (Lieu-dit « la Peille ») puis en mars 2013 (Ile de la Motte) (Figure II-8a-b). Un essai de récolte mécanisée a été effectué en mars 2013 (Parcelle du Grand Kiriol) à l'aide du tracteur à bras déporté du service technique de St-Etienne de Montluc, mais n'a pas été aussi satisfaisant que souhaité, le lamier utilisé (instrument d'élague à plateaux de couteaux mobiles) s'étant révélé trop gros et trop encombrant pour cette fauche. En effet, les Cannes de Roseaux coupées retombaient devant le lamier et se faisaient recouper. Les Cannes de Roseaux issues de cette fauche se retrouvaient donc de petite taille et dispersées dans l'eau de l'étier au lieu de basculer entières sur le bord du fossé comme souhaité (Figure II-8c). Les essais ultérieurs se sont heurtés à des difficultés mécaniques ou climatiques. A ce jour, aucun essai de validation du matériel à utiliser n'a encore pu être effectué.



**Figure II-8 : Récolte de Roseaux**

a – Récolte manuelle de Jeunes Roseaux; b- Récolte manuelle de Cannes de Roseaux;  
c- Récolte mécanisée de Cannes de Roseaux

### II.2.1. Description botanique du Foin des Marais et de la Rouche

A l'aide d'inventaires floristiques effectués sur le territoire de la Communauté de Communes et dans les prairies humides (Estuarium 2009, Le Bail 2009), et de nos propres prélèvements floristiques à deux périodes (début avril et début juin 2010) sur une parcelle dite de Foin des Marais sur la commune de Cordemais, des espèces majoritaires ont été identifiées. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-2. D'autres espèces minoritaires ont également été identifiées lors des prélèvements ou grâce à la bibliographie (Annexe III).

Le relevé effectué début avril est différent du relevé effectué au début du mois de juin en termes de flore majoritaire : certaines plantes, bien présentes en avril telles que *Festuca pratensis*, ont disparu et d'autres sont devenues majoritaires comme *Senecio aquaticus*, *Hordeum secalinum* et *Cynosurus echinatus*.

Classe phylogénétique	Famille phylogénétique	Nom binominal	Nom commun	% <sub>relatif</sub>
<i>Relevé de début Avril 2010</i>				
Monocotylédone	Gramineae	<i>Agrostis stolonifera</i>	Agrostis stolonifère	<i>n.d.</i>
		<i>Festuca pratensis</i>	Fétuque des prés	<i>n.d.</i>
		<i>Alopecurus pratensis</i>	Vulpin des prés	<i>n.d.</i>
Dicotylédone	Ranunculaceae	<i>Ranunculus acris</i>	Renoncule âcre	<i>n.d.</i>
	Apiaceae	<i>Cenanthe silaifolia</i>	Cenanthe à feuilles de silaüs	<i>n.d.</i>
<i>Relevé de début Juin 2010</i>				
Monocotylédone	Gramineae	<i>Hordeum secalinum</i>	orge faux seigle	26%
		<i>Cynosurus echinatus</i>	Crételle hérissée	23%
		<i>Agrostis stolonifera</i>	Agrostis stolonifère	10%
		<i>Alopecurus pratensis</i>	Vulpin des prés	
Dicotylédone	Asteraceae	<i>Senecio aquaticus</i>	Séneçon aquatique	20%
	Ranunculaceae	<i>Ranunculus acris</i>	Renoncule âcre	5%
	Apiaceae	<i>Cenanthe silaifolia</i>	Cenanthe à feuilles de silaüs	16%

**Tableau II-2 : Espèces végétales majoritaires du Foin des Marais**

Les espèces majoritaires pour la Rouche identifiées en champs (parcelles de Saint-Etienne de Montluc et Couëron) sont présentées dans le Tableau II-3. Là aussi, les relevés effectués début avril et au début du mois de juin diffèrent en termes de flore majoritaire : plusieurs plantes ont disparu, telles que *Agrostis stolonifera*, *Alopecurus pratensis*, et *Juncus effusus* et d'autres sont devenues majoritaires comme *Carex acuta*. D'autres espèces minoritaires ont là aussi été identifiées (Annexe III).



Classe phylogénétique	Famille phylogénétique	Nom binominal	Nom commun	%relatif
<i>Relevé de début Avril 2010</i>				
Monocotylédone	Gramineae	<i>Glyceria maxima</i>	Glycérie aquatique	<i>n.d.</i>
		<i>Agrostis stolonifera</i>	Agrostis stolonifère	<i>n.d.</i>
		<i>Alopecurus pratensis</i>	Vulpin des prés	<i>n.d.</i>
		<i>Phragmites australis</i>	Roseau commun	<i>n.d.</i>
		<i>Phalaris arundinaceae</i>	Baldingère faux-roseau	<i>n.d.</i>
	Juncaceae	<i>Juncus effusus</i>	Jonc épars	<i>n.d.</i>
<i>Relevé de début Juin 2010</i>				
Monocotylédone	Gramineae	<i>Glyceria maxima</i>	Glycérie aquatique	<i>Majoritaire</i>
		<i>Phragmites australis</i>	Roseau commun	<i>Présence variable</i>
		<i>Phalaris arundinaceae</i>	Baldingère faux-roseau	<i>Présence d'îlots importants</i>
	Cyperaceae	<i>Carex acuta</i>	Carex aigu	<i>Majoritaire</i>

**Tableau II-3 : Espèces végétales majoritaires de la Rouche**

Il est important de souligner que le Roseau contenu dans la Rouche est à un stade très différent des deux autres cas étudiés plus haut : dans la Rouche, le *Phragmite australis* n'est présent que sous la forme de feuilles et de gaines foliaires, tandis que dans les deux autres cas, la tige plus ou moins lignifiées est clairement établie.

Les plantes qui composent la Rouche sont des plantes typiques des zones humides et de marais (David 2006), mais elles présentent une moins bonne qualité agronomique que le Foin des Marais, d'après les dires des agriculteurs. Toutefois, la bibliographie disponible sur certaines de ces espèces qui la composent montre la présence dans leurs feuilles de nervures sclérenchymateuses (§ I.1.3.2.1), ce qui laisse supposer que la Rouche est particulièrement propice à la production d'agrofibrés de qualité (Eastman et al. 1988, Standley 1987, Antonielli et al. 2002).

Présentant une valeur patrimoniale reconnue, la plupart des plantes identifiées est caractéristique des prairies humides subhalophiles thermo atlantiques (code NATURA 2000 1410-3 ou CORINE BIOTOPES 15.52) recensées dans la région, permettant d'ouvrir une certaine généralisation au territoire de l'estuaire de la Loire parcouru par la zone Natura 2000 - Estuaire de la Loire (FR5200621) et représentant près de 22 000ha (Pagesy et al. 2012)

Le Foin des Marais et la Rouche sont donc des mélanges de plusieurs espèces végétales, majoritairement à tiges et feuilles érigées de taille moyenne (5 à 50cm de longs, pour 0,5 à 3cm de large) mais pouvant atteindre plus de 1,5m, particulièrement le *Phragmites australis*, le *Phalaris arundinaceae*, ou encore le *Juncus effusus* (Figure II-8). Ces deux biomasses peuvent donc être utilisées comme deux modèles : le Foin des Marais comme un modèle de mélange d'herbacées composée de tiges comportant aussi des feuilles ; et la Rouche comme un modèle de mélange d'herbacées composée de feuilles comportant aussi des tiges.

La répartition des espèces végétales varie en fonction du lieu et de la date de récolte, mais toutes les espèces majoritaires peuvent être considérées à priori comme des plantes pourvoyeuses d'agrofibrés. Ces deux ressources sont récoltées annuellement par fauchage (et fanage) à destination de l'alimentation animale des bovins principalement, dans le cas du Foin des Marais, et dans le cadre de l'entretien des prairies humides et des marais dans le cas de la Rouche.

Elles sont disponibles sous forme de balles, avec un rendement moyen de 5t/ha. La collecte de 20 000t de Foin des Marais et de Rouche correspondrait à 4000ha de surfaces, ce qui représenterait moins de 1% des 50 000ha d'espace naturel protégé qui sont en partie exploités et entretenus par l'agriculture dans les zones humides de la Loire, auxquels il convient d'ajouter près de 80 000ha de surfaces affectées à l'activité agricole (Pagesy et al. 2012, Anonyme 2014). A l'échelle des marais de Saint-Etienne de Montluc et de Couëron (la commune limitrophe à l'est de Saint Etienne de Montluc), près de 120 exploitations agricoles sont implantées, avec en moyenne une superficie de 120ha dont



près de 60% exploitées en prairies permanentes, ce qui représentent un surface productrice de Foin des Marais et de Rouche de 8 650ha (soit environ 52000t/an).



**Figure II-9 : Espèces végétales fraîches majoritaires de la Rouche et du Foin des Marais**  
*a - Glyceria maxima ; b - Phragmites australis ; c - Phalaris arundinaceae ; d - Juncus effusus ; e - Carex acuta ; f - Agrostis stolonifera ; g - Alopecurus pratensis ; h - Ranunculus acris ; i - Senecio aquaticus ; j - Cenanthe silaifolia*

Le Roseau commun (*Phragmites australis*) est présent en proportions variables selon l'état d'entretien des prairies humides, et sera donc récolté avec la Rouche. Toutefois, leur implantation en massifs se situant sur les prés de bords de Loire, ou sous forme de franges au bord des étiers et le long des canaux, est aussi observable, souvent en compagnie de Baldingère faux-roseau (*Phalaris arundinaceae*), autre type de « roseaux » aussi présent dans la Rouche. L'estimation de la quantité de Roseaux récoltables dans le cadre d'un entretien des berges, étiers et canaux est difficile. Actuellement, sans préjuger de la possibilité d'une remise en culture contrôlée de roselières, on peut estimer en première approximation que la récolte par fauchage d'entretien des berges fournirait 1 à 4t de matière sèche au kilomètre. Sur les marais aménagés de Savenay à Couëron (communes limitrophes à l'ouest et à est de territoire de la CCCE), plus de 777 km de canaux sont entretenus, dont plus de la moitié sont bordée par des Roseaux. Le potentiel de production a été estimé à 750 à 1500t.

Dans le cadre de nos travaux, les deux ressources Foin des Marais et Rouche seront étudiées sous leur forme de balles récoltées et fournies par des agriculteurs. La récolte de Roseau effectuée sera considérée comme modèle de cette plante pourvoyeuse d'agrofibrés naturellement présente dans le territoire de Cœur d'Estuaire (Figure II-10). La caractérisation chimique et physique de ces ressources va nous permettre de préciser à quel(s) type(s) d'agrofibre(s) elles peuvent conduire, et dans quelles conditions elles pourront être obtenues.



**Figure II-10 : Balles de Rouche et Foin des Marais et javelle de Roseaux utilisées lors de l'étude**  
 a – Balle de Rouche (lot 2012); b – Détail de la balle de Rouche : feuille de *Glyceria maxima* sèche ; c - Balle de Foin des Marais (lot 2010), d – Javelle de cannes de Roseaux récoltés manuellement (2013)

### II.2.2. Composition chimique du Foin des Marais, de la Rouche et du Roseau

La répartition des constituants chimiques du Foin des Marais, de la Rouche et du Roseau a été analysée:

- La teneur en eau et en matières volatiles est déterminée par séchage durant 12 à 24h dans une étuve à 103°C (norme NF V 03-921). La teneur en matières minérales est déterminée par combustion durant 5h dans un four à 550°C (norme NF V 03-922).
- Les constituants pariétaux sont estimés par la méthode de Van Soest & Wine (dosage ADF-NDF) pour la cellulose, les hémicelluloses et les lignines; et la méthode de Blumenkrantz & Asboe-Hansen pour les pectines;
- La teneur en lipides est déterminée par extraction au Soxhlet à l'aide du cyclohexane (norme NF V 03-908)
- La teneur en protéines est estimée par la méthode de Kjeldhal (norme NF V 18-100)
- Le taux d'hydrosolubles est déterminé par extraction aqueuse à ébullition pendant 1h.
- La teneur en composés phénoliques extractibles à l'eau a été déterminée par la méthode Folin-Ciocalteu

Les protocoles sont détaillés en annexe (Annexe IV.III).

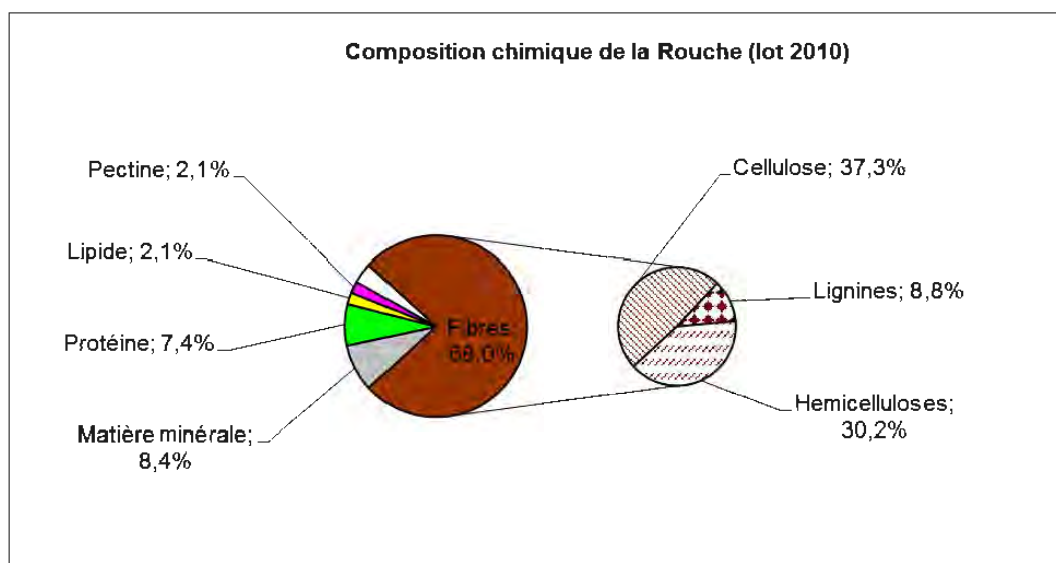
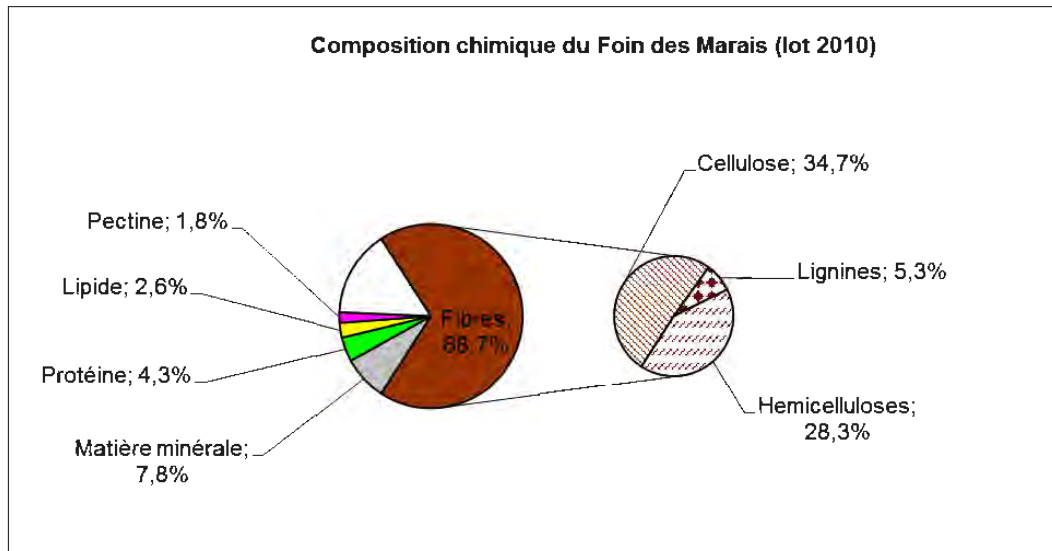
Les résultats obtenus pour les lots de Foin des Marais et de Rouche, récoltés en balle après fanage (89,6±0,3% et 92,4±0,1% de matière sèche pour les lots de Foin des Marais de 2010 et de 2012 respectivement, et 91,7±0,4% et 92,5±0,1% pour les lots de Rouche de 2010 et de 2012 respectivement), et pour de jeunes Roseaux prélevés dans une zone humide et séchés en étuve ventilée (92,7± 0,1% de matière sèche) et des cannes de Roseaux collectées sèches pendant l'hiver (95,4± 0,1% de matière sèche) sont rassemblés dans le Tableau II-4.

	Foin des Marais (lot 2010)	Foin des Marais (lot 2012)	Rouche (lot 2010)	Rouche (lot 2012)	Jeunes Roseaux	Cannes de Roseaux
<b>Matière minérale</b>	7,8 ± 0,7	9,2 ± 3,6	8,4 ± 2,5	8,4 ± 0,1	10,3 ± 0,6	5,7 ± 0,1
<b>Résidu NDF (taux de fibres insolubles)</b>	68,2 ± 0,6	70,8 ± 3,3	76,4 ± 0,8	68,0 ± 0,1	77,9 ± 0,4	88,1 ± 0,2
<b>Résidu ADF</b>	40,0 ± 2,1	45,0 ± 0,4	46,1 ± 0,5	37,7 ± 0,2	53,6 ± 1,6	64,0 ± 0,1
<b>Résidu ADL</b>	34,7 ± 1,5	36,6 ± 0,9	37,3 ± 1,3	31,9 ± 0,3	40,9 ± 2,6	47,1 ± 1,2
<b>Cellulose</b>	34,7 ± 1,5	36,6 ± 0,9	37,3 ± 1,3	31,9 ± 0,3	40,9 ± 2,6	35,6 ± 1,2
<b>Lignines</b>	5,3 ± 2,1	8,4 ± 0,9	8,8 ± 1,7	5,8 ± 0,3	12,7 ± 3,2	8,1 ± 1,1
<b>Hémicelluloses</b>	28,3 ± 1,5	25,9 ± 2,9	30,2 ± 0,8	30,3 ± 0,4	24,3 ± 1,2	28,7 ± 0,8
<b>Pectines</b>	1,8 ± 0,1	<i>n.d.</i>	2,1 ± 0,1	<i>n.d.</i>	1,9 ± 0,1	<i>n.d.</i>
<b>Protéines</b>	4,3 ± 0,1	6,5 ± 0,2	7,4 ± 0,2	6,6 ± 0,1	5,8 ± 0,1	2,6 ± 0,0
<b>Lipides</b>	2,6 ± 0,2	0,8 ± 0,5	2,1 ± 0,2	1,6 ± 0,1	0,7 ± 0,0	0,6 ± 0,2
<b>Extractibles à l'eau</b>	26,6 ± 0,6	16,5 ± 0,6	16,1 ± 0,8	15,8 ± 0,5	8,4 ± 0,8	6,2 ± 0,4
<b>Polyphénols extractibles à l'eau</b>	1,3	<i>n.d.</i>	0,7	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>

*Exprimée en pourcentage de matière sèche*

**Tableau II-4 : Répartition des principaux constituants chimiques du Foin des Marais, de la Rouche, des Jeunes Roseaux et de Cannes de Roseaux**

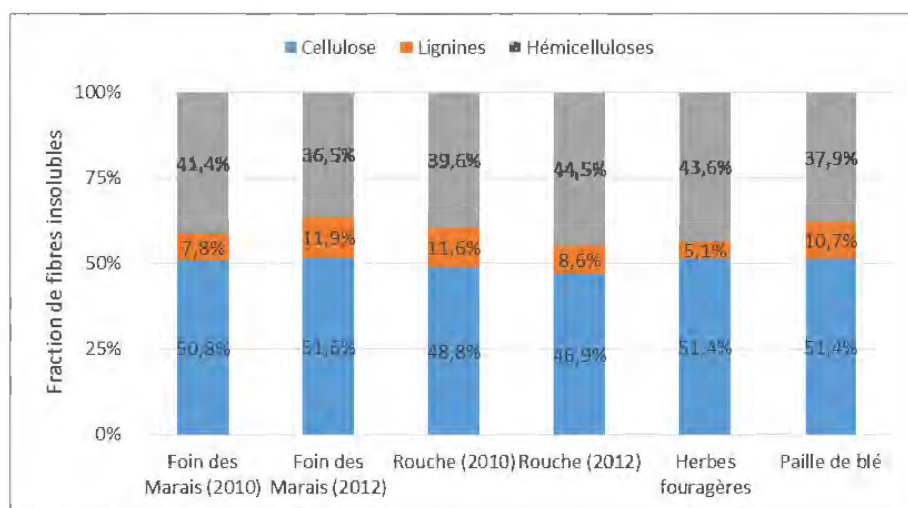
Dans le Foin des Marais comme dans la Rouche, la fraction fibre insoluble représente plus des deux tiers de la matière sèche (68,2 à 70,8 et 68,0 à 76,4% de résidu NDF) avec des répartitions cellulose/hémicelluloses/lignines très voisines, caractérisées par une faible teneur en lignines (Figure II-11). Cette composition des fibres insolubles est proche de celle d'un chaume de graminée comme la paille de blé (Figure II-12) mais un peu plus ligneuse que celle d'herbacées cultivées comme fourrage (Jančík et al. 2009).



*Exprimée en pourcentage de matière sèche*

**Figure II-11 : Répartition des principaux constituants chimiques du Foin des Marais et de la Rouche**





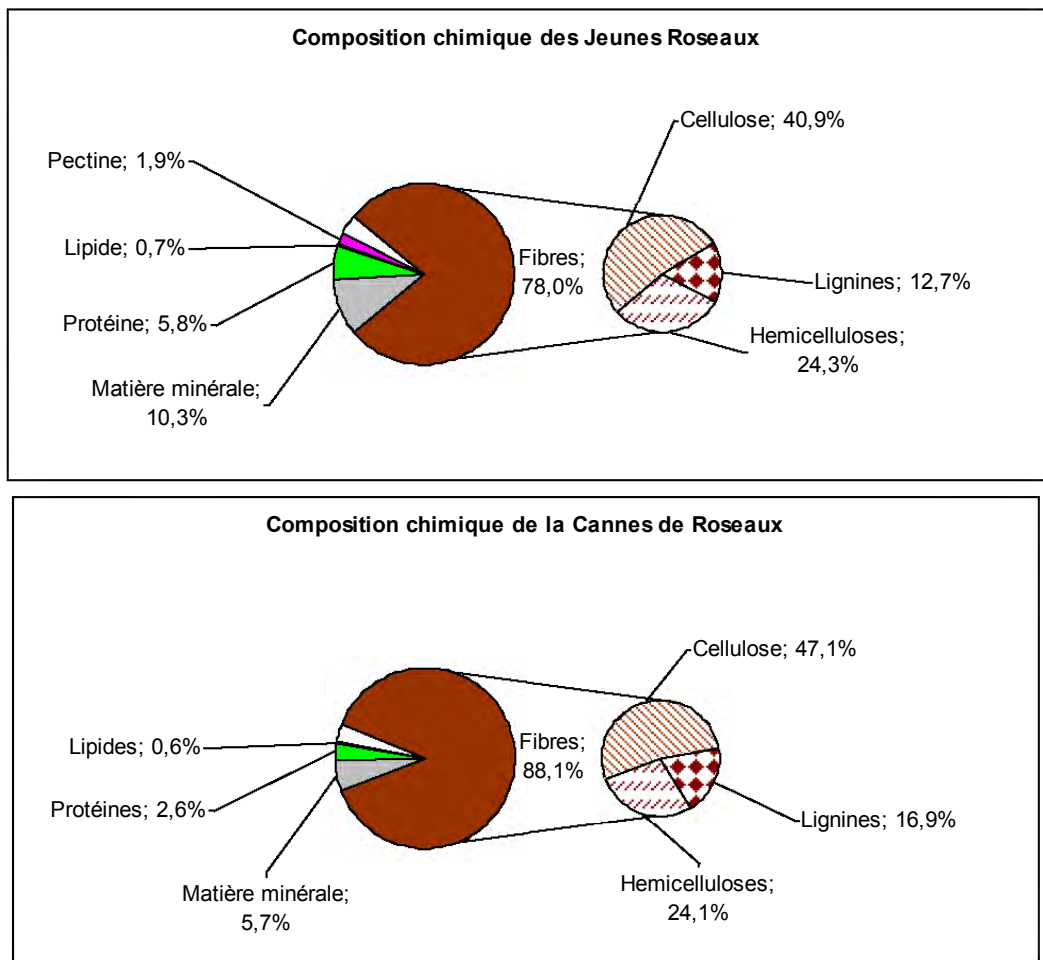
*Exprimée en pourcentage de fraction insoluble*

**Figure II-12 : Composition de la fraction fibres insolubles du Foin des Marais, de la Rouche et d'autres herbacées**

Si globalement la répartition cellulose/hémicelluloses/lignines apparaît très proche dans le Foin des Marais et la Rouche, il n'en n'est pas de même pour la fraction soluble au réactif NDF. Quoique proches en proportion dans les deux cas (23,6 à 32,0% de la masse sèche), elles sont situées intermédiairement entre celle des herbes fourragères (39 à 58%) (Jančík et al. 2009) et celle d'une paille de blé (18%). A peu près la moitié de cette matière est hydrosoluble à chaud dans la Rouche (15,8 à 16,1% de la masse sèche) alors que jusqu'à 85% peuvent l'être dans le Foin des Marais (26,6% de la masse sèche). Cette différence pourrait s'expliquer en partie par une teneur élevée en minéraux, chose courante chez les graminées, en particulier sur leur feuilles (Yoshida et al 1962, Epstein 1994, Schaller et al. 2012), en lipides et en protéines un peu plus élevés dans la Rouche que dans le Foin des Marais. De même, la teneur en composés phénoliques extractibles à l'eau est plus élevée dans le Foin des Marais (1,3% de la masse sèche) que dans la Rouche (0,7%).

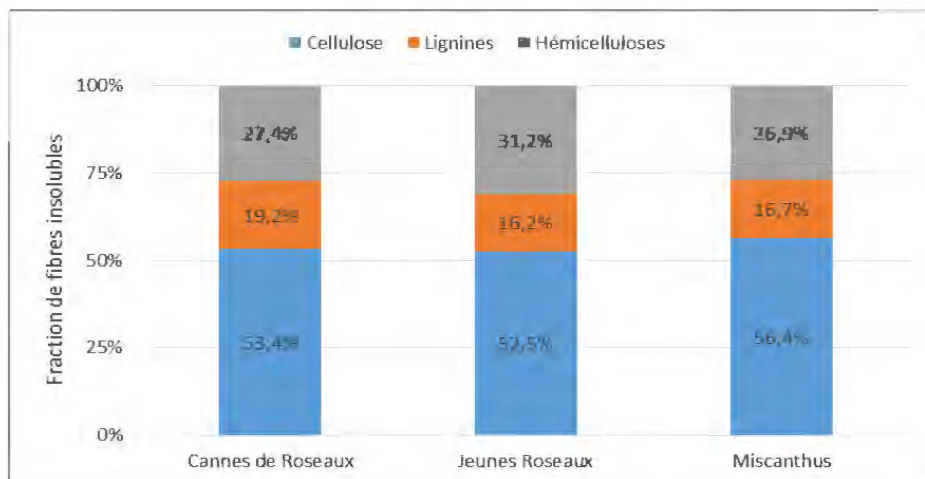
Dans les Jeunes Roseaux, récoltés à un stade de croissance plus avancé que ceux présents dans la Rouche, la teneur en hydrosolubles est nettement plus faible (8,4% de la matière sèche) représentant moins de 40% de fraction soluble au réactif NDF, pour une composition en protéines, lipides et pectines assez proche de celle du Foin des Marais (Figure II-13). La fraction de fibres insolubles représente 78% de la matière sèche des Jeunes Roseaux, et 88% de celle des Cannes de Roseaux. La composition des Cannes de Roseaux est proche de celle des Jeunes Roseaux, exception faite d'une teneur en minéraux et en protéines plus faible, ce qui est cohérent avec l'absence de feuilles, connue chez les roseaux pour permettre l'accumulation de matière minérale, au stade auquel ont été récoltées les Cannes de Roseaux (Mal et Narine 2004, Engloner 2009). Dans les deux cas, la répartition cellulose/hémicelluloses/lignines de la fraction insoluble montre que les parois cellulaires sont plus lignifiées (19 à 20% de lignines), ce qui est en accord avec les données de la littérature relevées pour le Roseau (44 à 46g de cellulose, 20g d'hémicelluloses et 22 à 24g de lignines pour 100g de matière sèche) (Davies 1980, Han 1998, Finell 2003). Cette composition chimique le rapproche du Miscanthus (Figure II-14), à l'exception de la teneur en matière minérale (1,9% de la masse sèche).





*Exprimée en pourcentage de matière sèche*

**Figure II-13 : Répartition des principaux constituants chimiques de Jeunes Roseaux et de Cannes de Roseaux**



*Exprimée en pourcentage de fraction insoluble*

**Figure II-14 : Composition de la fraction fibres insolubles Jeunes Roseaux, de Cannes de Roseaux et de Miscanthus**

En conclusion, le Foin des Marais, qui est constitué d'un mélange de tiges et de feuilles de plusieurs plantes herbacées d'une longueur comprise entre 10 et 30 cm, récoltées à un stade de maturité moins avancé que celui d'un chaume de céréale (comme en témoigne la teneur élevée en hydrosolubles) mais plus avancé que celui d'une herbe fourragère, peut être considéré comme une

source d'agrofibrés hémicellulo-cellulosiques peu lignifiées. Il en est de même pour la Rouche, dont la composition botanique diffère du Foin des Marais, en particulier avec la présence de Roseau commun (*Phragmites australis*) et de baldingère faux-roseaux (*Phalaris arundinaceae*), mais qui est aussi récoltée à un stade de maturité pour laquelle les tiges ne sont que peu développées et les feuilles sont très présentes. La teneur en hydrosolubles, bien que plus faible que dans le Foin des Marais, reste élevée par comparaison à celle du Roseau, mais les fibres insolubles y sont peu lignifiées. Récoltée à un stade de développement beaucoup plus avancé le Roseau commun, et en particulier sa tige (Canne de Roseau) est une source d'agrofibrés nettement plus lignifiée.

Bien que ne permettant pas de juger de la qualité des agrofibrés qui pourront en être extraites, ces différences de composition globale des sources d'agrofibrés citées se traduisent par un comportement différent vis-à-vis de l'eau et de la température, qui sont des facteurs déterminants pour leur stockage et leur défilage.

## II.2.3. Caractérisation physico-chimique

### II.2.3.1. Comportement vis-à-vis de l'eau

Le comportement des trois matières végétales vis-à-vis de l'eau contenue dans l'atmosphère à laquelle elles sont exposées est analysé par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau à température fixée (Annexe IV.III.1). Les isothermes de sorption d'eau à 25°C traduisent le changement de masse de la matière (teneur en eau adsorbée à l'équilibre  $X_{eq}$ ) en fonction de l'activité de l'eau  $A_w$  (comprise entre 0 et 0,90) pour une adsorption d'eau sur le solide sec à taux d'humidité relative croissante de 0 à 90%, et une désorption d'eau à taux d'humidité relative décroissante de 90% à 0%. Les résultats obtenus sur le Foin des Marais, la Rouche et les Cannes de Roseau sont rassemblés dans la Figure II-15.

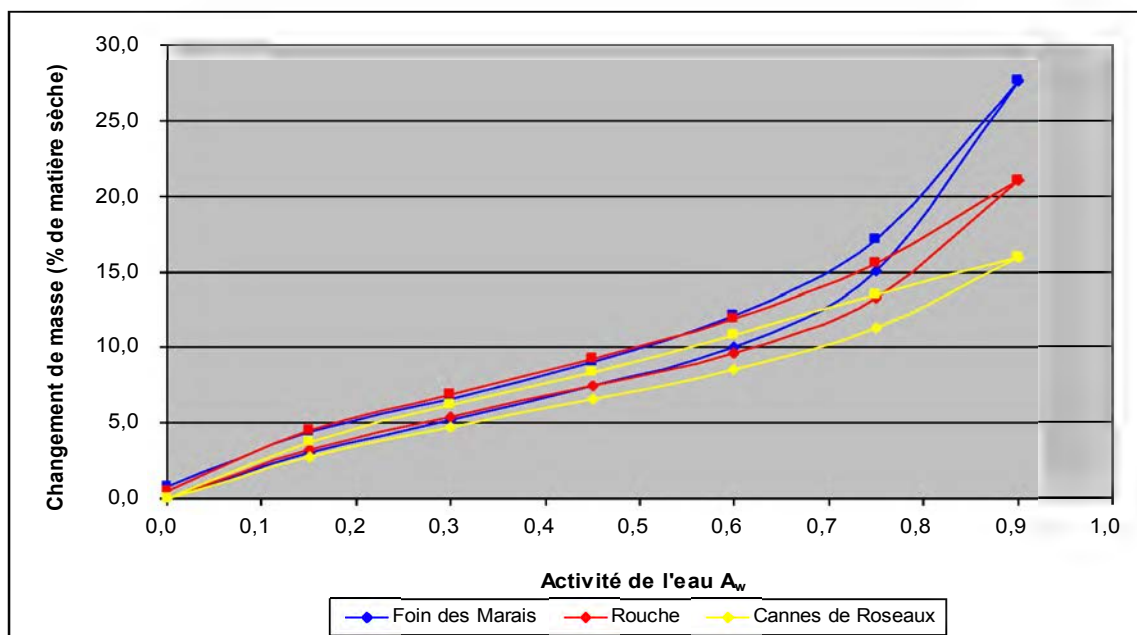
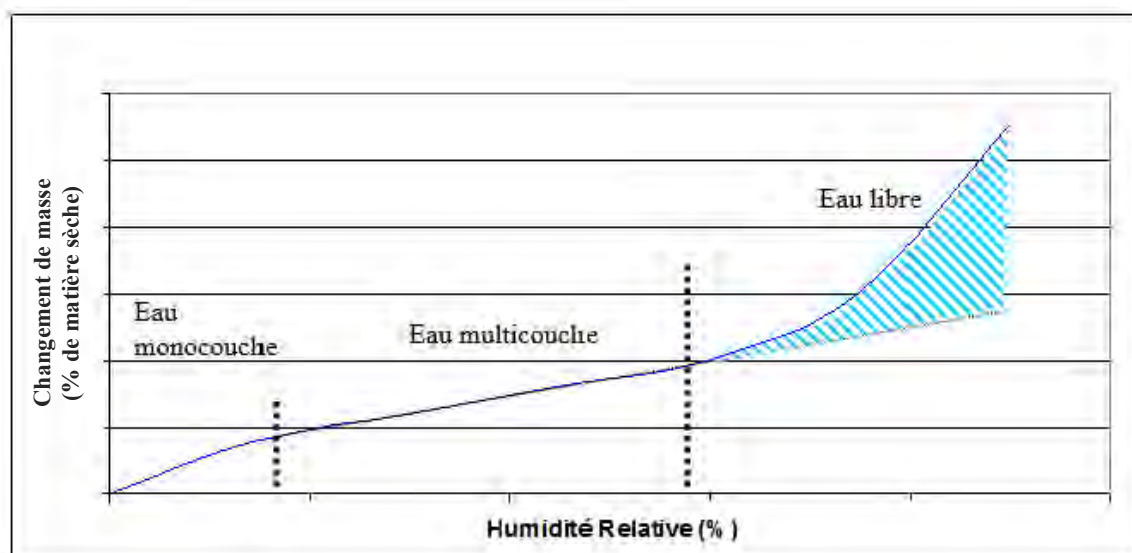


Figure II-15 : Analyse de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau du Foin des Marais, de la Rouche et des Cannes de Roseaux

Ces isothermes de sorptions (Figure II-15) sont cohérentes avec celles obtenues pour de nombreuses matières végétales de nature hydrophile, faisant apparaître à travers leur allure sigmoïde les trois zones caractéristiques de l'état de l'eau adsorbée (Kohler et al. 2006 ; Xie et al. 2011) (Figure II-16).



**Figure II-16 : Isotherme de sorption et état de l'eau**

- L'eau fortement liée, correspondant à la constitution d'une couche monomoléculaire à la surface du matériau, intimement associée par des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles accessibles à la surface du végétal et en particulier des polysaccharides constitutifs (hémicelluloses, pectines, cellulose, etc...). Cette eau est peu disponible et est difficile à éliminer
- L'eau faiblement liée, correspondant à l'adsorption de molécules d'eau sur la monocouche initiale, sous forme de multicouches recouvrant la surface du végétal hydraté par la première couche. Cette eau est plus disponible, pouvant agir sur la structure du matériau, en particulier sur la plastification des macromolécules hydrophiles et le gonflement de la structure d'assemblage.
- L'eau libre, qui n'est pas retenue par les macromolécules hydrophiles du matériau mais présente sous forme liquide libre dans les pores du matériau, retenue par les forces capillaires. Elle peut y jouer un rôle de solvant des composées hydrosolubles du matériau.

Bien que présentant les mêmes allures, les courbes isothermes d'adsorption et de désorption ne sont pas en général superposées dans le cas du matériau végétal. L'hystérésis observée traduit l'histoire du matériau, en fonction de son séchage et des modifications de structure (établissement de liaisons hydrogènes inter et intra-macromoléculaire, cristallisation des édifices,...) et de la variation de porosité de l'assemblage qu'il provoque. Il sera d'autant plus important que la force des interactions entre les groupements hydroxyles et l'eau sera forte (Xie et al. 2011; Ceylan et al. 2012). L'hystérésis observée pour les trois matériaux fibreux de notre étude est d'amplitude moyenne par rapport à celles disponibles dans la littérature (Kohler et al. 2006 ; Xie et al. 2011), mais est en accord avec le caractère hydrophile de leurs constituants majoritaires, ayant plus de propension à piéger l'eau qu'à la libérer.

Le Foin des Marais et la Rouche présentent les mêmes teneurs en eau adsorbée entre 0 et 60% d'humidité relative de l'atmosphère ( $A_w = 0$  à 0,6), dans les zones correspondant à la formation de mono et multicouches d'eau à la surface du solide. Ce qui, sous l'hypothèse que l'adsorption d'eau se fait principalement à la surface des fibres insolubles, est cohérent avec le fait que la proportion et la composition cellulose/hémicelluloses/lignines est la même dans ces deux matières. La différence de composition entre autres constituants (hydrosolubles, lipides, protéines, minéraux) ne semble pas avoir d'impact significatif tant que l'humidité reste inférieure à 60%. Il n'en est pas de même au-delà de cette valeur, pour laquelle l'eau libre apparait (à partir de 10% et 12% d'eau respectivement par gramme de matière sèche de Foin des Marais et de Rouche). L'eau libre interférerait avec les autres composés, en particulier les hydrosolubles, et la plus forte proportion de ces composés hydrophiles dans le Foin des Marais favoriserait l'adsorption d'eau : elle est de 27,7% dans le Foin des Marais à 90% d'humidité, contre 21,1% dans la Rouche.

Dans la même gamme d'activité de l'eau, les Cannes de Roseaux adsorbent moins d'eau que le Foin des Marais et la Rouche, d'autant plus que l'humidité est élevée. Très peu d'eau libre semble apparaître à partir d'une humidité relative de 75%, et à 90%, la teneur en eau reste limitée à une valeur de 16,0%. La désorption d'eau est quasiment linéaire avec la décroissance de l'activité de l'eau jusqu'à  $A_w=0,15$ . Cette différence peut être reliée à la composition des Cannes de Roseaux. D'une part, elles contiennent près de 20% de fibres insolubles en plus que les deux autres matières, avec seulement 6% de composés extractibles à l'eau, qui interféreront moins avec l'eau libre. D'autre part, bien que contenant plus de 10% de polysaccharides hydrophiles supplémentaires (cellulose+hémicelluloses=63,0, 62,6 et 71,8% de la matière sèche respectivement dans le Foin des Marais, la Rouche et les Cannes de Roseaux), la teneur en lignines est trois fois plus élevée dans les agrofibrés de Cannes de Roseaux. Ce constituant, moins hydrophile que la cellulose et les hémicelluloses, favorise la rigidité de l'assemblage fibreux et formerait une barrière plus hydrophobe à l'adsorption d'eau. Dans le Foin des Marais et la Rouche, la faible proportion de lignines limiterait moins l'adsorption d'eau et le gonflement de l'assemblage polysaccharidique, lui-même favorable à une plus grande quantité d'eau adsorbée.

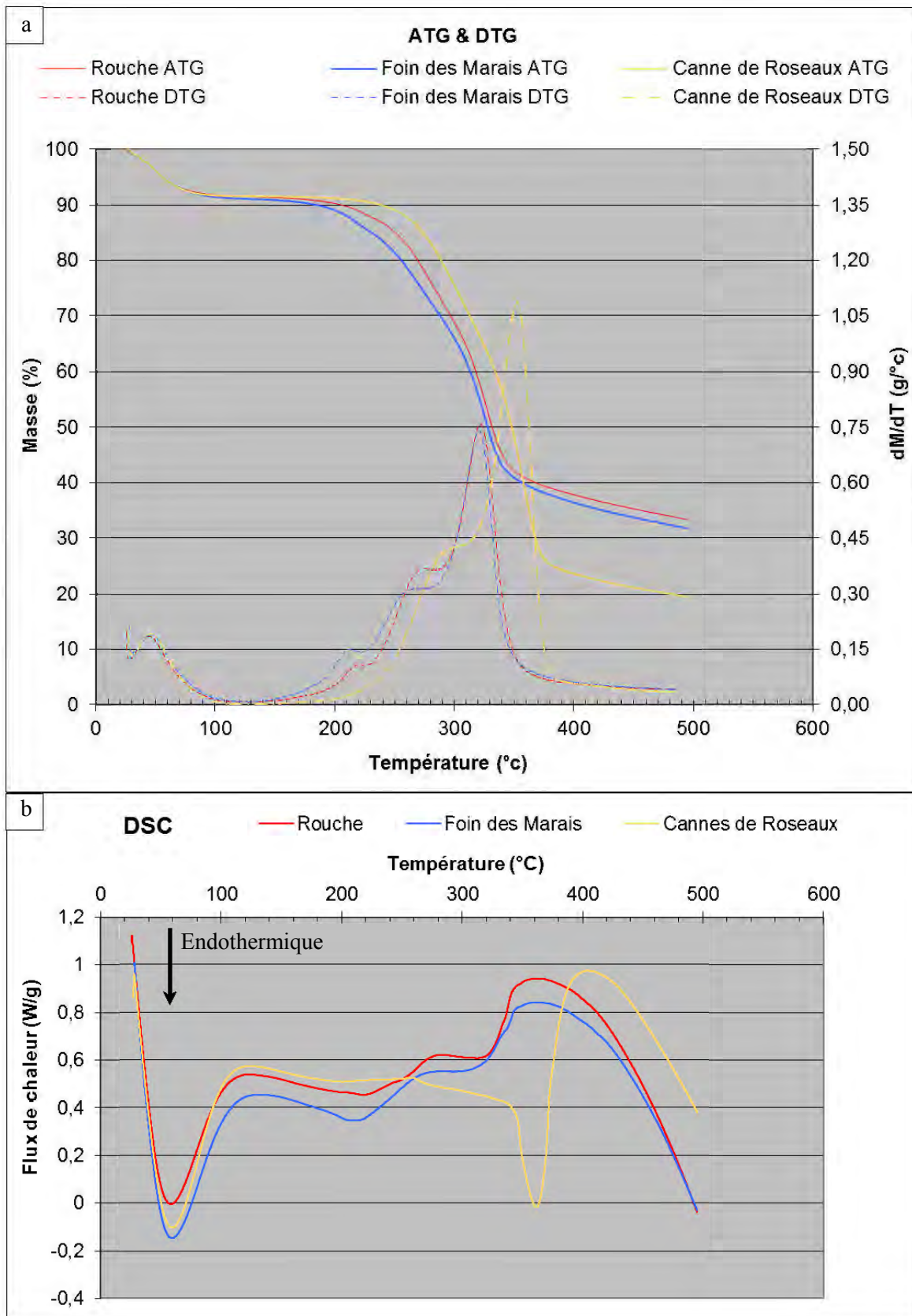
### *II.2.3.2. Comportement vis-à-vis de la température*

Le comportement des trois matières végétales vis-à-vis de la température est analysé par enthalpie différentielle à balayage (DSC) et par thermogravimétrie (ATG) (ou par l'expression de sa dérivée par rapport à la température appelée thermogravimétrie différentielle (DTG)). Les résultats obtenus (Annexe IV.III.2) sont rassemblés dans la Figure II-17.

Il apparaît que jusqu'à 100°C, la perte de masse des trois matières est équivalente, correspondant essentiellement à l'évaporation de l'eau qu'elles contiennent (8,6, 9,0 et 8,4% respectivement pour le Foin des Marais, la Rouche et les Cannes de Roseaux), et jusqu'à 170°C pour le Foin des Marais et la Rouche, et 230°C pour les Cannes de Roseaux, l'augmentation de la température ne les dégrade pas significativement. Au-delà de cette température et jusqu'à 365°C pour le Foin des Marais et la Rouche, et 390°C pour les Cannes de Roseaux, apparaissent les signes de la dégradation successive des constituants des fibres insolubles (§ I.1.1). Jusqu'à 200°C, les phénomènes endothermiques pouvant correspondre à des transitions secondaires de composés non pariétaux, plus sensible dans le Foin des Marais et dans la Rouche, et peu observables dans les Cannes de Roseaux.

La dégradation thermique du Foin des Marais et de la Rouche, de composition très proche, sont semblables, avec deux maximums du flux de chaleur (un premier endothermique à 215°C, et un second exothermique à 270°C pour le Foin des Marais, et 280°C pour la Rouche), attribuables pour le premier à la destruction des éléments hydrosolubles, dont font partie les pectines, et aux hémicelluloses pour le second (Fisher et al. 2002, Yang et al. 2007). Puis vient celui endothermique correspondant à la dégradation de la cellulose, avec un maxima à 320°C. Les lignines, minoritaires dans ces deux matières, sont connues pour présenter un comportement principalement exothermique de manière relativement constante tout au long du processus (Yang et al. 2007).

Par contre, les Cannes de Roseaux s'avèrent nettement plus stables vis-à-vis de la température : la perte de masse n'apparaît qu'au-delà de 230°C, le maximum de flux de chaleur correspondant à la dégradation des hémicelluloses semblant masqué par un phénomène endothermique, avec un maximum à 295°C, et le maximum exothermique attribuable à la dégradation de la cellulose (Yang et al. 2007) est repoussé à 360°C. Ce résultat pourrait être lié à la structure nettement plus lignifiée des fibres insolubles de Cannes de Roseaux (19,2% de lignines) dont l'assemblage de biopolymères, plus rigides, nécessite un apport d'énergie thermique supplémentaire pour être dégradé.



**Figure II-17 : Analyse thermique du Foin des Marais, de la Rouche et des Cannes de Roseaux**  
 a – Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrie différentielle (DTG)  
 b – Analyse enthalpique différentielle à balayage



En conclusion, le Foin des Marais et la Rouche, bien que de composition botanique différente, sont deux sources de fibres insolubles (68 à 76% de la matière sèche récoltée), peu lignifiées (5,3 à 8,8% de la matière sèche récoltée) et associant les mêmes proportions de celluloses (46,9 à 51,6% de la fibre insoluble) et d'hémicelluloses (36,5 à 43,6% de la fibre insoluble). Malgré la présence de composés hydrosolubles, en plus forte proportion dans le Foin des Marais que dans la Rouche, leur teneur en eau pourra être maintenue inférieure à 15% pour un stockage à une humidité ambiante inférieure à 75%, ce qui est un gage de stabilité. Leur taux d'hydratation dans une gamme de 5 à 20% pourra être facilement contrôlé pour leur défibrage mécanique. Leur stabilité thermique jusqu'à des températures supérieures à 170°C autorisera un défibrage thermomécanique sans dégradation significative.

Les Cannes de Roseaux, récoltées à un stade de développement beaucoup plus avancé que celui des Roseaux contenus dans la Rouche, constituent une ressource de fibres insolubles beaucoup plus lignifiées (19,2% de la fibre insoluble) et contenant peu de composés hydrosolubles. Leur teneur en eau reste inférieure à 15%, même exposés à une atmosphère à plus de 90% d'humidité relative, et leur stabilité thermique apparaît plus élevée que celle des fibres de Foin des Marais ou de Rouche. Ces caractéristiques de stabilité aux contraintes thermiques et hydriques rendent les Roseaux très intéressants pour la mise en œuvre directe comme matériau par assemblage des Cannes. Mais la rigidité des agrofibrés, induite par leur teneur en lignines (§ I.1.4.2) risque de rendre plus difficile le défibrage des Cannes.

### II.3. Les Mélilots, des plantes adaptables aux terres d'estuaires

Les Mélilots sont des Fabacées d'origine eurasienne, appartenant à la sous-famille des Faboideae, comme le soja, la luzerne, le lupin ou le trèfle, comprenant au moins 25 espèces identifiées (Stevenson 1969 ; Turkington et al. 1978 ; Allen and Allen 1981). On peut les trouver cultivées dans des zones climatiques très variées, mais en majorité en Amérique du Nord, en Italie du Nord, en Russie et en Chine.

Considérés comme des plantes robustes et rustiques (Turkington et al. 1978), les Mélilots sont résistants au froid, voire même aux conditions climatiques de l'extrême nord, et tolèrent des températures moyennes annuelles élevées (Madson 1951; Duke 1981; Klebesadel 1992; Sparrow et al. 1993). Ils se développent convenablement dès que les précipitations annuelles dépassent les 780 mm. Certaines variétés sont aussi connues comme étant résistantes à des conditions relativement sèches (moins de 1 dm de précipitation) (Duke 1981; McLeod 1982).

Ces plantes se révèlent être adaptées à la plupart des sols (du loam au sol lourds) à condition qu'ils soient assez profonds pour son système racinaire (Duke 1981; McLeod 1982; Madson 1951). Ils tolèrent des pH de 4,8 à 8,2, (Duke 1981) mais préfèrent les sols neutres à alcalins (Evans and Kearney, 2003), et supportent plus ou moins, en fonction des espèces, la salinité et les sols saturés hypoxiques (Duke, 1981; Evans, 2001, Rogers et al. 2008, Evans and Kearney, 2003). Cependant, ils montrent alors une certaine difficulté à l'implantation (Goplen et Gross 1984).

Comme la plupart des légumineuses, le Mélilot se développe le long de sa racine pivotante ; et en présence de *Rhizobium meliloti*, il génère des nodosités capables de fixer l'azote atmosphérique sous forme d'azote protéique (Sparrow et al. 1993, Brandsæter et al. 2008). Il serait aussi capable d'assimiler des formes insolubles de phosphate et de potassium inaccessibles aux autres plantes (McLeod 1982).

Par ailleurs, le Mélilot attire par son odeur une grande quantité d'insectes pollinisateurs bénéfiques (Ogle et al. 2007), en particulier des hyménoptères, qui peuvent servir d'auxiliaires de culture en permettant la régulation des parasites naturels de la plante. Il rentre d'ailleurs dans les populations de plantes implantées pour la production de miel (Baldrige and Lohmiller 1990 ; Decourtye et al. 2006).

Le Mélilot récolté au stade pré-bourgeon floral (stade « jeune »), de par son fort taux de protéines, est connu depuis longtemps comme plante fourragère (Maddaloni 1986). Le nom anglais commun du Mélilot, « *sweetclover* », vient d'ailleurs du fait que les vaches qui étaient nourries par du Mélilot produisaient un lait doux (« sweet »). Néanmoins, cette plante a mauvaise réputation en tant que fourrage du fait de sa forte propension à concentrer la coumarine. L'espèce *Melilotus officinalis* est d'ailleurs connue comme étant une des quatre plantes contenant la plus grande concentration en coumarine et dérivés coumariniques (Keating and O'kenedy 1997), dont un glycoside particulier : le mélilotoside. Il s'agit d'une forme de stockage de la coumarine (Haskins and Gorz 1961 ; Stoker et Belle 1962), principalement concentrée dans les boutons floraux et les jeunes feuilles, mais très peu dans les tiges, les racines et les feuilles matures (Linton et al. 1963). La coumarine peut être métabolisée sous certaines conditions par certaines moisissures (par exemple *Penicillium* spp.) la transformant alors en dicoumarol, qui est une molécule anticoagulante pouvant être à l'origine d'hémorragies (Benson et al. 1981, Cheeke and Schull 1985, Alstad et al. 1985), en particulier chez les bovins (Blakley 1985, Cheeke and Schull 1985). Bien qu'il existe des variétés pauvres en coumarine, comme la variété Norgold ou Polara, ou encore des pratiques agricoles susceptibles de limiter la teneur en coumarine (Nair et al. 2006, Rogers et al. 2008), cette culture fourragère reste marginale, même si depuis quelques années le Mélilot est aussi cultivé en tant qu'amendement vert.

Récolté à l'étape post-florale après grainaison fin été, le Mélilot peut produire 2 à 4t de matière sèche de tiges par hectare en première année, et 2 à 8t/ha la seconde année (Frame 2005, Baldrige and Lohmiller 1990, Meyer 2005). Il fournit alors des petites graines qui possèdent une enveloppe très dure (0,20 à 0,78t/ha) et des tiges de 1 à 2m de hauteur, qui ont été étudiées pour la production de pâte à papier (Wisur et d'autres. 1993, Finell 2003).

Les M lilots n'étant cultivés en France que pour les mélanges fleuris pour apiculteurs et donc pour la production de graines pour ces mélanges, la première étape de notre travail a été de cultiver cette plante sur des parcelles expérimentales des territoires de Cœur d'Estuaire afin de démontrer leur adaptation aux sols et conditions climatiques et de produire de nouvelles catégories d'agrofibrés pour les matériaux.

### II.3.1. La culture de M lilots

Deux espèces de M lilots bisannuelles les plus communes : *Melilotus officinalis* et *Melilotus alba* ont été étudiées. Les graines ont été fournies par la société Phytosem (France).

Trois campagnes de mise en culture ont été réalisées (Tableau II-5).

Date de semi Variétés	Avril 2011		Juin 2012		Mai 2014
	M�lilot jaune	M�lilot blanc	M�lilot jaune	M�lilot blanc	M�lilot blanc
Densité de semis (kg/ha)	9,5		8 / 20	9 / 25	25
Interang (cm)	12,5		75 / 12,5		12,5
Paramètres �tudi�s	Inoculation ou non de rhizobium		Densité de semi, inter-rang, Adaptation au sol humide et hydromorphe		Rouissage
Nombre de répétition	7		3		
Récolte 1	Août 2011		2012		15 septembre 2014
	Orge de couvert		Immature (non récoltée)		Paille (immature) 3t/ha
Récolte 2	10 Août 2012	21 Août 2012	23 Août 2013		2015
Rendement graine (non purifiées):	890kg/ha	980kg/ha	1100g/ha *		
Rendement tige (non purifiées):	2980 kg/ha	3970 kg/ha	3300 kg/ha *		
Observations:	Implantation la première année, mais pas de reprise d'activité sans inoculation la seconde année  Forte contamination par des adventices		Semi trop tardif (immaturité des tiges l'année 1)  Forte contamination par des adventices dans les bandes semées avec un inter-rang de 75cm, faible contamination dans le rang  Mauvaise reprise d'activité du M�lilot jaune sur les terrains humides, bonne reprise du M�lilot blanc sur les terrains non immergés.		Semi trop tardif (immaturité des tiges l'année 1)  Présence d'agrofibrés d'intérêt malgré un stage de récolte précoce.

\* récolte de m lilots blanc et jaune confondus

**Tableau II-5 : Organisation des trois campagnes de mise en culture de M lilots**

#### II.3.1.1. Campagne 2011-2012

Lors de ce premier essai, la culture a été effectuée sur un terrain argilo-limoneux moyennement humide de pH=5,9 (parcelle de la Croulais) (Tableau II-1). Du fait de la lenteur de levée des M lilots, qui les rend particulièrement sensibles à la concurrence des adventices, le semi a été effectué sous couvert d'orge pour éviter le salissement de la culture la première année, et favoriser ainsi son implantation en vue d'une récolte la seconde année. Néanmoins, une bande de M lilot a été semée sans couvert afin de servir de témoin.

L'itinéraire cultural choisi a été celui d'une luzerne sous couvert. Le sol a été finement émietté en surface et retass  en profondeur. L'ensemencement a été fait à faible profondeur (entre 1 et 1,5 cm),

sur un faible inter-rang et de façon peu dense. La moitié des graines de Mélilots a été inoculée du même rhizobium que celui utilisé pour la luzerne (*Rhizobioum meliloti* souche bactérienne 2011 – De Sangosse). Sept répétitions de 8 bandes de 3m de large organisées aléatoirement ont été mises en place. Chaque bande correspondait à une condition de mise en culture et de récolte particulière :

- Mélilot blanc, fauché « jeune »
- Mélilot blanc, récolte des graines
- Mélilot jaune, fauché « jeune »
- Mélilot jaune, récolte des graines
- Mélilot jaune inoculé avec du rhizobium, fauché « jeune »
- Mélilot jaune, inoculé avec du rhizobium, récolte des graines
- Mélilot blanc inoculé avec du rhizobium, fauché « jeune »
- Mélilot blanc inoculé avec du rhizobium, récolte des graines

La première année (été 2011), tout le Mélilot semé a levé mais a présenté par ailleurs une faible croissance sous la couverture d'orge (Figure II-18a-b). A la fin de l'été, le Mélilot sous couvert ne présentait que des tiges de moins d'un mètre, relativement tendres, souples et feuillues. La bande témoin, elle, comportait des tiges de Mélilot d'environ 1,7 m, morphologiquement très différentes des tiges sous couvert mais était contaminée par des adventices (Figure II-18c).

La seconde année (été 2012), seuls les individus inoculés ont repris une activité efficace. Dans les bandes non inoculées, moins de 1 individu par mètre carée s'est développé. Ces lignes n'ont donc pas été récoltées. Par ailleurs, une partie des bandes semées a été fortement contaminée par des adventices (un ratio adventices/Mélilot de 1 voire plus), ce qui représente 17% de la surface récoltable en Mélilot blanc et 19% de celle en Mélilot jaune. Le contaminant principal s'est révélé être du ray-grass. Ces bandes ont été récoltées, mais n'ont pas été retenues pour les analyses (Figure II-19).

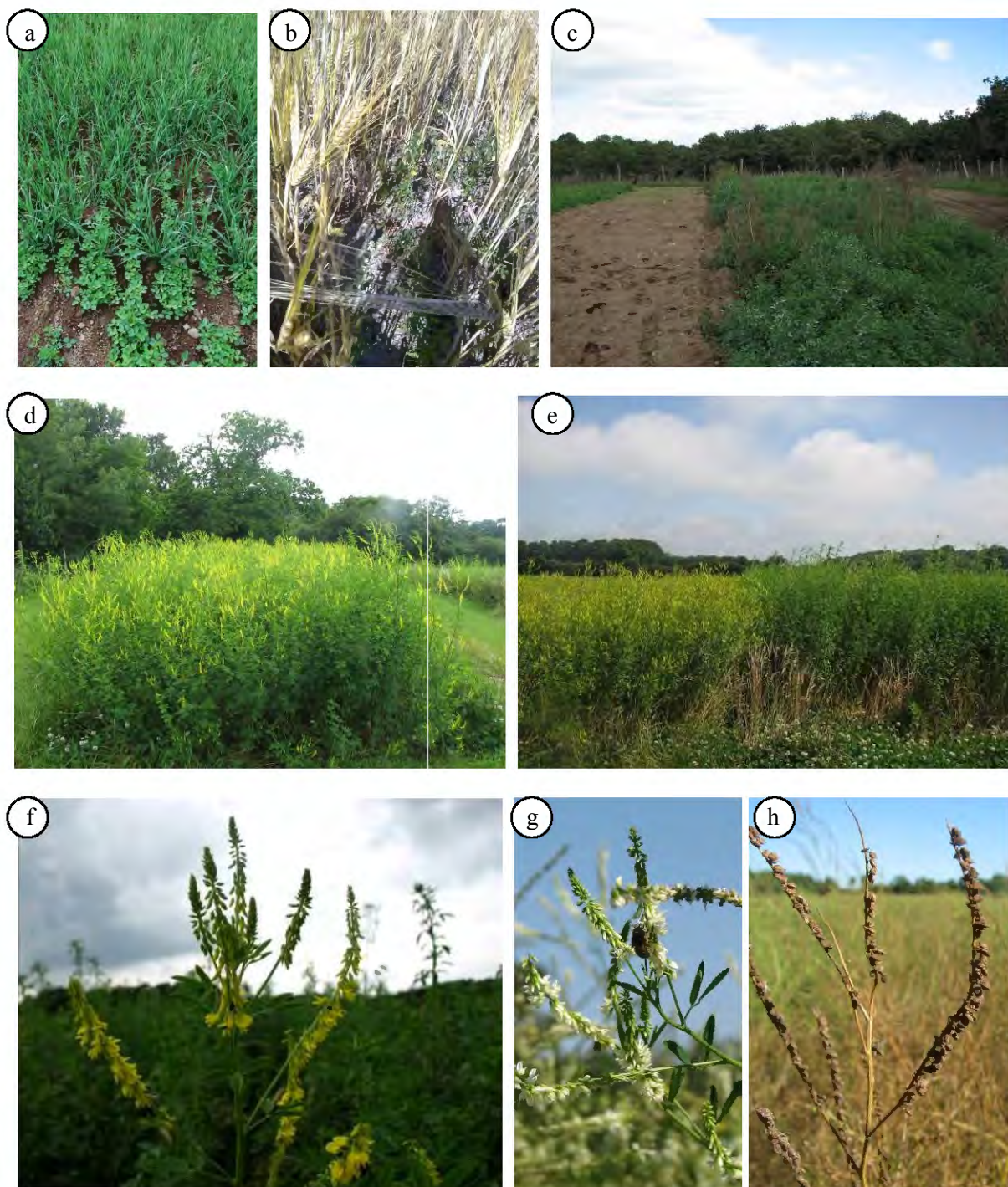
Le Mélilot blanc et le Mélilot jaune sont relativement différents : les tiges matures de Mélilot jaune mesurent entre 1,6 et 1,8m et arrivent à grenaison début août, alors que les tiges matures de Mélilot blanc mesurent entre 1,8 et 2,0m et arrivent à grenaison fin août. Par ailleurs, le potentiel mellifère des Mélilots a été confirmé par le ballet incessant des abeilles observables lors de la floraison (Figure II-18e-f-g).

Les graines (Figure II-18h) ont été récoltées par battage (réglages identiques à une récolte de colza). La paille a été laissée en andain pour séchage au soleil puis rassemblée en balles. Lors de la récolte, un problème technique est survenu : la plus petite moissonneuse batteuse utilisable pour la récolte possédait une barre de coupe de 5m de large, or les rangs de Mélilot à récolter mesuraient 3m de large. Heureusement, quasiment toutes les lignes possédaient une ligne contigüe libre (ancienne ligne de Mélilot semée sans inoculation et qui ne s'est pas implantée), ce qui a permis aux lignes d'être convenablement récoltées, mais uniquement selon un seul protocole de récolte (récolte de graines). De plus, comme il n'était pas possible de récolter les graines ligne par ligne (remplissage de la cuve de la moissonneuse trop faible pour une vidange par ligne), toutes les lignes d'une même espèce ont été récoltées ensemble et les graines mélangées en un seul lot. 300kg (81,8 ± 0,3% de matière sèche) de semences (graines + cosse + adventice) ont été récoltées lors du battage du Mélilot jaune et 345 kg (79,8 ± 0,9% de matière sèche) lors du battage du Mélilot blanc. 1,0t de tiges de Mélilot jaune (90,9 ± 1,2% de matière sèche) et 1,4t de tiges de Mélilot blanc (90,8 ± 1,5% de matière sèche) ont aussi été obtenues après fanage.

Les essais de séparation des différents types de graines (Mélilots et adventices) par tamisage se sont révélés infructueux à cause des tailles très proches des graines.

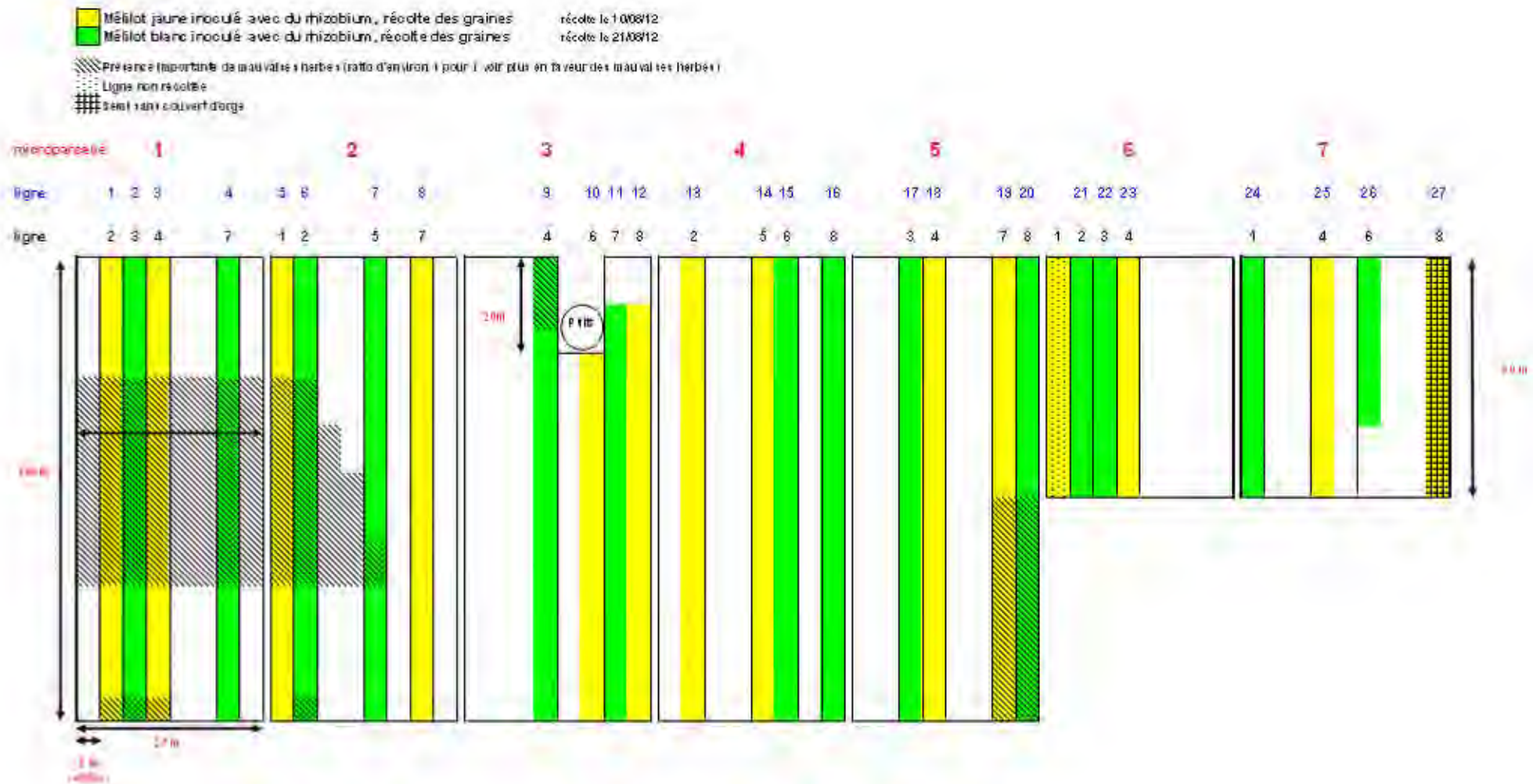
La bande témoin sans couvert d'orge a montré une bonne reprise d'activité et semblait même être moins contaminée par les adventices (Figure II-18d).





**Figure II-18 : Mézilots de la campagne 2011-2012**  
 a – Juin 2011 : Mézilot implanté sous couvert d’orge  
 b - Août 2011 : Mézilot implanté sous couvert d’orge (à maturité de l’orge)  
 c - Septembre 2011 : Mézilot implanté sans couvert  
 d - Juin 2011 : Mézilot jaune, semé sans couvert, en fleur  
 e- Juin 2011 : Mézilot jaune en fleur (à gauche) et Mézilot blanc en pré-stade floral (à droite) semés sous couvert  
 f- Fleur de Mézilot jaune  
 g – Fleur de Mézilot blanc  
 h – Graines de Mézilot jaune à maturité





**Figure II-19 : Organisation de la parcelle de Mimosoia de la Croulais (année 2012)**  
 Les bandes blanches correspondent aux lignes semées de graines non inoculées (non développées la seconde année)

Lors de cette campagne, la faisabilité de la production de Mélilots a donc été vérifiée. La culture nécessite une inoculation et n'a pas un besoin impératif de couvert mais nécessite des améliorations quant à la maîtrise des adventices.

### *II.3.1.2. Campagne 2012-2013*

La bande témoin de la campagne 2011 a montré que les Mélilots pouvaient s'implanter et produire une tige de grande taille dès la première année. La mise en culture des Mélilots en 2012 sur la parcelle des Sables (Tableau II-1) a eu pour objectifs d'étudier l'adaptabilité de ces plantes à des terrains humides et de tester de nouveaux itinéraires culturaux afin de mieux maîtriser la pollution des récoltes par des adventices (Tableau II-7). Un essai de semis dense (faible inter-rang et forte densité de semis) (Figure II-20a) a été effectué afin de mieux couvrir le terrain pour éviter le développement de plantes parasites et d'augmenter le rendement en paille. Un essai de semis à grand inter-rang (Figure II-20b) a été effectué en parallèle. L'écartement entre les rangs a permis d'entretenir ces inter-rangs et la faible densité de semis a favorisé la production de graines.

L'implantation trop tardive, due aux mauvaises conditions climatiques et aux sols trop humides pour être convenablement préparés, n'ont pas permis de les récolter l'été 2012 (tiges de moins d'1m de haut). Lors de cette campagne aussi, la contamination par des adventices au cours des premiers stades de développement s'est avérée importante, mais de façon bien moindre dans les bandes à inter-rang faible. L'entretien et l'élimination des adventices par fauche semi-annuelle, (Figure II-20c-d) s'est avéré aisé. Toutefois, la mécanisation de cet entretien, initialement par une bineuse tractée s'est avéré problématique du fait de la faible portance des terrains qui n'a pas permis un entretien précoce des adventices. De plus, du fait du semis tardif, les Mélilots semés avec un inter-rang large n'ont pas pu coloniser le terrain assez vite pour étouffer et ombrager les adventices.

Dans la zone hydromorphique (Figure II-20e), le sol a été saturé totalement en eau durant la période automne – hiver - début printemps. Les Mélilots n'ont pas présenté de reprise d'activité dans cette zone. Concernant les zones humides avoisinantes de la zone saturée, on peut noter une faible reprise du Mélilot jaune mais une bonne reprise du Mélilot blanc, comme attendu (Figure II-20f et II-21).

La résistance marquée du Mélilot blanc au sol humide argilo-sableux à tendance hydromorphe a donc été confirmée (Tableau II-6) : 70% de la surface en Mélilot blanc implantée la première année s'est redéveloppée la 2<sup>nd</sup>e année et a pu être récoltée, contre seulement 25% à 37% de la surface en Mélilot jaune. Ceci confirme les observations de Rogers et collaborateurs (Rogers et al. 2008) indiquant que le Mélilot blanc est mieux adapté aux terrains saturés hypoxiques et salins que le Mélilot jaune.

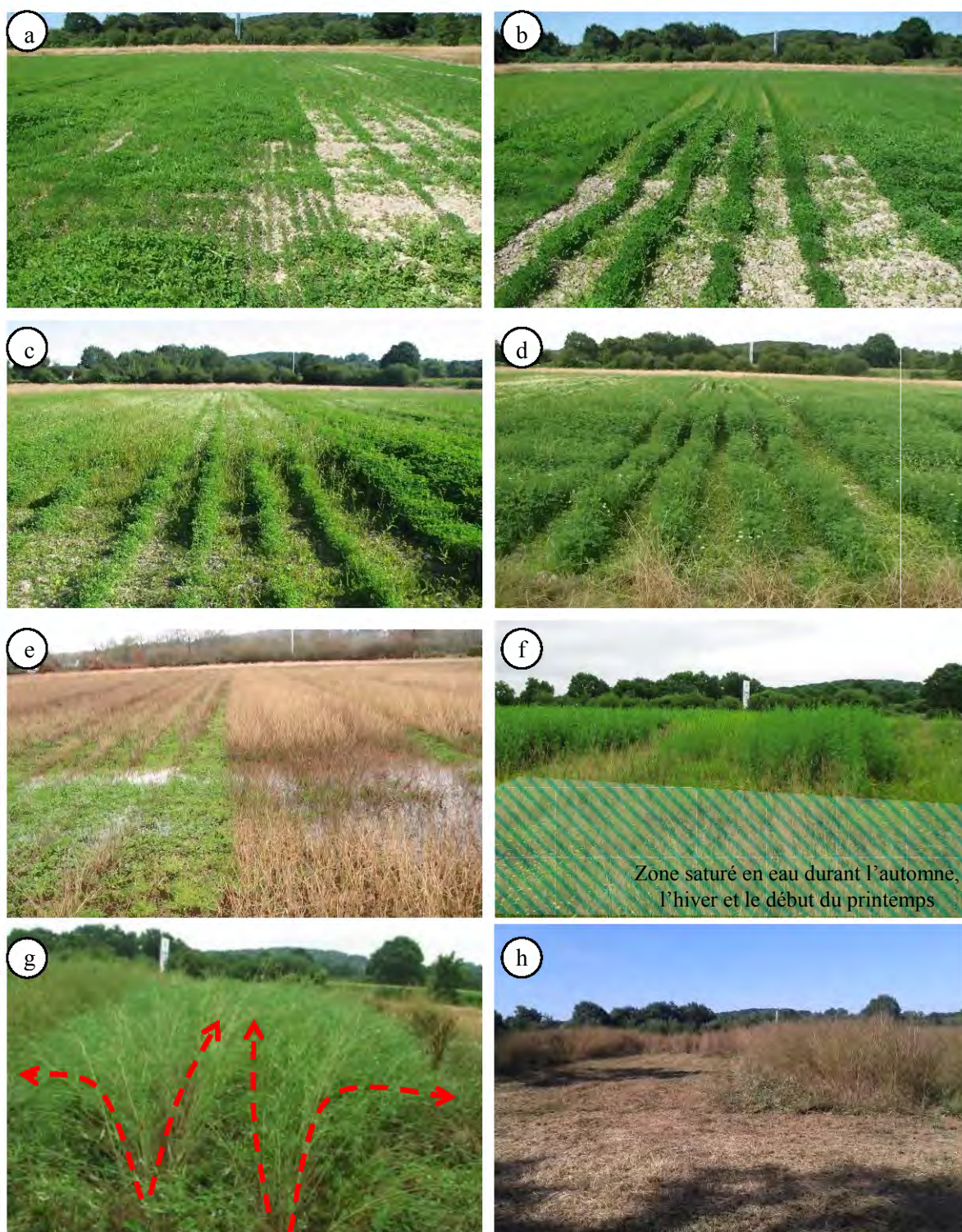
Les Mélilots ayant repris une activité en 2013 se sont convenablement développés malgré un phénomène de verse marqué sur les bandes laissées libres en bord de parcelle (Figure II-20g).

Début août, un décalage de maturité semblable à celui observé lors de l'essai 2011-2012 était visible entre les Mélilots: le Mélilot jaune était presque mature (50% des graines étaient brunes et les tiges présentaient une couleur jaune-vert), tandis que le Mélilot blanc était encore au stade grainaison (présence d'encore quelques fleurs, graines et tiges vertes).

Dans les zones sans ou avec peu de Mélilot (zone hydromorphe et humide), le développement abondant d'adventices nous a incité à nettoyer la parcelle au gyrobroyeur, de manière à limiter la contamination lors de la récolte (Figure II-20h). Peu de « mauvaises » herbes se sont développées dans les rangs de Mélilots. Le taux de contamination est resté raisonnable (contamination légère par des adventices estimée à moins de 5% en masse).

La récolte des Mélilots ligne par ligne s'est avérée impossible pour les mêmes raisons qu'en 2012, pour cause d'absence de matériel adapté (absence de moissonneuse-batteuse d'envergure inférieure ou égale à 3m disponible). Le battage de toutes les variétés a été effectué en une seule fois et a permis d'obtenir un mélange relativement pur de Mélilots jaune et blanc d'environ 100 kg. Les pailles ont été fanées en champs pour être séchées avant d'être récupérées en balles. La production de tiges de Mélilots blanc et jaune est d'approximativement 300 kg.





**Figure II-20 : Mézilots de la campagne 2011-2012**

- a - Juillet 2012 : Bande de Mézilot à semi dense et à faible inter-rang
- b - Juillet 2012 : Bande de Mézilot à semi peu dense et à fort inter-rang
- c - Août 2012 : Bande de Mézilot à semi peu dense et à fort inter-rang avant entretien
- d - Août 2012: Bande de Mézilot à semi peu dense et à fort inter-rang après entretien
- e - Janvier 2013 : Zone hydromorphique de la parcelle (totalement saturée en eau)
- f - Juin 2013 : Absence de reprise d'activité du Mézilot dans la zone de la parcelle totalement saturée en eau, ainsi que dans les zones humides
- g - Août 2013 : Tendence à la verse des Mézilots dans les inter-bandes
- h – Août 2013 : Parcelle après nettoyage des zones contaminées



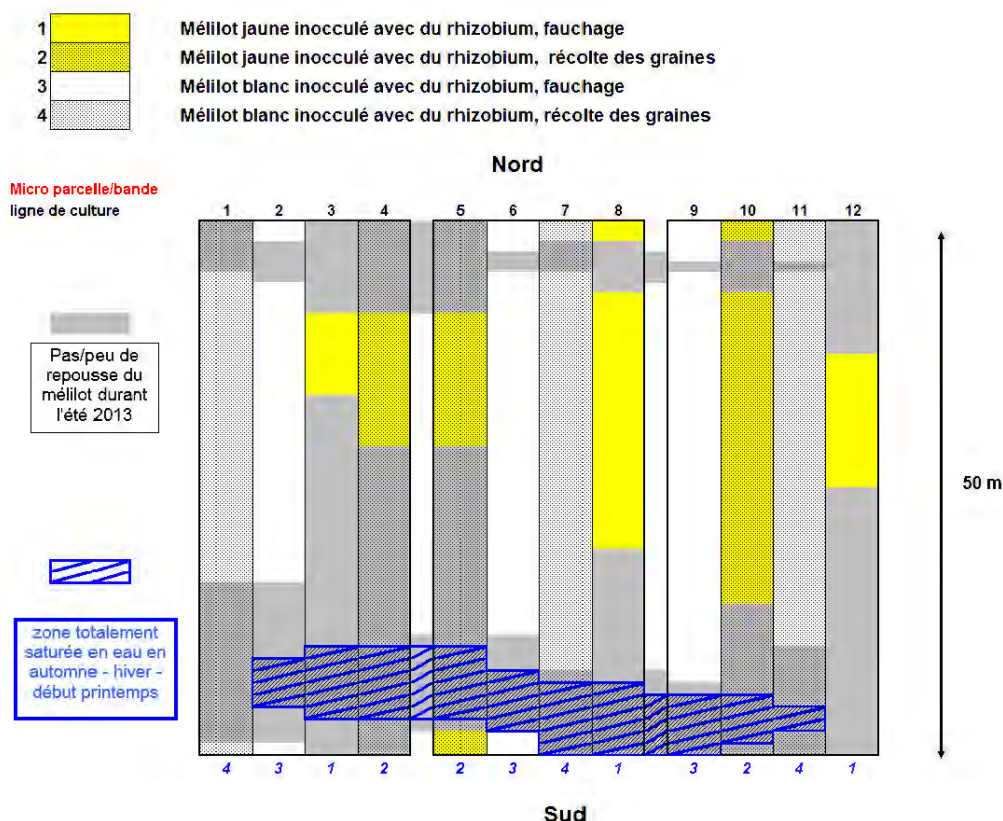


Figure II-21 : Organisation de la parcelle des Sables semée de Mèlilots (année 2013)

<i>Objectifs de production</i>	Mèlilot jaune		Mèlilot blanc	
	<i>Agrofibrès</i>	<i>Agrofibrès et Graines</i>	<i>Agrofibrès</i>	<i>Agrofibrès et Graines</i>
Densité du semis	20 kg/ha	8 kg/ha	25 kg/ha	9 kg/ha
Interligne	12,5 cm	75 cm	12,5 cm	75 cm
Surface semée	3 x 150 m <sup>2</sup>	3 x 150 m <sup>2</sup>	3 x 150 m <sup>2</sup>	3 x 150 m <sup>2</sup>
Période de maturité	Début à mi-août		Fin Août	
Tailles moyennes des plantes	160-170 cm		180-190 cm	
Surface récoltée	112 m <sup>2</sup>	168 m <sup>2</sup>	309 m <sup>2</sup>	312 m <sup>2</sup>
Pourcentage récolté de la surface mise en culture	0,25	0,37	0,69	0,69
Adaptation au sol hydromorphe	--		--	
Adaptation au sol humide	-		+	

Tableau II-6 : Mèlilots mis en culture sur la parcelle des Sables

La meilleure résistance du Mèlilot blanc au sol humide, son meilleur rendement en tiges et sa période de maturité plus tardive permettant une meilleure planification des récoltes (début août correspond généralement à la période de récolte des céréales implantées sur le territoire) sont autant de raisons qui nous ont conduits à poursuivre les travaux uniquement sur cette variété. La verse observée lors de cette campagne nous a aussi incité lors de la campagne suivante à choisir un semis à faible inter-rang.

### II.3.1.3. Campagne 2014-2015

Une troisième campagne a été initiée en 2014 (Tableau II-5) sur une parcelle de 2,3 ha partiellement humide (parcelle de La Folaine). Les objectifs de cette récolte étaient :

- Estimer, à taille réelle, le coût et le rendement d'une culture de Mèlilot blanc
- Produire des tiges récoltables la première année d'implantation

- Faire des essais de rouissage en champs après la récolte la seconde année  
Ces résultats sont en cours de traitement et ne seront pas présentés dans ces travaux.

A partir des résultats obtenus pour ces campagnes de mise en culture. Le Mélilot semble bien adapté aux conditions pédoclimatiques particulières du territoire de la CCCE. Le Mélilot blanc est une plante adaptée aux terres d'estuaires type humide et salin, là où des cultures conventionnelles présentent le plus souvent des rendements médiocres. La FAO estimait en 2008 (FAO 2008) que près de 800 000ha de terres émergées (en grande partie les terres en bord d'estuaire) sont affectées par la salinité. Cette plante pourrait être une alternative aux friches naturelles qui se développent habituellement sur ces terrains. De plus, de par sa propension à couvrir le sol et à stabiliser le sous-sol par ses grandes racines pivotantes (Allen and Allen 1981), le Mélilot peut être utilisé comme une culture de stabilisation des sols fragiles.

Par ailleurs, le Mélilot est aussi une plante mellifère avérée. Or, depuis une dizaine d'années, la France et d'autres pays sont affectés par une crise apicole inquiétante (EFSA 2009), et dans un document publié par FranceAgriMer (FranceAgriMer 2013) adopté par le Comité stratégique pour l'apiculture de décembre 2013, une des réflexions sur la stratégie de réorganisation de la filière apicole à l'horizon 2025 s'est portée sur une augmentation des surfaces fleuries mellifères. Le Mélilot pourrait très bien entrer dans cette politique agricole de protection des abeilles.

Mais, à la différence du Foin des Marais, de la Rouche et du Roseau, cette nouvelle culture fournira deux produits : les tiges, pourvoyeuses de nouvelles agrofibrés pour les matériaux, et les graines, dont l'extraction et la transformation pourraient conduire à des ingrédients pour les matériaux composites (§ V).

La culture de Mélilots, en particulier le Mélilot blanc, pourrait être une culture textile alternative. Les cultures textiles occupent 96 000ha en France, principalement localisées dans la moitié nord du pays, ce qui représente plus de 80% de la production européenne. La filière textile représentait en 2010 un chiffre d'affaires de 172 milliards d'euros (FranceAgriMer 2014). Les rendements observés en paille de Mélilots sont moitié moindres que ceux observés pour des plantes à fibres traditionnelles comme le chanvre ou le lin en France (Tableau II-7), mais ces plantes sont aussi connues pour être sensibles aux excès d'eau dans les sols, et ne seraient donc pas adaptées à ce type de terrains humides. Concernant la production de graines, elle est proche de celles observées dans la littérature (Baldrige and Lohmiller 1990, Meyer 2005), et est aussi proche de celles connues pour le chanvre et le lin fibreux (ADEME - Agrice 1998, CETIOM 2011, Agreste 2014). Cela les place non pas dans une optique de concurrence avec les plantes actuellement sur le marché, mais dans un objectif de diversification, en les cultivant dans des zones humides, où les cultures traditionnelles ont du mal à s'implanter convenablement.

		Tige (stade maturité de la graine)	Tige (stade de récolte pour le fourrage)	Graine
Mélilot blanc		3,97		0,98
Mélilot jaune		2,98		0,89
Mélilot jaune	<i>Frame 2005</i>		3,25-9,03*	
Mélilot blanc			5,5 - 9,4*	
Melilotus sp.	<i>Baldrige and Lohmiller 1990</i>			0,78
Melilotus sp.	<i>Meyer 2005</i>		2,2 - 6,7*	0,20 - 0,67
Lin	<i>ADEME - Agrice 1998</i>	7,0		0,9 - 1,0
Lin	<i>Agreste 2014</i>		6,68 ± 1,08**	
Chanvre			6,10 ± 1,30 **	
Lin	<i>ADEME - Agrice 1998</i>	7,0		0,9 - 1,0
Chanvre	<i>CETIOM 2011</i>	7,2 à 9,6		0,97 - 1,43

**Tableau II-7 : Rendement agronomique – Exprimé en T/ha**

\* foin : jusqu'à 3 récoltes par an

\*\* rendement exprimé pour les graines et les pailles



### II.3.2. La tige de Mélilot

Les tiges de Mélilot au stade de graines matures sont des tiges à port élevé et comportent une dizaine de ramifications partant de la tige maitresse. Creuses, elles ont un diamètre d'environ 1 à 2 cm à la base et une hauteur d'environ 180-200cm en champs pour le Mélilot blanc et 160-170 cm pour le Mélilot jaune. Relativement souples lors de la récolte, elles deviennent cassantes après séchage en champs. Mise à part leur différence de taille et de couleur des fleurs, les deux variétés étudiées ne semblent pas montrer de différences morphologiques majeures.

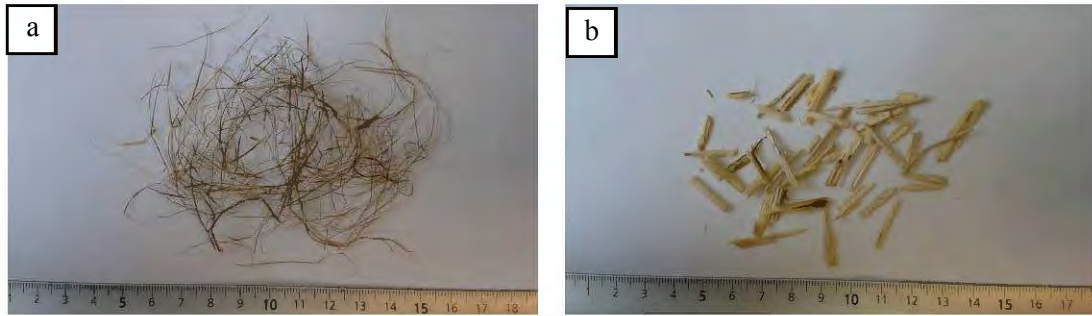
Après décorticage manuel des tiges, deux classes de mésofibres ont pu être identifiées (Figure II-22). La première classe est composée d'agrofibrilles longues représentant approximativement 1/8ème de la masse de la tige (Figure II-23a). La proportion de ces agrofibrilles corticales contenues dans la tige de Mélilot a été déterminée en pesant les deux types d'agrofibrilles, après la séparation manuelle de tronçons de tige de 5 cm de tiges, respectivement  $13 \pm 2$  % massique pour le Mélilot blanc et  $11 \pm 3$  % pour le Mélilot jaune. La dispersion des résultats est due à la difficulté d'obtenir une bonne séparation des agrofibrilles contenues sur les ramifications terminales. Ces agrofibrilles sont d'une couleur brun-jaune à grise ; elles sont aussi relativement douces, soyeuses et flexibles. Elles ont moins d'1mm de diamètre en moyenne et présentent un rapport longueur-largeur de plus de 50, leur longueur pouvant atteindre plus de 30cm sur des tiges non fragmentées.

La deuxième classe de matériel fibreux est composée par un bois central (Figure II-23b). Les fragments de bois obtenus sont d'une couleur jaune-clair et ils sont rugueux, fragiles et de taille variable selon la décortication, mais généralement en forme de fibres courtes avec un rapport longueur-largeur compris entre 3 et 10.

Toutefois, à cause d'un retard de mise en culture pour des raisons identiques à la première campagne, la récolte de la première année des tiges de Mélilot blanc de la campagne initiée en 2014 s'est faite plus tardivement dans l'année (mi-septembre) sur des tiges n'ayant pas atteint leur maturité. Les tiges récoltées n'étaient pas encore pleinement développées, leur hauteur n'atteignant 1,5m que par endroit, mais avec une moyenne de 1,0 à 1,2m, et des diamètres n'excédant pas 0,5cm. Leur stade de développement est intermédiaire entre le stade floraison et le stade grainaison. Toutefois, malgré un stage de maturité plus précoce, la présence des deux classes d'agrofibrilles déjà décrit pour le stage grainaison a aussi été observée sur ces tiges.



**Figure II-22 : Fragment de tige de Mélilot blanc partiellement décortiqué au stade de graines matures**



**Figure II-23 : Matériaux fibreux isolés à partir de tiges de Mèlilot par décorticage manuel**  
a - Agrofibrilles longues corticales, b – Bois central

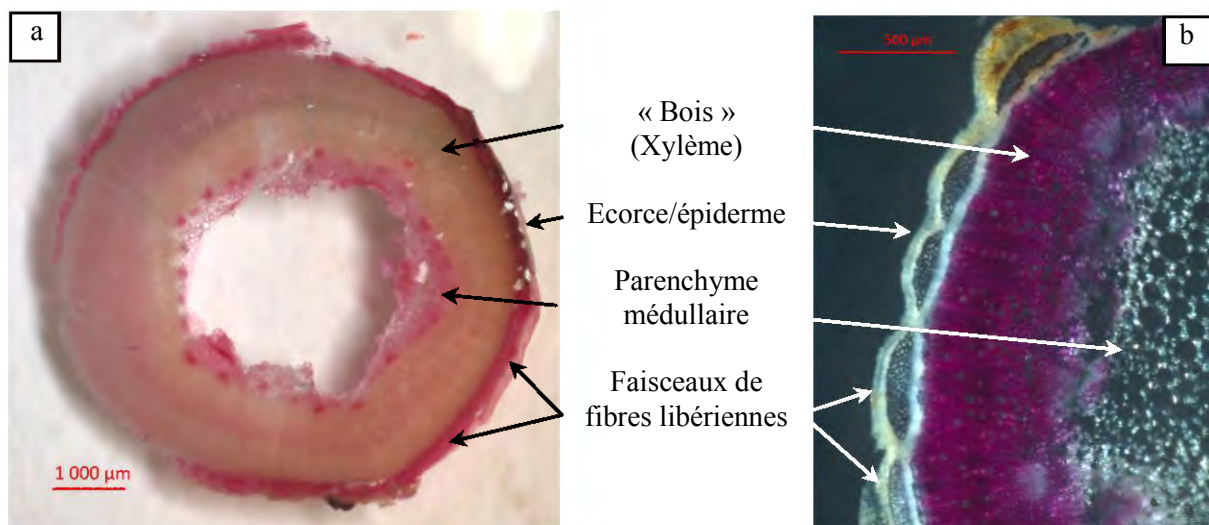
A titre de comparaison avec les plantes traditionnelles du secteur textile cultivées en France, les tiges de lin possèdent 15,7 à 20,0 % d'agrofibrilles longues (ADEME - Agrice 1998) et les tiges de chanvre 29,4 à 36,8 % d'agrofibrilles longues (CETIOM 2011).

Dans la suite de la discussion, le matériel fibreux isolé du cortex de la tige de Mèlilot sera désigné comme agrofibrille corticale et le matériel fibreux isolé du cœur de la tige comme bois de Mèlilot.

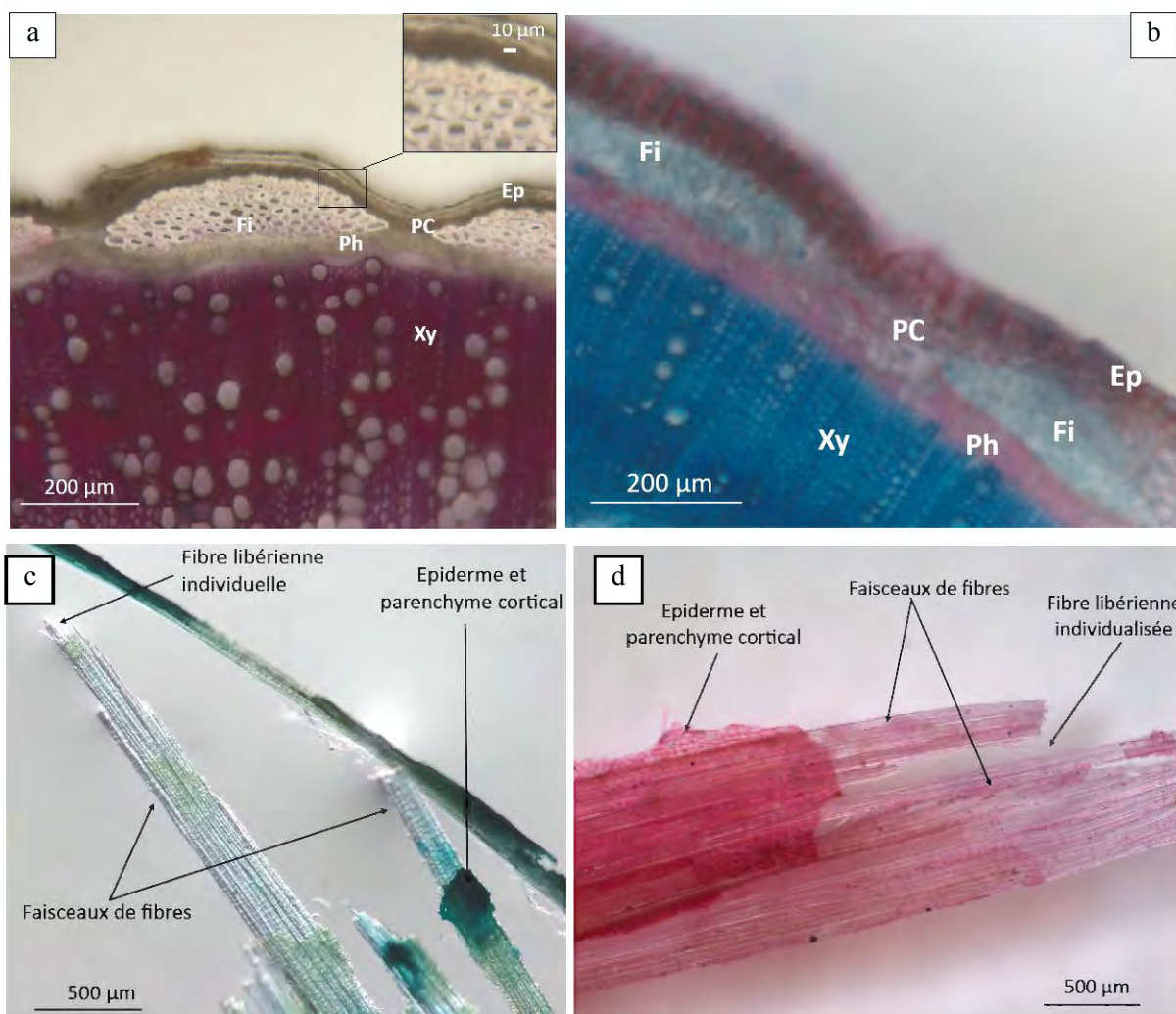
### II.3.2.1. Observation morphologique de la tige de Mèlilot

Les tiges de Mèlilot blanc et jaune sont morphologiquement semblables. Ce sont des dicotylédones à croissance secondaire (voir I.2.3.1.3). Elles sont organisées en deux couches : une couche corticale faiblement ligneuse et pectinique (Figure II-24a) et un bois central principalement formé par du xylème secondaire fortement lignifié (Figure II-24b). Les tiges sont creuses, présentant des traces de moelle discontinue. Les îlots faiblement lignifiés incluant une centaine de cellules sont distribués sur l'extérieur de la tige à la périphérie d'un phloème. Ces îlots sont identifiables comme des faisceaux de fibres libériennes (voir I.2.4.3.3), tout comme ceux observés pour le chanvre ou le lin (Day et al. 2005; Bouloc 2006). Par ailleurs, comme dans le cas du lin, une absence presque totale de phloème peut être notée.

Les fibres libériennes les plus externes sont presque circulaires. Elles ont un diamètre de  $10\mu\text{m}$  et sont généralement sans lumen. Les fibres les plus internes sont elliptiques et plus grandes : elles présentent un petit diamètre de 15 à  $20\mu\text{m}$  et un grand diamètre de 20 à  $30\mu\text{m}$ , avec lumen cellulaire de tailles très variables. L'épaisseur des parois cellulaires, d'environ  $5\mu\text{m}$ , semble constante quel que soit le positionnement des fibres. Les fibres élémentaires libériennes sont très légèrement lignifiées en périphérie (Figure II-25a-b-c) mais également faiblement pectiques, ces dernières étant principalement cantonnées à lamelle mitoyenne de l'espace inter-cellulaire (voir I.2.5) (Figure II-25b-d).



**Figure II-24 : Coupe transversale d'une tige de Mèlilot blanc au stade de maturité des graines**  
a - Coloration des pectines au rouge de ruthénium alun (coloration des pectines en rouge) ;  
b - Coloration des lignines au phloroglucinol acide (coloration des lignines en violet)



*Xy : xylème, Ph : phloème, PC= parenchyme cortical, Ep : épiderme, Fi= fibres libériennes*

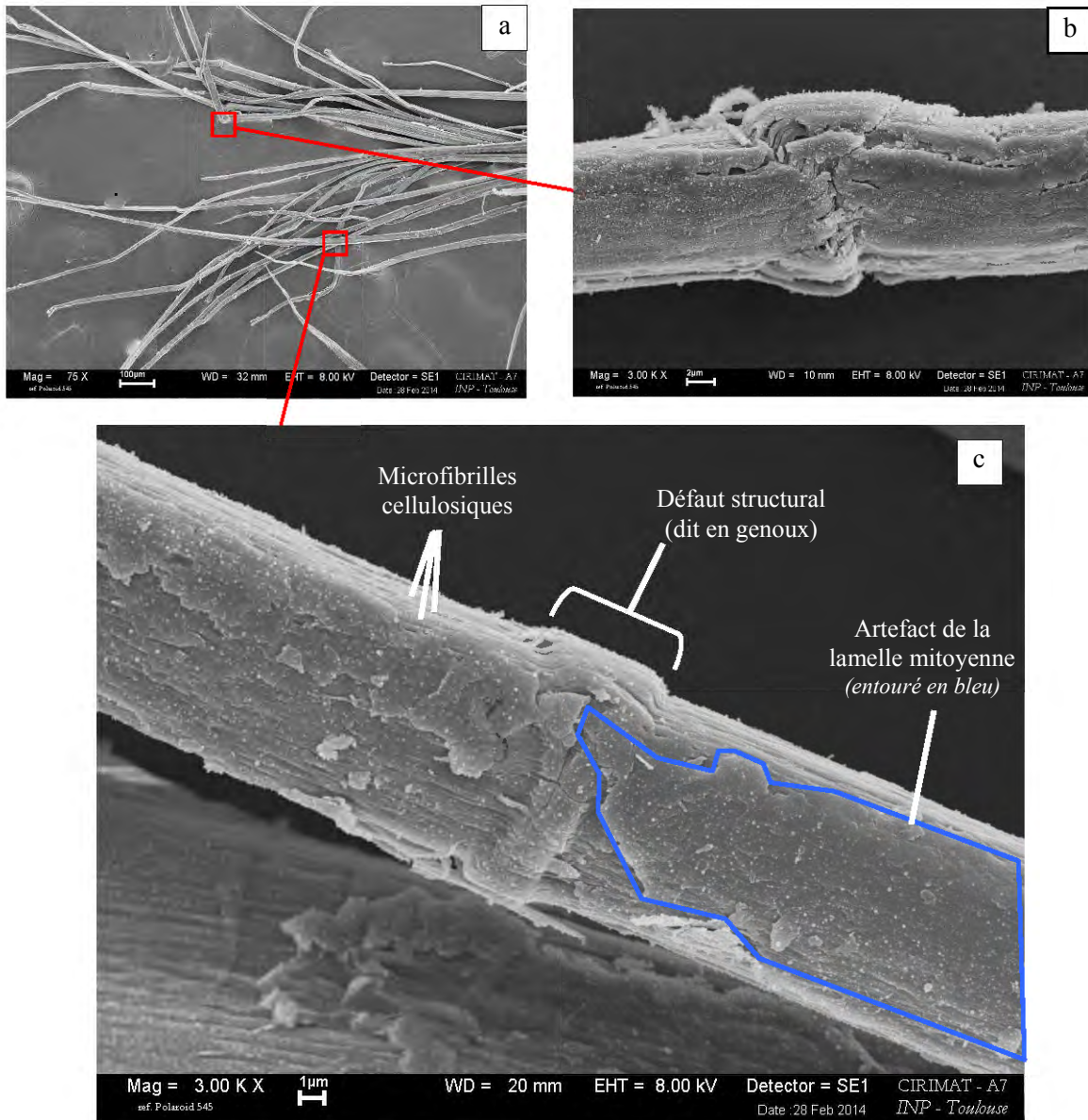
**Figure II-25 : Détection histologique et cytochimique des lignines et des pectines dans une tige de Mélilot blanc au stade de maturité des graines**

- a - Coupe transversale, coloration au phloroglucinol acide (*coloration des lignines en violet*) ;
- b - Coupe transversale, coloration au bleu de méthylène aluné (*coloration des lignines en bleu-vert*) et au rouge de ruthénium aluné (*coloration des pectines en rouge*) ;
- c - Agrofibrilles corticales, coloration au phloroglucinol acide ;
- d - Agrofibrilles corticales, coloration au rouge de ruthénium aluné

La localisation et l'organisation des faisceaux de fibres dans les tiges de Mélilot sont semblables à celles observables dans les tiges de lin. Contrairement au chanvre où les faisceaux sont librement distribués dans toute la largeur de la zone corticale, ceux du Mélilot et du lin sont organisés en une couche annulaire unique. Cependant, les faisceaux du Mélilot incluent un nombre plus important de fibres libériennes (10 à 40 pour le lin contre environ une centaine pour le Mélilot) (Reis et al. 2006; Yan et al. 2014).

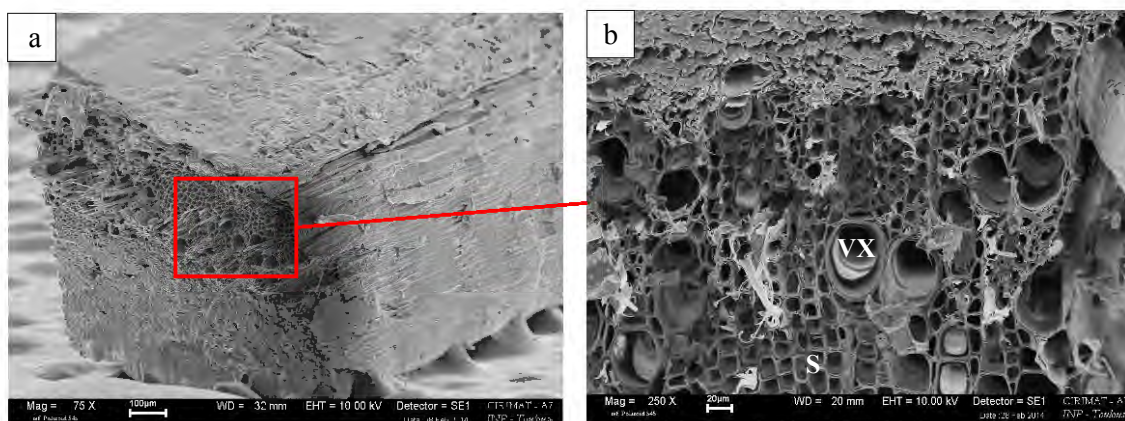
Les observations d'agrofibrilles corticales à plus grand agrandissement (Figure II-27a) confirment qu'elles sont composées de fibres libériennes associées à du parenchyme cortical et à de l'épiderme. Cependant ces deux derniers tissus sont relativement fragiles et il est possible de les séparer facilement des faisceaux. De même, les fibres libériennes peuvent aussi être individualisées. On retrouve sur les fibres libériennes la présence de défauts structuraux (Figure II-27b-c) semblables à ceux présents sur celles d'autres origines botaniques (Figure I.54a-b). Les microfibrilles de cellulose de la paroi la plus extérieure y sont alignées selon un angle microfibrillaire faible.





**Figure II-26 : Observations en microscopie électronique à balayage d'agrofibres corticales isolées de tiges de Mélilot à différents grossissements**  
 a – Faisceau de fibres libériennes ouvert (grossissements x75); b et c – Défaut de structure sur une fibre libérienne (grossissements x3000);

Le bois de Mélilot est composé de fibres de xylème et de sclérenchyme à orientations verticales sans structures de renforcement latérale et tangentielle observables. Le diamètre de lumen cellulaire varie entre 15 et 30 $\mu$ m. Les parois cellulaires ont une paroi mince, l'ensemble paroi cellulaire/lamelle moyenne/paroi cellulaire mesurant entre 1 et 3 $\mu$ m (Figure II-26a-b). Cette structure alvéolaire est comparable à celle observée sur la chènevotte de chanvre (Figure I.46).



**Figure II-27 : Observations en microscopie électronique à balayage de bois isolés de tiges de Mélilot à différents grossissements**

a - Vue générale de bois de Mélilot (grossissements x75); b – Faciès transversal de bois de Mélilot (grossissements x250).

*VX : Vaisseaux xylémien ; S : Sclérenchyme*

En conclusion, les tiges de Mélilots jaune et blanc récoltées à l'étape de maturité des graines sont donc composées de deux classes de matériel fibreux. Les compositions morphologiques des agrofibras corticales, flexibles et légères, présentent des similitudes à celles contenues dans les plantes textiles traditionnelles comme le lin et le chanvre. Le bois de Mélilot s'avère quant à lui un matériau naturel macroporeux rigide et dense. Ces observations permettent de classer le Mélilot comme une dicotylédone à croissance secondaire (§ I.2.3.1.3).

### II.3.2.2. Composition chimique de la tige de Mélilot

La répartition des principaux constituants chimiques des tiges de Mélilot est déterminée comme précédemment pour les autres matières (§ II.2.2). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau I-8.

	Mélilot blanc			Mélilot jaune	
	<i>Ligne 15</i>	<i>Ligne 22</i>	<i>Ligne 24</i>	<i>Ligne 8</i>	<i>Ligne 18</i>
<b>Matière minérale</b>	2,9 ± 0,2	3,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	2,9 ± 0,2	2,6 ± 0,1
<b>Résidu NDF (taux de fibres insolubles)</b>	83,2 ± 0,5	84,6 ± 2,6	79,7 ± 0,3	83,4 ± 0,6	82,4 ± 0,6
<b>Résidu ADF</b>	68,2 ± 1,4	64,1 ± 0,4	62,2 ± 0,7	66,2 ± 1,8	67,4 ± 0,4
<b>Résidu ADL</b>	56,1 ± 0,9	52,5 ± 1,8	50,3 ± 1,3	53,1 ± 1,8	57,4 ± 0,8
<i>Cellulose</i>	56,1 ± 0,9	52,5 ± 1,8	50,3 ± 1,3	53,1 ± 1,8	57,4 ± 0,8
<i>Lignines</i>	12,1 ± 1,4	11,6 ± 2,6	11,9 ± 1,3	13,0 ± 1,8	10,1 ± 0,6
<i>Hémicelluloses</i>	15,0 ± 1,4	20,5 ± 2,6	17,4 ± 0,7	17,3 ± 1,8	15,0 ± 0,6
<b>Pectines</b>		3,6 ± 0,1		2,9 ± 0,3	
<b>Protéines</b>	4,9 ± 0,1	3,6 ± 0,0	5,3 ± 0,3	5,0 ± 0,2	3,7 ± 0,1
<b>Lipides</b>	1,1 ± 0,5	0,8 ± 0,1		0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,3

*Exprimée en pourcentage de matière sèche*

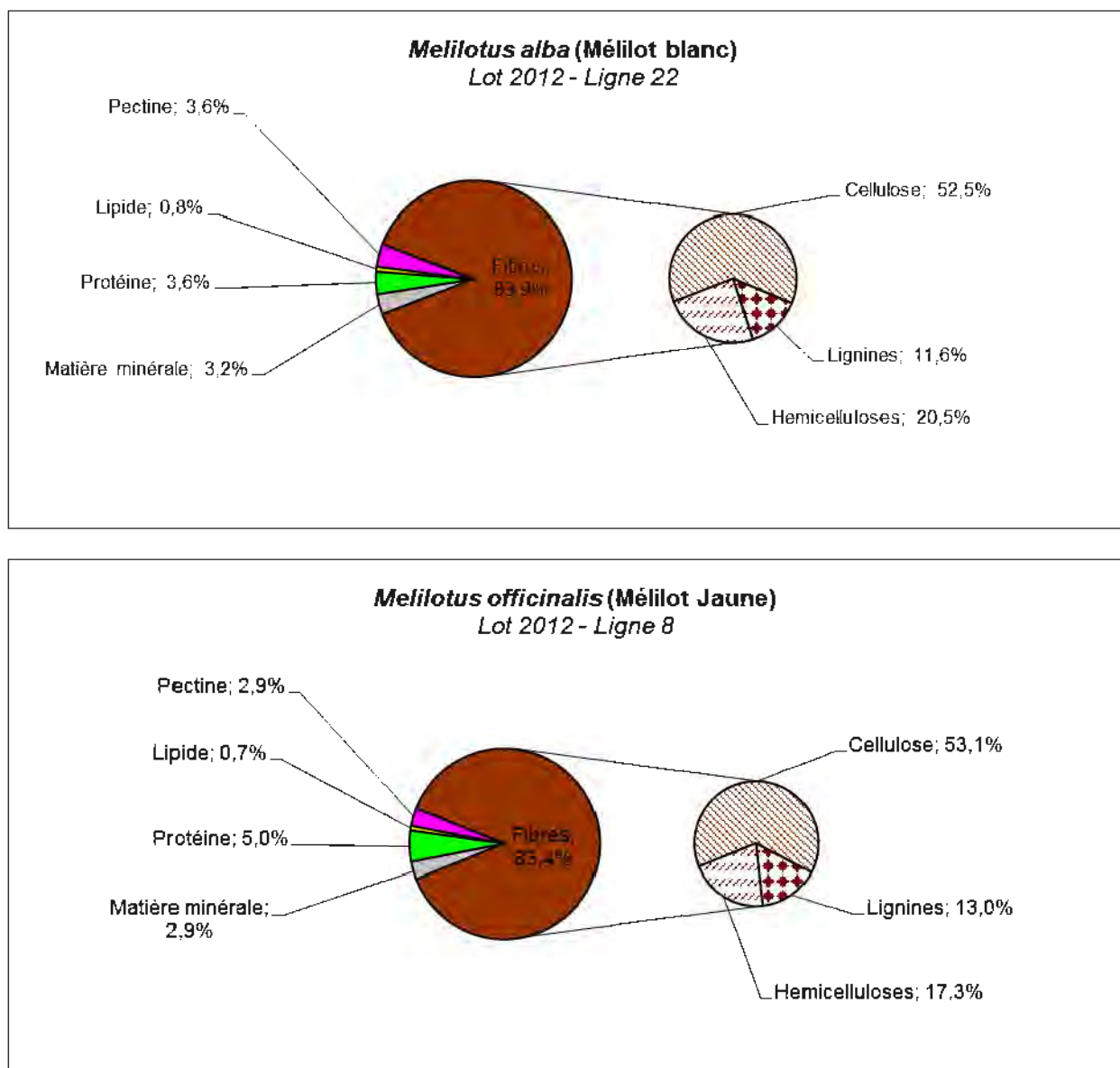
**Tableau II-8 : Répartition des principaux constituants chimiques des tiges de Mélilots blanc et jaune**

Au stade de récolte correspondant à la maturité des graines (89,7 à 91,8% de matière sèche), les tiges de Mélilots blanc et jaune contiennent la même proportion de fibres insolubles (79,7 à 84,6% de matière sèche), proche de celle déterminée dans le chanvre (86% de matière sèche), mais plus faible que celle relevée dans la littérature pour la tige de lin (94% de matière sèche) (Dambroth and Seehuber 1988, Struik et al. 2000). Ces fibres insolubles sont associées à une petite proportion de pectines, comme dans le lin et le chanvre (environ 1 à 3% de matière sèche) et de protéines (4 à 5% de matière sèche). Comme dans les tiges de lin et de chanvre, la matière minérale est limitée à 3% de matière



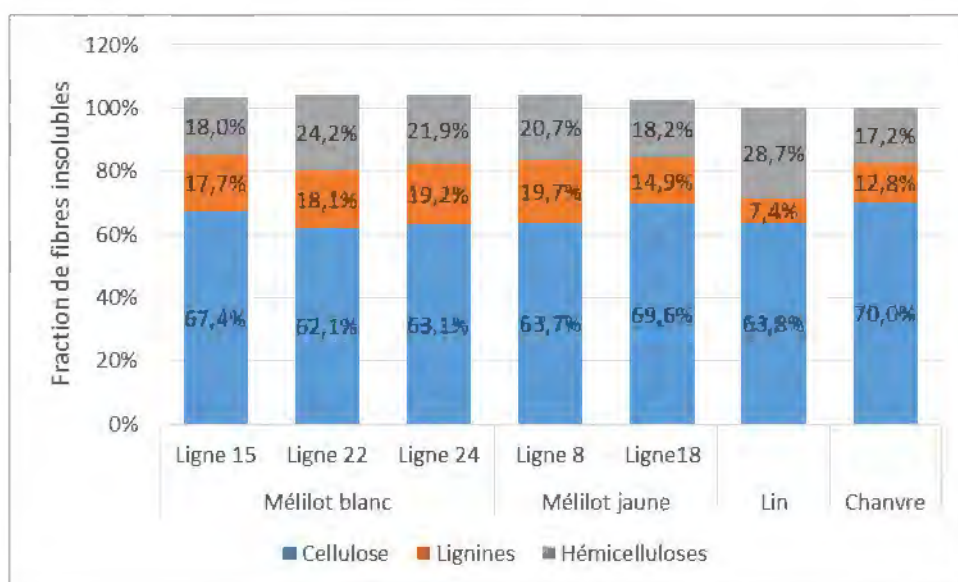
sèche, et est donc deux fois plus faible que celle observée dans le Foin des Marais, la Rouche et les Roseaux (Tableau II-4). Les teneurs en lipides sont voisines pour toutes ces matières.

Dans les fibres insolubles de Mélilot, la proportion de cellulose est nettement majoritaire, comme dans celle du lin et du chanvre (Figures II-28 et II-29), de plus de 10% supérieures à celles contenues dans le Foin des Marais, la Rouche et le Roseau, la paille ou le miscanthus (Figures II-12 et II-14). Les teneurs en hémicelluloses des tiges de Mélilots (18,0 à 24,2% de la fraction insoluble) sont près de deux fois plus faibles que dans le Foin des Marais et la Rouche (39,6 à 44,5% de la fraction insoluble) ; mais les fibres insolubles de Mélilots sont plus lignifiées (14,9 à 19,7% de la fraction insoluble), soit près de deux fois plus que celles de Foin des Marais et de Rouche (7,8 à 11,9%) ou de lin (7,4%) (Dambroth and Seehuber 1988) et un peu plus que celles de chanvre (12,8%), mais un peu moins que celles de Canne de Roseau (19,2%).



*Exprimée en pourcentage de matière sèche*

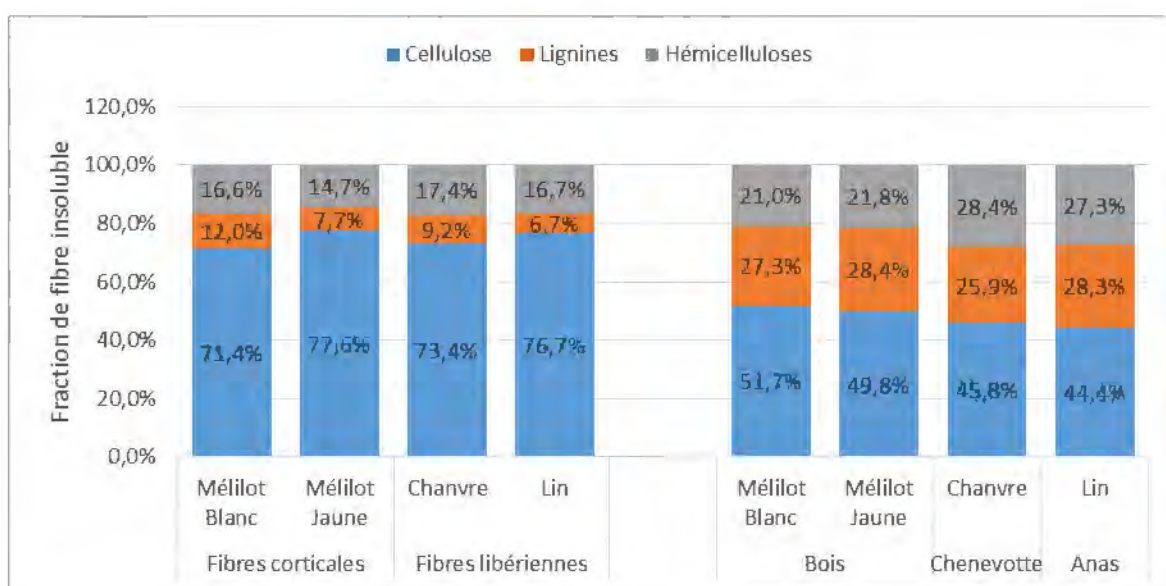
**Figure II-28 : Répartition des principaux constituants chimiques des tiges de Mélilots blanc et jaune**



Exprimée en pourcentage de fraction insoluble

**Figure II-29 : Composition de la fraction fibres insolubles des tiges de Métilots blanc et jaune**

Ces différences de composition chimique sont encore plus marquées lorsque l'analyse porte sur les agrofibrilles corticales et les bois séparés par décorticage de tiges (Figure II-30).



(Pour le lin et le chanvre, valeurs moyennes de la littérature (Annexe II))

Exprimée en pourcentage de fraction insoluble

**Figure II-30 : Composition de la fraction fibres insolubles des fractions fibreuses isolées de tiges de Métilots blanc et jaune**

Les agrofibrilles corticales (qui sont aussi dans ce cas majoritairement composées de fibres au sens botanique du terme) isolées manuellement des tiges de Métilot sont peu lignifiées, comme celles du chanvre et du lin, et majoritairement constituées de cellulose, tandis que les échantillons de bois de toutes les tiges contiennent de forte proportion de lignines.

Les tiges de Métilot, récoltées à maturité des graines, fanées en champs et conditionnées en balles, constituent donc une source d'agrofibrilles de deux natures :

- des agrofibrilles longues, extractibles du cortex, souples et peu lignifiées, essentiellement cellulosiques, mais associées à une fraction plus importante de matière minérale ( $5,1 \pm 0,2\%$  et  $4,2 \pm 0,1\%$  de la matière sèche de l'agrofibrille corticale de Métilot blanc et de Métilot jaune respectivement), de protéines ( $6,0 \pm 0,3\%$  de la matière sèche de l'agrofibrille

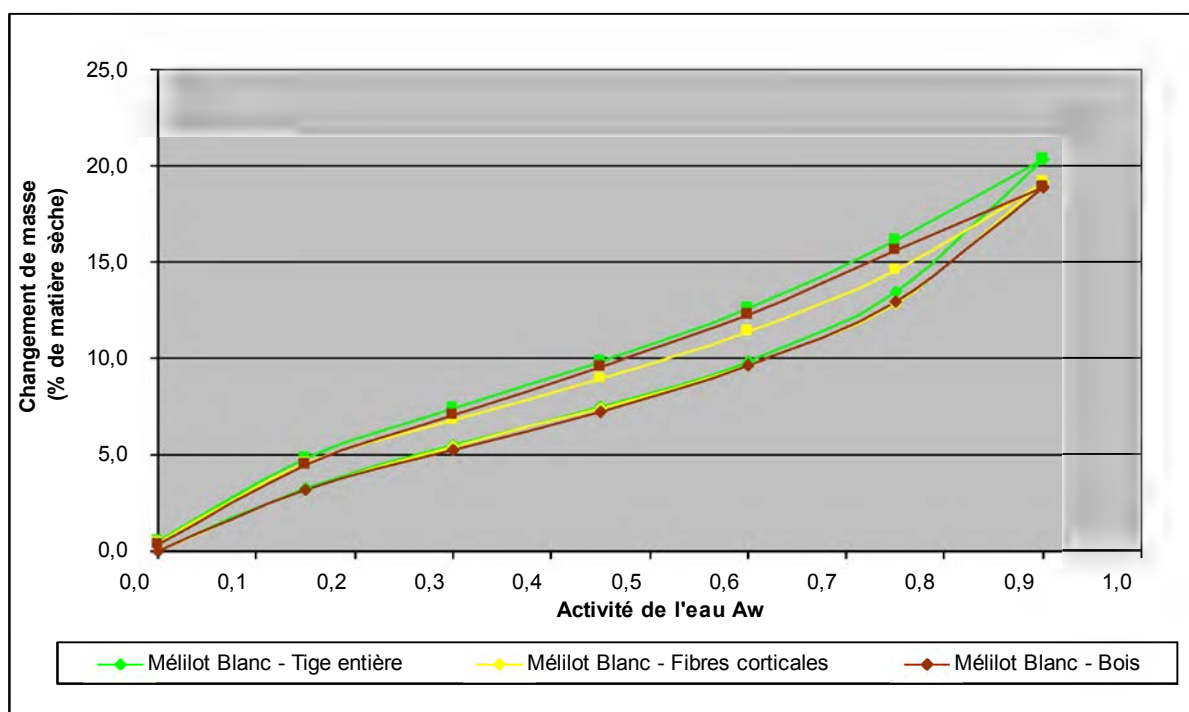
corticale de Mélilot blanc) et d'extractibles ( $10,9 \pm 1,2\%$  de la matière sèche d'hydrosolubles et  $26,4 \pm 0,5\%$  de solubles au réactif NDF dans l'agrofibre corticale de Mélilot blanc) ;

- des agrofibrilles courtes, extractibles du bois, beaucoup plus lignifiées et rigides, contenant peu de matière minérale ( $1,6 \pm 0,1\%$  et  $2,4 \pm 0,1\%$  de la matière sèche de bois de Mélilot blanc et du Mélilot jaune respectivement), peu de protéines ( $2,0 \pm 0,1\%$  de la matière sèche de bois de Mélilot blanc) et d'extractibles ( $4,1 \pm 0,4\%$  de la matière sèche d'hydrosolubles et  $10,2 \pm 0,1\%$  de solubles au réactif NDF dans le bois de Mélilot blanc).

Le comportement des tiges de Mélilots vis-à-vis de l'eau peut être analysé à partir de celui de ces deux catégories d'agrofibrilles et comparé avec celui des autres matières.

### II.3.2.3. Comportement de la tige de Mélilot vis-à-vis de l'eau

Les isothermes de sorption d'eau à  $25^\circ\text{C}$  (Annexe IV-III.1) pour les échantillons de tige entière, d'agrofibrilles corticales et de bois de Mélilot blanc récolté (lot 2012 - ligne 22) sont rapportées dans la Figure II-31.



**Figure II-31 : Analyse de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau de la tige de Mélilot blanc et des fractions fibreuses isolées de la tige**

Les isothermes d'adsorption d'eau des trois échantillons de tige entière, d'agrofibrilles corticales et de bois de Mélilot blanc sont pratiquement identiques pour une activité de l'eau de 0 à 0,75, la quantité d'eau adsorbée à 90% d'humidité relative de l'atmosphère étant légèrement plus élevée pour la tige entière (20,4% pour la tige entière et 18,9% et 19,1% pour l'agrofibre corticale et le bois respectivement). Les isothermes de désorption font apparaître, comme pour les autres matières fibreuses une hystérésis entre le phénomène d'adsorption et de désorption, pratiquement identique pour la tige entière et le bois, mais plus importante pour les agrofibrilles corticales. Une fois saturée en eau, l'agrofibre corticale retient moins d'eau que l'agrofibre de bois pour une activité de l'eau de 0,5 à 0,75. A l'équilibre dans une atmosphère à 90% d'humidité, les agrofibrilles corticales de Mélilots contiennent 19% d'eau. Par comparaison avec les valeurs relevées dans la littérature à même humidité relative, les fibres libériennes de lin contiennent 19% d'eau, et celles de chanvre 25% (Kohler et al. 2006 ; Xie et al. 2011). Les amplitudes de l'hystérésis de sorption, qui traduit globalement l'aptitude de la matière à retenir l'eau entre les phénomènes d'adsorption et de désorption, sont très voisins pour ces agrofibrilles longues (1,4 à 1,7% pour le Mélilot blanc ; 1,38 à 1,72% pour le lin et moins de 1,5%

pour le chanvre). L'hystérésis témoigne du potentiel de réarrangement structurel et conformationnel, qui modifie l'accessibilité de sites de sorption d'eau (Xie et al. 2011, Ceylan et al. 2012).

Par contre, les résultats obtenus pour le bois de Mélilot blanc montrent qu'il piège moins d'eau que les anas de lin et les chènevottes pour des taux élevés d'humidité relative (Kymäläinen et Pasila 2008). En dessous de la saturation des fibres par la multicouche d'eau à leur surface, la tige entière de Mélilot, majoritairement constituée d'agrofibre de bois, se comporte vis-à-vis de l'eau comme le bois ( $A_w=0,6$ , 9,8% d'eau dans la matière à l'adsorption et 12,6% à la désorption).

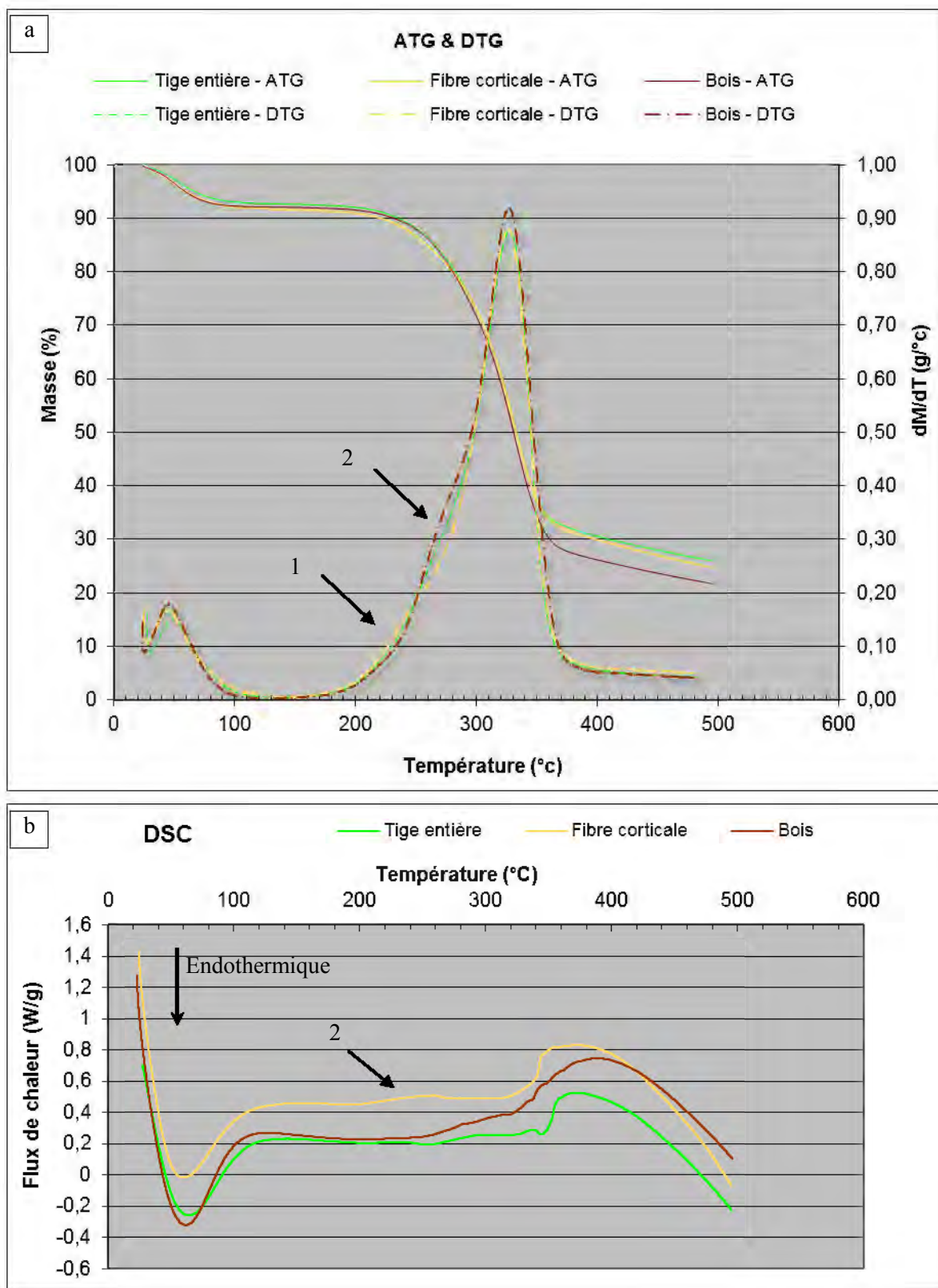
Globalement, le comportement de la tige de Mélilot vis-à-vis de l'eau est proche de celui de la Rouche (Figure II-15), avec une saturation des fibres par la multicouche d'eau (pour une humidité relative de l'atmosphère à 60%) correspondant à une teneur en eau de 9,7% à l'adsorption et 11,9% à la désorption ; et avec 21,1% d'eau contenu dans la matière pour une humidité relative de l'atmosphère à 90%. Ainsi, bien que de composition différente, avec près de 20% de fibres insolubles et de cellulose en plus dans la matière sèche de tige de Mélilot que dans celle de Rouche, la combinaison d'une teneur élevée en hémicelluloses et d'une faible teneur en lignines (respectivement 34,7 et 5,3% de la matière sèche, soit 41,4% et 7,8% des fibres insolubles dans la Rouche), ou à l'inverse d'une faible teneur en hémicelluloses et d'une forte en lignines (respectivement 17,7 et 11,8% de la matière sèche, soit 24,4 et 18,1% des fibres insolubles dans la tige de Mélilot blanc) se traduirait par un comportement identique vis-à-vis de l'eau. Cette hypothèse doit cependant être pondérée par l'impact éventuel de la présence d'autres constituants comme les protéines et les pectines ou les hydrosolubles susceptibles d'interférer avec l'eau, en particulier l'eau libre comme dans le cas du Foin des Marais. Mais elle apparaît cohérente avec le caractère hydrophile prononcé des hémicelluloses et plutôt hydrophobe des lignines. Rappelons aussi que les Cannes de Roseaux, de teneur en lignines élevée (19,6% de la matière sèche, soit 19,2% des fibres insolubles) et de teneur en hémicelluloses intermédiaire (24,1% de la matière sèche, soit 27,4% des fibres insolubles), présentent un taux d'adsorption d'eau relativement faible (16% d'eau à 90% d'humidité relative).

#### *II.3.2.4. Comportement vis-à-vis de la température*

Les thermogrammes ATG et DTG (Annexe IV-III.2) des tiges, agrofibrilles corticales et bois de tiges de Mélilot blanc récoltées (lot 2012 - ligne 22) (Figure II-32) ne révèlent pas de différence très significative, avec comme dans le cas de la Rouche, une élimination de l'eau et des composés volatiles entre 25 et 110°C, très peu de perte de masse jusqu'à 185°C, et la dégradation progressive des biopolymères constitutifs entre 185 et 400°C. Les phénomènes endothermiques observés en DSC pour la Rouche et le Foin des Marais autour de 200°C ne sont plus visibles, comme dans le cas de la Canne de Roseau, probablement du fait de la moindre proportion de composés non pariétaux présents dans les tiges. Les pics de dégradation de ces dernières, autour de 295°C, ne sont détectables que sous l'aspect d'un épaulement pour la tige entière et le bois, mais absent pour les agrofibrilles corticales, qui contiennent peu d'hémicelluloses. Tout au plus peut-on observer un léger maximum pour le flux de chaleur exothermique autour de 250°C dans le cas des agrofibrilles corticales, qui pourrait être attribué à la dégradation des pectines, présentes en plus forte proportion dans la lamelle moyenne entre les fibres libériennes ainsi que dans le parenchyme cortical et l'épiderme qui reste associé aux fibres libériennes lors du décortilage (Figures II-24a et II-25b-d) (Fisher et al. 2002). Cette dégradation pourrait aussi expliquer la très légère perte de masse supplémentaire par comparaison avec la tige et le bois observé dans cette gamme de température. Mais au-delà de ces températures, la dégradation thermique se poursuit de la même façon pour les trois matières, avec cependant une perte de masse un peu plus élevée pour le bois à partir de 350°C. Il semblerait que l'agrofibrille corticale contribue à une meilleure stabilité thermique de la tige à ces températures élevées.

Globalement, le même comportement thermique est observé pour l'agrofibrille de lin et de chanvre (Wielage et al. 1999, Manfredi et al 2006, Yao et al. 2008, Pillin et al. 2011).





**Figure II-32 : Analyse thermique de la tige de Mélilot blanc et des fractions fibreuses isolées de la tige**

a – Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrie différentielle (DTG)

b – Analyse enthalpique différentielle à balayage

1 – Dégradation des pectines ; 2 - Dégradation des hémicelluloses



Comme la Rouche et le Foin des Marais ou la Canne de Roseau, les tiges de Mélilot présentent une large plage de résistance à la température, jusqu'à 185°C sans dégradation significative des fibres. Leur stockage à des humidités relatives inférieures à 75% ne conduira pas à une adsorption d'eau excessive (inférieur à 15%). Le défibrage mécanique ou thermomécanique, à taux d'hydratation contrôlé, devrait permettre de produire les deux catégories d'agrofibrés « longues » et « courtes » que contient cette nouvelle plante cultivable sur les territoires de Cœur d'Estuaire.

## II.4. Conclusions

Localisé en bordure de la Loire, le territoire de la Communauté de Communes Cœur d'Estuaire présente deux écosélections complémentaires : une première est composée de zones humides pourvues d'une flore importante et originale protégée et réglementée et une seconde est constituée de terres de bocages acides hydromorphiques, à tendance asphyxique si elles sont mal drainés mais néanmoins propices à l'agriculture.

Sur les territoires humides, trois ressources endémiques ont été identifiées comme pourvoyeuses potentielles d'agrofibrés pour les matériaux : le Foin des Marais, la Rouche et les Roseaux. Le Foin des Marais et la Rouche sont des mélanges de plusieurs espèces végétales, majoritairement à tiges et feuilles érigées de taille comprise entre 10 et 30 cm récoltées annuellement par fauchage et fanage dans le cadre de l'entretien des prairies humides et des marais. Toutes les espèces majoritaires peuvent être considérées a priori comme des plantes pourvoyeuses d'agrofibrés, même si la répartition des espèces végétales varie en fonction du lieu et de la date de récolte. Le Roseau commun (*Phragmites australis*), aussi présent en massifs sur les prés de bords de Loire, ou au bord des étiers et le long des canaux, a été sélectionné comme ressource d'intérêt, en particulier pour les tiges creuses qu'il fournit.

Parallèlement à cela, une nouvelle plante a été introduite dans le territoire agricole : les Mélétils, dicotylédones à croissance secondaire de la famille des Fabacées. Les Mélétils n'étant pas cultivés en France pour leurs tiges, la première étape a été de cultiver cette plante sur des parcelles expérimentales des territoires de Cœur d'Estuaire afin de démontrer leur adaptation aux conditions pédoclimatiques particulières du territoire de la CCCE. Les tiges récoltées après maturité des graines de Mélétil jaune (*Melilotus officinalis*) et de Mélétil blanc (*Melilotus alba*) produisent de nouvelles catégories d'agrofibrés pour les matériaux, différentes de celles pouvant être fournies par le Foin des Marais, la Rouche et le Roseau. Cette nouvelle culture fournira deux produits : les tiges pourvoyeuses d'agrofibrés corticales « longues » et de bois « court » pour les matériaux ; et des graines riches en protéines et à fort potentiel en extractibles aqueux, dans lesquels on retrouve des molécules d'intérêt fonctionnel : des galactomannanes (§ V).

Trois types de matières premières distinctes et originales ont été sélectionnés et caractérisés comme sources d'agrofibrés. Elles présentent des critères morphologiques, chimiques et physico-chimiques distincts (Tableau II-9).

	Foin des Marais et	Rouche	Roseaux	Mélétils	
<b>Modèle botanique</b>	Mélange d'herbacées (Tiges comportant des feuilles et de gaines foliaires)	Mélange d'herbacées (Feuilles et de gaines foliaires présentant des tiges)	Chaume avec ou sans feuille et gaine foliaire	Dicotylédones à croissance secondaire	
<b>Physionomie des tissus</b>	Parenchyme, sclérenchyme et faisceaux cribro-vasculaires			Faisceaux de fibres libériennes	Bois xylémien secondaire
<b>Composition chimique</b>					
<i>Fraction de fibre insoluble dans la masse sèche</i>	2/3	2/3	4/5	3/4	9/10
<i>Ratio cellulose/lignines/hémicelluloses</i>	50/10/40	50/10/40	50/20/30	75/10/15	65/15/20
<i>Particularité</i>	Fort taux d'extractibles à l'eau	Fort taux d'extractibles à l'eau		Pectines	

**Tableau II-9 : Résumé des caractéristiques des biomasses sélectionnées**

Le Foin des Marais et la Rouche, bien que de composition botanique différente, sont deux sources de fibres insolubles principalement hémicellulo-cellulosiques peu lignifiées et associant les proportions semblables de celluloses et d'hémicelluloses. Malgré la présence de composés

hydrosolubles, en plus forte proportion dans le Foin des Marais que dans la Rouche, leur teneur en eau pourra être maintenue à un niveau suffisamment faible pour assurer leur stabilité.

Les Cannes de Roseaux constituent une ressource de fibres insolubles beaucoup plus lignifiées, et contenant peu de composés hydrosolubles. Leur teneur en eau reste inférieure à 15%, même exposés à une atmosphère à plus de 90% d'humidité relative, et leur stabilité thermique apparaît comme relativement élevée, rendant les macrofibres de la Canne très intéressantes pour la mise en œuvre directe comme matériau par assemblage.

Les tiges de Mélilots jaune et blanc récoltées à l'étape de maturité des graines sont composées de deux classes de mésofibres:

- des agrofibrilles longues, extractibles du cortex de la tige, souples et peu lignifiées, essentiellement cellulosiques, présentant des similitudes de compositions morphologiques avec celles contenues dans les plantes textiles traditionnelles, en particulier avec le lin ;
- des agrofibrilles macroporeuses courtes, extractibles du bois, beaucoup plus lignifiées et rigides, et comportant très peu d'extractibles.

Néanmoins, ces trois types de biomasses fibreuses nécessitent encore d'être désassemblées pour produire des agrofibrilles. Pour toutes ces biomasses, le taux d'hydratation dans une gamme de 5 à 20% pourra être facilement contrôlé pour leur défibrage mécanique. Leur stabilité thermique jusqu'à des températures supérieures à 170°C autorisera aussi un défibrage thermomécanique sans dégradation significative. Bien que ne permettant pas de juger de la qualité des agrofibrilles qui pourront en être extraites, la différence de composition globale de ces sources d'agrofibrilles pourra se traduire par des différences de comportement lors du défibrage, pouvant en plus être modulées en jouant sur le taux d'hydratation des matières.

### III. Obtention d'agrofibrés à partir de biomasses non conventionnelles



Souvent défini comme prétraitement des matières végétales fibreuses dans la Raffinerie des Agroressources, le défibrage est ici considéré comme l'opération de fractionnement qui vise à désassembler, voire déstructurer l'assemblage des unités structurelles des organes (tiges, feuilles, etc...) et des tissus cellulaires qui les composent, en unités fonctionnelles : les agrofibrés. Les techniques de défibrage combinent différentes actions mécaniques (compression, cisaillement,...), couplées ou non à des actions thermiques et chimiques (§ I.3). Les quatre matières sélectionnées, le Foin des Marais, la Rouche, les Roseaux et les tiges de Mélilots, présentent des profils anatomiques et des compositions chimiques différentes, ce qui laisse à penser que leur réponse à une même contrainte ou combinaison de contraintes sera différente.

Dans ce chapitre, nous étudierons les effets du défibrage sur ces quatre matières à travers la mise en œuvre de trois procédés disponibles industriellement, et qui mettent en jeu des technologies de complexité croissante :

- la fragmentation par broyage, qui, par combinaison d'actions de percussion et de projection, vise en général à la simple réduction de taille (§ I.4.2.1) ;
- le défibrage mécanique orienté en ouvreuse-effilocheuse-cardeuse, combinant des actions de compression et de cisaillement avec une sélection par taille et densité, qui vise en général à la séparation d'agrofibrés longues de type faisceaux de fibres libériennes contenues dans les tiges des plantes à fibres traditionnelles (lin, chanvre,...) (§ I.4.2.2) ;
- Le défibrage thermomécanique et thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis, qui permet de combiner les actions de cisaillement et de compression-détente avec les actions thermique et chimique, qui vise en général à un raffinage des agrofibrés, en particulier pour la fabrication des pâtes papetières (§ I.4.5).

Pour chacune des matières premières, les réponses étudiées pour comparer ces trois procédés et caractériser les agrofibrés obtenues sont :

- les rendements de transformation et/ou de séparation en fragments de différentes tailles ;
- la morphologie et les facteurs de forme des fragments fibreux ;
- les modifications éventuelles de composition chimique ;
- la masse volumique apparente, la capacité de rétention d'eau et la conductivité thermique des mats d'agrofibrés formés par empilements aléatoires des agrofibrés ;
- l'aptitude des agrofibrés à former des matériaux par auto-assemblage sous contrainte de thermopressage (densité et résistance mécanique en flexion).

### III.1. Fragmentation des biomasses fibreuses par broyage

Mode de fragmentation primaire, le broyage est souvent une étape préliminaire au stockage des matières et à leur transformation. Le broyeur mis en œuvre pour cette étude est un broyeur à marteaux du type Electra VS 1 (Figure III-1a) (Annexe IV-V.1), classiquement utilisé pour la fragmentation de nombreuses matières lignocellulosiques sèches, comme les pailles de céréales, pour leur utilisation comme litières. La matière végétale est introduite directement à partir d'une botte, de façon manuelle et régulière, avec un débit estimé entre 100 et 200kg/h selon les matières, ne conduisant pas à un remplissage complet de la chambre de broyage (Figure III-1b). Sous l'effet de la rotation des marteaux (vitesse de rotation de l'axe 3000tpm), la matière est soumise à des chocs par percussion et projection sur les parois de la chambre de broyage et les fragments formés sont expulsés à travers une grille perforée appelée grille de calibrage (Figure III-1c). La taille des orifices de la grille (2 à 12mm) permet de contrôler la taille maximum, et plus elle est réduite, plus le temps de séjour dans le broyeur augmente. Les fragments sont entraînés dans le courant d'air généré par la rotation des marteaux dans un cyclone permettant la séparation des fragments fins et légers, appelés poussières, dans une poche filtrante, et la récupération des fragments plus lourds, appelés broyats, dans un sac.



**Figure III-1 : Broyeur à marteaux Electra VS1 utilisé durant les travaux**

a – Broyeur et cyclone de dépeussierage ; b – Chambre de broyage ; c – Grilles de calibrage utilisables

#### III.1.1. Rendement de fractionnement

Pour toutes les matières traitées dans ce dispositif de broyage, la quasi-totalité de la biomasse entrante est récupérée sous forme de broyat. La génération de poussière est très faible pour la Rouche, le Foin des Marais et les Cannes de Roseau (moins de 1% de la masse entrante). Pour les Jeunes Roseaux, la fraction poussiéreuse isolée par le cyclone (environ 2% de la masse entrante) semble essentiellement composée de débris de feuilles. Pour les Mélilots, la fraction poussiéreuse est plus importante (4 à 5%) mais les observations des fragments ne révèlent pas de classification réelle des tissus végétaux dans la poussière (des fibres libériennes, du bois et de la moelle). Tout au plus, il semble y avoir un enrichissement relatif en tissus parenchymateux médullaire et en mésophylle.

#### III.1.2. Morphologie des agrofibrés défibrés par broyage

Après broyage avec une grille de calibrage de 6mm, le Foin des Marais, la Rouche et les Roseaux présentent sensiblement le même aspect physique : les fragments issus du broyage sont composés d'agrofibrés courts et de granulats de moins de 5cm de longueur (Figure III-2a-b-c). Les agrofibrés issues de Rouche et de Foin des Marais sont relativement foisonnantes et souples, tandis que les agrofibrés de Roseaux sont rigides.

Concernant les Mélilots, il n'y a pas de différences notables entre les deux variétés, mise à part leurs teintes : les broyats de Mélilot jaune sont plus clairs que ceux de Mélilot blanc. Deux classes d'agrofibrés sont présentes : des fibres libériennes grisâtres très foisonnantes, et des fragments de bois compacts plus clairs (Figure III-2d). Les fibres libériennes, relativement longues et foisonnantes ont une nette tendance à s'agglomérer en pelote, emprisonnant au passage des fragments de bois.



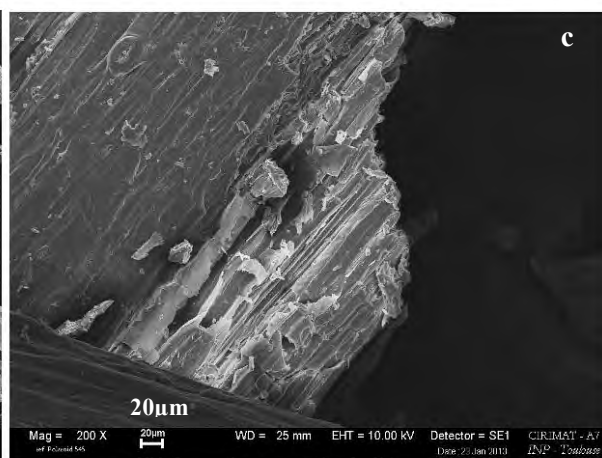
Lorsque l'on observe les agrofibrilles broyées à partir des trois biomasses endémiques à plus fort grossissement, il apparaît que ce sont des macrofibrilles multicellulaires ayant des structures tissulaires reconnaissables, et dont les bords révèlent une rupture plus ou moins nette dans l'axe des agrofibrilles qui les composent, ainsi qu'une rupture perpendiculaire à cet axe (Figure III-3a). Les fragments sont donc broyés dans le sens transversal (perpendiculaire à l'axe d'allongement de l'organe et à l'axe de symétrie de l'organe) ou longitudinal radial (dans l'axe d'allongement de l'organe, et passant par le centre de symétrie de l'organe) (Figure III-3b-c). Les fragments ne montrent pas de coupes longitudinales tangentielles (séparation des organes « dans la masse » des tissus). Il s'agit donc d'une fragmentation par propagation de fissure par transfert élastique/élastique majoritaire (Figure I.64a-b-d)



**Figure III-2 : Biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6mm**

*Echelle : un carré plein = 1cm<sup>2</sup>*

a – Foin des Marais ; b – Rouche ; c – Canne de Roseau ; d – Mélilot blanc



**Figure III-3 : Observation au MEB d'agrofibres broyées de Foin des Marais**

- a - Fragments de feuilles et de tiges de morphologie reconnaissable (fragments de tige et parenchymes de feuilles)
- b - Traces de fragmentation longitudinale radiale sur une feuille
- c - Traces de fragmentation transversale sur une feuille

En conclusion, lors du broyage par broyeur à marteaux, le cisaillement se fait de façon non sélective selon les lignes de faiblesse entre les cellules, généralement en suivant une ligne parallèle à l'axe principal de l'organisation de l'organe source. Pour la Rouche, le Foin des Marais et les Roseaux, il ne semble pas y avoir de séparation sélective selon un type de tissus. Dans le cas du Mélilot, la présence de deux fractions relativement identifiées, composées de différents tissus, montrent bien que la résistance au cisaillement varie d'un tissu à l'autre et peut être utilisée à des fins de séparation sélective. Le broyage permet donc la génération de macrofibres de parenchyme et faisceaux conducteurs dans le cas de la Rouche, du Foin des Marais et des Roseaux ; et de mésofibres plus ou moins bien isolées de fibres libériennes et de bois xylémien dans le cas des Mélilots.

### III.1.3. Caractérisations chimiques des fractions obtenues

Les compositions chimiques (Annexe IV-III) des poussières et des broyats sont relativement proches (Tableau III-1). Notons toutefois que les poussières de Mèlilots sont sensiblement plus riches en protéines et moins riches en fibres insolubles, ce qui semble aller dans le sens d'une augmentation relative en tissus « tendres » comme ceux du parenchyme médullaire et du mésophylle des feuilles.

Répartition			Taux de matière minérale	Fibres insolubles (résidu NDF)	Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Taux de protéines
<b>Jeunes Roseaux</b>	Broyat 6mm	98%	10,3 ± 0,6	77,5 ± 0,1	43,2 ± 4,3	11,2 ± 4,5	23,1 ± 0,2	5,8 ± 0,1
	Poussière	2%	11,0 ± 0,2	75,8 ± 0,5	42,3 ± 4,0	10,5 ± 4,2	23,0 ± 0,7	5,9 ± 0,1
<b>Mèlilot Blanc</b>	Broyat 6mm	95%	3,3 ± 0,2	79,7 ± 0,3	50,3 ± 2,7	11,9 ± 3,4	17,4 ± 1,0	5,3 ± 0,3
	Poussière	5%	3,6 ± 0	71,4 ± 0,6	49,1 ± 1,3	10,1 ± 3,1	12,2 ± 2,4	6,4 ± 0,1
<b>Mèlilot Jaune</b>	Broyat 6mm	96%	2,9 ± 0,2	83,4 ± 0,6	53,1 ± 1,8	13,0 ± 3,5	17,3 ± 2,3	5,0 ± 0,2
	Poussière	4%	5,0 ± 0,6	69,4 ± 0,1	44,7 ± 0,6	10,2 ± 0,9	14,5 ± 0,3	7,9 ± 0,3

**Tableau III-1 : Analyses des principaux constituants chimiques des fractions poussières et broyats obtenues par broyage**

*Exprimés en pourcentage de matière sèche*

Les analyses de la composition chimique pariétale des fractions d'agrofibrés obtenues par broyage et isolées par tamisage (Tableau III-2) montrent que le taux de fibres insolubles dans la fraction tend à diminuer avec la diminution de la taille du fragment, ce qui indique que les fractions les plus fines correspondent à des tissus à paroi ligno-cellulosique moins épaisse, comme les parenchymes.

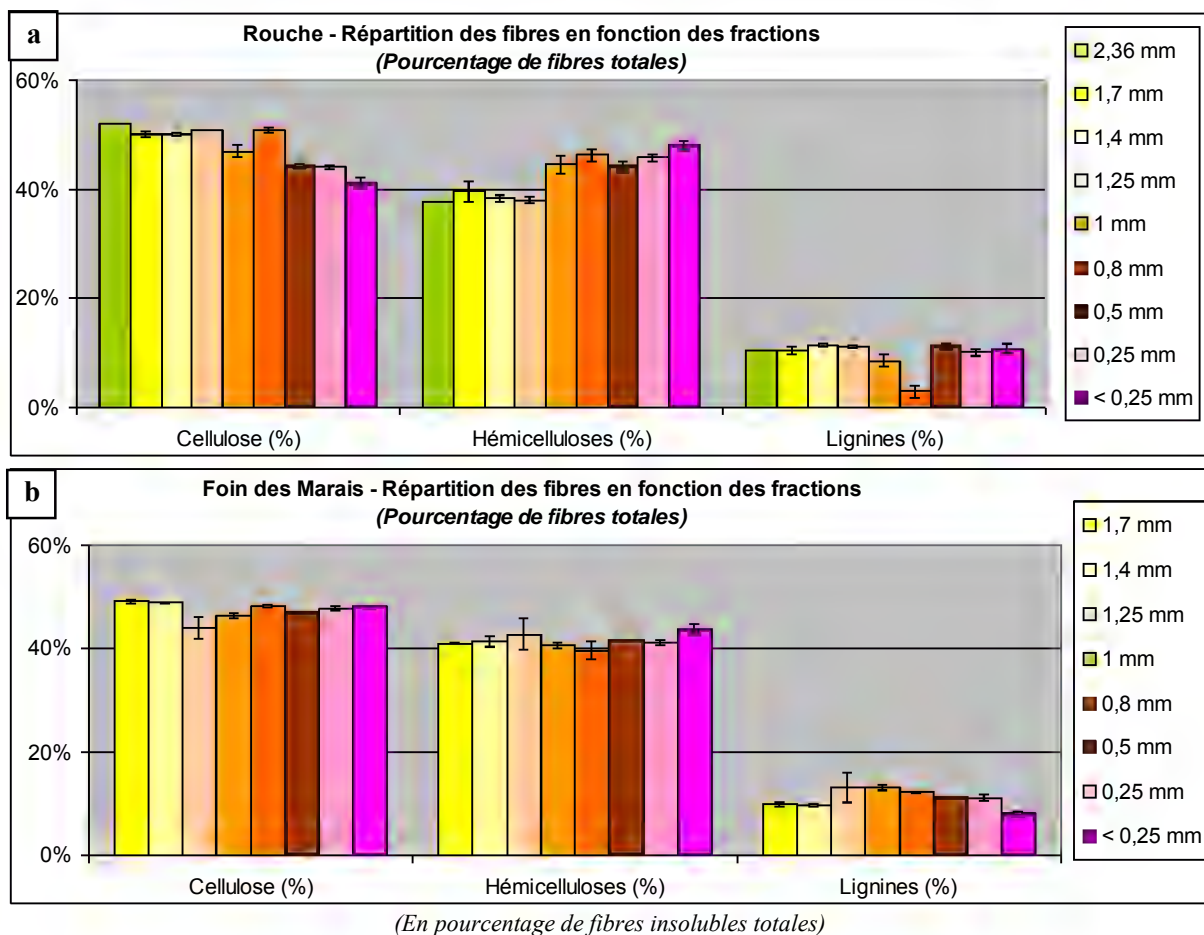
Cette tendance s'accompagne d'une variation de la répartition cellulose/hémicelluloses/lignines dans les fibres insolubles (Figure III-3). Peu sensible dans le cas du Foin des Marais avec une légère augmentation du taux de lignines dans les fractions de taille intermédiaire, elle est nette dans la Rouche, où la diminution de taille s'accompagne de celle de la proportion de cellulose au profit des hémicelluloses, ce qui confirme que les agrofibrés n'ont pas la même origine tissulaire. De même, le taux de matière minérale augmente avec la réduction de la taille des fragments. Or, généralement, la matière minérale est concentrée en périphérie des organes, sur l'épiderme, en particulier sous forme de phytolithes chez les graminées (Mulholland et Rapp 1992) qui composent majoritairement le Foin des Marais et la Rouche. Les phytolithes étant des éléments de petite taille déposés en surface de l'épiderme, le broyage permet soit leur séparation d'avec l'épiderme, soit la fragmentation très fine de l'épiderme minéralisé, enrichissant par là même les fractions de petite taille.

	Maille du tamis (mm)	Taux de matière minérale	Fibres insolubles (résidu NDF)	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
<b>Rouche</b> <i>Broyage avec une grille de calibration de 6 mm</i>	2,36 mm	7	80	42	30	8
	1,7 mm	7	81 ± 2	40 ± 0	32 ± 2	8 ± 1
	1,4 mm	7	78 ± 1	39 ± 0	30 ± 1	9 ± 0
	1,25 mm	7	77 ± 1	39 ± 0	29 ± 1	9 ± 0
	1 mm	9	80 ± 2	38 ± 1	36 ± 2	7 ± 1
	0,8 mm	9	80 ± 0	41 ± 0	37 ± 1	2 ± 1
	0,5 mm	10	78 ± 1	35 ± 0	35 ± 1	9 ± 0
	0,25 mm	11	76 ± 0	33 ± 0	35 ± 1	8 ± 1
	< 0,25 mm	15	69 ± 1	29 ± 1	33 ± 1	7 ± 1
<b>Foin des Marais</b> <i>Broyage avec une grille de calibration de 6 mm</i>	1,7 mm	7	69 ± 0	34 ± 0	28 ± 0	7 ± 0
	1,4 mm	7	69 ± 1	34 ± 0	29 ± 1	7 ± 0
	1,25 mm	6	67 ± 2	30 ± 2	29 ± 3	9 ± 3
	1 mm	6	68 ± 1	32 ± 1	28 ± 1	9 ± 1
	0,8 mm	7	70 ± 2	34 ± 0	28 ± 2	9 ± 0
	0,5 mm	7	67 ± 1	32	28	8 ±
	0,25 mm	7	65 ± 0	31 ± 0	27 ± 1	7 ± 1
	< 0,25 mm	11	62 ± 1	30 ± 0	27 ± 1	5 ± 0

*Exprimés en pourcentage de matière sèche*

**Tableau III-2 : Analyses des principaux constituants chimiques des différentes fractions obtenues par broyage et isolées par tamisage**





**Figure III-4 : Analyses de la composition chimique pariétale des fractions de fibres insolubles obtenues par broyage, puis isolées par tamisage**  
a – Rouche ; b – Foin des Marais

Ces analyses confirment que la fragmentation de la matière végétale est en partie influencée par sa composition tissulaire et sa composition chimique : les tissus mécaniquement plus résistants, c'est-à-dire comportant un taux de cellulose plus élevé, comme les fibres de sclérenchymes, auront tendance à mieux résister à la fragmentation que celles plus fortement hémicellulosiques (parenchymes).

### III.1.4. Granulométrie et facteurs de forme des agrofibrés obtenues par broyage

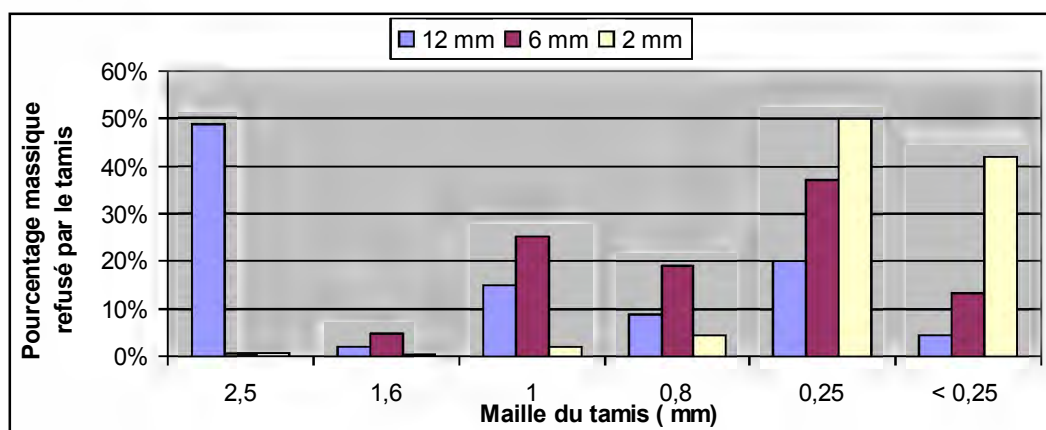
L'observation de la répartition granulométrique nous indique le degré de réduction et de dispersion de tailles des fragments. Cependant, dans le cas des fibres, la dimension n'est pas uniforme. Un premier tamis de maille 6,5mm a généralement été utilisé pour isoler les fragments de taille décimétrique des autres fragments. Pour les autres tamis, la sélection se fait en fonction de leur plus petite dimension, qui est leur diamètre dans le cas d'une fibre. Il est donc possible d'obtenir des fractions présentant un diamètre passant à travers un tamis de faible taille, mais présentant une longueur beaucoup plus importante, dès lors que les fibres seront capables de se présenter pour passer selon la plus petite dimension. L'étude du facteur de forme, lui, permet de juger de l'efficacité du défibrage, au sens génération d'agrofibrés ayant un ratio longueur L sur diamètre D élevé. Ces deux informations sont susceptibles de destiner les agrofibrés à certains types de composites plutôt qu'à d'autres.

#### III.1.4.1. Granulométrie

La granulométrie des broyats a été obtenue par pesée des fractions refusées par des tamis de mailles décroissantes (Annexe IV-IV-5). Pour une bonne classification, les pelotes d'agrofibrés de Mèlilots broyées ont été séparées manuellement : les fibres libériennes ont une tendance naturelle à l'agglomération et à la formation de mat, entraînant parfois une séparation non-totale des fibres et du

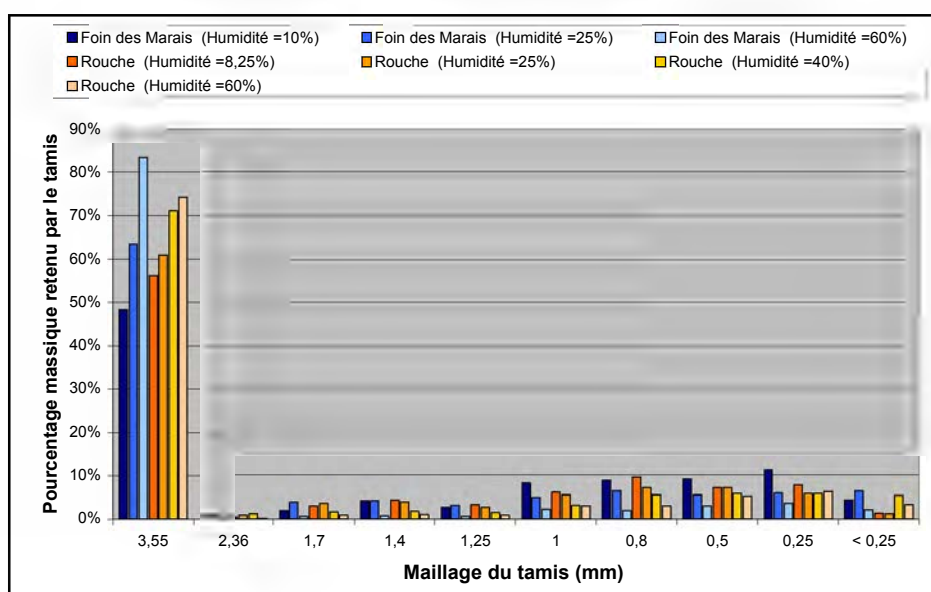
bois en recréant des pelotes à la surface du tamis, ce qui peut entraîner un biais dans la masse réelle des fractions refusées par chaque tamis.

Comme on pouvait s’y attendre, le choix de la grille de calibrage du broyeur influence grandement la granulométrie de sortie des matières végétales (Figure III-5), mais aussi la morphologie des agrofibrés obtenues : on peut retrouver des fragments de biomasse entrante coupés transversalement mais non défibrés longitudinalement, traces d’un passage quasi-instantané dans le broyeur. Pour ne pas être uniquement une réduction de taille, une bonne déstructuration implique un temps de séjour suffisant dans le broyeur.



**Figure III-5 : Granulométrie du Foin des Marais après un broyage avec différentes grilles de calibrage**

Dans le Foin des Marais et dans la Rouche broyés à l’aide d’une grille de calibrage de 12mm à leur humidité de stockage en balle (respectivement 10,0 et 8,7% d’eau), les fragments sont majoritairement récupérés à une taille supérieure à 3,5mm. L’augmentation de l’humidité des matières au delà de 20%, faisant apparaître de l’eau libre à leur surface (§ II.2.3.1) provoque l’augmentation de cette proportion de fragments de grandes tailles (Figure II-6) dans laquelle une partie des fragments végétaux sont identifiables. De nombreux fragments apparaissent coupés transversalement, au détriment d’un défibrage longitudinal. L’eau joue un rôle de plastifiant dans les tissus végétaux : elle favorise l’aptitude à la déformation des feuilles et des tiges, augmentant ainsi leur résistance au broyage, ce qui a pour effet d’augmenter la population de fragments de plus grandes dimensions qui sont refusés au tamis de maille 3,5mm. Parallèlement, les proportions de fragments de petites tailles diminuent dans quasiment toutes les coupes granulométriques.



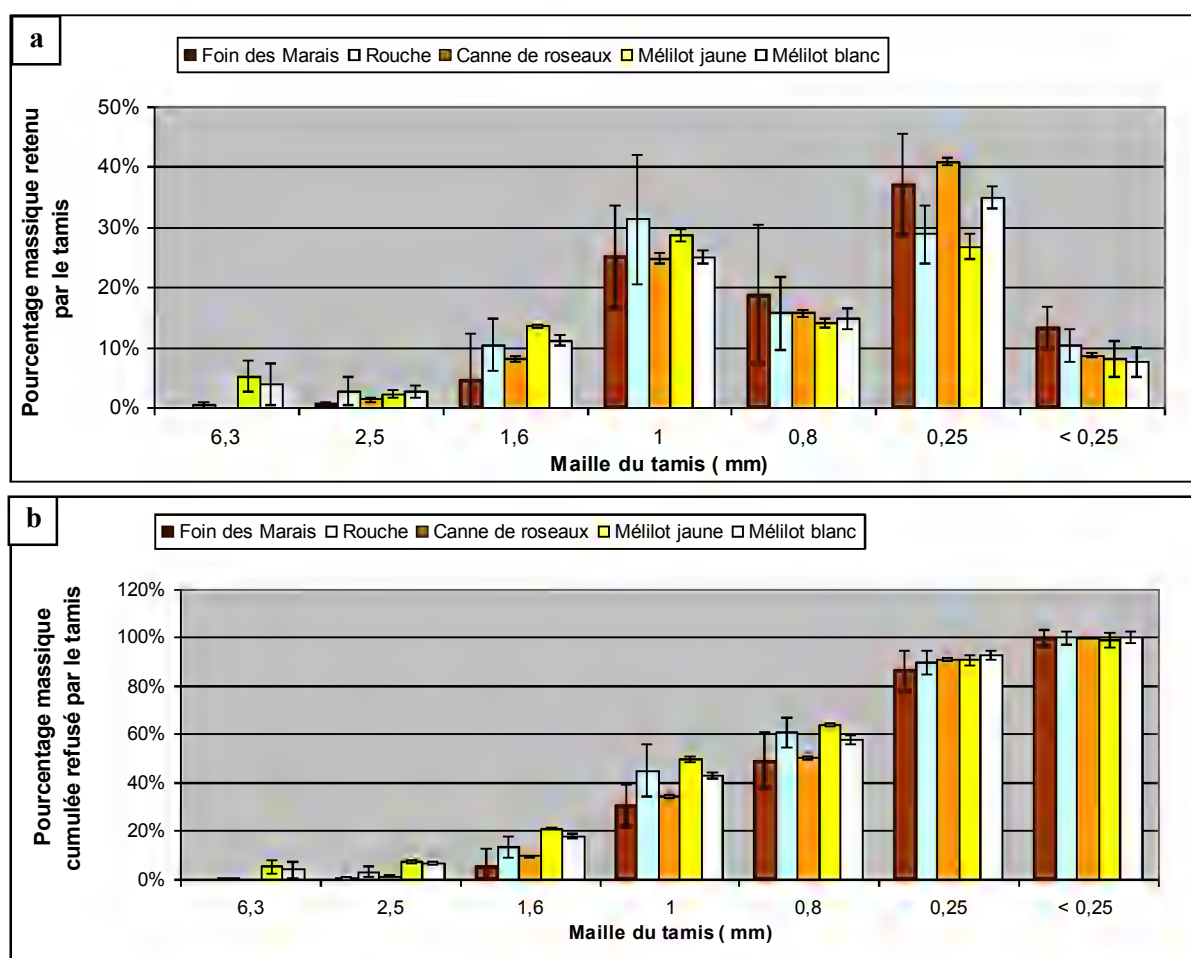
**Figure III-6 : Répartition granulométrique des fractions d’agrofibrés après broyage (grille de calibrage de 12mm) à différents taux d’humidité**



Le broyage avec une grille de 12mm sera donc considéré plutôt comme un prétraitement de la matière destinée à réduire la taille des brins de Foin des Marais ou de Rouche à des tailles centimétriques majoritaires, pour permettre un meilleur contrôle de leur transport et de leur dosage vers d'autres opérations de transformation.

A l'inverse, pour une humidité de stockage à l'équilibre (10% d'eau) et avec une grille de 2mm, pour laquelle le temps de séjour dans le broyeur est plus grand, 82% de la matière se retrouve à des dimensions inférieures à 1mm, et 42% sous forme de fragment inférieurs à 250µm. Le fonctionnement du broyeur à marteaux se rapproche dans ce cas de celui d'un microniseur, la proportion de fragments de très petite dimension pouvant être augmentée par une déshydratation des matières, en particulier des feuilles dont le mésophylle est connu pour être fragile et générer à sec des particules fines.

La grille de 6mm apparaît comme un bon compromis pour permettre une observation directe de l'obtention d'agrofibrilles de faible diamètre (81% des fragments compris entre 1,5 et 0,25mm), mais de longueur centimétrique (Figure III-2a). A leur humidité d'équilibre de stockage, les différentes matières étudiées se comportent au broyage avec la grille de 6mm de façon équivalente (Figure III-7)



**Figure III-7 : Granulométrie des différentes biomasses sélectionnées après un broyage avec une grille de calibrage de 6 mm**

a- Pourcentage massique retenu par le tamis ; b - Pourcentage massique refusé par le tamis

Deux classes d'agrofibrilles sont générées : des fragments refusés par un tamis de maille d'1 mm, représentant entre 30 et 50% de la masse des broyats selon les matières premières, et des fragments de diamètre passant un tamis de 1mm et étant refusés par un tamis de 0,25mm. Il s'agit principalement d'agrofibrilles, avec des facteurs de formes supérieurs à 5, mais de finesse plus ou moins grossière, correspondant à la présence de tissus ayant un comportement différent face à une même sollicitation mécanique. Ceci est flagrant dans le cas des Mélilots : la fraction d'agrofibrilles refusées par un tamis de maille d'1mm est composée quasiment exclusivement de bois, et la fraction refusée par un tamis de 0,25mm est relativement riche en fibres libériennes longues et très fines. Le léger écart entre les broyats de Mélilot blanc et jaune est en adéquation avec la proportion d'agrofibrilles corticales

libériennes séparées manuellement : la quantité de fragments passant au travers du tamis de 1mm est plus importante dans le cas du Mélilot blanc, qui comporte 13±2 % massique d'agrofibrés corticales, que dans le cas du Mélilot Jaune, qui comporte 11±3 % massique d'agrofibrés corticales (§ II-3.2.1). Dans le cas de la Rouche et du Foin des Marais, il semblerait que les fragments de plus faible diamètre soient entre autres des morceaux de nervure des feuilles.

Malgré la présence du cyclone en sortie de broyeur dans lequel les poussières sont séparées, la fraction de fragments très fins non refusés par un tamis de 0,25mm est encore importante dans toutes ces matières (autour de 10% massique). Le Foin des Marais et la Rouche semblent générer plus de fragments très courts que les autres matières. Remarquons cependant que les deux biomasses sont des mélanges hétérogènes de plantes et que la dispersion des résultats reste importante malgré les répétitions des mesures.

En conclusion, la répartition granulométrique des biomasses herbacées étudiées soumises à une même contrainte de broyage présente un profil comparable relativement peu dispersé, mettant en évidence deux classes d'agrofibrés centimétriques, l'une présentant des diamètres entre 1 et 2mm, et l'autre entre 0,25 et 1mm.

### III.1.4.2. Facteurs de forme

L'analyse granulométrique ne suffit pas pour définir la notion de fibres. Elle fournit une gamme de réduction et de dispersion de la taille des fragments obtenus, et particulièrement de leur diamètre dans le cas de fibres. Il faut aussi étudier les formes des fragments générés lors du broyage afin de déterminer si les matières sont aptes à former des agrofibrés par broyage ou à se segmenter sous forme de particules présentant un ratio longueur L sur diamètre D (ratio L/D, aussi appelé facteur de forme) faible, généralement inférieur à 5. Pour les déterminer, les agrofibrés des échantillons de broyats des différentes matières ont été isolés les uns des autres manuellement puis numérisés à l'aide d'un scanner. Les images ont ensuite été traitées par un logiciel de reconnaissance de forme (Lucia G, version 4.6) pour déterminer les dimensions des fragments isolés (Annexe IV-IV.6). Les résultats obtenus pour les biomasses étudiées sont regroupés dans le Tableau III-3.

Ratio L/D	Rouche	Foin des Marais (lot 2010)	Foin des Marais (lot 2012)	Canne de Roseau	Mélilot blanc	Mélilot jaune
5	27,2% ± 6,0	4,6% ± 0,3	7,3% ± 2,7	22,6% ± 6,1	17,7% ± 14,3	13,1% ± 5,2
10	33,6% ± 0,8	17,7% ± 2,0	26,0% ± 1,8	35,1% ± 5,0	25,7% ± 5,4	22,7% ± 6,1
15	14,8% ± 2,4	27,2% ± 4,5	22,4% ± 3,6	18,9% ± 1,4	19,3% ± 6,8	25,4% ± 5,0
20	8,9% ± 0,8	12,2% ± 4,2	14,4% ± 0,8	8,6% ± 1,1	9,1% ± 2,6	11,1% ± 0,3
25	5,2% ± 2,5	9,6% ± 1,0	9,2% ± 2,2	5,3% ± 1,8	6,1% ± 2,0	5,9% ± 0,6
30	2,6% ± 1,5	7,7% ± 1,5	6,2% ± 0,8	2,9% ± 0,9	5,2% ± 0,6	4,7% ± 0,0
35	2,2% ± 0,6	6,8% ± 0,1	3,8% ± 0,4	2,0% ± 1,1	3,2% ± 1,8	3,3% ± 1,9
40	1,2% ± 0,4	3,7% ± 1,1	2,4% ± 0,2	0,7% ± 0,5	2,4% ± 1,2	2,7% ± 1,1
45	0,8% ± 0,2	1,8% ± 1,1	3,3% ± 1,8	1,0% ± 0,9	1,8% ± 0,7	2,1% ± 0,8
50	1,3% ± 0,3	2,4% ± 0,8	1,0% ± 0,1	0,8% ± 0,8	1,6% ± 1,0	1,8% ± 0,8
>50	2,2% ± 1,3	6,2% ± 3,3	4,0% ± 1,5	2,1% ± 1,8	7,9% ± 2,4	7,2% ± 0,8

**Tableau III-3 : Fréquence des facteurs de formes observables dans les différentes biomasses broyées à l'aide d'une grille de calibrage de 6 mm**

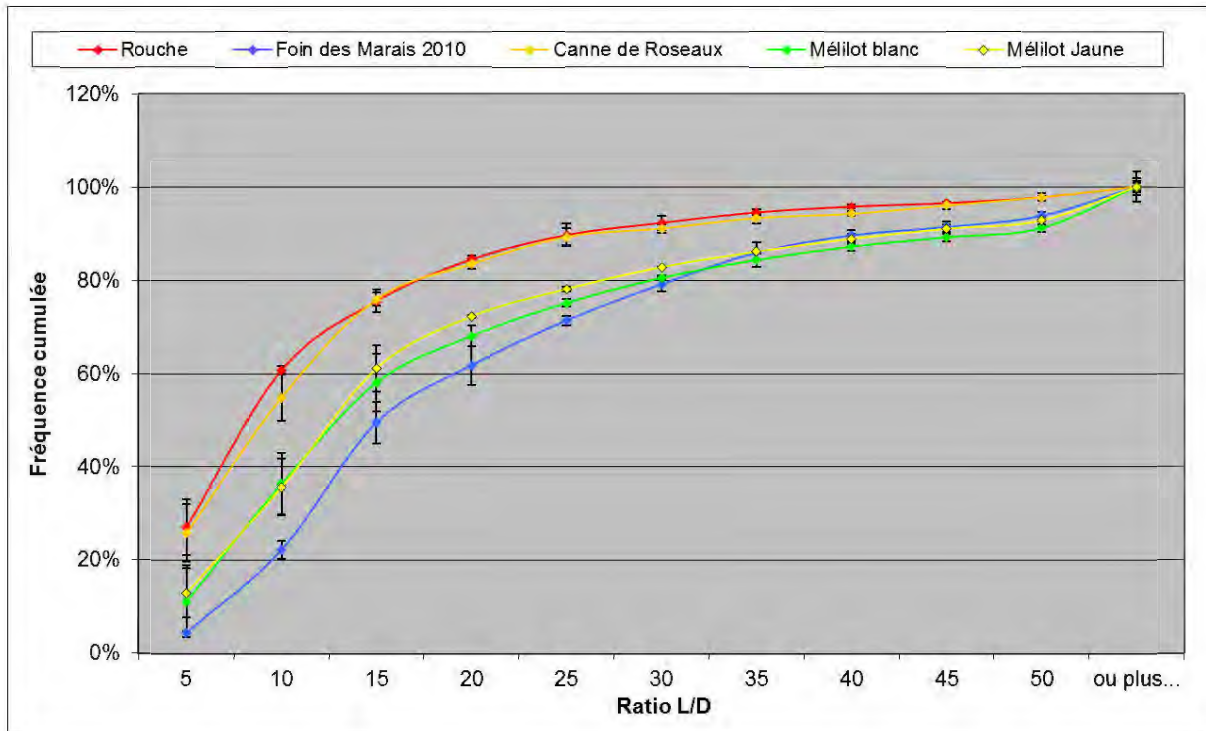
Les facteurs de forme des fragments obtenus dans les broyats des différentes biomasses étudiées permettent de les classer en trois catégories :

- les particules de ratio L/D inférieur ou égal à 5 ;
- les agrofibrés grossiers de ratio L/D compris entre 5 et 30 ;
- les agrofibrés fins de ratio L/D supérieur à 30.

L'analyse de la répartition des facteurs de forme observés dans les différentes biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6 mm (Figure III-8) montre que :

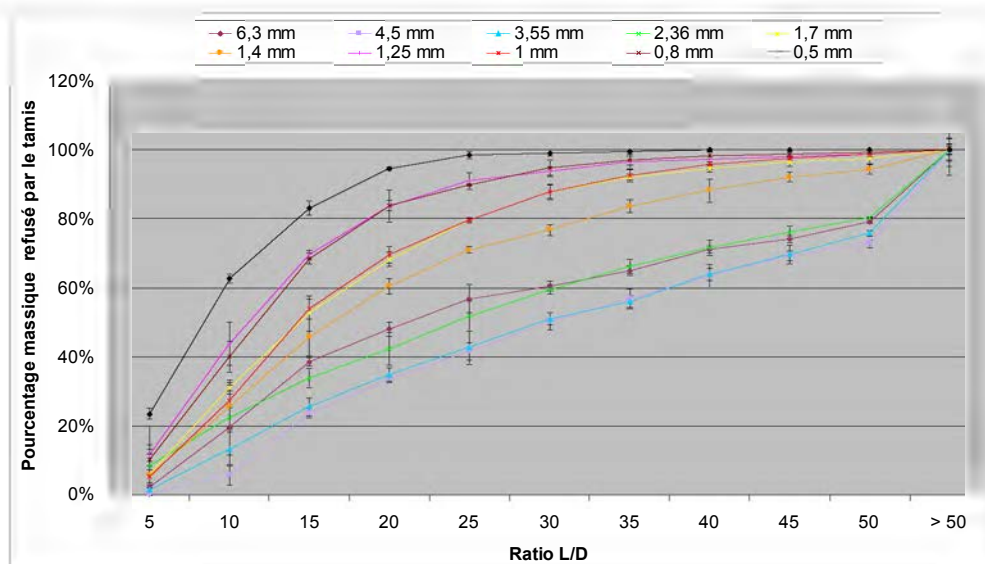
- la Rouche et la Canne de Roseau se fragmentent en formant des particules (plus de 20%) et des agrofibrés grossiers (65 à 70%).

- Les Mèlilots conduisent à une fraction particulière de moins de 20%, ainsi que d'agrofibrilles fines (7 à 8% des agrofibrilles générées présentant un facteur de forme supérieur à 50) correspondantes aux agrofibrilles libériennes du cortex. Plus de la moitié des fragments sont cependant des agrofibrilles grossières présentant des facteurs de forme compris entre 10 et 30. La quasi-totalité de ces fragments sont générés par le bois.
- Le Foin des Marais broyé contient moins de 5% de particules, et près de 40% des agrofibrilles produites présentent un facteur de forme supérieur à 25.



**Figure III-8 : Répartition des facteurs de forme observables dans les différentes biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6 mm**

Dans le cas du Foin des Marais broyé avec une grille de calibrage de 6 mm, l'étude des différentes fractions isolées par tamisage fait apparaître que les facteurs de forme ne sont pas uniformes dans chaque coupe granulométrique (Figure III-9). Les fragments de diamètres élevés présentent une grande dispersion de facteurs de formes, tandis que les fragments de petits diamètres présentent une répartition des facteurs de forme plus homogène, mais de valeurs plus faibles. Il semble donc que, lors du broyage, la génération d'agrofibrilles de petits diamètres se fait au dépend de la longueur de ces agrofibrilles. Cela semble confirmer l'hypothèse de l'effet de renfort synergique des différents tissus qui composent les herbacées du type mélange feuilles, gaines foliaires et tiges (§ I.2.4.2): les agrofibrilles de petit diamètre contiennent proportionnellement moins de structures de soutien type faisceaux cribro-vasculaires, présentent une moins bonne résistance mécanique en flexion (perpendiculairement à l'axe principal de l'organe), et donc se fragmentent plus facilement dans le sens de leur longueur, générant des agrofibrilles de facteur de forme plus faible malgré leur petit diamètre.



**Figure III-9 : Répartition des facteurs de forme dans les différentes fractions refusées par les tamis provenant du Foin des Marais broyé avec une grille de calibrage de 6 mm**

A l'inverse, les Mélilots présentent des agrofibrilles de faibles diamètres mais de grandes longueurs, constituées d'agrofibrilles corticales, et des agrofibrilles de diamètres élevés composées de fragments de bois de faibles longueurs.

Le raccourcissement des longueurs des agrofibrilles de petits diamètres n'est donc pas un phénomène généralisé, mais dépendant des tissus et de leur résistance spécifique. Rappelons que les fibres libériennes corticales sont généralement plus résistantes que les faisceaux cribro-vasculaires (§ I.2.5).

Pour conclure, les biomasses étudiées génèrent, lors du broyage, principalement des agrofibrilles courtes centimétriques à millimétriques. Les différents comportements au broyage ne peuvent s'expliquer par la composition chimique seule (Tableau III-4). De façon générale, toutes les matières sélectionnées génèrent plus de fibres au sens technologique que de particules. La morphologie de ces agrofibrilles obtenues par broyage varie énormément en fonction des matières traitées. Il semble que la lignification des tissus soit défavorable à la longueur des agrofibrilles obtenues par broyage : les Cannes de Roseau et le bois de Mélilots génèrent des matières de faibles facteurs de forme, tandis que les fragments faiblement lignifiés (Foin des Marais, agrofibrilles corticales de Mélilots) génèrent des fibres plutôt allongées.

		Foin des Marais	Rouche	Cannes de Roseau	Mélilots
<b>Dimensions des fragments (relatif)</b>	Refus 1mm	-	+	-	+
	Refus 0,25mm	+	-	+	-
<b>Facteur de forme (relatif)</b>		+	-	-	-/+

(Grille de calibrage de 6mm)

**Tableau III-4 : Résumé de la morphologie des broyats des différentes biomasses sélectionnées**

### III.1.5. Masse volumique apparente et capacité de rétention d'eau

La masse volumique apparente des agrofibrilles est un bon marqueur de l'aptitude au foisonnement. Plus les agrofibrilles seront foisonnantes, plus elles seront aptes à occuper l'espace pour former un mat d'agrofibrilles de faible densité. Elle est déterminée par la mesure de masse d'un empilement d'agrofibrilles dans un volume connu (Annexe IV-IV.7).

La capacité de rétention d'eau traduit la proportion d'eau retenue dans les agrofibrilles à saturation. Elle est déterminée en mesurant la quantité d'eau résiduelle contenue dans les agrofibrilles après saturation dans l'eau et ressuyage (Annexe IV-IV.8). Le taux d'eau retenue par les agrofibrilles (g

d'eau par gramme de matière sèche) et le ratio liquide/solide à saturation traduisent cette capacité de rétention d'eau.

Ces deux caractéristiques des agrofibrés sont intéressantes dans la perspective de la formation de mats et de leur imprégnation, en particulier par une colle aqueuse, pour leur assemblage en agromatériaux, ou pour leur fractionnement par extraction aqueuse.

Les résultats obtenus pour les différents broyats issus du broyeur à marteaux avec une grille de 6mm (Tableau III-5) font apparaître les points suivants :

- Le broyat de Foin des Marais présente la masse volumique apparente la plus faible et la capacité de rétention d'eau la plus élevée. Le caractère plus foisonnant des broyats de Foin des Marais est cohérent avec le fait qu'il contient le moins de particules de petites tailles ( $L/D < 5$ ) et le plus d'agrofibrés de  $L/D$  élevés par comparaison avec les autres matières (Figure III-7). La faible masse volumique apparente, associée au fait que le Foin des Marais contient le plus de composés hydrosolubles (Tableau II-4) et que les fibres insolubles sont riches en hémicelluloses (Figure II-12) et sont donc plus hydrophiles, explique la plus forte capacité de rétention d'eau.
- A l'inverse, les broyats de Cannes de Roseau, qui contiennent une proportion élevée de particules ( $L/D < 5$  : 23%) et dont les agrofibrés sont plus lignifiées, contiennent peu d'hydrosolubles, et présentent majoritairement des facteurs de forme faibles ( $L/D \leq 15$  : 54%), ont une masse volumique élevée et une capacité de rétention d'eau faible, ce qui est cohérent avec leur faible hydrophilie et la rigidité du matériau végétal.
- Les broyats de Rouche présentent un comportement intermédiaire : les agrofibrés suivent une répartition des facteurs de formes voisine de celle des Canne de Roseau, avec une forte proportion de particules ( $L/D < 5$  : 27%) et d'agrofibrés de faibles facteurs de forme ( $L/D \leq 15$  : 52%), mais contiennent plus de composés hydrosolubles que la Canne de Roseau et ont des fibres insolubles moins ligneuses, donc moins hydrophobes.
- Les broyats de Mélilots, malgré la présence comme dans le cas du Foin des Marais d'une petite proportion d'agrofibrés de facteurs de forme très élevés ( $L/D \geq 50$  : 7 à 8%) provenant des agrofibrés corticales, contiennent aussi beaucoup de particules ( $L/D < 5$  : 13 à 17%) et d'agrofibrés courts ( $L/D \leq 15$  : 45 à 48%) provenant du bois. Leur caractère foisonnant serait limité par la présence d'agrofibrés de bois, conduisant à des masses volumiques apparentes plus élevées, et dont le caractère plus ligneux limite la capacité de rétention d'eau.
- Remarquons que l'impact de la présence d'hydrosolubles sur le comportement au broyage et la répétition des facteurs de formes des agrofibrés dans le broyat, ainsi que sur la masse volumique apparente et la capacité de rétention d'eau ont été confirmés par les résultats obtenus pour le Foin des Marais et la Rouche issus de la récolte 2012 (Tableaux II-4 et III-3).

Ainsi, si la tendance logique d'une diminution de la capacité de rétention d'eau avec l'augmentation de la densité apparente des broyats des matières est respectée (Figure III-10), il apparaît que des facteurs comme la teneur en hydrosolubles et les taux d'hémicelluloses et de lignines qui agissent sur le caractère hydrophile des agrofibrés, interagissent avec le foisonnement des agrofibrés et la rétention d'eau.

Matière première	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Ratio liquide/solide à saturation	Pourcentage de rétention de l'eau
Foin des Marais (récolte 2010)	86,2 ± 0,6	8,8 ± 0,6	90% ± 1
Foin des Marais (récolte 2012)	112,9 ± 7,4	5,2 ± 0,1	85% ± 0
Rouche (récolte 2010)	107,8 ± 2,3	5,0 ± 0,2	84% ± 1
Rouche (récolte 2012)	120,9 ± 5,2	4,7 ± 0,2	83% ± 1
Cannes de Roseau	136,9 ± 4,1	3,4 ± 0,0	78% ± 0
Mélilot blanc	112,0 ± 5,6	4,4 ± 0,2	82% ± 1
Mélilot jaune	145,8 ± 3,1	4,6 ± 0,0	83% ± 0

**Tableau III-5 : Masse volumique, ratio liquide/solide à saturation et capacité de rétention d'eau des biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6mm**



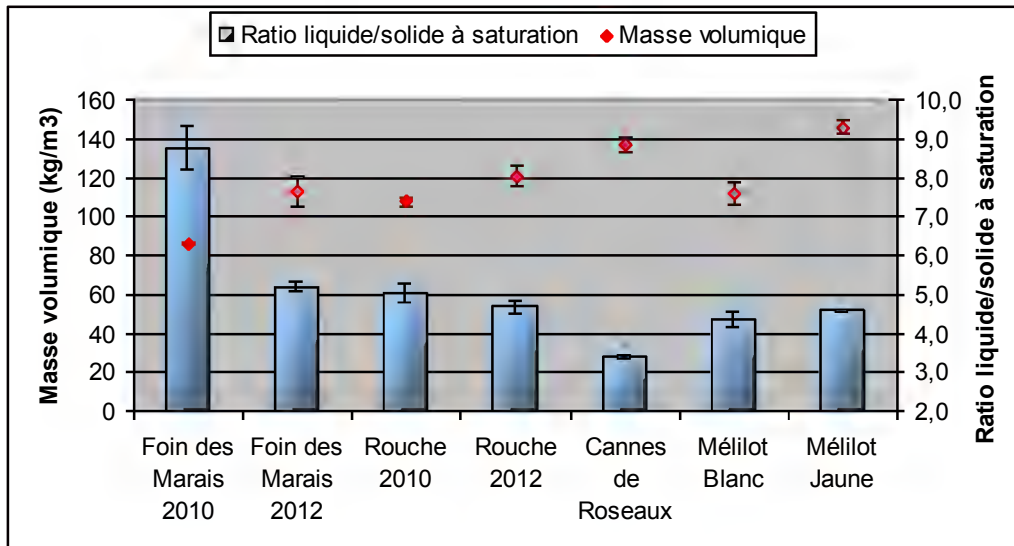


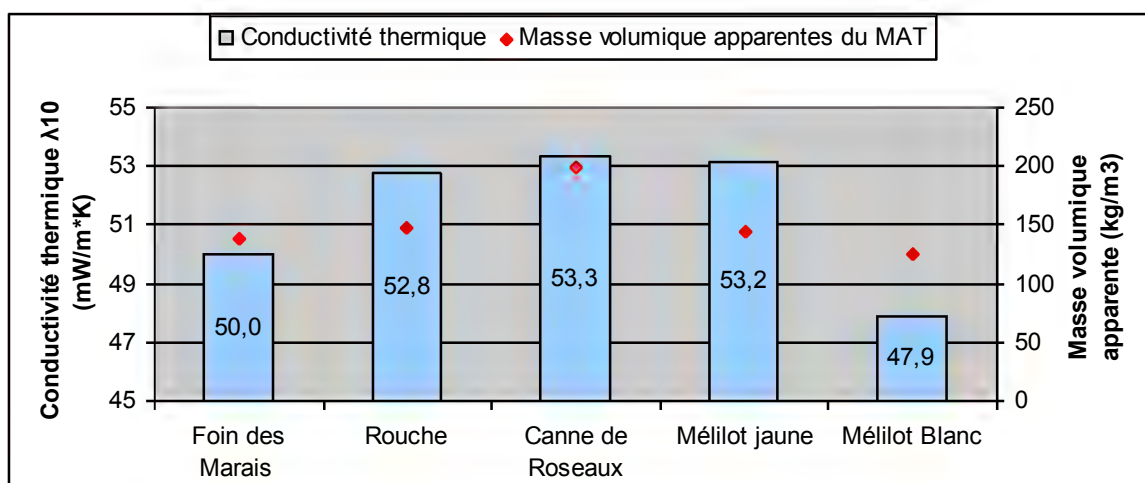
Figure III-10 : Masse volumique et ratio liquide/solide à saturation des biomasses broyées avec une grille de calibrage de 6mm

### III.1.6. Conductivité thermique

Une application en plein développement des agrofibrés est leur utilisation comme isolant thermique dans la construction. De multiples produits à base d'agrofibrés, sous forme de nappes tissées consolidées, de feutres ou de panneaux et blocs rigides sont disponibles commercialement (Tableau I-3). Dans tous les cas, que ce soit par voie humide ou sèche, ces isolants sont formés à partir de mats d'agrofibrés. Des notions utiles concernant la conductivité et l'isolation thermique sont disponibles en annexe (Annexe V).

La conductivité thermique  $\lambda$  (en W/m.K), qui caractérise le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction (Bories et al. 1995), est un bon indicateur pour comparer le pouvoir isolant des différents agrofibrés. Plus elle sera faible, plus le matériau est isolant. Rappelons que l'air ( $\lambda=26$  mW/m.K) est considéré comme un bon isolant, alors que l'eau ( $\lambda=602$  mW/m.K) est conductrice de la chaleur.

Les conductivités thermiques des différents biomasses broyées ont été déterminées par la méthode dite de la plaque chaude gardée sur des mats formés selon le même protocole, dont les masses volumiques apparentes ont été calculées (Annexe IV-IV.9). Les résultats obtenus (Figure III-11) font apparaître des différences significatives entre les mats de Mélilots blanc et jaune, le Foin des Marais et la Rouche, la conductivité thermique des Cannes de Roseau étant très proche de celle de la Rouche et du Mélilot jaune.

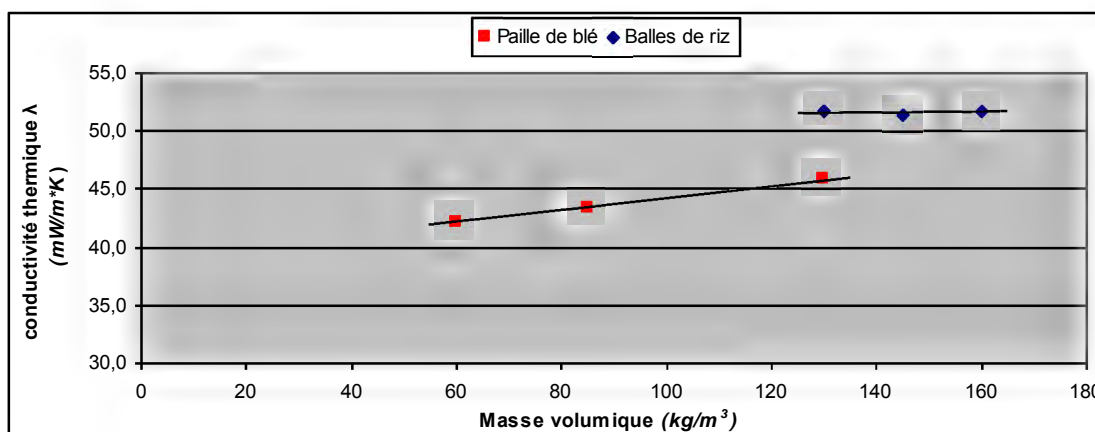


Ecart-type maximum: 1,5 W/m.K

Figure III-11 : Coefficients de conductivité thermique des mats de broyats des biomasses étudiées, de masse volumique apparente contrôlée

Les écarts de conductivités peuvent être imputés d'une part à la différence de masse volumique des mats formés pour la mesure, et d'autre part à la structure des différentes matières. En effet, les mats d'agrofibrés peuvent être considérés comme des milieux poreux non consolidés associant une macroporosité définie par l'empilement des agrofibrés et des particules du mat, et une microporosité liée à la structure cellulaire des fragments de matière végétale. La conductivité thermique sera liée au transfert de chaleur par conduction dans le solide et l'air contenu dans les micropores, et à la convection entre le solide immobile et l'air en mouvement dans le réseau de macropores interconnectés (Bories et al. 1995). Le transfert par rayonnement est généralement considéré comme négligeable dans ce type de matériau (Danckaert 1994). La distribution relative des deux phénomènes dans le cas des mesures réalisées sur des mats de matières végétales fibreuses en vrac avec la méthode de mesure que nous avons mise en œuvre a pu être mise en évidence pour des matières végétales très différentes (Figure III-12) :

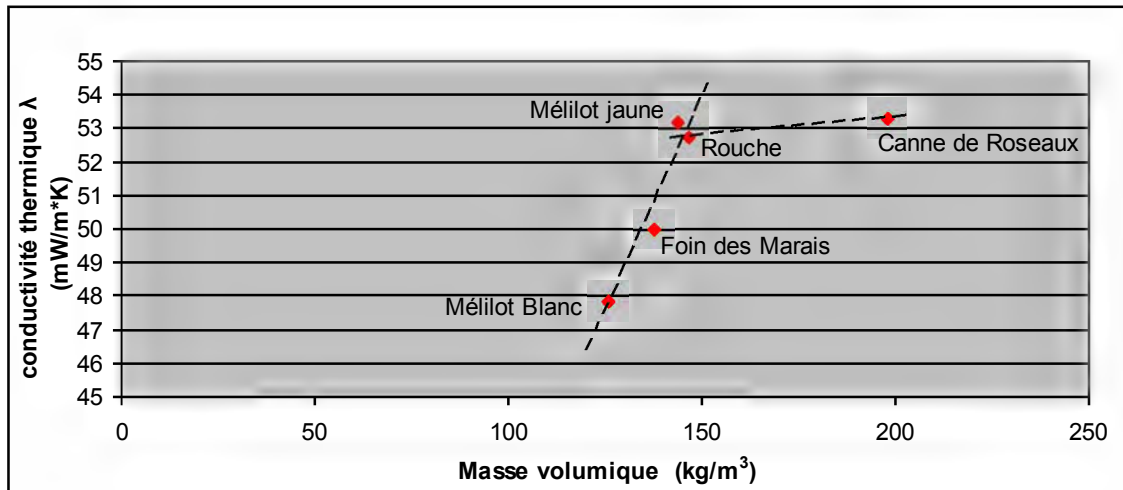
- Dans le cas de la paille de blé, la conductivité thermique mesurée augmente linéairement avec la masse volumique des mats, ce qui indiquerait que le phénomène de convection dans les macropores de l'édifice du mat est prédominant ;
- Dans le cas des balles de riz, la conductivité thermique, supérieure à celle des pailles pour une même masse volumique du mat, reste pratiquement constante avec l'augmentation de cette dernière, ce qui indiquerait que la contribution du phénomène de conduction dans le solide microporeux est la plus importante.



**Figure III-12 : Coefficients de conductivité thermique de broyats de pailles de blé et de balles de riz en fonction de la masse volumique apparente des mats**

L'évolution de la conductivité thermique des mats de broyats de Mélilot, de Foin des Marais et de Rouche apparaît bien liée à celle leur masse volumique apparente (Figure III-13). Notons que la masse volumique apparente des mats assemblés pour la mesure de conductivité est plus élevée que celle précédemment mesurée (Tableau III-5), exception faite du mat de Mélilot jaune ? En effet, la mise en place des plaques métalliques de l'appareil de mesure exerce une pression uniforme, ce qui densifie les mats. Cette densification est nulle à faible pour les broyats de Mélilot (augmentation de 0 à 12,5% de la masse volumique apparente), plus sensiblement pour ceux de la Rouche et des Cannes de Roseau (36 à 44% d'augmentation), et très nette pour celui de Foin des Marais (60% d'augmentation). L'édifice formé par l'empilement des agrofibrés de Foin des Marais serait donc plus fragile que les autres.

Néanmoins, comme dans le cas des pailles, l'évolution quasi-linéaire de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique apparente indique que les phénomènes de convection contribueraient pour une part majoritaire au pouvoir isolant des matières, avec une conductivité décroissante du Mélilot blanc et du Foin des Marais à la Rouche et au Mélilot jaune. L'augmentation de conductivité thermique est plus forte que celle observée pour les mats de pailles, ce qui indiquerait une contribution des phénomènes de conduction. Cette contribution, liée à la structure des agrofibrés, est confirmée par la Rouche et les Cannes de Roseau. De la répartition des facteurs de forme des agrofibrés très proches (Figure III-8), leurs répartitions de taille sont différentes (Figure III-7), ce qui conduisant à des masses volumiques très écartées (147 à 198 kg/m<sup>3</sup>), mais à des conductivités thermiques identiques.



**Figure III-13 : Coefficients de conductivité thermique des mats de broyats en fonction de la masse volumique apparente**

Au bilan, les valeurs de conductivités mesurées sont comparables à celles relevées dans la littérature (Kymäläinen et Sjöberg 2008, Anonyme 2012, Köbbing et al. 2013), et sont proches des valeurs à partir desquelles les matériaux sont considérés comme de bons isolants ( $\lambda=45$  mW/m.K). En particulier, la consolidation des mats d'agrofibrés obtenus à partir de Méliilot blanc devrait permettre leur mise en forme en nappes ou en blocs isolants pour la construction, comme ceux obtenus à partir d'agrofibrés de chanvre, de lin ou de bois. Les broyats de Cannes de Roseau, malgré leur moindre capacité isolante, présentent l'avantage de contenir moins d'eau à l'équilibre avec une atmosphère à 60% d'humidité relative (<8%) et surtout d'être moins sensibles à l'humidité au-delà de ces valeurs (Figure II-15). Rappelons que l'augmentation de la teneur en eau dans les matériaux est connue pour augmenter leur conductivité thermique (Kosny et Desjaarlais 1994). Ils pourront être mis en œuvre en vrac comme charge d'isolation, dans les combles par exemple, où l'épaisseur de l'isolant est moins contraignante. Les broyats de Rouche pourraient aussi être exploités de la même façon, mais, bien qu'ils contiennent peu d'eau (<8% à 60% d'humidité relative), leur plus grande sensibilité à l'eau à haute humidité relative devra être corrigée. La très faible masse volumique des broyats de Foin des Marais et leur nature plus fibreuse pourrait être un atout pour minimiser la conductivité thermique, mais leur mise en œuvre nécessitera de contrôler leur sensibilité à l'eau et leur tendance à la densification sous contrainte.

### III.1.7. Auto-assemblage des agrofibrés générés par broyage

Très largement utilisé dans l'industrie des composites à base de résines thermodurcissables (§ I.1), le moulage par compression est un procédé relativement simple : le mélange de fibres et de résine est chargé dans un moule chauffé par conduction, les plateaux de la presse se rapprochent et viennent comprimer la matière. Le moule est ainsi maintenu fermé sous pression pendant la durée de réaction de réticulation de la résine thermodurcissable. Lorsque celle-ci est terminée, les plateaux s'écartent l'un de l'autre et la pièce formée est dégagée. Il existe de très nombreuses variantes de ce procédé, concernant le mode d'imprégnation de la résine sur les fibres et l'organisation préalable des fibres, mais dans le cas général du thermopressage d'un mat de fibres, deux étapes peuvent être distinguées : la densification du mat sous l'effet de la compression et de la température, et la consolidation du matériau densifié par réticulation de la résine. Une caractéristique des agrofibrés, à la différence des fibres de verre par exemple, est de conduire à des matériaux densifiés cohérents en absence d'une résine ajoutée, dans une gamme de températures de pressage ne conduisant pas à leur dégradation (§ II.2.3.2 et II.3.2.4).

Une quantité non négligeable de travaux ont porté sur l'auto-assemblage par thermopressage d'agrofibrés, en particulier de bois d'arbres (Yan et al. 1996 a et b, Mancera et al. 2001, Bouajila et al. 2005, Geng et al. 2006, Migneault et al. 2011, Xie et al. 2012). En absence de résine thermodurcissable ajoutée, l'adhésion des agrofibrés est uniquement assurée par les molécules composant les agrofibrés, en particulier les lignines. Le ramollissement des lignines à une température

supérieure à sa transition vitreuse, qui dépend de sa teneur en eau (Van Dam et al. 2004, Bouajila et al. 2005), permet la déformation des agrofibrés et la densification du matériau sous l'effet de la compression selon un processus s'apparentant à un frittage sous charge. La cohésion interfibre s'effectue alors sous l'effet conjugué des réactions de déshydratation et de réticulation des lignines et son durcissement au refroidissement lors de la détente à l'ouverture du moule. Les lignines sont ainsi données pour avoir une influence majeure sur la cohésion des particules végétales entre elles et sur la résistance à l'eau du matériau (Mancera et al. 2001, Van Dam et al. 2004, Bouajila et al. 2005). Notons cependant que d'autres fractions moléculaires contenues dans les agrofibrés sont aussi susceptibles d'intervenir dans les mécanismes de ramollissement, comme les hémicelluloses ou les protéines qui peuvent aussi présenter des températures de transition vitreuse dans une même gamme de températures, en fonction de leur teneur en eau (Noel et al. 1995, Ebringerova et al. 2005). La présence ces composés hydrosolubles, en particulier des sucres, peut contribuer au durcissement du liant interfibre.

L'étude de l'auto-assemblage des agrofibrés sous l'effet de la température et de la pression peut fournir un indicateur de leur aptitude à une mise en œuvre dans les composites thermopressés. Dans la pratique, la présence d'eau dans les agrofibrés étudiés (humidité d'équilibre comprise en 8 et 10%) nécessite la mise en œuvre d'un protocole de thermopressage adapté (Annexe IV-VI.1). En effet, la pression de vapeur d'eau générée par la température au-delà de 100°C doit être contrôlée, en particulier à la détente lors de l'ouverture du moule, pour éviter la formation de cloques, voire l'explosion du matériau.

Les essais de thermopressage sont réalisés sur 0,5kg de broyats de différentes matières à humidité d'équilibre à 60% d'humidité relative (Tableau III-6), disposés en mat sur une plaque de 35x35cm, à l'aide d'un cadre qui est retiré avant thermopressage. Les plaques obtenues pour trois conditions opératoires sélectionnées (Tableau III-7) sont découpées en éprouvette (Figure III-14) pour leur caractérisation.

	Taux de matière sèche des broyats	
Foin des Marais	89,6%	± 0,3
Rouche	92,5%	± 0,1
Cannes de Roseau	92,4%	± 0,0
Jeunes Roseaux	93,8%	± 1,2
Mélilot Blanc	89,7%	± 0,7
Mélilot Jaune	90,1%	± 0,8

Tableau III-6 : Taux de matière sèche des broyats

	Température °C	Pression kg/cm <sup>2</sup>	Durée min
Conditions 1	185	79	1,5
Conditions 2	190	181	2,5
Conditions 3	185	315	1,5

Tableau III-7 : Conditions opératoires de thermopressage des mats de broyats



Figure III-14 : Epreuves d'agrofibrés issues du broyage de Foin des Marais et de Rouche thermopressées

La densité, le module d'élasticité et la résistance maximale à la rupture en flexion de l'ensemble des éprouvettes réalisées pour les différentes biomasses fibreuses étudiées sont rassemblés dans le Tableau III-9 (Annexe IV-VI.3). Notons que les écart-types relativement élevés observés pour certaines mesures traduisent la difficulté d'obtenir des plaques parfaitement homogènes selon ce protocole de thermopressage. Dans plusieurs cas, en particulier pour les agrofibrés finement broyées, le phénomène de délaminage des plaques n'a pas pu être évité. Cependant, la comparaison des résultats obtenus avec les matières broyées avec la grille de calibrage de 6mm (Figure 16) fait apparaître plusieurs points :

➤ La densification des mats d'agrofibre est plus importante pour la Rouche et dans une moindre mesure pour le Foin des Marais : la densité des éprouvettes augmente avec l'intensification des conditions opératoires de thermopressage pour atteindre les conditions des valeurs maximum proche de 1 pour la première et de 0,95 pour le second. Une même tendance peut être observée pour les Cannes de Roseau et les Mélilots, moins sensible compte tenu des écart-types des mesures, mais les densités atteintes restent voisines de 0,80 pour les Cannes des Roseaux, et de 0,85 pour les Mélilots.

➤ Cette densification des agrofibrés ne correspond pas à l'ordre attendu pour les caractéristiques de résistance en flexion : ce sont les éprouvettes de Mélilots qui conduisent aux meilleures résistances maximum et modules d'élasticité, de façon sensible aux conditions de thermopressage ( $\sigma_{\max}=7,4$  MPa et  $E= 973$ MPa pour le Mélilot blanc à 190°C, 181 kg/cm<sup>2</sup>, 2,5min), alors que celle de Rouche sont moins résistantes ( $\sigma_{\max}=2,9$  MPa et  $E= 160$ MPa), pratiquement indépendamment des conditions de thermopressage. Le Foin des Marais conduit aussi à des valeurs indépendantes des conditions opératoires, un peu plus élevées ( $\sigma_{\max}=4,0$  MPa et  $E= 380$ MPa), équivalentes aux Cannes de Roseau ( $\sigma_{\max}=2,8$  MPa et  $E= 380$ MPa).

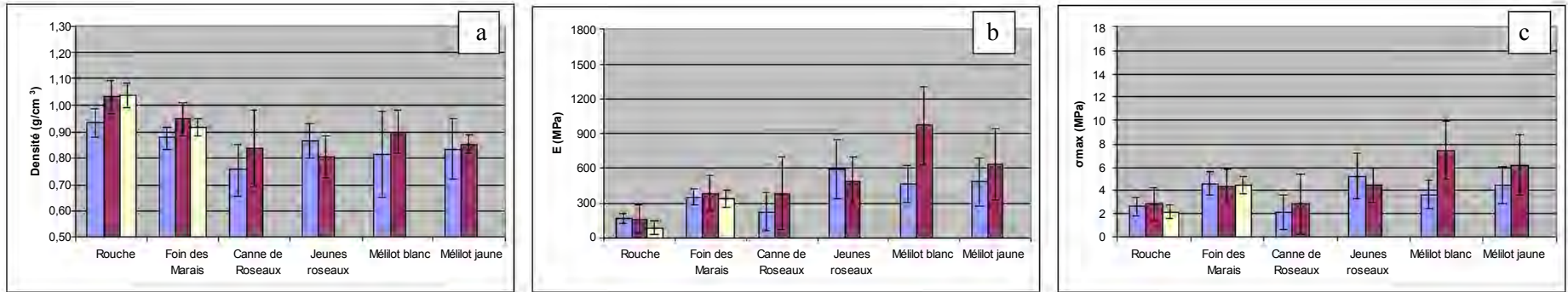
➤ Ainsi, les Mélilots défibrés par broyage avec une grille de 6mm présenteraient une meilleure aptitude à l'autoassemblage des agrofibrés par thermopressage que la Rouche et les Cannes de Roseau, le Foin des Marais se situant entre les deux. Ces différences peuvent être corrélées à la morphologie et à la composition des agrofibrés de chacun des broyats étudiés. Les agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche sont essentiellement cellulosiques et hémicellulosiques, peu ligneuses, souples et relativement « tendres », ce qui expliquerait leur aptitude à la densification sous contrainte mécanique à température supérieure à la transition vitreuse des hémicelluloses. De plus, la présence d'une plus grande portion d'agrofibrés de facteur de forme plus élevé dans le Foin des Marais que dans la Rouche pourrait expliquer sa moindre densification. Dans ces agrofibrés, compte tenu de la faible proportion de lignine, ce sont les hydrosolubles et les composés non fibreux qui joueraient, avec les hémicelluloses, le rôle de liant interfibre, la plus faible proportion d'hydrosoluble dans la Rouche pouvant être rendu responsable des plus faibles résistances mécaniques des plaques thermopressées. A l'inverse, les agrofibrés de Cannes de Roseau sont plus ligneuses, rigides, plus résistantes mais cassantes (rupture fragile), ce qui explique leur plus grande résistance à la densification par compression. Par ailleurs, malgré la plus forte proportion de lignines qu'elles contiennent, ces dernières seraient moins mobilisables pour former le liant thermodurcissable, d'autant moins que leur plastification par l'eau sera défavorisée par la faible affinité des agrofibrés pour l'eau. Une augmentation de la température de thermopressage au-delà de 190°C pourrait permettre de mieux atteindre la température de ramollissement des lignines, mais se fera aussi au risque d'une dégradation des hémicelluloses (Figure II-17). Les Jeunes Roseaux tendraient à confirmer ces hypothèses. Enfin, dans les broyats de Mélilots, deux populations apparaissent : les agrofibrés longues et fines, souples et résistantes, et les agrofibrés de bois, plus courtes et plus ligneuses. Dans ce mélange d'agrofibrés, les premières joueraient le rôle de renfort, expliquant la moindre densité des matériaux thermopressés, peu sensibles aux conditions opératoires, tandis que les secondes formeraient une matrice plus cohésive, l'augmentation de la température et de la pression assurant une meilleure mobilisation des lignines pour former un liant thermodurcissable, ce qui expliquerait la résistance en flexion.



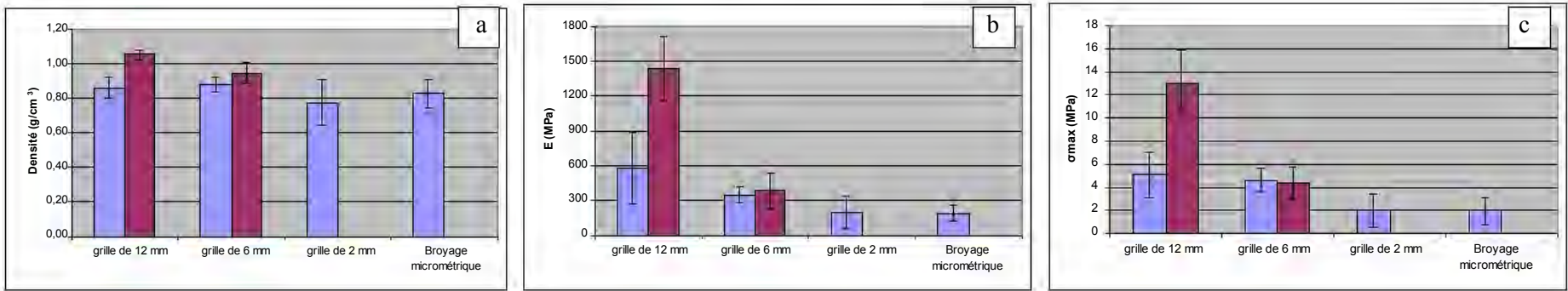
Matière première	Grille de calibrage (mm)	Conditions opératoires	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Module d'élasticité (Mpa)	Résistance maximal (Mpa)	
Rouche	12 (60% d'humidité) *	1 (185°C, 1.5 min 79 kg/cm <sup>2</sup> )	0,81 ± 0,06	431 ± 132	5,3 ± 1,8	
Rouche	6		0,93 ± 0,05	165 ± 48	2,6 ± 0,8	
Foin des Marais	12 (60% d'humidité) *		0,86 ± 0,06	581 ± 307	5,1 ± 1,9	
Foin des Marais	6		0,88 ± 0,04	353 ± 67	4,6 ± 1,0	
Foin des Marais	2		0,77 ± 0,13	195 ± 133	2,0 ± 1,4	
Foin des Marais	1 (passages multiples)		0,83 ± 0,08	186 ± 68	2,0 ± 1,2	
Cannes de Roseaux	12		0,80 ± 0,10	279 ± 140	3,3 ± 2,0	
Cannes de Roseaux	6		0,76 ± 0,10	219 ± 168	2,1 ± 1,5	
Jeunes Roseaux	12		0,77 ± 0,07	311 ± 135	3,9 ± 1,4	
Jeunes Roseaux	6		0,87 ± 0,06	590 ± 257	5,2 ± 2,0	
Mélilot blanc	6		0,81 ± 0,16	460 ± 159	3,7 ± 1,2	
Mélilot jaune	6		0,83 ± 0,11	480 ± 199	4,5 ± 1,6	
Rouche	12 (60% d'humidité) *		2 (190°C, 2.5 min 181 kg/cm <sup>2</sup> )	0,96 ± 0,05	1078 ± 177	11,1 ± 1,6
Rouche	6			1,03 ± 0,06	160 ± 127	2,9 ± 1,4
Foin des Marais	12 (60% d'humidité) *			1,05 ± 0,03	1434 ± 271	13,1 ± 2,8
Foin des Marais	6	0,95 ± 0,06		383 ± 155	4,4 ± 1,4	
Cannes de Roseaux	12	0,90 ± 0,12		522 ± 307	4,6 ± 2,2	
Cannes de Roseaux	6	0,84 ± 0,14		381 ± 308	2,8 ± 2,5	
Jeunes Roseaux	12	0,87 ± 0,05		598 ± 111	6,3 ± 1,3	
Jeunes Roseaux	6	0,81 ± 0,08		494 ± 201	4,5 ± 1,5	
Mélilot blanc	6	0,90 ± 0,08		973 ± 332	7,4 ± 2,4	
Mélilot jaune	6	0,85 ± 0,04		633 ± 307	6,2 ± 2,6	
Rouche	6	3 (185°C, 1.5 min 315 kg/cm <sup>2</sup> )		1,04 ± 0,05	86 ± 63	2,2 ± 0,5
Foin des Marais	6			0,92 ± 0,04	334 ± 78	4,5 ± 0,7

\* broyage des biomasses à 60% d'humidité

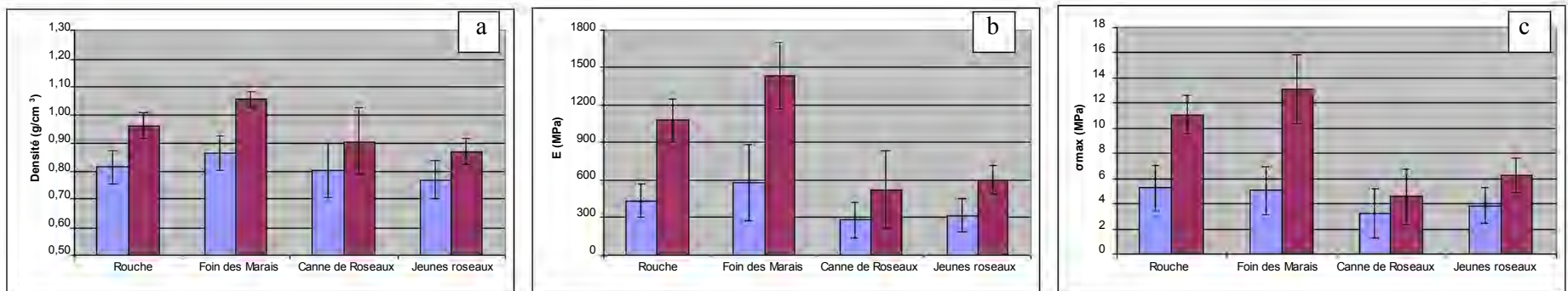
Tableau III-8 : Caractérisations mécaniques des plaques d'agrofibrés broyées autoliées obtenues à partir de fragmentation par broyage



**Figure III-15 : Influence de l'origine des agrofibres broyées sur le comportement mécanique de matériaux auto-assemblés grille de calibrage de 6mm)**



**Figure III-16 : Influence de la grille de calibrage sur le comportement mécanique des agrofibres broyées auto-assemblées de Foin des Marais**

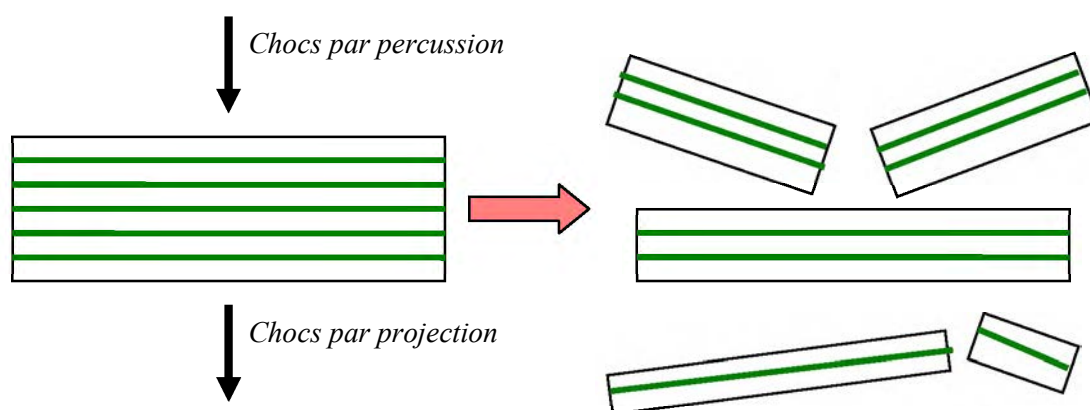


**Figure III-17 : Influence de l'origine des agrofibres broyées sur le comportement mécanique de matériaux auto-assemblés (grille de calibrage de 12mm)**  
 a – Densité ; b – Module d'élasticité en flexion ; c – Résistance maximal en flexion

Remarquons que le rôle de renfort joué par les agrofibrilles longues et fines dans le Mélilot peut aussi être observé dans le cas du Foin des Marais et de la Rouche. En effet, le broyage du Foin des Marais avec des grilles de calibration de plus en plus fines conduit à des agrofibrilles de plus en plus courtes, et les plaques thermopressées, de densités voisines, voient leurs résistances mécaniques diminuer nettement (Figure III-17). Avec une grille de 12mm pour le broyage, qui conduit à une plus forte population d'agrofibrilles de plus grandes tailles, les broyats de Foin des Marais et de Rouche conduisent à des plaques thermopressées nettement plus résistantes ( $\sigma_{\max}=13$  et 11 MPa et  $E= 1434$  et 1078 MPa respectivement à 190°C, 181 kg/cm<sup>2</sup>, 2,5min), ce qui n'est pas le cas pour les broyats de Cannes de Roseau et de Jeunes Roseaux (Figure III-18). Ce résultat tend aussi à confirmer l'hypothèse du rôle prépondérant des hydrosolubles et des hémicelluloses dans la formation de liant thermodurcissable pour le Foin des Marais et la Rouche.

### III.1.8. Conclusion sur la fragmentation par broyage

La fragmentation au broyeur à marteaux permet de produire un mélange d'agrofibrilles à partir des quatre matières végétales étudiées, mais dont la répartition de dimension et de facteur de formes sont différentes, dépendant de l'organisation morphologique, de la composition chimique et de l'humidité contenue dans les matières. De manière générale, le défibrage par broyage des biomasses constituées de tiges, feuilles et gaines foliaires conduit à des fragments de type macrofibrilles composées principalement de parenchyme et de faisceaux conducteurs, fragmentés de façon transversale et longitudinale radiale (Figure III-18). Les broyats sont des milieux poreux, composés principalement d'agrofibrilles de facteurs de forme limités et de granulats cellulaires ouverts et fermés.

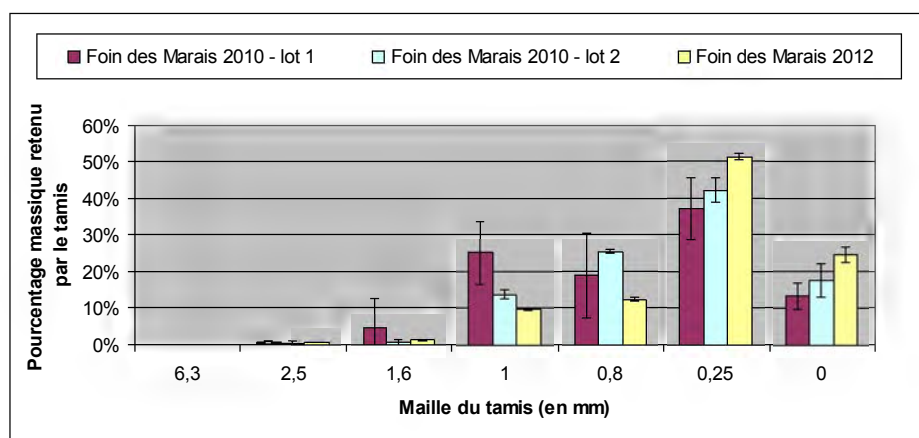


**Figure III-18 : Schématisation des contraintes imposées à la matière végétale et des fragments résultant lors d'une fragmentation au broyeur à marteaux**

La dimension des fragments dépend principalement de la grille de calibration du broyeur à marteaux. Mais, pour les biomasses de type mélange de feuilles et de tiges faiblement lignifiées, l'humidité de la matière joue un rôle très important dans le défibrage, en évitant que les tissus parenchymateux fragiles soient trop fragmentés en particules de petites tailles sous l'effet des chocs, et en augmentant la résistance au cisaillement, permettant de générer des agrofibrilles de plus grande dimension.

Ainsi, le Foin des Marais possède une bonne aptitude à la génération d'agrofibrilles par broyage, avec des facteurs de forme relativement élevés, et donc des agrofibrilles d'une bonne finesse, même si elles sont assez courtes, ce qui leur confère une bonne capacité de foisonnement. Les broyats conduisent à des mats peu denses, possédant une bonne capacité de rétention d'eau, et dont la conductivité thermique est compatible avec l'usage comme isolant thermique. Ces agrofibrilles, relativement fines, ont une bonne aptitude à l'auto-assemblage conduisant à des plaques thermopressées bien densifiées et possédant une bonne résistance mécanique en flexion. La cohésion interfibrille semble alors essentiellement assurée par les hémicelluloses et les composés hydrosolubles. Par ailleurs, il est nécessaire de rappeler que le comportement en fragmentation d'une année de récolte à l'autre n'est pas identique au même titre que la composition chimique (Tableaux II-4 et III-3, Figure

III-19). Toutefois cette différence pourrait être nivelée par des assemblages de lots pluriannuels. Dans la suite des travaux, sauf indication contraire, le lot de Foin des Marais étudié sera le lot de 2010 n°1.



**Figure III-19 : Granulométrie des différentes biomasses sélectionnées après un broyage avec une grille de calibrage de 6mm**

La Rouche, malgré une composition chimique proche de celle du Foin des Marais, mais avec moins de composés hydrosolubles, ne se défibre pas aussi bien par broyage. La plus forte proportion de feuilles par rapport aux tiges conduit à un déplacement de la répartition granulométrique dans le broyat vers les plus petits fragments, et les facteurs de forme sont plus faibles, ce qui se traduit par un caractère moins foisonnant des agrofibrés et une densité des mats plus élevée, avec une moindre capacité de rétention d'eau. Les conductivités thermiques des mats sont un peu plus élevées. L'aptitude à l'auto-assemblage par thermopressage des mats reste cependant intéressante, conduisant à des plaques de résistance un peu plus faible que celles obtenues avec le Foin des Marais. Ces deux biomasses constituées d'un mélange herbacées ont toutes les deux une meilleure faculté à la déformation sous contrainte avec l'augmentation de l'humidité de la matière, et l'augmentation de la taille des fragments favorise les propriétés d'auto-assemblage.

Les Cannes de Roseau, plus fortement lignifiées et contenant peu de composés hydrosolubles, possèdent la moins bonne aptitude au défibrage. Les fragments obtenus par broyage des Cannes de Roseau présentent des répartitions granulométriques et des facteurs de forme faibles pour les agrofibrés, équivalentes à celle de la Rouche broyée avec la même grille de calibrage (6mm). Les fragments obtenus, plus rigides, forment des mats nettement plus denses, mais dont la conductivité thermique reste équivalente à celle des mats d'agrofibrés de Rouche. Leur plus faible capacité de rétention d'eau pourrait constituer un avantage intéressant pour leur mise en œuvre comme isolant thermique en vrac. Le thermopressage des mats de broyats conduit à des plaques moins denses et de résistance en flexion limitée, liée probablement à la difficulté de mobilisation de la lignine pour assurer l'auto-adhésion des agrofibrés. Récoltés à un stade plus précoce, les tiges de Jeunes Roseaux conduisent à des broyats présentant une meilleure aptitude à l'auto-assemblage.

Dans les Mélilots, les tissus cellulaires qui composent le cortex et le bois xylémien révèlent des comportements mécaniques différents face à la même contrainte, aboutissant à des fragments de morphologies très différentes : des fibres libériennes très fines et longues, et des fibres de bois, avec des faibles facteurs de formes, voir une forme quasi particulière. La répartition granulométrique et les facteurs de forme dans les broyats de Mélilot est intermédiaire entre celle de la Rouche ou des Cannes de Roseau et celle du Foin des Marais, faisant apparaître une forte population d'agrofibrés courts provenant essentiellement du bois, fortement lignifié, et une population plus faible d'agrofibrés présentant des facteurs de forme élevés. La population d'agrofibrés longues et fines dans le Mélilot blanc est un peu plus importante que dans le Mélilot jaune, conduisant à des mats de broyats moins denses et de conductivité thermique plus faible, proche des valeurs des matériaux considérés comme de bons isolants.

Les broyats obtenus sont donc des milieux poreux composés principalement de deux fractions distinctes : des fibres longues cellulaires fermées sous forme de faisceaux de fibres libériennes, et des granulats et fibres courtes cellulaires ouvertes provenant du bois. Lors du thermopressage des mats de broyats, elles jouent un rôle complémentaire pour l'auto-assemblage : les premières limitant la

densification du mat au thermopressage, mais jouant un rôle de renfort de la « matrice » obtenue par l'auto-adhésion des agrofibrés courtes et des particules de bois, dont les lignines sont d'autant mieux mobilisées que la température et la pression de mise en œuvre sont élevées. Les plaques obtenues présentent une bonne résistance à la flexion.

Cependant le défibrage par fragmentation au broyeur à marteaux ne permet pas de générer sélectivement des agrofibrés de facteur de forme élevé et de grande dimension. Or, les observations de la morphologie ont mis en évidence la présence de structures filandreuses sclérenchymateuses criblo-vasculaires dans les feuilles de monocotylédones de Rouche et de Foin des Marais, ou de faisceaux de fibres libériennes dans le Mélilot. Les contraintes mécaniques de chocs par percussion et projection exercées par le broyeur à marteaux sont trop importantes et peu orientées pour permettre de minimiser la rupture transversale des agrofibrés qui réduit leur longueur. Pour minimiser ce phénomène, il est nécessaire de mieux orienter les contraintes de cisaillement, dans le sens longitudinal des assemblages des agrofibrés, favorisant leur ouverture et leur individualisation en limitant leur rupture perpendiculaire à l'axe principal des agrofibrés (rupture longitudinale radiale, voir longitudinale tangentielle). Les défibreuses mécaniques, aussi appelées défibreuses-ouvreuses ou effilocheuses-cardeuses permettent cette orientation des contraintes.



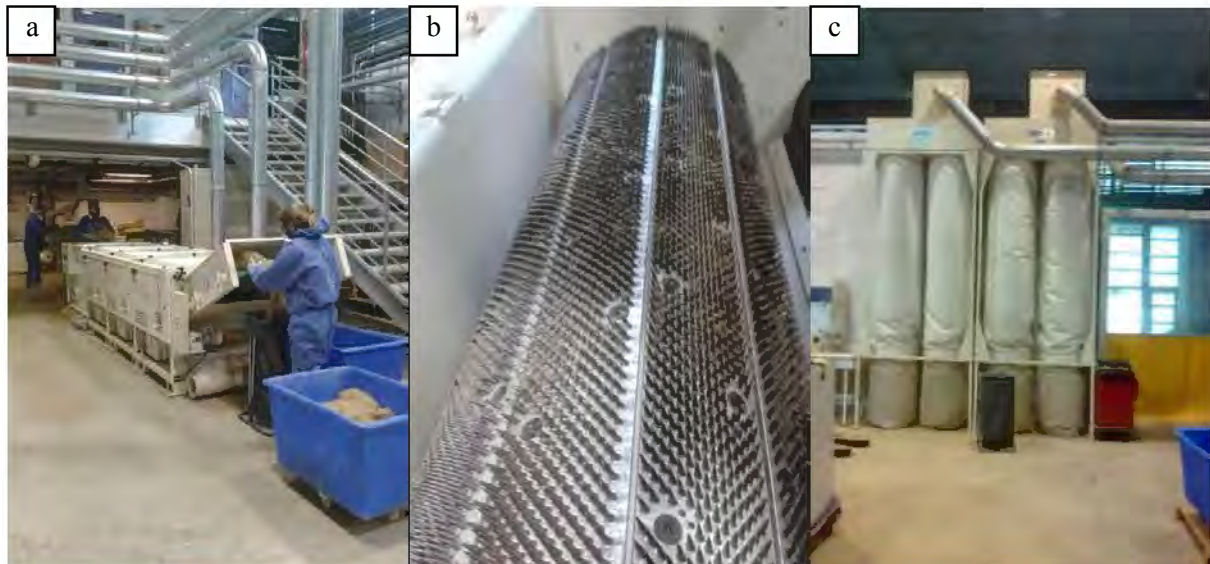
### III.2. Défibrage mécanique

A la différence du broyage, le défibrage mécanique est une opération de fractionnement nettement plus complexe qui vise à individualiser les fibres d'une biomasse fibreuse et à la séparer en fractions de tailles et de formes différentes. Cette technique est déjà mise en œuvre dans l'industrie (§ I.4.2.2) pour la fabrication de ouates (fibres de rembourrage pour la matelasserie par exemple) ou de nappes de fibres intissées (feutres et laines isolantes) à partir de multiples matières premières (laine, coton, fibres textiles et textiles recyclés, lin, chanvre, etc...). Les appareillages mis en œuvre portent différents noms en fonction de l'étape de procédé principalement ciblé : ouvreuse pour l'ouverture des matières fibreuses visant à libérer les fibres longues, effilocheuse pour la découpe en lanière, rubans ou faisceaux de fibres, cardeuse pour l'orientation des fibres et la formation de nappes ou de mèches. Habituellement, ces défibreuses - ouvreuses, effilocheuses ou cardeuses – sont des appareils comportant de grands tambours à axes horizontaux rotatifs recouverts de pointes en acier disposées en couronnes juxtaposées, avec un dispositif de dépoussiérage débarrassant le mat en formation des bourres ou autres déchets. Le premier tambour débite la matière en lanières longitudinales ; les tambours suivants ayant pour fonction de poursuivre le nettoyage commencé par les ouvreuses et de démêler et redresser les fibres.

Notre objectif est d'exploiter ces technologies pour le fractionnement des nouvelles biomasses fibreuses étudiées par défibrage mécanique orienté.

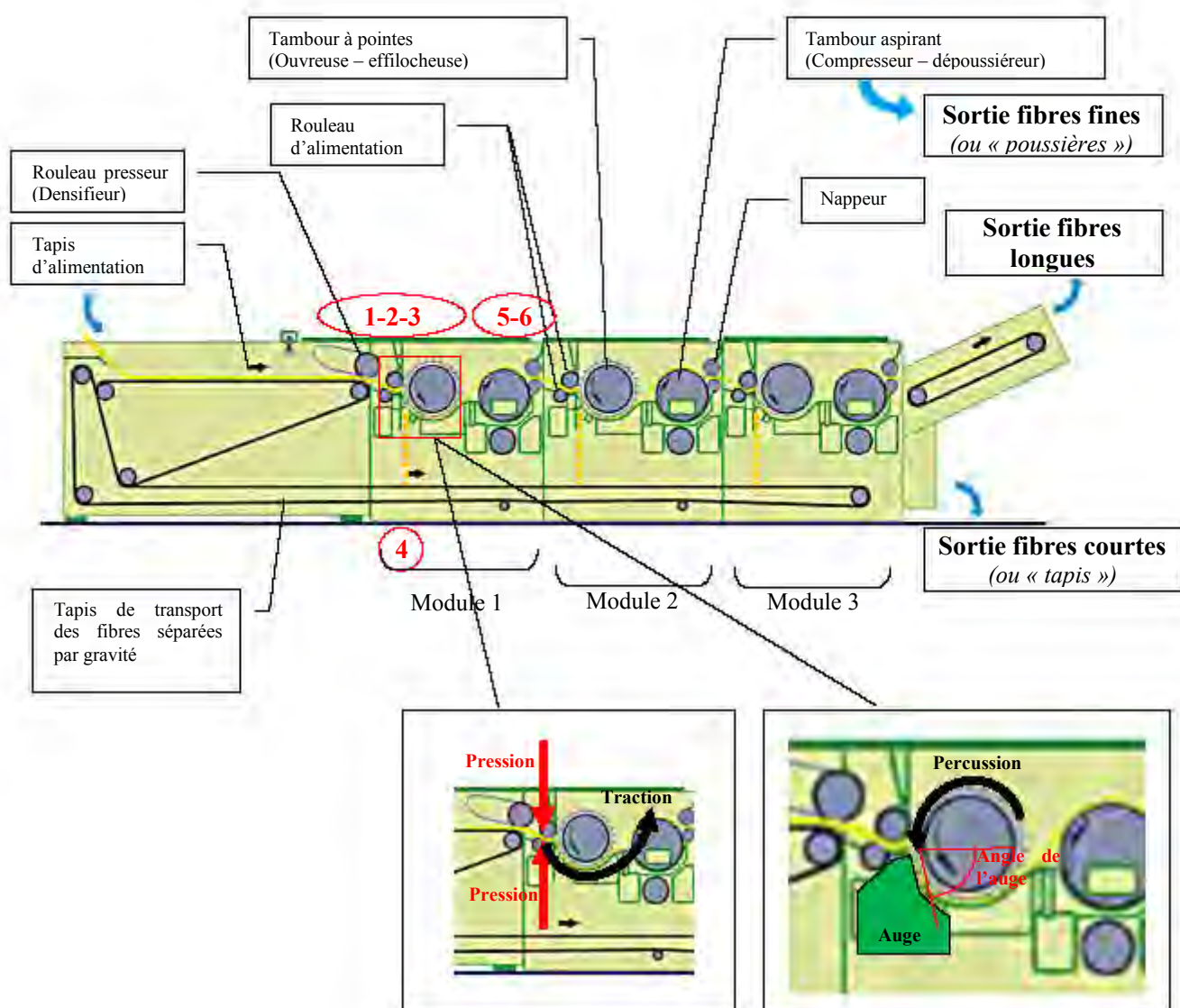
Les essais sont réalisés sur une installation pilote compacte, modulaire et évolutive, du type Cadette 1000, adaptée d'un équipement proposé par la société Laroche (France) pour le recyclage des textiles et l'ouverture, le nettoyage et l'affinage de fibres d'origine naturelle. Les caractéristiques techniques de cette installation sont rapportées en annexe (Annexe IV-V.2).

Les matières végétales sont introduites manuellement, orientées dans le sens de la plus grande dimension, par l'intermédiaire d'un tapis d'alimentation, afin d'être présentées sous forme d'un mat de tiges et de feuilles, puis entraînées dans la machine par un rouleau densifieur. Les fibres longues séparées sont récupérées à la sortie de trois modules de défibrage sous forme de mat entraîné par un tapis de sortie ; les fragments lourds sont récupérés par l'intermédiaire d'un tapis d'évacuation installé sous les modules de défibrage ; et les fragments légers sont aspirés et transportés vers des cyclones par un système de ventilation (Figures II-20 et II-21).



**Figure III-20 : Principaux éléments constitutifs de l'équipement pilote ouvreuse-défibreuse Cadette1000**

- a - Equipement pilote ouvreuse-défibreuse Cadette1000 ; b - Tambour ouvreur-effilocheur ;  
c – Cyclone de récupération de la fraction « poussières »



**Figure III-21 : Schéma de fonctionnement de l'équipement pilote ouvreuse-défibreuse Cadette1000**

Le défilage réalisé dans les modules se décompose en 6 étapes :

1) Le mat de feuilles et tiges densifié par le rouleau presseur est entraîné entre deux rouleaux d'alimentation, dont la pression exercée (écartement des rouleaux) et la vitesse de rotation (débit d'alimentation) peuvent être réglées. La matière, présentée perpendiculairement aux tambours ouvreurs-éfilocheurs (Figures II-20b), dont la vitesse de rotation peut être réglée, est crochetée par les pointes. Retenue par la pression exercée par les rouleaux d'alimentation et tirée par le tambour à pointes qui tourne beaucoup plus rapidement, la matière subit une contrainte de cisaillement en traction dans le sens de l'axe principal des tiges ou des feuilles.

2) La matière est prise entre une auge (dont la forme peut être adaptée et la distance aux tambours peut être réglée) et les multiples pointes du tambour en rotation qui viennent la frapper de façon très localisée. Sous l'effet des multiples microchocs ainsi générés associé à la contrainte de cisaillement en traction conduisant à une fatigue du matériau (§ I.3.1), et des contraintes en flexion imposées à l'entrée de l'auge selon un angle plus ou moins aigu en fonction de sa forme, le matériau se fragmente : les portions rigides se brisent, tandis que les parties souples se déforment.

3) Les fractions souples sont trainées dans l'auge par la rotation du tambour et orientées par les pointes à la façon d'un peigne.

4) Les fragments lourds et insuffisamment souples pour être entraînés par les pointes tombent par projection et gravité par l'ouverture entre l'auge et les rouleaux d'alimentation. Elles



peuvent être évacuées par un tapis dédié (mode de fonctionnement en évacuation) ou bien recyclées en tête du procédé pour repasser dans les modules de défibrage.

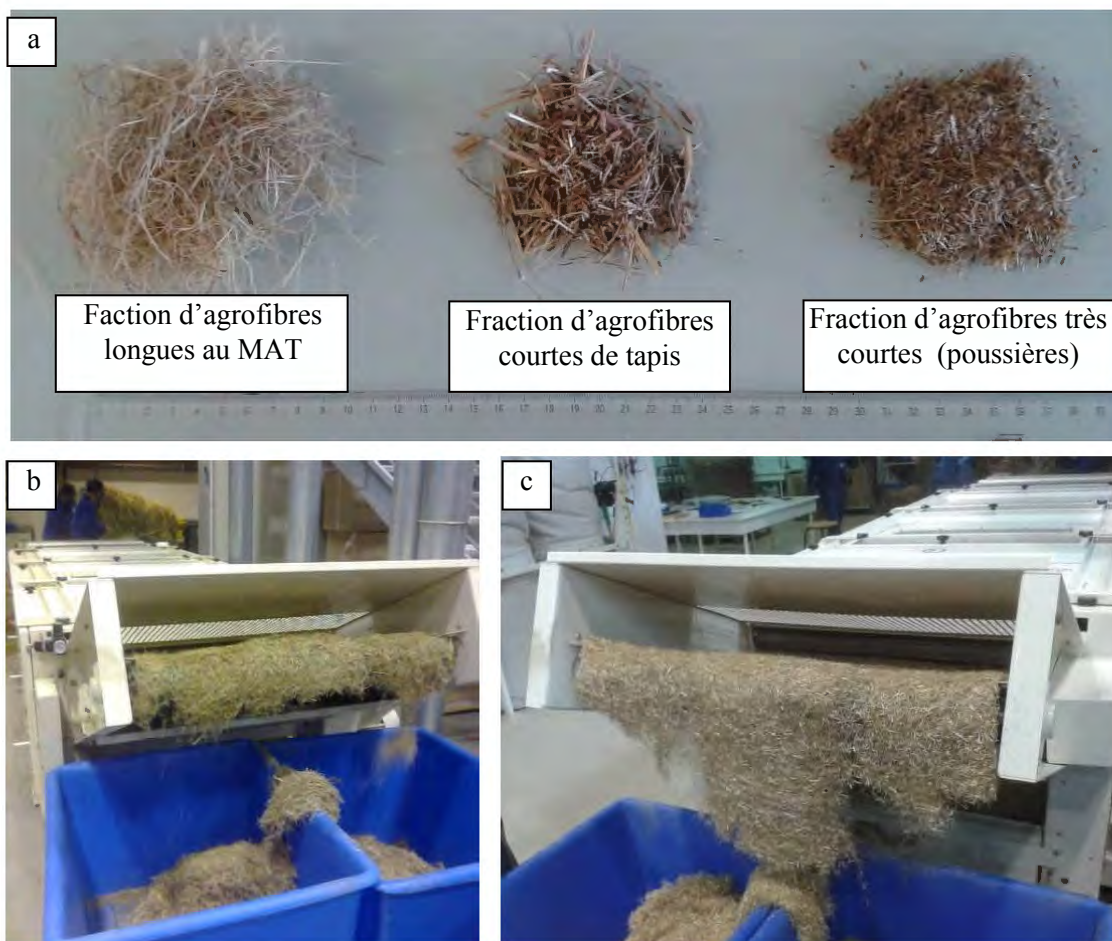
5) Les fragments souples et brins légers entraînés par le tambour à pointes sont projetés à la sortie de l'auge, et aspirés sur un tambour perforé. Un nouveau mat se forme à la surface du tambour aspirant, et les poussières sont aspirées et évacuées vers les cyclones par un système aéraulique.

6) Le mat formé est pris entre deux rouleaux nappeurs qui le compressent et l'orientent vers l'alimentation du module suivant.

Ces six opérations se répètent successivement dans les trois modules, avec une intensité de contraintes mécaniques décroissante, fonction des réglages sur les tambours à pointes et les auges (densité d'implantation, finesse et orientation des pointes du tambour, vitesse de rotation, et distance auge-tambour à pointes).

De nombreux réglages sont donc nécessaires pour obtenir un fonctionnement satisfaisant de l'équipement pilote (débit d'alimentation, vitesse de rotation des rouleaux et des tambours, distance des rouleaux, et de l'auge, type de tambours, force d'aspiration,...). Ils sont propres à chaque matière fibreuse et ont été réalisés par des essais préliminaires pour chacune d'elle à partir d'une configuration et de conditions standards (Annexe IV-V.2). Nous ne présenterons que les résultats ayant permis d'obtenir les trois qualités d'agrofibrés (Figure III-22) :

- les agrofibrés dites « longues » au mat au niveau de sortie haute du 3<sup>ème</sup> module (Figure III-22b-c) ;
- les agrofibrés dites « courtes » en sortie du tapis d'évacuation sous les trois modules qui seront appelées par la suite « agrofibrés de tapis » ; et
- les agrofibrés ultracourtes, ou poussières, aspirées et séparées dans les cyclones associés à chaque module.



**Figure III-22 : Mat d'agrofibrés dites « longues » en sortie de cadette**

a – Les trois fractions obtenues après défibrage mécanique de la Rouche ; b – Mat de sortie d'agrofibrés « longues » de Rouche ; c – Mat de sortie d'agrofibrés « longues » de Mélilot blanc

Les rendements massiques obtenus pour chacune des fractions fibreuses et leurs caractéristiques ont été déterminés pour chaque type de biomasses fibreuses étudiées.

### III.2.1. Rendement de défibrage mécanique et morphologie des fractions fibreuses

Les matières premières sont traitées à leur humidité d'équilibre (Tableau III-6).

#### III.2.1.1. Cas des biomasses herbacées endémiques : le Foin des Marais, la Rouche et le Roseau

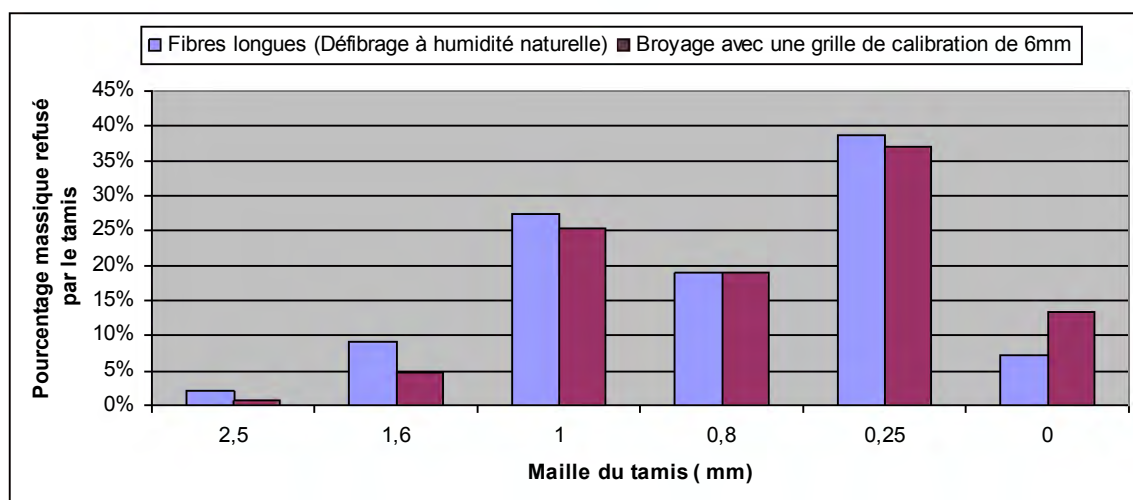
Les essais de défibrage mécanique de Jeunes Roseaux dans l'équipement pilote Cadette n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants : le mat obtenu à la sortie agrofibres longues ne représente qu'à peine 10% de la masse initiale d'entrée. La rigidité des Jeunes Roseaux se traduit par une fragmentation essentiellement dans le sens de la longueur des tiges sous l'effet des chocs et des contraintes de traction et de flexion imposées par le premier système tambour à pointes/auge, et la majeure partie de la matière est évacuée au tapis sous forme d'un broyat semblable à ceux observés en sortie d'un broyeur à marteaux.

Le Foin des Marais conduit à un mat peu structuré, qui représente plus de 60% de la masse d'entrée. Les agrofibres obtenues dans cette fraction apparaissent plus affinées que celles obtenues par broyage (Figure III-23), mais présentent une large dispersion de dimension (longueur moyenne 10-20mm, longueur maximum inférieure à 50mm ; diamètre 1-10mm) (Annexe IV-IV.10) avec une répartition granulométrique comparable (Figure III-24).



Echelle : un carré plein = 1 cm<sup>2</sup>

**Figure III-23 : Agrofibres de Foin des Marais obtenues par défibrage mécanique**  
a – Agrofibres longues obtenues par défibreuse Cadette 1000 ; b – Agrofibres obtenues par broyage



**Figure III-24 : Comparaison de la répartition granulométrique de la fraction d'agrofibres longues de Foin des Marais avec un broyat de Foin des Marais**



Dans le cas de la Rouche, le mat de sortie, qui représente en moyenne 52% de la masse entrée (Tableau III-9), apparaît plus structuré par des agrofibrilles longues (longueur moyenne  $44\pm 5$ mm, longueur maximum  $128\pm 32$ mm) et plus fines (diamètre 0.5-1mm) que celles obtenues au tapis (Figure III-25) (Annexe IV-IV.10), qui représente en moyenne 26% de la masse entrée. La fraction poussière représente 22% de la masse entrée.

Localisation dans la balle Conditions opératoires Mode de Fonctionnement Débit (kg/h)	Rouche 2010		Rouche 2012			
	Périphérie 1 En évacuation	Cœur 1 En évacuation	Périphérie 1 En évacuation	Cœur 1 En évacuation		
	103	86	65	137		
<b>Agrofibrilles longues</b>	54%	40%	62%	52%	<b>Moyenne 52%</b>	<b>Ecart-type 9%</b>
<b>Agrofibrilles courtes</b>	24%	27%	22%	30%	<b>26%</b>	<b>4%</b>
<b>Poussières (module 1)</b>	11%	10%	8%	8%	<b>9%</b>	<b>1%</b>
<b>Poussières (module 2)</b>	6%	16%	4%	5%	<b>8%</b>	<b>6%</b>
<b>Poussières (module 3)</b>	5%	7%	4%	5%	<b>5%</b>	<b>1%</b>

**Tableau III-9 : Répartition massique des fractions obtenues en défibrage cadette en fonction des lots étudiés et de la localisation dans la balle de conditionnement**



**Figure III-25 : Fractions fibreuses de Rouche obtenues en défibrage Cadette**  
a – Fractions d'agrofibrilles longues ; b - Fractions d'agrofibrilles de tapis

Ces agrofibrilles longues semblent provenir essentiellement des feuilles et des gaines foliaires (Figure III-26). Il s'agirait de fragments de nervures de feuilles, plus ou moins bien individualisées et plus ou moins débarrassées du mésophylle présent entre les nervures (Figure III-27a-b) et constituées par des structures en faisceaux de cellules parallèles (Figure III-27c-d). Ces agrofibrilles longues sont donc intermédiaires entre des macrofibrilles composées de renforts des feuilles (nervures) liées par une matrice de mésophylle, et des mésofibrilles individualisées, principalement composées de sclérenchyme (§ I.2.3.2.1 et I.2.3.2.3). Les agrofibrilles de tapis apparaissent plus grossièrement défibrées, comme lors d'un broyage avec une grille de 12mm. Elles sont constituées de macrofibrilles provenant des feuilles, de gaines foliaires et de tiges. Bien que les structures contenues dans les poussières ne soient pas clairement identifiables, elles seraient composées de fragments de mésophylle et de petits fragments d'origines diverses.





Figure III-26 : Feuille herbacée de Ruche partiellement défibrée

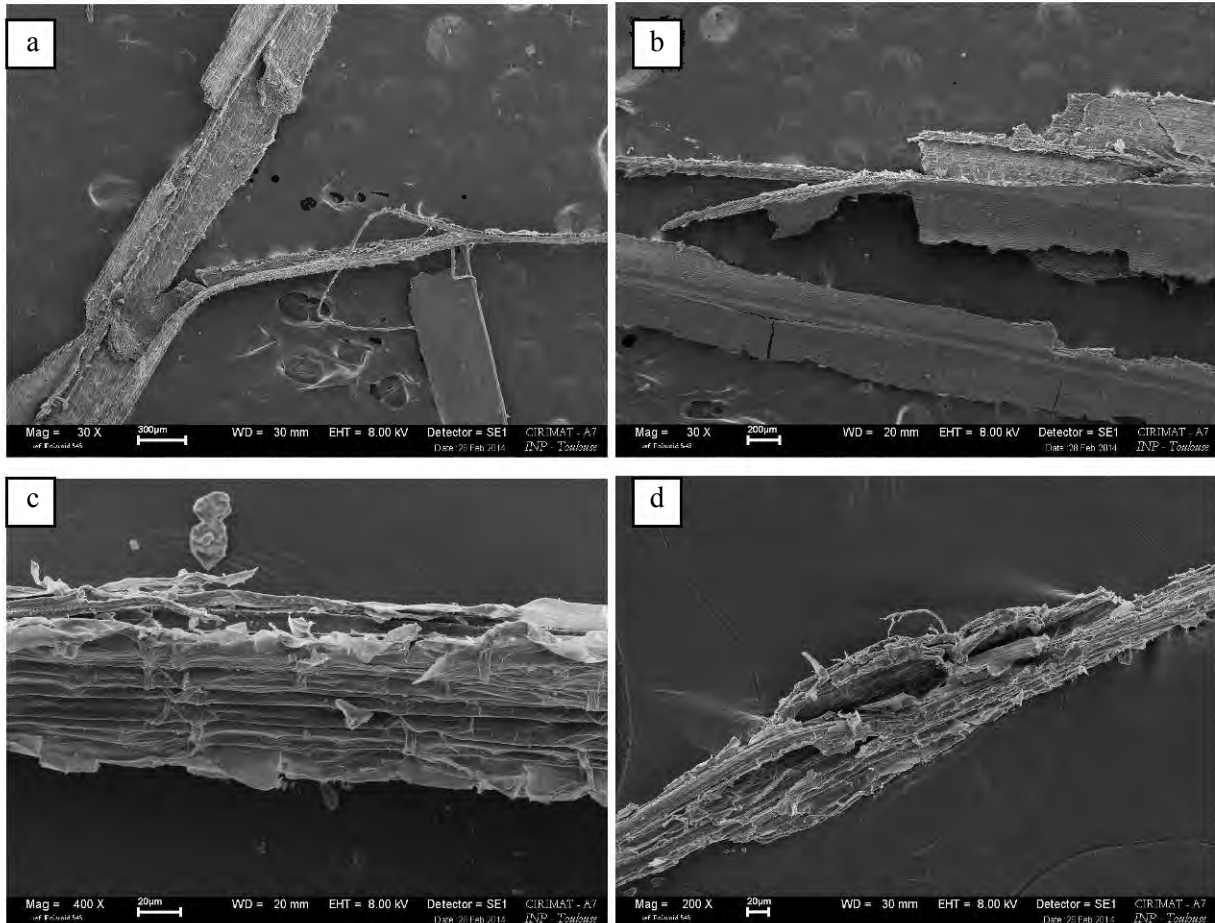


Figure III-27 : Observation au MEB d'agrofibres longues de Ruche

a,b : nervures de feuilles de Ruche, plus ou moins bien individualisées ; c,d – Détail des nervures ; consistance de faisceaux de cellules parallèles

Ainsi, appliqué aux biomasses herbacées endémiques que sont la Ruche et le Foin des Marais, le défibrage mécanique mis en œuvre dans l'équipement pilote Cadette permet un véritable fractionnement en trois types d'agrofibres :

➤ Dans le premier module, une première séparation des organes est réalisée : le cisaillement transversal imposé entre l'auge et les pointes du tambour en rotation fragmente les éléments rigides, en particulier les tiges, d'autant plus qu'ils seront lignifiés comme c'est le cas pour le Roseau. Les essais réalisés avec une auge présentant un angle d'entrée moins aigu, et donc diminuant la contrainte de cisaillement transversal, se sont traduits par une moindre fragmentation des tiges et une moins bonne séparation, avec des morceaux de biomasse intacts évacués au tapis. Les organes plus souples, en particulier les feuilles et les gaines foliaires, se déforment sous la contrainte et sont entraînés dans l'auge par la traction exercée par le tambour à pointes en rotation rapide, comme c'est le cas dans la majeure partie du Foin des Marais. A la sortie du premier module, les prélèvements effectués montrent que la matière est peu défibrée.

➤ Les deux modules suivants permettent l'ouverture de la biomasse en séparant les pseudo-mésolfibres de faisceaux conducteurs de leur matrice de mésophylle, les fragments de petite taille étant évacués au tapis par gravité. Les poussières sont aspirées du mat formé par le tambour perforé. La propagation des fissures de fragmentation se fait préférentiellement de façon longitudinale radiale à travers la matrice de mésophylle. Cependant, cette opération d'ouverture n'est pas sans conséquence sur la morphologie des agrofibrilles longues : si elle les affine, elle en réduit aussi la longueur. La présence des rouleaux rainurés nappeur à l'entrée des modules de défibrage est importante car ils orientent les agrofibrilles de façon quasi-perpendiculaire au cylindre à pointe, et donc quasi-parallèle à la contrainte imposée. Les essais réalisés en absence de ces rouleaux se sont traduits par une nette réduction de la fraction d'agrofibrilles longues au mat de sortie au profit de la fraction de tapis, et une nette diminution de la longueur des agrofibrilles. Ces deux modules permettent donc principalement l'ouverture des agrofibrilles et leur affinage, poursuivant la séparation des agrofibrilles courtes et des poussières.

### III.2.1.2. Cas des biomasses herbacées cultivées : les Mésilots

Les essais de défibrage mécanique des Mésilots blanc et jaune dans l'équipement pilote Cadette conduisent à trois fractions dont la morphologie générale est comparable à celle obtenue avec la Rouche (Figure III-28 et III-25). Néanmoins, les proportions de ces fractions diffèrent nettement (Tableau III-10) ainsi que leur nature, et correspondent à un mode de fragmentation différent :

➤ En mode de fonctionnement « évacuation », la fraction « agrofibrilles longues au mat » de sortie (22 à 26%) est massivement deux fois moindre que pour la Rouche (54%) ; et la fraction « agrofibrilles courtes de tapis » (55 à 66%) est deux fois plus élevée que pour la Rouche ; la fraction « poussières » (11 à 16%) étant plus faible.

	Mésilot blanc	Mésilot jaune	Mésilot jaune
Conditions	2	2	2
Mode de fonctionnement	Evacuation	Evacuation	Recyclage
Débit (kg/h)	107	109	115
<b>Répartition des fractions (en pourcentage massique)</b>			
Agrofibrilles longues	26%	22%	33%
Agrofibrilles courtes (tapis)	58%	66%	32%
Poussières (module 1)	8%	6%	20%
Poussières (module 2)	4%	3%	8%
Poussières (module 3)	4%	2%	6%

**Tableau III-10 : Répartitions des fractions obtenues par défibrage mécanique**

➤ La nature des agrofibrilles est aussi différente. En effet, les agrofibrilles isolées dans la fraction agrofibrilles longues au mat de sortie sont composées majoritairement de fibres libériennes, initialement présentes dans la zone corticale des tiges, et présentant des facteurs de forme élevés (Tableau III-11). Ces faisceaux sont isolés les uns des autres, et en partie débarrassés du parenchyme cortical qui les englobait et les reliait entre-elles initialement. Les extrémités terminales des faisceaux sont aussi régulièrement ouvertes, permettant la dispersion spatiale des fibres libériennes individualisées et duveteuses (Figure III-29). Des amas d'agrofibrilles de bois sont cependant présents dans le mat d'agrofibrilles longues (Figures III-28a-b). La fraction évacuée au tapis est composée principalement d'agrofibrilles de bois, contaminées cependant par des agrofibrilles longues qui n'ont pas été séparées (Figures III-28c-d). Les poussières sont composées d'un mélange de fragments, probablement issus de la moelle et du cortex.

	Mésilot blanc	Mésilot jaune
<b>Longueur moyenne (mm)</b>	60 ± 7	62 ± 8
<b>Longueur maximum (mm)</b>	138 ± 30	157 ± 28
<b>Diamètre (mm)</b>	< 0,25	< 0,25
<b>Facteur de forme</b>	< 100	< 100

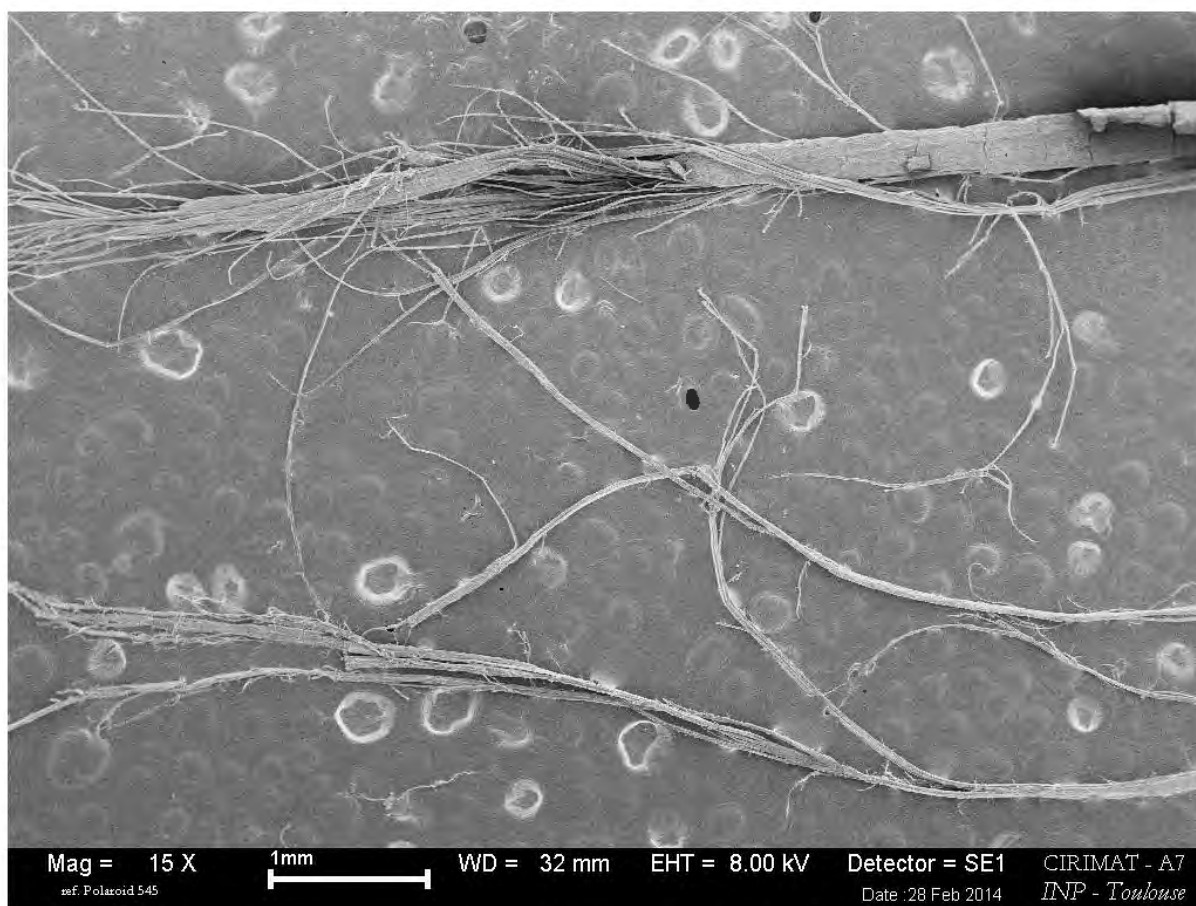
**Tableau III-11 : Dimension et facteur de forme des agrofibrilles longues de Mésilots obtenues en défibrage en Cadette**





Echelle : un carré plein = 1cm<sup>2</sup>

**Figure III-28 : Fractions fibreuses de Mélilot jaune obtenues en défilage Cadette**  
 a et b – Fractions d’agrofibrés longues ;  
 c et d - Fractions d’agrofibrés de tapis (fonctionnement en évacuation)  
 e et f - Fractions d’agrofibrés de tapis (fonctionnement en recyclage)



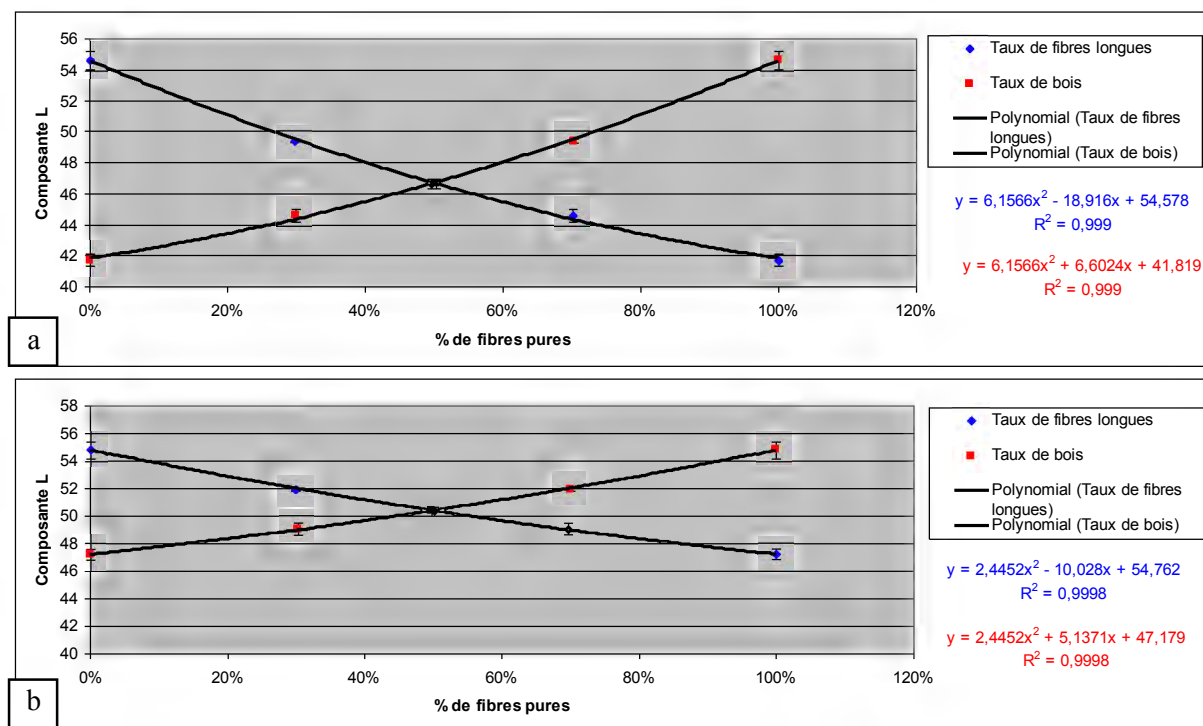
**Figure III-29 : Extrémités terminales agrofibres longues au mat de Mélilot blanc isolé dans l'équipement pilote Cadette, composé de faisceaux de fibres libériennes plus ou moins ouverts**

➤ Le processus de fractionnement des Mélilots est aussi différent de celui de la Rouche, le premier module assure une séparation des tiges (fraction rigide) et des feuilles (fraction souple) et les modules suivants les découpent pour isoler les agrofibres contenues dans les nervures. Dans le cas du Mélilot, la fraction souple (agrofibres corticales) est superposée à celle rigide (bois), et une première fragmentation est assurée par le rouleau presseur qui écrase les tiges creuses et les ouvre de façon longitudinale, sans réduction majeure de longueur. Lors du passage dans le premier module de défibrage, le bois, plus rigide et répondant moins bien aux contraintes de flexion, est fragmenté de façon tangentielle, et tend à être évacué par gravité. Les agrofibres corticales restent quasiment intactes et sont entraînées par traction par les pointes du tambour en rotation. Elles tendent à être arrachées du bois et sont entraînées vers le second module, où se poursuit le défibrage. Cependant, la séparation n'est pas totale et une partie du bois, encore attachée aux agrofibres corticales ou emprisonnée dans le mat d'agrofibres longues, est entraînée avec elles. Inversement, une partie des agrofibres corticales est entraînée avec les fragments de bois évacués par gravité.

➤ Le passage répété des agrofibres de tapis par le fonctionnement du pilote Cadette en mode de fonctionnement « recyclage » permet d'améliorer la séparation. Elle aboutit à une fraction relativement pure en agrofibres de bois au tapis (Figures III-28e-f), mais qui ne représente plus que 32% de la masse du Mélilot jaune entrante. L'observation des agrofibres en entrée de module de défibrage montre une séparation progressive des fragments entraînés dans la fraction agrofibres longues, et dont la proportion augmente (de 22 à 33% d'agrofibres longues au mat). La séparation se fait au profit de la fraction poussière, dont la proportion triple (11 à 34%). Bien que ce mode de fractionnement répété permette un meilleur isolement des faisceaux de fibres libériennes et leur affinage, il ne permet pas d'éliminer totalement la contamination par des agrofibres de bois dans le mat des agrofibres longues. Cette contamination peut-être observée directement à travers le changement de couleur des différentes fractions. En effet, la mise au point d'un protocole original de mesure colorimétrique directe de broyats fins des différentes fractions (Annexe IV-IV.11) nous a permis de corréliser la composante L, correspondant à la luminance dans le référentiel « CIE Lab », à la



teneur en agrofibrilles corticales (plus sombres) et en bois (plus clair) (Figure III-30). Les résultats obtenus (Tableau III-12) montrent bien l'enrichissement en agrofibrilles corticales de la fraction d'agrofibrilles longues et l'appauvrissement de la fraction d'agrofibrilles de tapis en ces mêmes agrofibrilles, quelques soient la variété de Mélilot ou le mode de fonctionnement. Les premières observations montrent que la fraction d'agrofibrilles de tapis obtenu en mode « recyclage » est nettement plus pure en bois que la même fraction obtenue en mode « évacuation ». La fraction d'agrofibrilles longues est aussi plus contaminée en fragments de bois. Toutefois, la conversion directe en teneur en contaminant d'agrofibrilles de bois dans la fraction d'agrofibrilles longues au mat n'est pas satisfaisante, probablement du fait de l'erreur apportée par les variations de densité des mélanges bois/agrofibrilles corticales, et des modifications probables de la mesure L en fonction du défibrage de chaque matière. Quoiqu'il en soit, cette méthode apporte un bon indicateur, traceur de la contamination des agrofibrilles longues par des agrofibrilles de bois plus courtes.



**Figure III-30 : Composante L en fonction du taux d'agrofibrilles corticales et du taux de bois**  
a – Mélilot blanc ; b – Mélilot jaune

		Composante L	
<b>Mélilot blanc</b>	Fraction d'agrofibrilles longues au mat	43,72	± 0,34
	Tige entière	45,27	± 0,19
	Fraction d'agrofibrilles de tapis	47,08	± 0,15
<b>Mélilot jaune</b>	Fraction d'agrofibrilles longues au mat	46,11	± 0,15
	Fraction d'agrofibrilles longues au mat ( <i>recyclage</i> )	48,80	± 0,09
	Tige entière	45,38	± 0,15
	Fraction d'agrofibrilles de tapis	51,37	± 0,53
	Fraction d'agrofibrilles de tapis ( <i>recyclage</i> )	53,46	± 0,20

**Tableau III-12 : Composante L mesurées sur les tiges entières et les différentes fractions de Mélilots isolées par défibrage mécanique en Cadette**

L'analyse de la composition chimique et des caractéristiques dimensionnelles des fractions fibreuses obtenues vont confirmer cette différence de comportement de la Rouche et du Mélilot lors du défibrage mécanique dans l'installation pilote Cadette.



### III.2.2. Caractérisations chimiques et physiques des fractions obtenues par défibrage mécanique

Les analyses chimiques des principaux constituants des fractions séparées par défibrage mécanique de la Rouche et des Mélilots sont rassemblées dans les Tableaux III-13 et III-14.

	Agrofibrés longues au mat	Agrofibrés de tapis	Poussières (module 1)	Poussières (module 2)	Poussières (module 3)
<b>Matière minérale</b>	7,8 ± 0,2	6,1 ± 0,1	10,7 ± 0,3	9,4 ± 0,2	11,5 ± 1,0
<b>Taux de protéines</b>	5,3 ± 0,4	8,8 ± 0,2	5,6 ± 0,1	4,0 ± 0,2	6,9 ± 0,1
<b>Résidu NDF</b>	73,1 ± 1,0	73,8 ± 0,4	66,6 ± 0,3	68,2 ± 0,7	65,2 ± 0,1
<b>Résidu ADF</b>	40,4 ± 0,9	47,4 ± 0,4	39,6 ± 0,1	41,4 ± 0,4	38,9 ± 1,1
<b>Résidu ADL</b>	33,5 ± 0,4	38,1 ± 0,8	29,7 ± 0,5	31,8 ± 0,5	30,7 ± 0,7
<b>Cellulose</b>	33,5 ± 0,4	38,1 ± 0,8	29,7 ± 0,5	31,8 ± 0,5	30,7 ± 0,7
<b>Lignines</b>	7,0 ± 0,9	9,2 ± 0,8	9,9 ± 0,5	9,6 ± 0,5	8,2 ± 1,1
<b>Hémicelluloses</b>	32,7 ± 1,1	26,5 ± 0,4	27,0 ± 0,4	26,7 ± 0,7	26,2 ± 1,1

*Exprimés en pourcentage de matière sèche*

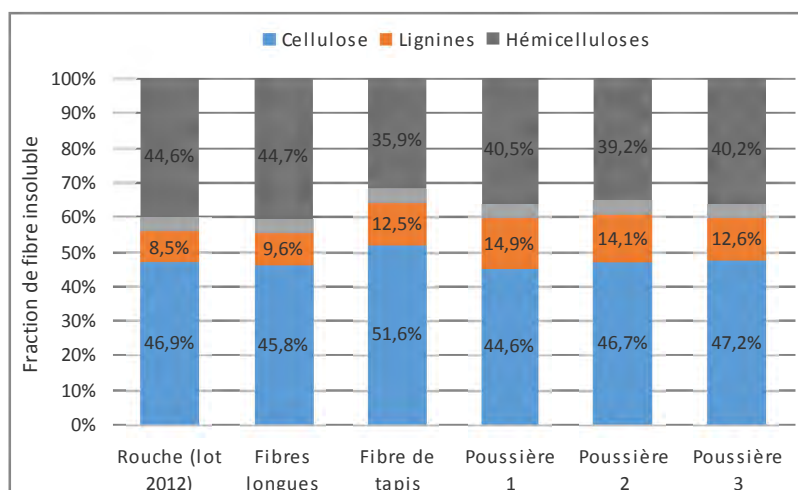
**Tableau III-13 : Compositions chimiques des fractions obtenues après défibrage de la Rouche**

Fraction d'agrofibrés	Mélilot blanc		Mélilot jaune			
	Mat	Tapis	Fonctionnement en évacuation		Fonctionnement en recyclage	
			Mat	Tapis	Mat	Tapis
<b>Matière minérale</b>	3,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,7 ± 0,1	4,6 ± 0,4	3,7 ± 0,1	2,9 ± 0,2
<b>Taux de protéines</b>	6,2 ± 0,8	4,4 ± 0,4	5,8 ± 0,6	3,7 ± 0,1	4,6 ± 0,1	3,0 ± 0,1
<b>Résidu NDF</b>	79,2 ± 0,1	82,8 ± 0,6	66,4 ± 0,3	75,8 ± 0,2	80,0 ± 1,3	83,0 ± 0,1
<b>Résidu ADF</b>	63,7 ± 0,4	67,6 ± 0,7	52,8 ± 0,2	60,1 ± 0,1	67,1 ± 0,8	61,4 ± 0,5
<b>Résidu ADL</b>	52,1 ± 0,6	52,7 ± 2,1	41,5 ± 0,5	44,8 ± 0,1	55,5 ± 1,8	41,0 ± 0,7
<b>Cellulose</b>	52,1 ± 0,6	52,7 ± 2,1	41,5 ± 0,5	44,8 ± 0,1	55,5 ± 1,8	41,0 ± 0,7
<b>Lignines</b>	11,6 ± 0,7	14,9 ± 2,1	11,3 ± 0,5	15,3 ± 0,1	11,6 ± 2,0	20,4 ± 0,7
<b>Hémicelluloses</b>	15,5 ± 0,4	15,3 ± 0,7	13,6 ± 0,3	15,7 ± 0,1	12,9 ± 1,3	21,6 ± 0,5

*Exprimés en pourcentage de matière sèche*

**Tableau III-14 : Compositions chimiques des fractions obtenues après défibrage de Mélilots**

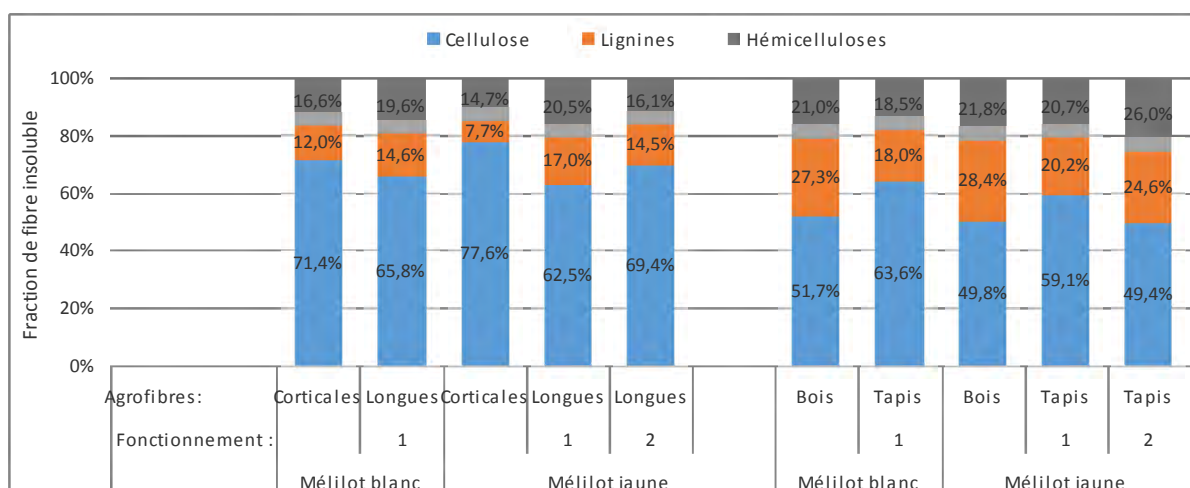
Comme dans le cas du broyage, les fragments de très petite taille qui constituent la fraction de poussières contiennent plus de minéraux, ce qui paraît cohérent avec l'origine « tendre » de ces fragments (§ III-1.3, Tableau III-2). La fraction agrofibrés de tapis semble enrichie en protéines. La fraction agrofibrés longues, en proportion majoritaire, présente une composition des fibres insolubles en cellulose, hémicelluloses et lignines proche de celle de la Rouche entière (Figure III-31), et des fractions fines obtenues par broyage (Tableau III-2), alors que celle des agrofibrés de tapis se rapproche de celle des Jeunes Roseaux broyés, caractérisées par une plus forte teneur en cellulose et en lignines (Tableau III-1). Ce qui tendrait à confirmer que la fraction tapis proviendrait essentiellement des tiges, alors que celle des agrofibrés longues proviendrait des feuilles majoritaires dans la Rouche.



Exprimée en pourcentage de fraction insoluble

**Figure III-31 : Composition de la fraction fibres insolubles de la Rouche et de ses fractions séparées en défilage mécanique**

Une même tendance peut être observée dans le cas du Mélilot, pour lequel la teneur en lignines des agrofibrilles longues est nettement plus faible que celle des agrofibrilles de tapis, d'autant plus que les agrofibrilles longues sont raffinées par le fonctionnement en recyclage (Tableau III-14), les agrofibrilles de tapis présentant alors la même composition que le bois de Mélilot fortement lignifié (Figure III-32). Ce qui confirme bien l'origine des fractions agrofibrilles courtes et longues.

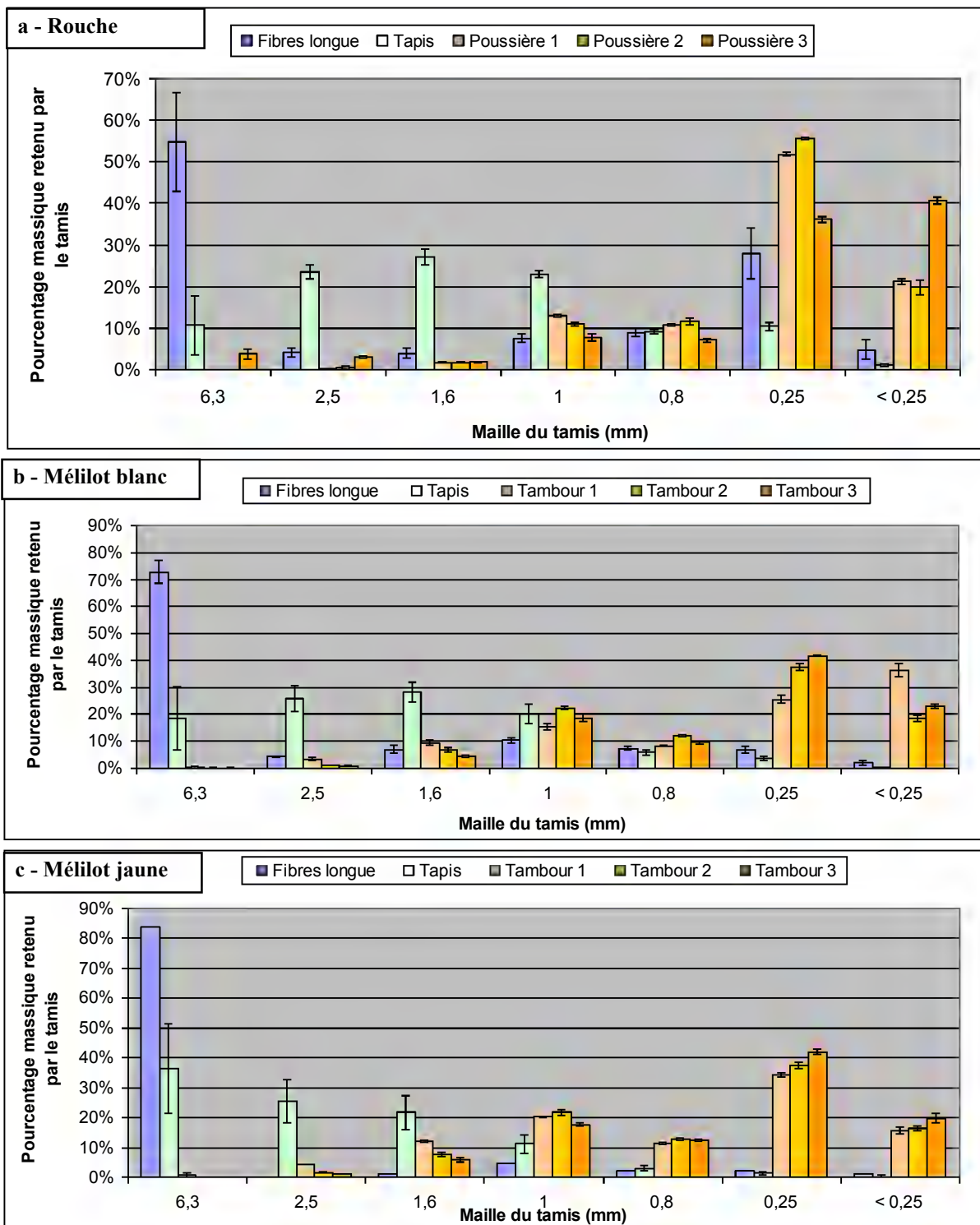


Fonctionnement 1 : en évacuation ; Fonctionnement 2 : en recyclage

Exprimée en pourcentage de fraction insoluble

**Figure III-32 : Composition de la fraction fibres insolubles des agrofibrilles corticales et du bois de Mélilots et des fractions séparées de Mélilots en défilage mécanique**

Les répartitions granulométriques dans les différentes fractions sont aussi différentes dans les cas de la Rouche et des Mélilots (Figure III-33). Dans la fraction d'agrofibres longues au mat, la proportion d'agrofibres refusées au tamis de plus grande ouverture (6,3mm) est supérieure dans le cas du Mélilot (73 à 84% de la masse initiale) comparé à la Rouche (55%). Ces agrofibrilles de longueurs centimétriques à décimétriques ne peuvent pas traverser le tamis malgré leur facteur de forme élevé et leur faible diamètre, en particulier dans le cas des Mélilots (inférieur à 0,25µm), car elles ont tendance à former un mat cohérent qui les enchevêtre partiellement. Dans le cas de la Rouche, la contamination de la fraction d'agrofibres longues par des agrofibrilles de plus petite taille (fraction passant un tamis de maille 0,8mm mais refusée par celui de 0,25mm) est plus importante que pour les Mélilots.



**Figure III-33 : Répartition granulométrique des fractions obtenues par défibrage en Cadette**  
a - Rouche ; b - Méliot blanc ; c - Méliot jaune ;

La fraction d'agrofibrés de tapis est composée de fragments plus petits, mais la distribution granulométrique est assez différente, en moyenne 84% des agrofibrés composant cette fraction obtenue à partir de Rouche est refusée au tamis de maille 1mm et 93 à 95% à partir de Méliots. La répartition de leurs facteurs de forme est aussi différente: les Méliots génèrent des fragments de faible facteur de forme (29% de la fraction est composée de particules et 78% présentent un facteur de forme inférieur à 20), tandis que la Rouche produit des fragments plus affinés, 43% d'entre eux présentant un facteur de forme compris entre 10 et 30, et générant peu de particules (10,5%) (Tableau III-15 et Figure III-34).

Ratio L/D	Agrofibres de tapis				Poussières			
	Rouche		Mélilot jaune		Rouche		Mélilot jaune	
5	10,5%	± 3,0%	29,1%	± 7,4%	18,0%	± 2,3%	56,9%	± 3,6%
10	17,4%	± 3,6%	21,8%	± 2,7%	38,9%	± 0,2%	22,7%	± 0,3%
15	17,7%	± 1,6%	18,0%	± 3,3%	16,6%	± 2,6%	8,1%	± 3,1%
20	13,2%	± 2,3%	8,6%	± 0,9%	10,1%	± 2,0%	4,2%	± 0,6%
25	7,6%	± 3,2%	5,6%	± 1,7%	4,6%	± 0,8%	2,2%	± 0,3%
30	4,5%	± 1,5%	3,7%	± 1,4%	2,5%	± 1,5%	2,0%	± 0,3%
35	2,5%	± 0,5%	3,3%	± 1,0%	2,8%	± 0,8%	1,0%	± 0,3%
40	3,3%	± 2,4%	2,5%	± 0,9%	2,1%	± 0,9%	0,6%	± 0,3%
45	3,0%	± 0,8%	1,3%	± 1,3%	0,8%	± 0,6%	0,5%	± 0,3%
50	2,8%	± 0,4%	1,3%	± 0,9%	0,7%	± 0,6%	0,6%	± 0,1%
> 50	17,6%	± 3,1%	4,9%	± 2,6%	2,9%	± 0,9%	1,2%	± 0,4%

Tableau III-15 : Répartition des facteurs de forme L/D des fractions de tapis et de poussières de Rouche et de Mélilot jaune, obtenues par défibrage en Cadette

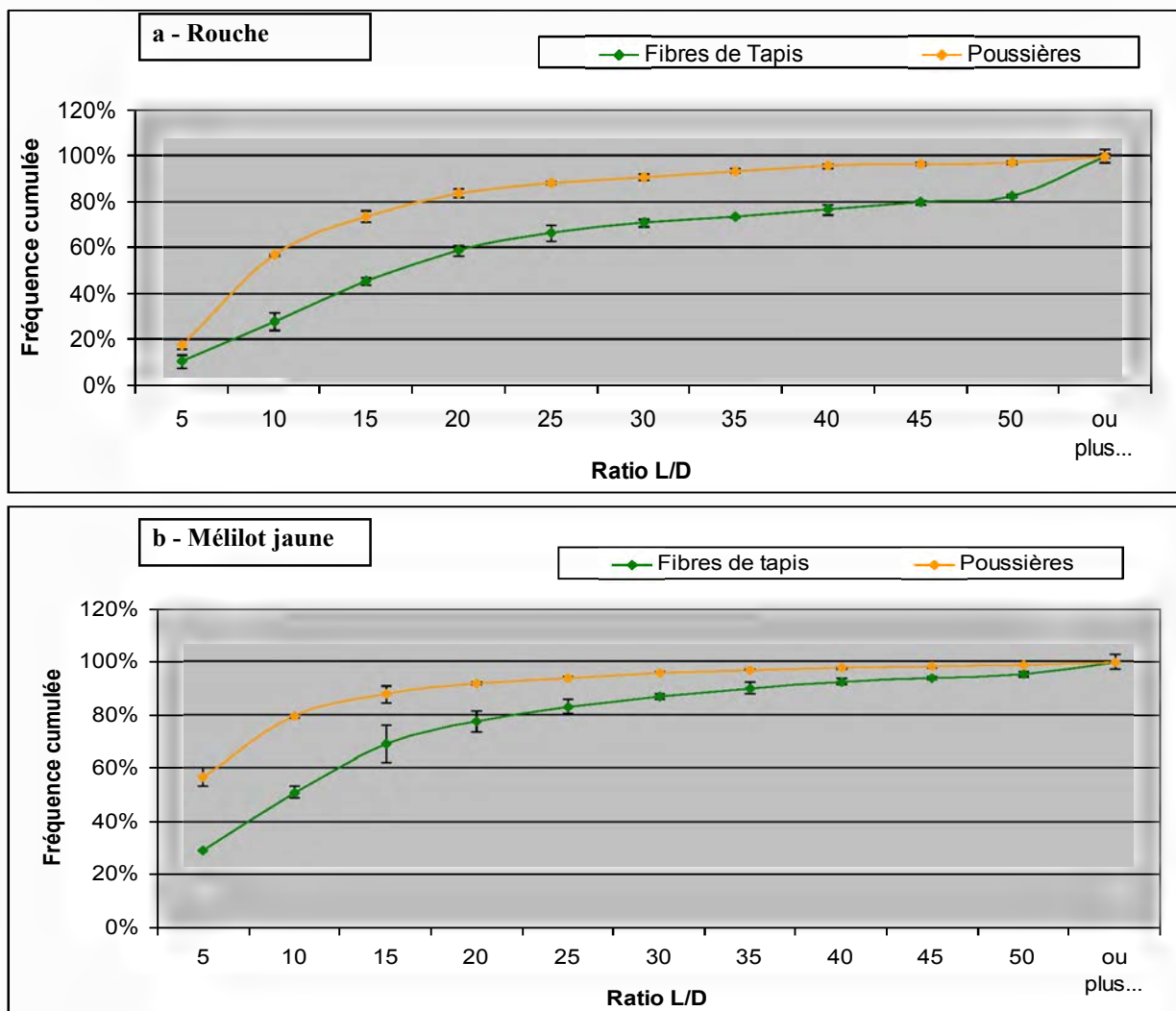
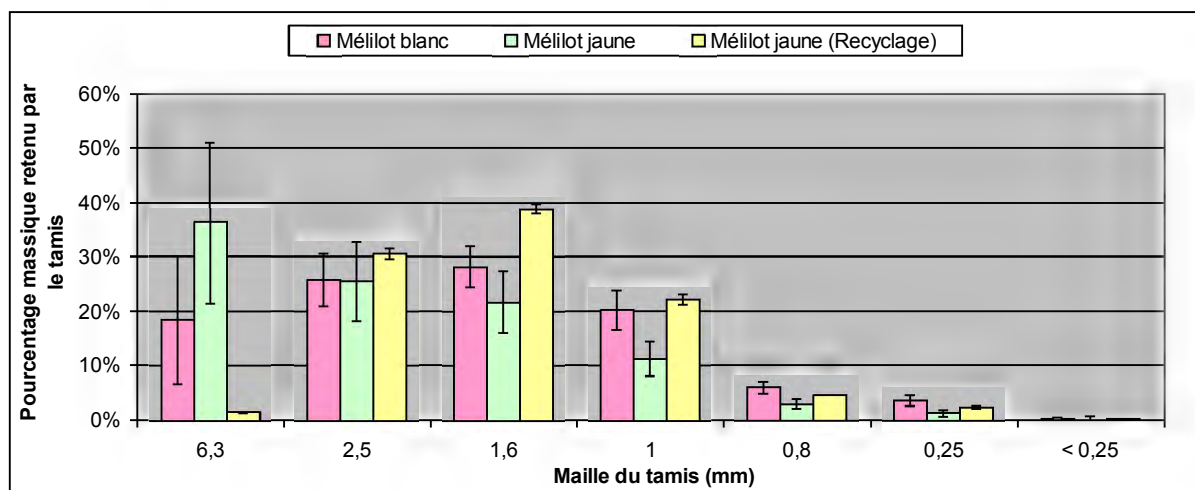


Figure III-34 : Répartition des facteurs de formes des fractions dites de tapis et de poussières  
a - Rouche ; b - Mélilot jaune

En mode de fonctionnement « recyclage », la fraction refusée par un tamis de maille 6,3 mm est réduite et la répartition des fragments obtenus au tapis pour le Mélilot jaune est plus homogène (Figure III-35).



**Figure III-35 : Répartition morphologique des fractions de tapis de Méliots obtenues par défibrage en Cadette**

Enfin, la fraction de « poussières » est composée de fragments particulaires et d'agrofibrés de très petites tailles. Les fractions obtenues à partir de Méliots présentent une dispersion de taille plus importante, 20 à 36% de la masse étant refusée par un tamis de maille 1mm, contre 2 à 12% pour la Rouche. Les facteurs de forme des fragments de cette fraction sont relativement faibles. Le Mélilot jaune génère un fort taux de particules (57% de la fraction), et près de 80% des fragments présentent un facteur de forme inférieur à 10. Dans le cas de la Rouche, la fraction de « poussières » est composée à 57% de fragments présentant un facteur de forme inférieur à 10, et 34% présentant un facteur de forme compris entre 10 et 30.

En conclusion, la combinaison des actions de traction, de compression et de chocs réalisée dans les modules du défibreux mécanique pilote Cadette, introduisant des effets de cisaillement en traction et en flexion, permet d'orienter la fragmentation des matières végétales selon leur nature pour séparer trois catégories d'agrofibrés :

- Des agrofibrés longs (5 à 15 cm) qui selon leur origine sont relativement fins (diamètre inférieur à 1mm), comme c'est le cas des pseudo-mésosfibrés de faisceaux conducteurs des feuilles et gaines foliaires (nervures), voir très fins (diamètre inférieur à 250 µm) dans le cas des faisceaux de fibres libériennes du cortex des tiges de Mélilot. Elles sont récupérées sous forme de mat partiellement structuré, qui contient aussi une faible proportion d'agrofibrés plus courts
- Des agrofibrés courts (1 à 8 cm), sous forme d'amas partiellement défibrés mais de faibles facteurs de forme (diamètre supérieur à 1mm, facteurs de forme compris entre 5 et 25) provenant principalement des tiges fragmentées, très lignifiées dans le cas du bois de Mélilot ou des Cannes de Roseau, et un peu moins dans celui des tiges de Rouche ou de Foin des Marais.
- Des agrofibrés très courts (moins de 1mm) sous forme de poussières, ayant une forme particulière (L/D inférieur à 5) ou de faibles facteurs de forme (L/D inférieur à 20). Leur origine est très diversifiée, correspondant probablement principalement à des fragments « tendres » de type mésophylle de feuille et parenchyme médullaire ou cortical, ou encore à la couche épidermique minéralisée des monocotylédones.

Les proportions de ces trois catégories d'agrofibrés sont dépendantes de la matière première, mais le défibrage mécanique jouant sur la différence de rigidité et de souplesse des tissus cellulaires qu'elle contient, il sera possible de modifier la répartition des trois fractions en agissant sur la teneur en eau de la matière et sur les conditions opératoires.



### III.2.3. Influence de la teneur en eau sur le défibrage mécanique des biomasses

Les biomasses fibreuses sont réhydratées jusqu'à une teneur en eau choisie avant défibrage mécanique dans l'installation pilote Cadette. Les fractions d'agrofibrilles récupérées sont déshydratées en séchoir dynamique (Sécheur Clextral Evolum 600, Annexe IV-V.4) pour leur stockage à une matière sèche voisine de 90%.

L'augmentation de la teneur en eau du Foin des Marais et de la Rouche modifie leur comportement vis-à-vis des contraintes mécaniques imposées dans les modules de défibrage en les rendant moins fragile. La fraction agrofibrilles longues au mat présente un aspect nettement affiné et de plus grande taille moyenne dans le cas du Foin des Marais (Figure III-36). La proportion d'agrofibrilles longues reste voisine, mais la morphologie des agrofibrilles longues au mat séparées du Foin des Marais diffèrent. Défibré à 10% d'humidité, elles sont sous forme de macrofibrilles renforcées contenant plusieurs nervures liées entre elles par une matrice de mésophylle, mais elle sont affinées lors du défibrage à 40% d'humidité sous forme de pseudo-mésofibrilles composées principalement de nervures individualisées, semblables à celles observées pour la Rouche mais néanmoins de moindre taille (Tableau III-16). Dans le cas de la Rouche, les dimensions des agrofibrilles longues récupérées au mat semblent peu sensibles à sa teneur en eau, par contre leur proportion augmente au détriment de celle des agrofibrilles courtes récupérées au tapis et des poussières (Tableau III-17).



Echelle : un carré plein = 1 cm<sup>2</sup>

**Figure III-36 : Agrofibrilles de Foin des Marais obtenues par défibrage mécanique à différentes humidités**

a – Agrofibrilles longues au mat obtenues à humidité de stockage (10%) ; b – Agrofibrilles longues au mat obtenues à 40% d'humidité

Taux d'humidité du défibrage	Rouche		Foin des Marais	
	10%	40%	10%	40%
Longueur moyenne (mm)	44 ± 5	48 ± 4	10-20	20-30
Longueur maximum (mm)	128 ± 32	112 ± 30	< 50	50
Diamètre (mm)	0,5 - 1	0,5 - 1	1-10	0,5 - 1
Facteur de forme	50-100	50-100	10-50	50-100

**Tableau III-16 : Dimensions et facteurs de forme des agrofibrilles longues au mat de Foin des Marais et de Rouche obtenues en défibrage mécanique en Cadette**

Ces observations sont confirmées par la modification de la répartition granulométrique dans les fractions agrofibrilles longues. Selon le degré d'hydratation du Foin des Marais lors du défibrage, les tailles de certains fragments sont augmentées, comme l'atteste une augmentation du taux de refus sur le tamis de maille 6,3mm ; et un affinage du diamètre des agrofibrilles plus courtes est observable, ce qui enrichit en particulier le taux massique de la fraction traversant le tamis de maille 0,25mm (Figure III-37a). Comparativement, la même fraction obtenue à partir de Rouche ne semble pas présenter de différence significative en termes de granulométrie ou de facteur de forme (Figure III-37b). Mais la répartition granulométrique des agrofibrilles de tapis est modifiée (Figure III-86) : une nette augmentation de la taille des fragments est notable, avec 45,5% de la masse de la fraction refusée par un tamis de maille 6,3mm en cas de défibrage humide, contre 22,3% dans le cas d'un défibrage à humidité naturelle de la Rouche.

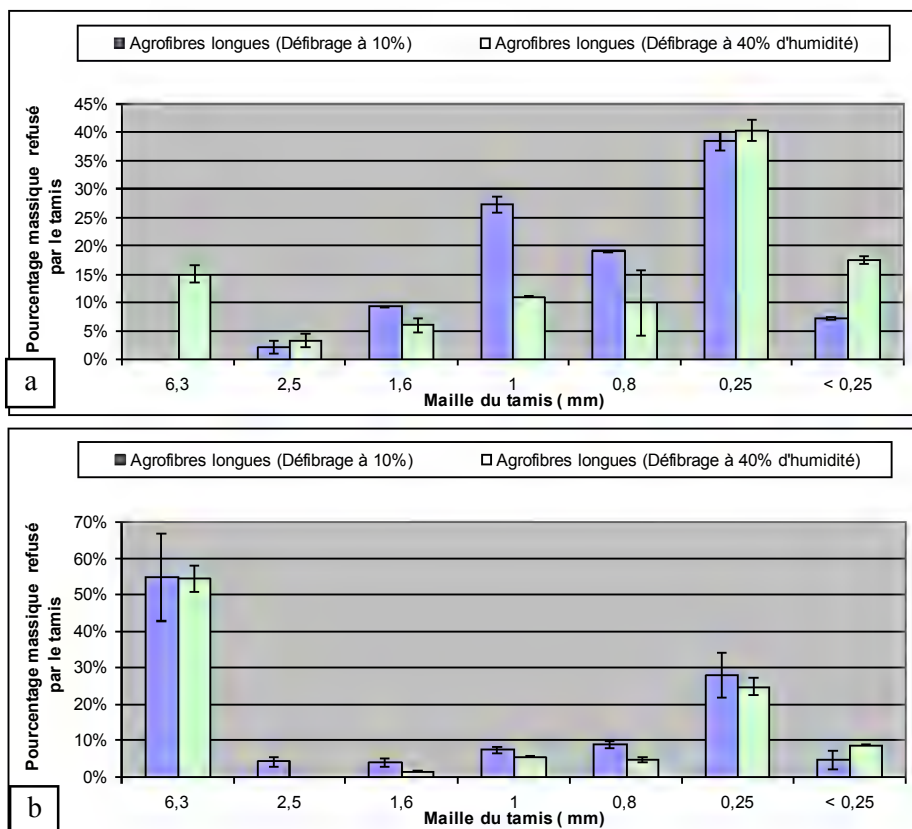


Figure III-37 : Comparaison de la répartition granulométrique d'agrofibrés longs au mat obtenue à humidité de stockage (10%) et à 40% d'humidité  
a – Foin des Marais ; b - Rouche

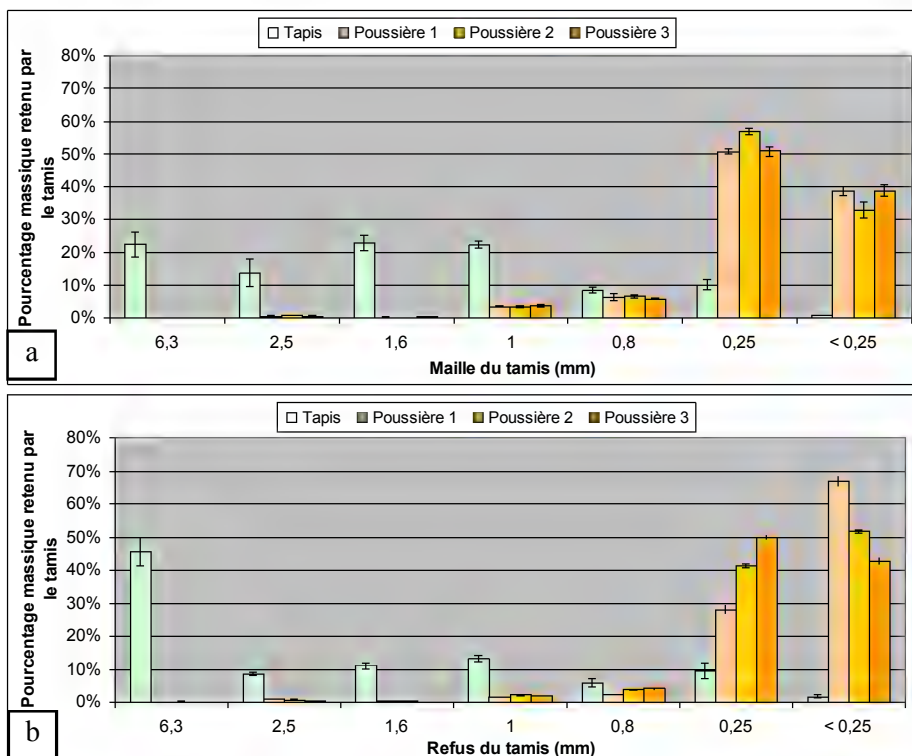


Figure III-38 : Répartition granulométrique des fractions de Rouche isolées obtenues par défibrage à différentes humidités en Cadette  
a – Rouche défibrée à 10% d'humidité ; b – Rouche défibrée à 30% d'humidité

Ainsi, comme dans le cas des agrofibrés obtenues par broyage, l'eau présente en proportion supérieure à la quantité nécessaire pour former les multicouches d'eau à la surface du matériau (§ II.2.3.1), et donc sous forme d'eau libre, a une influence bénéfique sur le comportement des matières végétales de type mélange herbacé soumises aux sollicitations orientées du défilage mécanique. Elle favoriserait la résistance aux sollicitations perpendiculaires à l'axe principal des feuilles et des tiges, ce qui diminue la proportion d'agrofibrés courtes récupérées au tapis. Elle améliore aussi la résistance à la désintégration en fragments de petites tailles et donc diminue la proportion de poussières. Les agrofibrés longues obtenues à plus forte humidité sont plus longues avec un facteur de forme plus élevé dans le cas du Foin des Marais, et sont préservées dans le cas de la Rouche. L'eau permettrait aux faisceaux conducteurs qui composent cette fraction de présenter une meilleure résistance aux chocs et à la fatigue.

L'effet de l'humidité n'a pu être observé dans le cas des Roseaux en raison de leur très faible affinité pour l'eau (§ II.2.3.1). Par contre, son rôle a été mis en évidence sur la libération des agrofibrés longues à partir de Mélilot blanc (Tableau III-17).

Il apparaît que l'augmentation de la teneur en eau dans le Mélilot favorise la proportion d'agrofibrés longues au mat de sortie du défilage mécanique (Figure III-39a). Simultanément, la fraction massique d'agrofibrés courtes au tapis diminue (Figure III-39b), tout comme celle de poussières (Figure III-39c), majoritairement éliminées au premier module (Figure III-39d). A 3% d'eau, correspondant à un séchage préalable du Mélilot, la proportion d'agrofibrés longues est plus faible (10%), avec un maximum d'agrofibrés de tapis (80%) et de poussières (10%). A une telle teneur en eau, qui correspond à peine à la présence d'une monocouche d'eau à la surface du matériau (§ II.3.2.3), le bois du Mélilot blanc est rigide et cassant, et les agrofibrés corticales sont peu souples. Les longueurs moyenne et maximum des agrofibrés extraites au mat sont minimales, indiquant de nombreuses ruptures transversales (Figure III-39e-f). Entre 11 et 15% d'eau, correspondant à la formation de multicouches à la surface du matériau, la plastification des structures fibreuses est possible, favorisant la souplesse des agrofibrés longues dont la proportion au mat double pratiquement, avec la plus grande longueur maximum pour une longueur moyenne des agrofibrés légèrement croissante. A 22% d'eau, l'eau libre apparaît dans la structure des édifices fibreux, et la proportion d'agrofibrés longues au mat continue d'augmenter alors que celle des agrofibrés de bois au tapis diminue. De plus, comme pour une teneur en eau plus faible, la diminution de la vitesse de rotation des tambours à pointes, qui diminue l'énergie mécanique transmise à la matière, favorise la proportion d'agrofibrés longues au mat pour une moindre proportion d'agrofibrés de tapis. A 10% de teneur en eau, la diminution de l'énergie mécanique minimise la fragmentation (§ I.3.1), et les longueurs moyennes et maximums des agrofibrés longues sont effectivement préservées. Toutefois à 22% d'eau, ce phénomène n'est plus significativement observable.

		<b>E1</b>	<b>E2*</b>	<b>E3</b>	<b>E4*</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>	<b>E9</b>	<b>E10</b>
<b>Taux d'humidité</b>	%	11%	11%	11%	11%	3%	15%	22%	22%	22%	25%
<b>Rotation tambour</b>	tpm	1500	1150	800	1150	1150	1150	1500	1150	800	1150
<b>Débit</b>	kg/h	132	106	166	144	156	156	166	178	155	192
<b>Agrofibrés longues</b>	%	11%	20%	23%	16%	10%	18%	20%	24%	30%	46%
<b>Longueur moyenne</b>	cm	5,56	6,22	7,56	6,22	3,78	6,88	6,63	5,00	5,22	5,67
	EC	0,53	0,67	1,24	0,83	0,44	0,64	0,92	0,50	0,83	0,71
<b>Longueur maximum</b>	cm	12,56	16,00	17,67	15,00	7,89	15,75	16,50	14,00	14,89	14,33
	EC	2,65	5,22	2,60	1,41	1,45	1,83	3,16	1,66	3,76	1,58
<b>Agrofibrés courtes</b>	%	82%	70%	70%	75%	80%	74%	72%	68%	63%	48%
<b>Poussières</b>	%	7%	9%	6%	8%	10%	8%	7%	8%	7%	6%
<b>module 1</b>	%	3%	5%	3%	5%	6%	5%	3%	4%	4%	3%
<b>module 2</b>	%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
<b>module 3</b>	%	2%	2%	1%	2%	2%	2%	2%	2%	1%	1%
<b>Indice de contamination</b>		63,85	65,37	66,04	67,39	65,64	68,16	67,22	65,80	64,08	60,50
	EC	0,33	0,11	0,12	0,22	0,08	0,50	0,37	0,33	0,10	0,17
<b>Indice de production d'agrofibrés longues</b>		1,73	3,13	3,56	2,41	1,54	2,66	3,03	3,66	4,66	7,58

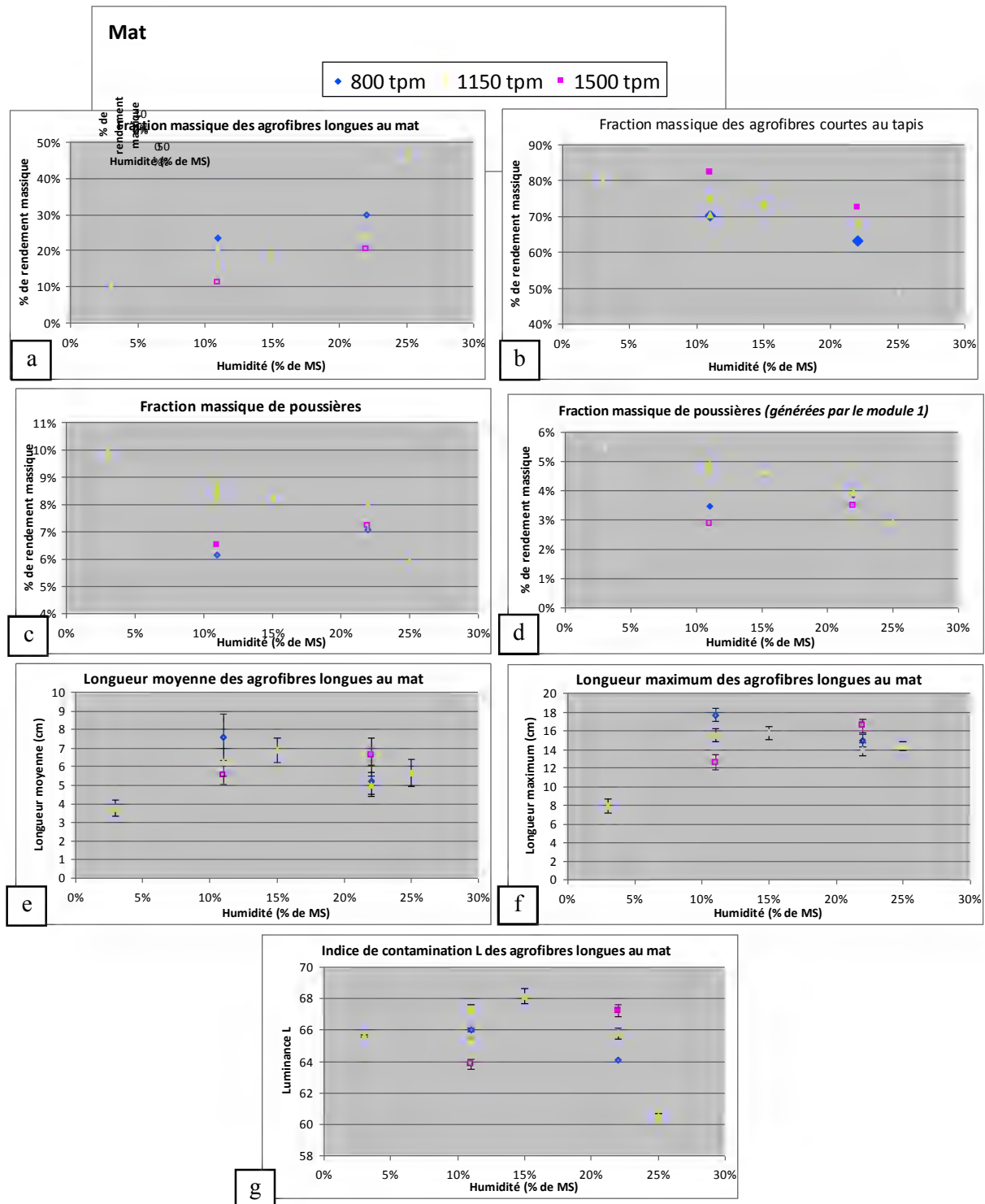
\* Répétition

EC : Ecart-type

Indice de contamination : composante L en analyse colorimétrique

Indice de production d'agrofibrés longues: (fraction massique d'agrofibrés longues / Indice de contamination) \* 1000

**Tableau III-17 : Influence de la teneur en eau sur le défibrage mécanique de Mélilot blanc**



*Rendement massique en pourcentage de matière initiale introduite en entrée*

**Figure III-39 : Influence de la teneur en eau du Mélilot blanc sur les proportions et les caractéristiques des fractions obtenues par défibrage mécanique**

- a- Répartition massique de la fraction d'agrofibres longues
- b- Répartition massique de la fraction d'agrofibres de tapis
- c- Répartition massique de la fraction poussières
- d- Répartition massique de la fraction poussières (détail du module 1 de défibrage)
- e- Longueurs moyennes des agrofibres corticales isolées de la fraction dite « agrofibres longues »
- f- Longueurs maximales des agrofibres corticales isolées de la fraction dite « agrofibres longues »
- g- Indice de contamination L de la fraction d'agrofibres longues



Ainsi, une quantité d'eau minimum dans les tiges de Mélilot, de l'ordre de 10 à 15% correspondant à la formation d'une multicouche d'eau liée à la surface du matériau, est nécessaire pour obtenir une bonne séparation des agrofibrilles corticales, dont la longueur est préservée lorsque l'énergie mécanique est diminuée. Au-delà de ce seuil, l'eau libre qui apparaît favoriserait la solvataion des pectines et le gonflement des hémicelluloses, conduisant à une décohésion plus facile des fibres libériennes du cortex d'avec le bois, et donc une libération plus facile des agrofibrilles longues. Ceci explique l'augmentation de cette fraction au mat jusqu'à des valeurs de 20 à 30% pour des teneurs en eau de 22%, en fonction de la vitesse de rotation des tambours à pointes. La longueur maximum des agrofibrilles reste sensiblement la même (14 à 16cm) mais la longueur moyenne (5 à 7cm) diminue légèrement, indiquant la présence d'agrofibrilles un peu plus courtes dans le mat. Rappelons que le décorticage manuel des tiges de Mélilot blanc conduisait à une proportion massique d'agrofibrilles corticales de 13%, ce qui est nettement plus faible que la proportion d'agrofibrilles longues au mat (20 à 30% à 22% d'humidité). Cette différence correspondrait à la présence d'agrofibrilles issues du défibrage du bois des tiges, plus courtes que les fibres libériennes du cortex, mais suffisamment souples pour être entraînées au mat. L'augmentation de la teneur en eau, sous forme d'eau libre, favoriserait aussi le défibrage d'une partie du bois (en particulier des vaisseaux xylémiens secondaires). A l'appui de cette hypothèse, l'indice de contamination que traduit la luminance L mesurée sur les mats d'agrofibrilles longues rediminue alors que la masse d'agrofibrilles au mat continue d'augmenter (Figure III-39g-a). Le phénomène est encore amplifié pour un plus large excès d'eau (25% de teneur en eau dans le Mélilot de départ, correspondant à plus de 10% d'eau libre), avec un rendement en agrofibrilles longues au mat équivalent à celui des agrofibrilles courtes au tapis (45%) et un minimum de poussières. Pour autant, la longueur maximum des agrofibrilles longues au mat reste élevée (15cm), correspondant probablement à la fraction d'agrofibrilles libériennes du cortex ; et la longueur moyenne reste voisine de celle obtenue à taux d'eau plus faibles (5,5cm). Enfin le taux de contamination serait très faible avec un indice de luminance le plus faible possible. Bien que la corrélation de cet indice avec la quantité de bois de Mélilot n'ait pas été établie (§ III.2.1.2.), ce résultat pourrait bien traduire le fait que les agrofibrilles, autres que les fibres libériennes corticales entraînées au mat, peuvent être extraites sous forme de faisceaux et non pas uniquement d'agrofibrilles courtes individualisées se retrouvant au tapis à moindre taux d'hydratation. Sous l'hypothèse que la diminution de la luminance L est bien corrélée à la proportion d'agrofibrilles longues au mat, le rapport de la fraction massique d'agrofibrilles longues sur la luminance (multiplié par 1000) traduirait un indice de production d'agrofibrilles longues par défibrage mécanique du Mélilot, et son évolution pour les différents essais menés (Figure III-40) illustre parfaitement l'effet de la teneur en eau et de la vitesse de rotation des tambours à pointes sur la génération d'agrofibrilles longues.

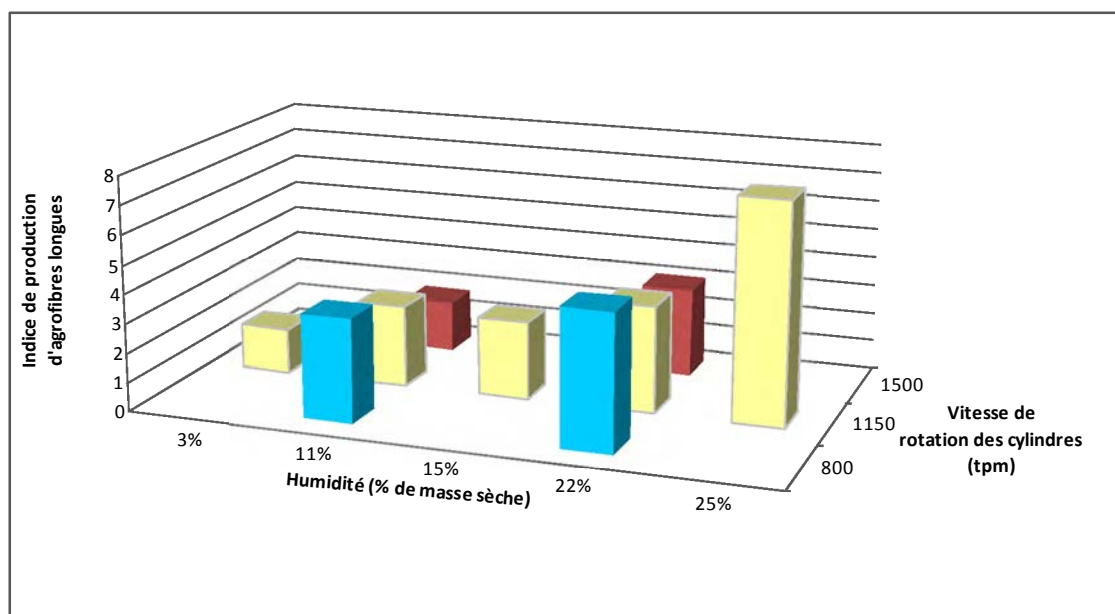


Figure III-40 : Indice de production des agrofibrilles longues en fonction de l'humidité et de la vitesse de rotation des cylindres à pointes.

Le Mélilot blanc présente donc une meilleure aptitude au défilage lorsque l'humidité de la matière avant défilage est élevée, d'autant meilleure que les contraintes imposées sont douces, préservant ainsi la longueur des agrofibrés et favorisant leurs séparations.

En conclusion, même si le mode de fragmentation par défilage mécanique des tiges de Mélilot n'est pas exactement identique à celui de la Rouche ou du Foin des Marais, il s'applique dans les deux cas sur une fragmentation sélective obtenue grâce à une différence de comportement mécanique des constituants de la biomasse:

- Les sollicitations en flexion permettent la séparation des parties rigides (tiges, bois), qui sont brisées et évacuées par gravité dans la fraction dite de « tapis », et des parties souples (feuilles, agrofibrés corticales), qui sont entraînées par les pointes dans la fraction d'agrofibres longues au mat.
- Les sollicitations en traction et les déformations rapides imposées jouent sur la différence de résistance de la matrice fragile (parenchyme, mésophylle) et les agrofibrés plus résistants (nervures, faisceaux de fibres libériennes), entraînant une rupture préférentielle de la matrice et une libération de l'agrofibre par glissement (Figure I-59c). Néanmoins lorsque l'énergie apportée est trop importante, la rupture s'effectue aussi sur l'agrofibre. Il est possible de renforcer la résistance des agrofibrés en augmentant le taux d'humidité de la matière première, sans pour autant empêcher la bonne séparation des agrofibrés de leur matrice.

L'humidité de la matière permet d'améliorer la quantité et la qualité des agrofibrés (du moins dans le cas du Foin des Marais et du Mélilot blanc). La dimension des agrofibrés semble cependant aussi dépendre beaucoup de leurs origines : même si le Foin des Marais génère des agrofibrés présentant un bon facteur de forme, la dimension reste modeste ; et l'augmentation de l'humidité n'influence pas la dimension des agrofibrés longues de Rouche, et de même il semble exister un seuil pour celles du Mélilot blanc.

Ainsi l'augmentation de l'humidité de la matière avant défilage mécanique permet d'augmenter la proportion d'agrofibres longues dans le mat de sortie, et dans une certaine mesure de les affiner. Dans le cas du Foin des Marais, la plus forte affinité pour l'eau de ce mélange d'herbacées constitué de tiges et de feuilles, liée à leur teneur élevée en composés hydrosolubles, les rend suffisamment souples et moins fragiles pour que la proportion d'agrofibres longues au mat soit déjà élevée avec une teneur en eau limitée et voisine de 10%. L'augmentation de l'humidité permet surtout une meilleure individualisation des pseudo-mésosfibres de faisceaux conducteurs, présentant des facteurs de forme plus élevés (50 à 100) mais dont les dimensions en longueur restent modestes (2 à 3 cm pour des diamètres entre 0,5 et 1 mm). Dans le cas de la Rouche, dans laquelle la proportion de feuilles est plus élevée, l'augmentation de l'humidité de la matière permet surtout d'augmenter la proportion d'agrofibres longues au mat, et un taux d'humidité à l'équilibre de 10% est déjà suffisant pour assurer le défilage des nervures et des faisceaux conducteurs des feuilles et des gaines foliaires, l'humidité supplémentaire agissant peu sur la longueur et le diamètre des agrofibrés, plus longues et plus fines que celles obtenues à partir du Foin des Marais (4 à 5 cm en moyenne, mais allant jusqu'à 13cm, pour un diamètre compris entre 0,5 et 1mm). Dans le cas des Mélilots, l'augmentation de l'humidité favorise surtout l'augmentation de la proportion d'agrofibres longues au mat, dans laquelle les agrofibrés corticales d'une grande longueur (autour de 15cm) et fines (diamètre inférieur à 250  $\mu\text{m}$ ) sont accompagnées d'agrofibres plus courtes provenant du défilage du bois, et conduisant à une valeur moyenne de longueur plus faible au fur et à mesure de l'enrichissement du mat (7cm à 15% de teneur en eau pour un rendement en mat de 25%, et 5,5cm à 22% d'eau pour un rendement de 25%).

Ces différences de caractéristiques dimensionnelles et de compositions des agrofibrés issues du défilage mécanique se traduisent par des propriétés physiques différentes, comme dans le cas des broyats.

### III.2.4. Caractérisation physico-chimique des agrofibrés obtenues par défilage

Les caractéristiques de masse volumique et de rétention d'eau, de conductivité thermique et de propriétés d'auto-assemblage sont déterminées sur les fractions issues du défilage mécanique des

biomasses étudiées avec les mêmes protocoles que ceux décrits pour les broyats de ces mêmes matières.

### III.2.4.1. Masse volumique apparente et capacité de rétention d'eau

Comme les premières observations semblaient l'indiquer, ce sont les agrofibrilles longues au mat qui sont le plus foisonnantes, avec des valeurs de masse volumique apparente 2 à 4 fois plus faibles que celles de leur mat équivalent formé à partir des broyats correspondants (Tableaux III-18 et III-5). Les agrofibrilles longues, de facteurs de forme élevés, forment un écheveau théoriquement aléatoire (dispersion des agrofibrilles par gravité) et forment un mat non structuré, intissé et aéré. Les valeurs de masse volumique apparente sont proches pour les trois matières. Tout au plus peut-on remarquer que la valeur un peu plus élevée pour le Foin des Marais que pour la Rouche pourrait être attribuée au fait que les agrofibrilles y sont en moyenne un peu plus courtes (Tableau III-16), et que l'écart entre les deux Mélilots correspond au fait que la proportion d'agrofibrilles longues dans le Mélilot jaune est un peu plus élevée que dans le Mélilot blanc (Figure III33b-c).

Fractions fibreuses	Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Ratio liquide/solide à saturation	Pourcentage de rétention d'eau
Foin des Marais	37,3 ± 3,2	8,0 ± 0,6	90% ± 1%
Rouche	32,3 ± 1,5	8,1 ± 0,3	91% ± 0%
Mélilot Blanc	42,7 ± 3,8	4,3 ± 0,2	84% ± 1%
Mélilot Jaune	37,6 ± 3,2	3,6 ± 0,1	82% ± 0%
Rouche	66,6 ± 8,4	3,6 ± 0,2	81% ± 1%
Mélilot Blanc	73,7 ± 8,3	2,8 ± 0,1	77% ± 1%
Mélilot Jaune	65,8 ± 3,5	2,5 ± 0,2	75% ± 1%
Mélilot Jaune	118,5 ± 5,4	2,7 ± 0,0	75% ± 0%
Rouche	91,6 ± 4,5	6,8 ± 0,3	88% ± 0%

**Tableau III-18 : Masse volumique, ratio liquide/solide à saturation et capacité de rétention d'eau des fractions obtenues par défilage mécanique**

Les masses volumiques apparentes des mats d'agrofibrilles récupérées au tapis sont deux fois plus élevées que celles des mats d'agrofibrilles longues, ce qui est cohérent avec les plus faibles facteurs de forme qu'ils contiennent. Dans le cas de la fraction au tapis récupérée en mode recyclage du défilage mécanique du Mélilot jaune, constituée essentiellement de fragments de bois (Figures III-28e-f), la masse volumique apparente (118 kg/m<sup>3</sup>) est encore plus élevée et se rapproche de celle obtenue pour le mat formé dans les mêmes conditions à partir de broyats (145 kg/m<sup>3</sup>). Quant aux poussières, le mat formé par l'empilement de particules et petites agrofibrilles est logiquement plus dense (91 kg/m<sup>3</sup> pour les poussières de Rouche, proche des 107 kg/m<sup>3</sup> pour le broyat de Rouche qui contient près de 60% de particules et d'agrofibrilles de facteurs de forme inférieurs ou égaux à 10).

Bien que de masses volumiques apparentes proches, les fractions d'agrofibrilles longues au mat issues des mélanges herbacées type feuilles, gaines foliaires et tiges (Foin des Marais et Rouche) retiennent beaucoup plus d'eau à saturation que celles issues des Mélilots. Une même observation avait été faite dans le cas des broyats, et peut-être à priori corrélée avec la teneur en hydrosolubles et la nature des fibres insolubles plus hémicellulosiques et moins ligneuses dans les mélanges herbacées type feuilles, gaines foliaires et tiges. A l'exception de la Rouche, les valeurs de ratio liquide/solide à saturation ou de pourcentage de rétention d'eau des agrofibrilles longues au mat sont très proches de celles mesurées pour des broyats de matières correspondantes. Dans le cas de la Rouche, la nettement plus faible capacité de rétention d'eau des agrofibrilles de tapis par rapport à celle des agrofibrilles longues du mat, qui peut être en partie imputée à leur masse volumique plus élevée, peut aussi s'expliquer par l'enrichissement en agrofibrilles plus ligneuses et moins hémicellulosiques (Tableau III-13). Leur contribution à une moindre affinité pour l'eau pourrait aussi être à l'origine de la plus faible capacité d'absorption d'eau des broyats de Rouche, par comparaison à celle de Foin des Marais. Une même interprétation peut être proposée pour les agrofibrilles de tapis des Mélilots : les agrofibrilles de bois sont plus ligneuses, même si la masse volumique apparente est aussi plus faible, et leur ratio liquide/solide à saturation est 1,5 fois plus faible que celui des agrofibrilles longues au mat. Quant aux poussières de

Rouche, leur capacité de rétention d'eau aurait pour origine la nature fortement hémicellulosique et très peu ligneuse des fragments qu'elles contiennent.

### III.2.4.2. Conductivité thermique

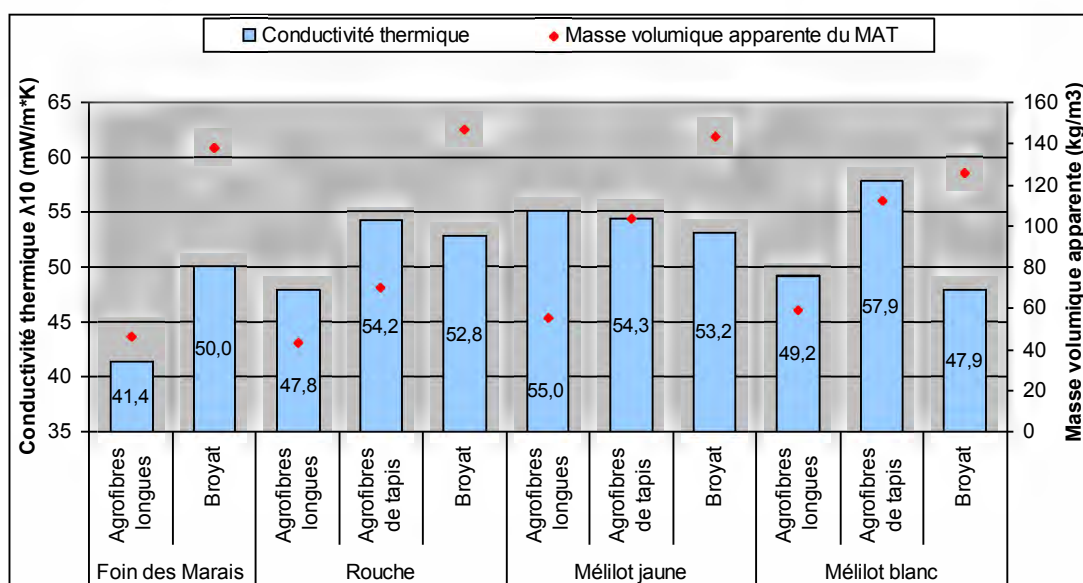
La conductivité thermique des fractions agrofibrés longues au mat et agrofibrés de tapis obtenues par défibrage mécanique des biomasses fibreuses a été mesurée sur les mats formés selon le même protocole que pour les mats de broyats (Annexe IV-IV.9), et dont la masse volumique a été déterminée (Tableau III-19).

	Masse volumique ( $kg/m^3$ )	Coefficient de conductivité thermique $\lambda_{10}$ (mW/m.K)
<b>Agrofibrés longues</b>		
Foin des Marais	46	41,4
Rouche	43	47,8
Métilot jaune	55	55,0
Métilot Blanc	59	49,2
<b>Agrofibrés de tapis</b>		
Rouche	70	54,2
Métilot jaune	103	54,3
Métilot jaune (recyclage)	147	59,6
Métilot blanc	112	57,9

Ecart-type maximum: 1,5 W/m.K

**Tableau III-19 : Coefficients de conductivité thermique des fractions dites agrofibrés longues et agrofibrés de tapis**

Les agrofibrés longues sont plus foisonnantes et conduisent à des conductivités thermiques plus faibles que les agrofibrés de tapis correspondantes (Figure III-41). La conductivité thermique des agrofibrés longues de Foin des Marais (41,4mW/m.K) est nettement plus faible que celle mesurée pour le broyat (50,0mW/m.K), ce qui permet de considérer ces mats d'agrofibres comme un bon isolant thermique, équivalent à ceux mesurés à partir d'agrofibres de chanvre (42,4mW/m.K) de densité analogue (52kg/m<sup>3</sup>). Cet écart avec les mats de broyat peut évidemment être imputé à la différence de masse volumique, trois fois plus faible pour le mat d'agrofibres longues. Toutefois, dans le cas de la Rouche, l'évolution de la conductivité thermique ne suit pas celle de la masse volumique (Figure III-41)



Ecart-type maximum: 1,5 W/m.K

**Figure III-41 : Coefficients de conductivité thermique des mats d'agrofibres obtenues par défibrage mécanique ou par broyage des biomasses étudiées, de masse volumique apparente contrôlée**

Ceci indique bien que la nature des agrofibrés agit aussi sur la conductivité thermique. Le phénomène est encore plus net dans le cas des agrofibrés de Mélilots. Malgré une densité apparente 2 à 3 fois plus faible, les mats d'agrofibrés longues de Mélilots blanc et jaune présentent des conductivités thermiques plus élevées que leurs équivalents de broyats, bien que plus faibles que celles des mats d'agrofibrés de tapis. Les valeurs mesurées pour ces derniers sont plus élevées que celles obtenues pour des mats de chènevotte de chanvre à masse volumique équivalente (52 à 53mW/m.K pour une densité apparente de 1320 à 145kg/m<sup>3</sup>), ce qui pourrait être lié d'une part à une microporosité plus faible des bois de Mélilot que celle de la chènevotte, et d'autre part aux agrofibrés longues encore présentes sur le bois de Mélilot, qui peuvent faire foisonner les agrofibrés plus que le bois isolé ne le ferait.

### *III.2.4.3. Auto-assemblage des agrofibrés générées par défibrage mécanique*

L'aptitude à l'auto-assemblage par thermopressage des agrofibrés obtenues par défibrage mécanique est évaluée selon le même protocole que celui appliqué aux broyats (§ III.1.7). La densité, le module d'élasticité et la résistance maximale à la rupture en flexion des éprouvettes réalisées par thermopressage selon les conditions opératoires sélectionnées sont mesurées pour les agrofibrés longues de Foin des Marais et de Rouche obtenues pour différents taux d'humidité, et pour les agrofibrés longues et de tapis des Mélilots jaune et blanc à leur humidité d'équilibre de stockage. Les résultats obtenus (Tableau III-20) font apparaître les points suivants :

- Comme dans le cas des broyats, la Rouche et le Foin des Marais conduisent à des matériaux thermopressés plus denses que les Mélilots (Figure III-42), et les densités atteintes pour les différentes conditions de thermopressage de mats d'agrofibrés longues sont proches de celles des broyats de la même matière, obtenus dans les mêmes conditions (Tableaux III-8 et III-20). Bien qu'à la limite de la signification, l'affinage des agrofibrés longues obtenues par défibrage mécanique à humidité élevée de la Rouche et du Foin des Marais (40% d'humidité) tendrait à augmenter la densité des plaques. Dans le cas du Mélilot, la sélection des agrofibrés longues dans le mat obtenu par défibrage mécanique ne semble pas agir sur la densification ; tout au plus elle améliore l'homogénéité du matériau, traduite par une diminution des écarts types observés pour la densité des éprouvettes. Ceux-ci étaient plus élevés pour celles obtenues à partir des broyats, en particulier à faible température (185°C) et pression (79kg/cm<sup>2</sup>) de thermopressage (Figure III-17a). Le mélange agrofibrés corticales/agrofibrés de bois au mat du défibrage mécanique en fonctionnement « recyclage » se comporte de la même façon que le mélange agrofibrés de bois/agrofibrés corticales résiduelles au tapis en fonctionnement « évacuation », et requiert des conditions de température (190°C) et de pression (191kg/cm<sup>2</sup>) plus élevées pour se densifier ; et la fraction purifiée des bois de tapis obtenue par défibrage mécanique en mode recyclage conduit à des plaques de densité plus faible.

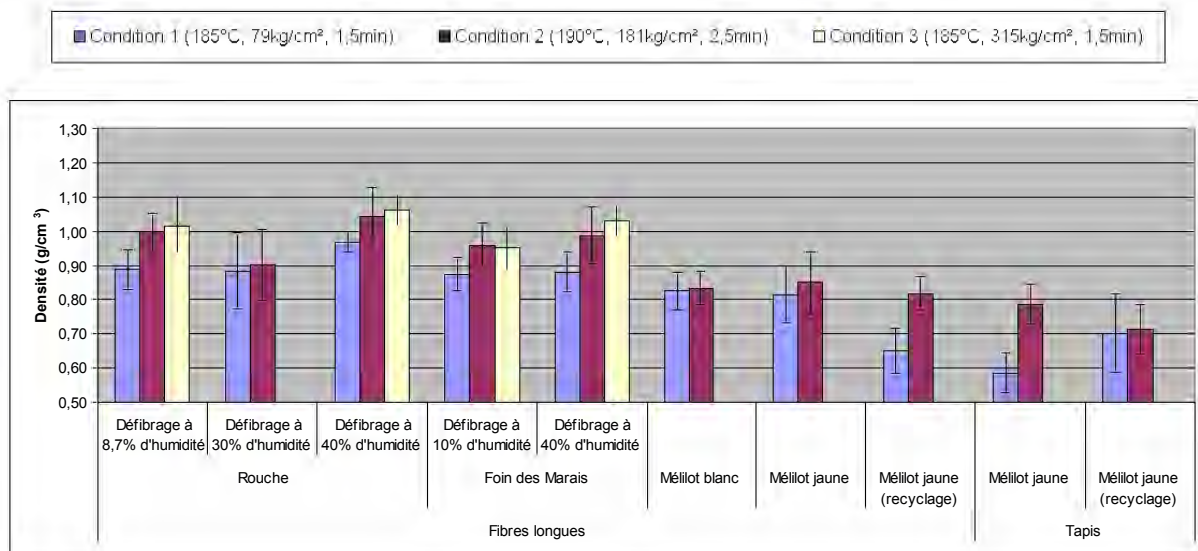
- Mais comme observé pour les broyats des matières, les caractéristiques mécaniques en flexion des matériaux ne sont pas directement corrélables à leur densité. La sélection d'agrofibrés obtenues par défibrage mécanique de Foin des Marais et de Rouche à leur humidité d'équilibre de stockage (respectivement 10% et 8,7% d'eau) conduit, dans les meilleures conditions de thermopressage (2,5min à 190°C et 181 kg/cm<sup>2</sup>) à une nette amélioration des résistances à la rupture et du module, par comparaison avec les broyats obtenus pour la grille à 6mm (Figure III-43, III-44, et III-15), bien que les densités des plaques soient pratiquement les mêmes (respectivement 0,96 et 0,95 ; 1 et 1,03). Dans le cas du Foin des Marais, les valeurs augmentant de 65 et 35% (E=280 à 632MPa et  $\sigma_{\max}$ =4,4 à 5,9MPa) et elles font plus que doubler dans le cas de la Rouche (E=160 à 596MPa et  $\sigma_{\max}$ =2,9 à 6,8MPa). L'affinage des agrofibrés longues par le défibrage à humidité plus élevée (30% pour la Rouche et 40% pour le Foin des Marais) tendrait à augmenter cette différence pour la résistance à la rupture. Remarquons cependant qu'une plus grande finesse des agrofibrés longues ne semble pas avoir d'effet favorable sur le module en flexion et que l'augmentation de la pression au thermopressage (315 kg/cm<sup>2</sup>) se traduirait par une chute de résistance en flexion dans certains cas, liée probablement à une rupture des agrofibrés longues. Par contre, dans le cas des agrofibrés longues au mat obtenues par défibrage mécanique des Mélilots blanc et jaune, les résistances mécaniques ne sont pas améliorées (E=477 à 470 MPa et  $\sigma_{\max}$ =6,3 à 5,5MPa) par rapport à celles obtenues à partir des broyats (E=973 à 633MPa et  $\sigma_{\max}$ =7,4 à 6,2MPa). L'élimination des agrofibrés courtes issues des bois au tapis, dont le thermopressage ne conduit pas à des plaques plus résistantes (E=397MPa et  $\sigma_{\max}$ =4,2MPa) même



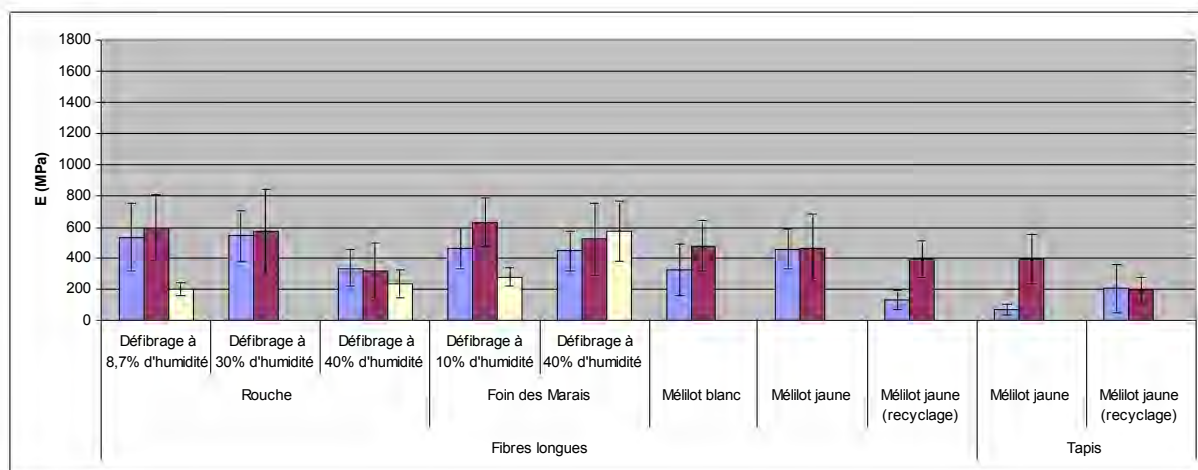
lorsque les agrofibrés de bois sont épurés par leur recyclage ( $E=195\text{MPa}$  et  $\sigma_{\max}=2,2\text{MPa}$ ), n'améliore pas la résistance des plaques de mat d'agrofibrés longues.

Matière première	Fraction	Conditions opératoires	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Module d'élasticité (Mpa)	Résistances maximales (Mpa)
Rouche	Agrofibrés longues (défibrage à 8.7% d'humidité)	1 (185°C, 1.5 min 79 kg/cm <sup>2</sup> )	0,89 ± 0,06	533 ± 221	5,9 ± 1,7
Rouche	Agrofibrés longues (défibrage à 30% d'humidité)		0,88 ± 0,11	540 ± 160	7,5 ± 3,3
Rouche	Agrofibrés longues (défibrage à 40% d'humidité)		0,97 ± 0,03	338 ± 120	5,9 ± 2,1
Foin des Marais	Agrofibrés longues (défibrage à 10% d'humidité)		0,87 ± 0,05	465 ± 135	4,8 ± 0,7
Foin des Marais	Agrofibrés longues (défibrage à 40% d'humidité)		0,88 ± 0,06	446 ± 127	4,9 ± 1,4
Mélilot blanc	Agrofibrés longues		0,82 ± 0,06	326 ± 164	6,3 ± 4,4
Mélilot jaune	Agrofibrés longues		0,82 ± 0,08	459 ± 129	6,2 ± 1,5
Mélilot jaune	Agrofibrés longues (recyclage)		0,65 ± 0,06	134 ± 62	2,9 ± 1,3
Mélilot jaune	Agrofibrés de tapis		0,59 ± 0,06	70 ± 34	1,5 ± 0,5
Mélilot jaune	Agrofibrés de tapis (recyclage)		0,70 ± 0,11	208 ± 152	2,3 ± 1,3
Rouche	Agrofibrés longues (défibrage à 8.7% d'humidité)	2 (190°C, 2.5 min 181 kg/cm <sup>2</sup> )	1,00 ± 0,05	596 ± 212	6,8 ± 1,8
Rouche	Agrofibrés longues (défibrage à 30% d'humidité)		0,90 ± 0,11	572 ± 271	7,3 ± 2,0
Rouche	Agrofibrés longues (défibrage à 40% d'humidité)		1,04 ± 0,08	316 ± 181	5,4 ± 2,3
Foin des Marais	Agrofibrés longues (défibrage à 10% d'humidité)		0,96 ± 0,07	632 ± 158	5,9 ± 0,8
Foin des Marais	Agrofibrés longues (défibrage à 40% d'humidité)		0,99 ± 0,08	523 ± 231	6,9 ± 2,5
Mélilot blanc	Agrofibrés longues		0,83 ± 0,05	477 ± 163	6,3 ± 1,9
Mélilot jaune	Agrofibrés longues		0,85 ± 0,09	470 ± 212	5,5 ± 2,2
Mélilot jaune	Agrofibrés longues (recyclage)		0,82 ± 0,05	395 ± 112	4,6 ± 0,9
Mélilot jaune	Agrofibrés de tapis		0,79 ± 0,06	397 ± 159	4,2 ± 1,4
Mélilot jaune	Agrofibrés de tapis (recyclage)		0,71 ± 0,07	195 ± 82	2,2 ± 0,7
Rouche	Agrofibrés longues (défibrage à 8.7% d'humidité)	3 (185°C, 1.5 min 315 kg/cm <sup>2</sup> )	1,02 ± 0,08	205 ± 43	4,1 ± 0,8
Rouche	Agrofibrés longues (défibrage à 40% d'humidité)		1,06 ± 0,05	238 ± 86	5,0 ± 1,4
Foin des Marais	Agrofibrés longues (défibrage à 10% d'humidité)		0,95 ± 0,06	281 ± 59	3,8 ± 0,8
Foin des Marais	Agrofibrés longues (défibrage à 40% d'humidité)		1,03 ± 0,05	571 ± 193	7,1 ± 1,6

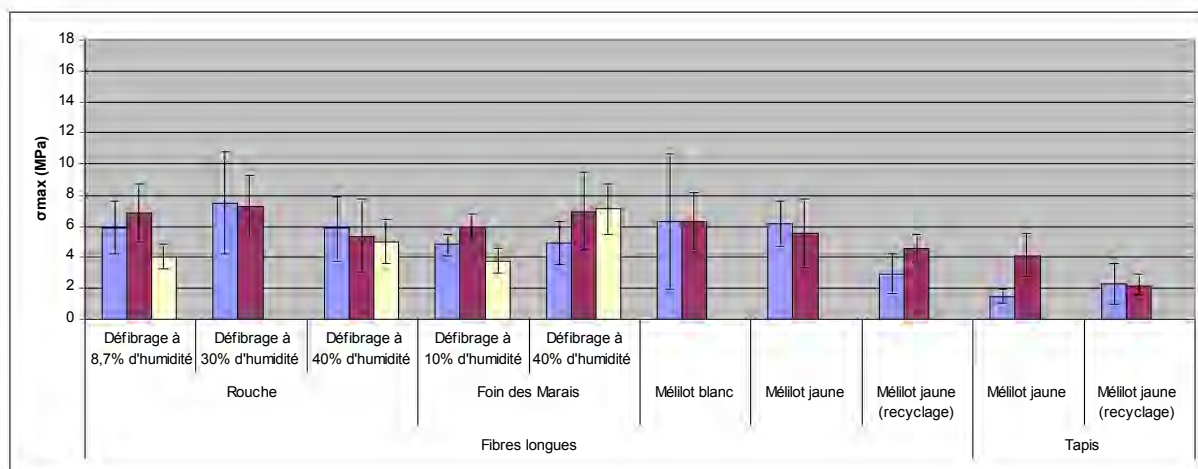
Tableau III-20 : Caractérisations mécaniques des plaques autoliées de fractions obtenues en défibrage mécanique



**Figure III-42 : Influence de l'origine et du taux d'humidité de défibrage sur la densification des matériaux autoliés de fractions obtenues en défibrage mécanique**



**Figure III-43 : Influence de l'origine et du taux d'humidité de défibrage sur le module d'élasticité en flexion des matériaux autoliés de fractions obtenues en défibrage mécanique**



**Figure III-44 : Influence de l'origine et du taux d'humidité de défibrage sur la résistance maximal en flexion des matériaux autoliés de fractions obtenues en défibrage mécanique**

En conclusion, bien que les mécanismes de l'assemblage des agrofibrés ne soient probablement pas les mêmes, toutes les agrofibrés longues des mats obtenues par défibrage mécanique conservent leur capacité d'auto-assemblage. Dans le cas de la Rouche et du Foin des Marais, l'affinage des agrofibrés longues et la séparation des agrofibrés courtes et des particules ne pénalisent pas l'auto-liaison des agrofibrés. Le thermopressage ne requiert pas forcément une augmentation de la température et de la pression ; et la fraction de composés non fibreux reste probablement impliquée dans la formation du liant interfibre, l'enrichissement en hémicelluloses et l'appauvrissement en lignines de ces agrofibrés ne s'avérant pas un facteur défavorable.

L'augmentation de résistance en flexion de plaques thermopressées obtenues pourrait être attribuée à l'augmentation de la proportion d'agrofibrés longues, de facteur de forme L/D élevé, dans le matériau.

Dans le cas du Mélilot, la sélection des agrofibrés longues dans le mat ne conduit pas à une même amélioration de la résistance du matériau. A la différence des agrofibrés longues obtenues à partir de la Rouche et du Foin des Marais, les agrofibrés longues au mat issues du défibrage des Mélilots sont beaucoup plus riches en cellulose (66% de la fibre insoluble), relativement pauvres en hémicelluloses (20% de la fibre insoluble) pour une teneur en lignines intermédiaire (15% de la fibre insoluble). La mobilisation de ces deux dernières fractions, associée à celle des fractions non fibreuses (20% de la masse sèche dont 6% de protéines) assurait lors du thermopressage l'auto-liaison des agrofibrés, même dans les conditions plus douces (1,5min, 185°C et 79 kg/cm<sup>2</sup>). Mais la plus faible proportion de composés mobilisables dans les conditions de thermopressage limiterait la quantité de liant interfibre, et leur caractère plus cellulosique défavoriserait la densification. L'élimination des agrofibrés courtes de bois, bien que leur thermopressage ne conduise pas à des matériaux résistants, s'avère défavorable à la cohésion du matériau : dans les broyats, le bois contribue à former une matrice d'agrofibrés courtes, dont les lignines, en plus forte proportion, assurent la cohésion dès lors que les conditions de thermopressage le permettent (2,5min à 190°C et 181 kg/cm<sup>2</sup>), les agrofibrés longues résiduelles formant un renfort.

### III.2.5. Conclusions sur le défibrage mécanique

A la différence d'une fragmentation par broyage, le défibrage mécanique combine les actions de compression par écrasement entre rouleaux et de percussion par des tambours à pointes en rotation, aux effets de cisaillement en traction et en flexion, orientés préférentiellement dans le sens longitudinal (i.e. dans l'axe d'allongement de l'organe) des assemblages d'agrofibrés. Véritable fractionnement mécanique, le procédé exploite les différences de caractéristiques mécaniques des organes des plantes (tiges, feuilles et gaines foliaires) et des tissus cellulaires qui les composent, ce qui permet d'en extraire les agrofibrés, de les affiner et de les séparer par classification en fonction de leurs tailles et de leurs densités. Mis en œuvre dans l'installation pilote Cadette associant trois modules de défibreux mécanique, trois fractions d'agrofibrés peuvent être obtenues :

➤ Les fragments fibreux issus des parties plus rigides des organes de plantes et de tissus cellulaires trop fragiles pour résister aux contraintes de traction et de flexion. Ils sont séparés par gravité et récupérés sous forme d'amas de macrofibrés type faisceaux conducteurs et parenchyme ou type xylème secondaire (§ I.2.4.2) pouvant être partiellement ouvert. Les longueurs de ces fragments se situent dans la gamme centimétrique (0,5 à 5cm), avec des facteurs de forme compris majoritairement entre 5 et 25, ce qui justifie leur appellation d' « agrofibrés courtes centimétriques ». Comme elles sont récupérées par gravité sous forme d'amas d'agrofibrés sur un tapis, cette fraction sera donc identifiée comme les « agrofibrés courtes centimétriques de tapis ». Leur composition chimique, qui dépend de la nature de la biomasse de départ, se caractérise néanmoins par une plus forte teneur en lignines des agrofibrés insolubles, qui leur confère une grande rigidité.

➤ Les fragments souples, plus résistants en traction et flexion sont entraînés et défibrés dans le sens de la longueur des agrofibrés par les tambours à pointes et plaqués en mat sur les tambours perforés. Les longueurs de ces agrofibrés se situent dans la gamme centi-décimétrique (1 à 16cm), avec des facteurs de forme compris majoritairement entre 50 et 500, ce qui justifie leur appellation d' « agrofibrés longues centimétriques à décimétriques ». Comme elles sont récupérées sous forme d'un mat, cette fraction sera donc identifiée comme les « agrofibrés longues centimétriques à décimétriques au mat ». Leur origine anatomique et tissulaire peut être différente, conditionne leur longueur maximum, et leur finesse. Les feuilles et les tiges des mélanges d'herbacées que sont le Foin des

Marais et la Rouche fournissent des agrofibrés longues de faisceaux conducteurs et de faisceaux sclérenchymateux. Elles sont formées d'assemblage d'agrofibrés unitaires, moins longues et peu individualisées (4,5cm de longueur en moyenne pour une longueur maximum de 13cm avec un diamètre de 0,5 à 1mm dans le cas de la Rouche). A ce type d'agrofibrés longues viennent s'ajouter les fibres libériennes lorsqu'elles sont présentes, comme c'est le cas dans les agrofibrés corticales du Mélilot. Dans ce dernier cas, les agrofibrés longues au mat sont plus longues et nettement plus affinées (6cm de longueur moyenne et 14 à 16cm de longueur maximum, pour des diamètres inférieurs à 250 $\mu$ m). Les agrofibrés longues sont moins ligneuses que les agrofibrés courtes, ce qui explique leur plus grande souplesse, mais la teneur en cellulose des agrofibrés longues de Mélilot est nettement plus élevée que celles du Foin de Marais, et de la Rouche, qui sont plus riches en hémicelluloses, à l'origine probable de leur moindre résistance en traction, et donc de leur plus faible longueur.

➤ Enfin, les fragments légers et de très petites tailles sont entraînés à travers les tambours perforés puis séparés par cyclonage. D'origines multiples, en particulier des tissus parenchymateux fragiles mais aussi de tissus épidermiques riches en minéraux et cassants ; leurs facteurs de forme n'étant pas que particulière, en particulier dans le cas de la Rouche (plus de 90% des fragments ont un L.D>5). Les dimensions de ces fragments sont très faibles (70 à 90%<1mm avec 10 à 40%<250 $\mu$ m), ce qui justifie leur appellation d'agrofibrés ultracourtes micro à millimétriques, et comme elles sont récupérées par séparation densimétrique sous forme de poussières (ou farine d'agrofibrés) de particules et de microagrofibrés ultracourtes micrométriques à millimétriques. Leur composition est à l'image des matières végétales d'origine, plus ou moins enrichie en minéraux.

Les proportions relatives de ces trois fractions sont sensibles aux conditions de défibrage mécanique et surtout à l'humidité des biomasses végétales qui modifie le comportement mécanique de rigidité et de souplesse des tissus cellulaires et permet l'affinage des agrofibrés. Le Tableau III-21 résume ces effets ainsi que les propriétés des agrofibrés par défibrage mécanique.

Ces résultats, obtenus sur l'installation pilote Cadette, ont été confirmés par des essais sur des équipements industriels dans la halle pilote de la société Laroche dans le cas de la Rouche et du Mélilot (Annexe VI).

Les caractéristiques des agrofibrés obtenues permettent d'orienter leur mise en œuvre dans les matériaux :

➤ Les agrofibrés longues obtenues au mat, en particulier à partir de la Rouche et des Mélilots présentent des caractéristiques dimensionnelles de souplesse qui permettent d'envisager une consolidation des nappes d'agrofibrés pour former des laines pour l'isolation thermique dans le bâtiment. La consolidation des nappes pourrait être purement mécanique par aiguilletage du mat pur, comme ce pourrait être le cas pour les Mélilots, ou en mélange avec d'autres fibres ou agrofibrés longues, dans le cas de la Rouche, voire du Foin des Marais. La consolidation peut aussi être envisagée par mélange avec des fibres thermofusibles ou par enduction avec des liants, pour former des panneaux ou blocs isolants plus rigides mais de faible densité, comme isolants thermiques pour la construction. Cette application sera étudiée au chapitre IV, particulièrement dans le cas des agrofibrés longues de Rouche obtenues par défibrage mécanique. Dans le cas du Mélilot, l'affinage des agrofibrés d'origine libérienne, les plus longues et les plus fines, pourrait même permettre de les orienter vers le filage et le tissage pour obtenir des nappes structurées comme renfort des composites hautes performances avec des résines thermodurcissables (§ I.1)

➤ Les agrofibrés courtes au tapis, comme les agrofibrés longues au mat présentent une bonne aptitude à la densification et à l'auto-liaison par thermopressage. Ce qui les prédispose pour une mise en œuvre dans les plaques et panneaux de particules et d'agrofibrés de moyenne et de haute densité, sans additifs liants pour les applications ne requérant pas de résistance mécanique élevée ( $E=70$  à 632MPa et  $\sigma_{max}=1,5$  à 7,5MPa) comme les intercalaires ou les plaques de conditionnement dans l'emballage recyclable par exemple, ou avec une colle ou une résine thermoréticulable pour les applications de parement et de structure dans la construction. L'apport des agrofibrés courtes dans ce type de matériaux thermopressés est de fournir une matrice fibreuse auto-liée, de forte densité dans le cas du Foin des Marais et de la Rouche (0,9 à 1,0kg/m<sup>3</sup>), et de moyenne densité dans le cas du bois de Mélilot (0,6 à 0,8kg/m<sup>3</sup>), les agrofibrés plus longues pouvant alors jouer le rôle de renfort de cette matrice, qui pourra être consolidée par l'ajout d'une résine thermodurcissable pour en augmenter la résistance mécanique.

<b>Biomasse</b>	<b>Rouche</b>	<b>Foin des Marais</b>	<b>Jeunes Roseaux</b>	<b>Métilots</b>
Composition anatomique	<b>Feuilles et gaines foliaires, tiges</b>	<b>Tiges, feuilles et gaines foliaires</b>	<b>Tiges creuses rigides (et feuilles)</b>	<b>Dicotylédones à croissance secondaire</b>
Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines	50/40/10	50/40/10	50/30/20	60/20/20
<b>Condition de défibrage</b>				
Gamme d'humidité (%)	8,7-40	10-40	10	2-25
Vitesse des tambours à pointe (tpm)	900-10000	900-10000	900-10000	800 à 15000
Débit entrant (kg/h)	70-140			100-190
<b>Agrofibrés longues au mat</b>				
<b>Tissus végétaux</b>	<b>Nervures (i.e. faisceaux conducteurs et faisceaux sclérenchymateux) (et parenchymes)</b>		<b>Macrofibres type faisceaux conducteurs et parenchymes</b>	<b>Fibres libériennes (et xylème secondaire)</b>
Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines	45/45/10			65/20/15
Gamme de dimension	centimétriques à décimétriques	centimétriques	centimétriques	centimétriques à décimétriques
<b>Répartition massique</b>	<b>40-70%</b>	<b>60%</b>	<b>10%</b>	<b>10-45%</b>
Cohésion du mat en sortie	+	-	---	++
Longueur moyenne (cm)	40-50	100-200	100-200	40-80
Longueur maximum (mm)	110-130	<50	<50	80-180
Diamètre (mm)	0,5-1	0,5-10	-	<0,25
Gamme de facteur de forme L/D	50-100	10-100	10-25	50-500
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	40	30	-	40
Ratio liquide/solide à saturation	8	8	-	4
Coefficient de conductivité thermique du mat (mW/m.K) (densité du mat (kg/m <sup>3</sup> ))	50 (45)	40 (45)	-	50 (60)
Auto assemblage par thermopressage	Bonne ( <i>D=0,9 à 1,05 g/cm<sup>3</sup>, E=200 à 600MPa et <math>\sigma_{max}=4 à 8MPa</math>)</i>	Bonne ( <i>D=0,9 à 1 g/cm<sup>3</sup>, E=300 à 650MPa et <math>\sigma_{max}=4 à 7MPa</math>)</i>	-	Moyenne ( <i>D=0,65 à 0,8 5g/cm<sup>3</sup>, E=150 à 450MPa et <math>\sigma_{max}=3 à 6MPa</math>)</i>
Aspect des agrofibrés	<b>Agrofibrés longues centimétriques à décimétriques</b>	<b>Agrofibrés longues centimétriques</b>	-	<b>Agrofibrés longues centimétriques à décimétriques</b>
<b>Agrocomposites cibles</b>	<b>Nappes structurées, panneaux ou blocs isolants thermique, renfort des composites hautes performances</b>			
<b>Influence de l'humidité</b>	Augmentation de la fraction massique de "agrofibrés longues" jusqu'à 60%	Augmentation de la finesse et de la dimension axiale des agrofibrés longues	-	Augmentation de la fraction massique de "agrofibrés longues" jusqu'à 50%, meilleure séparation des agrofibrés et du bois



<b>Biomasse</b>	<b>Rouche</b>	<b>Foin des Marais</b>	<b>Jeunes Roseaux</b>	<b>Métilots</b>
<b>Agrofibrés de tapis</b>				
<b>Tissus végétaux</b>	<b>Macrofibres type faisceaux conducteurs et parenchymes</b>			<b>Xylème secondaire (et résidus de fibres libériennes)</b>
Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines	50/35/15	-	-	60/20/20 à 50/40/10
<b>Répartition massique</b>	<b>20-30%</b>	-	-	<b>50-80%</b>
Gamme de dimension	centimétriques	-	-	centimétriques
Gamme de facteur de forme L/D	5-50	-	-	1-25
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	70	-	-	70-120
Ratio liquide/solide à saturation	4	-	-	3
Coefficient de conductivité thermique du mat (mW/m.K) (densité du mat (kg/m <sup>3</sup> ))	55 (70)	-	-	55-60 (10-150)
Auto assemblage par thermopressage	-	-	-	Faible ( $D=0,6$ à $0,8$ g/cm <sup>3</sup> , $E=70$ à $400$ MPa et $\sigma_{max}=1,5$ à $4$ MPa)
Aspect des agrofibrés	<b>Agrofibrés courtes centimétriques</b>	-	-	<b>Agrofibrés courtes/granulats centimétriques</b>
<b>Agrocomposites cibles</b>	<b>Matériaux thermopressés (panneaux de particules et panneaux de fibres)</b>			
<b>Fraction Poussières</b>				
<b>Tissus végétaux</b>	<b>Origines multiples</b>	-	-	<b>Origines multiples</b>
Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines	45/40/15	-	-	-
<b>Répartition massique</b>	<b>15-30%</b>	-	-	<b>5-15%</b>
Gamme de dimension	millimétriques à micrométriques	-	-	millimétriques à micrométriques
Gamme de facteur de forme L/D	5-20	-	-	1-15
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	90	-	-	-
Ratio liquide/solide à saturation	7	-	-	-
Aspect des agrofibrés	<b>Agrofibrés courtes millimétriques et farines</b>	-	-	<b>Agrofibrés courtes et farines</b>
<b>Agrocomposites cibles</b>	<b>Charge et renfort dans les composites thermoplastiques</b>			

Tableau III-21 : Résumé des caractéristiques des fractions obtenues par défibrage en cadette

➤ Les agrofibrilles ultracourtes et les particules fibreuses séparées au cyclonage sont recherchées comme charge et renfort dans les composites thermoplastiques du fait de leur petite taille. Outre la diminution de la quantité de polymère thermoplastique et donc de coût, et l'évolution vers un aspect identique au naturel souvent recherché, elles y apportent souvent une meilleure tenue au choc et une meilleure résistance à la température.

Nous reviendrons sur la mise en œuvre de ces agrofibrilles pour certaines applications dans le chapitre suivant. Cependant, pour de nombreuses applications dans les composites, que ce soit avec les résines thermodurcissables ou les polymères thermoplastiques, un état de défibrage plus poussé des agrofibrilles est recherché, comme c'est le cas des agrofibrilles obtenues par défibrage et raffinage thermomécanique ou thermo-mécano-chimique (§ I.4.3 et I.4.4).

### **III.3. Défibrage thermo-mécanique**

Dans les procédés de fragmentation par broyage ou de défibrage mécanique des biomasses fibreuses que nous venons de décrire, l'échelle de déstructuration visant à une libération des agrofibrilles se situe principalement au niveau des tissus multicellulaires des organes de plante. Ils génèrent des agrofibrilles, en mélange ou séparées par dimension, en fonction de leur origine dans ces organes et de leurs caractéristiques fonctionnelles dans les tissus anatomiques. L'intégrité des fibres élémentaires et plus précisément des fibres insolubles des parois cellulaires n'est pas ou peu atteinte, et les agrofibrilles obtenues sont principalement des assemblages de ces fibres élémentaires, sous forme d'amas ou de faisceaux.

Le fractionnement thermo-mécanique est une technique qui vise à déstructurer plus profondément les biomasses fibreuses, à l'échelle de la paroi cellulaire des agrofibrilles unitaires : les sollicitations thermiques et mécaniques se situent au niveau de l'assemblage cellulose/hémicelluloses/lignines, en particulier en recherchant à ramollir les lignines, voire en plastifiant les hémicelluloses sous l'effet de la température de transition vitreuse de ces deux biopolymères (§ I.2.1.2). La plastification des parois cellulaires ainsi obtenue permet, dans des conditions de contrainte thermo-mécanique contrôlée, de déplacer la rupture des assemblages d'agrofibres vers l'extérieur des fibres élémentaires à la jonction intercellulaire, et d'obtenir des agrofibrilles plus longues et mieux individualisées. L'ajout de réactifs susceptibles de favoriser la plastification des hémicelluloses et des lignines, voire de les solvater et de les solubiliser partiellement permet de minimiser les contraintes mécaniques et thermiques de ce fractionnement. L'intensification des contraintes thermo-mécano-chimiques peut conduire à la défibrillation des fibres élémentaires comme c'est le cas dans les raffineurs pour la fabrication de pâtes à papier (§ I.4.4). En revanche, dans le cas de la fabrication d'agrofibres pour les panneaux de fibres, cet effet de raffinage n'est pas recherché. Cette technique de défibrage thermo-mécanique des biomasses lignocellulosiques, en particulier de bois, est largement exploitée industriellement pour la fabrication de panneaux MDF (panneaux de fibres de moyenne densité) et HDF (panneaux de fibres de haute densité), dans les défibreurs à disques rainurés (§ I.4.3). Toutefois, comme dans le cas de la production de pâte à papier, le défibrage thermo-mécanique par la technologie bi-vis a aussi été largement étudié (§ I.4.5). Notre objectif est d'exploiter cette technologie pour le fractionnement des nouvelles biomasses fibreuses étudiées par défibrage thermo-mécanique et thermo-mécano-chimique.

#### **III.3.1. Défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis des biomasses fibreuses**

Par la modularité de sa configuration et du profil de vis installé dans son fourreau, l'extrudeur bi-vis permet de réaliser en continu dans un seul appareillage plusieurs processus élémentaires combinant des actions mécaniques (transport et convoyage, broyage, mélange et malaxage, compression, pressage et détente, extrusion), thermiques (chauffage et refroidissement, auto-échauffement par friction, plastification et ramollissement, vaporisation de l'eau, dégazage et entraînement à la vapeur, séchage) et chimiques (solvation, solubilisation, réaction, extraction liquide/solide voire séparation) qui concourent par leurs combinaisons à la transformation de la matière végétale. Dans le cas du défibrage thermo-mécanique, les opérations à effectuer sont :

- Une humidification de la matière permettant d'hydrater les composés pariétaux hydrophiles comme les hémicelluloses et les pectines, voire la cellulose, en vue de modifier les comportements mécaniques.
- Une augmentation de la température de la matière végétale pour modifier le comportement mécanique des composés pariétaux thermosensibles, en particulier les lignines.
- Imposer des contraintes mécaniques de cisaillement et de compression permettant la fragmentation de la matière végétale.

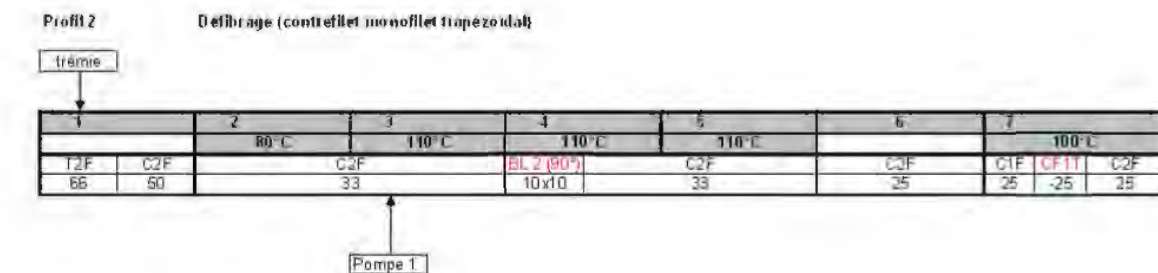
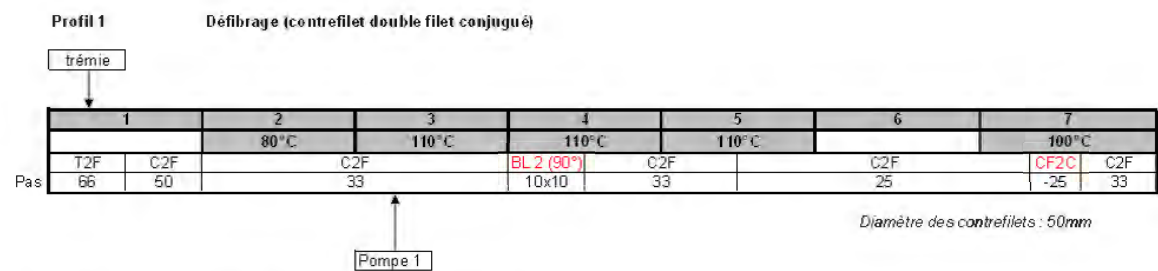
La configuration et le profil de vis de l'extrudeur bi-vis ont été construits pour réaliser la combinaison de ces opérations.

##### **III.3.1.1. Choix de la configuration et du profil de vis de l'extrudeur bi-vis**

Les extrudeurs bi-vis mis en œuvre pour cette étude sont du type BC45 et EV53 (Clextal, France) (Annexe IV-V.3). Plusieurs adaptations de configuration et de profil de vis (Figure III-45) ont été nécessaires pour réaliser le défibrage thermo-mécanique des différentes matières (Tableau II-22) :

➤ La matière végétale est introduite par l'intermédiaire d'une trémie doseuse à vis (doseuse à vis 40, Clextral). Bien qu'équipée d'une pale d'agitation, les phénomènes de voutage et de classement dans la trémie sont sensibles à la taille des brins de matière végétale. Par ailleurs l'alimentation de la matière dans l'extracteur se fait par gravité, sans système densifieur, et l'avalement dans le premier module ouvert du fourreau est assuré par des vis trapézoïdales à double filet du type T2F à large pas direct (66mm). La distance entre les sommets des filets (66mm) impose une taille maximum des brins de matière végétale du même ordre de grandeur. Les biomasses étudiées ont été introduites sous forme de broyats, obtenus au broyeur à marteaux (§ III.1). Le contrôle des débits pour un broyage avec une grille de sélection de 12mm, qui laisse des fragments de taille supérieur à 6mm (§ I.4), s'avère délicat mais possible pour des valeurs limitées (<10kg/h pour le Foin des Marais par exemple : essais D1 et D2). Le broyage avec une grille de 6mm permet d'augmenter le débit d'alimentation du broyat de Foin des Marais (essais D8 et S21), et de Rouche (essai D7). Par contre, la présence d'agrofibrilles longues et foisonnantes dans le Mélilot nécessite un contrôle manuel du dévoutage et de la ségrégation agrofibrilles/corticales/fragments de bois dans la trémie, ce qui limite le débit d'alimentation (essai D18 et D19)

➤ **extrudeur BC45**



➤ **extrudeur EV HT53**

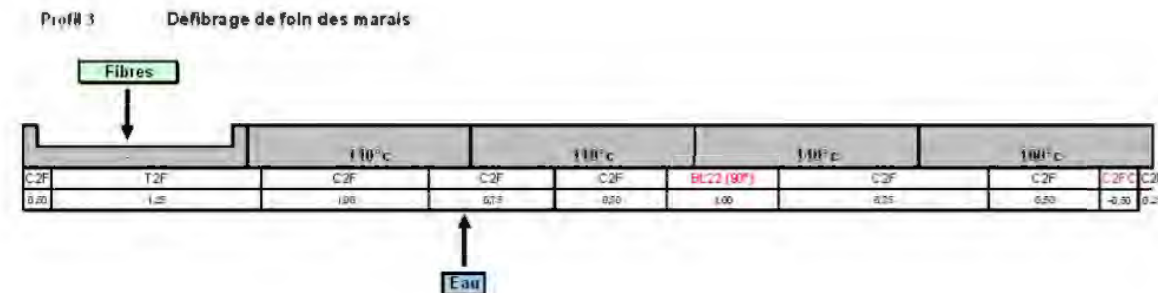


Figure III-45 : Profils utilisés en défilage

	Matière première	Broyage	Profil	Débit solide entrant <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche	Débit liquide entrant <i>kg/h</i>	Ratio L/S	Débit sortant <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche	Intensité <i>A</i>	Vitesse de vis <i>tpm</i>	EMS <i>W.h/kg de matière sèche sortante</i>	Indice de remplissage <i>Kg<sub>sec</sub>/h.tpm</i>
D1	Foin des Marais	12 mm	1 *	9,6	90,0%	10,0	1,3	19,6	54,10%	18-19	200	247-261	0,05
D2	Foin des Marais	12 mm	1 *	7,4	90,0%	7,0	1,2	14,4	63%	18-23	200	286-396	0,05
D8	Foin des Marais	6mm	1 *	20,0	90,2%	20,0	1,2	44,0	45,2%	30-35	200	220-257	0,10
D14	Foin des Marais	6mm	1 *	10,5	89,9%	14,0	1,5	24,0	35,6%	13	250	219	0,03
D15	Foin des Marais	2mm	1 *	10,1	91,0%	10,0	1,2	19,8	45,7%	11-12	200	177-193	0,05
D3	Rouche	6mm	1 *	10,0	91,0%	10,0	1,2	20,0	52,3%	22-24	200	306-334	0,05
D4	Rouche	6mm	1 *	8,9	91,0%	7,0	1,0	15,9	61,8%	22-23	200	326-341	0,05
D7	Rouche	6mm	1 *	21,1	90,5%	20,0	1,2	40,9	45,2%	18-19	200	142-150	0,09
D18	Mélilot jaune	6mm	2 *	8,5	92,9%	8,4	1,1	13,8	64,0%	36-40	215	640-711	0,04
D19	Mélilot blanc	6mm	2 *	5,5	94,8%	6,1	1,2	7,9	69,1%	33-34	300	1329-1369	0,02
D20	Bois	Fraction de tapis (recyclage)	2 *	8,4	81,7%	18,0	2,3	5,6	66,4%	33-40	220	1430-1733	0,02
D32	Canne de Roseau	6mm	2 *	10,2	91,6%	5,6	0,7	10,9	65,6%	40-45	200	818-921	0,04
	Matière première	Broyage	Profil	Débit solide entrant <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche	Débit liquide entrant <i>kg/h</i>	Ratio L/S	Débit sortant <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche	Couple <i>% maximum</i>	Vitesse de vis <i>tpm</i>	EMS <i>W.h/kg de MS</i>	Indice de remplissage <i>Kg<sub>sec</sub>/h.tpm</i>
D21	Foin des Marais***	6mm	3 **	20,0	88,6%	20,2	1,3	40,4	54,7%	80	200	414	0,11
D22	Foin des Marais***	2mm	3 **	20,0	89,3%	20,2	1,3	40,2	48,2%	56	200	289	0,10

\* extrudeur BC45, \*\* extrudeur EV HT53,

\*\*\* lot de Foin des Marais 2012

Tableau III-22 : Conditions opératoires des essais de défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis



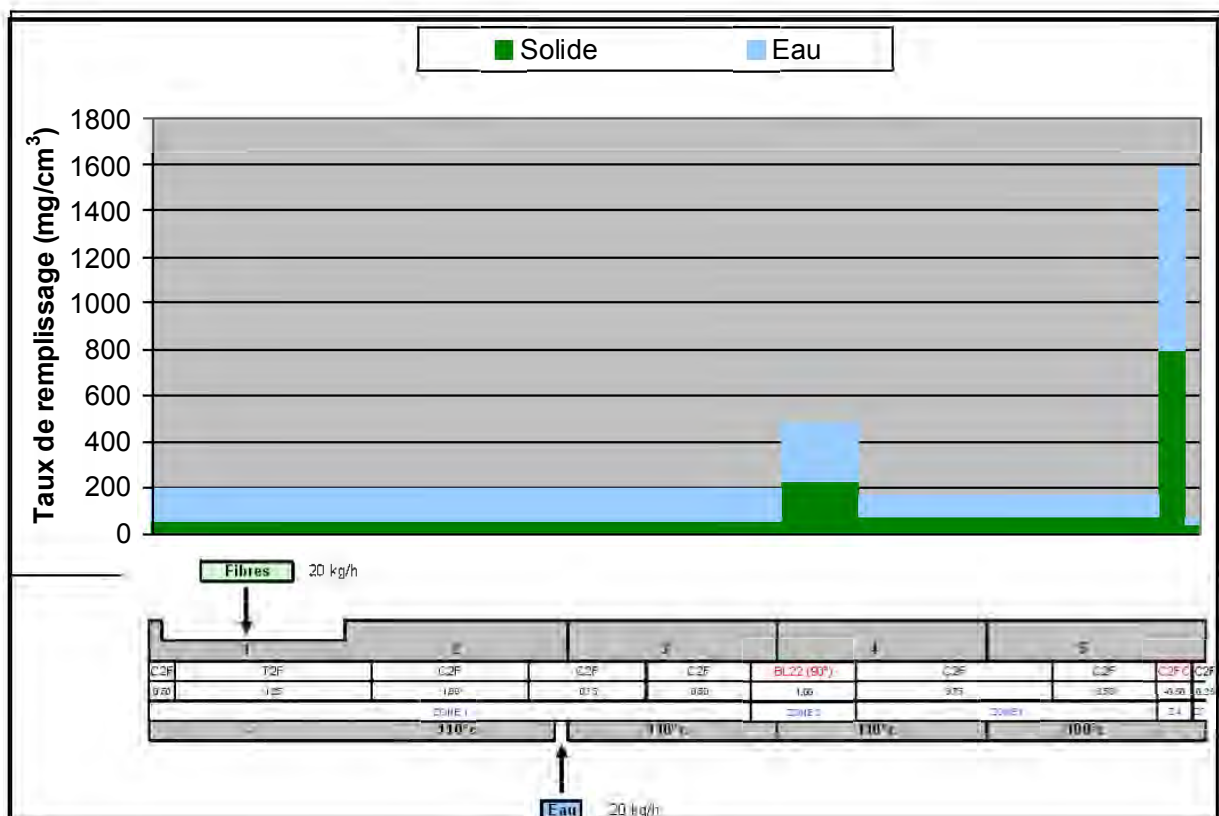
➤ Les broyats sont convoyés le long du fourreau par des vis à pas direct double filet conjugués du type C2F, à pas décroissant d'amont en aval, jusqu'aux éléments restrictifs. L'eau d'humidification de la matière est injectée dans le troisième module du fourreau par l'intermédiaire d'une pompe doseuse (pompe doseuse volumétrique à piston DKM K20-2-PP16, Cleextral, France). Le débit d'eau injectée est choisi pour que le ratio liquide/solide reste inférieur à la capacité d'absorption d'eau des broyats de chaque matière (§ III.1.5). La matière solide et l'eau sont mélangées dans le 4<sup>ème</sup> module par des malaxeurs bilobes du type BL2 montés avec un angle de 90° (pas d'effet de convoyage). Le mélange hydraté est ensuite convoyé jusqu'au 7ème module où sont installés des vis à contre-filet ajouré dont le type a été choisi en fonction des types de matière première : contre-filet conjugué à double filet CF2C pour les mélanges de plantes herbacées tendres et faiblement ligneuses (Foin des Marais, Rouche) pour lequel l'effet de cisaillement est prépondérant, au détriment de la compression/pressage, et contre-filet trapézoïdal à simple filet CF1T pour les plantes plus rigides et ligneuses (Mélilot, Cannes de Roseau) pour lequel l'effet de compression/pressage est plus fort au détriment de l'effet de cisaillement. Les valeurs de taux de matière sèche des extrudats obtenus en sortie du fourreau confirment bien cet effet de pressage supérieur des CF1T (64 à 66% de masse sèche pour les extrudats de Mélilot broyés à 6 mm et 45 à 50% pour les extrudats de Foin des Marais et de Rouche broyés à 6mm, traités avec des ratios liquide/solide L/S équivalents). Remarquons que la matière sèche des extrudats est aussi dépendante du rapport eau/solide mis en œuvre, et du dégazage de vapeur d'eau en sortie des contre-filets.

En effet, le fourreau est thermostaté pour maintenir une température de consigne de 80°C dans le second module, puis de 110°C dans les modules suivants, jusqu'au dernier module maintenu à 100°C. Ce profil de températures de consigne est choisi à partir des résultats d'essais antérieurs de déstructuration des pailles de blé (§ I.4.5). Dans le fourreau de l'extrudeur, le mélange eau/matière est donc maintenu à une température supérieure à 100°C, en particulier dans les éléments restrictifs où il subit de fortes contraintes mécaniques responsables aussi d'un auto-échauffement par friction. En sortie d'extrudeur, un dégagement de vapeur d'eau est observé, en particulier pour les Mélilots et les Cannes de Roseau. Et bien que les valeurs d'énergie mécanique spécifique doivent tenir compte des différences de conditions opératoires et de profils de vis pour pouvoir être comparées, il apparaît que la diminution de la granulométrie des broyats tend à diminuer l'énergie mécanique consommée, et qu'elle est un peu plus élevée pour la Rouche que pour le Foin des Marais. Le défibrage du Mélilot et des Cannes de Roseau est réalisé à un niveau d'énergie mécanique nettement plus élevé.

L'essentiel de l'énergie mécanique est transmise au mélange dans les zones restrictives du profil de vis. En effet, l'analyse du remplissage du système vis/fourreau après l'arrêt brutal en fonctionnement stabilisé et ouverture rapide du fourreau (Tableau III-23 et Figure III-46) montre bien que la matière s'accumule dans les éléments restrictifs bilobes et contre-filet. Ainsi dans les conditions opératoires choisies (débit de solide entrée : 20kg/h, débit d'eau injectée : 20,2 kg/h, ratio L/S : 1,27, ratio eau/solide+eau : 55,9%, vitesse de rotation des vis=200 tpm, indice de remplissage  $D_{\text{sortant}} / \text{vitesse de vis} : 0,11 \text{ kg}_{\text{sec}}/\text{h.tpm}$ ) la matière et l'eau injectée sont rapidement transportées dans les vis de convoyage à pas direct dans la première zone. La quantité de matière sèche présente dans cette première zone représente moins du tiers de la masse sèche (32,7%) contenue dans le fourreau de l'extrudeur et correspond à près de la moitié de la totalité de la matière humide (46,3%), mais répartis dans plus de 59% du volume libre entre les vis et le fourreau de l'extrudeur : les vis à pas direct sont peu remplies, et l'humidité moyenne du mélange est de près de 73%, ce qui indique que l'eau n'imprègne pas encore totalement le solide.

Zones	Volume libre des zones <i>cm<sup>3</sup></i>	Masse <i>g</i>	Matière sèche <i>%</i>	Répartition des densités		
				Taux de remplissage <i>g/cm<sup>3</sup></i>	Taux de remplissage en eau <i>mg/cm<sup>3</sup></i>	Taux de remplissage en agrofibrés <i>mg de matière sèche/cm<sup>3</sup></i>
<b>Z1 Convoyage</b>	1118	220,25	27,3	0,197	143	54
<b>Z2 Malaxeurs</b>	182	86,66	47,6	0,476	250	227
<b>Z3 Convoyage</b>	514	86,51	46,7	0,168	90	79
<b>Z4 Contre-filets</b>	51	80,65	50,1	1,581	789	792
<b>Z5 Convoyage</b>	11	1,46	54,6	0,133	60	55

**Tableau III-23 : Répartition de la matière dans un extrudeur Evolum HT53**



D21: Evolum HT53, 200tpm, débit solide entrant : 20kg/h (80,6% de masse sèche), débit liquide entrant : 20,2kg/h (L/S :1,3)

**Figure III-46 : Profil de taux de remplissage du fourreau en eau et en Foin des Marais lors du défilage thermo-mécanique extrudeur Clextral Evolum HT53**

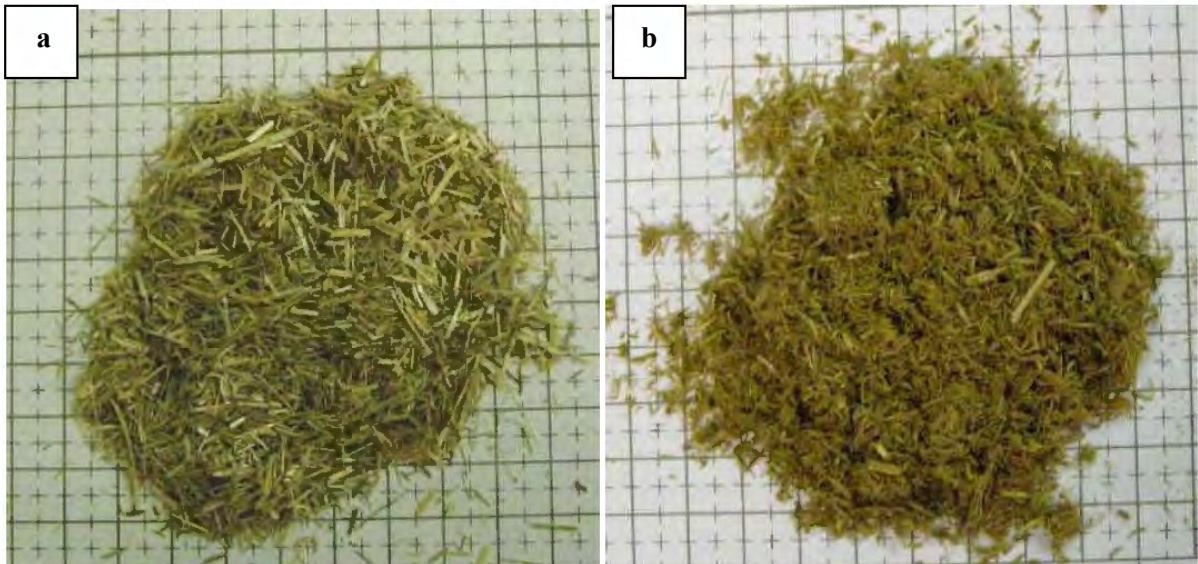
Dans les malaxeurs bilobes, la matière s'accumule : elle représente 22,5% de la matière sèche totale contenue dans le fourreau, et 18,2% de la matière humide, dans un volume libre qui ne correspond qu'à 9,7% du volume libre total. Les malaxeurs sont encore remplis par un mélange partiellement densifié, où la matière fibreuse est soumise à des contraintes de cisaillement et d'écrasement à une humidité de 52%, proche de celle choisie (55,9%) et une température de 110°C. Le mélange eau/solide est efficace, toute l'eau est absorbée par le solide, et ces conditions sont propices à une première fragmentation par défilage. En sortie de malaxeur, le mélange est repris et convoyé par les vis à pas direct, avec une humidité qui reste proche de celle du mélange dans les malaxeurs (53,3%). Les vis de convoyage sont peu remplies (22,1% de la matière sèche totale contenue dans l'extrudeur et 18,2% de la matière humide, dans un volume libre correspondant à 27,3% du volume libre total). Dans les contre-filets, la matière s'accumule à nouveau à une humidité un peu plus faible (49,9% de matière sèche) : la matière fibreuse y représente aussi 22% de la matière sèche totale contenue dans l'extrudeur et 16,9% de la matière humide, dans un volume libre qui ne représente que 2,7% du volume libre total. Elle y forme un bouchon dynamique où elle subit un double effet :

- L'effet de compression axial sous l'effet des vis à pas inverse de celui des vis de convoyage à pas direct vers l'amont, ce qui densifie la matière en la pressant ; et
- un effet de cisaillement intense au passage dans les ajouements des contre-filets et dans l'espace interstitiel entre le haut du filet des vis et le fourreau, qui permettent au mélange de s'écrouler vers l'aval.

Réalisée à haute température (100°C de consigne), ces conditions de cisaillement sous pression sont favorables au défilage intime de la matière fibreuse, d'autant plus qu'à la sortie des contre-filets, la matière fibreuse comprimée subira une détente rapide dans les vis de convoyage, avec un dégazage rapide de la vapeur, pouvant s'apparenter au phénomène d'explosion à la vapeur, bien que beaucoup moins violent.

L'effet du défilage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis peut être observé directement par comparaison des matières broyées entrées et des extrudats (Figure III-47 et III-48). Dans le cas du Foin des Marais et de la Rouche, avec le profil de vis équipé de contre-filet CF2C, les agrofibrilles obtenues sont affinées, de dimension centimétriques à millimétriques, avec peu de fragments grossiers qualifiés de buchettes dans la terminologie papetière.





**Figure III-47 : Agrofibres issues d'un défilage thermo-mécanique de Foin des Marais**

A gauche : Broyat (grille de calibrage de 6mm)

A droite : Agrofibres issues d'un défilage thermo-mécanique (D14)



*Echelle : un carré plein = 1cm<sup>2</sup>*

**Figure III-48 : Agrofibres issues d'un défilage thermo-mécanique de Canne de Roseau et de Mélilot blanc**

a – Broyat de Canne de Roseau (grille de calibrage de 6mm) ; b - Agrofibres issues d'un défilage thermo-mécanique de Canne de Roseau (D32) ; c – Broyat de Mélilot blanc (grille de calibrage de 6mm) ; d - Agrofibres issues d'un défilage thermo-mécanique de Mélilot blanc (D19)



La proportion de ces dernières dépend des conditions opératoires, en particulier du niveau de cisaillement imposé dans les contre-filets. Dans le cas des Mélilots et des Cannes de Roseau, avec le profil équipé des contre-filets CF1T, le défibrage conduit à des agrofibrilles de plus petites tailles que celles contenues dans les broyats, millimétriques et fines, foisonnantes et d'un aspect cotonneux, avec une forte tendance à s'auto-agglomérer en pelote.

### III.3.1.2. Morphologie des agrofibrilles obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis

L'observation microscopique des agrofibrilles obtenues dans les extrudats montre que le désassemblage se fait à l'échelle de la fibre élémentaire (Figures III-49, III-50 et III-51). Les agrofibrilles de Foin des Marais et de Rouche obtenues avec le profil de vis 1 présentent encore des agrofibrilles multicellulaires, mais contrairement à celles obtenues par broyage, elles présentent un profil de rupture irrégulier, la matière étant ouverte au niveau de la fibre élémentaire (Figure III-52a-b). Les buchettes, artefacts des agrofibrilles broyées initialement introduites dans le défibreur bi-vis, présentent quant à elles des micro-fractures localisées en périphérie des cellules en faisceaux (Figure III-52a-b). Les extrudats de Mélilots et les Cannes de Roseau obtenus à l'aide du profil de vis 2 sont des agrofibrilles quasiment totalement individualisées en fibres élémentaires ou en faisceaux composés de moins d'une dizaine de fibres élémentaires (Figure III-50c-d), bien qu'il reste encore quelques buchettes fortement déstructurées (Figure III-52c).

L'analyse de la surface des fibres élémentaires observées à plus fort grossissement révèle que les fibres élémentaires sont relativement intactes, la rupture interfibre se faisant principalement entre les parois des cellules, dans la lamelle moyenne pour les structures faiblement lignifiées (Figure III-53a-c), et au niveau de l'ensemble lamelle moyenne/paroi primaire pour les structures lignifiées, laissant entrevoir les microfibrilles celluloses et des structures particulières comme les perforations des trachéides (Figure III-53b-e), permettant dans certains cas d'identifier les tissus desquels les fibres élémentaires proviennent. On peut aussi noter que certaines agrofibrilles sont déstructurées au niveau pariétal, la fibre élémentaire perdant son unité structurale qu'est la cellule-fibre (Figure III-53d-f).



Figure III-49 : Agrandissements numériques de fragments après défibrage thermo-mécanique  
a – Rouche (D9) ; b – Foin des Marais (D8)

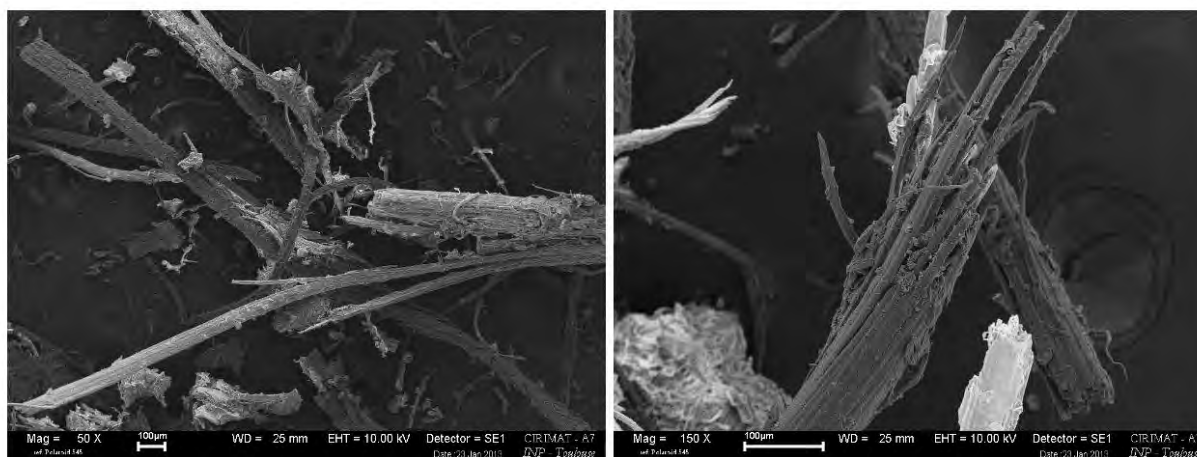
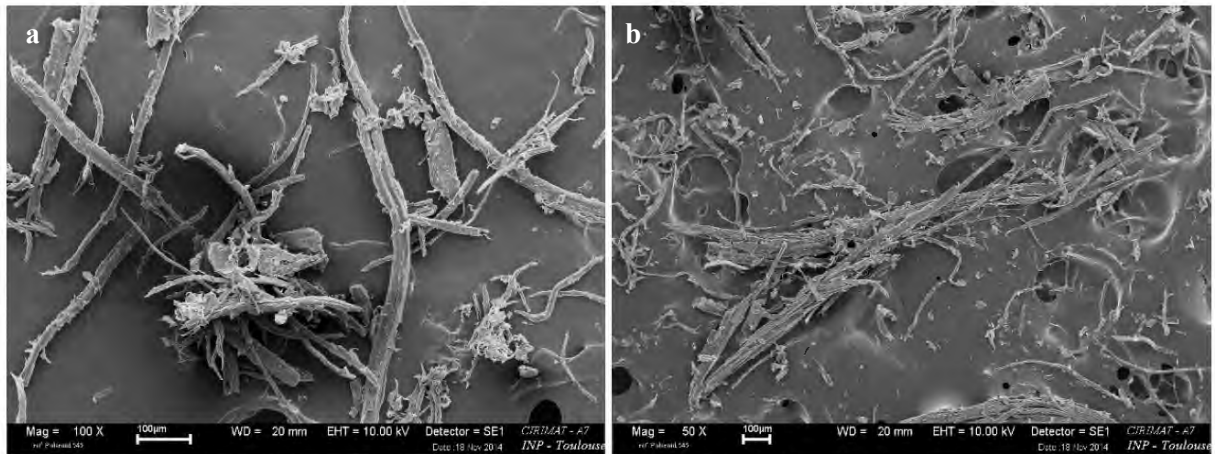
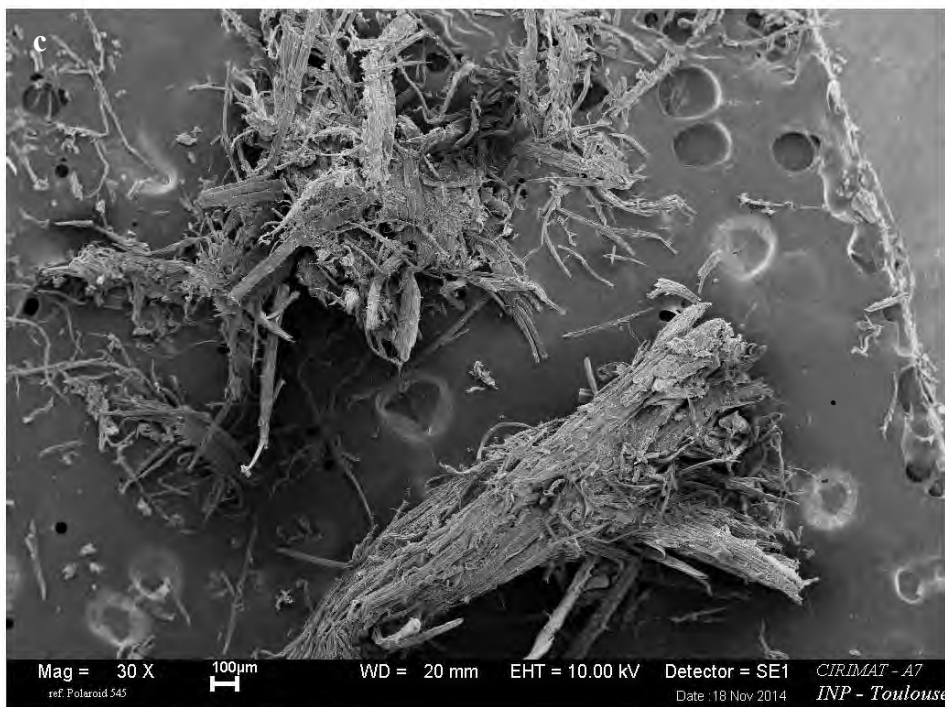
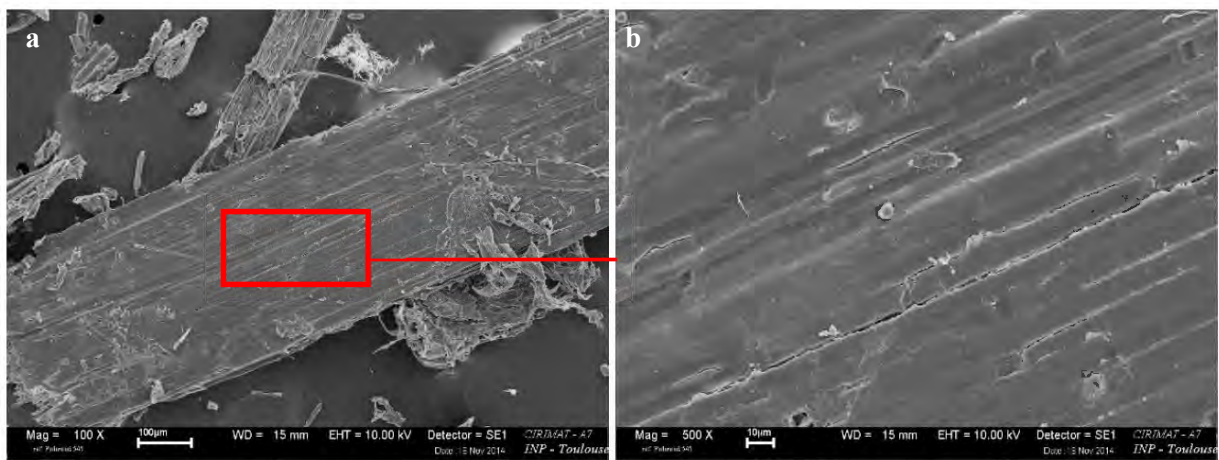


Figure III-50 : Observation au MEB d'agrofibrilles de Foin des Marais issues d'un défibrage thermo-mécanique (D21)

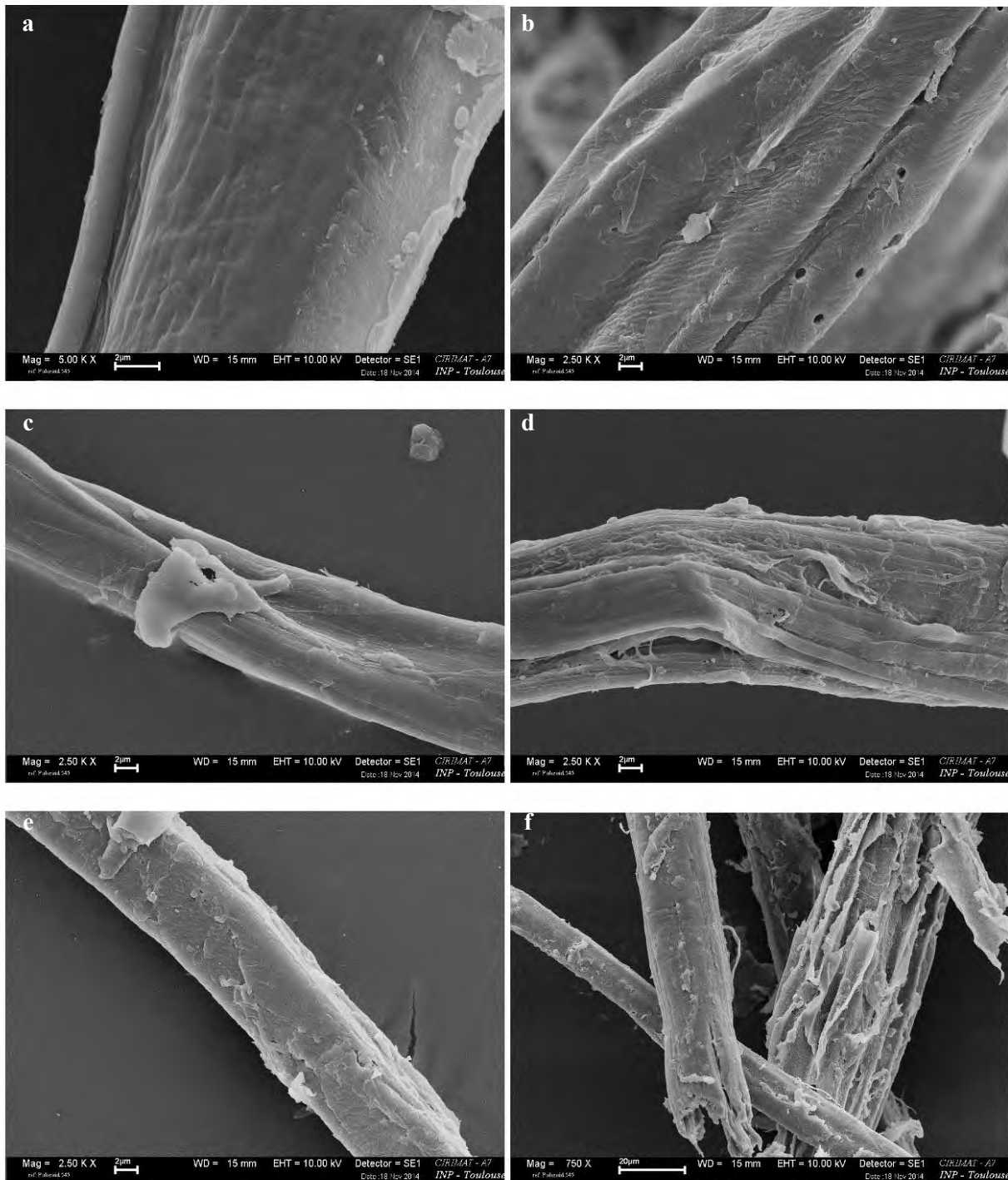


**Figure III-51 : Observation au MEB d'agrofibres issues d'un défibrage thermo-mécanique**  
 a - Canne de Roseau (D32) ; b - Mélilot blanc (D19)



**Figure III-52 : Observation au MEB de buchettes résiduelles après défibrage thermo-mécanique**  
 a et b - Détails d'une buchette de Foin des Marais (fragment de feuille) (D8);  
 c - Mélilot blanc (en bas : buchette, en haut : pelote d'agrofibres individualisées) (D19)





**Figure III-53 : Observation au MEB de fibres élémentaires isolées par défibrage thermo-mécanique**

a - Foin des Marais (D21) ; b - Bois de Mélilot blanc (D19) ; c et d - Fibres libériennes de Mélilot blanc (D19) ; e et f - Canne de Roseau (D32)

L'observation des fragments de Foin des Marais prélevés dans les éléments de vis lors de l'analyse du remplissage de l'extrudeur EV53 (Figure III-46) confirment que le défibrage, au sens d'une séparation des agrofibrilles élémentaires se fait principalement au passage des contre-filets au regard de la diminution de la quantité de buchettes avant et après son franchissement. Lors du passage dans les contre-filets, l'eau mise sous pression dans la matière compressée et chauffée se trouverait dans un état subcritique, maintenue dans son état liquide au-delà de son point d'ébullition (Celhay 2013). Or l'eau subcritique possède une meilleure aptitude à pénétrer dans la matrice solide et présente une viscosité et une tension de surface plus faible (Richter et al. 1996, Cacace et Mazza 2007), assurant ainsi une interaction intime avec les molécules pariétales, même légèrement hydrophobes. Que la « matrice »

pariétale soit relativement tendre, comme par exemple la matrice pecto-ligneuse hydrophile des fibres libériennes, ou plus rigide et composée majoritairement de lignines, l'eau ramollirait la résine ligneuse et/ou ferait gonfler les pectines en les gélifiant, permettant un écoulement plastique des agrofibrilles les unes par rapport aux autres via une matrice fluidifiée. Au sein du contrefilet, la matière densifiée est aussi soumise à une action de cisaillement mécanique intense, imposée par la rotation des vis dans les contre-filets. Le cisaillement, couplé au ramollissement de la matrice inter-fibre, permet un défibrage des matières fibreuses lignocellulosiques au niveau de la microfibre, le glissement des agrofibrilles les unes par rapport aux autres se faisant de manière relativement sélective au niveau de la matrice inter-fibre pecto-ligneuse ou ligneuse en son sein (lamelle moyenne) ou au niveau de son interface avec les agrofibrilles cellulo-hémicellulosiques pariétales (paroi primaire), désolidarisant ainsi les fibres élémentaires. De plus, la détente rapide imposée à leur sortie permet à l'eau de passer de l'état liquide subcritique à l'état partiellement gazeux. Les agrofibrilles passent de l'état densifié sous contrainte à un état libre, et on peut supposer que, de par la rigidité assurée par la paroi cellulaire, les agrofibrilles réagissent comme des ressorts : elles reprennent brutalement leurs dimensions initiales. L'effet « ressort », couplé à une fragilisation de la matrice ligneuse et à la détente de l'eau permettrait une dispersion dans l'espace des fibres élémentaires plus ou moins individualisées.

### III.3.1.3. Granulométrie et facteurs de forme des agrofibrilles obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis

Les extrudats obtenus par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis présentent des agrofibrilles fines, de petites tailles dont la morphologie n'est pas régulière. Elles sont plus ou moins individualisées au niveau des fibres élémentaires (de diamètre inférieur à 100µm). L'analyse de la répartition granulométrique des agrofibrilles dans ces extrudats par tamisage s'avère encore plus difficile que pour les broyats du fait, malgré leur plus grande homogénéité apparente, de leur tendance à s'agglomérer en pelote et à générer ainsi des agrégats de plus grande dimension (Figure III-54).

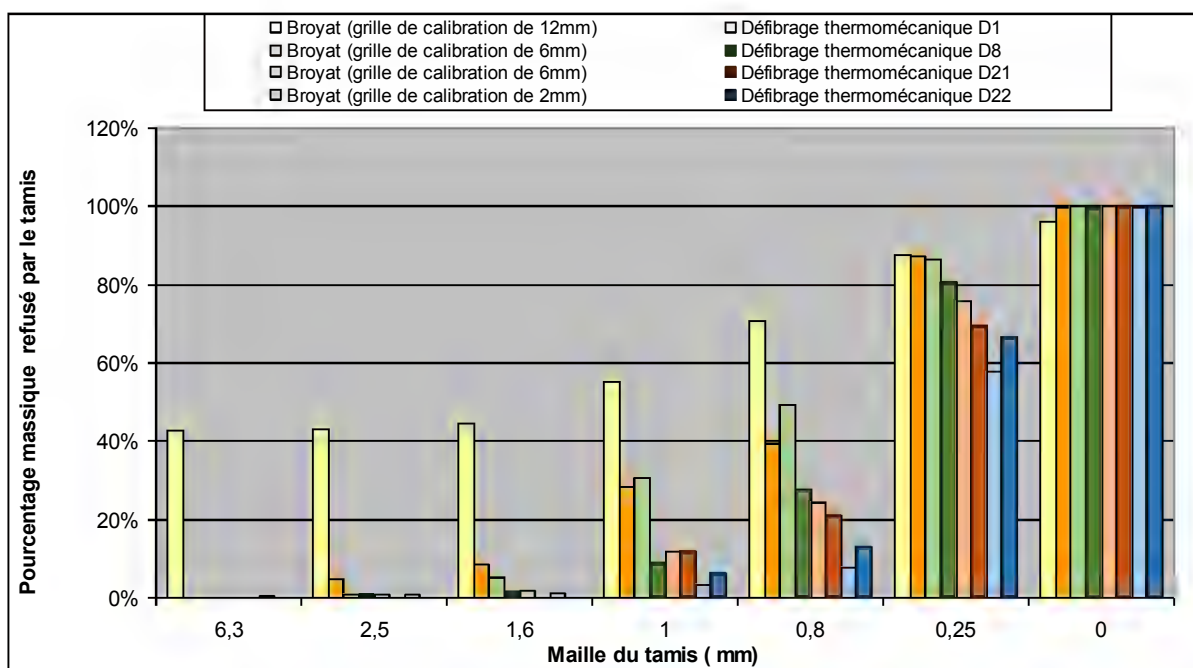


**Figure III-54 : Observation au MEB de pelote d'agrofibrilles obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis**

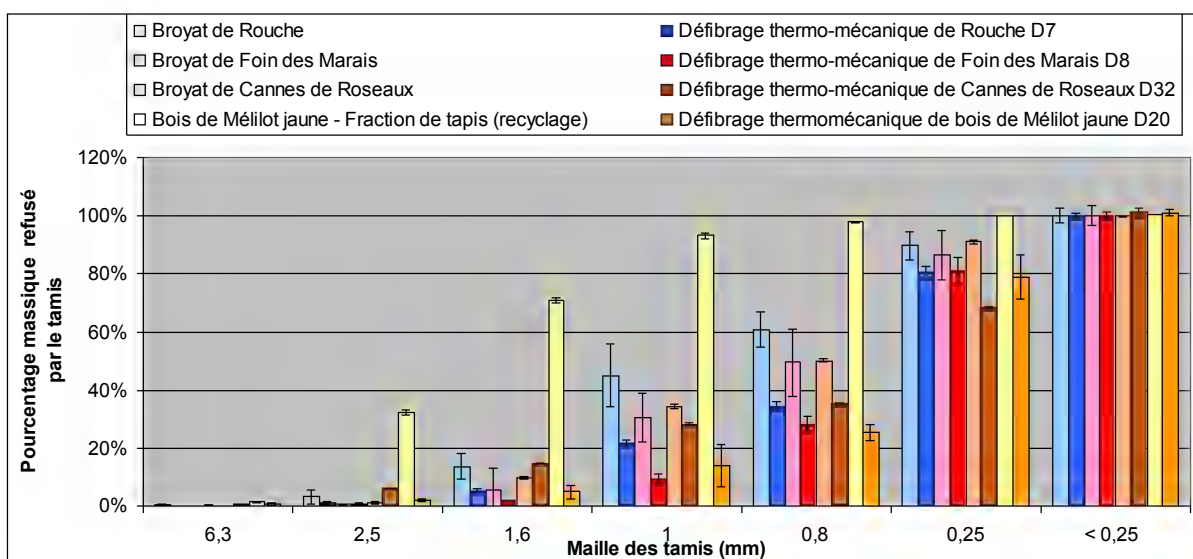
a - Foin des Marais (D21) ; b – Bois de Mélilot blanc (D19)

Dans le cas du Foin des Marais, les agrégats formés d'agrofibrilles millimétriques ont pu être séparés manuellement avant tamisage. La comparaison des répartitions granulométriques dans les extrudats obtenus à partir des broyats avec les grilles de 12, 6 et 2mm et extrudés dans des conditions comparables (Figure III-55) montre d'une part la forte homogénéisation de la distribution vers les agrofibrilles de petites tailles par rapport celles mesurée dans les broyats, et d'autre part qu'il semble exister un seuil à partir duquel la répartition n'est que peu modifiée par le défibrage (essai D21 et D22).

Dans le cas des Mélilots et des Cannes de Roseau, les extrudats présentent des pelotes d'agrofibrilles micrométriques qu'il n'a pas été possible de désagréger. Cependant, même si les distributions de tailles des agrofibrilles ne sont pas exactes, on peut néanmoins observer, dans tous les cas étudiés, une diminution de la taille moyenne des diamètres, notamment on constate la présence de fragments pouvant traverser un tamis de maille 0,8mm pouvant représenter jusqu'à 72% de la masse d'agrofibrilles (Figure III-56).



**Figure III-55 : Influence de la granulométrie de la matière entrante sur la granulométrie des agrofibres obtenues en défibrage thermo-mécanique**

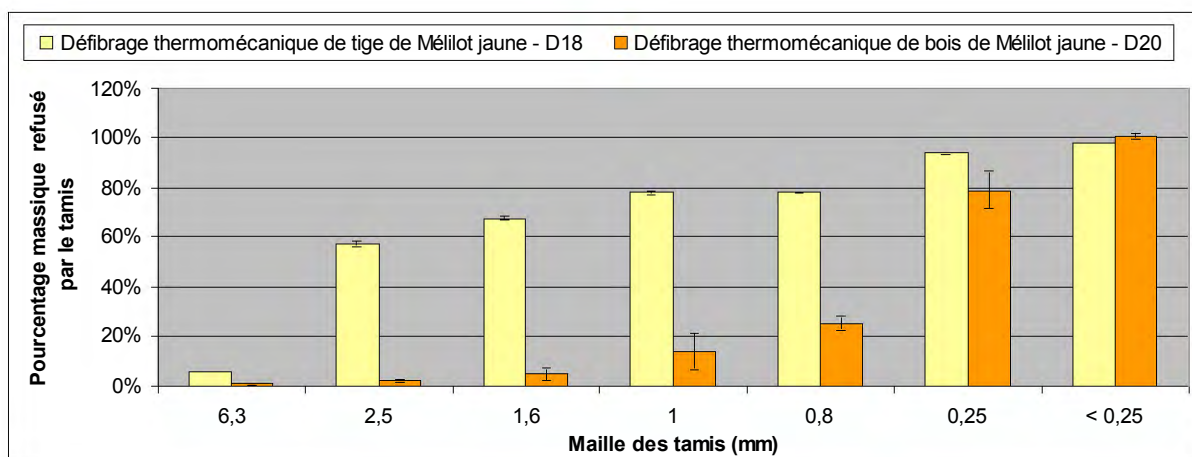


**Figure III-56 : Granulométrie de la matière entrante et des extrudats de Foin des Marais, de Rouche et de Canne de Roseau**

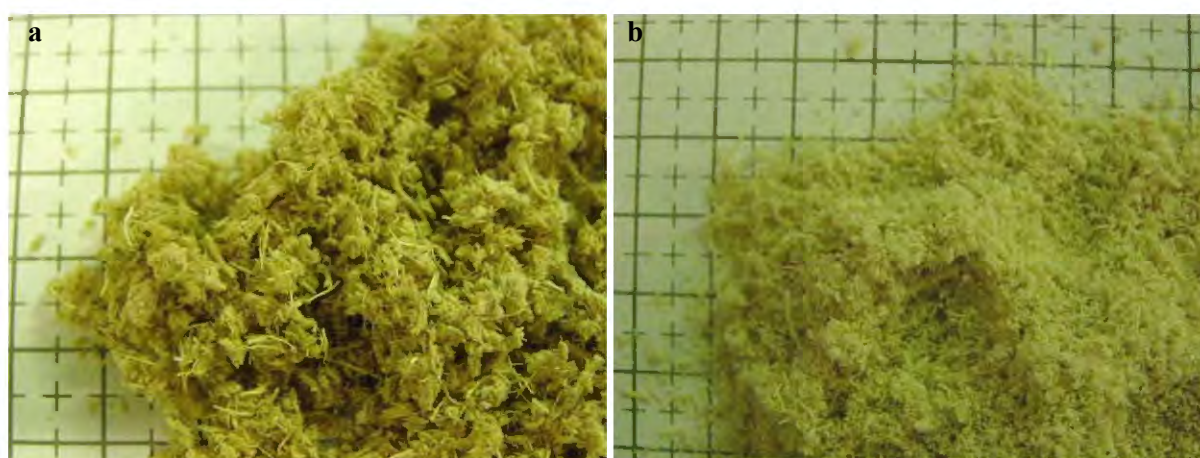
Le défibrage thermo-mécanique de Foin des Marais n'entraîne qu'une légère variation de la répartition des fractions d'agrofibres initiales, avec une diminution de 12% de la fraction d'agrofibres refusées par un tamis de maille de 0,8mm initialement présentes dans le broyat. Dans le cas de la Rouche, la réduction de la taille des agrofibres est plus marquée : il y a près de 30% en moins d'agrofibres moyennes dans l'extrudat comparé à ce qui était initialement contenu dans le broyat. Les deux extrudats génèrent ainsi une augmentation de près de 10% de plus des particules très fines, passant un tamis de maille inférieure à 0,25mm.

Dans le cas du Mélilot jaune, les extrudat de fraction bois isolée au tapis lors du défibrage en cadette en mode « recyclage », puis défibrée thermo-mécaniquement, semble avoir une moins bonne aptitude à l'agrégation que les extrudat de tiges entières (Figure III-57). Les agrofibres de bois extrudé générant des agrofibres de plus petites tailles, c'est la présence de fibres libériennes, présentant une longueur plus importante d'après les observations effectuées en microscopie, qui génèrent un maillage suffisant à l'agrégation de pelotes de grande dimension (Figure III-58).





**Figure III-57 : Granulométrie de la matière entrante et des extrudats de tige entière et de bois de Mélilot jaune**



**Figure III-58 : Agrofibres issues d'un défibrage thermo-mécanique de tige entière et de bois de Mélilot jaune**

a – Tige de Mélilot jaune (grille de calibrage de 6mm) ; b – Bois de Mélilot jaune isolé dans la fraction de tapis lors du défibrage en cadette en mode recyclage

L'étude des facteurs de forme des agrofibres dans les extrudats de Mélilot et de Canne de Roseau n'a pu être réalisée avec la technique d'analyse d'image mise en œuvre jusqu'à présent (Annexe IV-V.6) en raison d'une part de la présence des pelotes d'agrofibres et d'autre part du seuil de détection de l'appareillage supérieur aux dimensions des plus petits fragments. Dans le cas du Foin des Marais, l'étude des facteurs de forme dans chacune des fractions isolées par tamisage de l'extrudat (Figure III-59) s'est avérée possible (Figure III-60). Elle montre clairement que la réduction de tailles des agrofibres va de paire avec une réduction de facteur de forme. Comparativement aux facteurs de forme des mêmes coupes granulométriques des broyats à l'entrée d'extrusion, la répartition des facteurs de forme dans les coupes passant au tamis de 1,2mm est identique (Figure III-61). Au-dessus de cette taille, le défibrage thermo-mécanique se traduit par un affinement des agrofibres avec plus d'agrofibres de facteur de forme plus élevé. L'enrichissement relatif en agrofibres de faible taille lors du défibrage thermo-mécanique se fait cependant au profit des agrofibres de facteur de forme plus faible. Et bien que les facteurs de forme des fractions passant à travers le tamis de 500 $\mu$ m n'aient pu être déterminés, l'analyse de leur composition chimique (Tableau III-24) et de la répartition cellulose/hémicelluloses/lignines dans les fibres insolubles (Figure III-62) tend à montrer, comme dans le cas des extrudats de la Rouche, qu'il s'agirait de fractions enrichies en tissus parenchymateux, présentant un profil de fragmentation plus en forme de particules qu'en forme d'agrofibres.

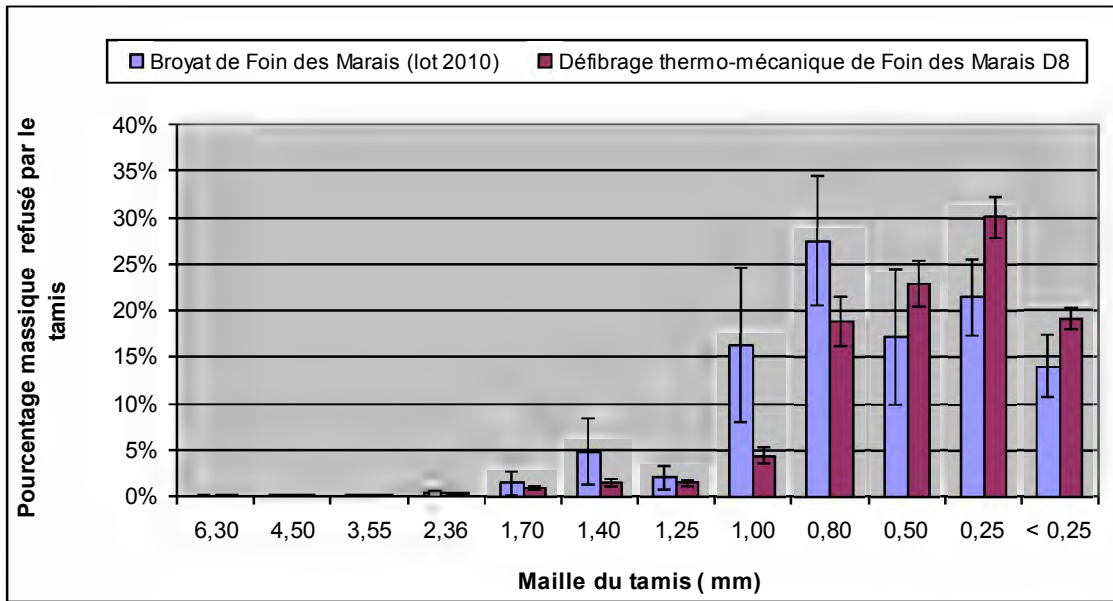


Figure III-59 : Granulométrie de la matière entrante et des extrudats D8 de Foin des Marais

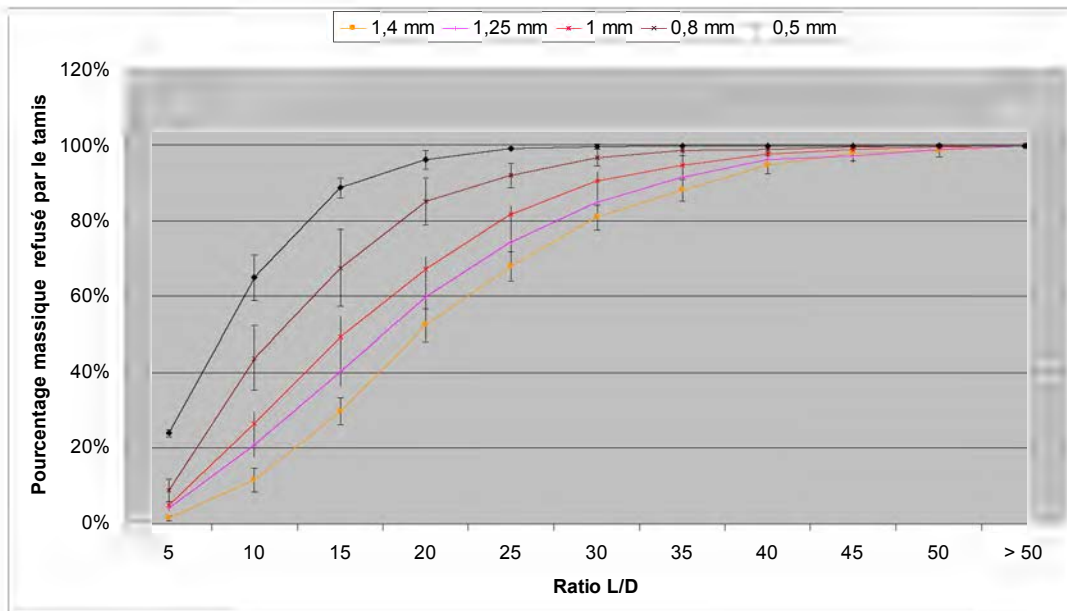


Figure III-60 : Répartition des facteurs de formes dans les différentes fractions refusées par les tamis provenant du Foin des Marais défibré thermo-mécaniquement (D8)



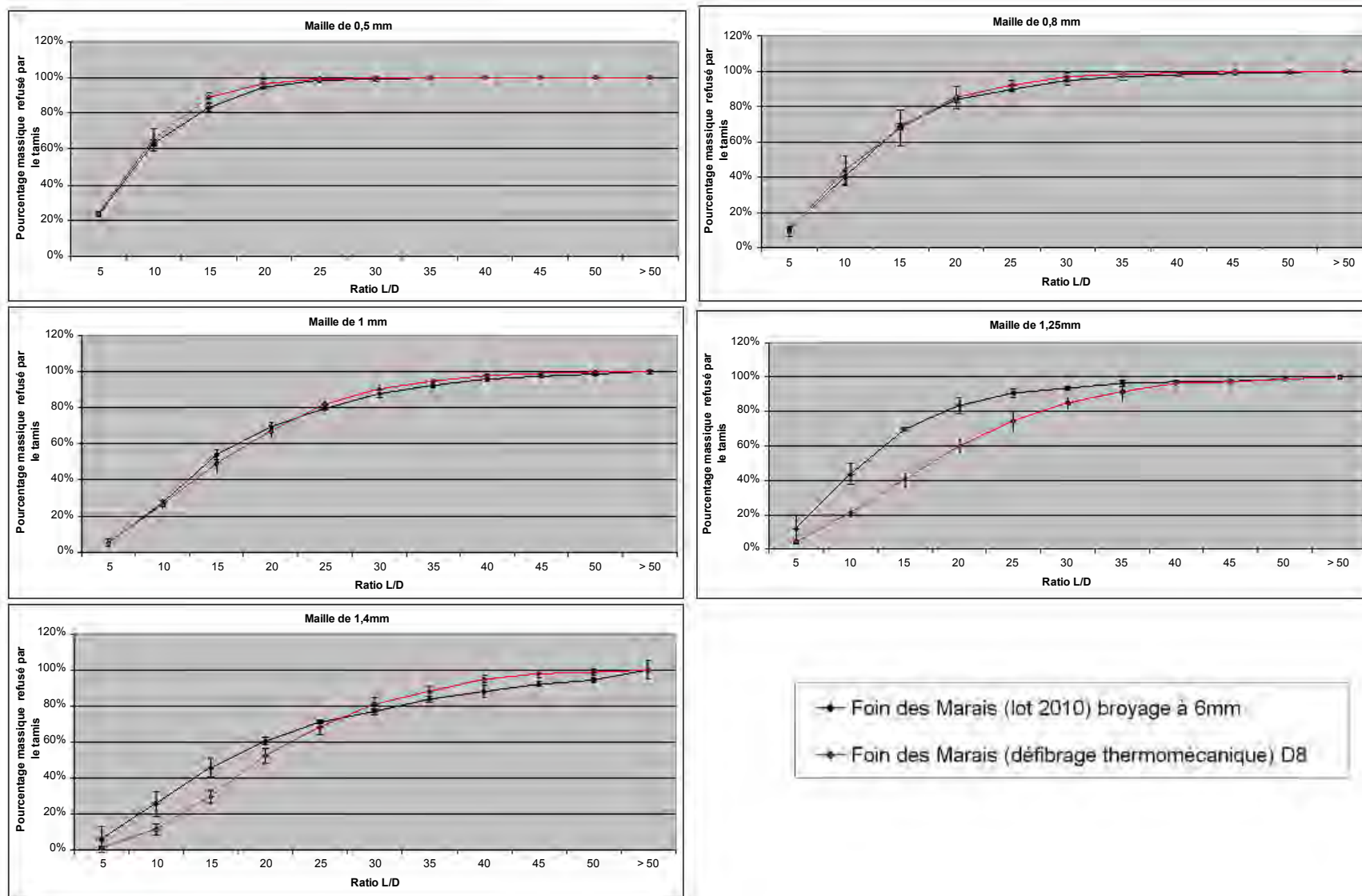
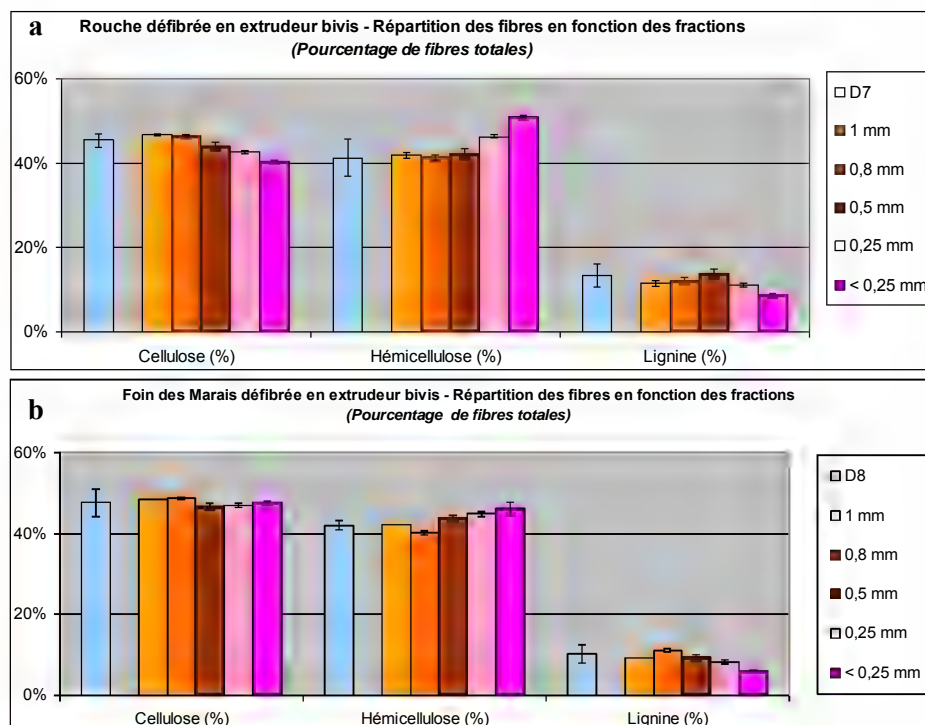


Figure III-61 : Comparaison des facteurs de formes des fractions d'agrofibrés de Foin des Marais broyé et défibré thermo-mécaniquement (D8) puis isolées par tamisage

	Maille du tamis (mm)	Taux de matière minérale	Taux de fibres insolubles (résidu NDF)	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
<b>Rouche</b> <i>Défibrage thermo-mécanique D7</i>	1 mm	8	76 ± 0	36 ± 0	32 ± 1	9 ± 1
	0,8 mm	8	75 ± 1	35 ± 0	31 ± 1	9 ± 1
	0,5 mm	9	77 ± 1	34 ± 1	33 ± 1	11 ± 1
	0,25 mm	11	74 ± 0	31 ± 0	34 ± 0	8 ± 0
	< 0,25 mm	14	69 ± 0	28 ± 0	35 ± 0	6 ± 0
<b>Foin des Marais</b> <i>Défibrage thermo-mécanique D8</i>	1 mm	6	69 ± 0	32	30	6 ± 0
	0,8 mm	7	68 ± 0	30 ± 0	28 ± 0	5 ± 0
	0,5 mm	7	68 ± 0	31 ± 1	30 ± 1	4 ± 1
	0,25 mm	8	63 ± 1	47 ± 0	45 ± 1	8 ± 0
	< 0,25 mm	9	64 ± 2	48 ± 0	46 ± 2	6 ± 0

*Exprimés en pourcentage de matière sèche*

**Tableau III-24 : Analyse des principaux constituants chimiques pariétaux des différentes fractions obtenues par défibrage thermo-mécanique puis isolées par tamisage**



*En pourcentage de fibres insoluble totales*

**Figure III-62 : Analyse de la composition chimique pariétale des fractions d'agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécanique puis isolées par tamisage**  
a – Rouche ; b – Foin des Marais

Il apparaît donc que le défibrage thermo-mécanique des broyats permet une homogénéisation des agrofibres en termes de taille et de facteurs de forme. La granulométrie initiale des broyats semble peu influente, car le défibrage tend à fragmenter la matière jusqu'aux agrofibres élémentaires, ce qui n'est pas le cas de la fragmentation mécanique par broyage. Les tissus parenchymateux se désintègrent sous forme de particules très fines et les tissus de structure génèrent des agrofibres courtes (1 à 10mm) de finesse moyenne (<500µm de diamètre).

### III.3.1.4. Propriétés des agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis

Le taux d'hydratation de la matière défini par le rapport eau/solide lors du défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis ne semble pas agir significativement sur la répartition granulométrique dans l'extrudat (Figure III-63). Par contre sa diminution semble augmenter le foisonnement des

agrofibrés, se traduisant par une diminution de la masse volumique apparente des mats d'agrofibrés formés à partir des extrudats séchés (10% d'eau résiduelle) (Tableau III-25). Les masses volumiques atteintes sont 0,9 à 2,6 fois plus faibles que celles mesurées pour les broyats obtenus avec une grille de 6mm dans le cas du Foin des Marais et de la Rouche défibré à faible taux d'hydratation, et de 1,6 à 2,1 fois plus faibles dans le cas des Mélilots et des Cannes de Roseau. Lors du défibrage thermo-mécanique, le taux d'hydratation ne semble pas agir sur l'individualisation des mésofibres les unes par rapport aux autres, mais l'ouverture des mésofibres, au niveau des fibres élémentaires qui les composent, serait favorisée par des contraintes mécaniques plus fortes imposées à faible hydratation dans les contre-filets. L'ouverture des agrofibrés au niveau élémentaire et la petite taille des agrofibrés, favorables à la formation d'agrégats en forme de pelote, augmente la capacité de rétention d'eau des extrudats. Et bien qu'il ne soit pas lié à la masse volumique apparente (Figure III-64), le ratio liquide/solide à saturation est en moyenne voisin de 8 pour les extrudats, alors qu'il était voisin de 5 pour les broyats obtenus avec la grille de 6 mm (§ III.1.5), et de 6 pour les agrofibrés longues au mat issues du défibrage mécanique (§ III.2.4.3).

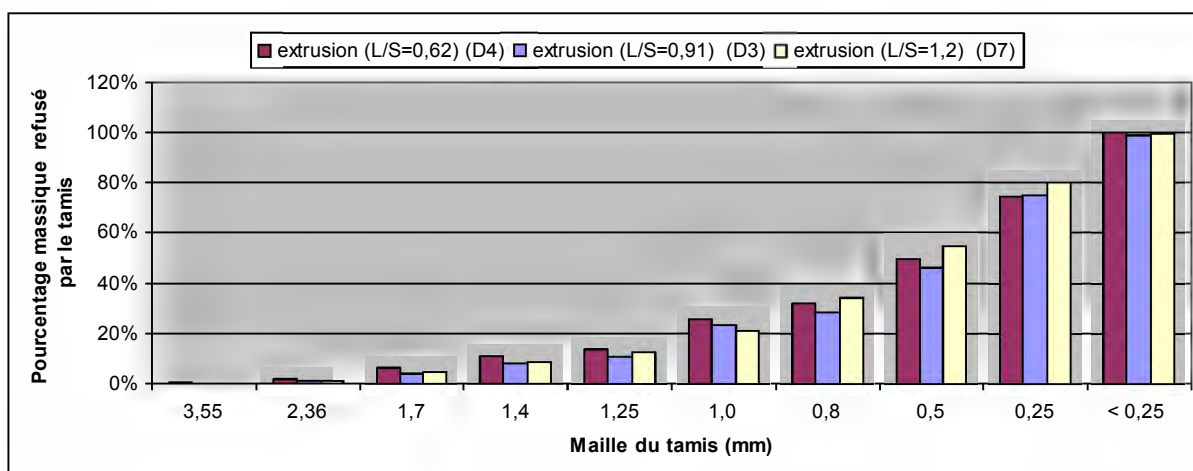
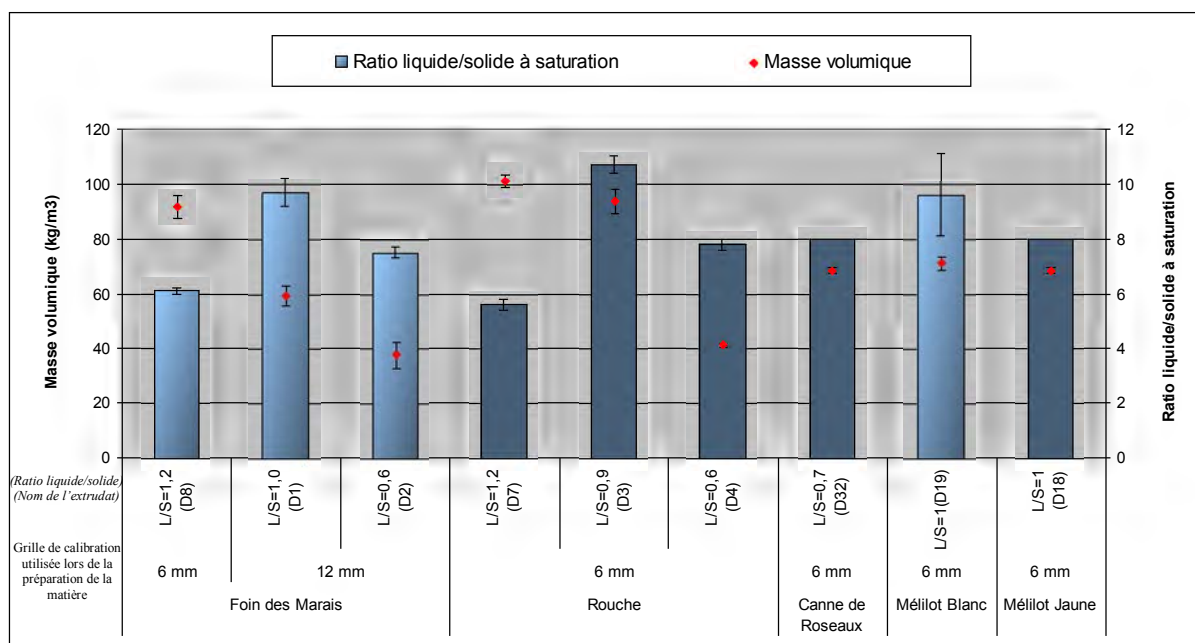


Figure III-63 : Granulométrie des extrudats de Rouche défibrée à différents ratios liquide/solide

Matière première	Grille de calibration utilisée lors de la préparation de la matière	Ratio L/S	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Ratio liquide/solide à saturation
Foin des Marais	6 mm	L/S=1,2 (D8)	91,8 ± 4,1	6,1 ± 0,1
Foin des Marais	12 mm	L/S=1,0 (D1)	59,4 ± 3,5	9,7 ± 0,5
Foin des Marais	12 mm	L/S=0,6 (D2)	37,8 ± 4,8	7,5 ± 0,2
Rouche	6 mm	L/S=1,2 (D7)	101,3 ± 2,3	5,6 ± 0,2
Rouche	6 mm	L/S=0,9 (D3)	93,7 ± 4,6	10,7 ± 0,3
Rouche	6 mm	L/S=0,6 (D4)	41,3 ± 0,7	7,8 ± 0,2
Canne de Roseau	6 mm	L/S=0,7 (D32)	68,4 ± 1,2	8,0 ± 0,0
Mélilot Blanc	6 mm	L/S=1 (D19)	71,3 ± 2,5	9,6 ± 1,5
Mélilot Jaune	6 mm	L/S=1 (D18)	68,4 ± 1,2	8,0 ± 0,0

Tableau III-25 : Masses volumiques, ratios liquide/solide à saturation et capacités de rétention d'eau des extrudats



**Figure III-64 : Masses volumiques et ratios liquide/solide à saturation des extrudats**

Les conductivités thermiques des mats d'extrudats varient peu d'une matière première à l'autre (49 à 53 mW/m.K) (Tableau III-26) et sont proches de celles mesurées pour les broyats avec la grille de 6mm (47,7 à 53,3 mW/m.K) (Tableau III-11) et pour les agrofibrés longues issues du défibrage thermo-mécanique (51,4 à 55,0 mW/m.K) (Tableau III-19). Elles se situent entre celles d'extrudats de chènevotte de chanvre (41 à 42 mW/m.K pour une masse volumique de 50 à 85 kg/m<sup>3</sup>) et celles de pailles de blé (58,2 mW/m.K à 242 kg/m<sup>3</sup>). L'ouverture des agrofibrés obtenue par l'extrusion n'est pas déterminante sur le pouvoir isolant des mats d'agrofibrés, et leur conductivité thermique ne paraît pas liée à la masse volumique apparente. De même, la composition chimique des fibres insolubles n'apparaît pas corrélée aux conductivités. Tout au plus peut-on remarquer que les extrudats de bois de Méliolots et de Cannes de Roseau conduisent aux mêmes valeurs de conductivité thermique.

Matière végétale	Type de défibrage	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Coefficient de conductivité thermique $\lambda_{10}$ (mW/m <sup>2</sup> *K)
Foin des Marais	D8	147	50,2
Rouche	D7	147	52,9
Roseaux	D32	119	49,0
Mélilot jaune	D18	82	48,3
Bois de Mélilot jaune (Agrofibrés de tapis recyclé)	D20	98	48,9
Mélilot Blanc	D19	99	50,3

Ecart-type maximum: 1,5 W/m.K

**Tableau III-26 : Coefficient de conductivité thermique des biomasses extrudées**

Par contre, le défibrage thermo-mécanique s'avère favorable aux propriétés d'auto-liaison des agrofibrés : la densification des mats d'extrudats lors du thermopressage est élevée (Tableau III-27), avec l'augmentation de plus de 10% de la densité des plaques par rapport à celles obtenues à partir des broyats (Tableau III-8) ; et les résistances mécaniques en flexion sont meilleures : les résistances à rupture et modules d'élasticité se situent respectivement entre 6 et 8 MPa et 600 et 800 MPa pour les extrudats de Rouche et de Foin des Marais, et atteignent 10 MPa et 800 à 1100 MPa pour ceux de Méliolots (Tableau III-67). La dispersion des caractéristiques mécaniques est aussi moins grande entre les matières que pour les plaques obtenues par broyage (3 à 6 MPa et 150 à 1000 MPa). Le défibrage thermo-mécanique, outre l'ouverture des agrofibrés au niveau élémentaire, permet une meilleure

homogénéité de la qualité d'agrofibrés en lissant les différences entre les matières premières. De plus ; comme précédemment observé (Figure III-15) l'augmentation de la température et de la pression du thermopressage favorisent l'auto-liaison des agrofibrés de Mélilot, alors que celles des mélanges de plantes herbacées y sont moins sensibles. Dans les extrudats de Mélilot, l'individualisation des fibres élémentaires est quasi-totale, qu'elles proviennent du bois ou du cortex de la tige ; et le phénomène de résistance à la densification lié à la présence de fragments de bois observé précédemment (§ III.1.7 et III.2.4.3) disparaît. L'ouverture des agrofibrés et l'homogénéisation de leur taille favorise leur assemblage dès lors que la température et la pression sont suffisamment élevées pour mobiliser les lignines (190°C, 180kg/cm<sup>2</sup>), la résistance à la rupture des plaques thermopressées est plus élevée, sans pénaliser le module d'élasticité malgré l'absence des agrofibrés longues susceptibles de jouer le rôle de renfort.

Matière première	Défilage	Conditions opératoires	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Module d'élasticité (Mpa)	Résistance maximale (Mpa)
Rouche	D7	1 (185°C, 1.5 min 79 kg/cm <sup>2</sup> )	1,05 ± 0,04	895 ± 197	8,2 ± 1,3
Foin des Marais	D8		0,95 ± 0,03	333 ± 125	3,3 ± 1,2
Foin des Marais	D15		0,96 ± 0,09	641 ± 299	5,6 ± 2,8
Mélilot blanc	D19		0,83 ± 0,03	258 ± 81	1,9 ± 0,4
Mélilot jaune	D18		0,94 ± 0,07	691 ± 209	6,2 ± 1,2
Rouche	D7	2 (190°C, 2.5 min 181 kg/cm <sup>2</sup> )	1,14 ± 0,09	886 ± 174	8,3 ± 1,7
Foin des Marais	D8		1,02 ± 0,04	571 ± 130	6,6 ± 0,8
Mélilot blanc	D19		1,04 ± 0,14	1095 ± 480	10,0 ± 4,0
Mélilot jaune	D18		0,95 ± 0,18	874 ± 574	9,7 ± 4,6

**Tableau III-27 : Caractérisations mécaniques des plaques auto-liées d'agrofibrés obtenues par défilage thermo-mécanique**



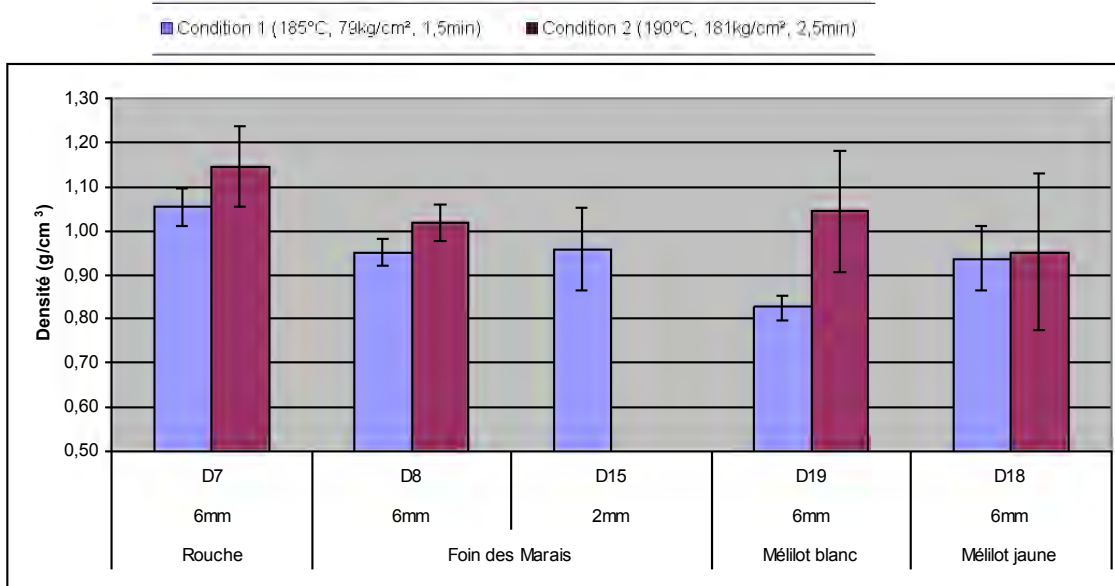


Figure III-65 : Densification des matériaux autoliés d'agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécanique

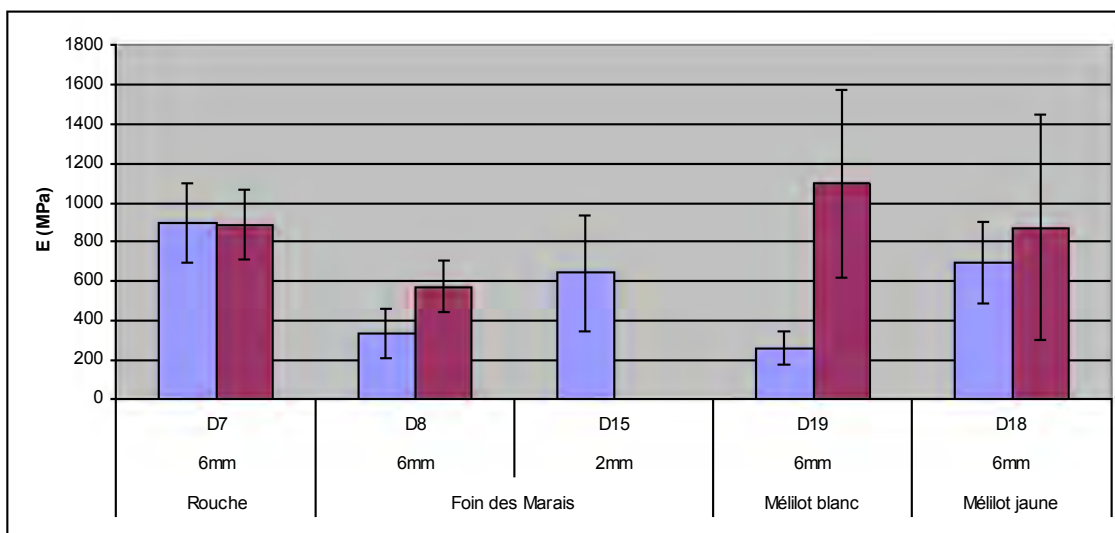


Figure III-66 : Module d'élasticité en flexion des matériaux autoliés d'agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécanique

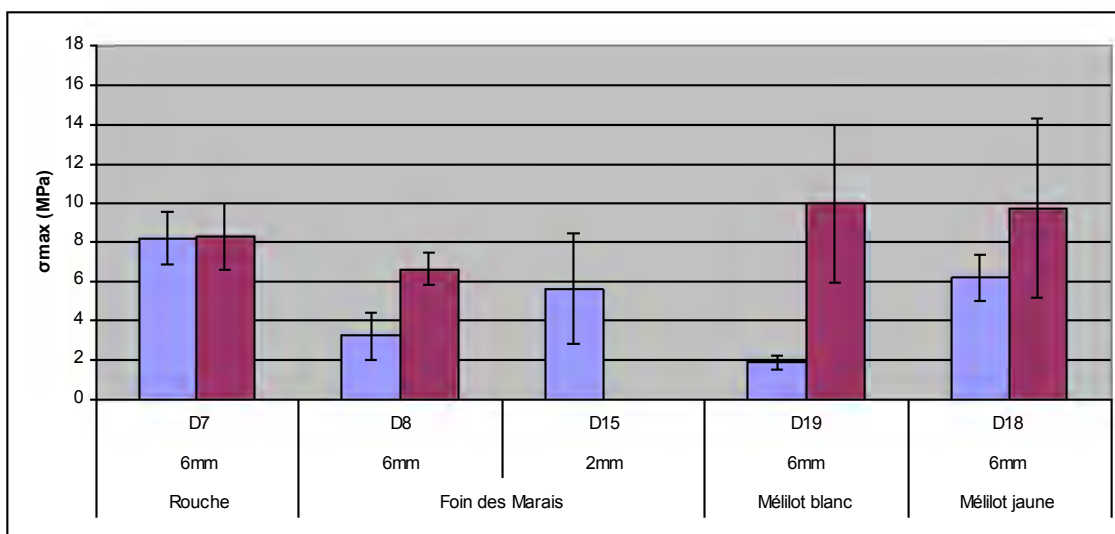


Figure III-67 : Résistance maximale en flexion des matériaux autoliés d'agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécanique

Dans les extrudats de Rouche et de Foin des Marais, l'ouverture des agrofibrés lors de l'extrusion est nettement observable, bien qu'elles soient moins individualisées au niveau élémentaire. Elle favorise la liaison plus intime des fragments les uns avec les autres, à une température et une pression moins élevées (185°C, 79kg/cm<sup>2</sup>) mais suffisantes pour assurer la densification et les mécanismes d'auto-liaison mettant en jeu les fractions hydrosolubles et les hémicelluloses.

### **III.3.1.5. Conclusion sur le défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis**

Le défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis à une température supérieure à 100°C et une teneur en eau de 70 à 230% permet une densification plus importante des assemblages fibreux que la fragmentation mécanique par broyage et que le défibrage mécanique. A la différence de ce dernier, et comme dans le premier, les agrofibrés ne sont pas classifiés, mais les distributions granulométriques et de facteur de forme sont plus homogènes. Les dimensions des agrofibrés dépendent du niveau de contraintes mécaniques imposées dans la zone des contre-filets où s'accumule la matière et se produit le défibrage : avec un contre-filet trapézoïdal à simple filet de type CF1T favorisant une compression de la matière et une énergie mécanique transmise à la matière élevées, le défibrage atteint l'individualisation des fibres élémentaires des parties dures et plus ligneuses des tiges de Mélilot et des Cannes de Roseau ; un contre-filet conjugué à double filet de type CF2C favorisant le cisaillement de la matière à moindre compression, le défibrage atteint l'ouverture des faisceaux d'agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche et leur affinement (1 à 10 mm de longueur pour un diamètre inférieur à 500µm).

Dans les deux cas, l'ouverture des agrofibrés à un niveau élémentaire favorise leur foisonnement, avec des masses volumiques apparentes de mats d'agrofibrés plus faibles que celles issues des broyats, et une capacité de rétention d'eau à saturation plus élevée. Mais l'impact sur l'organisation microporeuse des mats n'est pas observable par une amélioration significative de la conduction thermique. Par contre l'homogénéisation des tailles d'agrofibrés et leur ouverture en surface s'avère nettement favorable à leur capacité d'auto-liaison : les plaques thermopressées obtenues à 190°C, 191kg/cm<sup>2</sup> en 2,5min présentent toutes des résistances à la rupture comprises entre 8 et 10 MPa, pour un module d'élasticité de 800 à 1100MPa.

Une alternative à la mise en œuvre des contraintes de cisaillement et de compression, à température élevée (>100°C) pour obtenir le défibrage à l'échelle de l'assemblage des fibres élémentaires, est de les combiner avec une action chimique de solvatation, voire de solubilisation et d'extraction des molécules impliquées dans ces liaisons interfibrés. Une telle déstructuration peut être obtenue en extrudeur bi-vis (§ I.4.5).

### **III.3.2. Défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis des biomasses fibreuses**

Le Foin des Marais et la Rouche se distinguent des autres matières étudiées dans ces travaux en présentant un taux d'extractibles aqueux et alcalin non négligeable (Figure III-75). Or le traitement alcalin de la matière végétale entraîne une solubilisation et une hydrolyse partielle ou totale des hémicelluloses et des lignines dites alcalines (§ I.4.4).

#### **III.3.2.1. Choix de la configuration et du profil de vis de l'extrudeur bi-vis**

L'extrudeur bi-vis utilisé pour cette étude est du type BC21 (Cletral, France) équipé du même profil de vis que précédemment pour le défibrage thermo-mécanique, mais dont la configuration est adaptée pour le fonctionnement en mode d'extraction (Figure III-68) (Annexe IV-V.3) :

- Une seconde injection d'eau est réalisée dans le 5<sup>ème</sup> module par l'intermédiaire d'une pompe doseuse volumétrique à piston DKM K20-2-P32 (Cletral, France)
- Le 6<sup>ème</sup> module est équipé d'un filtre en demi-coquille permettant de séparer le filtrat issu du pressage de la matière dans les contre-filets.

Le filtrat obtenu est composé de deux parties : un pied constitué de particules fines évacuées à travers les pores du module de filtration, et un filtrat véritable nommé « extrait ». Ces deux fractions sont séparées à l'aide d'un filtre centrifuge à poche de maille 5 µm.

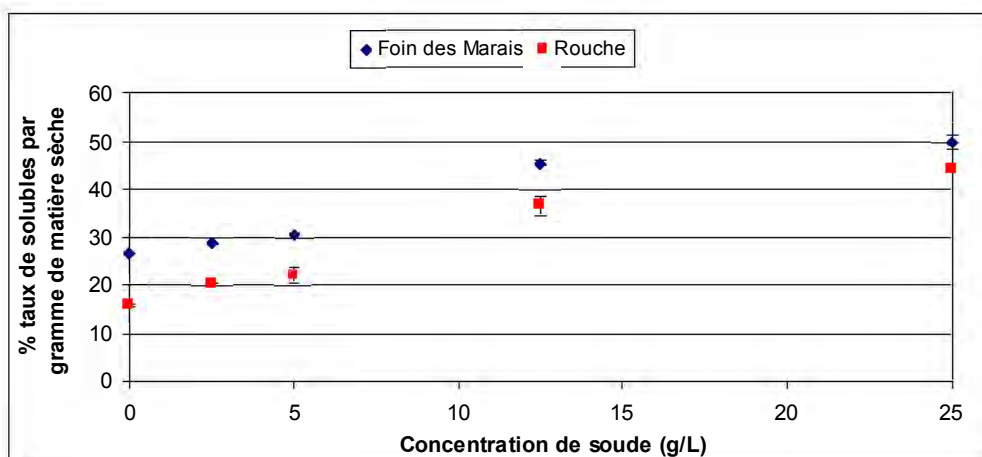


Figure III-68 : Taux d'extractibles en fonction de la concentration en soude

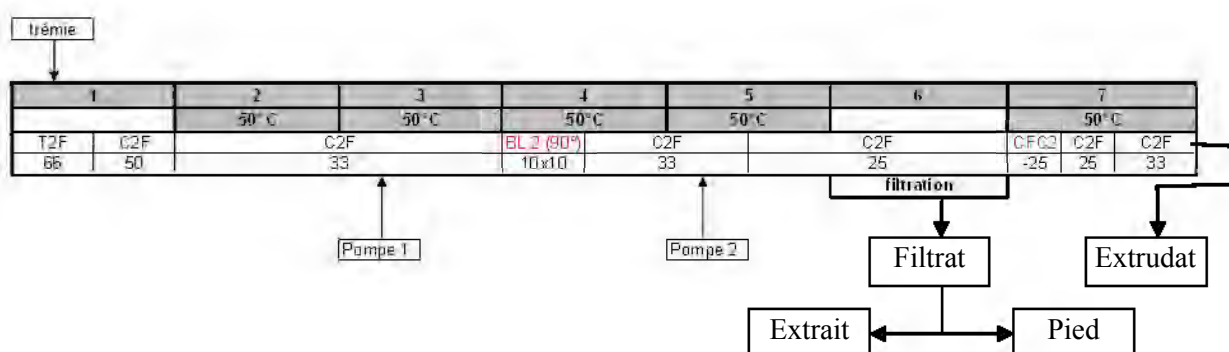


Figure III-69 : Profil de vis utilisé lors des essais de défibrage thermo-mécano-chimique.

L'objectif étant d'étudier l'impact sur le défibrage d'une solvation/solubilisation des molécules impliquées dans la liaison interfibre sans modification profonde de la composition chimique des fibres insolubles et sans raffinage de la cellulose comme dans la transformation papetière, la température de consigne du fourreau est limitée à 50°C, et la teneur en soude ajoutée est fixée à 2,5% par rapport à la matière sèche traitée. Les essais sont réalisés avec le Foin des Marais et la Rouche qui sont les deux matières contenant le plus de composés hydrosolubles et d'hémicelluloses susceptibles d'être solubilisés par l'eau ou les milieux alcalins dilués.

Les résultats obtenus (Tableau III-28) montrent que 8 à 13% de matière sèche de Rouche et 12 à 15% de matière sèche de Foin des Marais sont séparées au filtrat aqueux dont 4 et 10 % sous forme d'hydrosolubles, et 4 à 6 % sous forme de fines particules insolubles. Ce taux d'extraction passe respectivement à 23 et 22% dans le filtrat alcalin, dont 13 et 17 % de solubles et 5 à 10 % de particules insolubles entraînés. Le pressage réalisé dans les contre-filets est d'autant plus efficace que le débit de solide, et donc l'indice de remplissage est élevé (32-34% à 48-51% de matière sèche extraite dans les extrudats) dans le cas de l'extrusion aqueuse ; mais il est moins fort pour l'extrusion alcaline. De même le défibrage est réalisé à plus haute énergie mécanique dans l'eau que dans la solution alcaline. Ces résultats sont cohérents avec la plus forte teneur en composés hydrosolubles dans le Foin des Marais que dans la Rouche, dont près de 40% sont extraits et séparés au filtrat dans les conditions opératoires de fort pressage (D9 et D10). En conditions alcalines, et bien que le pressage soit moins fort, plus de 60% des composés hydrosolubles sont extraits des deux matières.

	Matière première	Broyage	Profil	Liquide de lavage	Débit solide entrant kg/h	Taux de matière sèche	Débit liquide entrant 1 (eau) kg/h	Débit liquide entrant 2 kg/h	Ratio L/S
D6	Foin des Marais	12mm	3	H2O	8,7	90,2%	15	20	4,5
D9	Foin des Marais	6mm	3		20,0	90,2%	18	54	4,0
D5	Rouche	6mm	3		9,8	90,5%	15	20	4,0
D10	Rouche	6mm	3		21,1	90,5%	18	54	3,8
D12	Foin des Marais	6mm	3	NaOH	20,0	90,2%	18	54	3,9
D11	Rouche	6mm	3	(0,8%massique)*	21,10	90,5%	18	54	3,7

\* soit 2,5% de NaOH par gramme de matière végétale sèche de Foin des Marais, et 2,4% de NaOH par gramme de matière végétale sèche de Rouche

	Débit sortant (extrudat) kg/h	Taux de matière sèche	Débit sortant (Extrait)* kg/h	Taux de matière sèche	Taux de matière minérale	Taux d'extraction % de matière sèche	Taux d'extraction % de matière organique
D6	18,5	31,9%	12,2	5,6%		8,7%	
D9	25,4	48,1%	55,8	3,3%		10,1%	
D5	21,1	35,6%	11,3	3,1%		4,0%	
D10	26,7	50,6%	55,2	2,3%		6,7%	
D12	43,4	33,8%	41,8	7,6%	11,6%		16,9%
D11	38,7	40,9%	42,6	5,8%	17,6%		11,6%

\* après séparation d'avec le pied

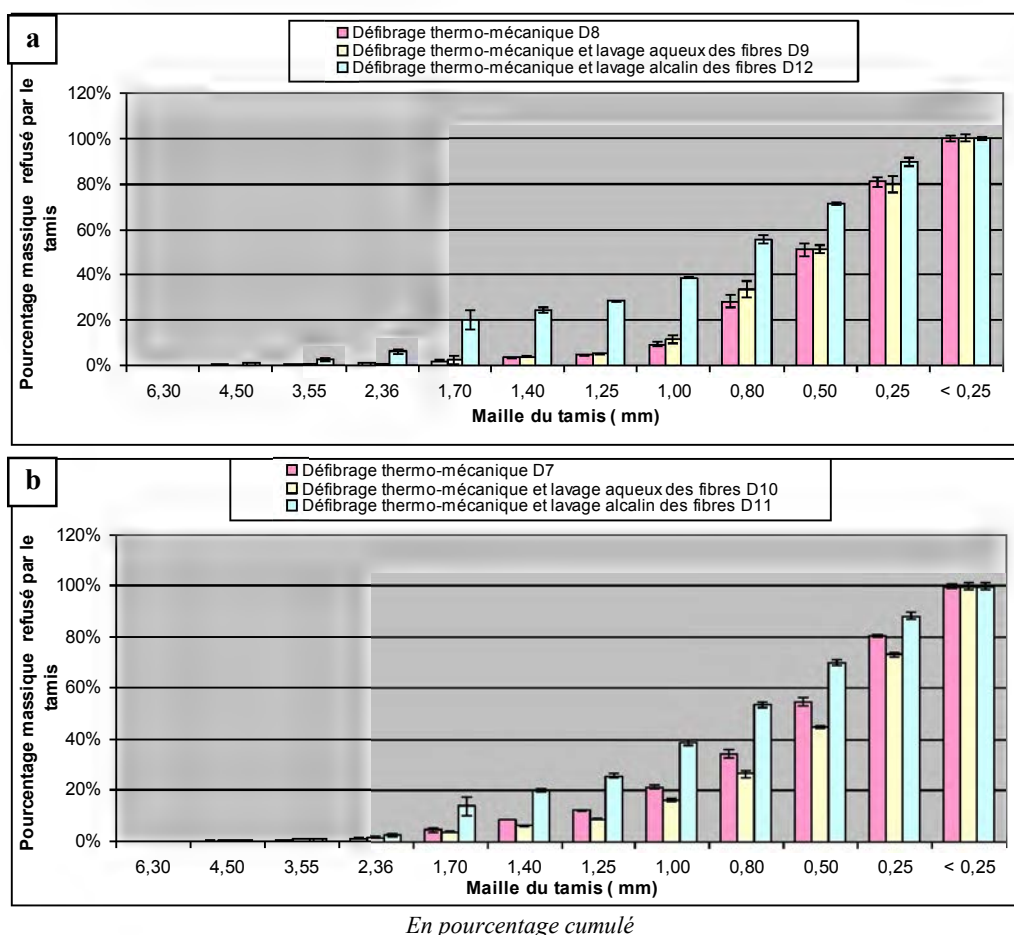
	Débit sortant (pied) kg/h	Taux de matière sèche	Taux de contamination % de matière sèche	Intensité A	Vitesse de vis tpm	EMS (extrudat) W.h/kg de MS	Indice de remplissage Kg <sub>sec</sub> /h.tpm
D6	1,1	22,7%	3,1%	16	200	395	0,03
D9	3,1	27,4%	4,7%	30-33	200	358-394	0,06
D5	1,3	23,3%	3,5%	20	200	389	0,04
D10	3,7	31,5%	6,0%	43-48	200	463-517	0,07
D12	4,0	21,7%	4,8%	30-33	200	299-328	0,07
D11	5,7	36,1%	2,1%	30-32	200	276-285	0,08

Tableau III-28 : Conditions opératoires des essais de défibrage thermo-mécanique et thermo-mécano-chimique

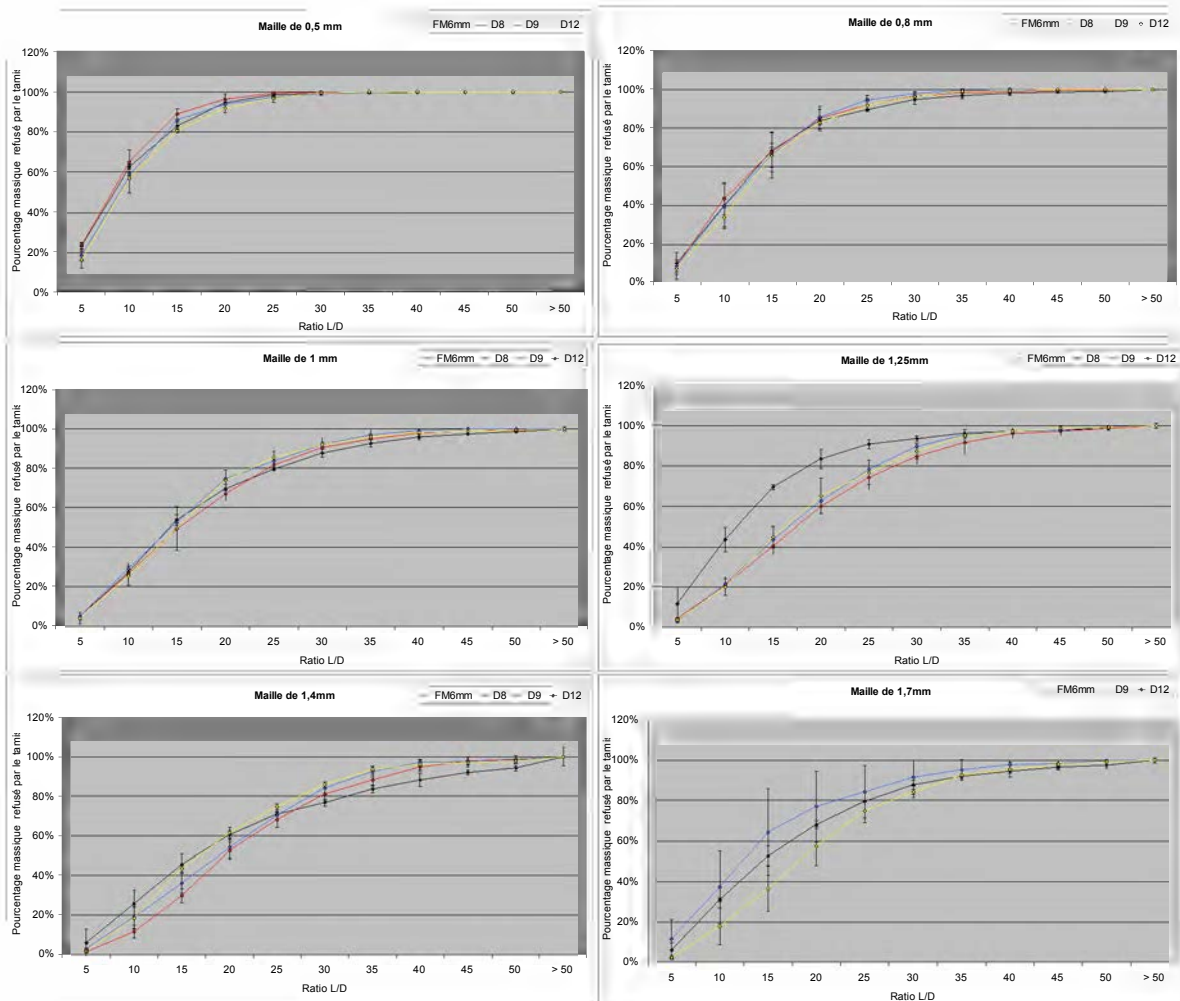
Les variations d'énergie mécanique spécifique (EMS) observables entre le défibrage thermo-mécanique avec extraction aqueuse et alcaline suggèrent que la Rouche semble demander une énergie de rupture apportée plus importante en cas de travail en milieu plus dilué et à température plus basse, ce qui ne semble pas le cas du Foin des Marais. Cette différence de comportement peut être due à la différence de résistance des agrofibrés qui composent ces deux matières mise en évidence par la différence de comportement en défibrage mécanique en cadette, mais aussi à la différence de la proportion de lignines, biopolymères thermofusibles. Par ailleurs, la puissance délivrée diminue lors du lavage alcalin comparé à celle établie lors du lavage à l'eau. En effet, la soude confère au liquide une rhéologie plus visqueuse, qui diminue le frottement, et indirectement le cisaillement.

### III.3.2.2. Morphologie, compositions chimiques et dimensions des agrofibrés

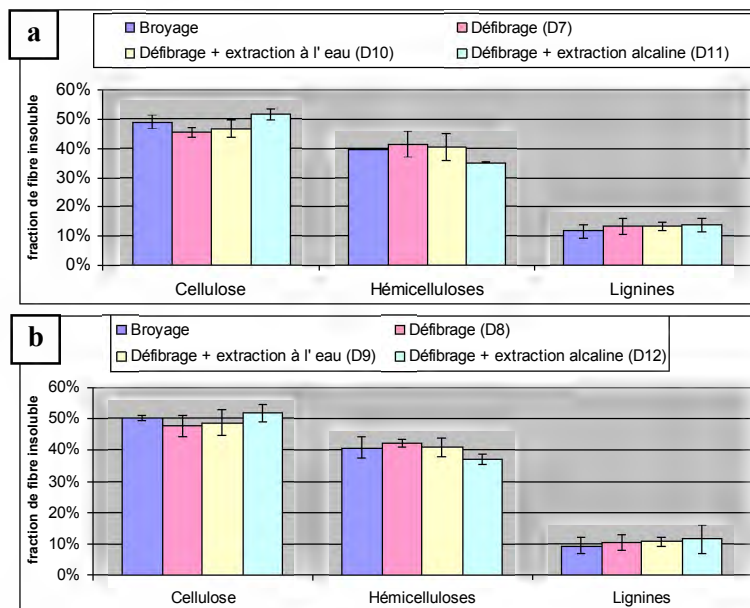
Les répartitions granulométriques des agrofibrés extraites à l'eau en extrudeur bi-vis sont très proches de celles obtenues pour le défibrage thermo-mécanique (Figure II-70). Par contre, en milieu alcalin, la réduction de taille apparaît un peu moins importante, bien que celle des facteurs de formes reste voisine (Figure III-71), exception faite des fragments de plus grande taille. Ceci apparaît cohérent avec les plus faibles énergies mécaniques mises en jeu dans les conditions d'extractions alcalines. Dans ces conditions, une fraction significative (15 à 20%) des hémicelluloses sont solubilisées et extraites (Figure III-72), ce qui n'est pas le cas de l'extraction à l'eau seule. Toutefois dans les deux cas, l'extraction entraîne une augmentation relative du taux de fibres insolubles de 16% et 8% de la masse sèche respectivement pour le Foin des Marais par extraction aqueuse et de 6% et 12% par extraction alcaline. Cela dénote aussi une extraction partielle des composés hydrosolubles contenus.







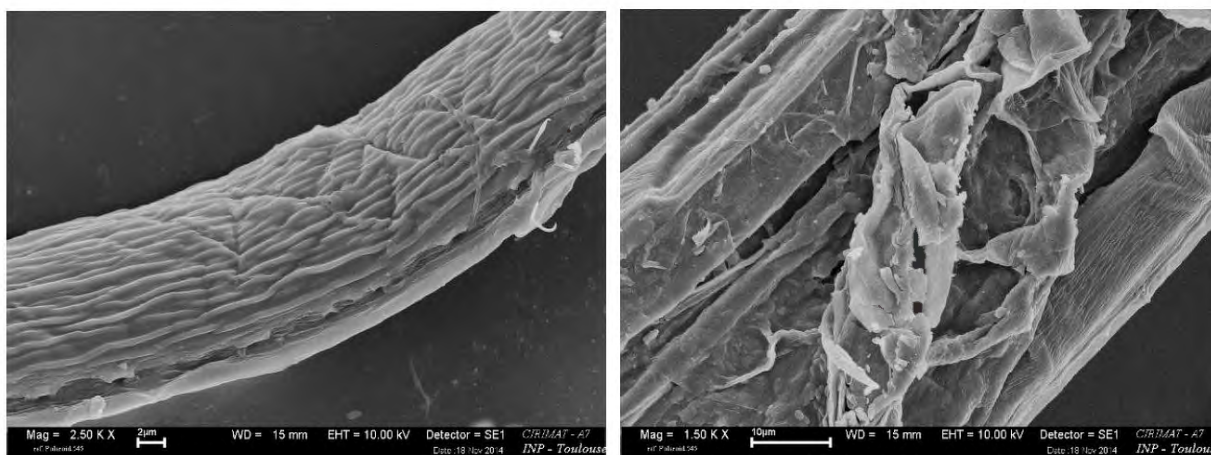
**Figure III-71 : Comparaison des facteurs de formes des fractions d'agrofibres de Foin des Marais broyé, défibré thermo-mécaniquement (D8) et défibré thermo-mécano-chimique à l'eau (D9) et à la soude (D12), isolées par tamisage**



*En pourcentage de fibres insolubles totales*

**Figure III-72 : Composition chimique pariétale d'agrofibres par broyage et défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis**  
a – Rouche ; b – Foin des Marais

L'observation des agrofibrilles d'extrudats obtenues en conditions d'extraction alcaline (Figure III-73) révèle une morphologie de surface striée attribuable aux microfibrilles cellulosiques. Toutefois, les extrudats provenant des différentes conditions opératoires ne présentent pas de différences morphologiques significatives observables à l'œil nu (Figure III-74).



**Figure III-73 : Observation au MEB d'agrofibres issues d'un défibrage thermo-mécano-chimique alcalin de Rouche (D11)**



**Figure III-74 : Agrofibrilles de Rouche obtenues par défibrage thermo-mécano-chimique**  
a – Défibrage thermo-mécanique; b – Défibrage thermo-mécano-chimique avec extraction à l'eau ;  
c – Défibrage thermo-mécano-chimique avec extraction alcaline

### **III.3.2.3. Propriétés des agrofibrilles obtenues par défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis**

Par comparaison aux agrofibrilles obtenues par extrusion thermo-mécanique, l'extraction à l'eau ou avec une solution alcaline diluée combinée au défibrage en extrudeur bi-vis diminue la masse volumique des mats d'agrofibres (Tableau III-29). Par contre, les capacités de rétentions d'eau ne sont pas systématiquement augmentées.

Les conductivités thermiques des extrudats extraits et défibrés en extrudeur bi-vis ne sont pas non plus très différentes de celles des extrudats défibrés en condition thermo-mécanique (Tableau III-30).

En revanche, ce sont surtout les propriétés d'auto-liaison des agrofibrilles qui sont affectées par l'extraction de composés hydrosolubles et/ou d'une fraction hémicellulosiques (Tableau III-31). La densification des mats d'extrudats de Rouche est sensible à l'extraction combinée au défibrage, tout comme les résistances en flexion des éprouvettes, qui deviennent 3 à 4 fois plus faibles à faible température et pression de thermopressage (185°C, 1,2min à 79 kg.cm<sup>2</sup>). Le phénomène est moins sensible pour le Foin des Marais, mais peut être raisonnablement corrélé à l'extraction d'une fraction des hydrosolubles qui ne pourront plus jouer un rôle de liant pour l'assemblage des agrofibrilles. Par

contre, dès que le thermopressage est réalisé dans des conditions plus dures (190°C, 2,5min à 181kg/cm<sup>2</sup>), la densification, le module d'élasticité et la résistance maximale en flexion augmentent, et tendraient même à être les plus élevées dans le cas de l'extraction alcaline pour les Rouche, alors que c'est l'extraction aqueuse qui conduit aux meilleures valeurs pour le Foin des Marais. Dans un cas comme dans l'autre, l'extraction des hémicelluloses n'est que partielle, et leur solvatation, comme celle des lignines, leur permettrait de mieux jouer leur rôle de résine liante dans les conditions du thermopressage (Figures III-75, III-76 et III-77).

Matière première	Mode de défibrage		Ratio L/S	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Ratio liquide/solide à saturation
Foin des Marais	D8	Thermo-mécanique	1,2	91,8 ± 4,1	6,1 ± 0,1
	D6	Thermo-mécano-chimique (eau)	4,5	67,2 ± 7,7	6,0 ± 0,2
	D9	Thermo-mécano-chimique (eau)	4,0	88,7 ± 4,7	7,2 ± 0,3
	D12	Thermo-mécano-chimique (soude)	3,9	71,7 ± 2,6	6,9 ± 0,5
Rouche	D7	Thermo-mécanique	1,2	101,3 ± 2,3	5,6 ± 0,2
	D5	Thermo-mécano-chimique (eau)	4,0	38,7 ± 7,1	7,6 ± 0,5
	D10	Thermo-mécano-chimique (eau)	3,8	81,0 ± 0,3	6,6 ± 0,2
	D11	Thermo-mécano-chimique (soude)	3,7	79,3 ± 3,3	5,4 ± 0,4

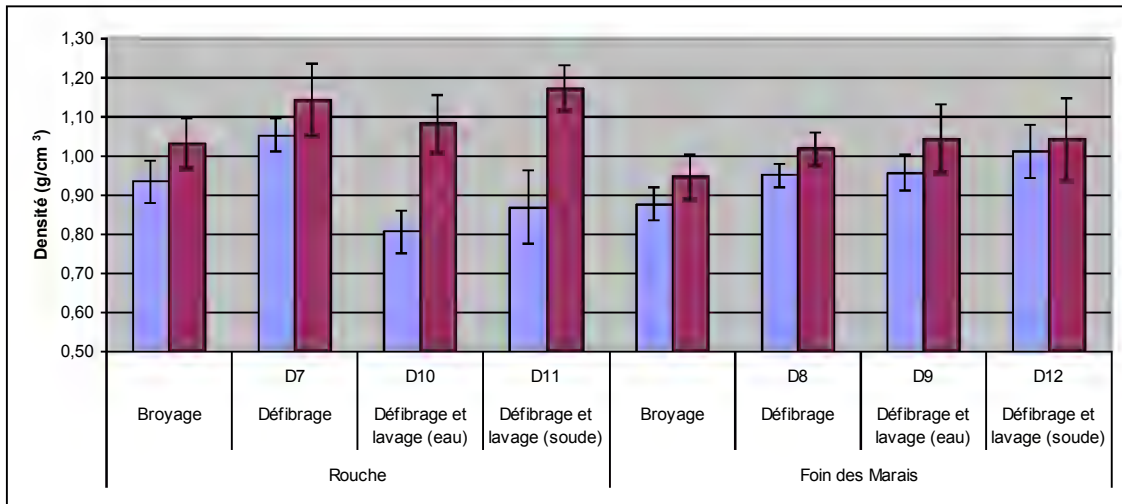
**Tableau III-29 : Masse volumique, ratio liquide/solide à saturation et capacité de rétention d'eau de différents extrudats obtenus en défibrage par extrudeur bi-vis**

Matière végétale	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Coefficient de conductivité thermique λ <sub>10</sub> (mW/m*K)
Foin des Marais (6mm)	138	49,98
Défibrage thermo-mécanique D8	147	50,21
Défibrage thermo-mécano-chimique (eau) D12	99	48,94
Défibrage thermo-mécano-chimique (soude) D12	96	50,49

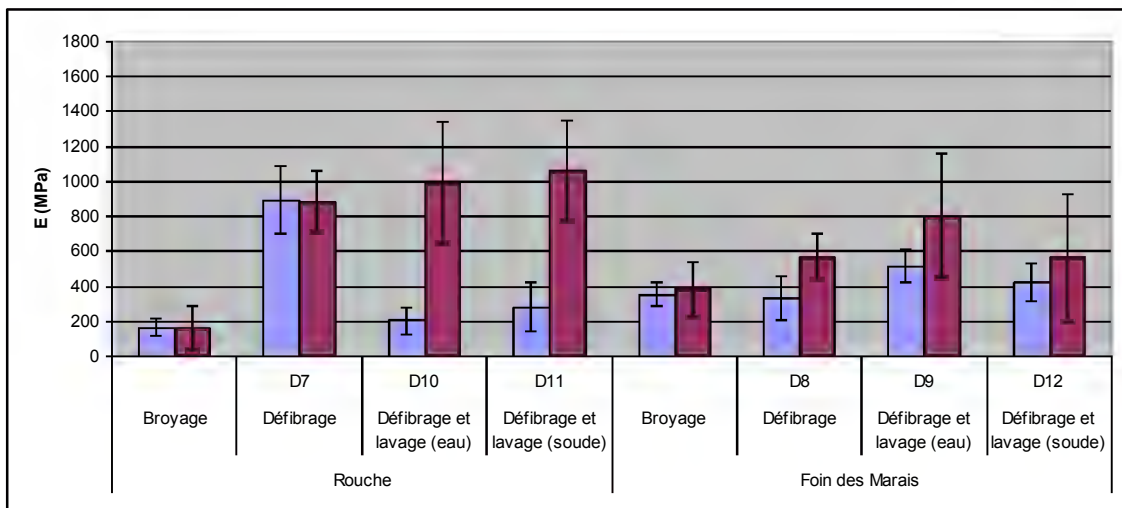
**Tableau III-30 : Coefficient de conductivité thermique de Foin des Marais avant et après défibrage thermo-mécanique, avec ou sans lavage.**

Matière première	Défibrage	Conditions opératoires	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Module d'élasticité (Mpa)	Resistance maximale (Mpa)
Rouche	Broyage (6mm)	1 (185°C, 1.5 min 79 kg/cm <sup>2</sup> )	0,93 ± 0,05	165 ± 48	2,6 ± 0,8
	Défibrage D7		1,05 ± 0,04	895 ± 197	8,2 ± 1,3
	Défibrage et lavage (eau) D10		0,81 ± 0,05	203 ± 78	1,8 ± 0,6
	Défibrage et lavage (soude) D11		0,87 ± 0,09	282 ± 139	2,8 ± 1,3
Foin des Marais	Broyage (6mm)	2 (190°C, 2.5 min 181 kg/cm <sup>2</sup> )	0,88 ± 0,04	353 ± 67	4,6 ± 1,0
	Défibrage D8		0,95 ± 0,03	333 ± 125	3,3 ± 1,2
	Défibrage et lavage (eau) D9		0,96 ± 0,05	515 ± 93	4,3 ± 0,9
	Défibrage et lavage (soude) D12		1,01 ± 0,07	422 ± 109	4,0 ± 1,1
Rouche	Broyage (6mm)	2 (190°C, 2.5 min 181 kg/cm <sup>2</sup> )	1,03 ± 0,06	160 ± 127	2,9 ± 1,4
	Défibrage D7		1,14 ± 0,09	886 ± 174	8,3 ± 1,7
	Défibrage et lavage (eau) D10		1,08 ± 0,07	991 ± 346	8,2 ± 3,0
	Défibrage et lavage (soude) D11		1,17 ± 0,06	1063 ± 287	10,0 ± 1,9
Foin des Marais	Broyage (6mm)	2 (190°C, 2.5 min 181 kg/cm <sup>2</sup> )	0,95 ± 0,06	383 ± 155	4,4 ± 1,4
	Défibrage D8		1,02 ± 0,04	571 ± 130	6,6 ± 0,8
	Défibrage et lavage (eau) D9		1,05 ± 0,09	803 ± 357	9,2 ± 2,9
	Défibrage et lavage (soude) D12		1,04 ± 0,11	563 ± 365	6,8 ± 3,0

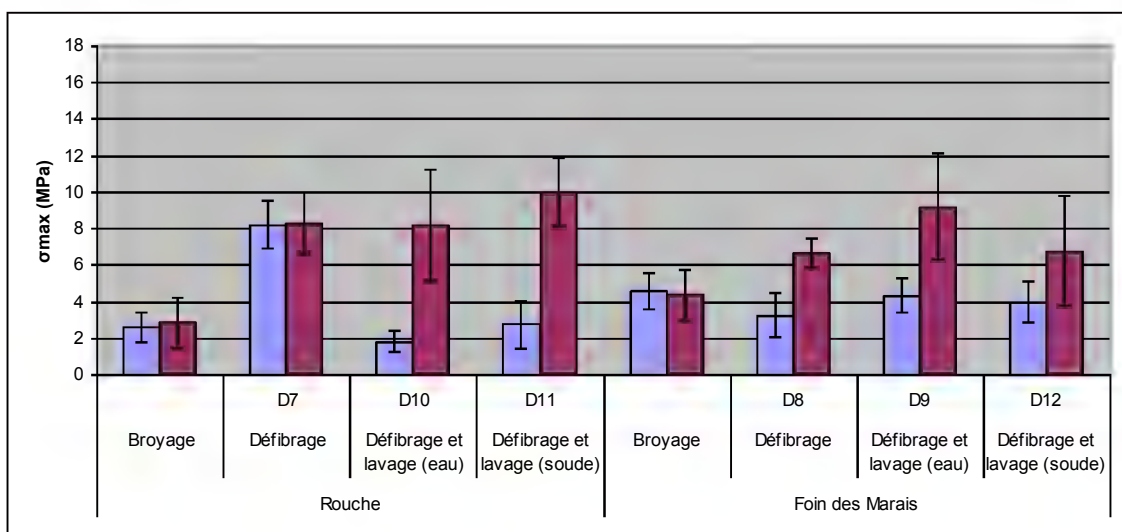
**Tableau III-31 : Caractérisations mécaniques des plaques autoliées d'agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécano-chimique**



**Figure III-75 : Densification des matériaux autoliés d'agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécano-chimique**



**Figure III-76 : Module d'élasticité en flexion des matériaux autoliés d'agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécano-chimique**



**Figure III-77 : Résistance maximale en flexion des matériaux autoliés d'agrofibres obtenues par défibrage thermo-mécano-chimique**

#### *III.3.2.4. Conclusion sur le défibrage thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis*

La combinaison d'une action de solvatation et de solubilisation par l'eau, permettant l'extraction partielle des composés hydrosolubles, voire celle de composés non fibreux et d'hémicelluloses en milieu alcalin, avec celle de défibrage dans les conditions thermo-mécaniques douces (température 50°C) conduit à des extrudats fibreux de qualité proche de ceux issus du défibrage thermo-mécanique. L'effet principal de l'extraction est d'augmenter l'accessibilité de microfibrilles en surface, et de favoriser l'auto-liaison interfibres lorsque les conditions de thermopressage sont suffisantes pour mobiliser les biopolymères hémicellulosiques et ligneux capables de former le liant thermodurcissable dans les matériaux densifiés. Des modules d'élasticité de 1000MPa avec des résistances à rupture de 10MPa peuvent ainsi être atteints avec la Rouche, un peu plus faibles avec le Foin des Marais (800MPa et 9MPa respectivement). En dépit du fait que l'extraction augmente un peu le foisonnement des agrofibrilles extrudées, les autres propriétés des mats sont modifiées.

Le procédé de défibrage thermo-mécanique s'avèrera surtout intéressant dans la perspective de la transformation en matériaux composites renforcés par une résine exogène dans la mesure où il permettra son incorporation avant thermopressage.



### III.4. Conclusion sur le fractionnement des biomasses en agrofibrés

Toutes les biomasses modèles que nous avons sélectionnées pour cette étude, en raison de leur disponibilité et de leur accessibilité, ainsi que de leur potentiel en fibres insolubles, permettent de produire des agrofibrés de caractérisations physiques et chimiques différentes, en fonction de la structure morphologique et chimique de la matière première, et de la technique de fractionnement mise en œuvre. Le Tableau III-32 rassemble les caractéristiques et propriétés des agrofibrés ainsi générés.

La morphologie des organes des plantes constituant les biomasses fibreuses (tiges pleines, tiges creuses (chaume et cannes de monocotylédones), tiges de dicotylédones à croissance secondaire, feuilles non charnues et charnues de monocotylédones, gaines foliaires de monocotylédones), ainsi que la structure des tissus cellulaires qui les composent (faisceaux conducteurs, fibres sclérenchymateuses, parenchymes (cortical, mésophylle, médullaire,...), bois xylémien secondaire, fibres libériennes) influencent le type d'agrofibres qui peuvent être générés par les différents modes de fractionnement. Ainsi, la présence de structures filamenteuses de type faisceaux de fibres libériennes dans le cortex des tiges de Mélilot, ou sclérenchymateux et cribro-vasculaires dans les feuilles de Rouche, permettent la génération d'agrofibres longues, plus ou moins fines. Mais ce n'est pas le seul facteur influant sur la séparation des différents tissus et donc la génération de méso et macrofibres. Le taux de lignification des tissus alvéolaires associés à ces faisceaux conditionne l'aptitude à la déformation sous contrainte des organes et compartiments végétaux, et leur mode de fragmentation. Un taux élevé de lignines, comme c'est le cas des Cannes de Roseau ou du bois de Mélilot, augmente leur rigidité et facilite la réduction de la taille des fragments au détriment de leur longueur. De même, l'humidité de la matière fibreuse agit sur le comportement mécanique des constituants des fibres élémentaires. L'augmentation de la teneur en eau favorise la déformation sous contrainte des tissus fibreux, au détriment de leur fragmentation, en particulier dans le cas de biomasses riches en hémicelluloses et en composés hydrosolubles comme le Foin des Marais ou la Rouche. Ainsi, bien que les dimensions des agrofibrés soient limitées par une longueur critique maximum propre au végétal et au type de tissus dont elles proviennent, l'adaptation du mode et des conditions opératoires de défibrage, en fonction de la structure fibreuse et de la matrice tissulaire qui les englobe, permettra d'obtenir cinq catégories d'agrofibres de qualités et morphologies différentes (Figure III-80).

Les contraintes mécaniques imposées par le broyage à marteaux ne sont pas sélectives selon les lignes de faiblesse entre les cellules végétales et la fragmentation se fait dans le sens transversal et longitudinal des agrofibrés, générant des mélanges de macrofibres peu affinées dont les facteurs de forme varient selon les matières premières. La taille des fragments peut être contrôlée par la grille de calibrage du broyeur. A 12mm, les fragments sous forme de granulats et d'agrofibres courtes (de longueurs centimétriques à décimétriques y sont majoritaires, conduisant à des masses volumiques apparentes du broyat pouvant être faible (40 à 60kg/m<sup>3</sup> dans le cas du Foin des Marais). Alors qu'avec une grille de 6mm, les fragments sont millimétriques à centimétriques, avec des agrofibrés de facteurs de forme moyen de 5 à 35, et des masses volumiques apparentes des broyats deux à trois fois plus élevées (90 à 140 kg/m<sup>3</sup>). L'augmentation de l'humidité de la biomasse traitée limite la désintégration des tissus cellulaires les plus fragiles, ce qui resserre la répartition granulométrique des fragments. Toutefois, la distribution de facteurs de forme reste centrée sur des valeurs faibles à moyennes pour toutes les matières premières (70 à 90% de L/S inférieur à 25). Les agrofibrés obtenues par défibrage mécanique en broyeur à marteaux sont donc des mélanges d'agrofibres courtes et de granulats centimétriques à millimétriques.

	<b>Foin des Marais</b>	<b>Rouche</b>	<b>Canne de Roseau</b>	<b>Mélilots</b>
<b>Biomasse modèle</b>	Mélange d'herbacées composé de tiges portant des feuilles	Mélange d'herbacées composé de feuilles ayant des tiges	Tiges creuses rigides	Dicotylédones à croissance secondaire
<b>Fragmentation mécanique</b>				
Equipement	Broyeur à marteaux Electra V1			
Type de contrainte	Chocs par percussion et projection sur les parois de la chambre de broyage			
Effet	Non sélectif selon les lignes de faiblesse entre les cellules, dans le sens transversal et longitudinal radial			
<b>Produit</b>	<b>Broyat de fibres</b>			
Type de fibres	Macrofibres (Parenchyme renforcé de faisceaux conducteurs)			Deux types de mésofibres (fibres libérienne et bois xylémien)
	Fibres courtes à longues et granulat	Fibres courtes et granulat	Granulat	Fibres courtes à longues et granulat
<i>Granulométrie*</i>	2,5mm – 0,25mm	2,5mm – 0,25mm	2,5mm – 0,25mm	2,5mm – 0,25mm
<i>Facteur de forme*</i>	5-35	1-20	1-20	5-35
<i>Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines</i>	50/40/10	50/40/10	50/30/20	60/20/20
<b>Propriétés</b>				
<i>Masse volumique apparente* (kg/m<sup>3</sup>)</i>	85-110	110-120	135	110-145
<i>Capacité de rétention d'eau* (g d'eau/100 gramme de masse sèche)</i>	520-880	470-500	340	440-460
<i>Coefficient de conductivité thermique des mats* (mW/m.K) (densité du mat (kg/m<sup>3</sup>))</i>	50 (140)	53 (150)	53 (200)	48-53 (125-145)
<b>Matériaux autoliés par thermopressage</b>				
<i>Densité et résistance mécanique D (g/cm<sup>3</sup>) / E (MPa) / <math>\sigma_{max}</math> (MPa)</i>	0,9-1 / 400 / 4	0,9 / 150 / 3	0,8 / 400-600 / 2-5	0,8-0,9 / 600-100 / 6-7
<i>*pour une grille de calibrage de 6mm</i>				

<b>Défilage mécanique orienté</b>				
Equipement	Equipement pilote ouvreuse-défilreuse Cadette1000			
Type de contrainte	Contraintes de cisaillement en compression, en traction et en flexion			
Effet	Sélectif selon les lignes de faiblesse entre les cellules, dans le sens transversal et longitudinal radial, voir longitudinal tangentiel			
<b>Produit</b>	<b>Agrofibrés longs au mat</b>			
<b>Répartition massique</b>	<b>60%</b>	<b>40-70%</b>	<b>10%</b>	<b>10-45%</b>
Type de fibres	Pseudo-mésosfibre (Nervure (i.e, faisceaux conducteurs et faisceaux scérenchymateux) (et parenchymes))		Macrofibrés (Parenchyme renforcé de faisceaux conducteurs)	Mésosfibre (Fibrés libériennes) (et résidus de xylème secondaire)
	Fibrés longs centimétriques à décimétriques	Fibrés longs centimétriques	Fibrés courts centimétriques	Fibrés longs centimétriques à décimétriques
<i>Longueur moyenne (cm)</i>	40-50	10-20	10-20	40-80
<i>Longueur maximum (mm)</i>	110-130	<50	<50	80-180
<i>Diamètre (mm)</i>	0,5-1	0,5-10	-	<0,25
<i>Gamme de facteur de forme L/D</i>	50-100	10-100	10-25	50-500
<i>Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines</i>	45/45/10		-	65/20/15
<b>Propriétés</b>				
<i>Masse volumique apparente (kg/m<sup>3</sup>)</i>	40	30	-	40
<i>Capacité de rétention d'eau (g d'eau/100 gramme de masse sèche)</i>	800	810	-	360-430
<i>Coefficient de conductivité thermique des mats* (mW/m.K) (densité du mat (kg/m<sup>3</sup>))</i>	50 (45)	40 (45)	-	50 (60)
<b>Matériaux autoliés par thermopressage</b>				
<i>Densité et résistance mécanique D (g/cm<sup>3</sup>) / E (MPa) / <math>\sigma_{max}</math> (MPa)</i>	0,9-1 / 300 – 650 / 4 - 7	0,9-1,1 / 200 – 600 / 4 - 8	-	0,7-0,9 / 150 – 450 / 3 - 6

<b>Produit</b>	<b>Agrofibres courtes de tapis</b>			
<b>Répartition massique</b>	-	<b>20-30%</b>	-	<b>50-80%</b>
Type de fibres	Macrofibres (Parenchyme renforcé de faisceaux conducteurs)			Mésosfibre (xylème secondaire) (et résidus de fibres libériennes)
	Fibres courtes centimétriques	Fibres courtes centimétriques	Fibres courtes centimétriques	Fibres courtes centimétriques
<i>Granulométrie</i>	-	0,25-10	-	1-10
<i>Facteur de forme</i>	-	5-30	-	1-15
<i>Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines</i>	-	50/35/15	-	60/20/20 à 50/40/10
<b>Propriétés</b>				
<i>Masse volumique apparente (kg/m<sup>3</sup>)</i>	-	70	-	70-120
<i>Capacité de rétention d'eau (% d'eau/gramme de masse sèche)</i>	-	360	-	250-280
<i>Coefficient de conductivité thermique des mats* (mW/m.K) (densité du mat (kg/m<sup>3</sup>))</i>	-	55 (70)	-	55-60 (10-150)
<b>Matériaux autoliés par thermopressage</b>				
<i>Densité et résistance mécanique D (g/cm<sup>3</sup>) / E (MPa) / <math>\sigma_{max}</math> (MPa)</i>	-	-	-	0,6-0,8 / 400 – 500 / 2 - 4
<b>Produit</b>	<b>Poussières</b>			
<b>Répartition massique</b>	-	<b>15-30%</b>	-	<b>5-15%</b>
Type de fibres	Origines multiples			Origines multiples
	Agrofibres courtes millimétriques et farines	Agrofibres courtes millimétriques et farines	Agrofibres courtes millimétriques et farines	Agrofibres courtes millimétriques et farines
<i>Granulométrie</i>	-	>800µm	-	>800µm
<i>Facteur de forme</i>	-	5-20	-	1-15
<i>Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines</i>	-	45/40/15	-	-
<b>Propriétés</b>				
<i>Masse volumique apparente (kg/m<sup>3</sup>)</i>	-	90	-	-
<i>Capacité de rétention d'eau (g d'eau/100 gramme de masse sèche)</i>	-	680	-	-

<b>Défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis</b>				
Equipement	Extrudeur bi-vis			
Type de contrainte	Cisaillement à température élevée (110°C) sous compression/détente			
Effet	Ramollissement des composés pariétaux, ouverture des agrofibrés à l'échelle de l'assemblage des fibres élémentaires			
<b>Produit</b>	<b>Extrudat de fibre</b>			
Type de fibres	Mésosfibres		Fibres élémentaire (et buchettes)	
	Fibres courtes millimétrique à micrométrique			
<i>Granulométrie</i>	< 1mm	< 1mm	< 1mm	< 1mm
<i>Gamme de facteur de forme L/D</i>	5 - 30	-	-	-
<i>Ratio cellulose/hémicelluloses/lignines</i>	50/40/10	50/40/10	50/30/20	60/20/20
<b>Propriétés</b>				
<i>Masse volumique apparente (kg/m<sup>3</sup>)</i>	150	150	120	100
<i>Capacité de rétention d'eau (g d'eau/100 gramme de masse sèche)</i>	610-970	780-1070	560	800-960
<i>Coefficient de conductivité thermique des mats* (mW/m.K) (densité du mat (kg/m<sup>3</sup>))</i>	50 (150)	50 (140)	50 (120)	50 (100)
Matériaux autoliés par thermopressage				
<i>Densité et résistance mécanique D (g/cm<sup>3</sup>) / E (MPa) / <math>\sigma_{max}</math> (MPa)</i>	0,9-1 / 600 / 6 - 7	1,1 / 900 / 8	-	0,9-1 / 900 – 1000 / 10

**Tableau III-32 : Résumé des propriétés des agrofibrés en fonction des technologies et des biomasses employées**



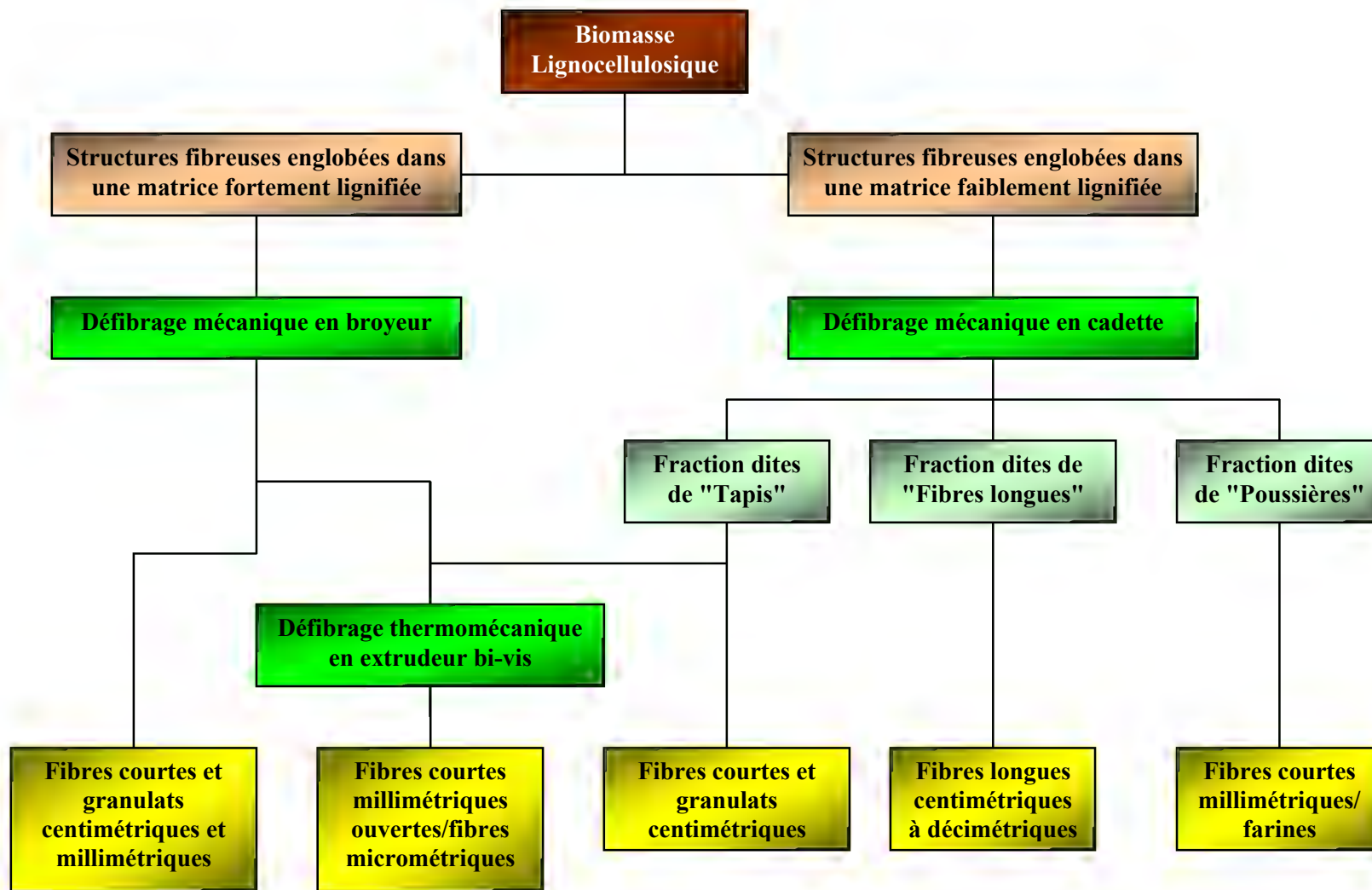


Figure III-78 : Schéma de fractionnement de matières lignocellulosiques en agrofibres

La mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour le défibrage thermo-mécanique des broyats des biomasses fibreuses permet d'obtenir des mélanges de méso- et macrofibres beaucoup plus homogènes en taille (<1mm) et facteur de forme (80 à 100% de L/S inférieur à 25). Le contrôle du taux d'hydratation et de la température dans les zones de cisaillement sous contrainte par des contre-filets, adaptés à la composition chimique des agrofibrés et à leur rigidité, permet d'atteindre une structuration partielle de l'édifice fibreux pariétal, provoquant l'individualisation et l'ouverture des agrofibrés jusqu'au stade élémentaire. Le couplage de défibrage thermo-mécanique avec une configuration d'extraction/séparation de l'extrudeur bi-vis montre qu'une partie des hémicelluloses sont solubilisées et peuvent être extraites avec les composés hydrosolubles dans les matières lignifiées comme le Foin des Marais et la Rouche. La forte tendance des agrofibrés à l'agrégation en pelotes dans les extrudats se traduit par une large dispersion de leur masse volumique apparente (50 à 250kg/m<sup>3</sup>) en fonction des matières premières. Les agrofibrés obtenues par défibrage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis sont donc des mélanges d'agrofibres courtes millimétriques ouvertes et d'agrofibres micrométriques.

A la différence du défibrage primaire que constitue la fragmentation mécanique par broyage et du défibrage intense et destructurant que constitue le fractionnement thermo-mécanique en extrusion bi-vis, le défibrage mécanique orienté dans l'installation pilote Cadette1000 permet une fragmentation sélective et une séparation par catégories d'agrofibres, en s'appuyant sur l'organisation des tissus végétaux dans la plante et leur différences de comportement sous sollicitation mécanique de compression et chocs, de traction et de flexion. Ainsi, par combinaison organisée de ces contraintes, les mésofibres rigides sont isolées par sélection gravitaire (fraction dite de tapis), les mésofibres souples sont entraînées et texturées en mats (fraction dite d'agrofibres longues) et les tissus plus fragiles sont désintégrés et séparés par entraînement et filtration sous aspiration (fraction dite de poussières).

Trois catégories d'agrofibres sont ainsi générées :

- Une fraction de mésofibres longues, centimétriques à décimétriques. Elles sont issues de faisceaux libériens lorsqu'ils sont présents dans la matière première, comme c'est le cas du cortex des tiges de Mélilot, mais aussi des faisceaux cribro-vasculaires ou sclérenchymateux. Les facteurs de forme y sont élevés (50 à 500) et les masses volumiques apparentes de cette fraction sont faibles (30 à 40kg/m<sup>3</sup>). La texturation en mat y est d'autant plus favorisée que les agrofibrés sont longues et fines, comme c'est le cas pour le Mélilot et dans une moindre proportion pour la Rouche.

- Une fraction de macrofibres courtes et de granulats centimétriques, qui s'apparente à celle obtenue par broyage, mais sans les fibres et particules millimétriques. Elles proviennent des tissus cellulaires rigides, en particulier dans le cas des matières plus lignifiées comme les Cannes de Roseau ou leurs structures plus riches en lignines comme le bois xylémien secondaire de Mélilots. Les facteurs de forme y sont plutôt faibles, et les macrofibres peu affinées peuvent être qualifiées de granulats. Les masses volumiques apparentes sont en moyenne deux fois plus élevées que celles de la fraction mésofibres longues.

- Une fraction de microfibres courtes et de farine de particules, millimétriques à micrométriques (90%<10mm, 20 à 40%<250µm). Elles proviennent des tissus cellulaires plus fragiles comme les parenchymes (médullaires, corticaux, mésophylles) et/ou plus rigides et peu résistants aux chocs comme les épidermes et parenchymes corticaux riches en minéraux. Bien que des microfibres soient présentes, avec des facteurs de forme faibles (5 à 30), une partie de cette fraction peut être qualifiée de particulaire avec des masses volumiques apparentes plutôt élevées (100 à 150kg/m<sup>3</sup>).

Ainsi, véritable procédé de fractionnement mécanique permettant l'extraction et la séparation des structures végétales en agrofibrés, le défibrage mécanique orienté génère trois nouvelles catégories d'agrofibres :

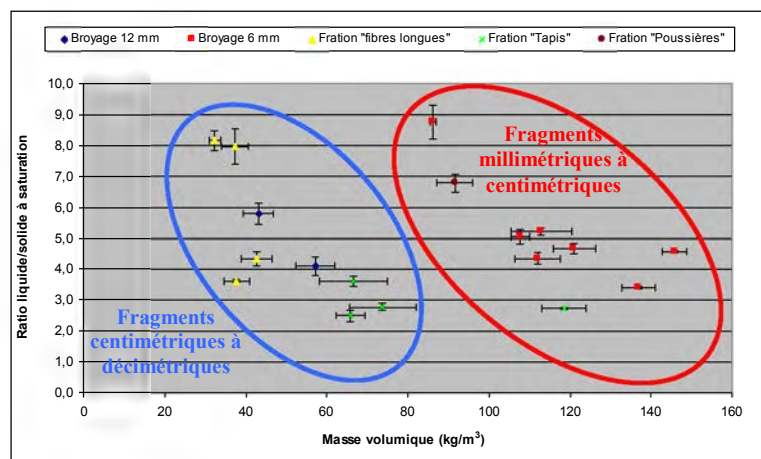
- Les agrofibrés longues centimétriques à décimétriques
- Les agrofibrés courtes et granulats centimétriques
- Les agrofibrés courtes millimétriques et farines de particules

La répartition massique de ces fractions peut être orientée par le choix des conditions opératoires (taux d'hydratation, séquence et intensité d'application des contraintes mécaniques, pression des rouleaux d'entraînement, vitesse de rotation des tambours à pointes, seuil de sélection,...) pour chacune des biomasses. Des rendements en agrofibrés longues ( $L_{moyenne}$  = 4 à 5cm,  $L_{max}$  = 11 à 13cm,  $D_{moyenne}$  = 0.5 à 1mm, L/D = 50 à 100) de 40 à 60% peuvent être obtenus avec la Rouche à 10 %

d'humidité. Dans le cas du Mélilot, les conditions privilégiant le décorticage des tiges (taux d'hydratation de 10%, forte pression des rouleaux et vitesse de rotation des tambours à pointes élevée) permettent d'obtenir 60 à 65% de granulats et d'agrofibrés courtes de bois xylémien secondaire et de 20 à 25% d'agrofibrés longues ( $L_{\text{moyenne}} = 6\text{cm}$ ,  $L_{\text{max}} = 14 \text{ à } 16\text{cm}$ ,  $D_{\text{moyenne}} < 0,25\text{mm}$ ,  $L/D = 50 \text{ à } 500$ ). L'augmentation du taux d'humidité permet un défibrage partiel des bois de Mélilot conduisant à un rendement en agrofibrés longues nettement plus élevé (jusqu'à 45 % pour un taux d'hydratation de 25%), mais avec une diminution de leur longueur ( $L_{\text{moyenne}} = 5\text{cm}$ ,  $L_{\text{max}} = 14 \text{ à } 15\text{cm}$ ,  $D_{\text{moyenne}} < 0.25\text{mm}$ ,  $L/D = 50 \text{ à } 500$ ).

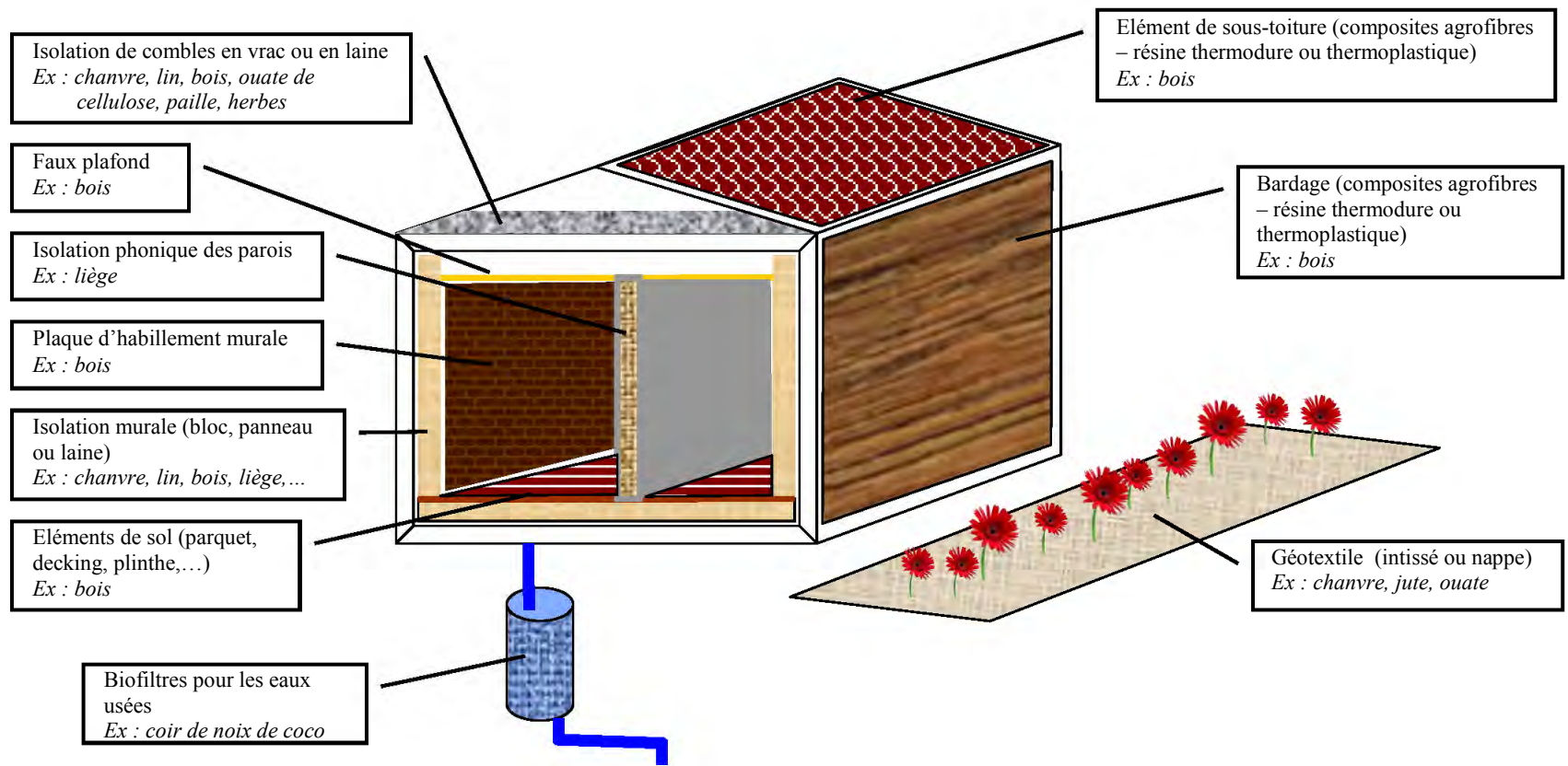
Les fractionnements mécaniques des biomasses herbacées étudiées mènent donc à toute une gamme d'agrofibrés dont les caractéristiques dimensionnelles et les propriétés physicochimiques pourraient être exploitées pour de multiples applications dans le domaine des matériaux :

➤ La capacité de rétention d'eau des agrofibrés en vrac principalement, liée à la fois à leur masse volumique apparente et à leur morphologie (Figure III-79) pourrait être exploitée directement pour des applications d'absorption d'effluent aqueux, de régulation des écoulements d'eau de ruissellement et de rétention d'eau sur les sols en période sèche. Rappelons que la Rouche fait déjà l'objet de ce type d'application comme litière pour la stabulation des vaches, et que les ratios liquide/solide à saturation des agrofibrés qui en sont issues peuvent atteindre des valeurs de 2,5 à 9 gramme d'eau par gramme de matière sèche. Le paillage des sols est aussi une application intéressante pour certaines cultures et plantations, pratiqué avec des copeaux de bois, des écorces en vrac ou des intissés d'agrofibrés de chanvre par exemple. Bien que n'apportant pas une valeur ajoutée très élevée, à l'exception de formes en nappes intissées (0.5 à 2 €/m<sup>2</sup> pour les géotextiles en fibres naturelles), cette voie de valorisation n'est pas à écarter dans la mesure où elle concernera la valorisation d'un coproduit du fractionnement mécanique comme les agrofibrés courtes et les granulats, complémentaires à celles des agrofibrés longues. Plus élaborée, la conception de biofiltres pour les eaux usées (Rowell 1995, Breton 2013) est aussi une perspective d'application intéressante, pour laquelle les agrofibrés courtes et granulats de Roseau ou de bois de Mélilot pourraient apporter une réponse efficace du fait de leur capacité de rétention d'eau et de leur rigidité (résistance au tassement du lit de filtration).

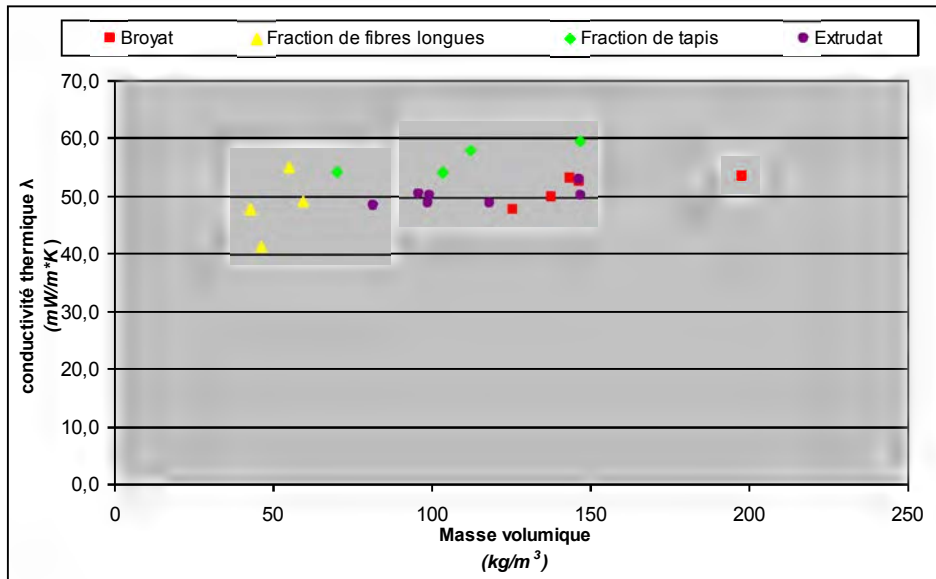


**Figure III-79 : Corrélation entre les fibres obtenues par les différents procédés et les ratios liquides/solide à saturation en fonction de la masse volumique.**

➤ La conductivité thermique des mats d'agrofibrés (Figure III-80), proche de celle des agrofibrés déjà mises en œuvre dans la construction (fibres de bois, de chanvre et de lin, ouate de cellulose,...) (Tableau I-3) pourraient être exploitées pour la fabrication des matériaux d'isolation thermique dans le domaine de la réhabilitation et l'éco-construction de bâtiments. Les agrofibrés y sont déjà mises en œuvre sous de nombreuses formes (Figure III-81), en vrac, en nappes intissées ou en blocs et panneaux, mais doivent aussi répondre à d'autres critères que l'isolation thermique (isolation phonique, régulation hydrique, résistance mécanique, résistance au feu, etc...). Dans la plupart des cas, les agrofibrés sont mises en œuvre sous forme de matériaux composites, associées avec un liant.



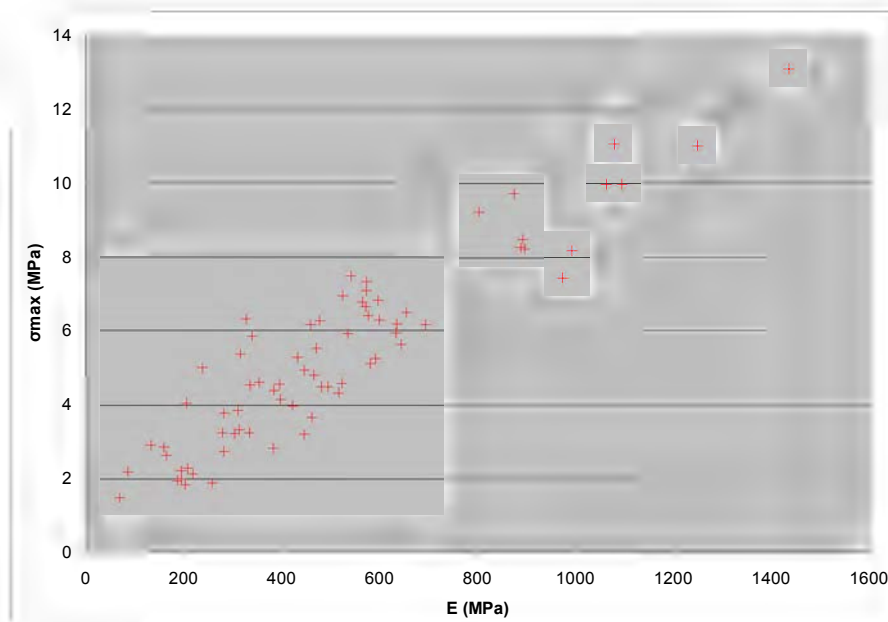
**Figure III-80 : Exemples d'application des agrofibres dans le domaine de l'écoconstruction**



**Figure III-81 : Corrélation entre les fibres obtenues par les différents procédés et les conductivités thermiques mesurées en fonction de la masse volumique.**

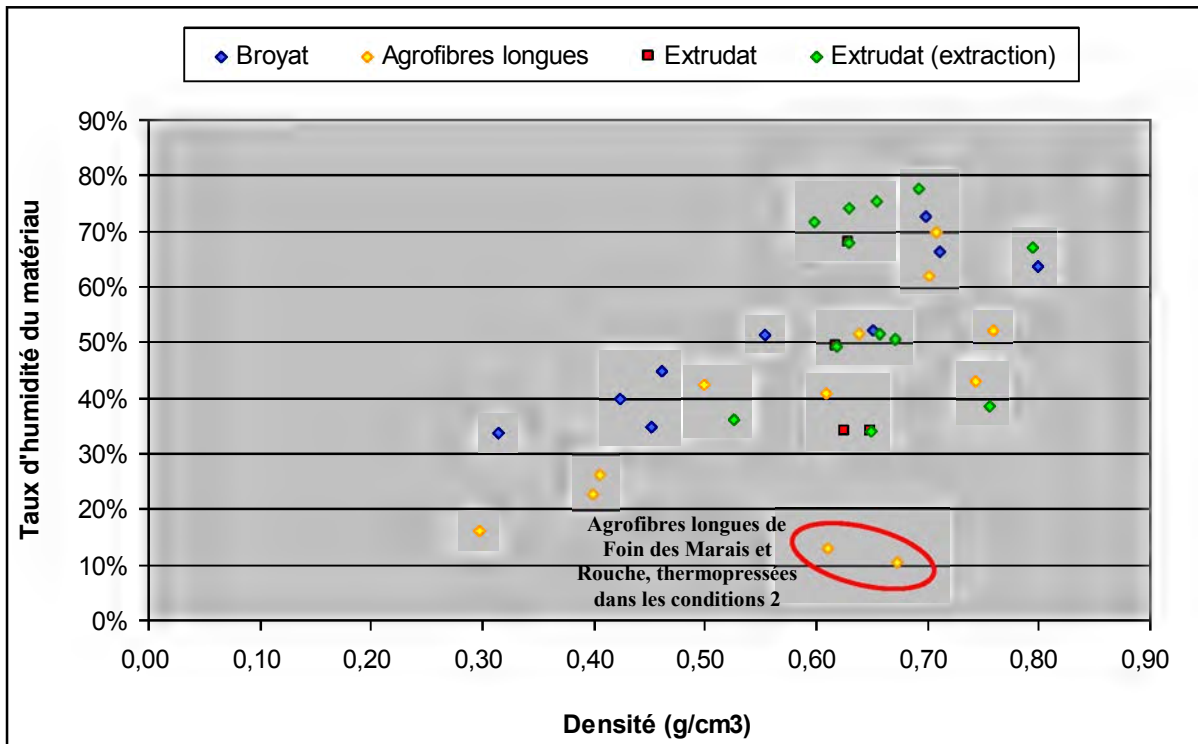
➤ Les propriétés d'auto-liaison des agrofibrés par thermo-compression peuvent être directement exploitées pour la production de plaques denses (Figure III-82), dont la résistance mécanique serait suffisante pour certaines applications, comme par exemple les intercalaires, bords et fonds de conteneurs de conditionnement du type cagette, ou les plaques de stabilisation de sols (aménagement horticoles, plantation en talus, etc...). Dans ces matériaux, la cohésion est assurée par les molécules hydrosolubles et hydro-mobilisables (Annexe VII), présentes en plus grande proportion dans le Foin des Marais et la Rouche, mais aussi, à l'interface des agrofibrés, la mobilisation par thermo-plastification à 185-190°C des fractions hémicelluloses et lignines. Les agrofibrés longs produits par défibrage mécanique orienté tendent à créer un réseau analogue à celui d'un mat tissé, qui assure une cohésion mécanique entre les fibres en plus des liaisons chimiques, et les rend nettement moins sensibles au gonflement par l'eau (Figure III- 83) (Annexe VII).

Toutefois, ce sont les applications comme renfort dans les composites qui offrent les plus larges débouchés et auxquelles nous allons nous intéresser dans le chapitre suivant.



**Figure III-82 : Module d'élasticité et résistance maximale en flexion des matériaux autoliés par thermopressage à partir des agrofibrés obtenus**



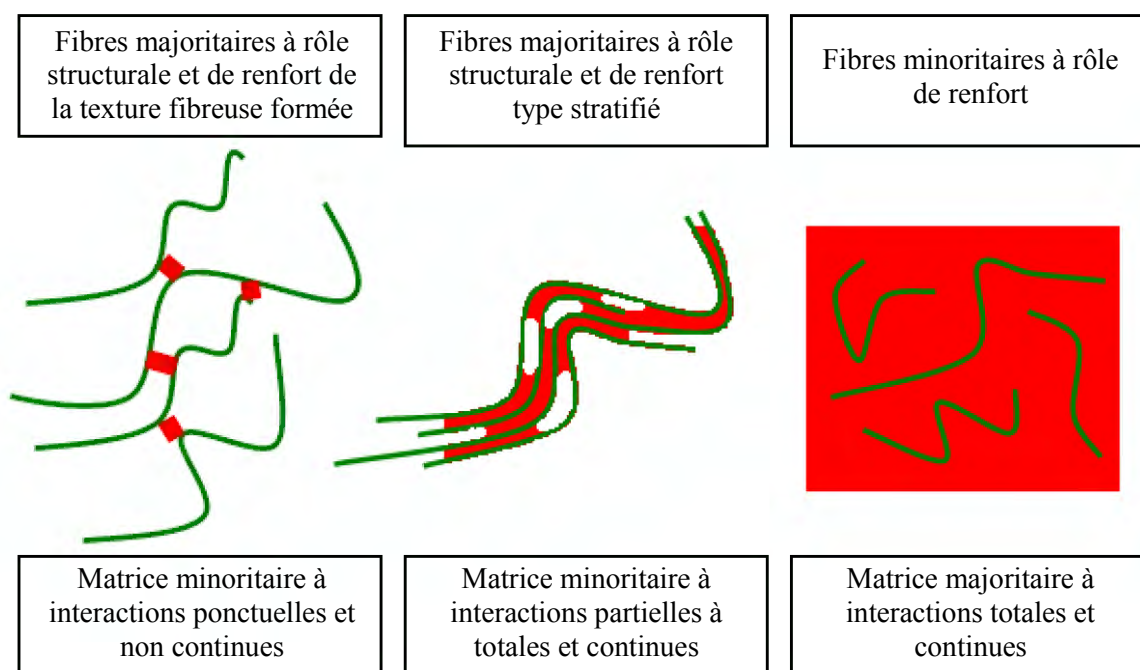


**Figure III-83 : Taux d'humidité et densité des matériaux autoliés par thermopressage à partir des agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche obtenues par broyage, défibrage mécanique et thermo-mécanique, après immersion durant 6 jours dans l'eau puis laissées à ressuyer**

#### IV. Production d'agrocomposites à base d'agrofibres sélectionnées



La notion de renfort appliquée à la fibre n'a de sens que par rapport au matériau dans lequel elle est incorporée, et c'est le mélange avec un autre constituant, souvent appelé matrice, qui apporte la tenue mécanique supplémentaire au matériau composite ainsi formé (§ I.1.1). Remarquons que le terme de matrice appliqué au second constituant non fibreux ne préjuge pas de sa proportion par rapport au renfort fibreux, mais s'applique à son rôle de liant dans le matériau composite formé par leur mélange. Ainsi, de façon simplifiée, trois types de structures fibres-matrice dans les agrocomposites peuvent être représentés (Figure IV.1), en fonction des proportions de matrices et de renforts, et plus précisément du rapport des surfaces de liant et de fibres mises en jeu dans le mélange, dans lesquels :



**Figure IV-1 : Types de structures fibres-matrice dans les composites**

➤ La matrice sert d'ancrage mécanique ou chimique entre les fibres, comme un joint de colle ponctuel, à la manière d'un clou assurant la cohérence entre deux planches non alignées. Le liant est minoritaire, son interaction avec la fibre de renfort est ponctuelle et non continue sur la surface des fibres, et les fibres jouent le double rôle d'éléments de structure et de renfort de la texture fibreuse formée. Dans la pratique, le mélange s'effectuera en général par incorporation/dispersion du liant dans la masse fibreuse.

➤ La matrice sert de liant assurant la cohésion des fibres de proche en proche, de manière à réassembler les fibres en couches, comme un collage de lames de bois pour former un stratifié. Le liant est minoritaire, mais en proportion suffisante pour assurer une enduction partielle à totale et continue de la surface des fibres de renfort. Ici aussi, dans la pratique, le mélange s'effectuera en général par incorporation/enduction du liant sur les fibres.

➤ De façon plus classique dans le domaine des matières plastiques, les fibres servent de renfort, orienté ou non, dans une matrice polymère, souvent de résistance mécanique limitée. C'est la matrice qui est alors majoritaire, formant une phase continue, et en général ce sont les fibres de renfort qui sont incorporées et disposées dans sa masse, par compoundage, avant la mise en forme du composite. Signalons néanmoins le cas particulier des préformes fibreuses, tissées, pour lesquelles une matrice résinique est infusée dans la texture fibreuse avant sa mise en forme.

En fonction des mécanismes qui assurent la cohésion de l'interface fibres-matrice (ancrage mécanique par interpénétration des phases, physisorption par interactions moléculaires faibles, chimisorption par liaisons hydrogènes, ioniques ou covalentes,...), de la nature chimique du liant et des conditions de sa mise en œuvre, plusieurs classes de matrices peuvent être distinguées :

➤ Les matrices mettant en jeu une réaction chimique de polymérisation ou de réticulation d'oligomères, et pouvant à ce titre être qualifiées de matrices réactionnelles. Le plus souvent multiconstituants, elles sont activées par voie catalytique et thermique après avoir été convenablement dispersées dans les fibres, pour y former un réseau, jusqu'alors inexistant, le plus souvent par liaisons covalentes entre ses constituants, voir même avec les fibres de renfort. Dans ce type de matrice figurent les résines thermodurcissables (phénoplastes (PF), aminoplastes (UF, MF), polyuréthanes (PUR), polyépoxydes (EP), polyesters (RG, UP),...). Bien que largement utilisées, en particulier pour la production industrielle de panneaux de particules et de fibres, et de composites thermoformés, nous ne retiendrons pas ce type de résines. En effet, elles sont peu compatibles avec la démarche d'éco-conception des matériaux en raison de leur caractère non-biodégradable et des émissions de composés organiques volatils que les matériaux sont susceptibles de générer en milieu confiné (cas des émissions de formaldéhyde par les résines urée-formol par exemple). Par extension, les matrices minérales, comme les liants hydrauliques type ciments ou chaux (hydrauliques et aériennes), peuvent être aussi classées dans la catégorie des matrices à forte résistances mécaniques destinées à la construction, et les agrofibrés y sont incorporés comme charge, sous forme de granulats, avec pour objectif la diminution de la densité (bétons allégés) et rarement comme renfort. L'incorporation de fibres cellulosiques dans les plâtres a aussi fait l'objet de nombreux travaux (Singh et Garg 1994, Li et al. 2003, Carvalho et al. 2008, Dalmay et al. 2010, Ramezani et al. 2012) et plusieurs produits industriels sont présents sur le marché (Fibro plâtre Fermacell). Les essais d'incorporation directe d'agrofibrés dans les plâtres générés à partir de gypse, coproduit industriel de central thermique à charbon, n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants. Cette voie de valorisation nécessiterait d'étudier d'une part le raffinage des agrofibrés, et l'adjuvantation du mélange d'autre part pour obtenir une meilleure dispersion des agrofibrés et une bonne adhésion agrofibrés-matrice minérale.

➤ Les matrices dans lesquelles chaque unité de constituant est liée aux autres par des liaisons faibles du type ponts hydrogène et liaisons de Van der Waals, et des liaisons physiques par ancrage mécanique ou création d'un réseau physique en trois dimensions autour de la fibre. L'assemblage matrice-fibrés, souvent réversible, se fait par mise en contact sous contraintes de température et pression plus ou moins élevées. Parmi ces matrices, qui peuvent être qualifiées de réversibles, on retrouvera les matrices thermofusibles et les matrices solubles ou en émulsions.

○ Les matrices thermofusibles, qui, lorsqu'elles sont chauffées au-dessus de leur température de transition vitreuse, se ramollissent, voire fondent complètement à leur température de fusion lorsqu'elle existe, peuvent s'écouler avec une viscosité dépendante de la contrainte ; puis se resolidifier en dessous de ces températures. La mise en contact avec la fibre se fait sous contrainte de

température et de pression, et la prise est effective au refroidissement. Les polymères thermoplastiques d'origine pétrochimiques (PP, PVC,...) sont les matrices thermofusibles les plus souvent mises en œuvre, mais les polyesters biodégradables comme le PLA ou les biopolymères comme l'amidon thermoplastique ont été largement étudiés pour réaliser des composites recyclables par compoundage.

○ Les matrices solubles ou en émulsion sont mises en œuvre en deux temps : par dispersion dans l'eau ou un solvant organique, puis mise en contact de la solution ou de l'émulsion avec les fibres et évaporation du solvant pour assurer la prise. Le point critique pour la formation du composite est la bonne pénétration de la matière à la surface des fibres, principalement dépendante de sa viscosité : trop fluide, la pénétration pourra se faire trop en profondeur dans les micropores de la matrice elle-même ; et trop visqueuse, la matrice se formera en surface des fibres, formant une coquille autour des fibres ou un joint interfibre, sans toutefois assurer un ancrage mécanique. La mouillabilité des fibres par la matrice et sa viscosité sont deux facteurs qui contrôlent l'assemblage du composite. La plupart de ces matières sont réversibles par redissolution. Ce type de matrice inclut une grande partie des colles, en particulier les colles naturelles, comme celles à base d'amidon et de protéines. Signalons cependant que ces deux types de matrice peuvent exister sous formes hybrides, comme par exemple lorsque la matrice thermoplastique est formulée avec un agent de couplage de la fibre pour améliorer la compatibilité et la liaison interfaciale (silanes, anhydrides, etc...) ; ou lorsque la colle soluble est réticulée par voie thermique

Dans ce chapitre, nous étudierons la mise en œuvre de trois types d'agrocomposites avec les agrofibrés obtenues par défibrage des biomasses herbacées :

- Une colle pour l'assemblage d'agrocomposites basses-densités isolants ;
- Une colle/résine pour le thermopressage d'agrofibres en panneaux de moyennes et hautes-densités ;
- Un polymère pour la préparation de thermoplastiques renforcés.

## IV.1. Des composites basses-densités pour l'isolation

Les matériaux basses-densités sont de plus en plus présents dans la construction pour l'isolation thermique et phonique, sous forme de laines, de blocs ou encore de panneaux et de dalles. Actuellement, la majeure partie de ces matériaux proviennent de ressources minérales (laine de verre ou de roche) ou de matières thermoplastiques, dont la mise en œuvre est remise en cause par la démarche d'éco-construction en raison de leur coût énergétique de fabrication, et de la difficulté de leur recyclage. De plus en plus de matériaux agrosourcés à base de fibres libériennes (chanvre, lin, jute,...), de fibres de bois et de fibres cellulosiques recyclées sont apparus sur le marché, ouvrant une nouvelle voie pour les agrocomposites isolants.

### IV.1.1. Choix des agrofibrés

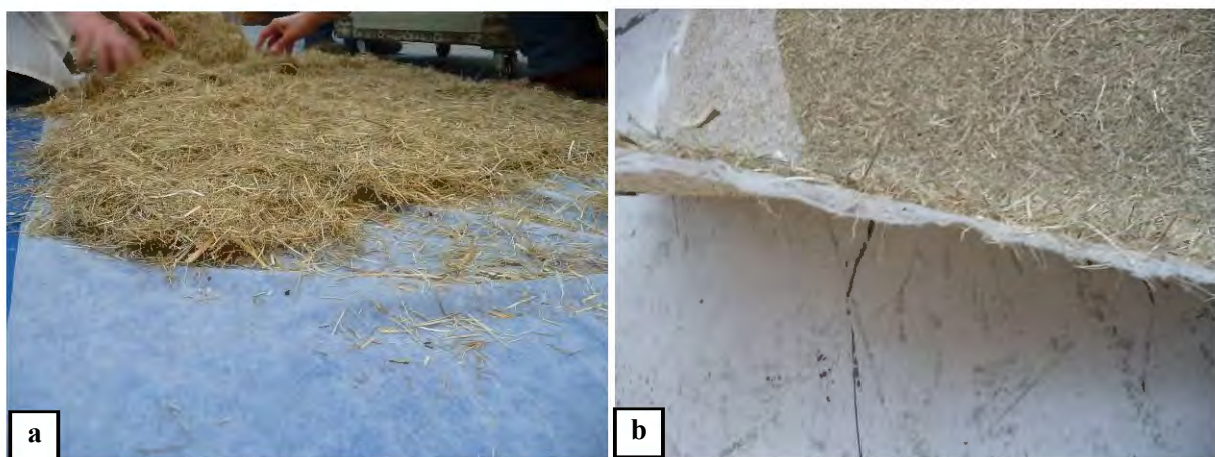
Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les mats d'agrofibrés peuvent présenter une masse volumique apparente relativement faible, en particulier les mats d'agrofibrés longues isolées par défibrage mécanique orienté.

Mais une très faible densité, souhaitable pour des matériaux isolants thermiques, ne l'est pas toujours au regard de l'isolation phonique du matériau. En effet, la transmission des sons dans un matériau est un phénomène complexe. Plus le matériau est dense et continu, moins la déformation générée par les ondes sonores pourra se propager. Mais, dans le cas des composites fibreux, le déplacement d'air engendré par le son peut faire vibrer les fibres, engendrant une perte d'énergie par dispersion thermique qui affaiblira le son.

Les propriétés isolantes ont été mesurées pour des agromatériaux peu denses obtenus par assemblage d'une sélection d'agrofibrés issues des différents modes de défibrage des biomasses.

### IV.1.2. Assemblage des agrofibrés en agromatériaux peu denses

L'assemblage d'agrofibrés en matériaux de faible densité peut être réalisé de deux façons purement mécaniques : par aiguilletage d'un mat texturé en nappe, ou par collage des agrofibrés. Bien que les agrofibrés longues de Mélilot, et dans une moindre proportion de Rouche, puissent se prêter à une texturation en mat renforcé par aiguilletage (Figure IV-2 et Annexe VI), cette technique n'est pas applicable directement aux autres catégories d'agrofibrés sans un apport d'autres agrofibrés longues (naturelles ou non) déjà texturées. C'est pourquoi la technique de l'assemblage par collage a été retenue.



**Figure IV-2 : Texturation d'agrofibrés longues issues du défibrage orienté de Rouche en mat renforcé par aiguilletage**

a – Mat non texturé ; b – Mat texturé par aiguilletage sur un intissé synthétique



#### IV.1.2.1. Choix de la colle : la colle de caséines

Outre son caractère biosourcé et biodégradable pour rester dans une démarche d'éco-conception du matériau, la colle mise en œuvre doit répondre à plusieurs critères pour préserver l'intégrité des agrofibrés et assurer leur assemblage sans contraintes mécaniques trop fortes, avec un minimum de densification :

- Être soluble dans l'eau ou y former une suspension pour éviter le recours à un solvant organique ;
- Permettre une dispersion de la solution ou suspension aqueuse homogène sur les agrofibrés sans nécessiter de contraintes de mélange pouvant endommager les agrofibrés ;
- Posséder une viscosité et une pégosité suffisante pour assurer une bonne association des agrofibrés entre elles avec un besoin minimum en contrainte d'assemblage jusqu'à une prise totale de la colle ;
- Posséder un mécanisme de prise sans contrainte physique, à l'inverse des colles thermofusibles visqueuses.

Les colles à base de caséines de lait, liquides à température ambiante et assez fluides pour permettre une dispersion par pulvérisation, peuvent répondre à l'ensemble de ces critères.

Utilisée dès l'Antiquité, notamment en Chine pour le collage du bois, la colle de lait ou de caséine a connu son essor industriel à partir de la fin du 19<sup>ème</sup> siècle dans l'industrie aéronautique, puis a été remplacée par les colles synthétiques (Génin 1936 et 1937, Bary-Lenger et al. 1999, Halleux 2010). Les caséines sont une famille de phospho-protéines qui constituent la majeure partie des composants azotés du lait. Insolubles dans l'eau et l'éthanol, ces protéines peuvent être isolées du lait en milieu acide (à pH 4,6) ou en milieu basique. Pour fabriquer la colle, il est nécessaire de faire réagir les caséines dégraissées avec un agent alcalin (borax, ammoniac, carbonate d'ammonium ou encore chaux naturelle), ce qui transforme les caséines en caséinates (Génin 1954 et 1965, Vaz et al. 2003). Le choix du contre-ion utilisé est aussi très important : en présence d'un ion divalent, comme le calcium, il se forme des sels de caséinates, et le collage devient irréversible par réticulation entre les groupements carboxyliques et les groupements ester de phosphates contenus dans les caséines (Carr et al. 2002). De cette manière, la colle se comporte comme une colle bi-composante, naturelle et résistante à l'eau.

La colle de caséines utilisée pour cette étude est fournie par la société Ipharos (France). Elle est composée de 70% de protéines et 30% de matière minérale, principalement due aux phosphates des caséines et aux argiles, oxyde de calcium, et sels d'ammonium et de sodium qui entrent dans la formulation (Tableau IV-1).

	Taux de Matière minérale	Taux d'azote organique (méthode de Kjeldahl)	Taux de protéines*
<b>Caséine (Ipharos)</b>	30,1 ± 0,2	11,5 ± 0,3	70,7 ± 1,8

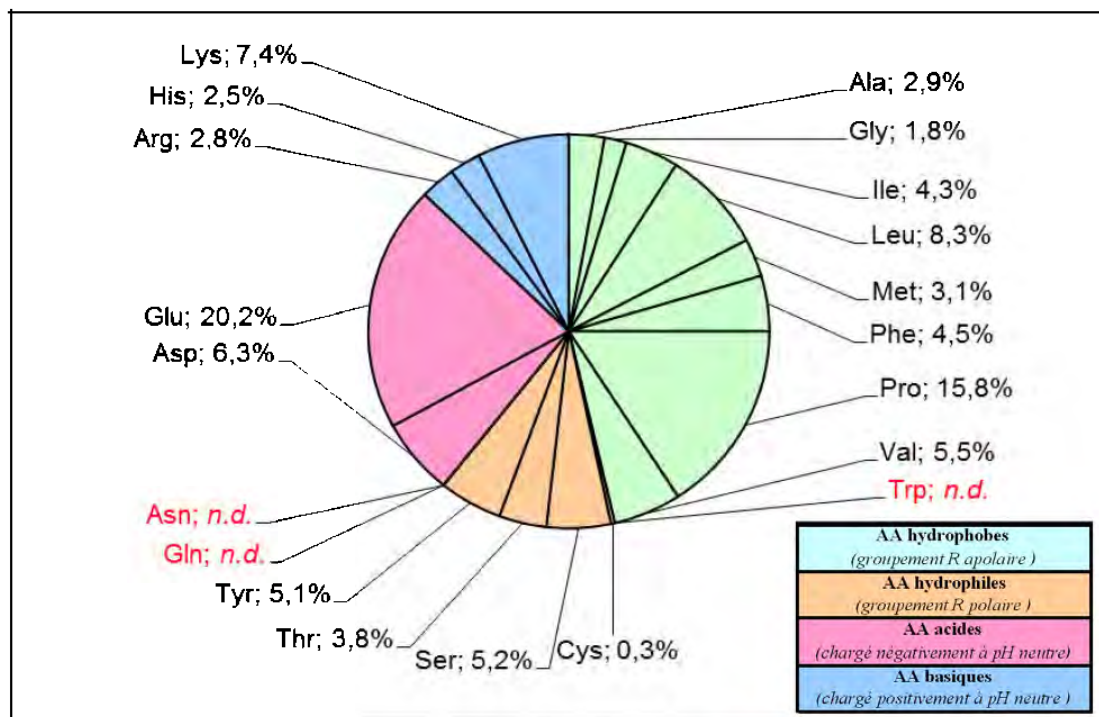
\* Coefficient de conversion protéique : 6,15 (Dumas et al. 2007)

*Exprimée en pourcentage de matière sèche (Taux de matière sèche: 91,6±0,4%)*

**Tableau IV-1 : Analyse de la composition chimique de la colle de caséines utilisée**

Le profil d'acides aminés (Annexe IV-III.8) explique le comportement relativement hydrophobe des protéines (46,3% d'acides aminés à groupement hydrophobe), ainsi que sa propension à se charger négativement ( 29% des acides aminés à groupement acide, donc chargés négativement à pH neutre) (Figure IV-1 et Tableau IV-2).

La colle est préparée par dispersion dans l'eau avec un ratio colle/eau de 0,2, à température ambiante (25°C) sous agitation mécanique. La dispersion micellaire obtenue est laissée à reposer 10 minutes, puis filtrée sur maille métallique d'1mm pour éliminer d'éventuels grumeaux et atténuer l'écume formée lors de l'agitation. Ainsi préparée, elle possède un temps ouvert de 2 heures et est suffisamment peu visqueuse pour pouvoir être appliquée par un pistolet pneumatique basse pression (2bars) alimenté par aspiration.



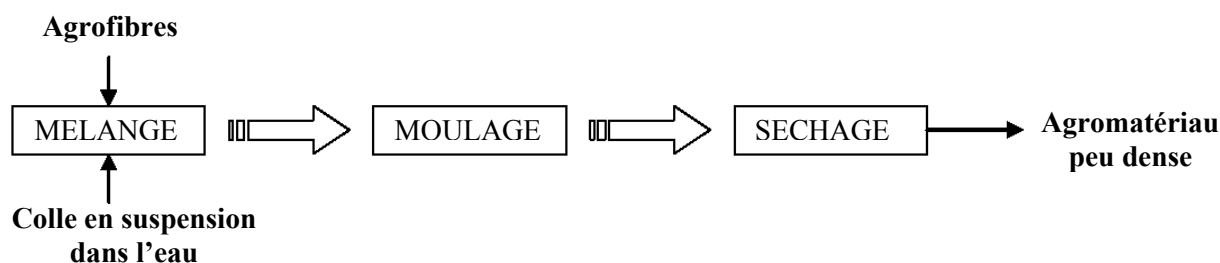
Exprimée en pourcentage de la matière azotée totale  
**Figure IV-3 : Profil partiel d'acides aminés de la colle de caséines**

		pKa (groupement R)	Pourcentage relatif moyen massique	% d'acides aminés
<b>Groupement R acide</b> (chargé négativement à pH neutre)	Asp	3,9	6,3%	<b>29,0%</b>
	Glu	4,07	20,2%	
	His	6,04	2,5%	
<b>Groupement R basique</b> (chargé positivement à pH neutre)	Arg	12,48	2,8%	<b>15,7%</b>
	Cys	8,18	0,3%	
	Lys	10,54	7,4%	
	Tyr	10,46	5,1%	

**Tableau IV-2 : Proportion d'acides aminés portant un groupement acide ou basique dans les protéines de colle de caséines**

#### IV.1.2.2. Préparation des agromatériaux peu denses

Le schéma de préparation des agromatériaux peu denses comporte trois étapes (Figure IV-4).



**Figure IV-4 : Schéma de préparation des agromatériaux peu denses encollés à la colle de caséines**

➤ Les agrofibrés (100 à 200g) sont chargées dans un mélangeur rotatif à pales fixes, du type bétonnière, incliné à 90° par rapport à la verticale, et fermé par un film plastique. Après brassage des agrofibrés pendant 3 à 5 minutes, la suspension aqueuse de colle préalablement préparée est introduite

par pulvérisation séquentielle (1 à 2 secondes) au centre du mélangeur en 5 à 10 minutes. A la fin de la pulvérisation, le mélange est maintenu sous brassage pendant 3 à 5 minutes puis déversé pour être mis en forme dans le moule. Le ratio colle/agrofibrés obtenu est de 0,3 en matière sèche, correspondant à un ratio eau/agrofibrés de 1,5 nettement inférieur à la capacité de rétention d'eau des agrofibrés (Tableaux III-5, III-18, III-25 et III-29). La perte d'eau lors de la pulvérisation est estimée à moins de 10% de l'eau initialement introduite, et le taux d'hydratation des agrofibrés encollés est compris entre 45 et 50 %.

➤ Les agrofibrés encollés sont répartis dans un moule (Lxl=15x15cm ou 27x27cm, h=10cm) de façon à former un mat le plus homogène possible. Le module est fermé par une plaque de 7,6kg pour le moule 15x15cm et de 26,6kg pour le moule 27x27cm, exerçant respectivement une pression de 34 et 36 g/cm<sup>2</sup> sur le mat encollé. Les agromatériaux formés sont démoulés soit directement au bout de 5 minutes, soit après une compression supplémentaire (3,7 et 1,1 kg/cm<sup>2</sup> respectivement pour les moules 15x15cm et 27x27cm) exercée par une presse hydraulique (MAPA 50, Pinette Emidecau Industries) réglée à 5 bars de pression pendant 5 minutes.

➤ Les agromatériaux démoulés sont séchés à 60°C sur des plaques perforées pendant 12 heures en étuve ventilée, assurant ainsi leur déshydratation et la prise de la colle.

Toutes les agrofibrés assemblées selon ce protocole conduisent à des agrocomposites cohérents et suffisamment résistants pour une mise en œuvre comme plaques isolantes (Figure IV-5). Signalons cependant que les agrofibrés longues au mat obtenues par défibrage mécanique orienté des Mélilots confirment leur tendance à former des pelotes agglomérées lors de l'encollage, nécessitant une attention particulière au garnissage des moules pour obtenir une répartition homogène. Par ailleurs, le séchage des agromatériaux doit être contrôlé pour éviter la formation de zones d'humidité résiduelle dans la masse des matériaux, favorables au développement de microorganismes dégradant les colles protéiques.



**Figure IV-5 : Agromatériaux peu denses encollés à la colle de caséines**

a – Agromatériaux peu denses ; b – Agromatériaux peu denses d'agrofibrés de Rouche mis en forme selon le même protocole

La densité des plaques dépend de la force de pressage exercée lors de l'assemblage, mais aussi de la forme des agrofibrés (Figure IV-5b). Ainsi, par comparaison aux masses volumiques des mats formés en vrac sans colle, la densification des matériaux assemblés à faible pression (0,035kg/m<sup>3</sup>) à partir des broyats de 6mm est faible (<35%), hormis pour le Foin des Marais, ce qui confirme la fragilité de l'empilement des agrofibrés de Foin des Marais broyé déjà observée précédemment (§ III.1.6). Les mélanges d'agrofibrés courtes et longues qui les constituent, initialement relativement denses (110 à 150kg/m<sup>3</sup>) se prêtent mal à une densification supplémentaire sous faible contrainte de pression. Il en est de même pour les agrofibrés courtes et les granulats issus des bois de Mélilots (moins de 75% d'augmentation de la densité pour les agrofibrés de tapis issues du défibrage mécanique orienté), ce qui est en accord avec leur structure plus ligneuse et rigide. Par contre, les



agrofibrés très courtes et fines issues du défibrage par extrusion sont plus densifiées par cet assemblage (1,25 fois plus pour le Foin des Marais et la Rouche, et près de 2 fois pour le Mélilot). L'homogénéisation du mélange d'agrofibrés de petites tailles, malgré leur ouverture, favorise leur réagencement même sous une faible contrainte. Toutes les agrofibrés longues, qui forment des mats de très faible densité (40 à 55kg/m<sup>3</sup>) en l'absence de contrainte, voient leur densité doubler voire tripler dans les matériaux assemblés sous faible pression, mais en restant toutefois toujours inférieure à celle des agromatériaux issus des broyats et des extrudats (Figure IV-6).

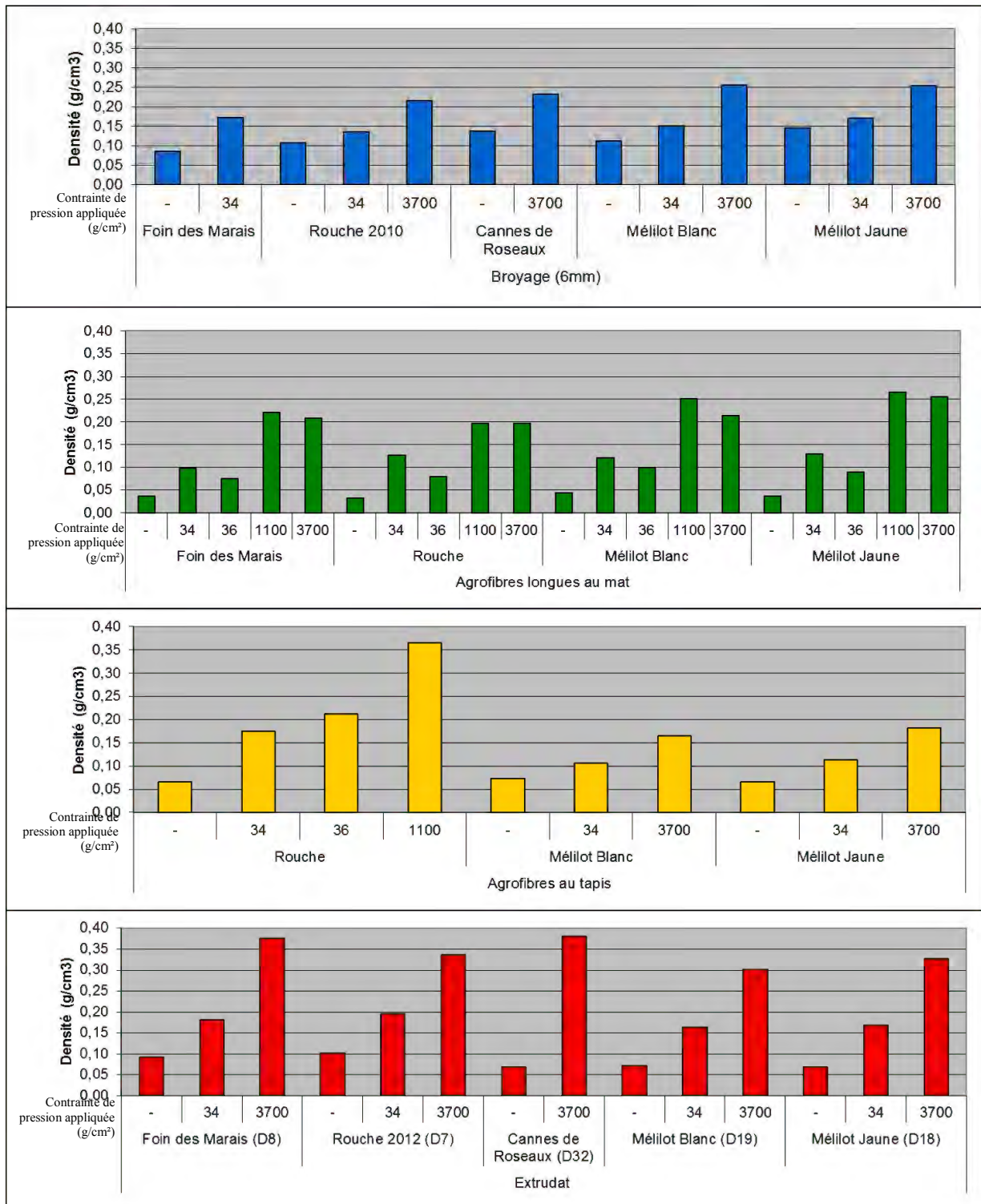


Figure IV-6 : Densité apparente des agrofibrés et des agromatériaux basses-densités encollés à la colle de caséines

Lorsque l'assemblage résulte d'un pressage à plus forte pression (1,1 et 3,7 kg/cm<sup>2</sup>), les agromatériaux sont tous évidemment plus denses (200 à 300kg/m<sup>3</sup>). Mais la densification des mats d'agrofibrés longues, bien que plus importante (4 à 6 fois plus élevée qu'initialement) conduit à des agromatériaux collés moins dense que ceux obtenus à partir des extrudats (>300kg/m<sup>3</sup>), et équivalents, bien que légèrement supérieurs, à ceux obtenus avec des fractions d'agrofibrés courtes et granulats ou des broyats.

L'assemblage par collage des agrofibrés conduit donc à une gamme d'agromatériaux, mis en forme des plaques de densité comprise entre 100 et 370kg/m<sup>3</sup>, dont les propriétés isolantes thermiques et phoniques peuvent être évaluées.

#### *IV.1.2.3. Caractérisation des agromatériaux assemblés peu denses.*

##### **IV.1.1.1.1.Capacité isolante thermique**

Le coefficient de conductivité thermique des plaques d'agromatériaux formés par assemblage avec la colle de caséines est mesuré par la méthode de la plaque chaude gardée (Annexe IV-IV.9). Les résultats obtenus (Tableau IV-3) montrent un comportement différent selon la nature des agrofibrés :

➤ Les agrofibrés extrudées conduisent à des agromatériaux dont le coefficient de conductivité thermique augmente de façon quasi-linéaire avec leur densité, liée au mode d'assemblage indépendamment de leur biomasse d'origine (Figure IV-7a). Le matériau assemblé est formé par un réseau d'agrofibrés très courtes, collées les unes aux autres, suffisamment homogène pour que sa porosité détermine principalement la transmission de la chaleur par conduction, comme dans la plupart des matériaux poreux (Danckaert 1994, Bories et al. 1995). Cette tendance n'est plus observée dans le cas des agrofibrés courtes et granulats récupérés au tapis lors du défibrage mécanique orienté, pour lesquelles l'assemblage tend à diminuer la conductivité thermique, malgré une relative augmentation de la densité du matériau (Figure IV-7b). L'assemblage des agrofibrés courtes et granulats, moins régulier et homogène que celui des agrofibrés très courtes extrudées, privilégierait la microporosité à l'intérieur des agrofibrés au détriment d'une macroporosité de leur empilement, avec réduction de l'interconnexion des pores et une augmentation de la tortuosité.

➤ La conductivité thermique des agromatériaux assemblés à partir des agrofibrés longues au mat obtenues par défibrage mécanique orienté est peu sensible à la densification (Figure IV-7c). Ce résultat est particulièrement intéressant, puisqu'une densification du matériau, a priori favorable à la tenue mécanique, ne pénaliserait pas son pouvoir isolant. Ceci pourrait s'expliquer par la nature du réseau fibreux assemblé : comme dans le cas d'un aiguilletage mécanique, les joints de colle établis entre agrofibrés longues créent un réseau macroporeux analogue à un intissé, et c'est la tortuosité plus que la taille des pores qui gouverne le transfert de la chaleur. Remarquons cependant que l'origine des agrofibrés longues semble avoir une influence, probablement à travers leur microporosité : les agrofibrés longues de Foin des Marais et de Rouche, principalement composé de faisceaux conducteurs et plus hémicellulosiques, seraient moins denses que celles de Mélilot, libériennes et essentiellement cellulosiques (§ I.2.5, Tableau I-15).

➤ Cette différence de comportement entre les agrofibrés longues/courtes/très courtes expliquerait aussi l'évolution de la conductivité thermique des agromatériaux assemblés à partir de broyats (Figure IV-7d). L'augmentation initiale de la conductivité thermique avec la densité des assemblages serait liée à la contribution des agrofibrés très courtes, alors que sa stabilisation au-delà d'une densité de 150kg/m<sup>3</sup> serait liée à des agrofibrés longues. Il semblerait que ce soit les agrofibrés longues de Rouche qui ont la plus forte contribution avec un coefficient de conductivité thermique limité à 51mW/m.K dans l'agromatériau assemblé par pressage à une densité de 209kg/m<sup>3</sup>.

En conclusion, ce sont les agrofibrés longues obtenues par défibrage mécanique orienté qui conduisent aux meilleurs pouvoirs isolants thermiques des agromatériaux assemblés par la colle de caséines. Les coefficients de conductivité thermique obtenus situent ces matériaux dans la gamme de ceux obtenus à partir d'autres agrofibrés naturelles comme le lin et le chanvre (40 à 50 mW/m.K, Tableau I-3). Ainsi, une épaisseur de 15 cm des plaques assemblées à partir d'agrofibrés longues de Foin des Marais ou de Rouche permettra d'atteindre une résistance thermique de 3 m<sup>2</sup>.K/W pour une



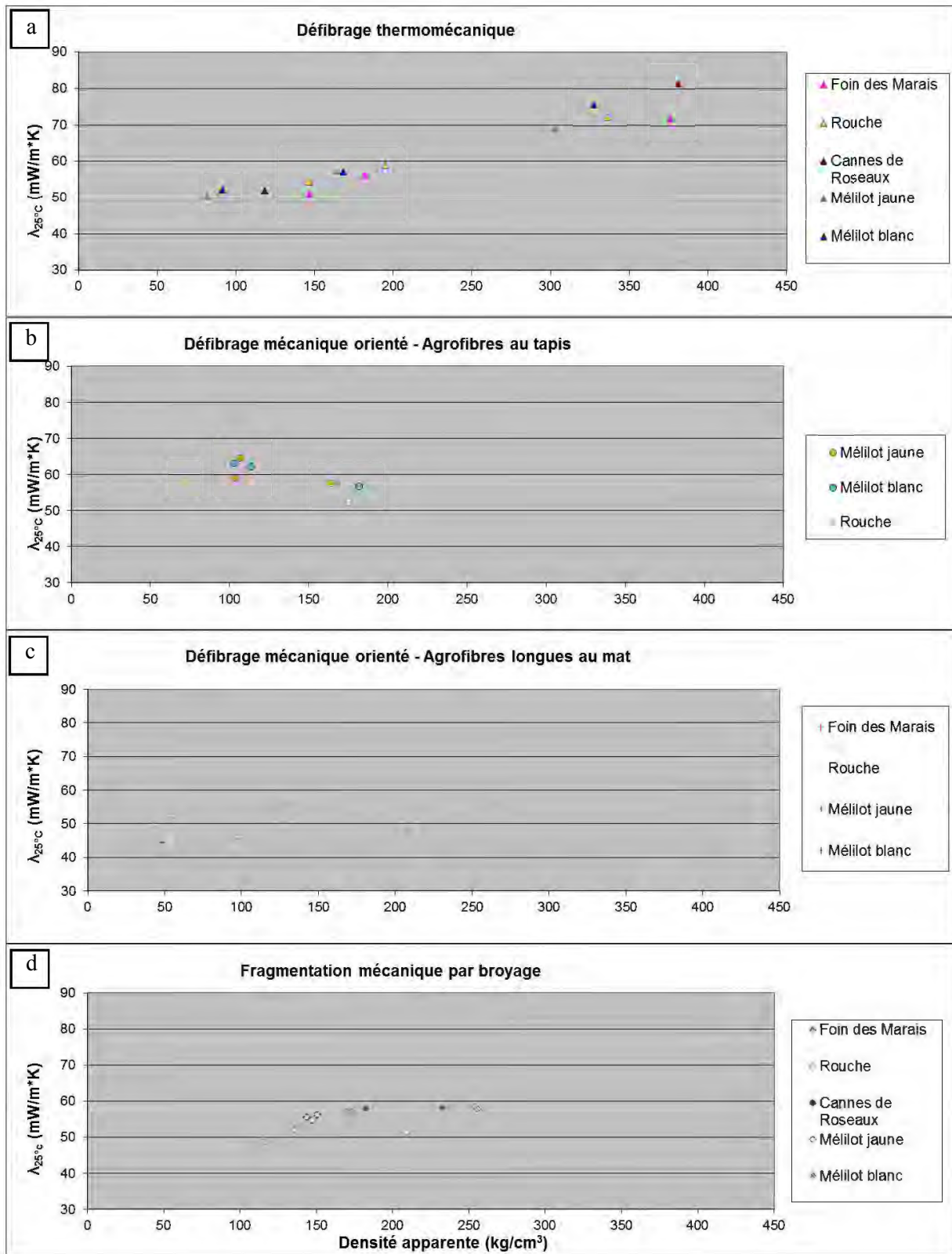
masse au mètre carré comprise entre 14 et 19 kg/m<sup>2</sup> lorsque l'assemblage est réalisé sans pression, et voisine de 30 kg/m<sup>2</sup> lorsque l'assemblage est pressé.

			Densité	Coefficient de conductivité thermique $\lambda_{25^{\circ}\text{C}}$	Epaisseur pour une résistance thermique $R=3\text{m}^2.\text{K/W}$ (calculée)	Masse surfacique pour $R=3\text{m}^2.\text{K/W}$ (calculée)
			kg/m <sup>3</sup>	(à 25°C) mW/m.K	mm	kg/m <sup>2</sup>
<b>Foin des Marais</b>	<i>Broyage 6mm</i>	Vrac	138	53,3	160	22
		Assemblage	172	57,1	171	30
	<i>Agrofibrés longues au mat</i>	Vrac	48	44,4	133	6
		Assemblage	98	45,7	137	13
		Pressage	209	48,5	146	30
	<i>Extrudat D8</i>	Vrac	147	51,3	154	23
		Assemblage	182	56,3	169	31
		Pressage	376	72,0	216	81
	<b>Rouche</b>	<i>Broyage 6mm</i>	Vrac	147	54,7	164
Assemblage			135	52,1	156	21
Pressage			209	51,4	154	32
<i>Agrofibrés longues au mat</i>		Vrac	43	50,0	150	6
		Assemblage	126	49,3	148	19
		Pressage	197	48,4	145	29
<i>Agrofibrés de tapis</i>		Vrac	70	58,1	174	12
		Assemblage	175	52,5	157	28
		Pressage	336	72,4	217	73
<i>Extrudat D7</i>		Vrac	147	54,4	163	24
		Assemblage	195	59,0	177	35
		Pressage	336	72,4	217	73
<b>Cannes de Roseaux</b>	<i>Broyage 6mm</i>	Vrac	182	58,0	174	32
		Pressage	232	58,2	175	41
	<i>Extrudat D32</i>	Vrac	119	52,0	156	19
		Pressage	381	81,5	245	93
<b>Mélicot jaune</b>	<i>Broyage 6mm</i>	Vrac	144	55,6	167	24
		Assemblage	150	56,4	169	25
		Pressage	255	57,7	173	44
	<i>Agrofibrés longues au mat</i>	Vrac	55	57,5	172	10
		Assemblage	121	55,3	166	20
		Pressage	214	54,2	163	35
	<i>Agrofibrés de tapis</i>	Vrac	103	59,1	177	18
		Assemblage	107	64,6	194	21
		Pressage	165	57,7	173	29
	<i>Extrudat D18</i>	Vrac	82	50,3	151	12
		Assemblage	164	57,3	172	28
		Pressage	302	69,0	207	63
<b>Mélicot Blanc</b>	<i>Broyage 6mm</i>	Vrac	116	48,7	146	17
		Assemblage	170	57,0	171	29
		Pressage	254	58,5	175	45
	<i>Agrofibrés longues au mat</i>	Vrac	54	51,8	155	8
		Assemblage	129	56,4	169	22
		Pressage	255	56,4	169	43
	<i>Agrofibrés de tapis</i>	Vrac	103	63,1	189	20
		Assemblage	114	62,2	187	21
		Pressage	182	56,7	170	31
	<i>Extrudat D19</i>	Vrac	91	52,3	157	14
		Assemblage	168	57,2	172	29
		Pressage	328	75,7	227	74

Assemblage : pression appliquée de 36 g/cm<sup>2</sup> ; Pressage : pression appliquée de 3700g/cm<sup>2</sup>

$$R = e / \lambda$$

**Tableau IV-3 : Coefficients de conductivité thermique à 25°C des agrofibrés en vrac ou assemblés par collage ; et épaisseur et masse surfacique nécessaires pour une résistance thermique de 3m<sup>2</sup>.K/W**



**Figure IV-7 : Coefficient de conductivité thermique à 25°C des agrofibrés en vrac ou assemblés en fonction de leur masse volumique**

a – Extrudats; b – Agrofibrés au tapis ; c – Agrofibrés longues au mat ; d – Broyats

La densité des matériaux, voisine de 200kg/m<sup>3</sup> dans ces derniers cas, reste supérieure à celle de matériaux industriels d'isolation comme les laines de verre ou d'agrofibrés de bois (35kg/m<sup>3</sup>). Si l'objectif principal est de minimiser la densité, et donc la masse surfacique au mètre carré, la diminution du taux de colle de l'assemblage permettra d'atteindre des conductivités thermiques encore plus faibles (Tableau IV-4), avec des coefficients  $\lambda$  équivalents à ceux connus pour les agrofibrés de bois (38 à 44 mW/m.K) et à la limite de celles des fibres de verre.

Ratio colle/fibre	Densité kg/m <sup>3</sup>	Coefficient de conductivité thermique $\lambda_{25^{\circ}\text{C}}$ (à 25°C) mW/m*K	Epaisseur pour une résistance thermique R=3 (calculée) mm	Masse métrique pour R=3 kg/m <sup>2</sup>
0,25	114	40,7 ± 1,4	122	14
0,30	118	49,1 ± 0,8	147	17

**Tableau IV-4 : Capacité thermique d'assemblage d'agrofibrés longues au mat de Rouche**

Mais la diminution du coefficient de conductivité thermique pour augmenter le pouvoir isolant des agromatériaux n'est pas le seul objectif.

#### IV.1.1.1.2. Indice d'affaiblissement sonore

Le son est une succession d'infimes variations de pression de l'air de très faible amplitude et très rapides (20Hz à 20kHz). Il s'agit d'une onde qui, quand elle rencontre une surface, va lui imposer une contrainte en compression de faible intensité : la surface se déforme et/ou se déplace. Si l'onde est continue, le mouvement de déformation va se répéter et le matériau se met à vibrer. Toutefois, plus le matériau qui reçoit l'onde sonore est massif et rigide, c'est-à-dire dense, et moins la compression imposée aura de l'effet.

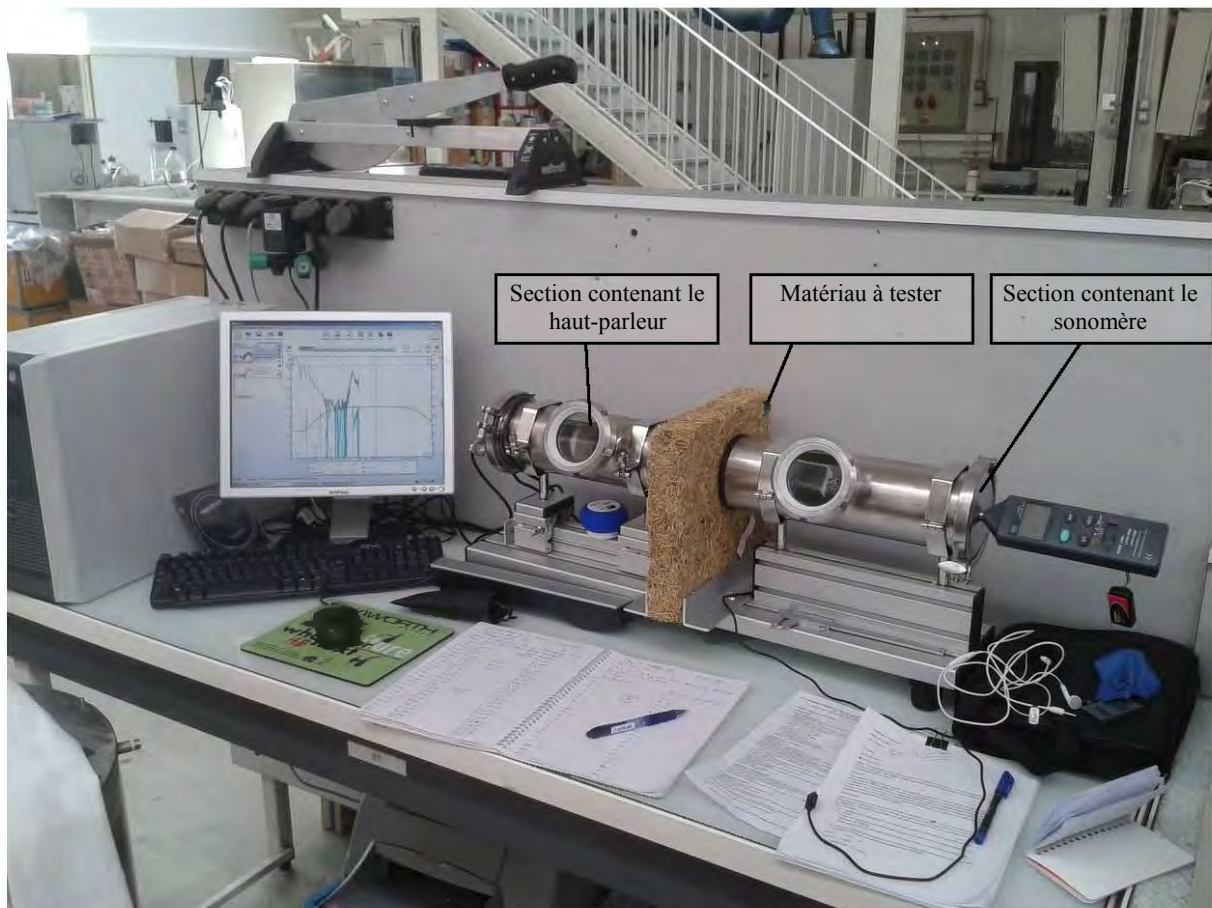
Les déformations sont transmises de proche en proche et se propagent dans le ou les matériaux qui composent la paroi. Toutefois, la propagation n'est pas unidirectionnelle : elle se propage dans l'épaisseur, mais aussi dans les autres directions par effet domino. Ce phénomène est intimement lié à la rigidité du matériau et aux liaisons internes. Toute partie élastique va limiter la propagation des déformations à l'intérieur de la paroi ; et, à l'inverse, les parties rigides les transmettront relativement fidèlement. Par ailleurs, si le matériau est élastique, il se déformera et absorbera l'énergie fournie par les ondes sonores.

Comme pour la chaleur, plusieurs chemins permettent la transmission du son d'un local vers un autre :

- la transmission directe à travers la paroi séparant les deux locaux ;
- la transmission latérale par mise en vibration des structures continues communes au sein du matériau ;
- Les ponts phoniques, chemin préférentiel de propagation du son à travers des défauts ou la présence de certains corps étrangers au matériau lui-même (canalisations, poutrelles de soutien, joints, etc...).

L'affaiblissement sonore est une grandeur qui caractérise la transmission directe à travers une paroi. Elle se mesure par la différence de niveau sonore émis d'un côté du matériau et celui mesuré de l'autre côté. Il existe divers appareillages de laboratoire décrits pour mesurer pratiquement le pouvoir isolant phonique d'un matériau poreux sous forme d'éprouvettes. Dans ces travaux, un appareillage de laboratoire a été réalisé (Annexe IV-VI.4), adapté du dispositif utilisé par Beyene et Burdisso (Beyene, et Burdisso 1997) pour mesurer un indice d'affaiblissement sonore pour les agromatériaux peu denses, et permettant de les comparer. Il est formé de deux sections tubulaires de 33,5cm de long pour 10cm de diamètre interne, fermées du côté extérieur et ouvertes vers l'intérieur. Dans la première section, un haut-parleur, qui génère une gamme d'onde sonore de différentes fréquences, a été installé, ainsi qu'un microphone relié par ordinateur à un logiciel de mesure acoustique (REW© V5.00) acquérant l'intensité acoustique générée par le haut-parleur et qui permet de contrôler de l'intensité sonore en amont du matériau à tester, pour un rétrocontrôle manuel de l'émission d'onde sonore si nécessaire. Dans la seconde section, un second microphone relié à un sonomètre permettant la mesure de

l'intensité sonore en décibel a été inclus. L'espace entre les deux sections est ajustable, permettant l'insertion d'un matériau entre le second microphone de mesure et le haut-parleur (Figure IV-8)



**Figure IV-8 : Appareil permettant la mesure de l'affaiblissement sonore d'un matériau**

La mesure du bruit environnant lors des essais est de 60 dB. L'intensité sonore imposée pour les tests est de 85 dB et parcourt une gamme de 2Hz à 2,2kHz. La valeur mesurée par le sonomètre retenue est la plus haute. La différence mesurée entre l'intensité émise et l'intensité mesurée de l'autre côté du matériau est divisée par l'épaisseur du matériau étudié, définissant un indice d'affaiblissement sonore. Les mesures sur le matériau mis en forme dans le moule 15x15cm ont été faites en un point central. Les plaques de dimension 27x27cm ont été mesurées en trois points, répartis selon la diagonale du matériau. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV-5.

Comme on pouvait s'y attendre, l'affaiblissement sonore est principalement lié à la densité du matériau : moins il est dense, moins les agrofibrés qui le composent absorbent ou dévient le son qui le traverse. La réduction du son traversant ne semble pas particulièrement être influencée par la nature botanique de l'agrofibre qui compose le matériau, ni par la forme des fragments qui le compose (Figure IV-7). Toutefois, il faut noter que lors des essais, les matériaux peu denses types fractions d'agrofibres longues isolées par défibrage mécanique orienté transmettent abondamment le son de façon latérale, tandis que les agrocomposites d'extrudat n'en transmettent que peu.

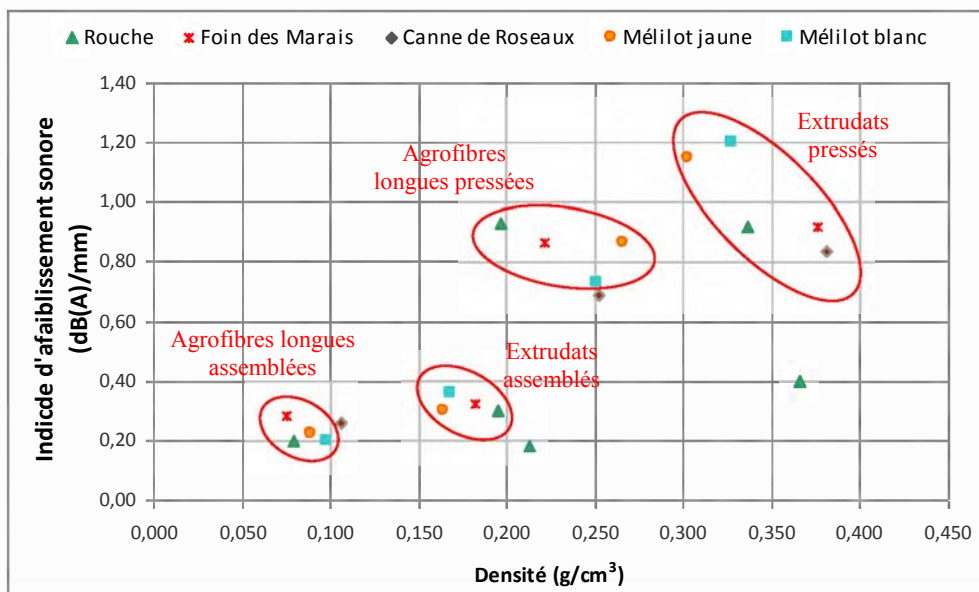
Tous les agromatériaux assemblés par collage à partir des différentes agrofibrés atténuent le son, avec une diminution de l'intensité sonore de 5 à 25 dB par rapport à une source de 85 dB. Cet écart d'intensité est dépendant de l'épaisseur, il permet de définir un indice d'affaiblissement sonore, propre au matériau lui-même. L'évaluation de cet indice en fonction de la densité des agromatériaux confirme la dépendance du caractère isolant phonique avec cette grandeur (Figure IV-9).

Type de matériau				Densité	Epaisseur	Intensité sonore mesurée	Ecart d'intensité	Indice d'affaiblissement sonore
				<i>g/cm<sup>3</sup></i>	<i>cm</i>	<i>dB</i>	<i>dB</i>	<i>dB/mm</i>
Rouche	<i>Agrofibrés longues au mat</i>	Assemblage **	**	0,080	5	75	10	0,20
		Pressage **	**	0,197	1,5	71	14	0,93
	<i>Agrofibrés de tapis</i>	Assemblage **	**	0,213	5	76	9	0,18
		Pressage **	**	0,366	1,5	79	6	0,40
	<i>Extrudat D7</i>	Assemblage *	*	0,195	5	70	15	0,30
		Pressage *	*	0,336	2,5	62	23	0,92
Foin des Marais	<i>Agrofibrés longues au mat</i>	Assemblage **	**	0,075	5	71	14	0,28
		Pressage **	**	0,222	1,5	72	13	0,87
	<i>Extrudat D8</i>	Assemblage *	*	0,182	5	69	16	0,32
		Pressage *	*	0,376	2,5	62	23	0,92
Cannes de Roseaux	<i>Broyat (6mm)</i>	Assemblage **	**	0,106	5	72	13	0,26
		Pressage **	**	0,252	1,3	76	9	0,69
	<i>Extrudat D32</i>	Assemblage *	*	<i>n.d.</i>	5	68	17	0,34
		Pressage *	*	0,381	2,5	64	21	0,84
Mélilot jaune	<i>Agrofibrés longues au mat</i>	Assemblage **	**	0,089	5	74	11	0,22
		Pressage **	**	0,266	1,5	72	13	0,87
	<i>Extrudat D18</i>	Assemblage *	*	0,164	5	70	15	0,30
		Pressage *	*	0,302	2	62	23	1,15
Mélilot blanc	<i>Agrofibrés longues au mat</i>	Assemblage **	**	0,098	5	75	10	0,20
		Pressage **	**	0,251	1,5	74	11	0,73
	<i>Extrudat D19</i>	Assemblage *	*	0,168	5	67	18	0,36
		Pressage *	*	0,328	2	61	24	1,20

*Assemblage : pression appliquée de 34 ou 36 g/cm<sup>2</sup> ; Pressage : pression appliquée de 1100 ou 3700g/cm<sup>2</sup>*

*\* plaque de 15x15cm, \*\* plaques de 27x27cm*

**Tableau IV-5 : Mesures d'affaiblissement sonore sur des agrocomposites faibles densités**



**Figure IV-9 : Indices d'affaiblissement sonore des agrofibrés assemblées par collage en fonction de leur densité**



L'origine des agrofibrés, et surtout leur facteur de forme influencent aussi l'indice d'atténuation sonore. Les agromatériaux formés par collage sous pression à partir des agrofibrés très courtes obtenues par extrusion conduisent à des indices d'affaiblissement très élevés (0,9 à 1,2 dB/mm), en particulier pour celles de Mélilot, en relation avec leur densité élevée (0,30 à 0,37g/cm<sup>3</sup>). Toutefois c'est aussi le cas pour les agromatériaux formés par les agrofibrés longues issues du défibrage mécanique orienté, malgré leur densité plus faible (0,20 à 0,27g/cm<sup>3</sup>). Dans le cas de la Rouche, les agrofibrés longues et les agrofibrés très courtes extrudées conduisent aux mêmes indices d'affaiblissement sonore (0,93dB/mm), et ce malgré un écart de densité de 0,13g/cm<sup>3</sup>. Par ailleurs, les agrofibrés courtes isolées au tapis du défibrage mécanique orienté ne conduisent qu'à un indice d'affaiblissement sonore moitié moindre (0,4dB/mm) malgré une densité du matériau aussi élevée que celle pour les agrofibrés extrudées (0,37g/cm<sup>3</sup>). Ce résultat peut être corrélé à l'organisation du réseau fibreux dans l'agromatériau. La densification obtenue par pressage lors du collage diminue globalement la porosité du matériau, et le rigidifie, le rendant ainsi moins apte à la déformation sous l'effet des ondes sonores, et donc à leur transmission de proche en proche par des cavités de plus petite taille, en particulier dans le cas du réseau plus homogène formé par les agrofibrés très courtes.

Dans le cas des agrofibrés longues, le réseau formé par assemblage sous pression, plus poreux et moins rigide, favoriserait une dispersion des ondes sonores par mise en vibration des agrofibrés, avec une propagation latérale plus importante. A l'appui de cette hypothèse, remarquons que, bien que n'ayant pu être directement mesurée, la propagation latérale du son dans le cas des matériaux assemblés à partir d'agrofibrés longues est plus importante que dans celui des matériaux à base d'agrofibrés extrudées.

En conclusion, bien que la densification des matériaux soit a priori un facteur favorable à la capacité d'isolation phonique, mais pas à celle d'isolation thermique, la mise en œuvre des agrofibrés longues pour l'assemblage des agrocomposites peu denses permettra aussi d'atteindre des indices d'affaiblissement sonore élevés sans pénaliser le coefficient de conductivité thermique. Ainsi, les agrofibrés longues extraites par défibrage mécanique orienté de la Rouche pourront être assemblées par collage sous pression modérée pour former une plaque isolante de faible densité (0,2g/cm<sup>3</sup>) dont la capacité d'isolation phonique et la résistance thermique seraient de -15 à -30 dB, et de 3 à 6 m<sup>2</sup>.K/W pour une épaisseur allant de 15 à 30cm. De telles capacités d'isolation thermique ou phonique leur ouvrent la voie pour une mise en œuvre en éco-construction comme bloc isolant de comble, de mur en ossature bois ou en doublage de mur maçonné, ou encore en dalles de plancher ou de plafond, et pour la construction d'élément de cloison, associé avec un panneau de fibres ou avec une plaque de plâtre (Figure IV-10).



**Figure IV-10 : Prototypes d'élément de cloison associée avec un panneau d'agrofibre**

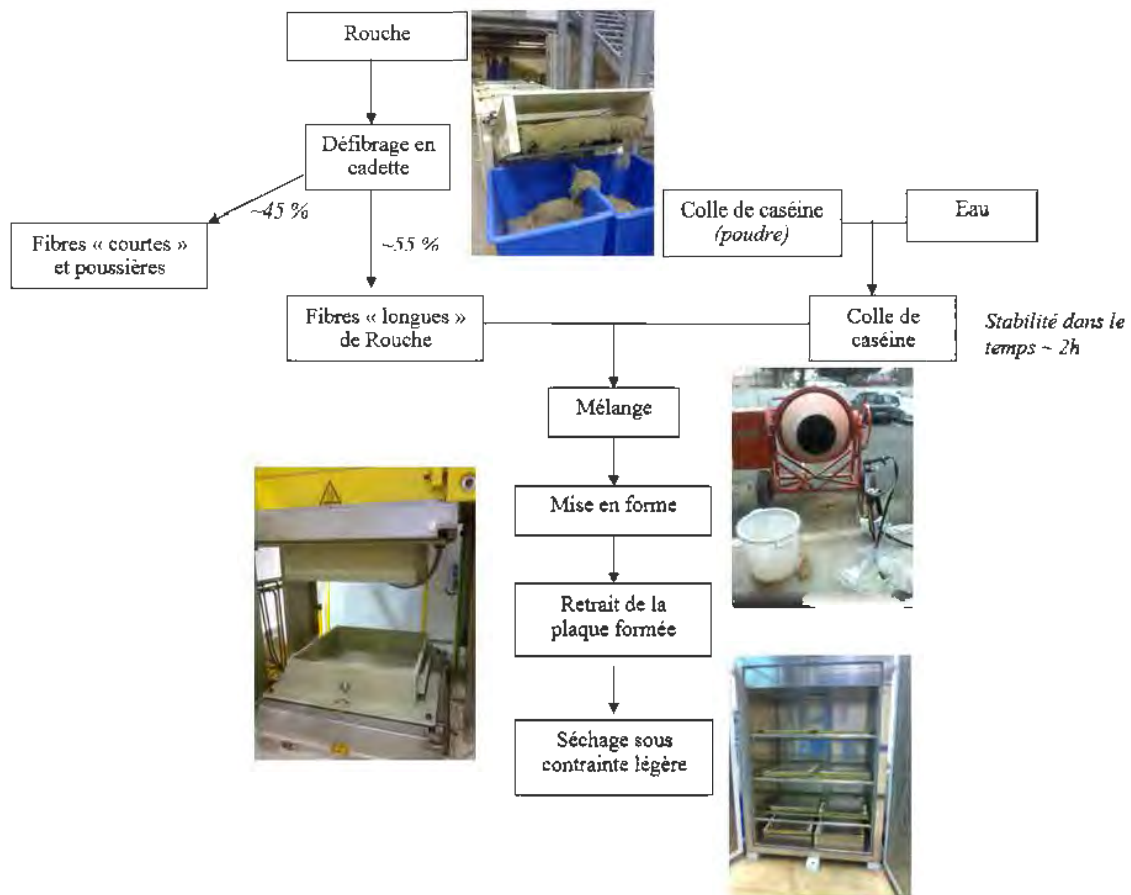
De telles applications nécessiteront évidemment des essais de validation de mise en œuvre et des caractérisations complémentaires pour vérifier la conformité des matériaux aux règles et normes en vigueur dans le bâtiment. La démarche a été mise en œuvre pour un exemple particulier : les dalles de plafond suspendu.

### IV.1.3. Production et mise en place de dalles de faux-plafond suspendu : un exemple de démonstration

La démonstration de la faisabilité technique de mise en œuvre d'agromatériaux assemblés isolants a été réalisée pour l'aménagement d'une salle de travail de 22m<sup>2</sup> dans un bâtiment en cours de réhabilitation (Ecole du Gaz, Saint Etienne de Montluc). L'objectif était de substituer les dalles traditionnelles de faux-plafond par des plaques réalisées en agromatériaux issus des agrofibrés produites sur le territoire de la Communauté de Communes Cœur d'Estuaire. Les dalles devaient mesurer 59x59cm et peser moins de 1,5kg, pour être installées à 25cm du plafond, posées sur un châssis suspendu constitué par des lames d'aluminium de 1cm d'épaisseur, accroché par des équerres tous les 1,2m. L'habillement du plafond a nécessité 75 dalles, dont 46 doivent pouvoir être redimensionnées sur place par découpe en fonction de la géométrie de la salle.

Compte-tenu de la dimension des dalles et de la limite de poids, le choix s'est porté sur les agrofibrés longs de Rouche obtenues par défibrage mécanique orienté, pour atteindre une tenue mécanique suffisante à faible densité et épaisseur minimum de la dalle, autorisant les manipulations nécessaires à leur pose (prise par le chant, découpe, déformation en flexion, etc...). Le schéma de production pilote des dalles est décrit dans la Figure IV-11.

*Schéma de production des dalles de faux-plafond*



**Figure IV-11 : Schéma de production des dalles de plafond d'agrofibrés longs de Rouche obtenues par défibrage mécanique orienté et encollées à la colle de caséines**

➤ Les agrofibrés longs sont produits par défibrage mécanique orienté sur l'installation pilote Cadette (Figure III-21), avec un débit de 95 kg/h de Rouche (10% d'humidité) dans les conditions de fonctionnement 1 utilisées lors des essais de défibrage (§ III.2 et Annexe IV-V.2). Le rendement en agrofibrés longs au mat est de 55%, pour 45% d'agrofibrés courts au tapis et de poussières. Un lot de 150kg d'agrofibrés longs de Rouche est ainsi préparé et stocké en sacs (Figure IV-12a).

➤ Les agrofibrés sont encollés avec la colle de caséines (Ipharos, France), préalablement préparée par dispersion dans l'eau (§ IV.1.2.1), par pulvérisation (pistolet à peinture Wallperfect W985E, Wagner, Belgique) (600 W, débit maximum : 525 ml/min) dans un mélangeur rotatif à pale fixe type bétonnière adaptée, contenant 2,7kg d'agrofibrés longues. Ainsi, 3,7kg de suspension aqueuse sont pulvérisés par séquence de 5 secondes, en 15 minutes, conduisant à un ratio de 25g de matière sèche de colle pour 100g de matière sèche d'agrofibrés (Figure IV-12b-c).

➤ Les agrofibrés longues encollés (2,9kg) sont chargés dans un moule carré à bord fermé (59x59cm) entre deux plaques perforées en aluminium (1,3kg) recouvertes de papier sulfurisé pour faciliter le démoulage et le transport de la dalle. L'assemblage est réalisé sous une pression de 3,5kg/cm<sup>2</sup> dans une presse hydraulique (PEI de 400 tonnes (Pinette Emidecau Industries, France)) pendant 10 minutes à température ambiante (Annexe IV-VI.1) (Figure IV-12d-e).

➤ Les dalles assemblées maintenues entre les deux plaques perforées sont séchées en étuve ventilée à 60°C pendant 24h (Figure IV-12f).

➤ Une fois sèches, les dalles sont enduites en surface par une couche mince de colle par pulvérisation de la suspension en surface et séchage à l'air libre.

Une présérie de 80 dalles ont ainsi été produites (Figure IV-12g) dont les caractéristiques (Annexe IV-VI.3 et III.9). sont les suivantes :

- Dimensions : longueur : 59,4±0,3cm ; largeur : 59,2±0,3cm ; épaisseur : 4,9±0,4cm
- Poids : 1,5±0,1kg
- Résistance mécanique en flexion : contrainte à la rupture : 0,05±0,03MPa ; module d'élasticité : 0,17±0,10MPa
- Coefficient de conductivité thermique :  $\lambda_{10}=43,0\pm 4,8$  mW/m.K

Ces caractéristiques ont permis leur mise en place par un artisan dans la salle de démonstration (Figure IV-12h). Aucune difficulté particulière, ni dans les manipulations, ni dans la découpe et la pose n'a été observée par rapport à des matériaux fibreux traditionnels.

Toutefois, au-delà de la faisabilité technique de mise en œuvre de ces agromatériaux composites peu denses comme dalles de plafond, plusieurs propriétés doivent encore être validées

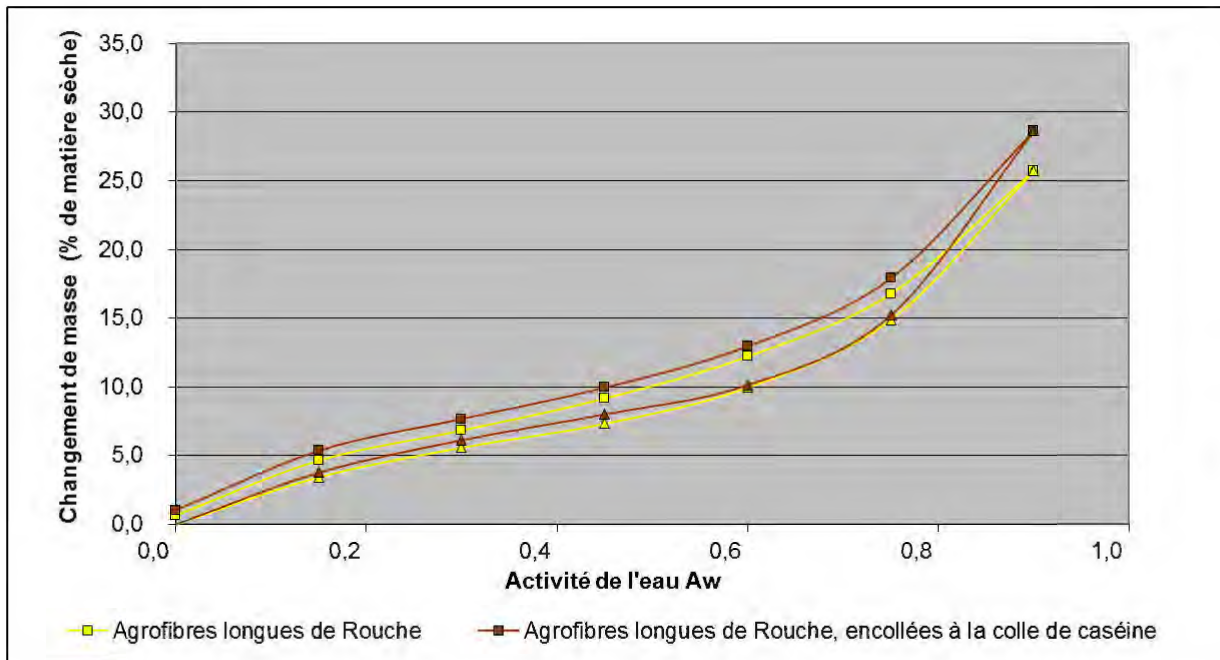
#### *IV.1.3.1. Stabilité dimensionnelle et mécanique*

Installés comme faux-plafond dans une salle de bâtiment, les agromatériaux assemblés ne sont pas censés être soumis à un contact direct avec l'eau, sauf en cas de dégâts. Par contre, ils peuvent être soumis à des variations d'hygrométrie ambiante. Or, comme pour toutes les agrofibrés étudiées, la vapeur d'eau contenue dans l'air s'absorbe de façon réversible sur les agrofibrés longues de Rouche obtenues en défibrage mécanique orienté, avec ou sans colle (Figure IV-13), en proportion dépendante de l'humidité relative de l'atmosphère, faisant évoluer la teneur en eau du matériau. Cette caractéristique peut être considérée comme un avantage dans la mesure où elle permettra de créer un effet tampon vis-à-vis des variations d'hygrométrie de l'air ambiant. Mais elle peut aussi être à l'origine de déformations du matériau et d'une perte de propriétés mécaniques. Les tests réalisés sur les dalles de plafond mise en œuvre pour la démonstration et conditionnées à 25°C sous atmosphère à 60% et 90% d'humidité relative n'ont pas révélé de variations significatives (Figure IV-14) ; l'épaisseur des dalles et la résistance à rupture varient peu, le module d'élasticité ayant tendance à diminuer avec l'adsorption d'eau. L'absence de variation de résistance confirme bien que la colle n'est que très peu sensible à l'eau, la diminution du module d'élasticité à forte humidité pouvant être attribuée à l'augmentation d'élasticité des agrofibrés (§ III.1.4.1 et III.2.3). Ces variations ne se répercutent pas sur le montage du faux-plafond, et aucune déformation significative n'a été observée au bout de 11 mois de mise en place.

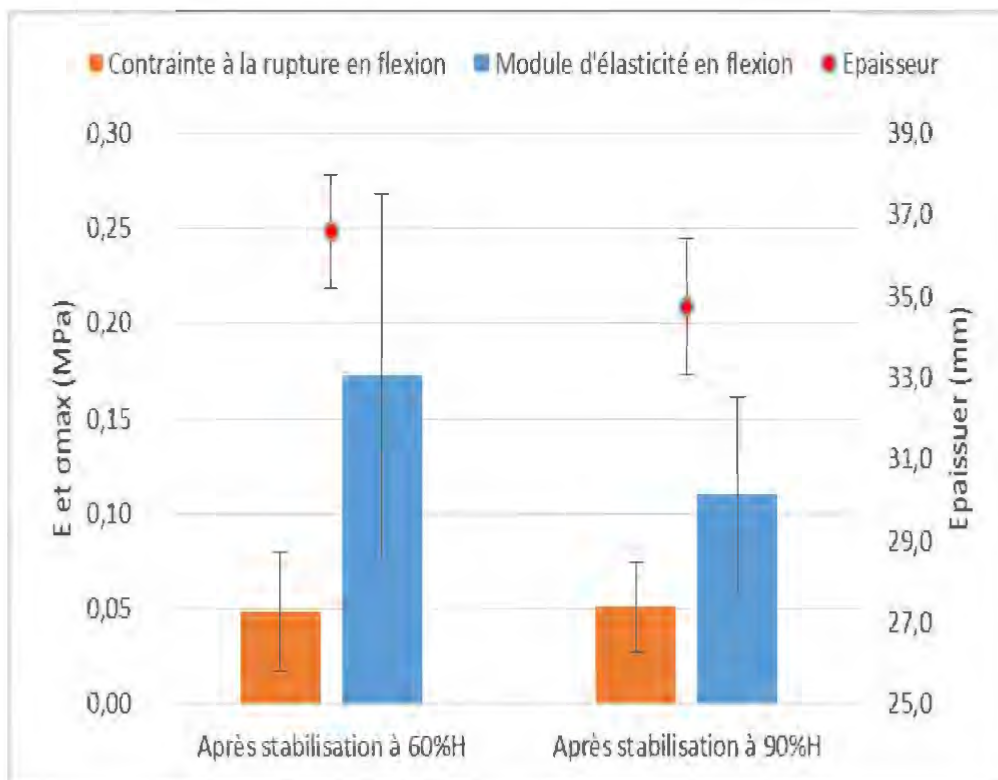




**Figure IV-12 : Production de dalles de faux-plafond agrossourcées produites par des agrofibrilles longues de Rouche obtenues par défibrage mécanique orienté et encollées à la colle de caséines**  
 a – Production d’agrofibrilles longues au mat par défibrage mécanique orienté en équipement pilote Cadette 1000 ; b – Préparation de la colle ; c – Ensimage des agrofibrilles longues au mat de Rouche dans le mélangeur rotatif à pales fixes ; d –Moule fermé en bois de 40x40cm utilisé pour la mise en œuvre, monté sur la presse PEI 400T ; e – Agrofibrilles encollées à la colle d’os après mise en forme ; f – Séchage des dalles en étuve ventilée ; g – Présérie de dalles de plafond ; h – Faux-plafond installé dans le local de démonstration de la CCCE



**Figure IV-13 : Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau des agrofibrés longues de Rouche obtenues en défibrage mécanique orienté, avec ou sans colle de caséines**



**Figure IV-14 : Epaisseur et comportement mécanique des dalles formées, à différents taux d'humidité**

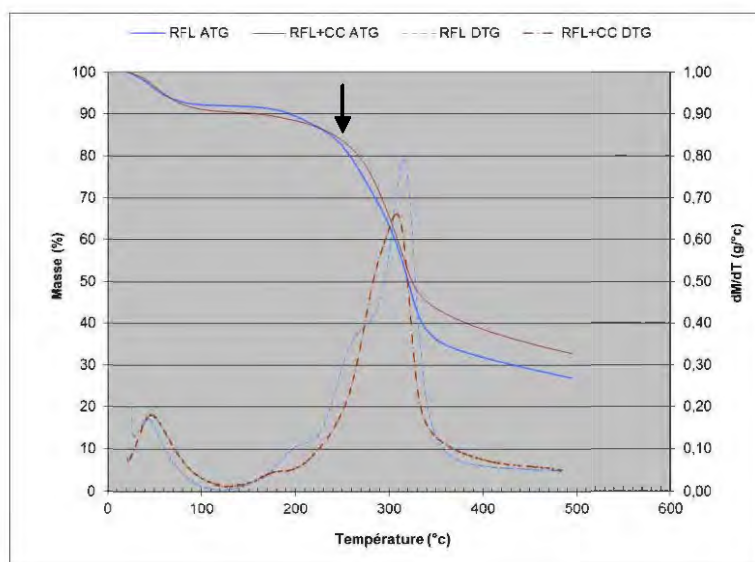
Deux caractéristiques doivent cependant être encore validées : l'absence d'émission de particules et de poussières dans le temps, et l'absence de développement de moisissure, en particulier sous exposition à une hydrométrie élevée. Toutefois, remarquons que les dalles conditionnées à 25°C sous atmosphère à 90% d'humidité relative n'ont présenté aucune trace visible de développement fongique, même après 60 jours de conditionnement.



### IV.1.3.2. Stabilité thermique et résistance au feu

Les analyses du comportement thermique de la colle de caséines (Figures IV-16) montrent qu'elle est stable jusqu'à 150°C sans perte de masse significative en dehors de l'élimination de l'eau, ni de diminution importante du module de conservation, la colle restant solide jusqu'à cette température (Figure IV-16d). Le pic endothermique observé à 150°C pourrait correspondre à une réticulation des protéines, la dégradation thermique de la colle se produisant vers 200°C, avec des pertes de propriétés mécaniques, la colle se ramollissant sensiblement. Mais dans la gamme de températures auxquelles les dalles de faux-plafond sont exposées (-10°C à +50°C), les joints de colle de l'assemblage ne devraient pas se dégrader.

Par ailleurs, la comparaison des thermogrammes des agrofibrés longues de Rouche encollées ou non avec la colle de caséines (Figure IV-15) révèle un léger décalage des courbes, traduisant une résistance thermique accrue pour les agrofibrés encollés : elles se dégradent à partir d'une température voisine de 250°C, contre 200°C pour les agrofibrés non encollés. Cet apport de la colle d'assemblage se retrouve sur les propriétés de résistance au feu.

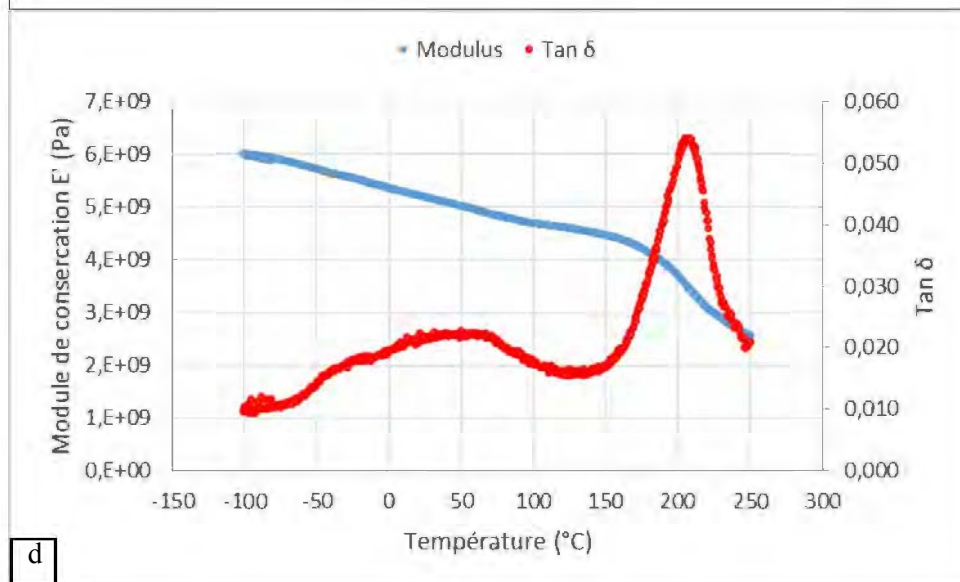
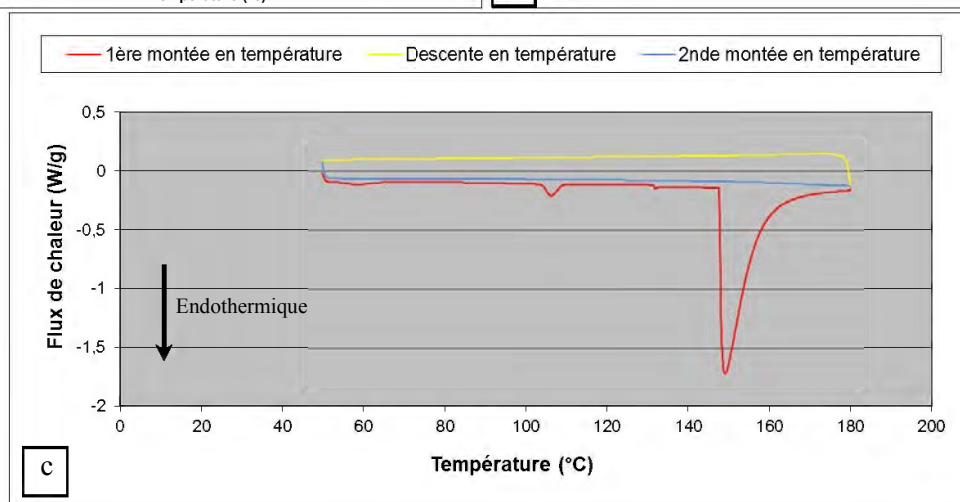
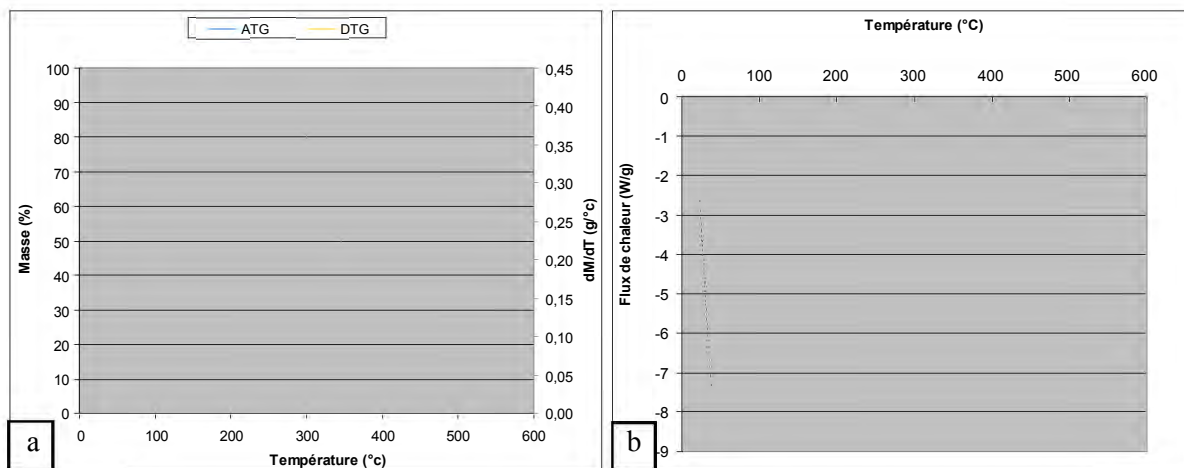


RFL : Agrofibrés longues au mat issues du défibrage mécanique orienté de Rouche ; RFL+CC : RFL encollée à la colle d'os (ratio colle/fibre de 0,25)

**Figure IV-15 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (DTG) d'agrofibrés longues au mat de Rouche, encollées ou non à la colle de caséines**

Ainsi, les mesures de réactions au feu par rayonnement et de vitesse de propagation de flamme réalisées sur les dalles en agromatériau d'agrofibrés longues de Rouche par le Laboratoire Central de la Préfecture de Paris (Tableau IV-6) montre que :

- Exposées au rayonnement d'un épiradiateur à 500W placé à 3cm et 45° par rapport au matériau (NF P 92-501), les flammes apparaissent au bout de 12 à 13 secondes, et se propagent sur les deux faces du matériau non enduit en surface de colle au bout de 8,5 à 10 minutes. Par contre, lorsque les dalles sont enduites en surface par le film de colle, les flammes n'ont toujours pas atteint la face non exposée au bout de 20 minutes
- Exposées directement à une flamme durant 5 secondes (NF P 92-504), les dalles enduites par le film de colle s'avèrent peu inflammables, avec une vitesse de propagation de flamme inférieure à 2mm/s ; et même durant la combustion, le matériau ne se fragmente pas, ce qui évite la propagation de feu par chute de particules enflammées.



**Figure IV-16 : Analyse du comportement thermique de la colle de caséines**  
a – Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (DTG) (25 à 500°C, 10°C/min)  
b – Analyse enthalpique différentielle par balayage (25 à 500°C, 10°C/min)  
c - Analyse d'enthalpie différentielle par balayage (50.0 à 180.0 °C, 5.00 °C/min)  
d – Analyse mécanique dynamique

	Sans encollage de surface	Avec encollage de surface
<b>Essais par rayonnement</b>		
Temps nécessaire à la première inflammation de la face exposée à l'épiradiateur (s)	12-13	14
Temps nécessaire à la première inflammation de la face non-exposée à l'épiradiateur (s)	519-610	> 1200
<b>Vitesse de propagation de flamme</b>		
Longueur d'échantillon détruite après exposition de 5 secondes à une flamme (mm)	-	0
Temps nécessaire pour parcourir la longueur détruite (s)	-	0

**Tableau IV-6 : Mesures de réactions au feu par rayonnement et de vitesse de propagation de flamme réalisées sur les dalles d'agrofibrés longues de Rouche encollée à la colle de caséines**

Au regard de ces résultats, les dalles d'agrofibrés de Rouche assemblées par la colle de caséines pourront être classées M3 dans la classification française des matériaux (Norme NF P. 92.507). Plusieurs adaptations du procédé de fabrication seront encore nécessaires pour améliorer la résistance au feu, et atteindre un classement plus élevé (M0 à M1) autorisant une mise en œuvre pour une telle application de dalles de plafond. Mais ce classement M3 autorise la mise en œuvre des agrocomposites assemblés pour d'autres applications entre autres comme les éléments de séparation (parois, cloisons-écrans, etc...) (réglementation française DTU bois-feu 88 - Arrêté du 22 juin 1990).

## **IV.2. Des agrocomposites rigides hautes et moyennes-densités du type panneaux de particules ou de fibres**

Les panneaux de particules et de fibres sont des matériaux souvent oubliés dans la famille des composites. Ils ont été développés pour pallier partiellement à l'anisotropie naturelle du bois. Il s'agit de composite où le liant est généralement minoritaire, et où les agrofibrés jouent à la fois le rôle de renfort et celui de matrice assurant la structure du composite. Ils peuvent être formé d'un ou plusieurs types de particules/fibres en une ou plusieurs strates, le liant étant surtout présent pour assurer la cohésion des fragments ligno-cellulosiques entre eux et éviter leur flambage. Le plus souvent, les liants utilisés dans ces composites sont des colles urée-formaldéhydes ou phénol-formaldéhydes, colles de plus en plus décriées pour leur réémission avec le temps de formaldéhyde dans l'air ambiant. Des solutions alternatives sont actuellement à l'étude afin d'améliorer ce facteur et rendre ces liants plus respectueux de l'environnement (Pizzi 2006, Fahmy et al. 2010, Pizzi et Mittal 2011, Imam et al. 2013). De nombreux travaux traitent aussi de la biosourçabilité des colles, à partir de plantes et d'animaux, colles connues par le passé (sang, os, lait, pois,...) mais oubliées ou tombées en désuétude après l'arrivée des colles synthétiques, un peu à la manière des fibres d'origine naturelles.

### **IV.2.1. Choix des agrofibrés**

Dans un panneau de particules ou de fibres, la forme des fragments n'est pas considérée comme facteur prédominant. Il s'agit de les agencer et de les lier par la colle pour obtenir un matériau possédant une structure continue et une densité déterminée qui les définit en trois catégories : les panneaux tendres (masse volumique inférieure à 400 kg/m<sup>3</sup>), les panneaux durs (masse volumique comprise entre 800 et 950 kg/m<sup>3</sup>) et les panneaux extra-durs (masse volumique comprise entre 950 et 1100 kg/m<sup>3</sup>) (Bary-Lenger et al. 1999)

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les agrofibrés de broyat de Foin des Marais ou obtenues par défibrage thermomécanique présentaient une bonne aptitude à la densification et une fonction de renfort significative. L'ajout d'une matrice liante à ces agrofibrés permettrait d'améliorer le comportement mécanique des agrocomposites. Ces deux types d'agrofibres ont donc été retenus pour cette étude comme représentantes des autres agrofibrés contenues dans les broyats, les extrudats et les agrofibrés courtes au tapis isolées en défibrage mécanique orienté à partir de toutes les autres biomasses herbacées.

### **IV.2.2. Choix de la colle**

Le choix de la colle est un paramètre important dans l'élaboration de panneaux de particules, mais l'homogénéité est aussi un facteur clef pour la bonne mise en œuvre du liant lors de l'assemblage.

#### ***IV.2.2.1. Les liant biosourcés***

Trois colles aqueuses biosourcées de trois familles différentes ont été sélectionnées pour cette étude :

- une colle protéique : la colle d'os,
- une colle polysaccharidique : la colle d'amidon de blé,
- et l'acide citrique.

Ces trois colles ont déjà fait l'objet d'études pour la fabrication de panneaux (El-Wakil et al. 2007, Konnerth et al. 2009, Kadja et al. 2011, Tondi et al. 2012, Umemura et al. 2012a-b, Nenonene et al. 2014). La colle d'os en perle a été fournie par Ipharos (France) et la colle d'amidon de blé en poudre par Stoul (France). L'acide citrique est préparé sur place à partir d'acide citrique en poudre fourni par Sigma-Aldrich (France).

#### ***IV.2.2.2. Mise en œuvre du liant***

Si la dispersion du liant dans les agrofibrés est relativement simple dans le cas de l'acide citrique en solution aqueuse, elle l'est beaucoup moins dans le cas de la colle d'amidon et de la colle d'os, qui sont très visqueuses à température ambiante, et forment lors d'un mélange par malaxage des

gouttelettes sur lesquelles les agrofibrés viennent s'agglomérer, créant ainsi des agrégats hétérogènes. Et bien que leur viscosité puisse être nettement diminuée par l'augmentation de la température, le mélange avec des agrofibrés requiert un malaxeur très efficace pour assurer une bonne enduction par la colle.

Un extrudeur bi-vis BC21 (Clextral, France) (Annexe IV-V.3) a été configuré avec un profil de vis comportant deux zones de mélange à l'aide de malaxeurs bilobes montés à 90° (Figure IV-17). Les agrofibrés et la colle sont introduites en tête de fourreau, et l'eau est injectée dans le premier module. La température du fourreau est adaptée à la colle utilisée : 60°C pour la colle d'os, 70°C pour la colle d'amidon, et 40°C pour l'acide citrique. Les conditions opératoires sont rassemblées dans le Tableau IV-7.

Avec un tel profil de vis, et dans ces conditions opératoires, l'extrudeur bi-vis ne transmet que très peu d'énergie à la matière, limitant ainsi la fragmentation supplémentaire des agrofibrés lors de l'encollage.

Les agrofibrés encollés sont ensuite séchés en étuve ventilée.

#### **IV.2.2.3. Obtention du matériau par thermopressage à faible taux d'hydratation**

La présence d'eau en excès peut s'avérer un inconvénient important lors du thermopressage : le pressage des agrofibrés humides entraîne une élimination de l'eau, mais aussi de la colle solvatée, et selon les combinaisons pression/température, la vapeur d'eau générée provoque des déformations pouvant aller jusqu'à la destruction des plaques. Le taux d'hydratation des agrofibrés encollés doit donc être ajusté avant thermopressage.

10g d'agrofibres encollés ont été introduites dans un moule fermé de 5x5cm, préalablement chauffé à la température et thermopressé dans une presse hydraulique MAPA50 (Pinette Emidecau Industries, France) (Annexe IV-VI.I) selon le profil de thermopressage suivant : la montée en pression se fait à 10 bar/min jusqu'à atteindre la pression de maintien. Après 1,5 minutes, la diminution de pression se fait à 5bar/min jusqu'à 10bar, puis à 1bar/min jusqu'à l'ouverture. La plaque est ensuite démoulée à chaud, puis laissée à refroidir à température ambiante. Les plaques sont ensuite découpées en 5 éprouvettes de 1cm de largeur, puis sont stabilisées en enceinte de stockage à 25°C et à 60% d'humidité relative durant 1 mois.

#### **IV.2.2.4. Caractérisation du matériau**

La densité et les caractéristiques de résistance en flexion des éprouvettes d'agromatériaux thermopressés sont rassemblées dans les Tableaux IV-8 à IV-10.

##### **IV.1.1.1.3. Agrofibrés encollés à l'amidon**

Le thermopressage des agrofibrés encollés à la colle d'amidon s'est avéré difficile. A faible taux d'hydratation (8% d'eau), et malgré un taux de colle relativement élevé (33%), les matériaux thermopressés à 80°C ne présentent aucune cohésion entre les agrofibrés. Ce résultat peut être imputé au fait que malgré le passage dans l'extrudeur, en configuration malaxeur et en présence d'agrofibres, l'amidon n'est pas suffisamment thermoplastifié, même s'il est gélatinisé. La thermoplastification de l'amidon en extrudeur bi-vis requiert des températures et surtout des taux de cisaillement plus élevés (Peyrat 2000, Rigal et al. 2001). Le thermopressage à plus forte température pourrait permettre d'améliorer la cohésion des agrofibrés, mais risque de dégrader l'amidon s'il n'est pas suffisamment plastifié par l'eau. La réhydratation des agrofibrés encollés par ajout d'eau avant thermopressage (27 et 39% d'eau dans les agrofibrés encollés) permet néanmoins de mobiliser la colle d'amidon, conduisant à un matériau faiblement densifié (0,53 à 0,68g/cm<sup>3</sup>) à 80°C et pour une pression exercée de 67kg/cm<sup>2</sup>. Mais la résistance mécanique en flexion est faible, un peu plus élevée que celle obtenue par assemblage à la colle de caséines, mais nettement inférieure à celle des thermopressés par auto-liaison (§ III.3.1.4, Tableau III-27). L'augmentation de la température de thermopressage devrait alors permettre d'améliorer la résistance des matériaux encollés à la colle d'amidon, mais elle se heurte à la gestion de la pression de vapeur d'eau lors du thermopressage en moule fermé, et de l'expansion de l'amidon à la détente.



Type matière première	Type colle	Vitesse de vis <i>tpm</i>	Débit agrofibres entrantes <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche <i>%</i>	Débit d'eau entrant <i>kg/h</i>	Débit de colle entrant <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche <i>%</i>	Débit d'agrofibres encollées sortant <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche <i>%</i>	Taux de Colle/matière solide <i>% de matière sèche</i>	Taux d'agrofibres <i>% de matière sèche</i>	Ratio L/S	Ratio eau/colle	Ratio eau/ agrofibres
FMC1	Foin broyé	250	0,62	88%	0,96	0,25	87%	1,6	49%	32	68	1,1	3,3	1,6
FMC2	6mm	300				0,25	99%	1,48	49%	34	66	1,0	3,1	1,6
D14C1	Extrudat D14	250	0,73	90%	1,43	0,25	87%	2,36	43%	25	75	1,5	5,8	1,9
D14C2		300				0,27	99%	2,08	39%	33	67	1,6	4,7	2,3
D14C3		250				0,43	30%	2,25	47%	33	67	1,1	3,3	1,7
D15C1	Extrudat D15	250	0,94	94%	1,43	0,25	87%	2,3	44%	24	76	1,3	5,2	1,6
D15C2		300				0,27	99%	2,21	45%	27	73	1,2	4,5	1,6
D15C3		250				0,43	30%	1,98	54%	25	75	0,8	3,3	1,1

Tableau IV-7 : Conditions opératoires des essais d'encollage en extrudeur bi-vis BC21 du Foin des Marais broyé ou défibré thermomécaniquement

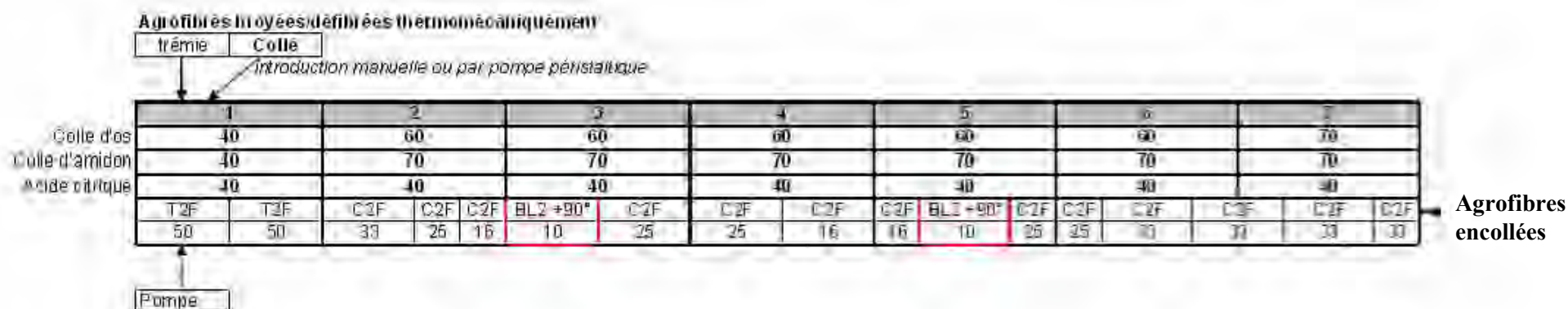


Figure IV-17 : Configuration et profil de vis de l'extrudeur BC21 mis en œuvre pour l'encollage des agrofibres de Foin des Marais

Matière première	Taux de colle % matière sèche	Masse initiale		Conditions opératoires		Réponses mécaniques			
		Agrofibres	eau	Taux d'humidité %	Température °c	Pression kg/cm <sup>2</sup>	Densité g/cm <sup>3</sup>	Module d'élasticité Mpa	Contrainte maximale en rupture Mpa
D14C2	33	10		8,2	80	67			
		10		8,2	80	133			
		10	10	38,8	80	67	0,53 ± 0,03	38 ± 27	0,9 ± 0,6
		10	5	26,6	80	67	0,68 ± 0,05	103 ± 23	2,5 ± 0,8

Tableau IV-8 : Conditions opératoires de thermopressage de plaques d'agrofibres de Foin des Marais D14 encollées à la colle d'amidon en extrudeur bi-vis BC21

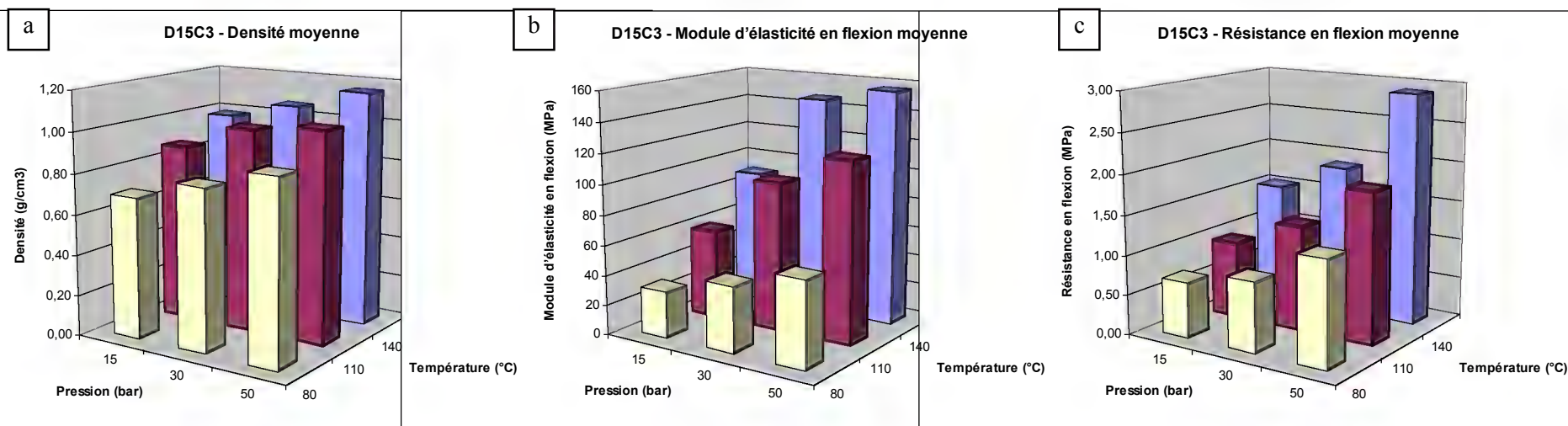


Figure IV-18 : Caractéristiques mécaniques des plaques thermopressées d'agrofibres de Foin des Marais D15 fonctionnalisées avec de l'acide citrique en fonction des conditions opératoires

a – Densité apparente ; b – Module d'élasticité; c – Contrainte maximale à la rupture

	Taux de matière sèche %	Masse initiale g	Température °c	Pression kg/cm <sup>2</sup>	Densité g/cm <sup>3</sup>	Module d'élasticité Mpa	Contrainte maximale en rupture Mpa
<b>D14C3</b>	90%	10	140	100	0,87 ± 0,03	7 ± 2	0,2 ± 0,1
			140	200	1,18 ± 0,04	76 ± 11	1,2 ± 0,2
			140	333	1,22 ± 0,02	103 ± 10	1,6 ± 0,1
			110	100	0,86 ± 0,02	24 ± 6	0,5 ± 0,1
			110	200	0,91 ± 0,01	25 ± 6	0,5 ± 0,0
			110	333	0,99 ± 0,02	54 ± 12	0,9 ± 0,1
			80	100	0,68 ± 0,04	10 ± 1	0,2 ± 0,0
			80	200	0,73 ± 0,04	10 ± 2	0,3 ± 0,1
			80	333	0,87 ± 0,03	33 ± 4	0,7 ± 0,0
<b>D15C3</b>	89%	10	140	100	0,98 ± 0,02	90 ± 5	1,5 ± 0,2
			140	200	1,06 ± 0,04	147 ± 21	1,9 ± 0,2
			140	333	1,16 ± 0,02	156 ± 11	2,9 ± 0,4
			110	100	0,88 ± 0,03	60 ± 2	1,0 ± 0,1
			110	200	1,00 ± 0,03	99 ± 1	1,3 ± 0,1
			110	333	1,04 ± 0,03	120 ± 20	1,9 ± 0,6
			80	100	0,69 ± 0,05	31 ± 10	0,7 ± 0,2
			80	200	0,79 ± 0,06	44 ± 14	0,9 ± 0,2
			80	333	0,89 ± 0,04	57 ± 19	1,3 ± 0,3

Tableau IV-9 : Conditions opératoires de thermopressage de plaques d'agrofibrés de Foin des Marais traitées avec l'acide citrique en extrudeur bi-vis BC21

	Conditions de séchage	Taux de colle % de masse sèche	Température °c	Pression Kg/cm <sup>3</sup>	Taux d'humidité	Densité g/cm <sup>3</sup>	Module d'élasticité Mpa	Contrainte maximale en rupture Mpa
<b>D14C1</b>	80°C, 12h	25	140	100	2,2	0,66 ± 0,04	14 ± 5	0,4 ± 0,1
			140	200	2,2	1,02 ± 0,07	340 ± 51	6,1 ± 1,3
			140	333	2,2	1,03 ± 0,06	265 ± 61	4,3 ± 0,4
	60°C, 24h		140	100	8,3	0,83 ± 0,03	126 ± 4	2,7 ± 0,4
			140	200	8,3	1,15 ± 0,03	904 ± 214	9,5 ± 0,4
			140	333	8,3	1,20 ± 0,07	1061 ± 112	15,2 ± 0,8
	40°C, 7j		140	100	11,6	1,19 ± 0,05	1506 ± 43	22,6 ± 2,0
			140	200	11,6	0,95* ± 0,14	637* ± 340	11,8* ± 4,3
			140	333	11,6	1,04* ± 0,17	422* ± 111	12,0* ± 0,3
<b>FMC1</b>	60°C, 24h	32	140	100	7,1	0,83 ± 0,18	247 ± 142	6,7 ± 2,8
			140	200	7,1	1,03 ± 0,13	956 ± 273	16,0 ± 2,4
			140	333	7,1	1,13 ± 0,14	1441 ± 422	21,9 ± 6,7
<b>D15C1</b>	60°C, 24h	24	140	100	8,0	1,09 ± 0,08	821 ± 268	12,9 ± 4,7
			140	200	8,0	1,31 ± 0,23	1544 ± 167	20,6 ± 3,3
			140	333	8,0	1,24 ± 0,06	1687 ± 222	24,2 ± 4,9

\*Délamination partielle

Tableau IV-10 : Conditions opératoires de thermopressage de plaques d'agrofibrés de Foin des Marais encollées à la colle d'os en extrudeur bi-vis BC21

Il apparaît que la colle d'amidon mise en œuvre pour ces essais n'est pas adaptée à l'obtention de matériaux thermopressés denses et résistants, mais s'apparente plutôt à une colle d'assemblage, comparable à la colle de caséines, permettant l'obtention d'agromatériaux peu denses, mais peu résistants.

#### **IV.1.1.1.4. Agrofibrés encollés à l'acide citrique**

Les plaques thermopressées obtenues à partir des agrofibrés traités à l'acide citrique à faible humidité (89-90%) sont remarquablement homogènes comme le montre la faible dispersion des résultats de module d'élasticité et de contrainte à rupture. Mais malgré l'effet favorable d'une augmentation de la température ou de la pression de thermopressage (Figure IV-18), la densification des matériaux, qui peut atteindre des densités supérieures à  $1,2\text{g/cm}^3$ , ne se traduit pas par des valeurs très élevées de la contrainte à rupture ( $2,9\pm 0,9\text{MPa}$  au maximum), ni de module d'élasticité ( $156\pm 11\text{MPa}$ ). Ces valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues par thermopressage des agrofibrés en l'absence de liant, et résultant du phénomène d'autoliason des agrofibrés dans des conditions voisines de température et pression (Tableau III-8 et Tableau III-27).

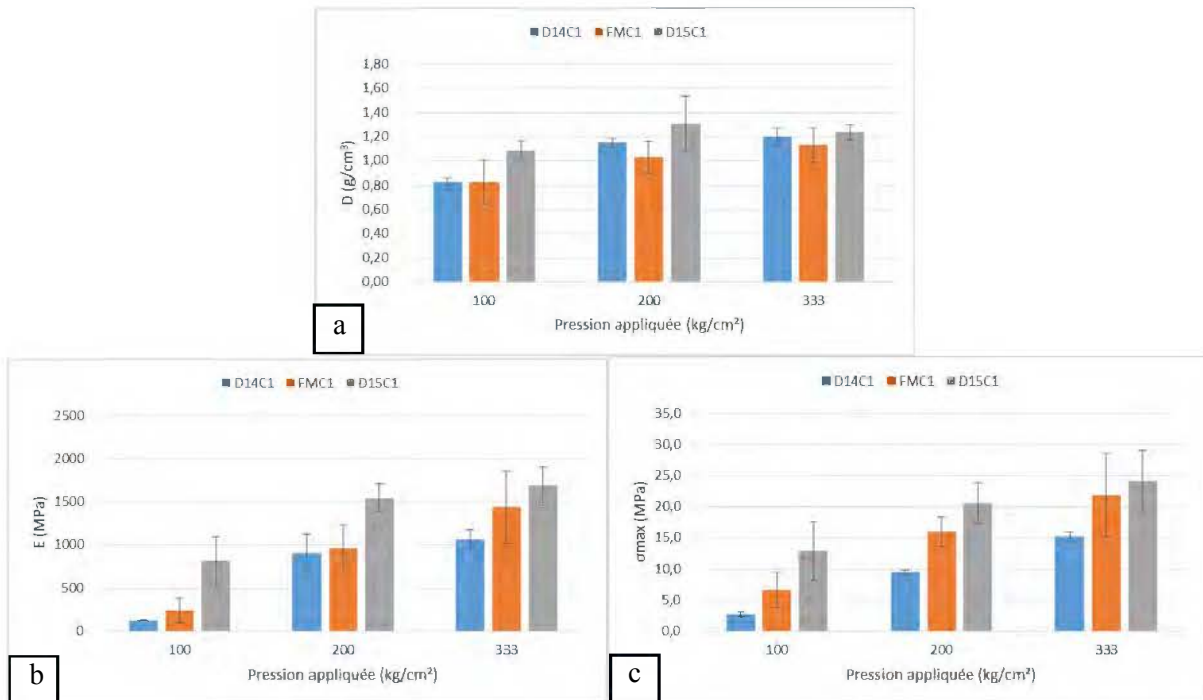
L'acide citrique, acide organique tricarboxylique, est un réactif qui a été utilisé par certains auteurs pour une amélioration de la plastification de polysaccharides comme l'amidon (Wang et al. 2007, Shi et al. 2008, Wang et al. 2009) ou de comptabilisation de mélange, en particulier des agrofibrés (Umemura et al 2012a-b). Ainsi, l'acide citrique pourrait former, sous certaines conditions (milieu anhydre, catalyse et température élevée), des liaisons ester avec des groupements hydroxyles présents dans les agrofibrés (cellulose, hémicelluloses,...). Mais, malgré la forte proportion d'acide citrique (25 à 33%), le faible taux d'hydratation du mélange ( $\leq 10\%$  d'eau) et la température élevée du thermopressage ( $140^\circ\text{C}$ ), aucun effet d'amélioration des propriétés mécaniques par réticulation des agrofibrés n'est observable. Au-delà du fait que les conditions de l'estérification de la cellulose ou des hémicelluloses par l'acide citrique ne seraient pas réunies, deux hypothèses permettraient d'interpréter ce résultat : d'une part la présence, en proportion élevée dans le Foin des Marais (26% de la matière sèche) de composés hydrosolubles susceptibles d'interagir avec l'acide citrique ; et d'autre part, le caractère acide de l'acide citrique pourrait aussi favoriser l'hydrolyse partielle des polysaccharides de structure, contribuant à un affaiblissement de leur rigidité. Ceci pourrait expliquer la plastification de l'assemblage fibreux réalisé, manifestée par la déformation très importante des plaques thermopressées avant rupture. L'acide citrique n'est donc pas une colle adaptée pour l'obtention de matériaux thermopressés rigides et résistants, mais son effet plastifiant pourrait être exploité pour améliorer l'élasticité des panneaux, s'il n'interagit pas avec le liant.

#### **IV.1.1.1.5. Agrofibrés encollés à la colle d'os**

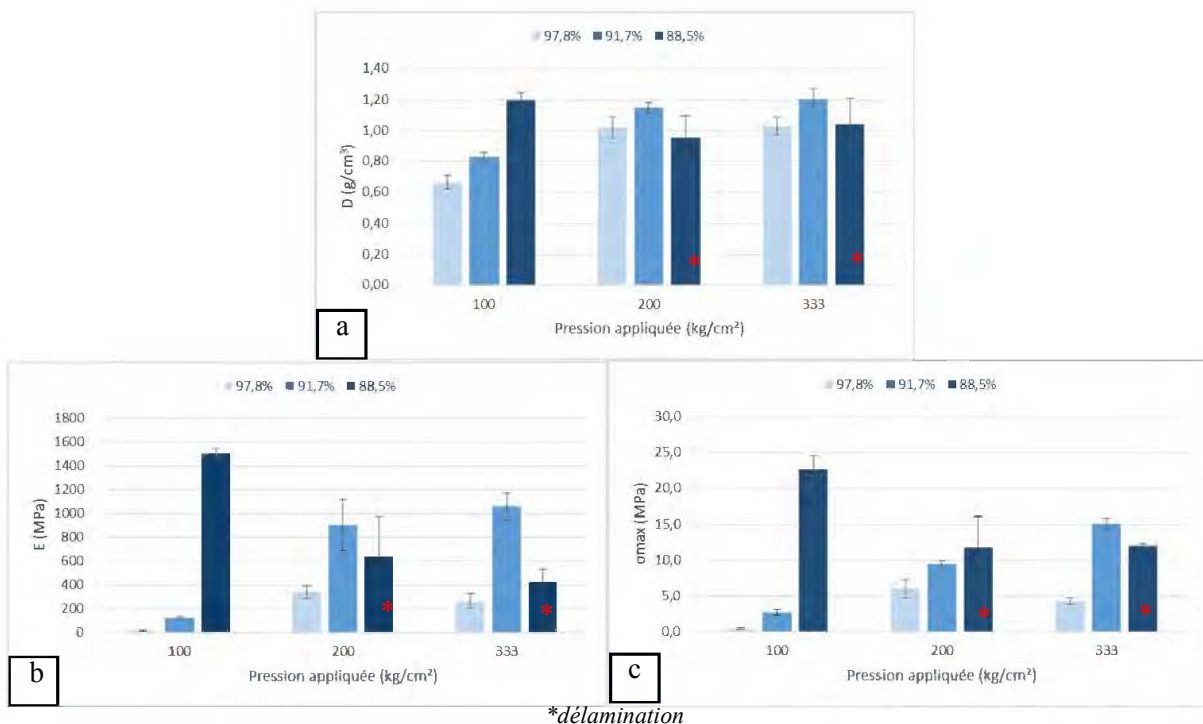
Le thermopressage à  $140^\circ\text{C}$  des agrofibrés de Foin des Marais encollés à la colle d'os permet d'obtenir des panneaux de densité élevée, jusqu'à  $1,3\text{g/cm}^3$ , dont la résistance à la rupture et le module d'élasticité en flexion tendent à augmenter avec l'élévation de la pression exercée (Figure IV-19). Toutefois, cette résistance est aussi très sensible à l'humidité des agrofibrés encollés (Figure IV-20). A très faible taux d'hydratation des agrofibrés (2,2%), la colle d'os ne semble pas être correctement mobilisée lors du thermopressage, et même à pressions élevées, les résistances mécaniques sont limitées. L'augmentation du taux d'humidité permet une meilleure mobilisation de la colle à  $140^\circ\text{C}$ , mais se heurte au contrôle de la pression de vapeur d'eau générée : à 11,6% d'humidité et pour une pression de thermopressage de  $100\text{kg/cm}^2$ , la colle joue pleinement son rôle de renfort de la structure fibreuse, avec une contrainte maximale de  $22,6\text{MPa}$  et un module de  $1500\text{MPa}$  ; mais cette résistance mécanique élevée est compromise à plus forte pression à cause d'une délamination du matériau à la détente. Un taux d'hydratation plus faible, voisin de 8%, permet de contrôler ce phénomène et d'atteindre pour toutes les agrofibrés issues du broyage ou de l'extrusion, des valeurs croissantes de contrainte à la rupture et de module d'élasticité, nettement supérieure à celles obtenues par auto-liaison sans ajout de colle (Tableau III-8 et Tableau III-27), avec l'élévation de pression du thermopressage, et donc de la densification.



La colle d'os est donc un excellent candidat pour la production de panneaux d'agrofibrés de moyenne à haute-densité, mais dont la mise en œuvre doit être optimisée en fonction des caractéristiques de son comportement à l'eau et à la chaleur.



**Figure IV-19 : Comportements mécaniques de plaques d'agrofibrés de broyat de Foin des Marais et d'extrudats D14 et D15 enduites à la colle d'os et thermopressées à 140°C en fonction de la pression appliquée**  
a – Densité apparente ; b – Module d'élasticité; c – Contrainte maximale à la rupture



**Figure IV-20 : Comportements mécaniques de plaques d'agrofibrés encollées D14C1 thermopressées à 140°C à différents taux d'humidité en fonction de la pression appliquée**  
a – Densité apparente ; b – Module d'élasticité; c – Contrainte maximale à la rupture

### IV.2.3. La colle d'os, une colle naturelle forte thermo-mobilisable

La colle d'os fait partie d'une grande famille de colles d'origine animale : les colles à bases collagéniques. Elles proviennent d'un traitement acide ou alcalin d'organes à forte teneur en collagène, comme les peaux, des ligaments et tendons, les vessies ou les os. Les extraits visqueux et collant issus de l'hydrolyse partielle du collagène obtenus sont appelés des gélatines (Hull et Bangert 1952, Holmgren et al. 1998).

L'usage des gélatines comme colle forte remonte à la haute Antiquité chinoise et égyptienne. Encore très utilisées durant la première moitié de 20<sup>ème</sup> siècle (Hull et Bangert 1952), les deux guerres mondiales et l'arrivée de colles synthétiques bon marché ont entraîné une diminution de l'usage des colles animales, raréfiées sur le marché, au point d'atteindre des prix prohibitifs durant la dernière guerre mondiale. Aujourd'hui, elles servent essentiellement aux travaux de restauration (taxidermie, ébénisterie,...) et ne sont plus que rarement utilisées en tant que colle industrielle, même si leur caractère biosourcé leur vaut un regain d'intérêt (Konnerth et al. 2009, Kadja et al. 2011, Nenonene et al. 2014).

La gélatine en solution possède la propriété de former un gel rigide en refroidissant. Ce gel peut retourner à son état liquide visqueux par simple chauffage. Mise en solution aqueuse à chaud (entre 30 et 60°C en fonction de l'origine de la gélatine), la triple hélice protéique qui compose le collagène est déstructurée en brins unitaires (Haug et al. 2004, Keenan 1994, Pearson 2003). Les brins unitaires se réarrangent lors du refroidissement en un nouveau réseau continu tridimensionnel lié par des interactions hydrogènes entre les brins. C'est la quantité de ces liaisons qui détermine la résistance mécanique de la matrice nouvellement formée, ainsi que le degré de dénaturation des protéines lors de l'extraction de la gélatine, et la vitesse de refroidissement, qui détermine la qualité du réarrangement des brins entre eux (Horman et Schlebuschm 1971, Kozlov et Burdygina 1983)

La force du gel peut être diminuée par l'élévation de la température et la diminution de la concentration de la gélatine dans l'eau.

Deux colles d'os ont été utilisées pour ces travaux : la première est fournie par la société Ipharos (France) et la seconde par la société Briançon (France). Les deux colles, de composition très proches, sont essentiellement protéiques et comportent une faible teneur en matières minérales (Tableau IV-11). Dans leur état de stockage sous forme de perles, elles contiennent 13% d'eau.

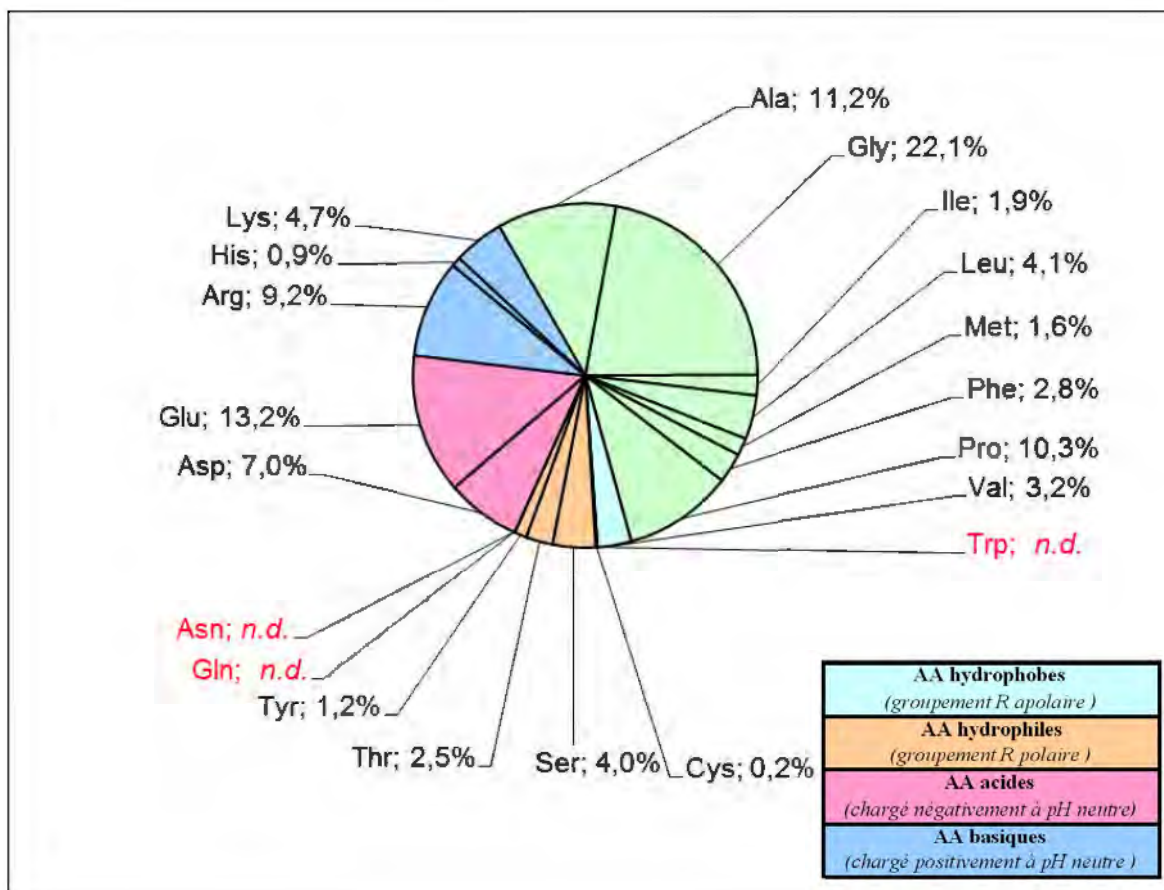
	Taux de Matière minérale		Taux d'azote organique (méthode de Kjeldahl)		Taux de protéines*	
<b>Colle d'os (IPHAROS)</b>	2,8%	± 0,1%	17,3%	± 0,5%	96,0%	± 2,7%
<b>Colle d'os (BRIANCON)</b>	2,6%	± 0,1%	16,8%	± 0,4%	93,1%	± 2,2%

\*Coefficient de conversion protéique : 5.55 (Dumas et al. 2007)

*Exprimée en pourcentage de matière sèche*

**Tableau IV-11 : Analyse de la composition chimique des colles d'os utilisées**

L'analyse des acides aminés (Annexe IV-III.8), en accord avec les données de la littérature, montre que les protéines qui composent la colle sont partiellement hydrophobes (57.2% des acides aminés qui les composent comportent un groupement apolaire) (Figure IV-17). Néanmoins, la colle d'os reste très affine de l'eau (Figure IV-18), avec 35% d'eau adsorbée à l'équilibre à 25°C avec une atmosphère à 90% d'humidité.



Exprimé en pourcentage de la matière azotée totale

Figure IV-21 : Profil partiel d'acides aminés de la colle d'os Briançon

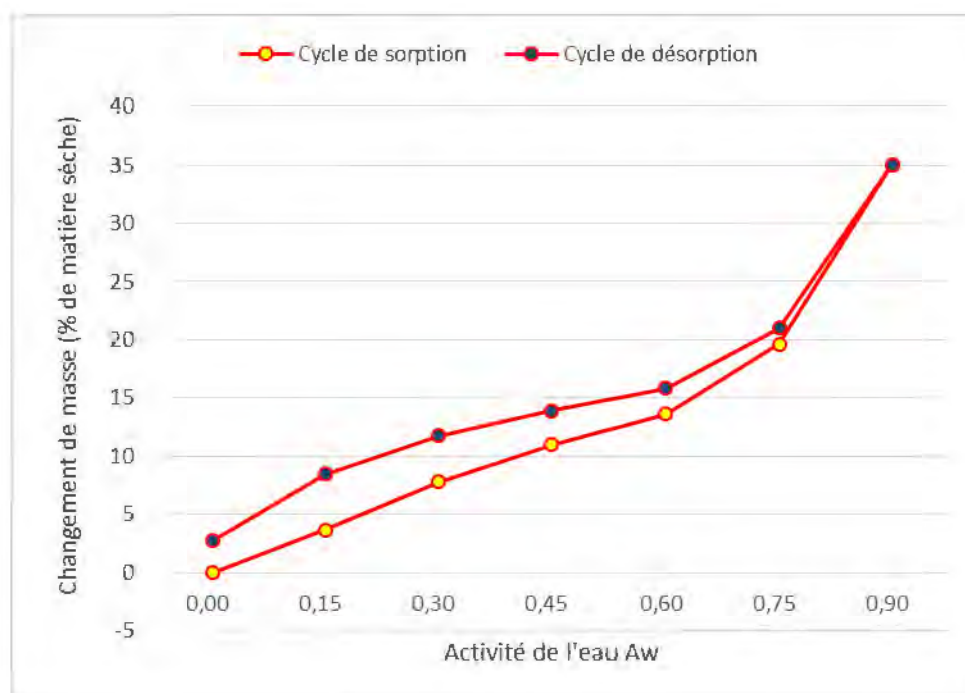
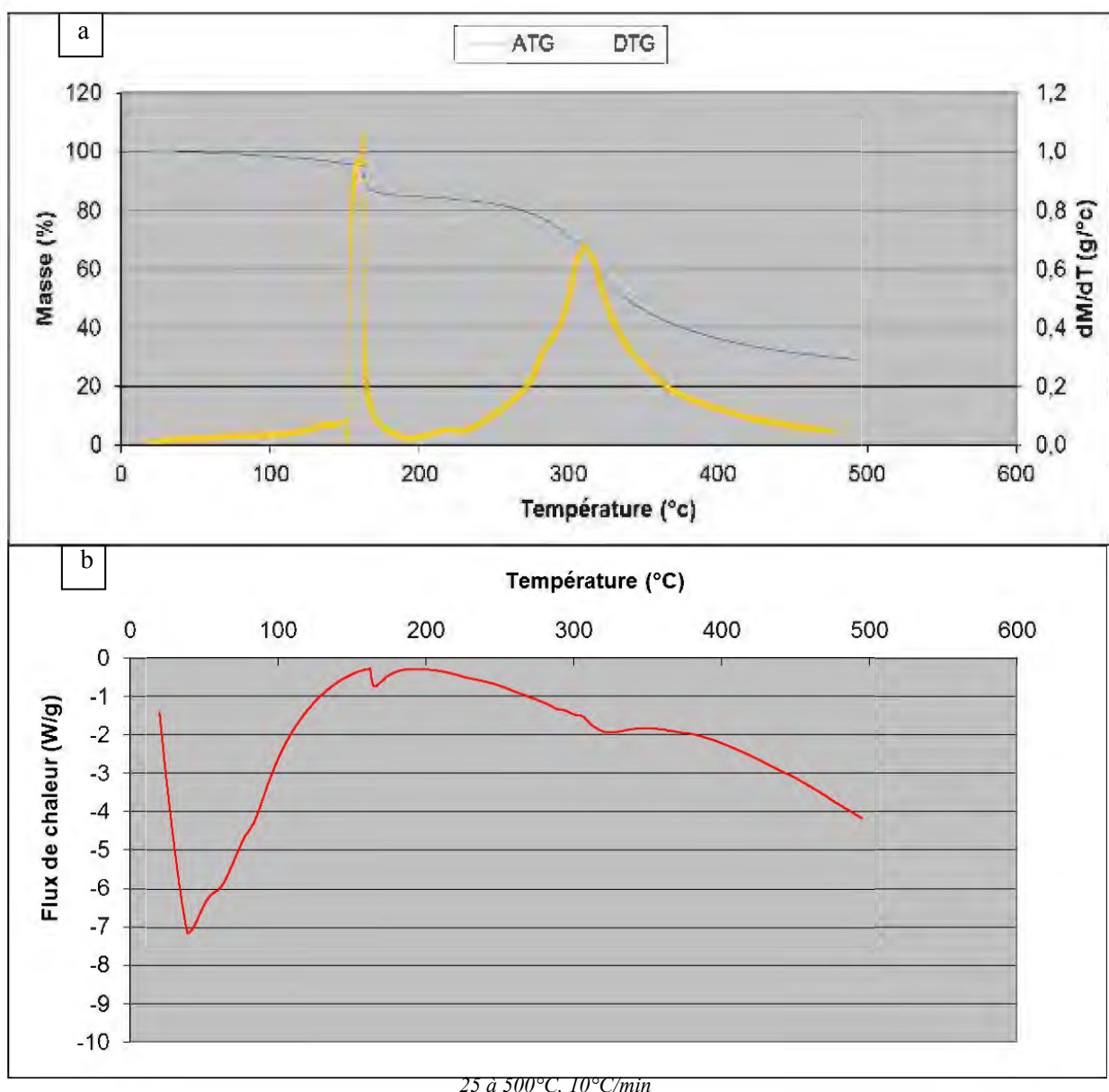
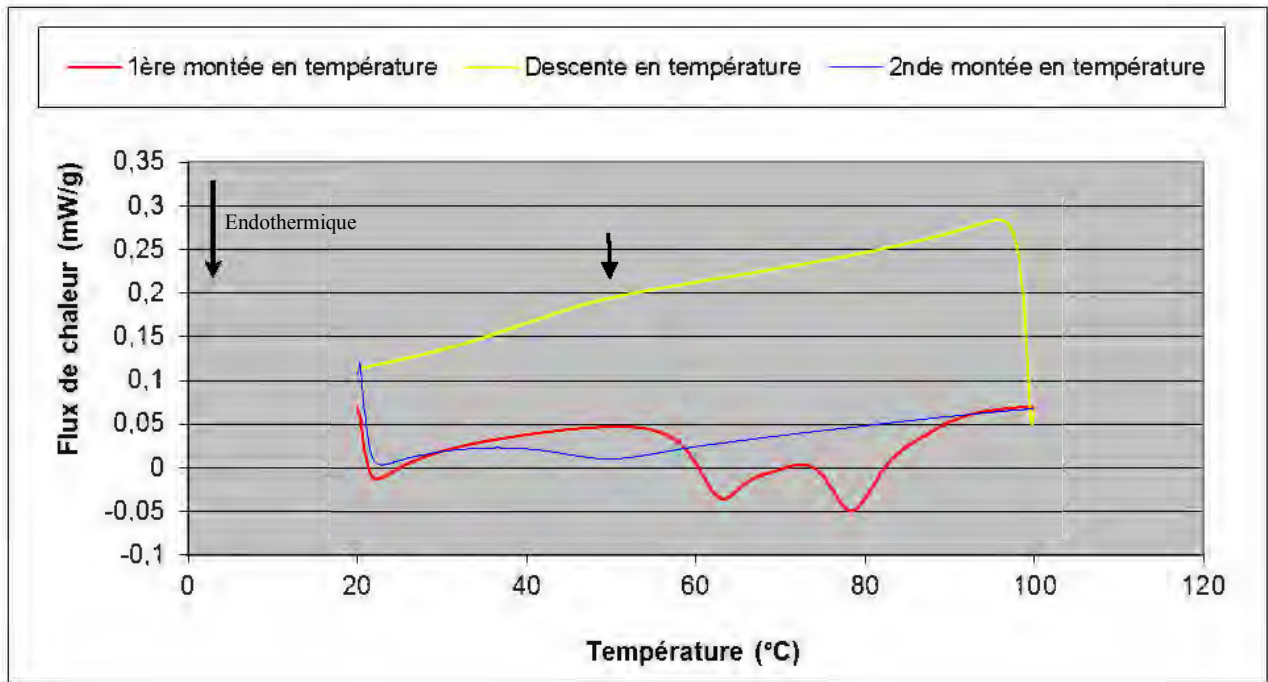


Figure IV-22 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau de la colle d'os

Les thermogrammes sous gaz neutre (Annexe IV-IV.2) révèlent que la colle, à humidité naturelle, est relativement stable jusqu'à 250 °C (Figure IV-23a). Toutefois, un petit événement endothermique apparaît vers 150°C pour une colle hydratée à 13%. Cet événement est couplé à une légère perte de masse (de l'ordre de 5%) (Figure IV-23a-b). Il est probable que cet événement corresponde à un phénomène de réticulation des chaînes protéiques entre elles. L'analyse plus fine du comportement thermique entre 20 et 100°C révèle la présence de deux pics endothermiques à 65°C et 80°C, pouvant correspondre à la perte de la structure tridimensionnelle des protéines (Figure IV-24). Après refroidissement, une transition vitreuse semble apparaître aux alentours de 40°C, correspondant probablement à la reformation du réseau tridimensionnel des brins de collagène dénaturés, mais de façon moins organisée que la structure initiale, car lors de la seconde montée en température, un seul pic endothermique apparaît autour de 50°C. Toutefois, cela indique que l'on peut à nouveau faire « fondre » la colle. Remarquons que la localisation des pics entre 20 et 100°C est grandement fonction du taux d'humidité de la gélatine (Figure IV-25).

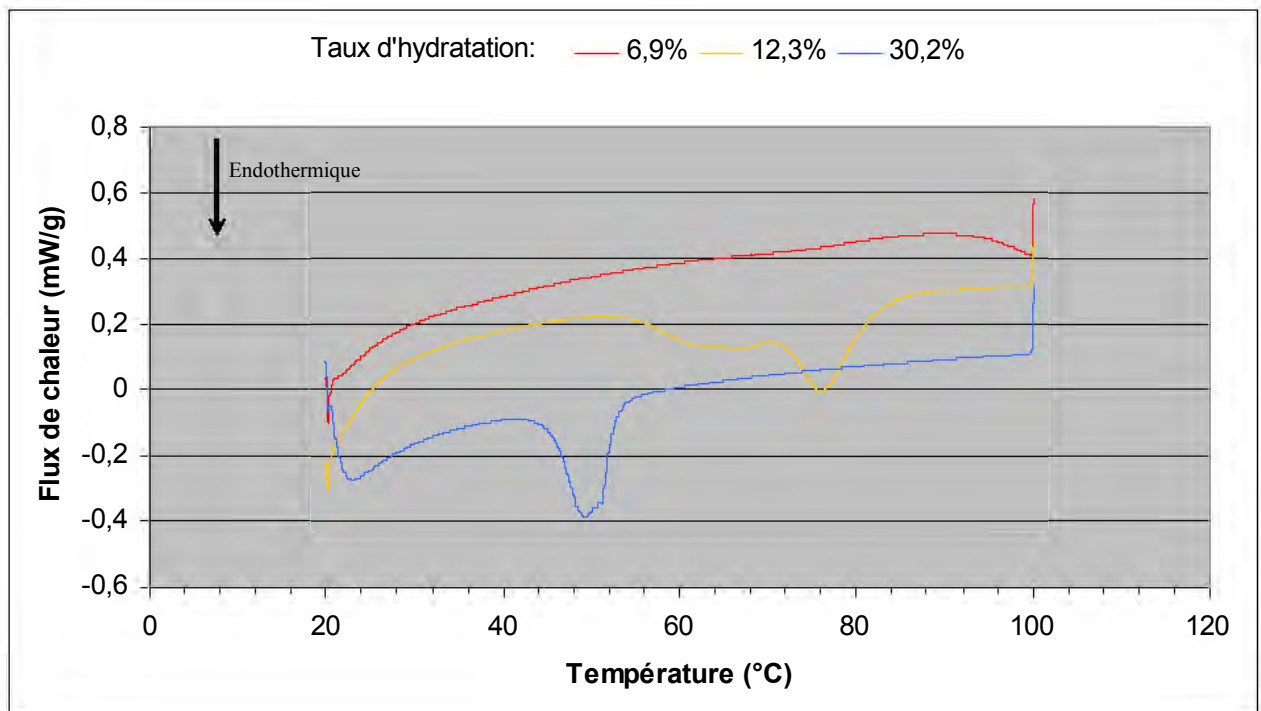


**Figure IV-23 : Analyse thermique de la colle d'os**  
a – Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (DTG)  
b – Analyse enthalpique différentielle par balayage



20 à 100°C, 5°C/min

Figure IV-24 : Analyse enthalpique différentielle par balayage de la colle d'os



20 à 100°C, 5°C/min

Figure IV-25 : Analyse enthalpique différentielle par balayage de la colle d'os à différents taux d'hydratation

L'analyse mécanique dynamique (Annexe IV-IV.4) permettant de déterminer les propriétés viscoélastiques, et plus particulièrement la rigidité et l'élasticité des polymères lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique, a été menée sur la colle d'os broyée mais non assemblée (Figure IV-21).

Le module de perte et le facteur de perte déterminés sur la colle d'os à humidité de stockage confirment bien qu'un ramollissement de la gélatine s'effectue avec son réchauffement ; et qu'aux



alentours de 80°C, une modification du comportement viscoélastique apparait. Toutefois, le facteur de perte conserve des valeurs relativement faibles, indiquant une modification du comportement des constituants polymériques de la colle, mais sans modification majeure du comportement à l'échelle macroscopique du matériau.

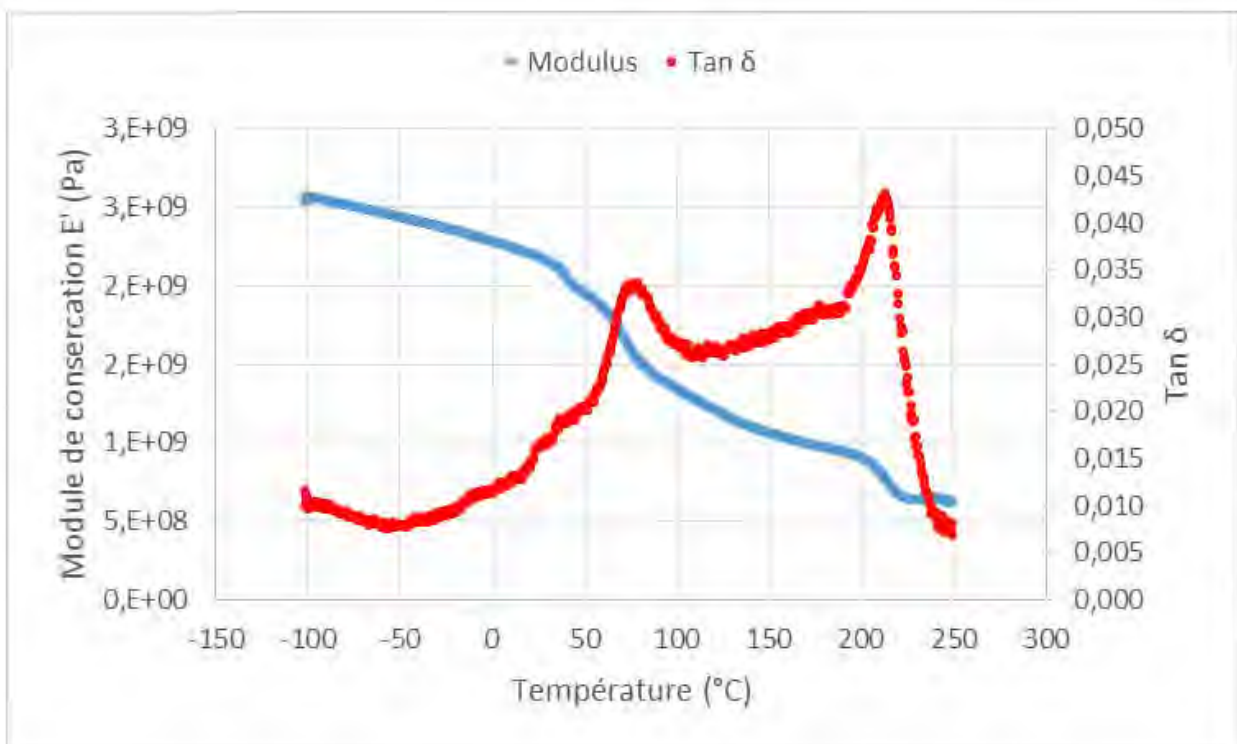


Figure IV-26 : Analyse mécanique dynamique de la colle d'os

Le second pic du facteur de perte correspond vraisemblablement au phénomène endothermique observé lors des analyses thermiques. Etant donnée la forte chute du facteur après ce pic, l'hypothèse d'une réticulation des protéines semble d'autant plus probable, la formation de liaisons chimiques fortes entre les brins protéiques entraînant de ce fait une rigidification la matrice.

Toutefois, il n'y a pas de fusion directement observable de la colle. Les perles de colle, même chauffées jusqu'à 180°C, ne fondent pas (Tableau IV-12). Par contre à partir de 100°C, lorsque l'on applique une contrainte (compression dans un moule par exemple), les perles de colle s'étalent et forment une matrice homogène. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la contrainte minimale à appliquer pour que la « fusion » de la perle de colle s'opère. La matrice formée par les perles « fondues » n'est pas totalement homogène, mais elle le devient lorsque les perles sont broyées plus finement. Enfin, une contrainte à chaud sous pression entraîne une expansion de la matrice lors du relâchement des contraintes. Par ailleurs, la déshydratation totale de la colle se traduit par une perte totale de sa capacité à former une matrice continue.

Taux d'humidité %	Température °C	Pression kg/cm <sup>2</sup>	Durée de thermopressage min	Observations
13	100	-	-	Pas de fonte
13	100	7	30	Début de cohésion mais pas de fonte totale des perles de colle
13	100	7	60	Début de cohésion mais pas de fonte totale des perles de colle (mais un peu plus que celle de 30s)
13	100	7	90	Début de cohésion mais pas de fonte totale des perles de colle (mais un peu plus que celle de 60s)
13	100	33	30	Plaque cohérente mais il y a toujours présence d'empreintes de perles, bulles piégées dans la matrice
13	100	33	60	Plaque cohérente mais non homogène (présence de perles encore nettement visibles), bulles piégées dans la matrice
13	100	67	30	Idem précédent
13	100	133	30	Idem précédent
13	120	-	-	pas de fonte
13	120	7	30	Plaque à peu près homogène (toujours présence de quelques empreintes de granulés), bulles piégées comportement rhéologique plastique (extrusion par les interstices du moule)
13	120	33	30	Idem précédent
13	120	67	30	Idem précédent
13	140	-	-	pas de fonte
13	140	7	30	cohésion et fonte homogène mais expansion
13	160	-	-	pas de fonte
13	180	-	-	pas de fonte
0	100	20	30	pas de cohésion
0	120	20	30	pas de cohésion
0	140	20	30	pas de cohésion
0	160	20	30	pas de cohésion
0	180	20	30	pas de cohésion
0	200	20	30	pas de cohésion mais modification de l'aspect des perles (début de dégradation de la colle?)
0	220	20	30	Cohésion mais expansion violente

*Moule 5x5cm, 10g de colle d'os en perle, montée et descente en pression: 10 bar/s*

**Tableau IV-12 : Comportement de perles de colle d'os soumises à la température et à la pression dans un moule fermé**

En conclusion, la colle d'os peut donc être assimilée à une colle thermoplastique thermofusible, dont la température d'écoulement sous contrainte varie en fonction de son taux d'humidité. La colle se rigidifiera de plusieurs manières:

- par diminution de la température, entraînant un réassemblage des brins protéiques en un réseau tridimensionnel,
- par élimination de l'eau, qui agit comme plastifiant et permet une certaine mobilité des polymères protéiques entre eux,
- par réticulation des chaînes protéiques entre elles.

Les deux premières possibilités permettent la formation d'une matrice réversible, tandis que la troisième engendre l'établissement de liaisons irréversibles entre les polymères.

#### **IV.2.4. Etude des conditions d'obtention de panneaux de fibres hautes-densités à partir des agrofibrilles liées à la colle d'os**

Bien que toutes les agrofibrilles obtenues par les différents défibrages de biomasses herbacées étudiées conduisent par thermopressage à des plaques denses et rigides (§III.1.7, III.2.4.3, III.3.1.4 et III.3.2.3), les agrofibrilles courtes et fines issues du défibrage thermomécanique en extrudeur bi-vis présentent une distribution granulométrique et une répartition de facteur de forme resserrées, a priori propice à l'homogénéité de l'enduction par la colle d'os. Par ailleurs, cette dernière peut avantageusement être réalisée en extrudeur bi-vis configuré comme un mélangeur-malaxeur. Elle pourra donc être menée directement après le défibrage thermomécanique, dans un seul extrudeur bi-vis, configuré pour réaliser cette double opération de défibrage et d'enduction par la colle, conduisant à une agrofibrille fonctionnalisée pour l'obtention de panneaux.

La matière première choisie pour la mise au point de ce nouveau procédé est le Foin des Marais broyé pour faciliter le contrôle de son introduction dans l'extrudeur bi-vis.

##### ***IV.2.4.1. Choix de la configuration et du profil de vis de l'extrudeur bi-vis pour la préparation d'agrofibres de Foin des Marais fonctionnalisées à la colle d'os***

L'extrudeur bi-vis mis en œuvre pour la production d'agrofibres fonctionnalisées à la colle d'os (Evolum HT53 Clestral (France), § III.3.1.1) est du même type que celui utilisé pour le défibrage thermomécanique des biomasses herbacées (Annexe IV-V.3). Il est configuré en deux parties (Figure IV-27) :

➤ Après introduction des broyats de Foin des Marais (grille de calibrage de 6mm ou 2mm) dans le premier module, les quatre suivants sont dédiés au défibrage thermo-mécanique. Le profil de vis installé, avec deux zones restrictives de contraintes (bilobes BL22 à 90°C et contre filet CF2C), le profil de température de consigne et le point d'injection d'eau sont les mêmes que ceux précédemment pour le défibrage (Figure III-45).

➤ Puis après introduction de la colle d'os solide au sixième module, les trois suivants sont consacrés à l'encollage des agrofibrilles, dans lesquels est installé un profil de vis adapté de celui précédemment mis en œuvre (§IV.2.2.2, Figure IV-17) avec deux séries de malaxeurs bilobes BL22 montés à 90°C espacés de 8,9mm. La température de consigne du fourreau dans la zone des malaxeurs est fixée à 60°C.

La totalité de l'eau est injectée en tête du module 3 avec un débit de 19,7kg/h et la colle d'os est introduite sous forme solide dans le module 6. La matière sèche des extrudats obtenus est déterminée en sortie de bi-vis, et leur teneur en azote organique est mesurée par la méthode d'analyse de Kjeldahl. Le Tableau IV-13 rassemble les conditions d'extrusion pour les essais réalisés.

En l'absence d'ajout de colle, l'extrudeur bi-vis fonctionne comme un défibreur thermomécanique, mais avec des énergies mécaniques spécifiques élevées (300 à 400Wh/kg), nettement supérieures à celles observées précédemment dans le cas de l'extrudeur BC45 ne comportant pas de seconde zone d'encollage et avec un profil de vis équivalent (essai D8 et D14, 220 à 260Wh/kg) (Figure III-45, Tableau III-22). Cette augmentation de l'énergie mécanique spécifique (EMS), qui dépend des conditions opératoires de taux d'hydratation et de taille des broyats introduits, est imputable aux contraintes supplémentaires imposées aux agrofibrilles dans les malaxeurs de la seconde partie du fourreau.

Par contre, l'ajout de la colle diminue nettement l'EMS (Figure IV-28) : à ratio de 20g de colle pour 100g d'agrofibres, l'EMS retrouve des valeurs équivalentes à celles observées pour le défibrage seul, voir même inférieures lorsque le taux de colle introduite double (Essai D27C1.8 : 161 Wh/kg pour un ratio colle/agrofibrilles de 42g pour 100g). Ceci est révélateur du changement de comportement de l'écoulement du mélange agrofibrilles-colle par rapport aux agrofibrilles seules dans la seconde partie du fourreau. Bien que l'eau soit injectée en tête de la première partie de défibrage, la colle, introduite sous forme solide après défibrage, passe en phase fondue dans la seconde partie du fourreau, jouant alors en quelque sorte un rôle de lubrifiant des agrofibrilles.

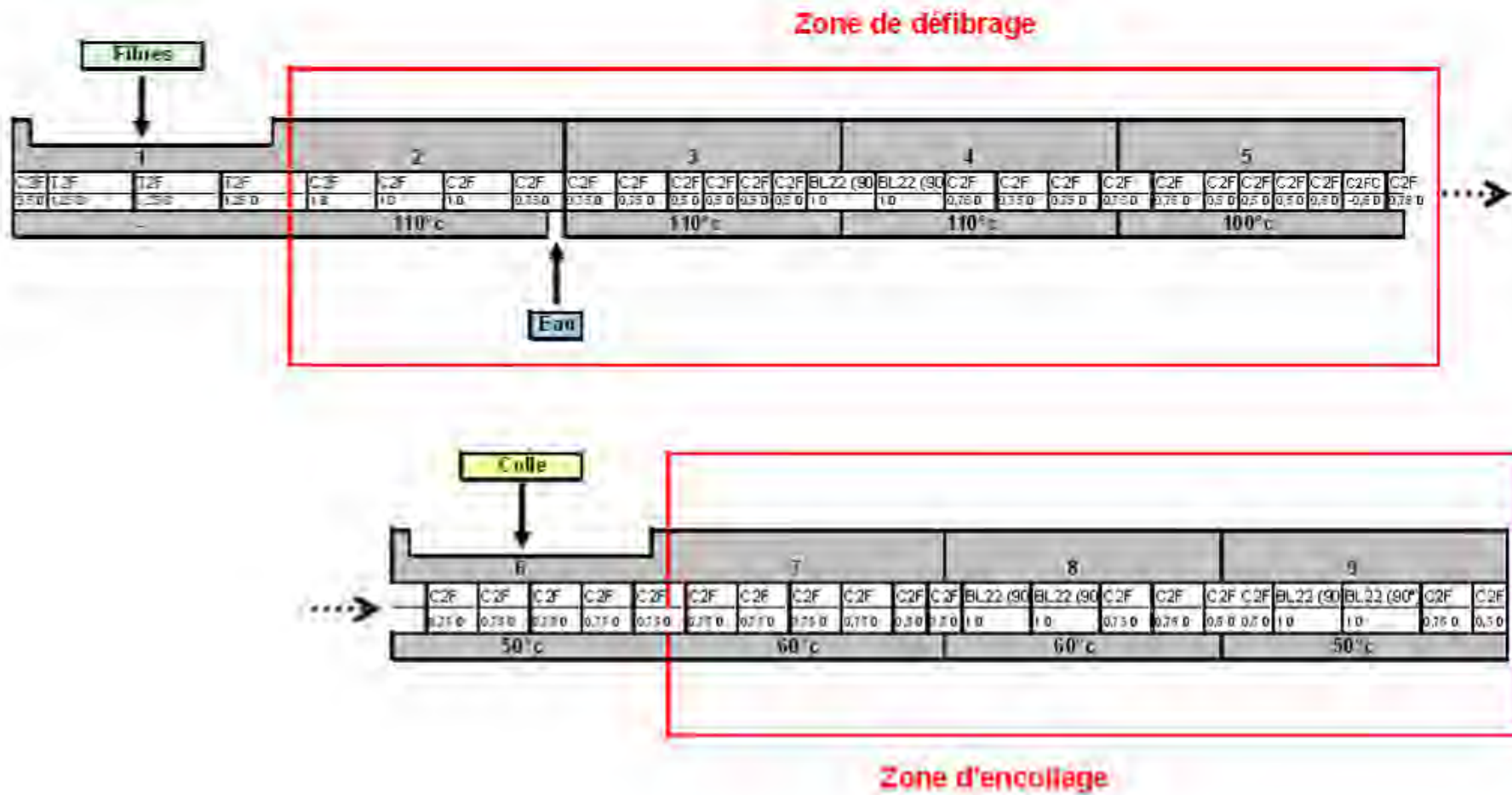


Figure IV-27 : Profil de vis utilisée pour le défilage-encollage en extrudeur bi-vis Evolum HT53 de Foin des Marais avec de la colle d'os (profil MR1)

	Débit de broyat de Foin des Marais <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche <i>%*</i>	Débit colle d'os <i>kg/h</i>	Taux d'azote organique <i>%(1)</i>	Ratio colle/agrofibrés <i>*</i>	Ratio L/S	Débit extrudant <i>kg/h</i>	Taux de matière sèche <i>%</i>	Taux d'azote organique <i>%(2)</i>	Couple <i>%max</i>	EMS <i>Wh/kg**</i>
<b>D21</b>	25,0	88,6	-	-	0	1,04	40,4	54,7	1,1	80,1	414
<b>D21C1</b>	25,0	88,6	4,3	17,3	17	0,91	46,7	54,8	3,4	57,8	268
<b>D22***</b>	21,7	89,3	-	-	0	1,16	40,2	48,2	1,1	56,4	289
<b>D22C1***</b>	21,7	89,3	4,4	17,3	20	1,00	46,4	52,2	3,7	46,2	216
<b>D25</b>	25,3	87,0	-	-	0	1,07	42,8	51,4	1,1	60,5	311
<b>D27</b>	20,5	87,0	-	-	0	1,28	36,6	48,7	1,0	59,4	304
<b>D25C1.1</b>	25,3	87,0	1,1	16,7	4	1,03	43,9	51,5	1,9	58,6	300
<b>D25C1.3</b>	25,3	87,0	2,8	16,7	11	0,98	45,5	44,9	2,7	52,1	254
<b>D27C1.5</b>	20,5	87,0	4,8	16,7	23	1,07	43,5	51,9	4,1	46,2	208
<b>D27C1.8</b>	20,5	87,0	8,7	16,7	42	0,94	48,1	52,0	5,1	44,4	161
<b>D26****</b>	22,3	87,0	-	-	0	1,19	39,8	48,9	1,1	58,0	298
<b>D26C1****</b>	22,3	87,0	4,8	16,7	21	1,01	44,4	52,2	3,9	45,6	211

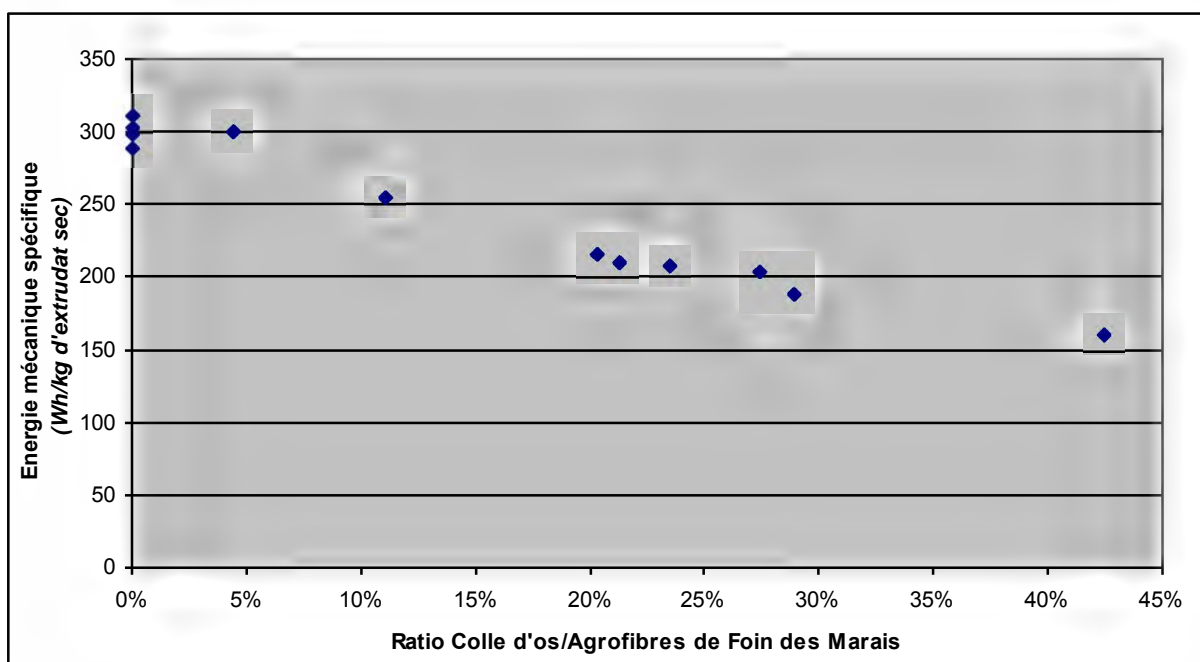
*Conditions opératoires : Vitesse de rotation des vis : 200 tpm, température de la zone d'encollage : 60°C, Débit d'eau entrant : 19,7kg/h*

*(1) colle Ipharos : 17,3% d'azote organique, colle Briançon : 16,7% d'azote organique ; (2) Déterminé par dosage de l'azote organique*

*\* gramme de colle (en matière sèche) pour 100g d'agrofibrés sèches ; \*\*EMS calculé par rapport à l'extrudat sec ; \*\*\* Broyat à l'aide d'une grille de calibration de 2mm ; \*\*\*\*Température de la zone d'encollage : 80°C*

**Tableau IV-13 : Conditions opératoires des essais de défilage/encollage de Foin des Marais en extrudeur bi-vis Evolum HT53 (profil MR1)**



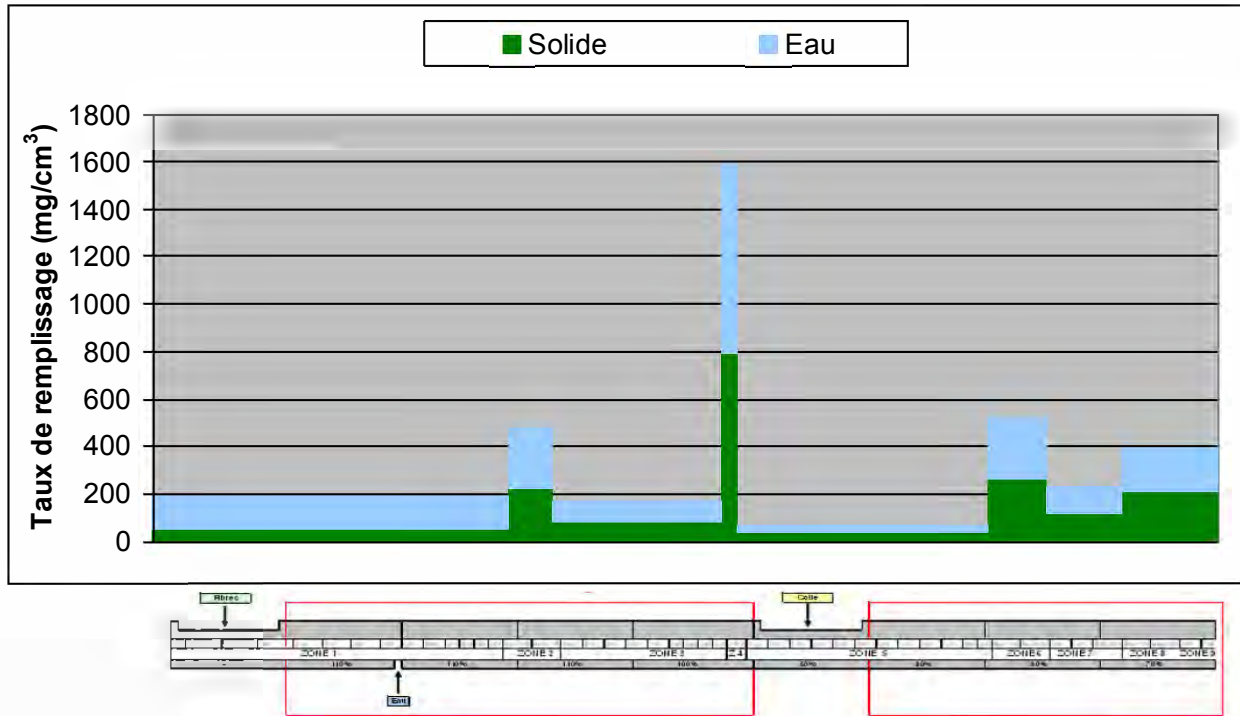


*Evolum 53, profil MR1, 200tpm*

**Figure IV-28 : Influence du taux d'incorporation de colle d'os sur l'énergie mécanique spécifique**

L'analyse du profil de remplissage du fourreau de l'extrudeur bi-vis (Figure IV-29) montre alors que, pour un coefficient de remplissage global du fourreau voisin de 0,23, 60% de la totalité de la matière est contenue dans la zone consacrée au défibrage (Tableau IV-14). L'eau y est injectée pour atteindre un rapport eau totale/matière sèche des agrofibras de 1.2, soit une teneur théorique en eau de l'agrofibre de 54,6%. Dans les contrefilets CF2C en fin du profil de vis de défibrage, où la matière est fortement comprimée (taux de remplissage de 1,58g de matière hydratée par centimètre cube de volume libre), le taux d'hydratation est proche de 50% en absence de colle. Les agrofibras et la colle introduite sont alors rapidement transportées dans les vis de convoyage à pas direct (taux de remplissage de cette zone de 0,066 g/cm<sup>3</sup>) jusqu'aux premiers malaxeurs bilobes. La matière sèche plus élevée du mélange (54,6%, soit 45,4% de taux d'hydratation) s'explique par l'introduction de la colle, à un taux de matière sèche élevé (87%), et par le passage d'une partie de l'eau en phase vapeur. Dans les malaxeurs bilobes, où le mélange colle/agrofibras s'accumule mais sans être fortement comprimé (taux de remplissage de 0,51g/cm<sup>3</sup>), le taux d'hydratation retrouve une valeur plus élevée, proche de 50%, équivalente à celle mesurée dans les contrefilets de défibrage, ce qui indique que l'eau est bien transférée vers la colle, conduisant à un mélange colle-agrofibras hydraté dans les mêmes proportions que les agrofibras seules, malgré l'apport supplémentaire de matière sèche correspondant à la colle. A l'appui de cette hypothèse, rappelons que la colle est plus affine de l'eau que les agrofibras extrudées (Figure IV-30). Les échanges d'eau se feraient des agrofibras hydratées vers la colle sèche, permettant d'atteindre un taux d'hydratation de cette dernière pour lequel elle fond à partir de 60°C (Figure IV-25). En sortie de ces malaxeurs, le mélange est transporté vers la seconde zone de malaxeurs, puis la sortie du fourreau, avec un taux d'hydratation qui se stabilise autour de 45%, correspondant à la matière sèche mesurée sur l'extrudat (52,2%). Le bilan matière établi dans cet essai fait état d'une perte en eau de 5% de l'eau totale introduite, imputable probablement aux pertes de vapeurs d'eau par dégazage en sortie des zones de contraintes, en particulier des contrefilets de défibrage et à l'introduction de la colle (module ouvert), et à la sortie du fourreau, où un faible échappement de vapeur d'eau est observable. Remarquons cependant que 48% de taux d'hydratation reste relativement proche de la valeur correspondant aux consignes d'introduction (22,3kg/h de Foin des Marais à 87,0% de matière sèche, 4,8kg/h de colle d'os à 87,0% de matière sèche, et 19,7kg/h d'eau introduits correspondraient à un taux d'hydratation du mélange de 49,7%). Par ailleurs, cet extrudat humide en sortie de fourreau présente un caractère collant marqué, qui n'a pas permis de

déterminer de façon fiable la répartition du mélange en fin du fourreau, entre la seconde zone de malaxeurs et les vis de convoyage, du fait de l'entraînement de matière par adhésion au fourreau lors de son ouverture. Mais globalement le remplissage de cette zone ( $0,4\text{g/cm}^3$ ) est proche de celui de la première zone de bilobes ( $0,52\text{g/cm}^3$ ), indiquant bien que l'agrofibre et la colle y sont à nouveau intimement mélangées.

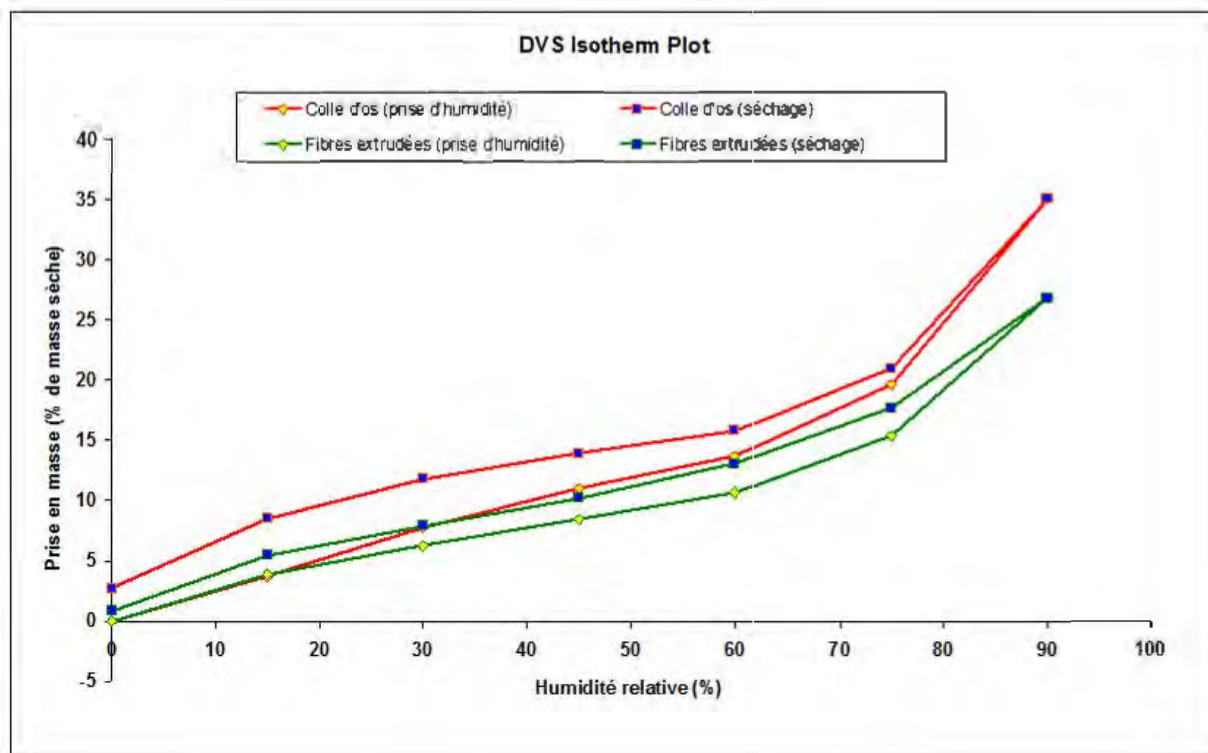


*Evolum HT53, 200tpm, débit solide entrant : 20kg/h (80,6% de masse sèche), débit liquide entrant : 20,2kg/h (L/S : 1,3)*

**Figure IV-29 : Taux de remplissage du fourreau en eau et en Foin des Marais lors du défilage/encollage en extrudeur bi-vis HT53 de Foin des Marais (essai D26C1)**

Zone	Volume libres des zones $\text{cm}^3$	Masse g	Taux de matière sèche	Taux de remplissage en solide $\text{mg/cm}^3$	Taux de remplissage en eau $\text{mg/cm}^3$	
<i>Fibres (20kg/h)+ eau (20 kg/h)</i>	Z1	1118	220,25	27,3%	54	143
	Z2 (BL)	182	86,66	47,6%	227	250
	Z3	514	86,51	46,7%	79	90
	Z4 (CF2C)	51	80,65	50,1%	792	789
<i>Colle (5kg/h)</i>	Z5	752	49,67	54,6%	36	30
	Z6 (BL)	182	94,21	50,3%	261	257
	Z7	224	51,83	51,9%	120	111
	Z8 (BL)	294	116,47	52,1%	206	190

**Tableau IV-14 : Remplissage massique moyen du fourreau de l'extrudeur bi-vis HT53 lors du défilage/encollage de Foin des Marais (essai D26C1)**

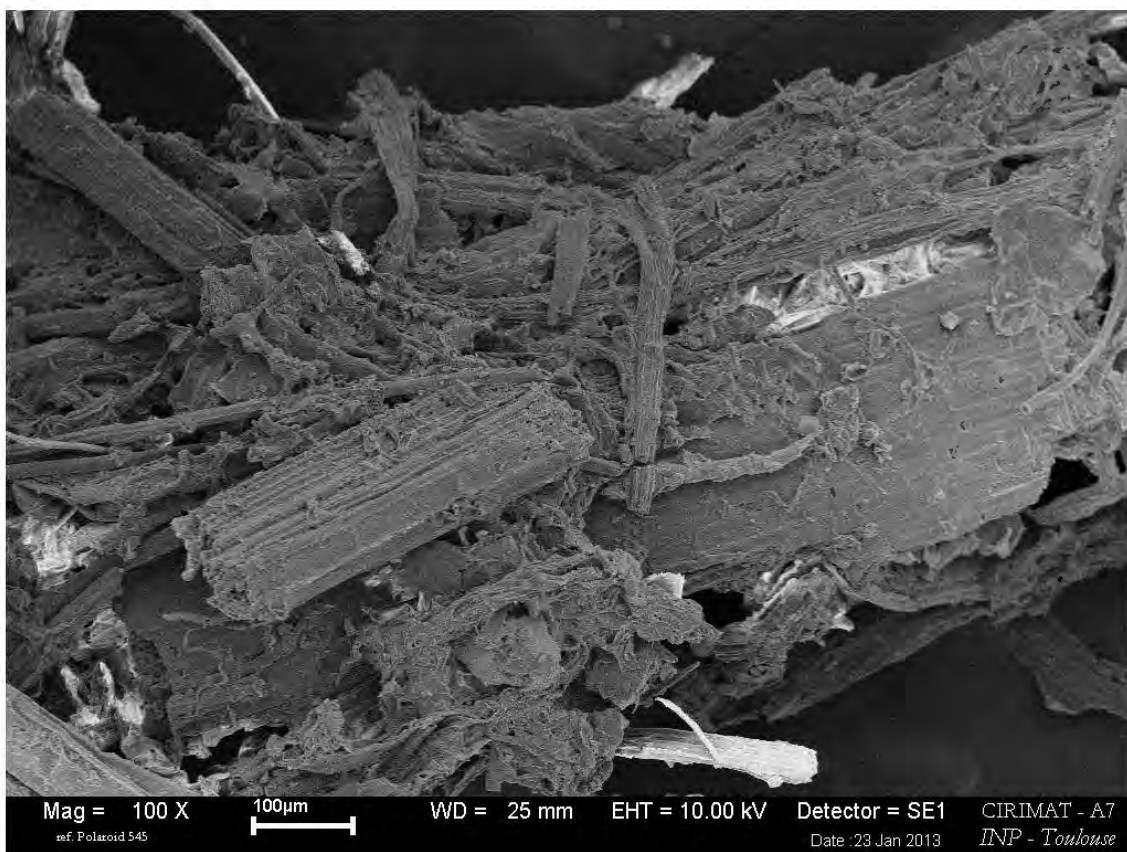


*Extrudat D21 ; colle d'os Ipharos*

**Figure IV-30 : Comparaison des isothermes de sorption de vapeur d'eau de la colle d'os et des agrofibrés extrudés de Foin des Marais**

Pour tous les essais réalisés, le caractère collant des extrudats est observé, et la mesure du taux d'azote organique, indicateur de la teneur en protéine, augmente bien avec la proportion de colle introduite. Les bilans établis, tenant compte de la proportion de protéines introduites avec l'agrofibre (1,0% d'azote organique dans le Foin des Marais), montrant que la totalité de la colle introduite est bien incorporée dans les agrofibrés, et qu'aucune différence significative de comportement à l'encollage n'est observable entre la colle d'os fournie par Ipharos ou par Briançon. Il en est de même pour la légère augmentation de la température de consigne de la zone de malaxage (60 à 80°C).

Dans tous les cas, l'observation directe des extrudats après séchage ne révèle pas de présence de particules de colle infondue. L'observation des agrofibrés au microscope électronique à balayage (Figure IV-31) n'a cependant pas permis de mettre en évidence la répartition de la colle en surface des agrofibrés avec certitude, du fait de la forte déstructuration des tissus. De même, l'analyse de surface par spectrométrie en énergie n'a pas donné de résultat exploitable : le spectre révélant la présence d'azote, dont la teneur reste relativement faible (5% de la matière sèche au maximum), est masqué par ceux de l'oxygène et du carbone, présents en beaucoup plus grande quantité. Toutefois, l'analyse de la teneur en azote organique dans les fractions granulométriques d'extrudats encollés séchés séparées par tamisage (Tableau IV-15) montre que la répartition de la colle est pratiquement identique à toutes les échelles de dimension des agrofibrés, ce qui confirme la qualité du mélange.



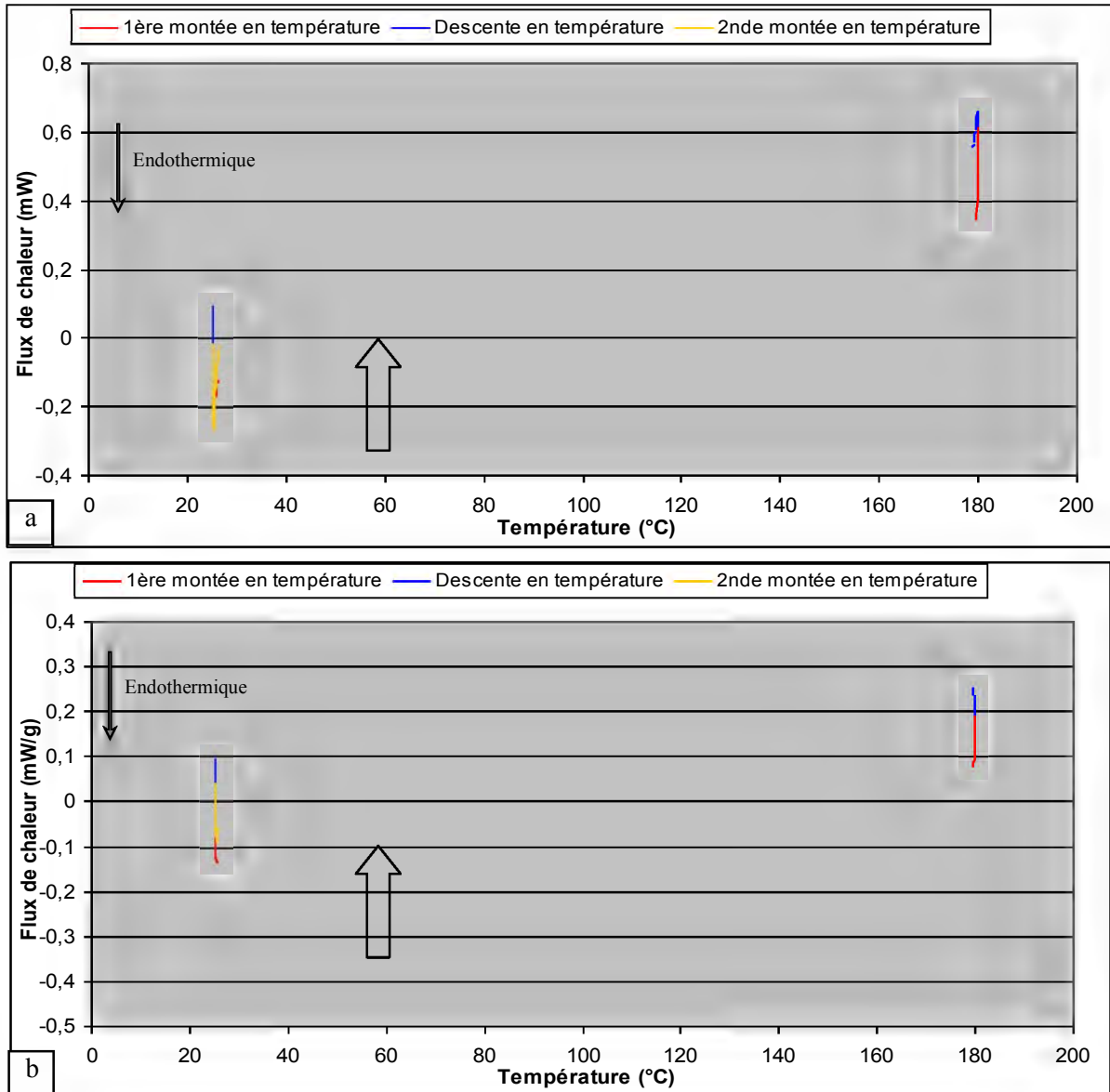
**Figure IV-31 : Observation au MEB d'agrofibras de Foin des Marais encollées à la colle d'os en extrudeur bi-vis HT53 (essai D21C1)**

<b>Matière première</b>	<b>Fraction granulométrique</b>	<b>Teneur en azote organique (méthode de Kjeldahl) % azote / g de masse sèche</b>
Foin des Marais 2012		1,03
Fibras extrudées D21		1,09
Colle d'os		4,06
Fibras extrudées et encollées D21C1	Ensemble	3,45
	(+ de 3.55mm)	3,60
	(entre 3.55 et 1 mm)	3,49
	(entre 1 et 0.25 mm)	3,39
	(- de 0.25 mm)	3,57

**Tableau IV-15 : Taux d'azote organique présent dans les agrofibras obtenues par défibrage/encollage à la colle d'os en extrudeur bi-vis Evolum HT53**

De plus, l'étude du comportement thermique des agrofibras (Annexe IV-IV.3) avec ou sans encollage confirme l'association intime de la colle avec les agrofibras (Figure IV-32). En effet, dans le cas des agrofibras encollées, le premier événement thermique à une température proche de 60°C peut être attribué à la perte de structure des protéines de la colle d'os (§ IV.2.3, Figure IV-24), confirmant bien sa présence et son caractère thermofusible même après séchage de l'extrudat. Dans le cas des agrofibras non encollées, le pic de flux de chaleur endothermique aux alentours de 135°C pourrait être attribué aux transitions des biopolymères des agrofibras de Foin des Marais thermoplastifiées par défibrage thermomécanique et aux réactions avec les composés hydrosolubles présents responsables du phénomène d'auto-liaison des agrofibras lors d'un thermopressage sans liant. Le déplacement de ce pic vers des valeurs plus élevées de température, voisine de 145°C, dans le cas des agrofibras encollées, témoignerait de l'association intime des agrofibras et de la colle. Rappelons que l'événement endothermique apparaissant vers 150°C dans le cas de la colle seule, avec une perte de

masse (§ IV.2.3, Figure IV-23), correspondrait à un phénomène de réticulation des chaînes protéiques entre elles. Et bien qu'il ne soit pas possible d'affirmer que cette réticulation se produise aussi avec les constituants des agrofibrés, l'association avec elles sera suffisamment intime pour permettre la prise des joints de colle entre les agrofibrés à une échelle macro-moléculaire. Remarquons enfin que la température de cet évènement endothermique irréversible (absence de pic lors de la seconde montée de température), correspond bien à un phénomène de réticulation/durcissement, et est très sensible aux taux d'hydratation des agrofibrés (Figure IV-33). Ceci souligne bien l'importance de ce facteur lors du thermopressage des agrofibrés pour l'obtention de panneaux densifiés.

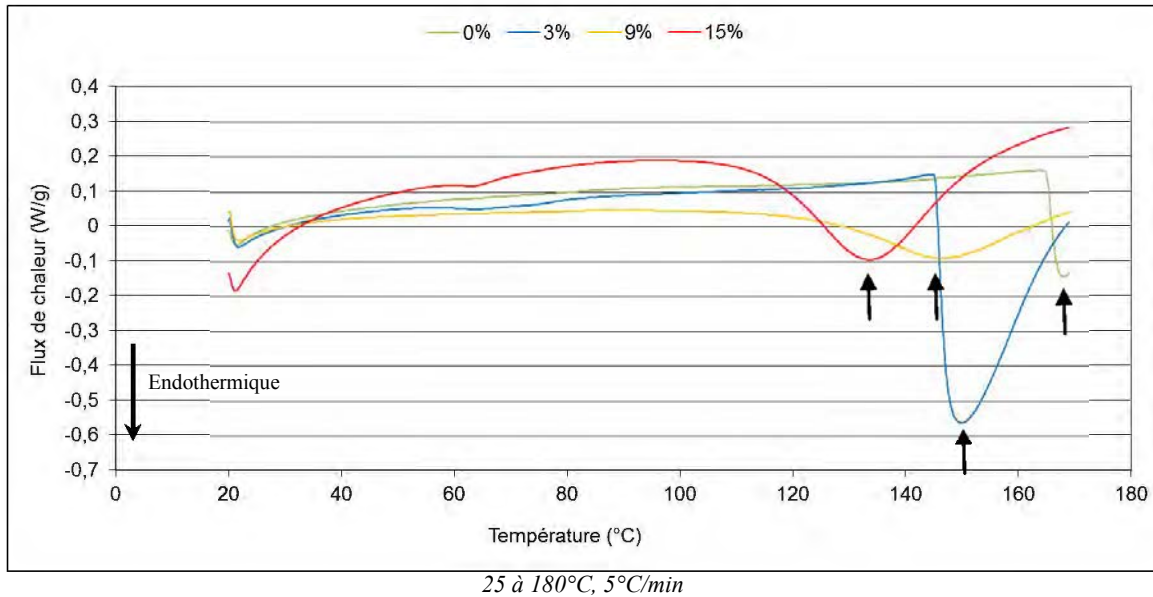


25 à 180°C, 5°C/min

**Figure IV-32 : Analyse d'enthalpie différentielle à balayage d'agrofibrés de Foin des Marais encollées par de la colle d'os**

a – Foin des Marais 2012, lot 1 ; b – Agrofibrés encollés D21C1





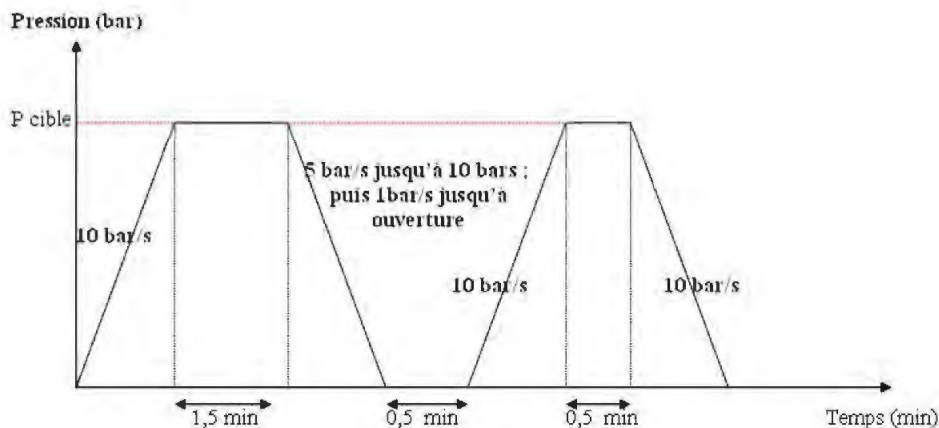
**Figure IV-33 : Analyse d'enthalpie différentielle à balayage d'agrofibrés de Foin des Marais encollées par de la colle d'os à différents taux d'humidité**

En conclusion, le procédé compact couplant le défibrage thermo-mécanique et l'encollage par la colle d'os des agrofibrés est bien efficace pour leur fonctionnalisation vers la fabrication de panneaux densifiés.

#### *IV.2.4.2. Etude des conditions de thermopressage des agrofibrés fonctionnalisés par la colle d'os en extrudeur bi-vis*

Les agrofibrés encollés sélectionnés pour l'étude des conditions opératoires de thermopressage sont issus d'une production dans les conditions opératoires de l'essai D21C1 en extrudeur Evolum HT53.

Afin de limiter les pertes latérales de matière, un moule fermé en acier de 15 cm par 15 cm pour 10cm de haut est utilisé. Une masse connue d'agrofibrés encollés est introduite manuellement dans la partie femelle du moule, préalablement mise en température, entre deux feuilles de papier sulfurisé. La partie mâle, mise en température elle aussi, est ajustée et les agrofibrés sont assemblés par une thermopresse hydraulique à plateau chauffant (presse MAPA 50, Pinette Emidecau Industries, France) à pression et température choisies selon le cycle décrit dans la Figure IV-34 (Annexe IV-VI.1).



*Presse utilisée : presse hydraulique MAPA50 (Pinette Emidecau Industries).*

**Figure IV-34 : Protocole 2 de thermopressage utilisé pour la réalisation des panneaux de fibres**

Ce cycle en deux étapes de compression est choisi pour limiter les effets d'une déstructuration des plaques sous l'effet d'une détente trop rapide de la vapeur d'eau.

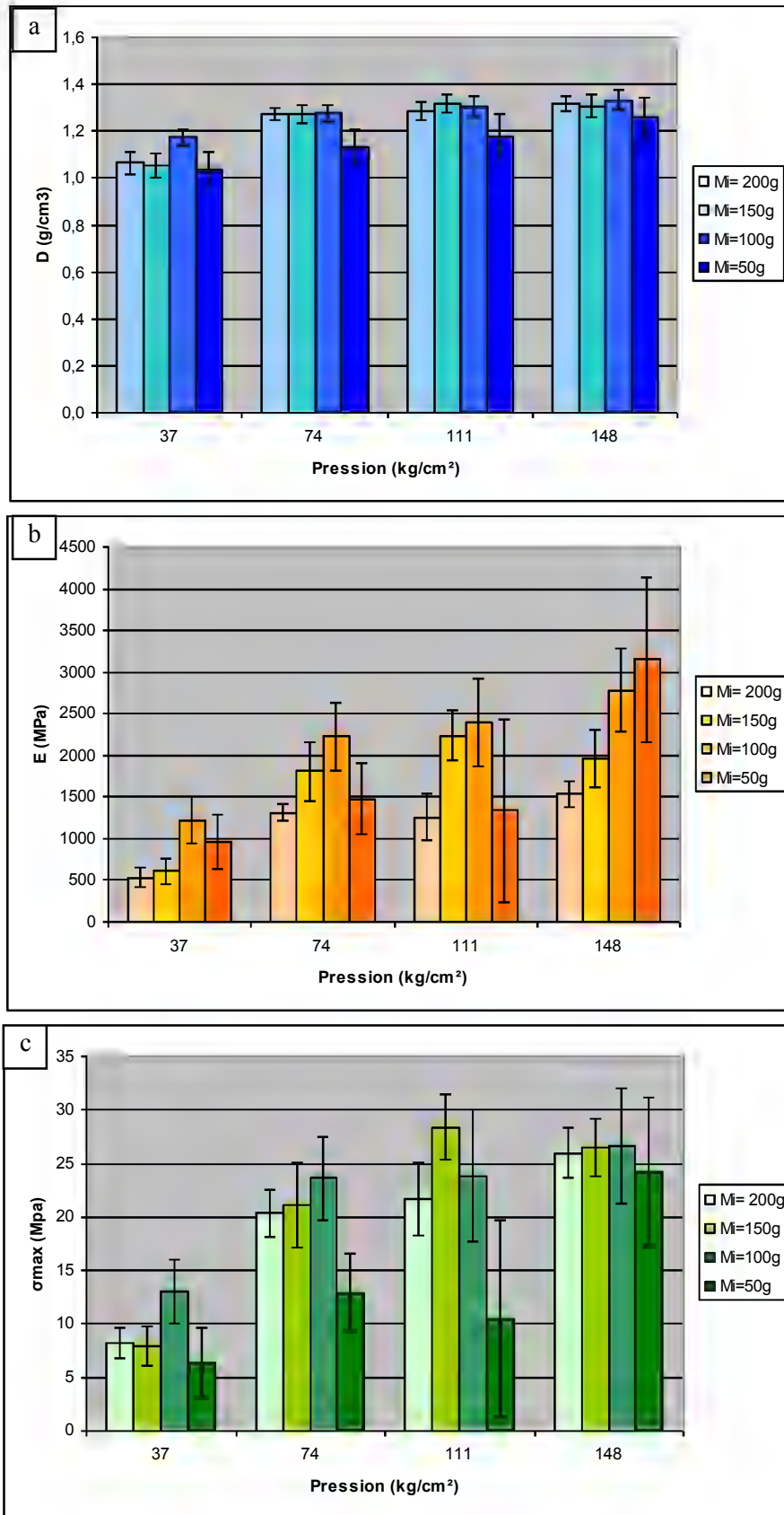
Les plaques formées sont découpées en éprouvettes et conditionnées pendant 1 mois à 25°C et à 60% d'humidité relative avant d'être caractérisées. Après stabilisation, leurs densités apparentes sont déterminées, puis les éprouvettes sont soumises au test mécanique en flexion trois points selon la recommandation de la norme NF EN 310:1993, permettant de déterminer le module d'élasticité et la contrainte maximale à la rupture (Annexe IV-VI.3).

La masse de matière première introduite s'est avérée être un facteur influençant les caractéristiques mécaniques du matériau lors de ce protocole. Les plaques d'agrofibrés à 8,2% d'humidité à l'introduction ont été thermopressées à 140°C à différentes pressions à partir de masse d'agrofibrés allant de 50g à 200g. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-16.

Masse introduite <i>g</i>	Pression appliquée <i>kg/cm<sup>2</sup></i>	Densité <i>g/cm<sup>3</sup></i>	Module d'élasticité <i>MPa</i>	Contrainte maximale à la rupture <i>MPa</i>
200	37	1,06 ± 0,05	532 ± 114	8,2 ± 1,5
	74	1,27 ± 0,02	1313 ± 94	20,4 ± 2,2
	111	1,28 ± 0,04	1256 ± 283	21,7 ± 3,5
	148	1,32 ± 0,03	1534 ± 160	26,0 ± 2,3
150	37	1,06 ± 0,05	611 ± 160	7,9 ± 1,8
	74	1,27 ± 0,04	1809 ± 353	21,1 ± 4,0
	111	1,32 ± 0,04	2240 ± 291	28,4 ± 3,1
	148	1,31 ± 0,05	1959 ± 343	26,5 ± 2,7
100	37	1,17 ± 0,04	1222 ± 283	13,0 ± 3,0
	74	1,28 ± 0,03	2224 ± 407	23,6 ± 3,9
	111	1,30 ± 0,04	2391 ± 528	23,8 ± 6,2
	148	1,33 ± 0,04	2778 ± 500	26,6 ± 5,4
50	37	1,04 ± 0,07	963 ± 333	6,4 ± 3,3
	74	1,13 ± 0,08	1478 ± 429	12,9 ± 3,6
	111	1,17 ± 0,09	1334 ± 1104	10,5 ± 9,2
	148	1,26 ± 0,08	3153 ± 993	24,2 ± 6,9

**Tableau IV-16 : Comportements mécaniques de plaques d'agrofibrés encollés D21C1 à 8.2% d'humidité et thermopressés à 140°C, en fonction de la pression appliquée et de la quantité de matière introduite**

Une masse trop faible d'agrofibrés introduites limite la densité des plaques : à pression croissante, elle est systématiquement plus faible pour 50g que pour 100g et plus, bien qu'à pression élevée (140kg/cm<sup>2</sup>), l'écart devienne peu significatif. A partir de 100g d'agrofibrés encollés introduites, et 74 kg/cm<sup>2</sup> de pression, la densification des agrofibrés devient équivalente pour toutes les quantités d'agrofibrés thermopressés à la même pression, atteignant des valeurs proches de 1,3g/cm<sup>3</sup> (Figure IV-35a). Parallèlement, pour 50g d'agrofibrés fonctionnalisés, la résistance à rupture est plus faible qu'avec 100g, et la dispersion des résultats est plus élevée (Figure IV-35c) Il en est de même pour le module d'élasticité, même s'il devient équivalent à forte pression (140kg/cm<sup>2</sup>) pour 50 et 100g d'agrofibrés, mais avec une plus grande dispersion des valeurs avec 50g d'agrofibrés (3152±993MPa) (Figure IV-35b). Il apparaît donc que 50g d'agrofibrés introduites est insuffisant pour assurer, dans les conditions du protocole de thermopressage adopté, une bonne mise en contact des agrofibrés encollés et une distribution homogène des joints de colle entre les agrofibrés, ce qui explique la plus forte résistance à rupture.



**Figure IV-35 : Comportements mécaniques en fonction de la pression appliquée et de la quantité de matière introduite de plaques d'agrofibrés encollées D21C1 à 8.2% d'humidité thermopressées à 140°C**

a – Densité apparente ; b – Module d'élasticité; c – Contrainte maximale à la rupture

Paradoxalement, l'augmentation de la quantité d'agrofibrés introduites au-delà de 100g ne semble pas favoriser la résistance à rupture et le module d'élasticité, bien que les densités des matériaux soient équivalentes. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat : l'augmentation de l'épaisseur de la plaque liée à celle de la quantité d'agrofibrés thermopressés limite la diffusion thermique au cœur de la plaque en formation, entraînant une moins bonne mise en œuvre du liant ; et/ou l'eau par diffusion sous forme vapeur, empêchant la bonne prise de la colle qui conserve sa fluidité lors du relâchement des contraintes de pression et n'assure pas correctement son rôle de matrice rigide. Remarquons cependant qu'à partir de 150g d'agrofibrés, la dispersion des valeurs devient plus faible, témoignant d'une meilleure homogénéité des plaques, et que la résistance à la rupture atteint  $28,4 \pm 3,1$ MPa à  $111 \text{ kg/cm}^2$  pour 150g d'agrofibrés, avec un module d'élasticité élevé ( $2240 \pm 291$ MPa). C'est donc cette quantité d'agrofibrés introduite qui a été retenue pour étudier l'influence des principaux facteurs sur le thermopressage.

Le taux d'eau présent dans les agrofibrés lors du thermopressage est aussi important. La comparaison de panneaux obtenus à  $160^\circ\text{C}$  à partir de 150g d'agrofibrés sans ou avec encollage (D21 et D21C1), à 2,4% et 6,4% d'humidité (Tableau IV-17), montre qu'à faible taux d'eau présent (2,4%), l'agrofibre encollée tend à se comporter comme l'agrofibre non encollée, conduisant à des plaques de densité et de résistance mécanique très voisines. La colle est peu mobilisée dans ces conditions. A l'inverse, en présence d'eau avant thermopressage (6,4%), le matériau obtenu présente, à conditions de thermopressages identiques, des caractéristiques mécaniques largement supérieures. Toutefois, dans ce domaine de pression à température supérieure à  $100^\circ\text{C}$ , la présence d'eau peut aussi devenir néfaste. L'eau présente dans le matériau, maintenue sous forme liquide par la compression dans le moule fermé peut, lors du relâchement des contraintes, provoquer une explosion de vapeur entraînant localement une décohésion interne des agrofibrés. Ce phénomène est amplifié par la formation d'une croûte en surface (Figure IV-36).

Matière introduite	Taux de colle <i>%massique</i>	Taux d'humidité <i>%massique</i>	Pression appliquée <i>kg/cm<sup>2</sup></i>	Densité <i>g/cm<sup>3</sup></i>	Module d'élasticité <i>MPa</i>	Contrainte maximale à la rupture <i>MPa</i>
D21	0	2.4	56	$0,77 \pm 0,02$	$71 \pm 8$	$1,7 \pm 0,1$
			93	$0,97 \pm 0,06$	$413 \pm 174$	$4,7 \pm 1,5$
			130	$1,08 \pm 0,04$	$731 \pm 173$	$7,9 \pm 1,6$
			167	$1,13 \pm 0,06$	$934 \pm 187$	$10,1 \pm 1,4$
D21C1	23	2.4	56	$0,75 \pm 0,04$	$80 \pm 23$	$1,4 \pm 0,3$
			93	$0,94 \pm 0,05$	$332 \pm 93$	$3,8 \pm 1,0$
			130	$1,09 \pm 0,07$	$1029 \pm 350$	$10,4 \pm 3,8$
			167	$1,16 \pm 0,06$	$1374 \pm 656$	$13,0 \pm 6,0$
		6.4	56	$1,13 \pm 0,05$	$1473 \pm 391$	$13,5 \pm 3,3$
			93	$1,27 \pm 0,04$	$3109 \pm 382$	$28,1 \pm 5,4$
			130	$1,27 \pm 0,05$	$3410 \pm 772$	$29,0 \pm 7,8$

**Tableau IV-17 : Comportements mécaniques en fonction de la pression appliquée, de l'incorporation de colle et du taux d'humidité de plaques obtenues à partir de 150g d'agrofibrés thermopressés à  $160^\circ\text{C}$**



**Figure IV-36 : Délamination partielle d'une éprouvette de panneaux de fibres haute-densité**

*Conditions opératoires : 150g d'agrofibrés D21C1 à 6,4% d'humidité, thermopressés à  $160^\circ\text{C}$  et  $167 \text{ kg/cm}^2$*

En conclusion, la température et la pression appliquée lors du thermopressage peuvent influencer la densification des agrofibrés et améliorer le comportement mécanique des agrocomposites formés. Néanmoins, la bonne mise en œuvre de la colle est aussi nécessaire. La colle d'os nécessitant de l'eau pour sa mise en œuvre, le taux d'humidité des agrofibrés encollés avant thermopressage joue aussi un rôle important. Ces trois facteurs ont donc été étudiés vis-à-vis de la réponse mécanique en flexion des panneaux de fibres formés sur un domaine expérimental variant de 80 à 180°C, de 19 à 185 kg/cm<sup>2</sup> et de 2,4% à 10,2% d'humidité dans les agrofibrés (Tableau IV-18).

	Facteur	Unité	Centre	Pas de variation
U1	Taux d'humidité	%	6,3	3,9
U2	Température	°C	130	50
U3	Pression	kg/cm <sup>2</sup>	102	83

**Tableau IV-18 : Domaine expérimental pour l'étude des conditions de thermopressage des panneaux de fibres**

Les agrofibrés encollés obtenues dans les conditions d'extrusion et d'encollage D21C1 sont séchées à 60°C jusqu'à 2,4% d'humidité, puis réhydratées par pulvérisation sur les agrofibrés en suspension agitée. Elles sont ensuite thermopressées selon le protocole décrit précédemment. La quantité d'agrofibres introduite dans le moule pour chaque essai est de 150±2g.

Dans le domaine expérimental envisagé, seule une partie des conditions ont conduit à des plaques suffisamment cohérentes et homogènes pour permettre les analyses, du fait d'une très faible cohésion, ou d'une délamination, voire d'une explosion à l'ouverture du moule. Un domaine inaccessible à l'exploitation des résultats apparaît systématiquement en relation avec le couple pression/température, dépendant du taux d'humidité des agrofibrés encollés introduites (Figure IV-37).

La répartition des points expérimentaux pour lesquels les plaques cohérentes et caractérisables sont obtenues définit un domaine de forme complexe dans le plan température/pression, déplacé selon l'axe du taux d'humidité vers des valeurs plus faibles de ces deux facteurs. Dans ce domaine expérimental accessible, les essais sont réalisés selon un maillage régulier, pour lequel il est raisonnable de supposer que les réponses étudiées varient de façon continue en fonction de ces trois facteurs. Elles peuvent donc être représentées par un modèle polynomial de second degré, dès lors que les variables réelles seront transformées en variables codées.

$$X_i = \frac{U_i - U_{i0}}{\Delta U_i}$$

$X_i$  : variable codée  
 $U_i$  : variable réelle  
 $U_{i0}$  : centre du domaine  
 $\Delta U_i$  : pas de variation

$$Réponse = A_0 + \sum_1^3 A_i X_i + \sum_1^3 A_{ii} X_i^2 + \sum_1^3 A_{ij} X_i X_j$$

La discontinuité que constitue l'impossibilité d'obtenir des plaques caractérisables ne peut être représentée par un tel modèle. C'est pourquoi les surfaces de réponse ne seront exploitées que dans le domaine accessible.

Le Tableau IV-19 rassemble les conditions opératoires et les résultats du plan d'expériences ainsi réalisé.



H=2.4%   
   H=6.4%   
   H=8.2%   
   H=10.2%  
 \*            Eprouvette réalisée            \*            Eprouvette délaminée

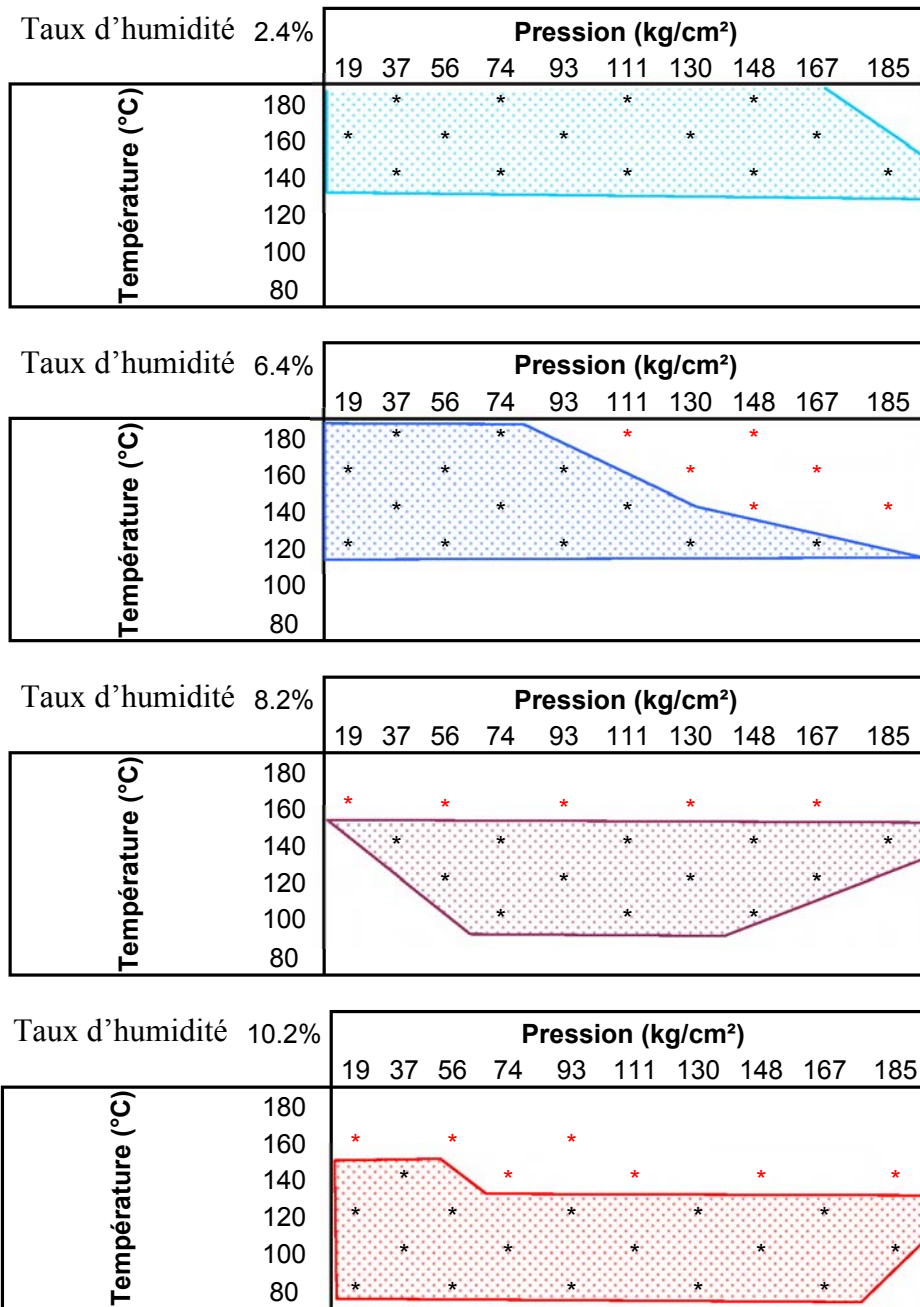


Figure IV-37 : Domaine expérimental réel de l'étude des conditions de thermopressage des panneaux de fibres

	Taux d'humidité	Température	Pression	Coordonnées normalisées			D		E		$\sigma_{\max}$	
	%	°C	kg/cm <sup>2</sup>	X1	X2	X3	g/cm <sup>3</sup>		MPa		MPa	
1	2,4	140	37	-1,00	0,20	-0,78	0,43	± 0,02	1	± 0	0,1	± 0
2	2,4	140	74	-1,00	0,20	-0,34	0,7	± 0,02	35	± 9	0,7	± 0,2
3	2,4	140	111	-1,00	0,20	0,11	0,84	± 0,04	91	± 12	1,6	± 0,3
4	2,4	140	148	-1,00	0,20	0,55	0,99	± 0,04	209	± 44	3,1	± 0,6
5	2,4	140	185	-1,00	0,20	1,00	1,07	± 0,05	357	± 96	5,1	± 1,2
6	2,4	140	74	-1,00	0,20	-0,34	0,58	± 0,04	14	± 6	0,4	± 0,1
7	2,4	140	111	-1,00	0,20	0,11	0,87	± 0,04	165	± 39	2,2	± 0,5
8	2,4	140	148	-1,00	0,20	0,55	0,94	± 0,05	251	± 99	3,3	± 0,9
9	2,4	160	19	-1,00	0,60	-1,00	0,34	± 0,01	1	± 0	0,1	± 0
10	2,4	160	56	-1,00	0,60	-0,55	0,75	± 0,04	80	± 23	1,4	± 0,3
11	2,4	160	93	-1,00	0,60	-0,11	0,94	± 0,05	332	± 93	3,8	± 1
12	2,4	160	130	-1,00	0,60	0,34	1,09	± 0,07	1029	± 350	10,4	± 3,8
13	2,4	160	167	-1,00	0,60	0,78	1,16	± 0,06	1374	± 656	13	± 6
14	2,4	180	37	-1,00	1,00	-0,78	0,66	± 0,03	36	± 8	0,9	± 0,1
15	2,4	180	74	-1,00	1,00	-0,34	0,95	± 0,05	497	± 228	5,2	± 2,4
16	2,4	180	111	-1,00	1,00	0,11	1,17	± 0,05	1901	± 526	17,1	± 4,8
17	2,4	180	148	-1,00	1,00	0,55	1,26	± 0,03	3200	± 562	28,9	± 7,6
18	6,3	120	56	0,00	-0,20	-0,55	0,87	± 0,03	233	± 53	3,2	± 0,7
19	6,3	120	93	0,00	-0,20	-0,11	1,05	± 0,03	746	± 147	7,5	± 1,3
20	6,3	120	130	0,00	-0,20	0,34	1,21	± 0,06	1922	± 598	17,8	± 5,2
21	6,3	120	167	0,00	-0,20	0,78	1,22	± 0,07	2075	± 653	18,8	± 5,9
22	6,3	140	37	0,00	0,20	-0,78	0,89	± 0,04	314	± 90	4,1	± 0,9
23	6,3	140	74	0,00	0,20	-0,34	1,15	± 0,07	1646	± 367	13,9	± 2
24	6,3	140	111	0,00	0,20	0,11	1,28	± 0,03	2821	± 498	25	± 4
25	6,3	140	148	0,00	0,20	0,55	1,31	± 0,05	3664	± 283	34,9	± 4

	Taux d'humidité	Température	Pression	Coordonnées normalisées			D		E		$\sigma_{\max}$	
	%	°C	kg/cm <sup>2</sup>	X1	X2	X3	g/cm <sup>3</sup>		MPa		MPa	
26	6,3	140	185	0,00	0,20	1,00	1,34	± 0,03	3895	± 258	34,7	± 5,1
27	6,3	160	19	0,00	0,60	-1,00	0,66	± 0,02	55	± 5	1,4	± 0,1
28	6,3	160	56	0,00	0,60	-0,55	1,13	± 0,05	1473	± 391	13,5	± 3,3
29	6,3	160	93	0,00	0,60	-0,11	1,27	± 0,04	3109	± 382	28,1	± 5,4
30	6,3	160	130	0,00	0,60	0,34	1,27	± 0,05	3410	± 772	29	± 7,8
31	6,3	180	37	0,00	1,00	-0,78	0,94	± 0,03	467	± 90	6	± 0,8
32	8,2	160	56	0,49	0,60	-0,55	1,24	± 0,04	1633	± 233	19,5	± 2,7
33	8,2	160	93	0,49	0,60	-0,11	1,28	± 0,02	2036	± 200	24,7	± 4,1
34	8,2	140	37	0,49	0,20	-0,78	1,06	± 0,05	611	± 160	7,9	± 1,8
35	8,2	140	74	0,49	0,20	-0,34	1,27	± 0,04	1809	± 353	21,1	± 4
36	8,2	140	111	0,49	0,20	0,11	1,32	± 0,04	2240	± 291	28,4	± 3,1
37	8,2	140	148	0,49	0,20	0,55	1,31	± 0,05	1959	± 343	26,5	± 2,7
38	8,2	140	185	0,49	0,20	1,00	1,31	± 0,04	1748	± 437	25,6	± 3,2
39	8,2	120	56	0,49	-0,20	-0,55	1,12	± 0,05	769	± 177	9,6	± 1,6
40	8,2	120	93	0,49	-0,20	-0,11	1,27	± 0,04	1620	± 168	19,1	± 2,5
41	8,2	120	130	0,49	-0,20	0,34	1,32	± 0,04	1475	± 409	20,9	± 5,4
42	8,2	100	74	0,49	-0,60	-0,34	1,02	± 0,04	281	± 52	4	± 1
43	8,2	100	111	0,49	-0,60	0,11	1,19	± 0,06	774	± 317	10	± 4
44	10,2	80	19	1,00	-1,00	-1,00	0,48	± 0,02	4	± 1	0,2	± 0,1
45	10,2	80	56	1,00	-1,00	-0,55	0,83	± 0,04	142	± 27	2,2	± 0,4
46	10,2	80	93	1,00	-1,00	-0,11	0,99	± 0,03	400	± 133	4,8	± 1,1
47	10,2	80	130	1,00	-1,00	0,34	1,1	± 0,04	930	± 164	9,7	± 1,7
48	10,2	80	167	1,00	-1,00	0,78	1,15	± 0,09	1247	± 595	12,2	± 5,8
49	10,2	100	37	1,00	-0,60	-0,78	0,87	± 0,04	337	± 107	4,4	± 1,7
50	10,2	100	74	1,00	-0,60	-0,34	1,09	± 0,03	1164	± 143	11,7	± 1,3

	Taux d'humidité	Température	Pression	Coordonnées normalisées			D			E			$\sigma_{\max}$		
	%	°C	kg/cm <sup>2</sup>	X1	X2	X3	g/cm <sup>3</sup>			MPa			MPa		
51	10,2	100	111	1,00	-0,60	0,11	1,18	±	0,08	2144	±	710	22,1	±	7,8
52	10,2	100	148	1,00	-0,60	0,55	1,27	±	0,02	2807	±	346	28,3	±	4,8
53	10,2	100	185	1,00	-0,60	1,00	1,28	±	0,06	3100	±	566	28,9	±	3,8
54	10,2	120	19	1,00	-0,20	-1,00	0,71	±	0,01	105	±	9	1,8	±	0,2
55	10,2	120	56	1,00	-0,20	-0,55	1,11	±	0,03	1505	±	261	14,6	±	2,4
56	10,2	120	93	1,00	-0,20	-0,11	1,25	±	0,04	2922	±	368	26,1	±	3,4
57	10,2	120	130	1,00	-0,20	0,34	1,3	±	0,03	3463	±	388	35,2	±	3,3
58	10,2	120	167	1,00	-0,20	0,78	1,3	±	0,04	3535	±	317	38,7	±	6,8
59	10,2	140	37	1,00	0,20	-0,78	1,15	±	0,02	2217	±	247	21	±	3,8
60	10,2	140	74	1,00	0,20	-0,34	1,22	±	0,11	3034	±	214	29,4	±	4,5

**Tableau IV-19 : Conditions opératoires du plan d'expériences, matrice d'expériences en coordonnées normalisées et réponses mesurées pour l'étude des conditions d'obtention de panneaux d'agrofibrés collés à la colle d'os**

Le calcul des coefficients du modèle permettant de relier les réponses étudiées aux trois variables est réalisé à l'aide du logiciel NemrodW par la méthode de moindre carré (Annexe VIII). Les équations de description des réponses sont regroupées dans le Tableau IV-20. L'analyse des seuils de signification calculés pour les coefficients des modèles soumis à un test de Student ont permis de déterminer quels sont les facteurs les plus importants pour chaque réponse.

Réponse	Equation du modèle					
Densité	<b>D</b>	=	1,198 +	0,29 x <b>X</b> <sub>1</sub> +	0,31 x <b>X</b> <sub>2</sub> +	0,32 x <b>X</b> <sub>3</sub>
				-0,18 x <b>X</b> <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-0,23 x <b>X</b> <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,25 x <b>X</b> <sub>3</sub> <sup>2</sup>
				-0,28 x <b>X</b> <sub>1</sub> <b>X</b> <sub>2</sub>	-0,14 x <b>X</b> <sub>1</sub> <b>X</b> <sub>3</sub>	-0,12 x <b>X</b> <sub>2</sub> <b>X</b> <sub>3</sub>
	<b>Ecart-type</b>	=	0,05			
Module d'élasticité en flexion trois points	<b>E</b>	=	1517 +	1617 x <b>X</b> <sub>1</sub> +	2031 x <b>X</b> <sub>2</sub> +	1169 x <b>X</b> <sub>3</sub>
				-270 x <b>X</b> <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-1017 x <b>X</b> <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-439 x <b>X</b> <sub>3</sub> <sup>2</sup>
				-983 x <b>X</b> <sub>1</sub> <b>X</b> <sub>2</sub> +	533 x <b>X</b> <sub>1</sub> <b>X</b> <sub>3</sub> +	799 x <b>X</b> <sub>2</sub> <b>X</b> <sub>3</sub>
	<b>Ecart-type</b>	=	600			
Contrainte maximale à la rupture en flexion trois points	<b>σ<sub>max</sub></b>	=	15,4 +	16,2 x <b>X</b> <sub>1</sub> +	19,5 x <b>X</b> <sub>2</sub> +	11,5 x <b>X</b> <sub>3</sub>
				-1,2 x <b>X</b> <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-7,8 x <b>X</b> <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-4,0 x <b>X</b> <sub>3</sub> <sup>2</sup>
				-5,1 x <b>X</b> <sub>1</sub> <b>X</b> <sub>2</sub> +	7,1 x <b>X</b> <sub>1</sub> <b>X</b> <sub>3</sub> +	9,8 x <b>X</b> <sub>2</sub> <b>X</b> <sub>3</sub>
	<b>Ecart-type</b>	=	4,1			

*En gris : coefficients jugés non pertinents suite au test de Student (Annexe VIII)*

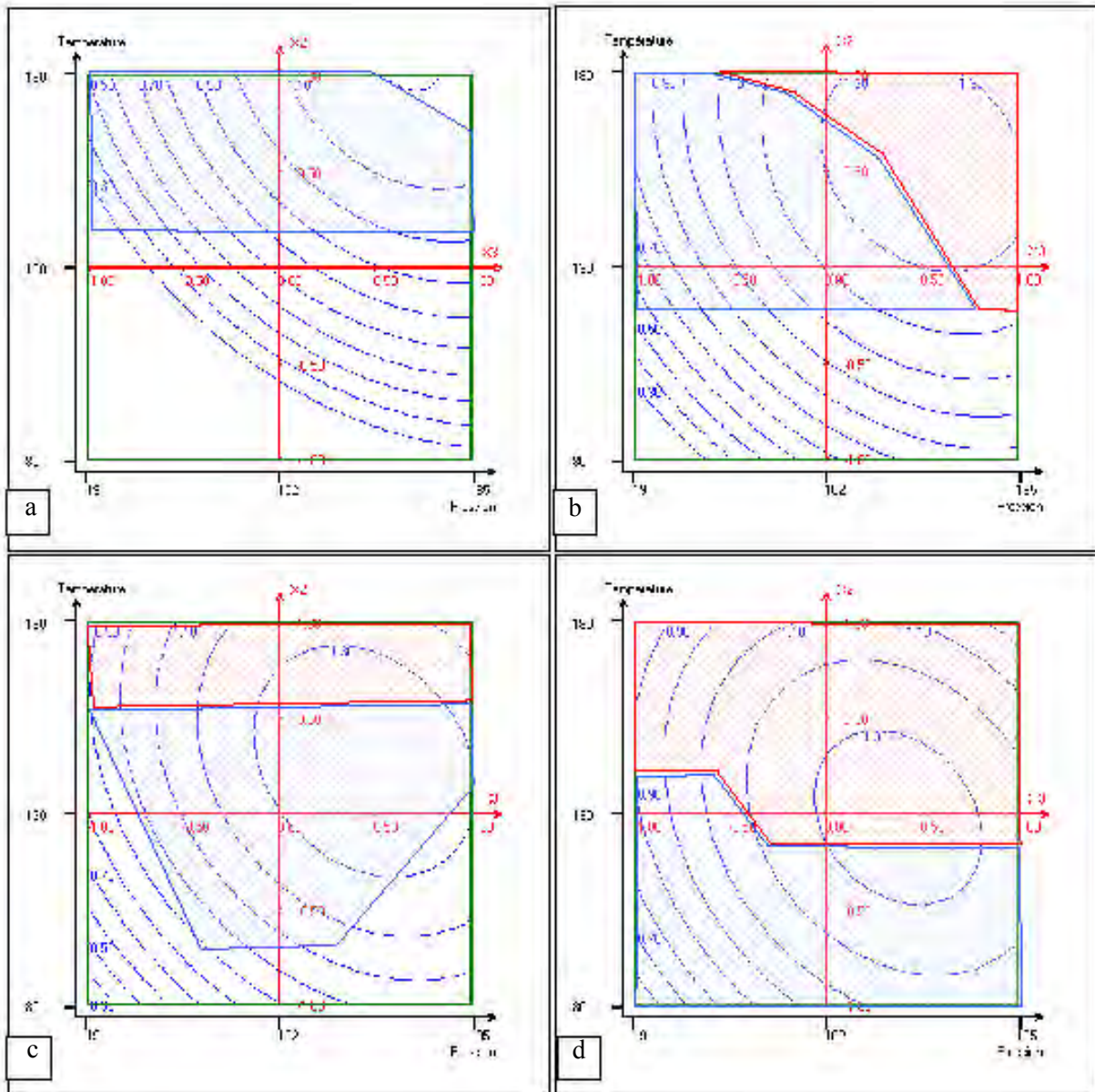
**Tableau IV-20 : Equation des réponses modélisées**

X1 : coordonnée codée du facteur du taux d'humidité; X2 : coordonnée codée du facteur de température; X3 : coordonnée codée du facteur de pression exercée

Pour la densité des plaques thermopressées, tous les coefficients du modèle polynomial du second degré sont significatifs, et les trois facteurs ont une importance équivalente et sont en interaction les uns avec les autres. Dans le domaine expérimental accessible, l'augmentation du couple température/pression conduit à une densification du matériau, quelle que soit l'humidité de départ des agrofibrés encollés, comme l'illustre les courbes d'isorréponse tracées grâce au modèle, en fonction de ces facteurs (Figure IV-38). La densité peut atteindre des valeurs supérieures à 1,3g/cm<sup>3</sup>, pour des valeurs élevées de pression (>100kg/cm<sup>2</sup>) ; mais ce maximum se décale vers la zone de plus faible température lorsque l'humidité des agrofibrés augmente. Aux teneurs en eau moyenne, une large gamme de densité, allant de 0,3 à 1,3g/cm<sup>3</sup>, pourra être atteinte avec des plaques cohérentes dans un large domaine de conditions de thermopressage.

La résistance en flexion de ces plaques cohérentes évolue dans le même sens que la densité. Bien que certains coefficients des termes en carrés et des termes d'interaction des modèles du module d'élasticité et de la résistance maximale soient moins significatifs, les équations polynomiales restent de second degré, avec une contribution importante d'une élévation de la pression et de la température, et de leur interaction, ce qu'illustrent les courbes d'isorréponses tracées aux différents taux d'humidité des agrofibrés (Figures IV-39 et IV-40). Comme pour la densité, l'augmentation de la teneur en eau décale la zone de résistance mécanique maximale accessible vers les plus faibles couples température/pression. Mais à humidité plus élevée (8,2%), dans la zone maximale de densité des plaques (≥1,3g/cm<sup>3</sup>), l'élévation de la température (130 à 150°C) et de la pression (100 à 180kg/cm<sup>2</sup>) augmente le module d'élasticité et la contrainte à rupture jusqu'à des valeurs respectivement avoisinant 3500 et 40MPa. A 10% d'humidité, l'excès d'eau limite l'accès à des plaques cohérentes. Mais des valeurs de module d'élasticité et de résistance aussi élevées pourront être atteintes à plus faible température (120°C) et pression élevée (180kg/cm<sup>2</sup>).



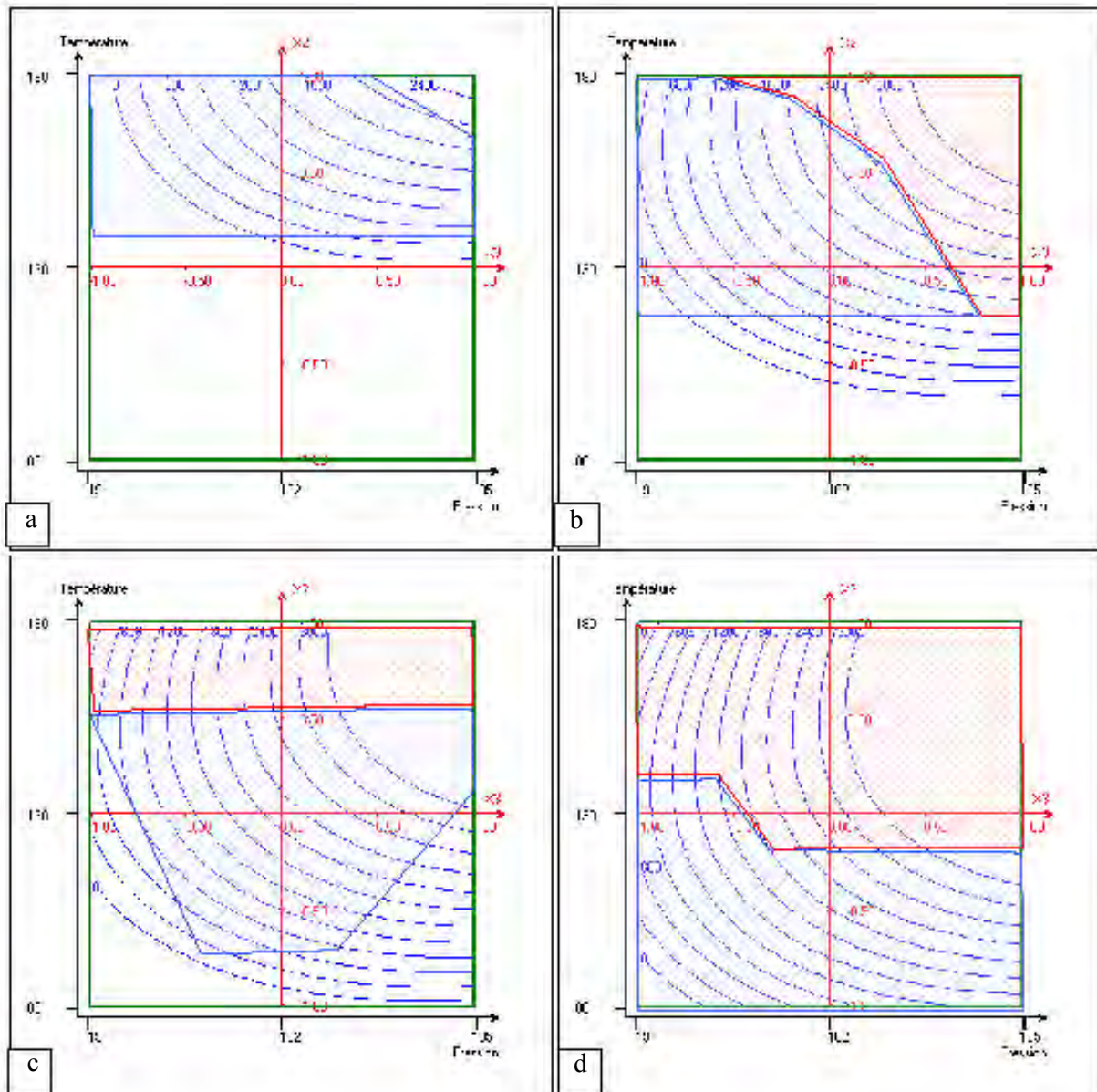


Dans le plan : Pression, Température

En rouge : domaine inaccessible à l'exploitation des résultats ; En bleu : domaine expérimental accessible

**Figure IV-38 : Surfaces d'isoréponse de densité des matériaux formés d'agrofibres encollées à la colle d'os**

- a - Taux d'humidité = 2,4 % ; b- Taux d'humidité = 6,4 % ;
- c – Taux d'humidité = 8,2 % ; d – Taux d'humidité = 10,2 %

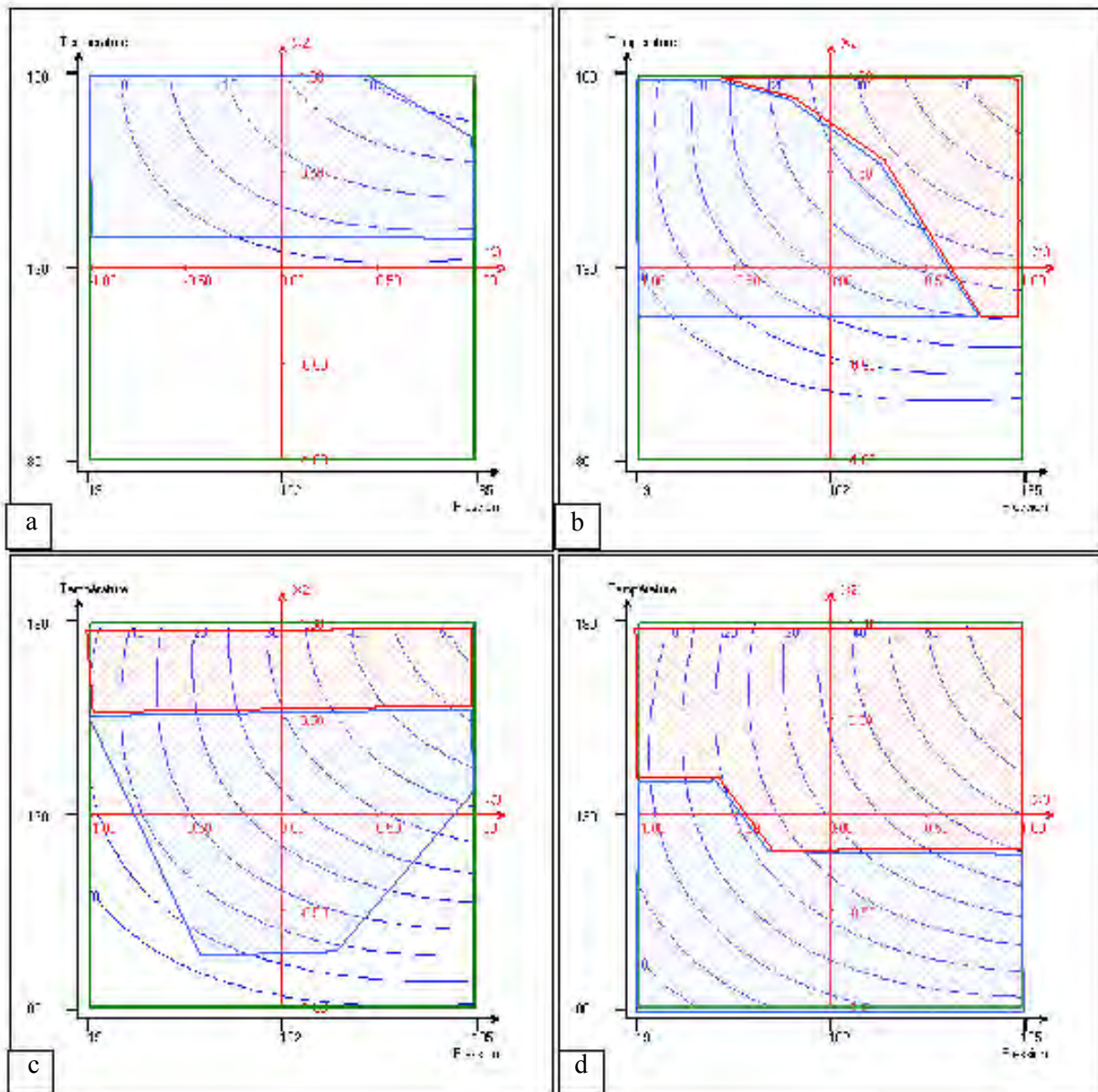


Dans le plan : Pression, Température

En rouge : domaine inaccessible à l'exploitation des résultats ; En rouge : domaine expérimental accessible

**Figure IV-39 : Surfaces d'isotherme du module d'élasticité des matériaux formés d'agrofibrés encollés à la colle d'os**

- a - Taux d'humidité = 2,4 % ; b- Taux d'humidité = 6,4 % ;
- c – Taux d'humidité = 8,2 % ; d – Taux d'humidité = 10,2 %



Dans le plan : Pression, Température

En rouge : domaine inaccessible à l'exploitation des résultats ; En rouge : domaine expérimental accessible

**Figure IV-40 : Surfaces d'isoréponse de la contrainte maximal en rupture des matériaux formés d'agrofibres encollées à la colle d'os**

a - Taux d'humidité = 2,4 % ; b- Taux d'humidité = 6,4 % ;  
c – Taux d'humidité = 8,2 % ; d – Taux d'humidité = 10,2 %

En conclusion, l'eau présente initialement dans les agrofibres encollées est nécessaire à la bonne mobilisation de la colle d'os, mais entraine par ailleurs l'apparition d'un domaine de conditions opératoires de température et de pression non compatibles avec l'obtention de plaques cohérentes. La température permet l'écoulement de la colle sous contrainte, et assure aussi l'élimination de l'eau après l'écoulement afin de figer la colle. L'augmentation de la pression assure une bonne mise en contact des agrofibres entre elles, une bonne dispersion de la colle entre les agrofibres, voire une expression de l'eau libre et de la colle solvatée contenue dans les agrofibres vers l'espace interstitiel entre les agrofibres. Ainsi l'élévation du couple température/pression permet une bonne densification et une bonne diffusion de la colle entre les agrofibres, et l'humidité, à partir d'une teneur seuil minimum nécessaire à l'écoulement de la colle, facilite la mobilisation du liant. L'étude des surfaces de réponses des caractéristiques des plaques thermopressées en fonction de ces trois facteurs a permis de dresser une cartographie des conditions opératoires nécessaires pour atteindre des matériaux de



densité et de résistance déterminées : de 0,3 à 1,3kg/cm<sup>3</sup> de densité et de 1 à 3900MPa et 0,1 à 39MPa de module d'élasticité et de contrainte maximale. L'étude de l'influence du temps de mise en contact (durée de maintien en pression), ainsi que du refroidissement contrôlé des plaques pourraient encore élargir ce domaine.

Les agrofibrés encollés à la colle d'os thermopressés dans des conditions d'hydratation contrôlées permettent d'obtenir une gamme importante de plaques denses à très denses dont les caractéristiques mécaniques de résistance en flexion sont comparables à celles obtenues pour les panneaux de fibres (norme française NF EN 312). Les domaines d'application de ce type de matériau sont multiples (panneaux de structure, ameublement, parement et décoration, etc...). Pour illustrer un exemple d'application dans le domaine de l'écoconstruction, un prototype de plaques de parement pour l'habillage mural a été réalisé.

#### IV.2.5. Production d'un prototype de dalle de parement à partir d'agrofibrés de Foin des Marais

L'objectif de la démonstration est la production d'une pré-série de plaques en agrofibrés de Foin des Marais pour l'habillement mural d'un hall d'entrée de bâtiment, mis à disposition par la Communauté de Communes Cœur d'Estuaire. Le cahier des charges pour les plaques était une dimension de 40cm par 40cm, une épaisseur de l'ordre du centimètre, et une résistance mécanique suffisante pour permettre la pose sur un châssis de latte en bois fixé au mur.

Le schéma de production pilote des plaques de parement est le même que celui mis en œuvre pour l'étude des conditions de défibrage/encollage et de thermopressage (Figure IV-41) :

- Le Foin des Marais broyé avec la grille de calibrage de 6mm est introduit dans l'extrudeur bi-vis Evolum HT53 pour y être défibré et fonctionnalisé à la colle d'os. Les conditions opératoires d'extrusion sont rapportées dans le Tableau IV-21, avec deux profils de vis de la zone d'encollage en vue de comparer leurs effets sur l'homogénéité final des plaques thermopressées (Annexe IV-V.3). La colle d'os mis en œuvre est la colle d'os fournie par Briançon, et 410kg d'extrudat fonctionnalisé à la colle d'os ont été produits. Les extrudats obtenus sont séchés jusqu'à 8,4% d'humidité résiduelle dans un sécheur dynamique Sécheur Clextral Evolum 600 (Clextral, France).
- Les agrofibrés fonctionnalisés à la colle d'os sont thermopressés dans un moule fermé de 40x40cm chargé avec 1,75kg (Presse PEI 400T, Pinette Emidecau Industries, France, France) (Annexe IV-VI.1). Les conditions de thermopressage sont fixées à 100°C et 115kg/cm<sup>2</sup>, avec un cycle comparable à celui utilisé précédemment (Figure IV-42). 200 plaques ont ainsi été produites et stockées à température et hygrométrie ambiantes.

Profil		D23C1		D24 C1	
		MR2		MR1	
Débit agrofibrés entrant	kg/h	20	20	20	20
Débit colle entrant	kg/h	5,52	4,58	5,79	5,47
Ratio colle/fibrés	*	28%	23%	29%	27%
Ratio L/S		0,98	1,01	0,97	0,98
Débit extrudat sortant	kg/h	44	46,4	44,3	43,4
Taux de matière sèche	%	53,2	52,6	54,7	54,8
Vitesse de vis	tpm	201	201	201	201
Couple	%max	34,6	41,6	44,4	46,1
EMS <sub>extrudat sec</sub>	Wh/kg	149	189	188	203

%MS<sub>Foin des Marais 6mm</sub> : 91,6; %MS<sub>colle d'os</sub> 87,0%, Débit eau entrant : 19,7kg/h

\* gramme de colle (en matière sèche) pour 100g d'agrofibrés sèche

**Tableau IV-21 : Conditions opératoires des essais de défibrage/encollage de Foin des Marais en extrudeur bi-vis Evolum HT53 pour la production de prototype de dalles de parement**

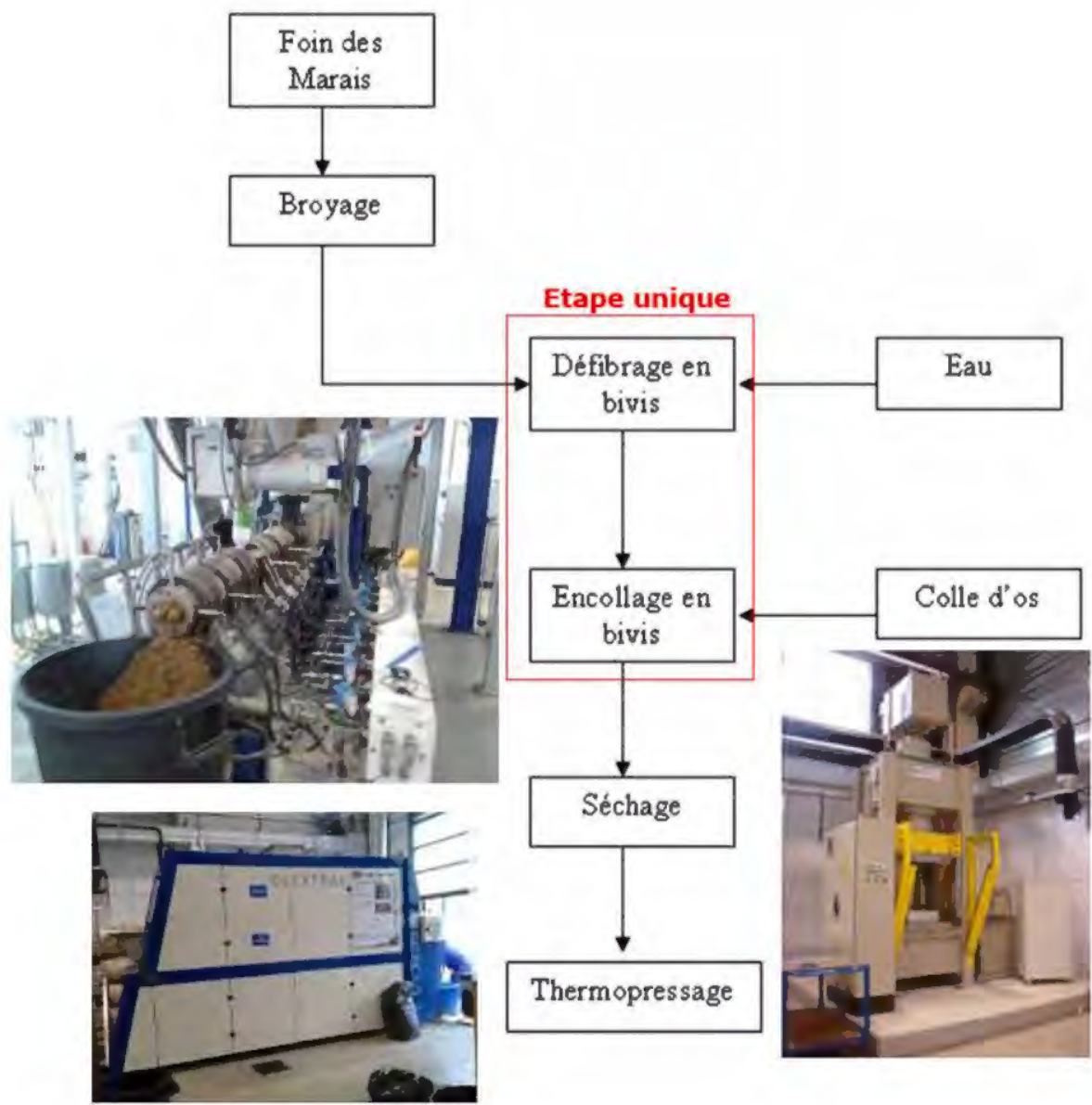
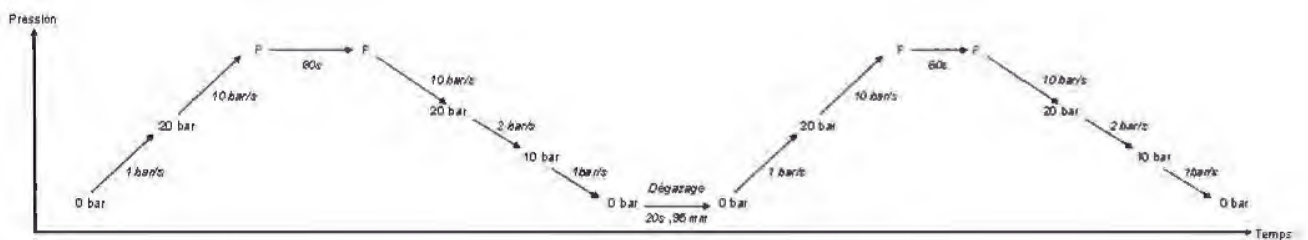


Figure IV-41 : Schéma de production des plaques de parement d'agrofibres de Foin des Marais défibré thermomécaniquement et encollées à la colle d'os

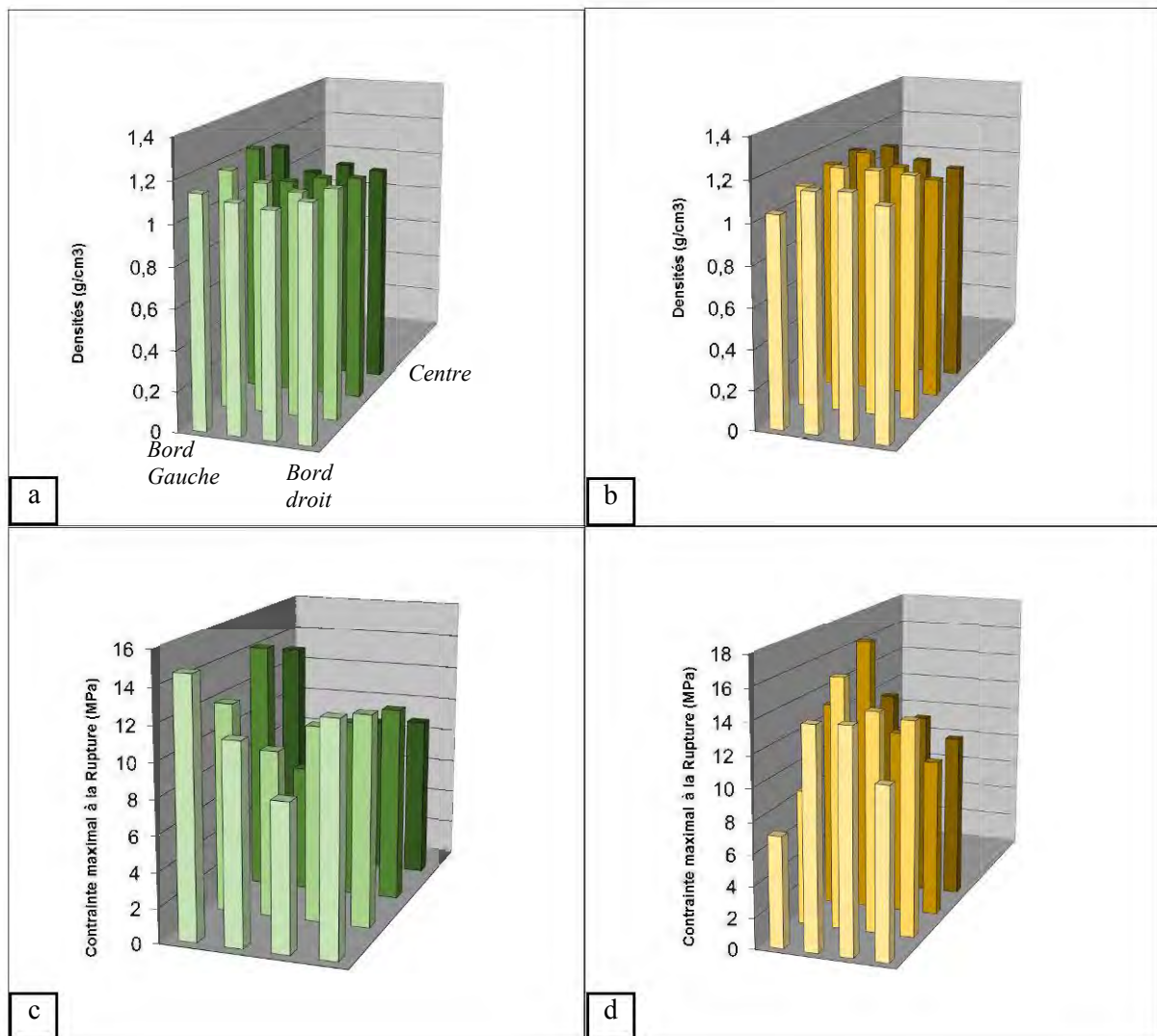


Presse utilisée : Thermpresse PEI 400T

Figure IV-42 : Protocole de thermopressage utilisé pour la réalisation des plaques de parement en Foin des Marais

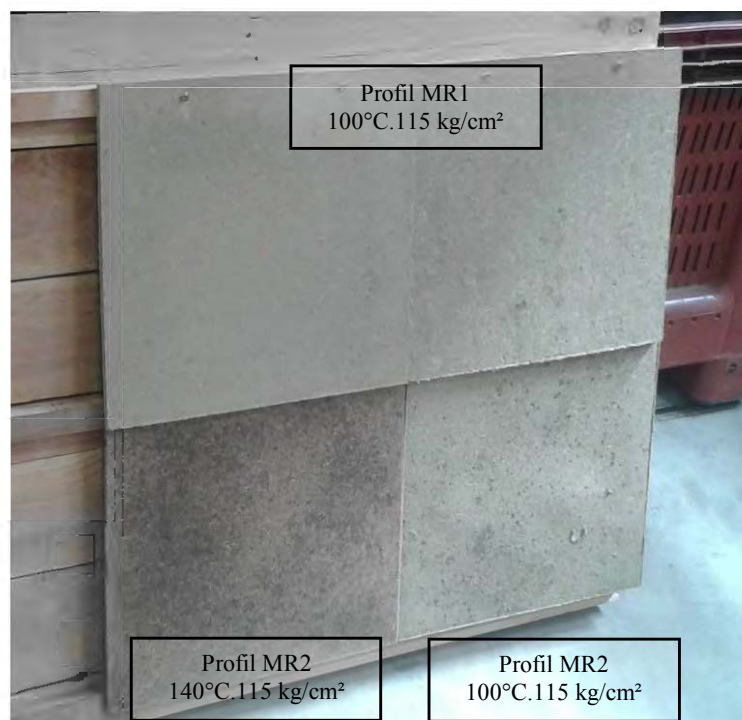


La cartographie des caractéristiques mécaniques (Annexe IV-VI.3) réalisées à partir d'éprouvettes prélevées sur des demi-plaques thermopressées (Figure IV-43) montre que la densité varie peu à la surface des plaques. Tout au plus, les plaques obtenues avec les agrofibrés fonctionnalisés avec le profil d'encollage comportant deux séries de malaxeurs bilobes de plus grande longueur (profil MR1) conduisent à une contrainte à rupture moyenne un peu plus élevée ( $12,2 \pm 2,4$ MPa) et moins d'effet de bord que celles obtenues à partir des agrofibrés fonctionnalisés avec le profil d'encollage comportant trois séries de malaxeurs plus courtes (profil MR2) (Figure IV-44). L'aspect de surface des plaques est voisin, avec toutefois un peu plus de piquetage sombre dans le cas des agrofibrés encollés avec le profil de vis MR2. L'augmentation de la température de thermopressage provoque l'apparition d'une variation de teinte vers le brun plus sombre.



**Figure IV-43 : Cartographie de demi-plaque d'agrofibrés D23C1 et D24C1 thermopressées dans des conditions identiques**

a – Densité (D23C1) ; b – Densité (D24C1) ; c – contrainte maximale à la rupture (D23C1) ; d – contrainte maximale à la rupture (D24C1)



**Figure IV-44 : Quatre plaques de parements provenant d’agrofibres encollées par les profils MR1 et MR2**

Les plaques de parement ainsi produites en série prototype ont les caractéristiques suivantes (Annexe IV-VI.3) :

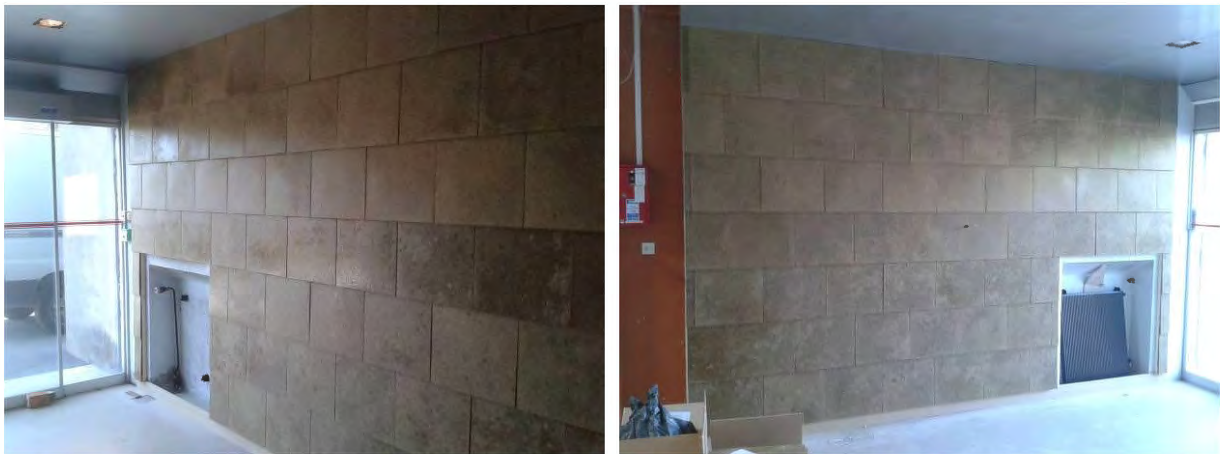
- une dimension de 40x40x0,9cm, avec une densité de 1,2g/cm<sup>3</sup>, soit une masse moyenne de 1,7kg autorisant une manutention aisée au montage.
- un module d'élasticité en flexion de 645±155MPa, traduisant une certaine souplesse des plaques; et une résistance maximale en flexion de 12,3±3MPa, autorisant un poids d'environ 80kg sur un plaque posée entre deux appuis écartés de 35cm. Elles résisteront donc à la contrainte exercée par un homme en appui sur le mur.
- Une dureté de surface (Shore D) globale de 68 ±5° (face supérieur : 71±5° ; face inférieur : 65±4°)
- Enfin, les mesures de comportement au feu réalisées au laboratoire Central de la Préfecture de Parais (Tableau IV-22) permettent de les classer dans la catégorie M3 (Norme NF P. 92.507) ou B (EN 13501-1), ce qui autorisera leur mise en œuvre entre autre comme élément d’habillage mural ou de sol d’un local, élément de cloison ou élément de mobilier (réglementation française DTU bois-feu 88 - Arrêté du 22 juin 1990).

	<b>Prototype de plaque de parement</b>
<b>Essais par rayonnement</b>	
Temps nécessaire à la première inflammation de la face exposée à l'épiradiateur (s)	100-110
Temps nécessaire à la première inflammation de la face non-exposée à l'épiradiateur (s)	> 1200

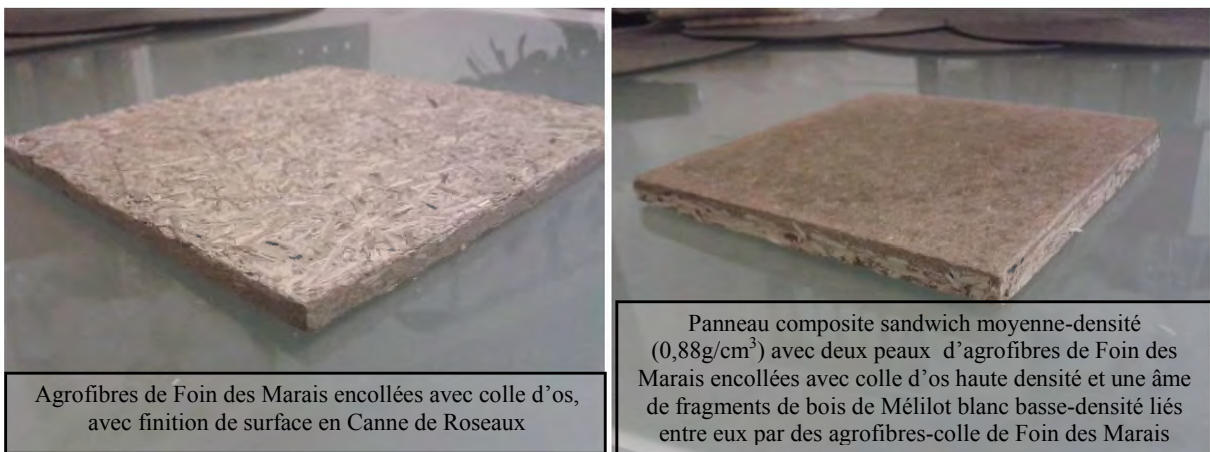
**Tableau IV-22 : Mesures de réactions au feu par rayonnement et de vitesse de propagation de flamme réalisées sur les plaques de parement en agromatériau d’agrofibres de Foin des Marais**

Pour améliorer la finition de surface et diminuer la sensibilité aux variations d'humidité ambiante susceptibles de provoquer des variations dimensionnelles, les plaques ont été vernies avant montage et posées en tuilage sur le châssis bois fixé sur deux surfaces murales de 11m<sup>2</sup> (Figure IV-45). Aucune

difficulté particulière n'a été rencontrée au montage par un professionnel du bâtiment. Seules quelques déformations de plaques sont apparues dans le temps après environ 4 mois, suite aux variations d'hygrométrie ambiante dans le hall non chauffé, et dans les zones pour lesquelles l'espace entre le mur et les plaques se serait avéré insuffisant. Ce point nécessitera donc une étude complémentaire pour diminuer la sensibilité à l'humidité, inhérente aux agrofibrés elles-mêmes et à la colle d'os mis en œuvre. Plusieurs voies ont été abordées dans ce sens: la recherche d'une formulation de colle biosourcée sur laquelle nous reviendrons à travers le dernier chapitre de ce manuscrit; et la sélection d'agrofibrés présentant une plus faible affinité pour l'eau. Ce dernier point a d'ores et déjà été abordé à travers la réalisation d'agrofibrés fonctionnalisés par la colle d'os et des agrofibrés issues du broyage de cannes de Roseau, ou de défibrage mécanique orienté du Mélilot (Figure IV-46). Dans ces matériaux, c'est l'agrofibré de Foin des Marais fonctionnalisée par la colle d'os qui joue le rôle de liant des autres agrofibrés, permettant d'apporter au matériau d'autres fonctionnalités comme la résistance à l'eau, la protection contre les ravageurs (champignons, rongeurs,...), la résistance au feu, mais aussi de moduler les propriétés d'isolation phonique et thermique, voir mécanique.



**Figure IV-45 : Les plaques de parement agrosourcées de démonstration dans le sas d'entrée de la pépinière d'entreprise de la CCCE**



**Figure IV-46 : Plaques multifibrés provenant de la CCCE**

### **IV.3. Etude de l'incorporation des agrofibrés dans les matiéres plastiques pour la production de composites thermoplastiques**

Les fibres naturelles sont aussi de plus en plus exploitées pour le renforcement mécanique des matériaux du type polymères plastiques (§ I.1.2). Leur coût de revient plus faible compense leurs plus faibles propriétés mécaniques, comparés aux renforts plus usuels (fibres de verre, fibres de carbone). Généralement, dans le marché de la construction, les marges se font principalement sur le volume et moins sur la plus-value unitaire. La diminution des coûts de production tout en conservant des propriétés mécaniques acceptables est un bon aiguillon économique pour le développement des composites fibres/polymères thermoplastiques. De plus, la part d'agrofibrés présent dans le matériau permet souvent de l'alléger, et d'être partiellement biosourcé, ce qui réduit son impact environnemental d'autant plus que les polymères thermoplastiques chargés en agrofibrés sont souvent recyclables.

Actuellement deux types d'agrofibrés sont principalement recherchés : des agrofibrés de hautes qualités de type fibres textiles comme le chanvre ou le lin pour leurs performances mécaniques et leurs grandes dimensions, dans lesquelles on peut inclure les agrofibrés de bambou, de plus en plus étudiés ; et les broyats micronisés de biomasses végétales (bois, pailles,...) (Hill et Hughes 2010, Summerscales et al. 2010, Abdul Khalil et al. 2012, Dittenber et GangaRao 2012, Ku et al. 2011, Faruk et al. 2012, Ho et al. 2012).

Néanmoins, l'inconvénient majeur de ces agrofibrés est leur hydrophilie, qui peut changer leurs dimensions et leurs caractéristiques mécaniques (§ I.2.5). A l'inverse, les polymères thermoplastiques généralement utilisés dans les composites présentent une très bonne hydrophobicité, mais leurs modules d'élasticité dépassent rarement 5GPa (Gay 2005). Un composite polymère thermoplastique/agro fibre idéal permettrait au matériau fibreux de présenter une meilleure hydrophobicité, et au polymère une meilleure tenue mécanique. Cependant, l'opposition hydrophilie/hydrophobie pose des problèmes d'interface agro fibre/matrice, créant des zones de faiblesse d'où peuvent naître la rupture lors de la sollicitation mécanique. Afin de pallier à cette incompatibilité, plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre : la modification de la structure de l'agro fibre par traitements thermiques (rétification), ou traitements physico-chimiques (alcalinisation mercerisation,...), ou l'ajout d'agents de couplage (silane, anhydride maléique, anhydride acétique, anhydride succinique, anhydride phtalique,...) (Kabir et al. 2011, Faruk et al. 2012, Kabir et al. 2012, Dujardin 2014).

#### **IV.3.1. Etude du compoundage des agrofibrés dans une matrice thermoplastique modèle**

Le polymère thermoplastique modèle choisi est le polypropylène (PP) associé à de l'anhydride maléique greffé sur du polypropylène (PPMA) comme agent de couplage. L'anhydride maléique possède une double liaison carbone-carbone et deux groupements carboxylates, le rendant très réactif et lui permettant de créer des liaisons ester et des ponts hydrogènes avec les groupements hydroxyles de l'agro fibre. Beg et Pickering ont observé le doublement de résistance maximale et une multiplication par près de 5 du module d'élasticité dans les composites PP/fibres de bois dit kraft pour un ratio massique de 50% en agrofibrés et 2% en PPMA (Beg et Pickering 2006).

Trois types d'agrofibrés ont été sélectionnés pour leurs caractéristiques de taille et de forme :

- Le Foin des Marais micronisé (moins de 2% massique de refus par un tamis de 0.5 mm) : FM $\mu$  ;
- La Rouche micronisée (moins de 2% massique de refus par un tamis de 0.5 mm) : R $\mu$  ;
- Le Foin des Marais défibré thermo-mécaniquement (profil D8, ratio L/S ~ 1) : D8.

Les deux broyats micronisés sont proches de la fraction dite de « poussières » isolée en défibrage mécanique orienté en pilote Cadette. Les agrofibrés extrudées présentent quant à elles une ouverture intime de l'agro fibre, augmentant ainsi sa surface de contact, et donc son interface avec la matrice polymère thermoplastique.



L'incorporation des agrofibrés dans le mélange PP-PPMA est réalisée par compoundage en phase fondue dans un extrudeur bi-vis Evolum HT25 (Clextral, France) (Annexe IV.V.3) configuré en deux zones (Figure IV-47) :

- Une première zone de fonte et de mélange des polymères PP et PPMA à 180-190°C. Ces deux étapes sont effectuées grâce à une série de malaxeurs bilobes montés à 45°, puis à 90° suivie d'un contre-filet.
- Une seconde zone de mélange du polymère à l'état fondu et des agrofibrés à 180-165°C. L'alimentation de ces dernières est forcée par un gaveur à vis latéral. Le mélange est ensuite assuré par trois zones de malaxeurs bilobes dont une est couplée à un contre-filet. Le mélange est ensuite dégazé et extrudé par une filière à 155°C.

Le profil de vis installé dans le fourreau de l'extrudeur est décrit dans la Figure IV-48.

Le jonc formé en sortie de la filière installée à la fin du fourreau est refroidi en continu dans l'eau, puis est passé dans un couteau granulateur. Les granulats obtenus sont ensuite séchés à 50°C pendant 24h.

Les conditions opératoires des essais réalisés à différents taux d'incorporation d'agrofibrés sont rassemblées dans le Tableau IV-23.

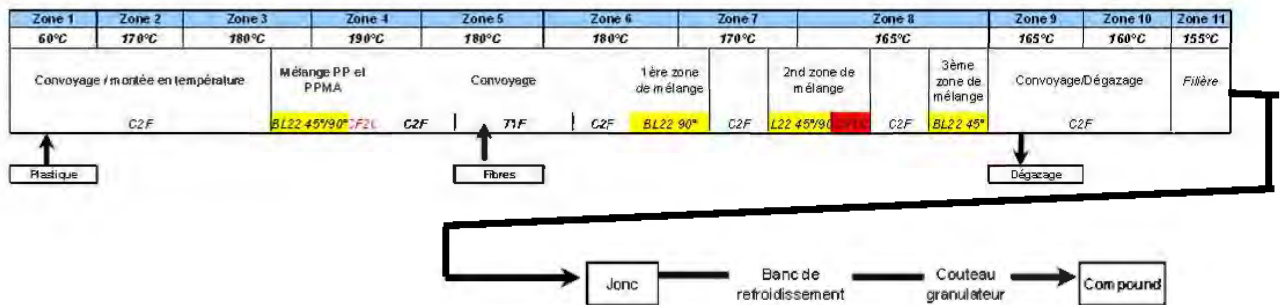


Figure IV-47 : Configuration de l'extrudeur Evolum HT25 utilisé pour le compoundage des agrofibrés dans le PP-PPMA

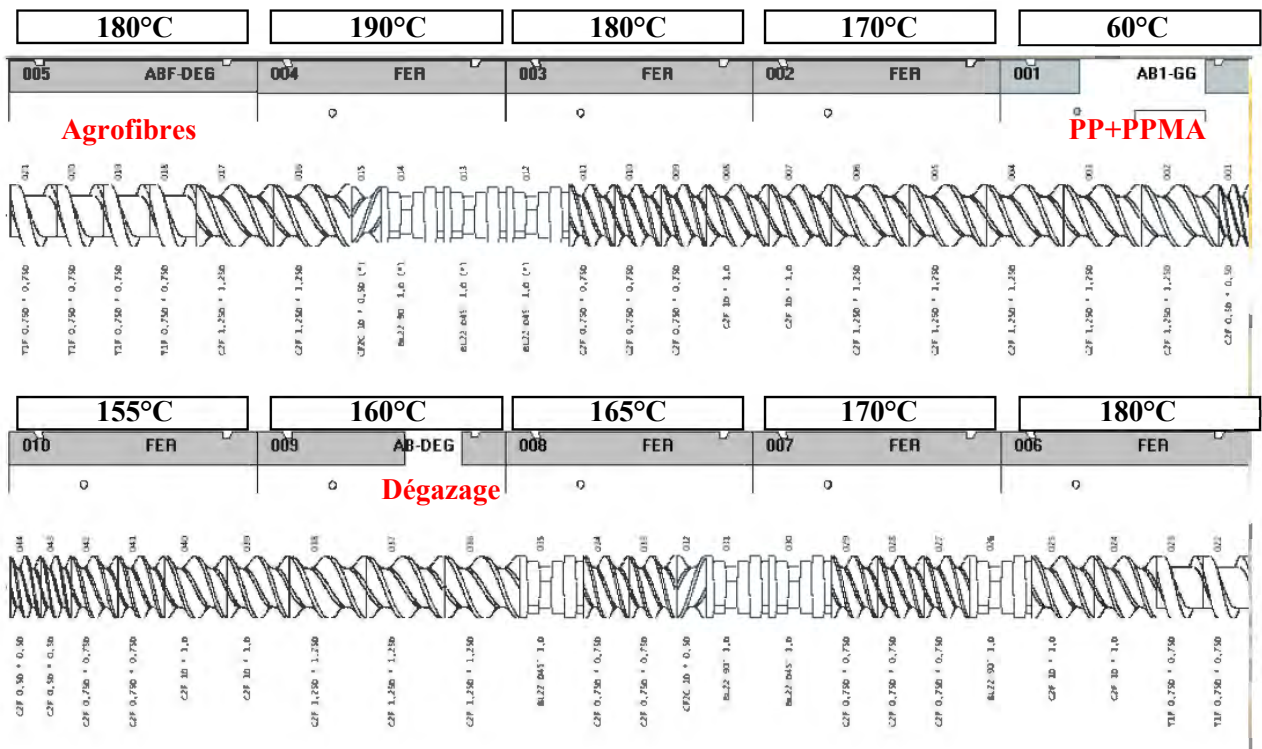


Figure IV-48 : Profil de vis mis en œuvre pour le compoundage des agrofibrés dans le PP-PPMA en extrudeur Evolum bi-vis HT25



Matière première	Débit entrant		Pourcentage d'agrofibrés dans le composite	Ratio agrofibre/matrice	Ratio agrofibre/PPMA	Vitesse de vis N <i>tpm</i>	Couple <i>% du couple max</i>	Pression en butée	EMS <i>Wh/kg</i>
	PP + 5%w PPMA <i>kg/h</i>	Agrofibre <i>kg/h</i>							
<b>PP+PPMA</b> -	12,0	-	0%	-	-	146,7 ± 2,4	50,7 ± 2,3	15,7 ± 0,6	183 ± 9
<b>FM<math>\mu</math> 15%</b> Foin des Marais	10,2	1,8	15%	0,18	3,5	146,7 ± 2,2	46,3 ± 1,4	18,1 ± 0,5	168 ± 6
<b>FM<math>\mu</math> 30%</b> micronisé	8,4	3,6	30%	0,43	8,6	146,3 ± 2,4	45,2 ± 1,8	20,1 ± 0,9	163 ± 7
<b>FM<math>\mu</math> 40%</b>	7,2	4,8	40%	0,67	13,3	146,0 ± 2,5	45,8 ± 1,6	21,9 ± 0,5	166 ± 7
<b>R<math>\mu</math> 15%</b> Rouche	10,2	1,8	15%	0,18	3,5	146,4 ± 2,4	46,5 ± 1,5	18,2 ± 0,5	172 ± 7
<b>R<math>\mu</math> 30%</b> micronisée	8,4	3,6	30%	0,43	8,6	146,2 ± 2,4	46,5 ± 1,4	20,0 ± 0,4	172 ± 7
<b>R<math>\mu</math> 35%</b>	7,8	4,1	35%	0,54	13,3	147,3 ± 1,9	45,2 ± 1,6	19,8 ± 0,4	168 ± 8
<b>D8 15%</b> Foin des Marais	10,2	1,8	15%	0,18	3,5	128,4 ± 0,4	51,4 ± 1,8	19,2 ± 0,6	165 ± 6
<b>D8 30%</b> extrudé	8,4	3,6	30%	0,43	8,6	128,4 ± 0,0	51,2 ± 1,6	21,4 ± 0,8	165 ± 7

Tableau IV-23 : Conditions opératoires des essais de compoundage des agrofibrés dans le PP-PPMA en extrudeur bi-vis Evolum HT25

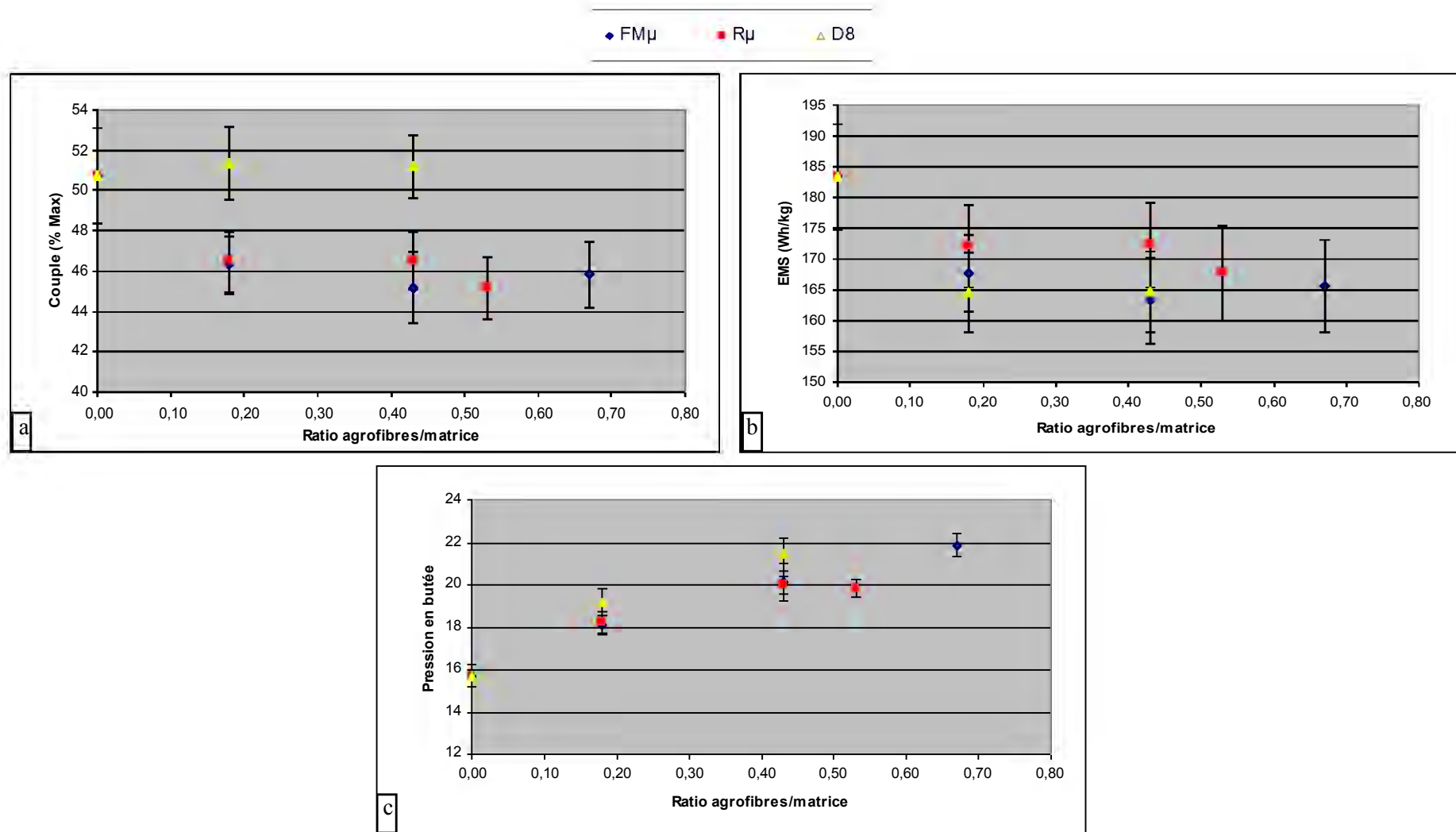


Figure IV-49 : Evolution du couple, de la pression en butée et de l'énergie mécanique spécifique en fonction du taux d'incorporation et de la nature des agrofibres pour compoundage avec le PP-PPMA en extrudeur bi-vis Evolum HT25

a – Couple ; d – Energie mécanique spécifique ; c – Pression en butée

Par comparaison avec l'extrusion de PP-PPMA seul, l'incorporation des agrofibrés diminue le couple de 4 à 5%, indépendamment du taux d'incorporation, à vitesse de rotation de vis équivalente (Figure IV-49a). De même, l'énergie mécanique spécifique diminue avec l'introduction des agrofibrés, de l'ordre de 11 à 20kW/h selon leur nature et leur proportion (Figure IV-49b). Bien que ces effets soient relativement faibles, ils pourraient indiquer que la contribution de la fusion et du mélange des polymères PP-PPMA (proche de 180 Wh/kg) reste prépondérante vis-à-vis de la consommation d'énergie mécanique, par rapport à celle liée à l'incorporation et au mélange des agrofibrés avec la phase fondue. Sous l'hypothèse d'une contribution proportionnelle aux masses, l'incorporation de 30% d'agrofibres correspondrait à moins du quart de l'énergie mécanique consommée, et au tiers pour 40% d'agrofibres incorporées. L'énergie mécanique liée au compoundage avec les agrofibrés correspond à l'augmentation de viscosité du mélange, que traduit directement l'augmentation de pression en butée (Figure IV-49c) : l'écoulement du mélange agrofibre-polymère fondu devient de plus en plus difficile dans les zones restrictives de malaxage et de contrefilet, et au passage dans la filière d'extrusion.

Dans tous les cas, les compounds obtenus sont de formes et de tailles relativement régulières (Figure IV-50), ne présentant pas de différences observables à l'œil nu en fonction du type d'agrofibres incorporées ; et leur coloration brune s'intensifie avec l'augmentation du taux d'incorporation.



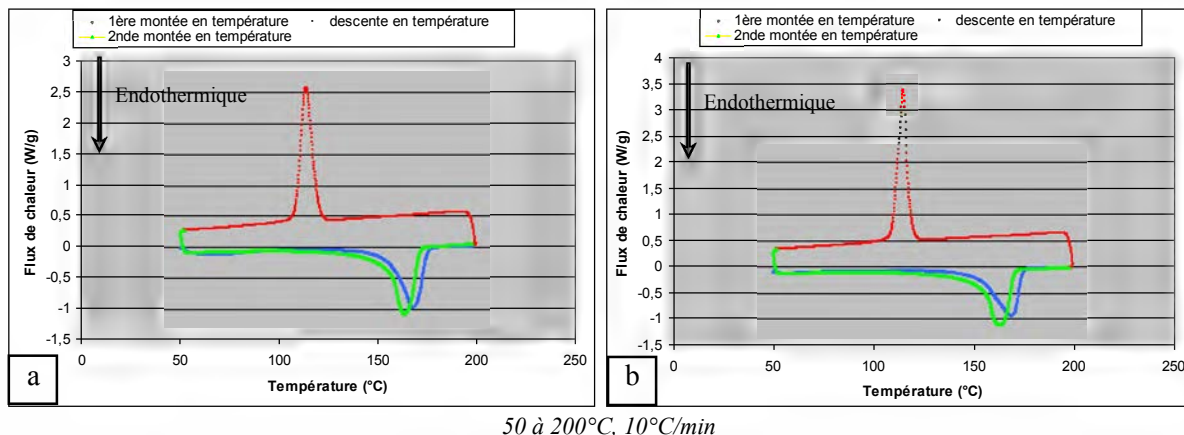
**Figure IV-50 : Compound de PP-PPMA/Foin des Marais micronisé importé 40% massique**

### **IV.3.2. Caractérisation des compounds agrofibrés/PP-PPMA et conditions de moulage par injection thermoplastique**

Deux caractéristiques principales des compounds PP-PPMA/agrofibrés doivent être étudiées pour déterminer les conditions de mise en forme du matériau par injection thermoplastique : leur comportement thermique et leur rhéologie en phase fondue.

#### **IV.3.2.1. Analyses enthalpique différentielle des compounds**

Les analyses enthalpiques différentielles (Annexe IV-IV.3) menées sur les compounds montrent que l'ajout de 5% massique de PPMA ne modifie pas le comportement thermique de la matrice thermoplastique, qui présente un pic endothermique de fusion, débutant à 140°C et se finissant à 180°C, et un pic exothermique de cristallisation lors du refroidissement entre 130 et 105°C (Figure IV-51). Ces événements thermiques sont réversibles.



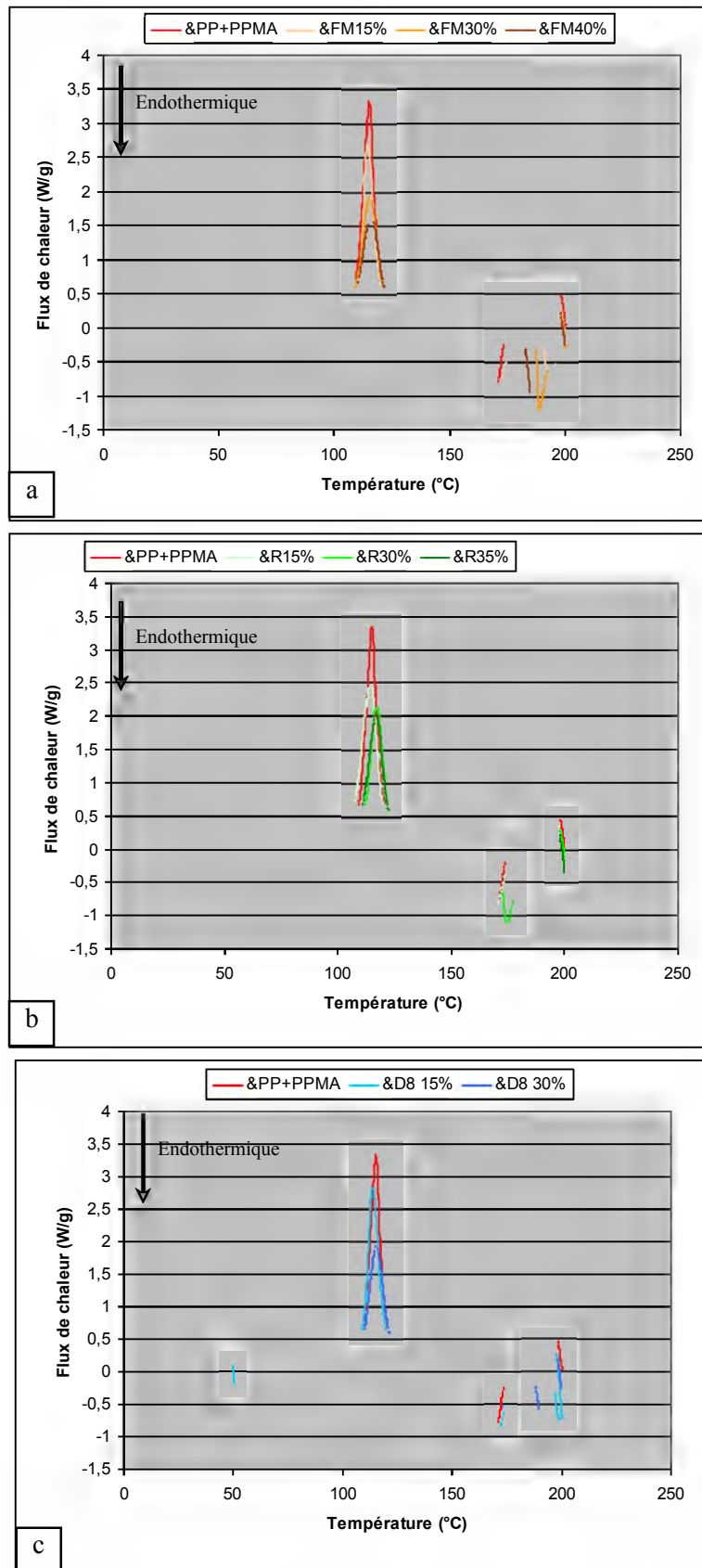
**Figure IV-51 : Analyse enthalpique différentielle à balayage de la matrice thermoplastique modèle PP+PPMA**  
a – PP seul ; b – PP+PPMA

L'ajout d'agrofibrés, quelle que soit leur nature, ne modifie pas les événements thermiques observés pour la matrice PP-PPMA, mais fait apparaître un nouveau pic se déplaçant entre 175 et 200°C en fonction de la nature des agrofibrés (Figure IV-52 et Tableau IV-24). Dans le cas des microfibrés de Foin des Marais broyé, la température du maximum diminue de 194 à 186°C avec la diminution du taux d'incorporation, tout comme l'amplitude du pic. Les agrofibrés de Foin des Marais extrudés semblent se comporter de la même façon vis-à-vis de ce phénomène. Par contre, dans le cas des agrofibrés de Rouche micronisés, si le nouveau pic endothermique apparaît bien pour un taux d'incorporation de 30%, sa température au maximum du pic est plus faible (175°C), et elle est plus élevée pour une charge de 35% (189°C) avec un pic moins important. Enfin, le pic n'est plus observable pour un taux de 15%.

Bien que ces résultats puissent apparaître contradictoires, plusieurs indications peuvent en être tirées :

- Le caractère irréversible du phénomène endothermique apparaissant dans les compounds de Foin des Marais à une température supérieure à 185°C plaide en la faveur d'une transformation chimique de la structure du composite formé, qui pourrait être la réaction de couplage interfaciale entre les agrofibrés et le PPMA. Cette réaction, mettant en jeu les groupements carboxyles du PPMA et les groupements hydroxyles accessibles à la surface des agrofibrés pour former des liaisons esters, pourrait conduire à la formation d'une phase de nature thermodurcissable, et donc non réversible à la température. La température de compoundage des agrofibrés avec le mélange PP-PPMA ne dépassant pas 165°C dans l'extrudeur bi-vis, cette réaction de couplage ne s'y produirait pas, sauf dans le cas d'un auto-échauffement.

- La proximité des températures au maximum du pic dans le cas du Foin des Marais broyé aux différents taux d'incorporation des agrofibrés indique qu'il s'agit du même phénomène s'apparentant à une réticulation en surface des agrofibrés dont le rendement serait corrélé à la surface accessible et donc à la proportion d'agrofibrés dans le compound, même si le ratio PPMA/agrofibrés diminue avec le taux d'incorporation des agrofibrés. A 30% de taux d'incorporation, la température du maximum du pic est la même pour le Foin des Marais broyé ou défibré thermomécaniquement, mais le flux de chaleur endothermique plus important pour le second témoignant de la grande surface accessible à la réaction du fait de l'ouverture des agrofibrés (§ III.3). La concentration en PPMA dans le PP ne variant pas lors des essais de compoundage, la probabilité de rencontre avec la surface des agrofibrés augmentera avec le taux d'agrofibrés incorporés.



50 à 200°C, 10°C/min

**Figure IV-52 : Comparaison des profils d'analyse enthalpique différentielle sur les compounds de PP+PPMA chargé en agrofibrés à différents taux d'incorporation**

a – Compounds chargés en Foin des Marais micronisé ; b – Compounds chargés en Ruche micronisé ; c – Compounds chargés en Foin des Marais défibré thermomécaniquement



Taux d'incorporation d'agrofibrés	FM $\mu$	R $\mu$	D8
15%	194°C	-	199°C
30%	189°C	175°C	192°C
35%		189°C	
40%	186°C		

**Tableau IV-24 : Température du maximum de l'évènement thermique apparaissant lors d'ajout d'agrofibrés dans la matrice de PP-PPMA**

Ces hypothèses, cohérentes dans le cas du Foin des Marais, ne permettent pas d'interpréter complètement le comportement observé pour les agrofibrés de Rouche broyées. Un maximum du pic de flux endothermique apparaît bien à 189°C pour un taux d'incorporation de 35%, proche de celles observées pour le Foin des Marais. La plus faible intensité pouvant s'interpréter comme liée à la différence de composition chimique à la surface des agrofibrés, celle de Foin étant plus riche en composés hydrosolubles susceptibles d'interagir avec le PPMA par la présence en plus grande proportion de fonctions hydroxyles. Remarquons cependant que les agrofibrés de Rouche contiennent un peu plus d'hémicelluloses que celles de Foin des Marais (Tableau III-2) et que ce biopolymère reste le plus accessible aux réactions impliquant des groupements hydroxyles. Mais le déplacement de la température du maximum du pic endothermique à 175°C, devenant proche de la température de fusion de la matrice PP-PPMA, ainsi que son intensité sont surprenants, d'autant plus que cette température est proche de celle des conditions d'extrusion. L'absence du pic endothermique à 15% de taux d'agrofibrés incorporés ne permet pas de conclure quant à un changement de la nature de l'interface réticulée avec le PPMA.

Il apparaît cependant au vu de ces résultats qu'une température de 170 à 190°C permettrait dans tous les cas d'assurer la réaction de couplage du PPMA avec la surface des agrofibrés. Ce couplage agira sur le comportement rhéologique des mélanges en phase fondue.

#### *IV.3.2.2. Comportement rhéologique des compounds en phase fondue*

Le comportement rhéologique des compounds PP-PPMA/agrofibrés est étudié avec un viscosimètre micro-compounder Haake MiniLab (Thermo Fisher Scientific, Etats-Unis) équipé d'une double vis conique, en configuration recirculation (Annexe IV-IV.12). La mesure de la viscosité apparente du mélange fondu à une température est déterminée en fonction de la vitesse de rotation des vis qui conditionne le taux de cisaillement exercé sur la matière.

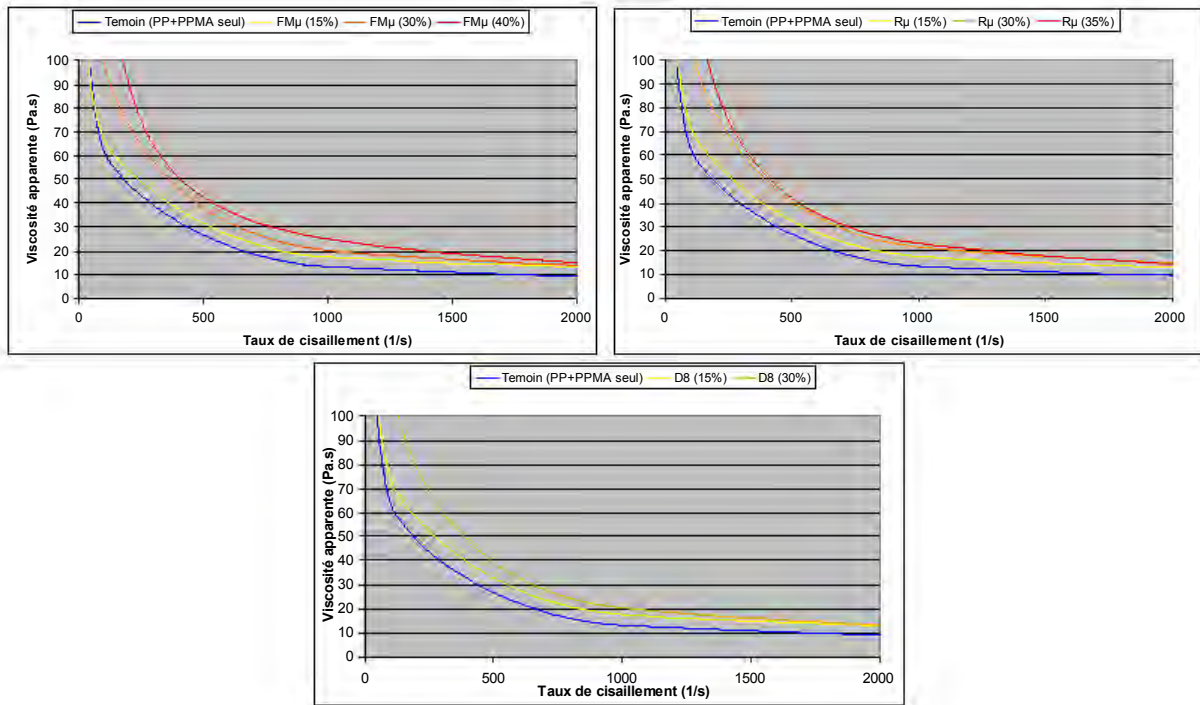
Les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement obtenues pour chaque compound avec les agrofibrés à 180°C (Figure IV-53) confirment leur comportement rhéofluidifiant, comparable à celui du PP-PPMA seul. Comme attendu, la viscosité des mélanges augmente avec le taux d'incorporation des agrofibrés (Crowson et Folkes 1980, George et al. 1996, Guo et al. 2005) ; et à 15 et 30% d'agrofibrés, le comportement d'écoulement des compounds avec les différents agrofibrés est le même (Figure IV-54). Enfin, pour la Rouche comme pour le Foin des Marais, l'augmentation de la température de 170 à 190°C diminue la viscosité (Figure IV-55).

Le comportement rhéologique en phase fondue (Tableau IV-25) de tous les compounds étudiés peut être modélisé de façon satisfaisante par une loi de puissance d'Oswald-de Waele reliant la viscosité apparente  $\eta_a$  au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , par la relation :

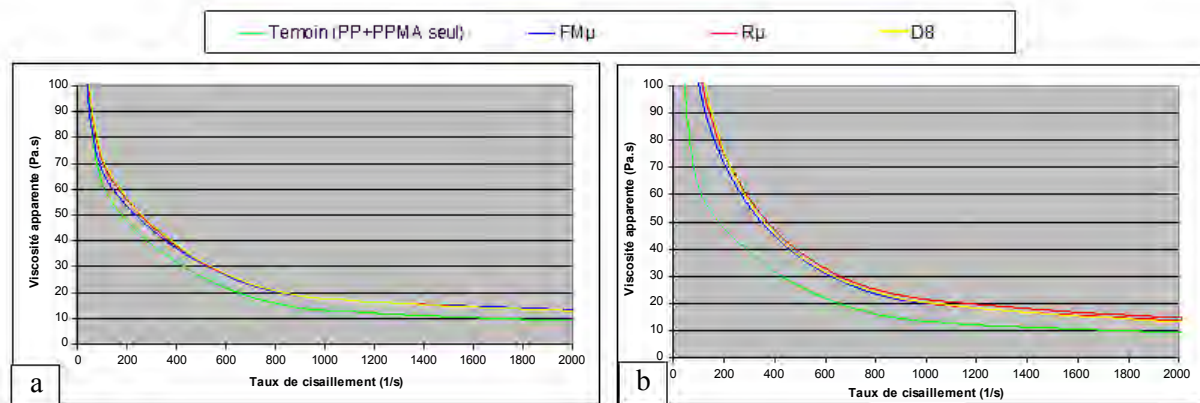
$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n \quad \eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \times \dot{\gamma}^{n-1}$$

Avec K l'indice de consistance (constante en Pa) et  
n l'indice d'écoulement (sans dimension)  
 $\tau$  la contrainte

➤ K est la constante obtenue par extrapolation lorsque le taux de cisaillement est considéré comme infiniment faible. Elle donne un indice de la consistance du matériau au repos, et plus elle sera élevée, plus le matériau sera visqueux et s'opposera à sa déformation sous faible taux de cisaillement.

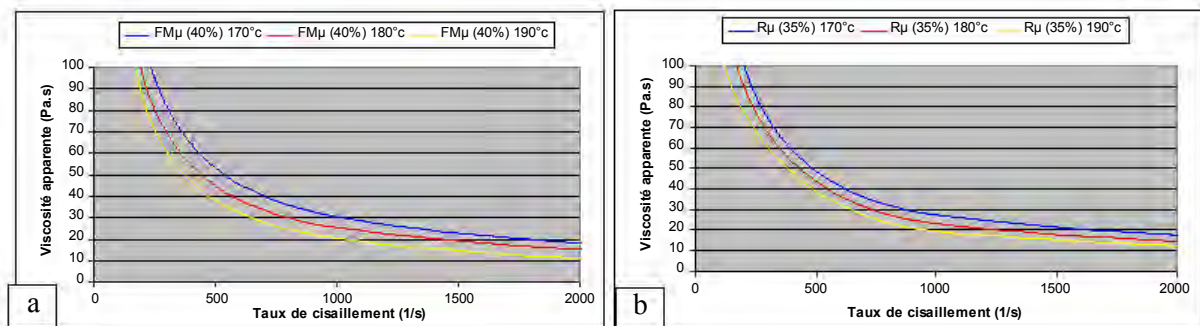


**Figure IV-53 : Influence du taux d'incorporation sur le comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 180°C**



**Figure IV-54 : Influence du type d'agrofibrés sur le comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 180°C**

a – Agrofibres incorporées à 15% massique, b – agrofibres incorporées à 30% massique



**Figure IV-55 : Influence de la température d'injection sur le comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement**  
 a – Broyat micronisé de Foin des Marais incorporé à 40% massique, b – Broyat micronisé de Foin des Marais incorporé à 35% massique

➤  $n$  est un indice qui permet de qualifier la pseudo-plasticité du matériau, c'est-à-dire la sensibilité de son écoulement vis-à-vis de la contrainte et de la vitesse à laquelle cette dernière est appliquée (taux de cisaillement). Dans le cas des polymères, cet indice, aussi appelé indice d'écoulement, est souvent assimilé à un indicateur de l'enchevêtrement des chaînes polymères. Il est compris entre 0 et 1 pour les fluides rhéofluidifiants, une valeur proche de 1 le rapprochant d'un fluide newtonien (viscosité constante, indépendante du taux de cisaillement), et une valeur proche de 0 correspond au comportement d'un corps rigide. Plus  $n$  sera faible, et plus la viscosité de la phase fondue sera sensible au taux de cisaillement.

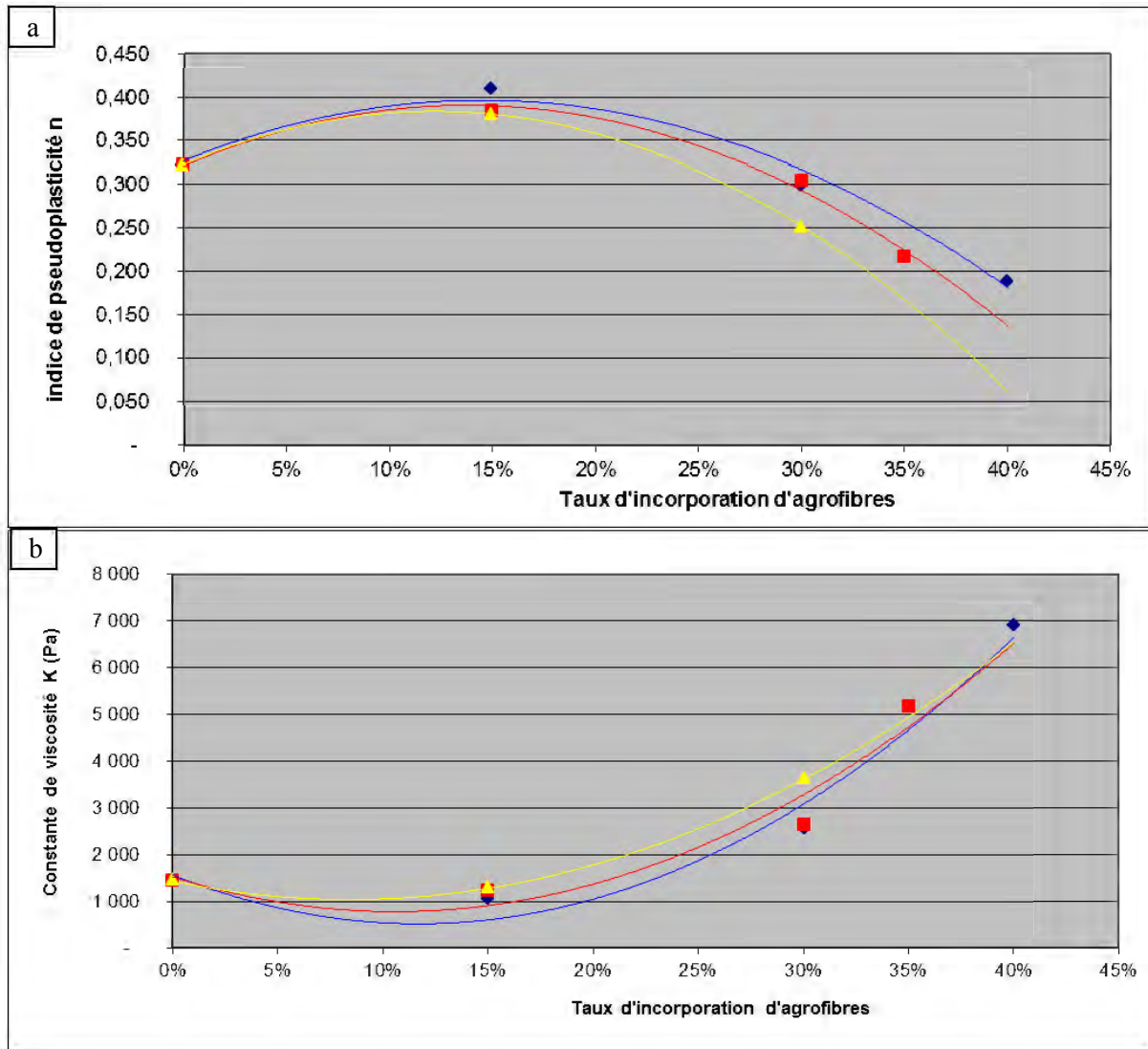
Matière végétale	Taux d'agrofibrés % masse totale	Température d'injection: °C	K Pa	n
PP+PPMA	0%	180	1 434	0,322
Foin des Marais broyé <i>FM<math>\mu</math></i>	15%	180	1 030	0,410
	30%	180	2 554	0,299
	40%	170	8 451	0,187
		180	6 893	0,188
		190	8 644	0,126
Rouche broyée <i>R<math>\mu</math></i>	15%	180	1 230	0,384
	30%	180	2 649	0,304
	35%	170	5 502	0,231
		180	5 156	0,216
		190	3 529	0,249
Foin extrudé <i>D8</i>	15%	180	1 279	0,380
	30%	180	3 614	0,251

*Coefficients de corrélation  $R^2 > 97\%$  pour toutes les régressions linéaires*

**Tableau IV-25 : Indice de consistance K et indice d'écoulement n déterminés sur les compounds à différentes températures**

Dans le cas des composites, compte tenu de la nature hétérogène des phases en présence que l'on peut considérer comme une dispersion d'une phase solide (les agrofibrés) dans une matrice de polymères pseudo-plastiques (le polypropylène) avec une interface agrofibre/polymère assurant un couplage (PPMA), l'interprétation de l'évolution des indices de consistance et d'écoulement peut être délicate : le cisaillement imposé s'applique-t-il de la même façon à la phase polypropylène et aux agrofibrés? Le comportement à l'écoulement des deux phases est-il le même, et comment se comporte l'interface vis-à-vis des contraintes? Toutefois, l'absence observable sur les courbes d'écoulement de phénomène de glissement d'une phase par rapport à l'autre, et leur modélisation satisfaisante selon la loi de puissance ( $R^2 > 97\%$ ) nous permet en première approximation d'assimiler les compounds à un matériau pseudo-homogène.

Il apparaît alors que l'introduction de 15% d'agrofibrés conduit à une légère diminution de la consistance du matériau fondu à 180°C et à l'augmentation de son indice d'écoulement par comparaison avec ceux du PP-PPMA seul (Figure IV-56). Les compounds fondus faiblement chargés se comportent comme un matériau moins consistant (moins visqueux à faible cisaillement) mais nécessitant plus de cisaillement pour s'écouler (Crowson et al. 1980, Kalaprasad et al. 2003). A 30% de charge en agrofibrés, la sensibilité aux taux de cisaillement redevient proche de celle du PP-PPMA (proche valeur de  $n$ ), mais la consistance de la phase fondue a plus que doublée, et pour 35 et 40% respectivement d'agrofibrés de Rouche et de Foin des Marais micronisés, les valeurs de K et  $n$  rapprochent les compounds fondus à 180°C du comportement d'un matériau plus consistant et rigide que le PP-PPMA. Remarquons que l'intensité du pic endothermique observé en analyse enthalpique différentielle précédemment autour de 190°C, qui pourrait traduire la formation d'une interface entre le PP et la surface des agrofibrés grâce au PPMA, augmente dans le même sens avec le taux d'agrofibrés incorporées dans le cas du Foin des Marais. Au-delà de l'effet de charge du polymère par les agrofibrés, cette corrélation pourrait indiquer un apport du couplage interfacial entre les agrofibrés et le polymère sur la consistance et l'indice d'écoulement des compounds.



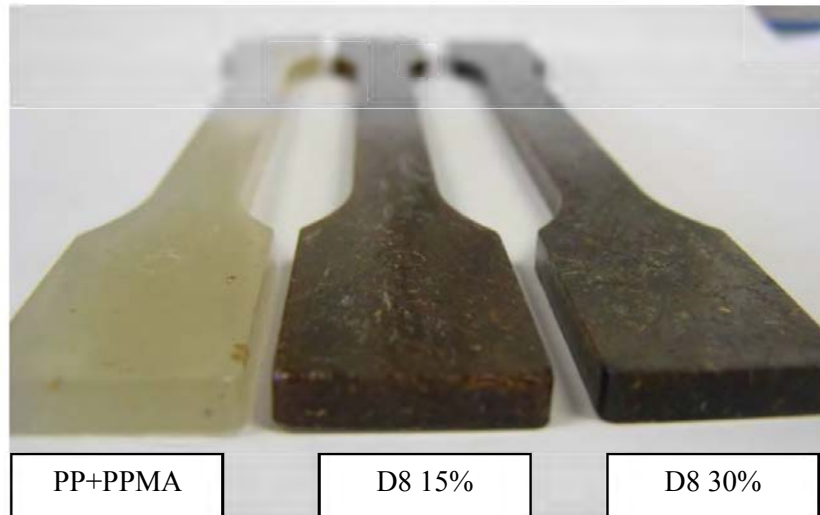
**Figure IV-56 : Indice de consistance et indice d'écoulement à 180°C en fonction du taux d'incorporation d'agrofibrés dans le compound**  
a – Indice de consistance K, b – Indice d'écoulement n

Cependant, en dépit de ces caractéristiques de consistance et de sensibilité aux contraintes de cisaillement, les courbes d'écoulement en phase fondue montrent que tous les mélanges PP-PPMA/agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche obtenus par compoundage en extrudeur bi-vis pourront s'écouler sous contrainte avec une viscosité inférieure à 30Pa.s dès lors que le cisaillement atteindra des valeurs de  $10^3 \text{s}^{-1}$ . A 180°C et  $2000 \text{s}^{-1}$ , la viscosité (<15Pa.s) devient proche de celle du PP-PPMA seul (10Pa.s) même à taux d'incorporation de 40% d'agrofibrés. Ces valeurs de taux de cisaillement sont largement inférieures à celles atteintes dans les outils de formage plasturgique ( $10^5$  à  $10^7 \text{s}^{-1}$ ), et l'écoulement des compounds en phase fondue à 180°C ne devrait pas poser de problème pour le remplissage des moules par injection thermoplastique.

### IV.3.3. Moulage par injection thermoplastique des compounds agrofibrés/PP-PPMA

Le moulage des matériaux à base des compounds agrofibrés/PP-PPMA s'est fait sous forme d'éprouvettes normalisées à l'aide d'une presse à injecter VE 160 - 720 (Negri Bossi, Italie) à 180°C (température de la buse d'injection) et à 600 bars de pression dans un moule à 20°C. Le détail des conditions opératoires est disponible en annexe (Annexe IV-VI.2).

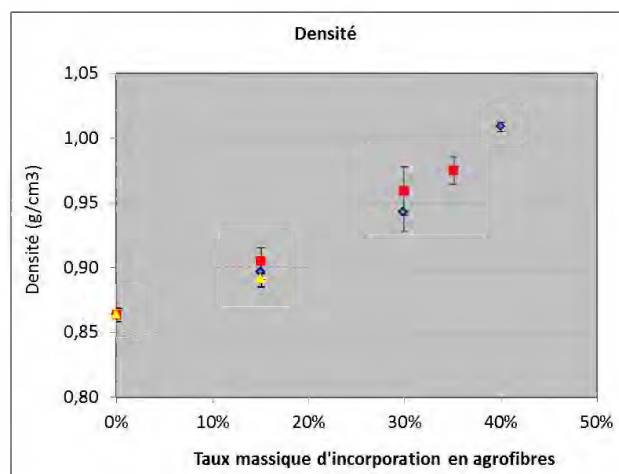
Les éprouvettes obtenues présentent une couleur brune, translucide, de plus en plus sombre avec l'augmentation du taux d'incorporation d'agrofibrés (Figure IV-52). Les agrofibrés observables à l'œil nu (inférieur au millimètre) semblent orientés aléatoirement.



**Figure IV-57 : Eprouvettes chargées injectées à partir de compounds de PP+PPMA et d'agrofibres de Foin des Marais défibré thermomécaniquement**

En plus de la densité des éprouvettes, les résistances mécaniques en traction et flexion sont déterminées selon les normes en vigueur (tenue en traction selon la norme européenne NF EN ISO 527-1:1993 ; tenue en flexion selon la norme européenne NF EN ISO 178). Les résultats de ces mesures sont synthétisés dans le Tableau IV-26.

La densité des éprouvettes injectées augmente avec le taux d'agrofibres incorporées, de façon quasi-linéaire jusqu'à 30%, compte tenu des écart-type de la mesure (Figure IV-58). A 15% de taux d'incorporation, et sous l'hypothèse que l'augmentation de densité du matériau injecté, par rapport au PP-PPMA seul, est uniquement liée à la masse des agrofibres introduites, les masses volumiques apparentes calculées pour les agrofibres seraient respectivement de 1,04 ; 1,08 et 1,14 g/cm<sup>3</sup> pour le Foin des Marais défibré thermo mécaniquement, le micronisé et la Rouche micronisée (Tableau IV-27) ; ce qui correspond à l'ordre des densités d'agrofibres unitaires décrites dans la littérature (§ I.2.5 et Annexe II). Notons que si cet ordre est respecté pour une charge en agrofibres de 30%, il n'en serait plus de même au-delà, les masses volumiques apparentes calculées pour les agrofibres se rapprochant de 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Ceci pourrait être corrélé à l'augmentation de consistance des compounds et l'intensification apparente du couplage à l'interface PPMA-agrofibres.



**Figure IV-58 : Densité des éprouvettes injectées en fonction de la proportion d'agrofibres incorporées**



Taux d'incorporation massique d'agrofibrés	PP + PPMA		FM $\mu$		R $\mu$			D8	
	0%	15%	30%	40%	15%	30%	35%	15%	
Densité	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,863 $\pm$ 0,005	0,896 $\pm$ 0,005	0,942 $\pm$ 0,015	1,009 $\pm$ 0,004	0,905 $\pm$ 0,010	0,959 $\pm$ 0,019	0,975 $\pm$ 0,010	0,890 $\pm$ 0,005
Traction	$E_y$ (MPa)	661 $\pm$ 20	1399 $\pm$ 118	2035 $\pm$ 87	2432 $\pm$ 30	1458 $\pm$ 116	2028 $\pm$ 69	2158 $\pm$ 62	1476 $\pm$ 26
	$s_{max}$ (MPa)	18,0 $\pm$ 0,3	28,5 $\pm$ 2,9	33,2 $\pm$ 0,7	34,1 $\pm$ 0,9	30,8 $\pm$ 2,7	33,8 $\pm$ 0,8	33,9 $\pm$ 0,7	28,3 $\pm$ 2,3
	$e_{max}$ (%)	21,4 $\pm$ 1,1	4,4 $\pm$ 1,1	4,3 $\pm$ 0,7	2,8 $\pm$ 0,2	5,2 $\pm$ 0,5	3,6 $\pm$ 0,4	3,3 $\pm$ 0,1	4,3 $\pm$ 0,8
	$s_R$ (MPa)	5,9 $\pm$ 3,2	26,2 $\pm$ 3,6	32,8 $\pm$ 0,8	31,8 $\pm$ 5,1	29,7 $\pm$ 2,9	33,3 $\pm$ 0,7	30,6 $\pm$ 6,0	27,3 $\pm$ 2,0
	$e_R$ (%)	68,2 $\pm$ 29,9	4,6 $\pm$ 1,3	4,4 $\pm$ 0,7	2,8 $\pm$ 0,2	5,7 $\pm$ 0,7	3,7 $\pm$ 0,4	3,4 $\pm$ 0,1	4,5 $\pm$ 1,0
Flexion	$E_f$ (MPa)	590 $\pm$ 22	1120 $\pm$ 66	2591 $\pm$ 84	1998 $\pm$ 142	1149 $\pm$ 56	2694 $\pm$ 147	1880 $\pm$ 74	1247 $\pm$ 77
	$s_{fM}$ (MPa)	21,6 $\pm$ 1,1	42,6 $\pm$ 2,0	50,8 $\pm$ 0,7	47,7 $\pm$ 2,3	41,9 $\pm$ 2,1	51,3 $\pm$ 3,0	50,5 $\pm$ 2,4	46,3 $\pm$ 1,6
	$e_{fM}$ (%)	10,0 $\pm$ 0,2	6,9 $\pm$ 0,4	3,0 $\pm$ 0,1	3,4 $\pm$ 0,2	6,9 $\pm$ 0,5	2,9 $\pm$ 0,2	3,8 $\pm$ 0,2	6,3 $\pm$ 0,6

Tableau IV-26 : Caractéristiques mécaniques déterminées sur les éprouvettes injectées de compounds chargés en agrofibrés

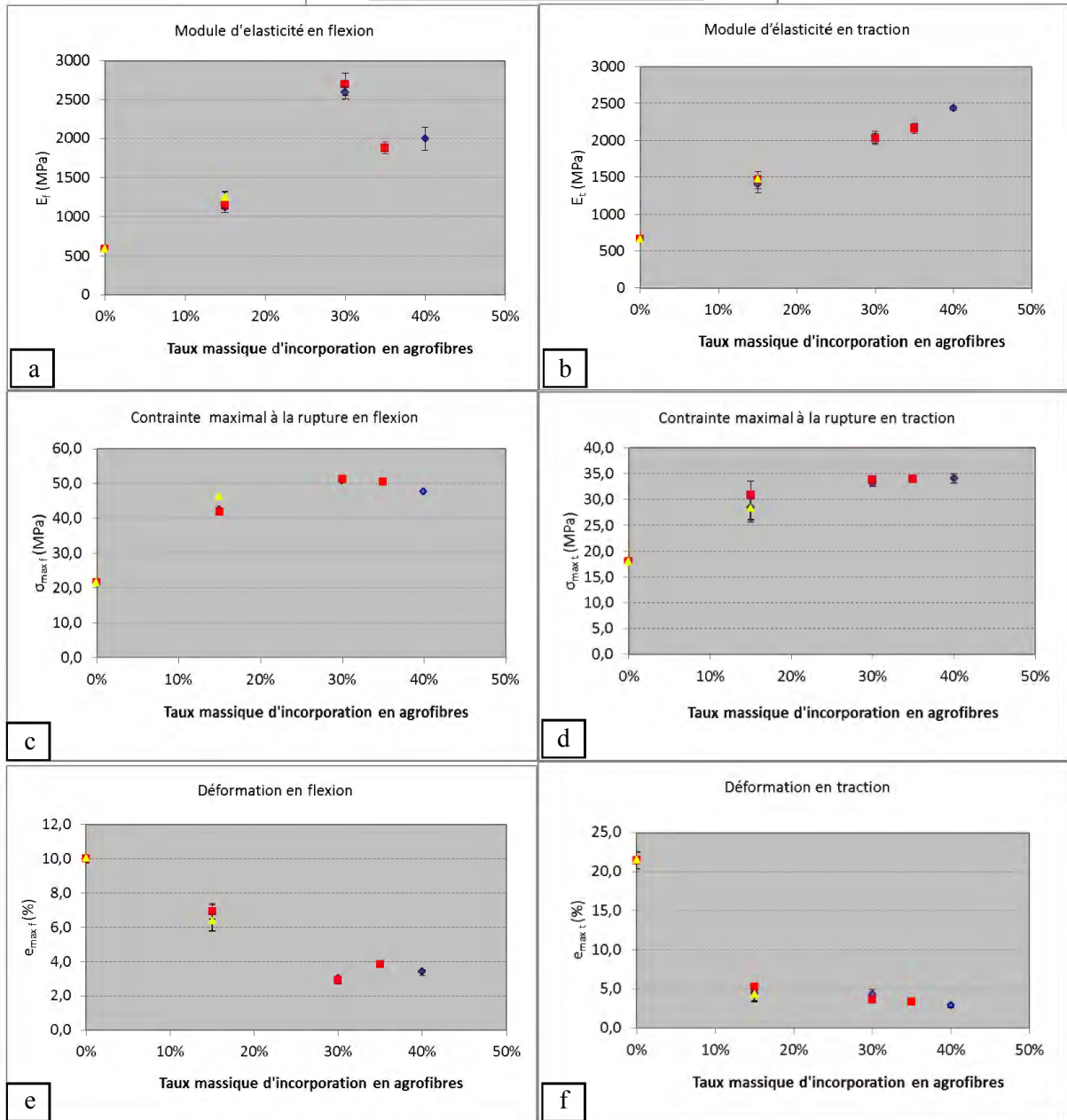
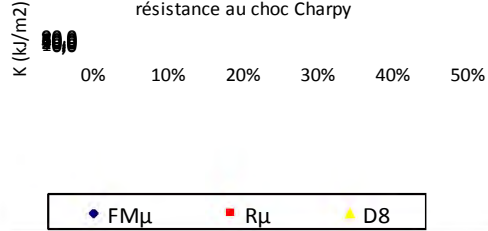
	Contribution massique au compound		Densité mesurée de l'éprouvette <i>(mesurée)</i> g/cm <sup>3</sup>	Contribution massique à la densité		Masse volumique apparente de l'agrofibre <i>(calculée)</i> g/cm <sup>3</sup>	Volume des fractions (pour 100 g de matériau injecté)	
	PP-PPMA	Agrofibrés		PP-PPMA	Agrofibrés		PP-PPMA	Agrofibrés
	% <sub>massique</sub>	% <sub>massique</sub>		g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>		cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
	100	-	0,863	0,863	-	115,9	-	
FM $\mu$	85	15	0,896	0,734	0,162	98,5	13,9	
	70	30	0,986	0,604	0,382	81,1	23,6	
	60	40	1,009	0,518	0,491	69,5	32,6	
R $\mu$	85	15	0,905	0,734	0,171	98,5	13,1	
	70	30	0,959	0,604	0,355	81,1	25,4	
	65	35	0,973	0,561	0,412	75,3	29,7	
D8	85	15	0,890	0,734	0,156	98,5	14,4	

Tableau IV-27 : Estimation de la densité des agrofibrés et de leur contribution volumique au sein du matériau issu de compounds de PP+PPMA chargés en agrofibrés à différent taux d'incorporation mis en forme par presse à injecter.

Le PP-PPMA mélangé en extrudeur bi-vis en l'absence d'agrofibre, et injecté, présente des modules et contraintes maximales à rupture équivalentes en flexion et traction (600 et 21MPa). L'introduction des agrofibres améliore très significativement ces résistances, mais pas de la même façon en flexion et en traction (Figure IV-59). Les contraintes maximales à rupture en flexion sont plus élevées que celles en traction, ce qui est cohérent avec le rôle de renfort des agrofibres, compte-tenu de leur orientation probable dans le sens de l'écoulement lors de l'injection thermoplastique. Les valeurs augmentent jusqu'à 35 et 50 MPa, respectivement en flexion et traction, à 30% d'incorporation des agrofibres du Foin des Marais ou de Rouche micronisées, soit plus de 1,5 et 2 fois plus que celles du PP-PPMA seul, et l'augmentation de la charge en agrofibres jusqu'à 40% ne diminue pas significativement la résistance à rupture. Ces résultats confirment le rôle efficace de l'agent de couplage PPMA : malgré l'augmentation du rapport agrofibres/matrice polymère, et donc de la surface interfaciale agrofibre/PP-PPMA, les contraintes à rupture atteignent une valeur critique, et ne diminuent plus au delà d'un seuil d'incorporation situé autour de 30% d'agrofibres. Rappelons qu'en absence d'agent de couplage, l'ajout d'agrofibres au mieux n'influerait pas sur la résistance maximale, et au pire la détériorerait légèrement en créant des zones de fragilité (Cantero et al. 2003, Beg et Pickering 2006, Bourmaud et Baley 2007). Cette valeur critique serait liée essentiellement à la contrainte critique en cisaillement de l'interface (§ I.1.1, Figure I-5). Au delà d'un seuil de quantité de surface d'agrofibres correctement couplée avec le PP par le PPMA, la rupture resterait limitée par la résistance de l'interface. La proximité des longueurs et des facteurs de forme du Foin des Marais et de la Rouche micronisés expliquerait alors le comportement identique.

Parallèlement à l'agrémentation des contraintes à rupture, les modules d'élasticité augmentent, traduisant logiquement l'augmentation de rigidité des matériaux apportée par les agrofibres. Et la déformation en traction chute dès 15% d'incorporation d'agrofibres, plus rapidement que celle en flexion. Ici aussi les agrofibres de Rouche et de Foin des Marais micronisés se comportent de la même façon, et très peu de différences sont observées pour les agrofibres de Foin des Marais obtenues par défibrage thermomécanique à 15% d'incorporation. A 30% d'incorporation, les modules d'élasticité en traction (2000 MPa) et en flexion (2600MPa) sont 3 et 4 fois plus élevés que ceux du PP-PPMA seul, mais pour des déformations à rupture 5 et 3 fois plus faibles. Au delà de ce taux d'incorporation, qui semble être un maximum de l'apport des agrofibres, la résistance maximale en traction et flexion, la rigidité des matériaux évoluerait peu.

En conclusion, bien que d'origine morphologique très différentes de celles des agrofibres usuellement mises en œuvre dans les renforts des composites thermoplastiques et en particulier du PP (lin, chanvre, bois,...), les agrofibres de Foin des Marais et de Rouche peuvent parfaitement jouer le même rôle, dès lors que leur dimension et leurs facteurs de forme seront adaptés. Les performances de résistance mécanique en flexion et traction obtenues avec ces nouvelles agrofibres sont d'ores et déjà équivalentes à celles obtenues avec des agrofibres plus conventionnelles (Cantero et al. 2003, Beg et Pickering 2006, Bourmaud et Baley 2007), autorisant de multiples applications des pièces moulées par injection thermoplastiques. Bien que la démonstration n'ait pas été faite sur les poussières issues du défibrage mécanique orienté, la ressemblance en termes de granulométrie et de formes de cette fraction et des broyats micronisés, ainsi que sa composition chimique semblable semble de bon augure pour leur valorisation dans ce type de matériaux.



**Figure IV-59 : Caractéristiques mécaniques des éprouvettes injectées en fonction de la proportion d'agrofibres incorporées**

a – Module d'élasticité en traction ; b – Module d'élasticité en flexion ; c – Contrainte maximal en rupture en traction; d – Contrainte maximal en rupture en flexion; e – Déformation maximale en traction ; f – Déformation maximale en flexion;

#### IV.4. Conclusion

En conclusion, la faisabilité de l'utilisation d'agrofibrés provenant de biomasses lignocellulosiques non conventionnelles issues du territoire de la CCCE dans des agrocomposites a été démontrée dans ce chapitre à travers l'élaboration de trois matériaux types : des matériaux basse-densité isolant thermique et phonique, des matériaux haute-densité à haute capacité mécanique et des compounds thermoplastiques injectables chargés en agrofibrés de petites dimensions. Chacun représente une voie de valorisation des différentes classes d'agrofibrés raffinées par les trois procédés étudiés dans le chapitre III.

Les agrofibrés produites par les différents procédés de défibrage étudiés peuvent former des mats de masse volumique apparente relativement faible, en particulier les mats d'agrofibrés longues isolées par défibrage mécanique orienté. L'assemblage par collage de caséines des agrofibrés par ensimage conduit à une gamme de plaques d'agromatériaux conservant une densité relativement faible, comprise entre 100 et 370 kg/m<sup>3</sup>. Toutefois une faible densité, souhaitable pour des matériaux isolants thermiques, ne l'est pas toujours au regard de l'isolation phonique du matériau. Les agromatériaux assemblés par collage à partir des différentes agrofibrés présentent des coefficients de conductivité thermique compris entre 40 et 80 mW/m.K, et des indices d'affaiblissement sonore allant de 0,18 à 1,20 dB/mm lorsqu'ils sont soumis à 85 dB. Par ailleurs, la colle de caséines confère une amélioration des propriétés de résistance au feu.

Une différence de comportement entre les agrofibrés longues et les agrofibrés courtes a pu être mise en lumière, expliquant pour partie le comportement des assemblages obtenus à partir des différents mélanges fibreux. Les agrofibrés longues s'assemblent sous forme d'un réseau fibreux macroporeux consolidé analogue à un tissé, dont la tortuosité des pores gouverne le transfert de la chaleur de façon peu dépendante de la densité (entre 75 et 200kg/cm<sup>3</sup>) et dont le caractère poreux et moyennement rigide favoriserait une dispersion des ondes sonores par mise en vibration des agrofibrés. Les matériaux assemblés à partir d'agrofibrés très courtes forment un réseau de porosité suffisamment homogène, transmettant la chaleur principalement par conduction et suffisamment densifié lors du collage pour diminuer globalement la porosité du matériau et le rigidifier, le rendant ainsi moins apte à la déformation sous l'effet des ondes sonores, et donc à leur transmission de proche en proche au sein du matériau.

Les agrofibrés longues obtenues par défibrage mécanique orienté de Foin des Marais ou de Rouche conduisent aux meilleurs pouvoirs isolants thermiques, présentant des coefficients de conductivité thermique se situant dans la gamme de ceux obtenus à partir d'autres agrofibrés naturelles comme le lin et le chanvre (40 à 50 mW/m.K). La faible sensibilité de ce pouvoir isolant envers la densité permettra aussi d'atteindre des indices d'affaiblissement sonore élevés sans pénaliser le coefficient de conductivité thermique : une plaque isolante d'agrofibrés longues extraites par défibrage mécanique orienté de la Rouche de faible densité (0,2 g/cm<sup>3</sup>) présenterait une capacité d'isolation phonique et une résistance thermique de -15 à -30 dB, et de 3 à 6 m<sup>2</sup>.K/W pour une épaisseur allant de 15 à 30 cm, ouvrant la voie pour une mise en œuvre en éco-construction comme bloc isolant. Une démonstration de la faisabilité technique de mise en œuvre de ce type d'agromatériaux assemblés isolants a été réalisée pour l'aménagement d'une salle de travail de 22 m<sup>2</sup> dans un bâtiment en cours de réhabilitation, attestant de la qualité et de la processabilité de ces agrofibrés non conventionnelles.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les agrofibrés obtenues, en particulier les broyats et les extrudats, présentaient une bonne aptitude à la densification et une fonction de renfort significative par autoliasion. Une étude préliminaire de comparaison de trois liants aqueux biosourcés de trois familles différentes (colle protéique d'os, colle polysaccharidique d'amidon de blé, et acide citrique), a permis de sélectionner la colle d'os. Assimilable à une colle thermoplastique thermofusible dont la température d'écoulement sous contrainte varie en fonction de son taux d'humidité, elle agit comme matrice liante sur des agrofibrés de Foin des Marais défibré thermomécaniquement, permettant d'améliorer significativement le comportement mécanique des agrocomposites thermopressés obtenus à partir de ces agrofibrés. Un procédé compact couplant le défibrage thermo-mécanique et l'encollage par la colle d'os des agrofibrés a été développé afin de fonctionnaliser de façon homogène les agrofibrés par enduction de colle d'os en vue de la fabrication de panneaux densifiés. Ce procédé a

permis de créer une forme stable intermédiaire de matériau, permettant une séparation dans le temps et dans l'espace de l'ajout du liant et de la mise en forme.

La température et la pression appliquées lors de la mise en œuvre par thermopressage des agrofibrés fonctionnalisés influent sur la densification, et l'élévation du couple température/pression permet une bonne diffusion de la colle entre les agrofibrés, améliorant de façon significative le comportement mécanique des agrocomposites formés. L'eau présente initialement dans les agrofibrés encollés, nécessaire à la bonne mobilisation de la colle d'os, facilite la mobilisation du liant en diminuant l'élévation du couple température/pression nécessaire à une bonne densification du matériau. La présence d'eau entraîne toutefois l'apparition d'un domaine de conditions opératoires de température et de pression non compatibles avec l'obtention de plaques cohérentes.

Une cartographie des conditions opératoires nécessaires pour atteindre des matériaux de densité et de résistance déterminée a pu être dressée pour des agromatériaux de 0,3 à 1,3 kg/cm<sup>3</sup> et de 1 à 3900 MPa et 0,1 à 39 MPa de module d'élasticité et de contrainte maximale. Pour illustrer un exemple d'application dans le domaine de l'écoconstruction, une présérie de prototypes de plaques en agrofibrés de Foin des Marais pour l'habillement mural d'un hall d'entrée de bâtiment, mis à disposition par la Communauté de Commune Cœur d'Estuaire a été produite et installée.

Les agrofibrés de plus petites tailles (broyats micronisés et extrudats) obtenues à partir de mélanges d'herbacées (Rouche et Foin des Marais) ont été incorporées jusqu'à 40% dans une matrice thermoplastique recyclable à base de polypropylène, la compatibilisation entre les éléments de renforts fibreux et la matrice étant effectuée par de l'anhydride maléique greffé sur le polypropylène. L'analyse thermique et rhéologique des compounds obtenus, macroscopiquement homogènes, fait apparaître un événement thermique entre 170 à 190°C, attribuable à la réaction de couplage de l'anhydride maléique greffé sur du polypropylène avec la surface des agrofibrés, agissant sur le comportement rhéologique des mélanges en phase fondue. Toutefois, les courbes d'écoulement en phase fondue montrent que, malgré la présence des charges de renfort, tous les compounds de polypropylène/agrofibrés de Foin des Marais ou de Rouche obtenus en extrudeur bi-vis présentent une viscosité inférieure à 15Pa.s à 180°C sous contrainte de cisaillement d'au moins 2000 s<sup>-1</sup>, et ceci même à taux d'incorporation de 40% d'agrofibres, permettant le remplissage des moules par injection thermoplastique.

Les agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche de très petites tailles comme les broyats micronisés et les extrudats, comparables aux poussières issues du défibrage mécanique orienté, jouent parfaitement le rôle de renfort du composite thermoplastique, qui présente des performances de résistance mécanique en flexion et traction similaires à celles obtenues avec des d'agrofibres plus conventionnelles (lin, bois, chanvre,...), bien que d'origine morphologique très différentes. L'augmentation du taux d'incorporation d'agrofibres permet une augmentation linéaire du module d'élasticité en traction, preuve que les agrofibrés agissent bien comme des renforts et non de simples charges. Néanmoins, à partir de 30% d'incorporation d'agrofibres, les contraintes maximales en traction et en flexion semblent parvenir à un seuil maximum autour de 33 MPa en traction et 50 MPa en flexion, soit une tenue mécanique 4 à 5 fois plus élevée en traction et en flexion que la matrice seule. L'apparition de ce seuil critique d'incorporation semble liée essentiellement à la contrainte critique en cisaillement de l'interface au delà de laquelle la rupture serait limitée par la résistance de l'interface.

Par la mise en œuvre de ces trois types d'agrocomposites obtenus à partir d'agrofibres issues du défibrage des biomasses herbacées modèles étudiées, la démonstration de l'utilisation et de la processabilité, jusqu'à l'échelle de la présérie de prototype a été démontrée. Ceci atteste de leur bon potentiel pour une utilisation dans les matériaux composites industriels, et ce, malgré une origine et une morphologie non conventionnelle.

Plusieurs procédés étudiés lors de l'élaboration de ces matériaux ont permis l'obtention d'une forme stable intermédiaire de matériaux (agrofibres encollés, compounds) permettant une séparation dans le temps et dans l'espace de l'ajout du liant et de la mise en forme. L'ajout de co-produits agrosourcés sur les agrofibrés, permettant l'amélioration de leurs propriétés mécaniques et non mécaniques (agrofibres de renfort collantes à faible humidité, amélioration de leur capacité de résistance au feu et à l'eau par ensimage à la colle de caséines, etc...), ouvre la voie à une nouvelle



étape du raffinage des agrofibrés, à savoir la fonctionnalisation des agrofibrés. Cette étape additionnelle dans l'agroraffinage des biomasses ligno-cellulosiques endémiques ou cultivées sur les territoires de la CCCE permet d'ouvrir le développement des agrofibrés vers un nouveau marché : celui des agrofibrés fonctionnalisés.

Toutefois, les matrices utilisées lors de cette fonctionnalisation, aboutissant à une forme intermédiaire ou un produit fini, ne sont pas produites localement. Il serait donc intéressant de développer une matrice agrosourcée issue des ressources locales. Pour ce faire, la graine de mélilot a été sélectionnée et est étudiée dans le chapitre suivant.



---

## V. La graine de Mélilot, une source potentielle de liants pour des agrocomposites

---



Les matériaux fibreux peuvent être grandement améliorés par l'ajout d'une matrice liante. Néanmoins, même si les colles naturelles utilisées dans les agromatériaux mise en œuvre dans le chapitre précédent proviennent tous de la filière bovine, filière fortement implantée sur le territoire de la Communauté de Commune Cœur d'Estuaire, leur production n'est pas locale. La recherche de liants locaux a donc été entreprise.

Lors de la récolte des tiges de Mélilot la seconde année de croissance, des graines ont été récoltées (§ II.3.1). Ces graines se sont avérées contenir une forte quantité de protéines, ainsi que des polysaccharides d'intérêts : les galactomannanes. Extraites en milieu aqueux, les graines peuvent donner un extrait visqueux et collant pouvant servir dans une formulation comme agent rhéologique. Les protéines présentent quant à elles un profil aminé intéressant proche de graines connues pour fournir des agromatériaux et des agro-liants.

L'étude approfondie du fractionnement et de la transformation de ces graines a révélé qu'elles possédaient un bon potentiel pour devenir un intrant supplémentaire dans les agromatériaux produits à partir d'agrofibrés de la CCCE.

## V.1. La graine de Mèlilot, une source de protéines et de sucres mucilagineux

Les Mèlilots étant cultivés pour leur potentiel fourragé ou mellifère, peu d'études sur la composition des graines sont disponibles dans la littérature.

### V.1.1. Observation morphologiques

Les graines de Mèlilot jaune et blanc ne présentent pas de différences morphologiques marquées. Il s'agit de graines ovoïdes de petites tailles (3 à 5 mm de long pour 1 à 2 mm de large) brunes-jaunes pour le Mèlilot blanc et jaune-vertes pour le Mèlilot jaune. Lors de la récolte, les graines sont enveloppées individuellement par une gousse.

La graine présente un albumen réduit et des cotylédons très développés, représentant près de 70% du volume de la graine (Figure V-1). Un tégument dense et rigide entoure la graine.

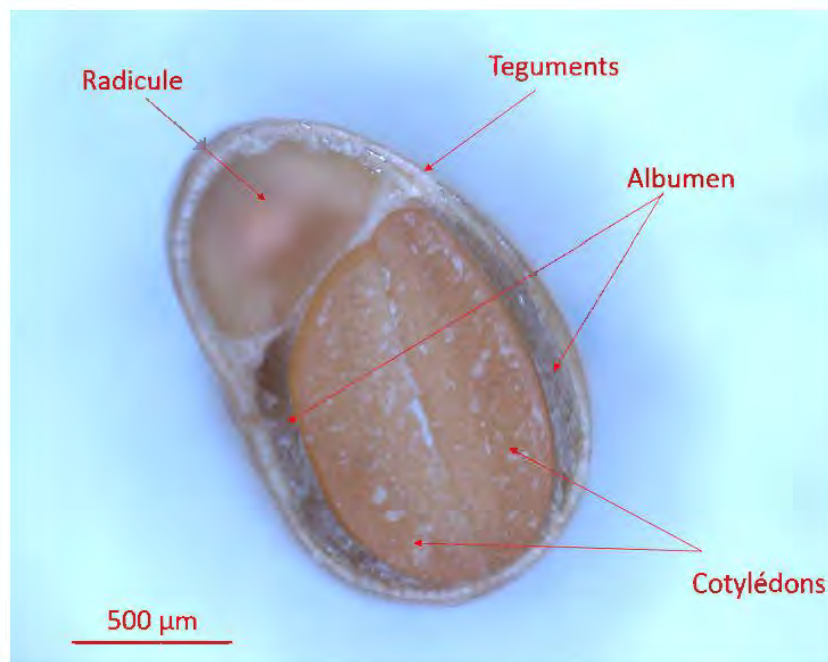


Figure V-1 : Coupe transversale d'une graine de Mèlilot blanc en lumière blanche

Les graines de Mèlilot sont aussi relativement affines de l'eau : après 6h d'imbibition et 12h de ressuyage, les graines de Mèlilot blanc et de Mèlilot jaune ont absorbé respectivement 70,0 et 66,6% de leur masse sèche en eau.

### V.1.2. Composition chimique des graines de Mèlilot

Toutes les analyses ont été effectuées sur le même lot de graines utilisées pour le semi. Elles ont porté sur

- les teneurs en eau et en matières volatiles, en matières minérales, en constituants pariétaux, en pectines, en lipides et en taux d'hydrosolubles aqueux obtenus selon le même protocole que pour les biomasses fibreuses (§ II.2.2) ;
- la composition en acides gras de la fraction lipidique par chromatographie gaz (méthode FAME) après conversion en ester méthylique (norme NF ISO 5508) ;
- la teneur en protéines estimée par la méthode de Kjeldhal (norme NF V 18-100) en utilisant le facteur de conversion protéique proposé pour le lupin  $N \times 5,4$  (Mosse, 1990) ;
- le profil d'acides aminés selon la directive 71/393/CEE, par hydrolyse acide suivi d'une séparation par chromatographie par échange d'ions et analyse colorimétrique à 570 nm (440 nm pour la proline) ;

- la teneur en amidon mesurée par hydrolyse enzymatique sélective et dosage indirect en spectrophotométrie ;
- la composition en sucres déterminée par hydrolyse acide à 90°C durant 30 à 90 minutes puis analyses en HPLIC.

Le détail des protocoles est disponible en annexe (Annexe IV-III).

Les résultats obtenus (Tableaux V-1 à V-3) sont regroupés dans les Figures V-2 et V-3. Ces résultats sont en accord avec les quelques études antérieures effectuées sur des graines de Mélilot blanc (Lotti 1964 ; de Mucciarelli et al. 1984) et jaune (Akrarnova et al. 1968).

	Mélilot blanc		Mélilot jaune		Lin Sauvant 2004	Chanvre Callaway 2004	Lupin Sauvant 2004
<b>Matière minérale</b>	4,4	± 0,2	4,2	± 0,0	4,8	5,6	3,5
<b>Extractible à l'eau</b>	36,4	± 1,1	34,2	± 0,5			
<b>Résidu NDF</b>	32,9	± 0,1	30,2	± 0,3	24,5	22,2	18,9
<b>Résidu ADF</b>	15,2	± 0,7	14,2	± 0,3	14,8		13,7
<b>Résidu ADL</b>	13,6	± 0,9	12,9	± 0,3	10,2		0,9
<b>Protéines</b>	31,5 *	1,1	32,4	± 0,7	25,0	24,8	34,1
<b>Lipides</b>	7,0	± 0,4	7,9	± 0,3	36,2	35,5	8,4
<b>Sucre non fibreux :</b>					3,8	27,6	6,4
<b>Acide galacturonique</b>	0,9	± 0,1	1,2	± 0,2			
<b>Amidon</b>	5,9	± 1,0	1,6	± 0,2			

\* facteur de conversion protéique utilisé :  $N \times 5,4$

Exprimée en pourcentage de matière sèche

**Tableau V-1 : Analyse chimique des principaux constituants des graines de Mélilot jaune et blanc**

	Mélilot blanc	Mélilot jaune
<b>Matière organique</b>	883 ± 17	864 ± 20
<i>Rendement d'extraction*</i>	35,8% ± 4,2	31,0% ± 0,5
<b>Protéines</b>	244 ± 37	264 ± 5
<i>Rendement d'extraction*</i>	26,4% ± 0,4	24,1% ± 1,0
<b>Polysaccharides</b>	325 ± 35	337 ± 33
<i>Rendement d'extraction*</i>	44,5% ± 4,8	42,8% ± 4,9
<b>Arabinose**</b>	10 ± 1	10 ± 2
<i>Rendement d'extraction*</i>	15,0% ± 0,3	12,2% ± 2,4
<b>Galactose**</b>	148 ± 15	169 ± 4
<i>Rendement d'extraction*</i>	67,8% ± 2,7	67,3% ± 2,2
<b>Glucose**</b>	92 ± 20	77 ± 29
<i>Rendement d'extraction*</i>	30,4% ± 10,1	28,4% ± 12,2
<b>Xylose**</b>	5 ± 1	6 ± 1
<i>Rendement d'extraction*</i>	5,1% ± 0,9	4,5% ± 0,7
<b>Mannose</b>	69 ± 6	76 ± 5
<i>Rendement d'extraction*</i>	38,6% ± 0,0	39,2% ± 2,1

Extraction à 100°C, durant 1h

\* Rendement d'extraction par rapport au même constituant contenu initialement dans la graine

\*\* Monomères obtenus après hydrolyse acide douce ( $H_2SO_4$  à 6% volumique, L/S= 150, 90°C)

Exprimée en mg/g de matière sèche

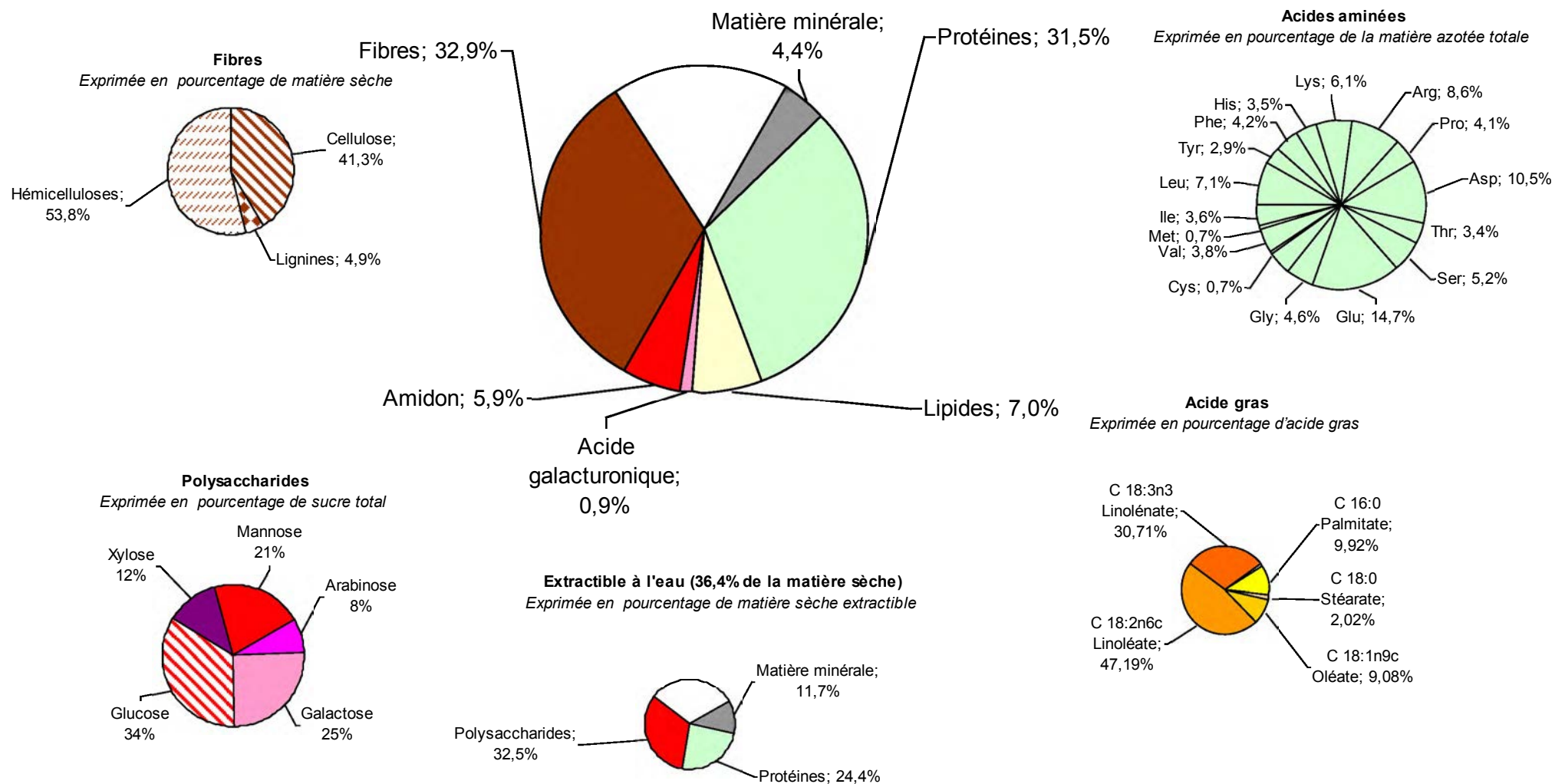
**Tableau V-2 : Analyse chimique des principaux constituants des extractible à l'eau des graines de Mélilot jaune et blanc**



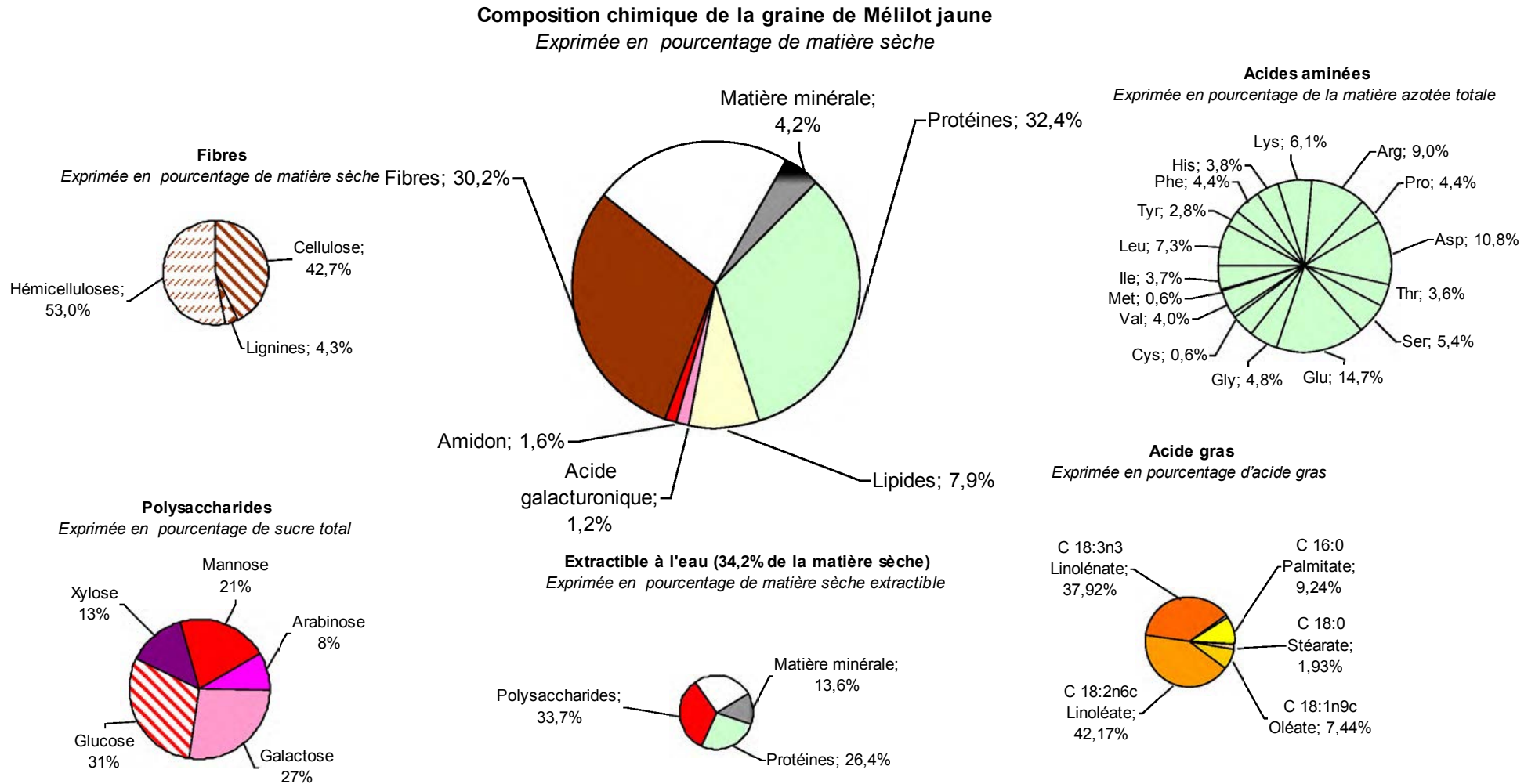
Figure V-2 : Composition chimique de la graine de Mélilot blanc et des fractions obtenues

**Composition chimique de la graine de Mélilot blanc**

*Exprimée en pourcentage de matière sèche*



**Figure V-3 : Composition chimique de la graine de Mélilot jaune et des fractions obtenues**



	Mélilot blanc			Mélilot jaune		
<b>Arabinose</b>	25,9	±	0,4	26,7	±	0,2
<b>Galactose</b>	84,1	±	12,2	85,8	±	16,2
<b>Glucose</b>	112,7	±	25,0	93,5	±	9,0
<b>Xylose</b>	39,9	±	1,4	41,7	±	1,1
<b>Mannose</b>	68,8	±	9,2	66,6	±	10,9
<b>Total</b>	331,3	±	44,0	314,3	±	34,7

*Hydrolyse acide douce (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 6% volumique, L/S= 150, 90°C)*

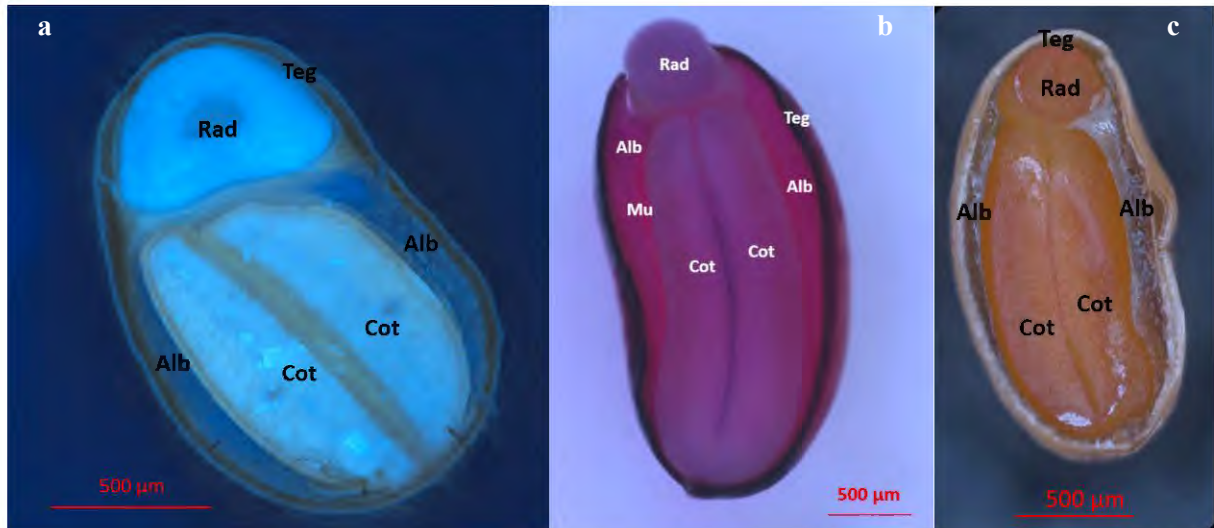
*Exprimée en mg/g de matière sèche*

**Tableau V-3 : Analyse chimique des principaux sucres des graines de Mélilot jaune et blanc**

Une première remarque s'impose à la lecture des résultats d'analyse chimique des principaux constituants des graines de Mélilot (Tableau V-1) : les fibres insolubles, définies comme le résidu obtenu par extraction au réactifs NDF et correspondant à la somme cellulose+hémicelluloses+lignines, ainsi que la fraction protéique et les composés hydrosolubles représentent chacun près du tiers de la matière sèche de la graine de Mélilot. Les lipides représentent 7 à 8% et la matière minérale près de 4% de la matière sèche. Cette composition les distingue nettement des graines de lin et de chanvre, qui contiennent moins de fibres insolubles et de protéines, mais près de 5 fois plus de lipides.

Les observations histochimiques de coupes transversales de graines de Mélilot blanc (Figure V-4 et V-5) (Annexe IV-II.2) permettent alors de préciser la répartition de ces constituants chimiques dans les différents compartiments de la graine :

- les protéines, révélées par la fluorescence sous lumière UV à 353nm, en particulier des acides aminés (phénylalanine, tyrosine et tryptophane) comportant un groupement phénolique (Gill 2010), sont concentrées dans les cotylédons et la radicule (Figure V-4a). Une partie d'entre elles pourrait se retrouver sous forme de corpuscules globulaires de réserve, contenus dans les cellules de cotylédons, comme le révèle la coloration au bleu de toluidine des coupes transversales de graines (Figure V-5), bien que la nature protéique des graines observées n'ait pu être confirmée.
- Les polysaccharides sont répartis dans toute la graine, mais se retrouvent en plus forte concentration dans l'albumen, situé entre le tégument et le cotylédon (Figure V-4b), comme le montre la coloration plus intense au réactif de Schiff (O'Brien et McCully, 1981)
- Les lipides, révélés par coloration au rouge Soudan IV, semblent dispersés dans l'embryon (Figure V-4c). Le profil établi d'acide gras de l'huile de Mélilot (Tableau V-4), dont les valeurs sont sensiblement différentes de celles trouvées par Akrarnova et ses collaborateurs (Akrarnova et al. 1968), se révèle être très intéressant de par sa composition très riche en acide gras polyinsaturés. Comparativement à la graine de lin et de chanvre, deux autres graines issues de plantes à fibres, les graines de Mélilot blanc et jaune présentent un profil intermédiaire en terme de d'insaturation : elles sont plus riches en linoléate (30 et 38% des acides gras) que le chanvre (21-22%), mais moins que le lin (54-61%), et inversement concernant le linoléate (respectivement 42 et 42%, 55-56% et 15% des acides gras). Par ailleurs, comparé au lupin, une autre légumineuse faiblement lipidique, la teneur en polyinsaturés des graines de Mélilot blanc et jaune (79 et 80%) est nettement supérieure à celle des graines de lupin (28%).
- Les fibres insolubles sont constituées majoritairement d'hémicelluloses (53%) et de cellulose (43%) avec très peu de lignines (4 à 5%). Bien qu'une partie de ces fibres proviennent du tégument fin qui entoure la graine, cette composition essentiellement polysaccharidique indique qu'il s'agit de fibres insolubles issues principalement des parois cellulaires définissant les autres compartiments de la graine (Figure V-5), formées de microfibrilles de cellulose associées essentiellement à des hémicelluloses. La très faible proportion d'acides galacturoniques dosée dans la graine montre que ces fibres insolubles ne se sont pas, ou très peu, associées à des pectines. Il est raisonnable de supposer que les lignines présentes dans les fibres insolubles proviennent essentiellement du tégument très rigide, comme c'est le cas pour de nombreuses autres graines (Saura-Calixto et al. 1983).



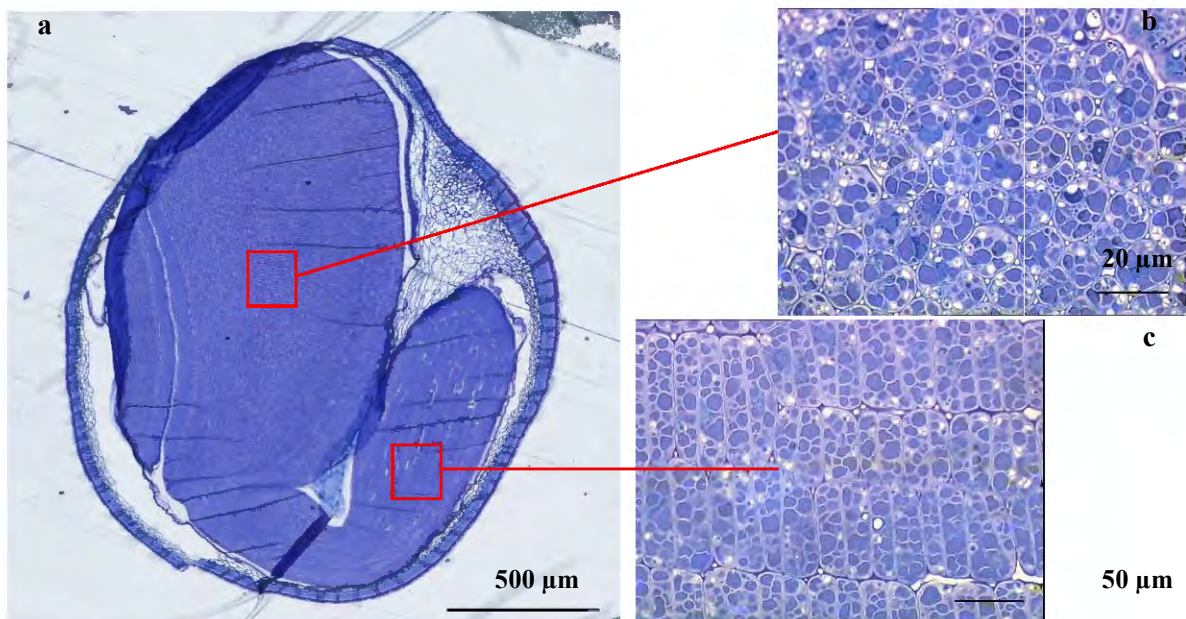
**Figure V-4 : Observations histochimiques de coupes transversales de graines de Mélilot blanc**

a - Observation en auto-fluorescence sous UV (longueur d'onde d'excitation: 353 nm),

b - Observation en lumière blanche des polysaccharides (coloration au réactif de Schiff)

c - Observation en lumière blanche des lipides (coloration au rouge Soudan IV)

*Teg : téguments ; Alb : albumen, Rad : Radicule, Cot : cotylédon, Mu : mucilage en cours de libération*



**Figure V-5 : Coupes transversales d'une graine de Mélilot blanc révélée au bleu de toluidine**

a – Coupe transversale de la graine entière (grossissement 3,37x),

b – Détail d'un cotylédon (grossissement 100x),

c - Détail de la radicule (grossissement 40x)

	Mélilot blanc	Mélilot jaune <i>Akrarnova et al. 1968</i>		Chanvre		Lin		Lupin blanc
				(à huile) <i>Callaway 2004</i>	(à fibre) <i>Callaway 2004</i>	<i>Callaway 2004</i>	<i>Sauvant 2004</i>	<i>Sauvant 2004</i>
<b>Lipides</b> <i>(extraction au soxhlet)</i>	7,90 ± 0,3	7,00 ± 0,4	9,88				36,2	8,4
<b>C 16:0 Palmitate</b>	9,92 ± 0,08	9,24 ± 0,03	4,60	5	8	6	6,4	8,0
<b>C 18:0 Stéarate</b>	2,02 ± 0,04	1,93 ± 0,01	3,36	2	3	3	3,4	1,2
<b>C 18:1n9c Oléate</b>	9,08 ± 0,31	7,44 ± 0,19	12,69	9	11	15	18,7	54,7
<b>C 18:2n6c Linoléate</b>	47,19 ± 0,21	42,17 ± 0,02	63,26	56	55	15	14,7	18,3
<b>C 18:3n3 Linoléate</b>	30,71 ± 0,06	37,92 ± 0,42	14,68	22	21	61	54,2	9,3
<b>Autres acides gras</b>	1,08	1,30	1,41				2,6	8,5

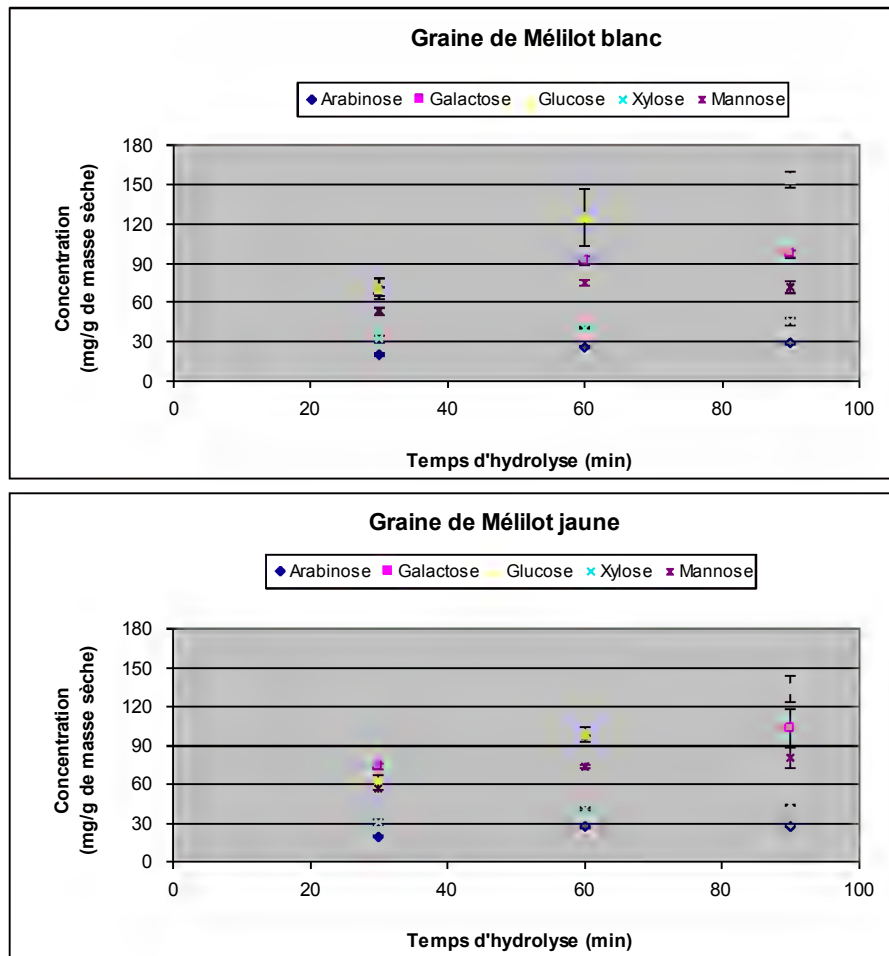
**Tableau V-4 : Profil d'acides gras des huiles extraites des graines différentes graines**  
*Exprimée en pourcentage d'acide gras*

Les taux d'extractibles à l'eau (1h, 100°C, ratio L/S=100) des graines de Mélilot blanc et jaune sont très élevés (36 et 34% de la matière sèche) et la composition des extraits (Tableau V-2) montre que près de la moitié de la matière minérale (46 et 57% de la matière minérale initiale) et un quart des protéines (26 et 24% des protéines initialement présentes dans la graine) sont extraites dans ces conditions, correspondant à 18 et 16% de la matière initiale. Les 72 et 69% restant correspondraient pour partie à la fraction polysaccharidique de réserve contenue dans les graines de légumineuses, le plus fréquemment sous forme de galactomannanes (Moe et al. 1947 ; Srivastava et Kapoor 2005). Leur rôle dans la graine est d'une part de constituer une réserve énergétique métabolisable lors de la germination, et d'autre part de retenir l'eau par gélification pour protéger la graine d'une déshydratation totale conduisant à une dénaturation des protéines. Extractibles à l'eau, ces polysaccharides, localisés dans l'albumen, forment une substance visqueuse couramment appelée mucilage. Les graines de Mélilot broyées libèrent effectivement à température ambiante, sous agitation dans l'eau, avec un rapport liquide/solide de 10, une telle substance mucilagineuse, qui précipite à l'éthanol (Berzélius 1838). L'application du protocole d'extraction des pectines en milieu acide (Annexe IV-III.5) conduit à un rendement de 19% (Mélilot jaune) et 15% (Mélilot blanc) de matière sèche précipitée à l'éthanol. L'absence d'acides galacturoniques dans ces extraits mesurée par la méthode colorimétrique de Blumenkrantz and Absoe-Hansen confirme qu'il ne s'agit par de substances pectiques.

L'analyse des monosaccharides libérés par hydrolyse acide douce (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 6% volumique, L/S=150, 90°C) des graines révèle bien la présence de mannose et de galactoses (Figure V-6). Au bout d'une heure, près de 7% de mannose et 8,5% de galactose, correspondant au total de 15,5% de matière sèche de graines sont libérés par hydrolyses des galactomannanes. La présence de glucose dans l'hydrolysate (11 et 9% respectivement de masse sèche des graines de Mélilot blanc et jaune) pourrait provenir de l'hydrolyse de l'amidon (6 et 2% respectivement de la masse sèche des graines de Mélilot blanc et jaune), et, avec la présence de xylose et d'arabinose (4 et 2,5%), de l'hydrolyse partielle des hémicelluloses et la cellulose.

Ainsi, le broyage de graines de Mélilot produira une farine de composition originale, intéressante pour l'alimentation animale, mais dont le fractionnement pourrait aussi fournir des ingrédients fonctionnels pour la formulation (cosmétique, matériaux,...), en particulier les fractions protéique et polysaccharidiques (mucilage).



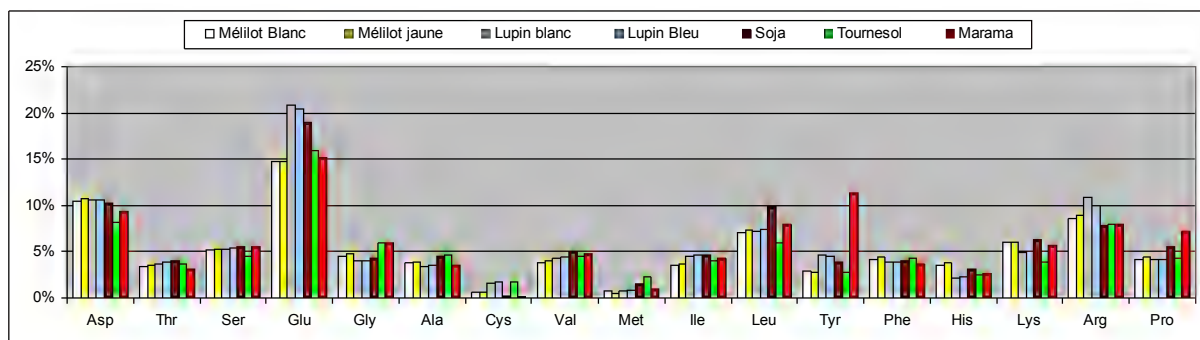


$H_2SO_4$  à 6% volumique, L/S= 150, 90°C

**Figure V-6 : Cinétique de libération des monères glucidiques lors de l'hydrolyse acide à chaud de graines de Mélite blanc et jaune**

### V.1.3. Caractérisation et extraction de la fraction protéique

La composition en acides aminés de la fraction protéique des graines de Mélite blanc et jaune (Tableau V-5) révèle un profil proche de celui d'une légumineuse protéagineuse comme le lupin, d'une légumineuse oléo-protéagineuse comme le soja ou le marama (*Tylosema esculentum*), ou d'un astéracées oléo-protéagineuse comme le tournesol (Figure V-7), dont les graines, les tourteaux ou les isolats protéiques sont largement utilisés en alimentation animale pour leurs apports en acides aminés.



**Figure V-7 : Comparaison des profils d'acides aminés des graines de Mélite blanc et jaune, de Lupin blanc et bleu, de Tournesol, de Soja et de Marama**

	Méfilot blanc	Méfilot jaune	Lupin blanc <i>Sauvant 2004</i>	Lupin bleu <i>Sauvant 2004</i>	Soja <i>Amonsou et al. 2012</i>	Tournesol <i>Sauvant 2004</i>	Marama <i>Amonsou et al. 2012</i>
Asp	10,5% ± 0,07%	10,8% ± 0,47%	10,6%	10,6%	10,2%	8,2%	9,4%
Thr	3,4% ± 0,03%	3,6% ± 0,17%	3,7%	3,9%	4,0%	3,7%	3,2%
Ser	5,2% ± 0,05%	5,4% ± 0,19%	5,3%	5,4%	5,6%	4,5%	5,5%
Glu	14,7% ± 0,54%	14,7% ± 0,40%	20,8%	20,5%	18,9%	15,9%	15,2%
Gly	4,6% ± 0,06%	4,8% ± 0,13%	4,0%	4,1%	4,3%	5,9%	5,9%
Ala	3,8% ± 0,04%	3,9% ± 0,17%	3,4%	3,5%	4,5%	4,7%	3,5%
Cys	0,7% ± 0,02%	0,6% ± 0,07%	1,6%	1,8%	0,2%	1,8%	0,1%
Val	3,8% ± 0,05%	4,0% ± 0,19%	4,3%	4,4%	5,0%	4,6%	4,8%
Met	0,7% ± 0,21%	0,6% ± 0,03%	0,8%	0,9%	1,5%	2,3%	1,0%
Ile	3,6% ± 0,05%	3,7% ± 0,17%	4,6%	4,7%	4,7%	4,1%	4,3%
Leu	7,1% ± 0,06%	7,3% ± 0,34%	7,2%	7,4%	9,8%	5,9%	7,9%
Tyr	2,9% ± 0,16%	2,8% ± 0,17%	4,7%	4,6%	3,9%	2,8%	11,4%
Phe	4,2% ± 0,05%	4,4% ± 0,22%	3,9%	3,9%	4,0%	4,3%	3,7%
His	3,5% ± 0,03%	3,8% ± 0,19%	2,2%	2,3%	3,1%	2,5%	2,7%
Lys	6,1% ± 0,02%	6,1% ± 0,27%	4,9%	5,0%	6,3%	3,9%	5,7%
Arg	8,6% ± 0,12%	9,0% ± 0,57%	10,8%	10,0%	7,8%	7,9%	8,0%
Pro	4,1% ± 0,03%	4,4% ± 0,22%	4,2%	4,2%	5,5%	4,3%	7,2%
Trp	n.d.	n.d.	0,7%	0,7%		1,2%	

*Exprimée en pourcentage de la matière azotée totale*

**Tableau V-5 : Profil partiel d'acides aminés de différentes graines**

L'extraction successive des farines de Méfilot selon la méthode d'Osborne (Annexe IV-III.7) montre que seulement 34% des protéines présentes dans les graines sont extraites dans ces conditions, malgré la délipidation préalable par extraction à froid au solvant (Tableau V-6). Les prolamines, solubles à l'éthanol, sont nettement minoritaires, et les gluténines, solubles en milieu alcalin, sont dans les mêmes proportions que dans les graines du même type (Shewry et al. 1995). Avec une teneur voisine de 10%, les albumines se situent dans la gamme des proportions connues pour les graines de légumineuses (10 à 30% pour le soja ou le lupin), mais la proportion de globulines, soluble dans l'eau salée, est anormalement faible (7 à 8%). En effet, les protéines de légumineuses sont connues pour être principalement constituées de globulines (30 à 90%) (Danielsson 1949, Derbyshire et al. 1976, Ma et Bliss 1978, Konopska 1984). Dans les graines de lupin, cette classification donne une majorité de protéines de type globulines (40 à 50%) (Eaton-Mordas et Moore 1978, Konopska 1984, Duranti 2008, Gulewicz et al. 2008). La sous-estimation des proportions de globulines observée dans les analyses menées sur les graines de Méfilot pourrait être liée au fait qu'une grande partie d'entre elles ne sont pas extraites dans ces conditions opératoires (63 à 70%). La structure quaternaire des globulines, caractéristique de leur forme globulaire et conduisant à leur agrégation sous forme de corpuscules protéiques constituants des réserves de la graines (§ V.1.2, Figure V-5) pourrait être renforcée par des phénomènes de réticulation les rendant moins sensibles à une dénaturation dans l'eau salée. Toutefois, la présence de polysaccharides de type galactomananes solubles en milieu aqueux et formant une barrière mucilagineuse pourrait aussi être responsable d'une résistance à la déstructuration des corpuscules et à la diffusion des protéines.

		Métilot Jaune	Métilot Blanc
<b>Solvant</b>	<b>Taux protéique de la graine délipidée*</b>	<b>38,1%</b>	<b>37,7%</b>
	<i>Dont**:</i>		
Eau déminéralisée	<b>Albumines</b>	10,0%	9,5%
Solution aqueuse de NaCl (0.5 M)	<b>Globulines</b>	7,8%	7,0%
Éthanol aqueux (70 %volumique)	<b>Prolamines</b>	1,5%	1,8%
Solution de soude (NaOH, 0,1M)	<b>Gluténines</b>	14,9%	16,2%
	<i>Protéines extraites</i>	34,2%	34,4%
	<i>Protéines non-extraites</i>	63,3%	70,7%

\* Taux protéique exprimé en pourcentage moyen de protéines par gramme de matière sèche

\*\* fraction protéique exprimé en pourcentage de protéines initiale

**Tableau V-6 : Répartition des protéines extraites selon la classification d'Osborne**

#### V.1.4. Caractérisation et extraction de la fraction polysaccharides mucilagineux

Les mucilages sont, comme les gommes et les résines, les tanins, les alcaloïdes ou les huiles essentielles, des sécrétions végétales produites par des processus métaboliques, mais n'intervenant pas au sein de la plante en tant qu'agents physiologiques. De nature essentiellement polysaccharidique, ils sont hydrophiles et forment des hydrocolloïdes rétenteurs d'eau dans certains compartiments de la plante, en particulier dans la graine où ils joueraient un rôle actif pour la germination. Leur composition osidique décrite dans la littérature est très variée selon l'origine botanique, la pureté du produit isolé et la diversité des méthodes d'analyse. Elle fait apparaître des motifs en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> neutres (glucose, mannose, galactose, rhamnose, xylose, arabinose,...) mais aussi des acides uroniques, en particulier les acides galacturoniques. A titre d'exemple, les mucilages de graines de lin, qui représentent jusqu'à 10% de sa matière sèche (Mazza et Biliaderis 1989, Cui et al. 1994, Fedeniuk et Biliaderis 1994, Oomah et al. 1995, Wanasundara et Shahidi 1997), ont été décrits comme un mélange de polysaccharides neutres (3,5 arabinose, 6,2 xylose, 1 galactose), ce qui les apparente à des hémicelluloses, et des polysaccharides acides (2,6 rhamnose, 1fucose, 1,4 galactose et 1,7 acide galacturonique), les apparentant à des substances pectiques. Remarquons cependant que les tissus cellulaires à l'origine de la sécrétion des mucilages les associent aux membranes et parois pectocellulosiques, ce qui pourrait expliquer la présence de polysaccharides pectiques et hémicellulosiques dans les extraits mucilagineux ; mais bien qu'ils puissent contribuer aux propriétés d'hydrocolloïdes de l'extrait, ils ne sont pas les constituants principaux du mucilage. De même, la présence d'azote organique dans les extraits mucilagineux signalée par certains auteurs (Fedeniuk et Biliaderis 1994, Fekri et al. 2004, Barbary et al. 2009, Gebresamuel et Gebre-Mariam 2011) aurait pour origine la co-extraction de protéines ou de glucosamines.

De nombreuses graines de légumineuses contiennent des galactomannanes formés d'une chaîne principale de D-mannopyranoses liés en 1→4 et substituée en 1→6 par des unités de D-galactopyranose (Srivastava et Kapoor 2005), comme c'est le cas dans les graines de guar avec un ratio mannose/galactose de 2 pour 1. Dans le cas du Métilot, les analyses effectuées par Gupta et collaborateurs (Gupta and Bose 1986, Gupta and Grasdalen 1988) montrent que les galactomannanes seraient constitués d'un squelette de mannosés portant des ramifications de monomères de galactose, des dimères de galactoses ou d'oligomères comportant un galactose et trois mannosés.

L'analyse de la composition osidique des graines de Métilot par hydrolyse acide douce et dosage HPIC des monosaccharides (Tableau V-3 et Figures V-2 et V-3) fait bien apparaître ces deux sucres dans un rapport de mannose/galactose de 0,82 et 0,78 respectivement dans le Métilot blanc et jaune. Sous l'hypothèse que ces deux sucres sont bien les seuls motifs de galactomannanes présents dans la graine, ce polysaccharide mucilagineux représenterait 13,8 et 13,7% de la matière sèche des graines.

Il n'existe pas de protocole normalisé de dosage des mucilages et des galactomannanes, mais de nombreux auteurs ont étudié leurs conditions d'extraction aqueuse et d'isolement par précipitation

éthanolique (Warr et al. 2003, Koocheki et al. 2009, Ziolkovska 2012). Le protocole que nous avons adopté est le suivant :

- Les graines broyées sont extraites à l'eau sous agitation mécanique pendant 75 minutes à 90°C, avec un ratio liquide/solide de 20. Le mélange est séparé par centrifugation (3000g durant 5min à 25°C).
- Le surnageant est mélangé à de l'éthanol dans un ratio volumique de 0,7 et laissé à 4°C pendant 48h. Le précipité formé est séparé par filtration sur toile de 100µm et lavé à l'acétone, puis séché (50°C, 12h).

Les matières sèches et matières minérales ainsi que la teneur en azote protéique et en sucres (en équivalent en monosaccharides présents dans l'extrait après hydrolyse acide douce (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 6% volumique, L/S= 150, 90°C)) sont déterminées sur chacune des fractions obtenues (Tableau V-7).

			Matière sèche	Matière minérale	Matière organique	Azote organique	Sucres*
<b>Métilot blanc</b>	Graine	g	50,58	2,32	48,27	2,95	18,11
	Résidu solide	g	40,49	1,15	39,34	2,59	5,67
	Extrait	g	9,93	0,94	8,99	0,36	2,68
	Taux d'extraction	% de masse sèche de la graine	19,6%	40,5%	18,6%	12,2%	14,8%
	Isolat éthanolique	g	2,13	0,28	1,85	0,11	0,96
	Taux d'extraction	% de masse sèche de la graine % de masse sèche de l'extrait	4,2%	12,1%	3,8%	3,7%	5,3%
<b>Métilot jaune</b>	Graine	g	50,26	2,20	48,06	3,02	16,89
	Résidu solide	g	42,09	1,24	40,86	2,66	6,65
	Extrait	g	9,76	0,85	8,92	0,39	2,70
	Taux d'extraction	% de masse sèche de la graine	19,4%	38,6%	18,6%	12,9%	16,0%
	Isolat éthanolique	g	1,95	0,22	1,73	0,11	0,91
	Taux d'extraction	% de masse sèche de la graine % de masse sèche de l'extrait	3,9%	10,0%	3,6%	3,6%	5,4%

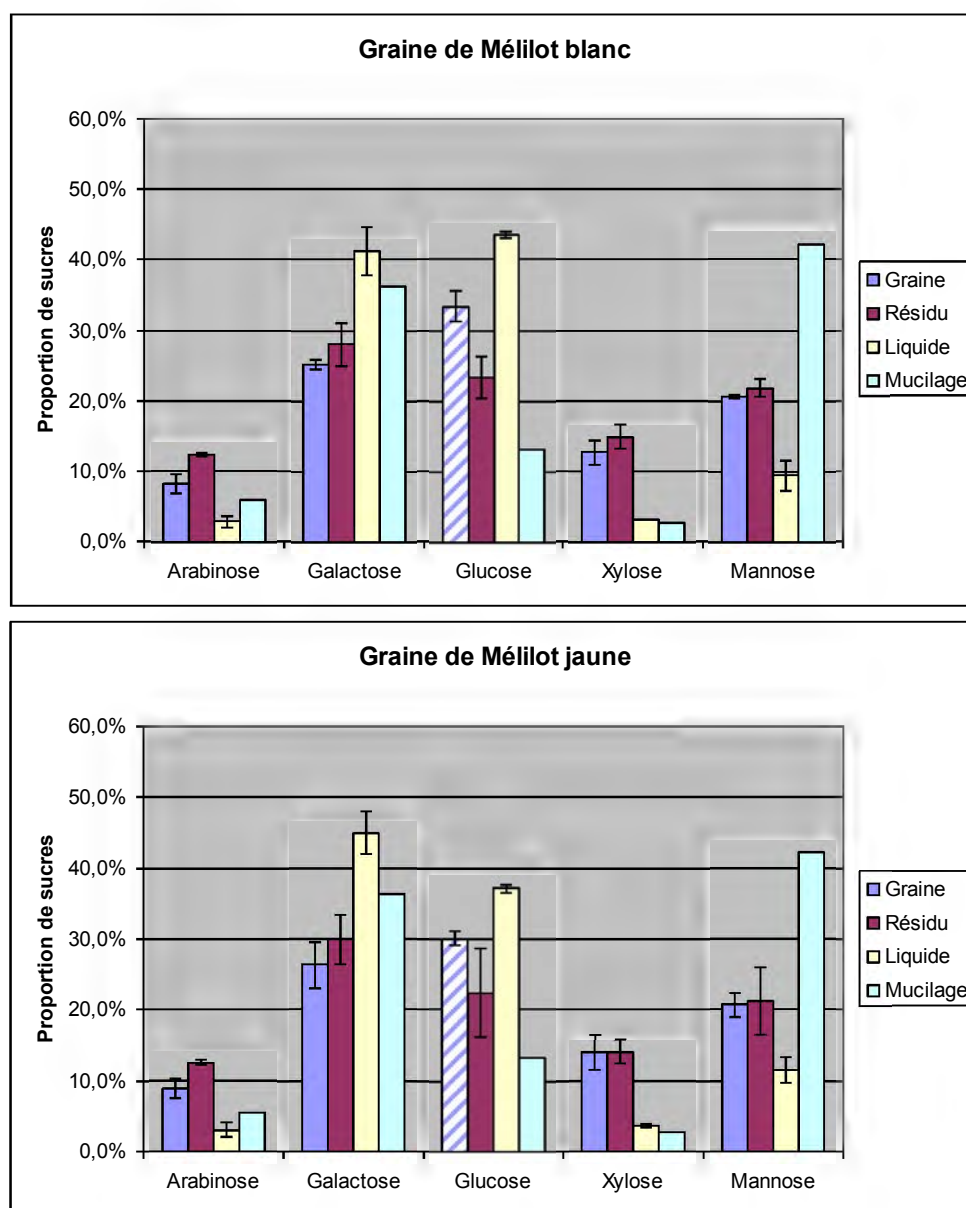
\* sucres en équivalent monosaccharides présents dans l'extrait après hydrolyse acide douce (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 6% volumique, L/S= 150, 90°C, 60 min)

Extraction aqueuse (75 min, 90°C, L/S=20)

**Tableau V-7 : Rendement d'extraction du mucilage de graines de Métilot blanc et jaune**

Il apparaît que dans les conditions de mise en œuvre conduisant à l'extraction de près de 20% de la matière sèche de la graine, essentiellement sous forme de matière organique (moins de 9,5% de matière organique dans l'extrait), 1/8 des protéines initiales et près de 1/6 des sucres sont extraits. Le taux de protéines extraites est légèrement supérieur au taux de protéines extractibles à l'eau selon la classification d'Osborne (9,5 à 10%), ce qui indique qu'il s'agit essentiellement d'albumines. Le dosage des sucres (après hydrolyse acide douce) des extraits aqueux montre que le glucose et le galactose y sont majoritaires, avec du mannose en plus faible proportion (1 pour 5 galactoses), peu d'arabinose et de xylose (Figure V-8). Parallèlement, le résidu solide d'extraction s'est enrichi en arabinose et xylose, appauvri en glucose et le rapport mannose/galactose (7,5 et 7,6) retrouve des valeurs proches de celles dans la graine. La forte proportion de glucose dans l'extrait aqueux peut être imputée à la présence d'amidon dans la graine (6 et 2%), et 40 et 100% de l'amidon initialement présent serait extrait à 70°C dans l'eau. La faible proportion d'arabinose et de xylose dans l'extrait aqueux indiquerait que peu d'hémicelluloses sont solubilisées dans ces conditions. Rappelons cependant que ces pentoses pourraient avoir une autre origine, comme par exemple des motifs substituants associés aux pectines, dans lesquels d'autres sucres comme le galactose sont aussi

présents (arabinanes, galactanes et arabinogalactanes) (Paquot et al. 2011) Ce dernier point expliquerait aussi le rapport mannose/galactose anormalement faible (1 mannose pour 4 galactoses) observé dans les extraits, par comparaison avec ceux décrits dans la littérature pour les galactomannanes (ratio mannose/galactose entre 0,5 et 4,3) (Srivastava et Kapoor 2005).



**Figure V-8 : Répartition de la composition en sucres des différentes fractions lors de l'extraction du mucilage**

La précipitation à l'éthanol des extraits aqueux permet d'isoler un extrait sec avec un rendement de 4% par rapport à la graine, et de 22 et 21% par rapport à la masse sèche de l'extrait aqueux. L'analyse de leur composition chimique montre que 30% des protéines extraites de la graine sont entraînées lors de la précipitation éthanolique (Tableau V-8). Et l'hydrolyse acide douce des polysaccharides ainsi isolés (Figure V-8) révèle une composition osidique majoritairement constituée par du galactose et du mannose, avec un peu de glucose entraîné et très peu de xylose et d'arabinose. Les rapports mannose/galactose sont pratiquement les mêmes pour les deux graines de Mélite et sont très proche de ceux déterminés par Srivastava et Kapoor (Srivastava et Kapoor 2005).

Sur la base de telle structure des galactomannanes, et sous l'hypothèse que le mannose présent en provient principalement, les teneurs dans les graines de Mélite blanc et jaune serait de 15,0% en galactomannanes.



	Mucilage de Mélilot blanc		Mucilage de Mélilot jaune	
<b>Matière minérale</b>	13,3%		11,1%	
<b>Protéine</b>	32,0%	± 0,4%	36,8%	± 0,2%
<i>Rendement d'extraction (graine)</i>	5,2%		5,1%	
<i>Rendement d'extraction (extrait aqueux)</i>	29,9%		29,7%	
<b>Polysaccharides*</b>	45,3%		46,8%	
<i>Rendement d'extraction (graine)</i>	6,9%		6,7%	
<i>Rendement d'extraction (extrait aqueux)</i>	24,7%		24,3%	
<b>Arabinose*</b>	2,6%	± 0,0%	2,6%	± 0,1%
<b>Galactose*</b>	16,4%	± 0,2%	17,0%	± 0,5%
<b>Glucose*</b>	5,9%	± 0,0%	6,2%	± 0,0%
<b>Xylose*</b>	1,2%	± 0,0%	1,2%	± 0,0%
<b>Mannose*</b>	19,1%	± 0,2%	19,7%	± 0,2%
<b>Ratio Man/Gal</b>	1,16		1,15	
Srivastava and Kapoor 2005	1,13		1,09	

\* 60 minutes d'hydrolyse acide douce ( $H_2SO_4$  à 6% volumique, L/S= 150, 90°C, 60 min)

Exprimée en pourcentage de matière sèche

**Tableau V-8 : Composition chimique des mucilages isolés à partir de graines de Mélilots blanc et jaune**

En conclusion, les gaines de Mélilot jaune et blanc se caractérisent par une répartition des principales classes de constituants, originales tant par leur composition chimique que leur structure, que par leur localisation dans les différents compartiments de la graine :

➤ La fraction lipidique est minoritaire (7 à 8% de la masse sèche), à la différence des graines de lin et de chanvre. Son extraction conduirait à une huile riche en acides gras polyinsaturés (78 à 80% de C18-2 et C18-3) dont la répartition se situe entre l'huile de chanvre et l'huile de lin, mais reste nettement supérieure à celle du lupin, autre légumineuse de composition chimique proche.

➤ La fraction protéique représente 32% de la matière sèche de la graine, proportion comparable à celle d'autres graines de légumineuse très riches en protéines comme le soja ou encore le lupin et bien plus riche que le blé (10%), le colza (20%) ou encore le tournesol (15%) (Sauvant 2004). Leur profil d'acides aminés est très proche de ceux des graines dont les farines ou les tourteaux sont utilisés pour la formulation d'aliments pour animaux. A l'exception d'une petite proportion d'albumines, hydrosolubles, équivalente à celle du soja (10%) mais un peu plus faible que dans le tournesol (10 à 20%), la majeure partie des protéines sont insolubles dans l'eau. Cette fraction non extraite à l'eau est majoritairement constituée par les globulines accumulées sous forme de corpuscule de réserve dans l'embryon et les cotylédons de la graine. Ces réserves protéiques pourraient constituer une source d'isolats protéiques adhésifs ou de matrices thermoplastifiables, comme dans le cas du soja, du marama (*Tylosema esculentum*) ou des tourteaux de tournesol (Leyris 1998 ; Ayhllon-Meixueiro et al. 2000 ; Orliac et al. 2003 ; Kumar et al. 2002 ; Rouilly and Rigal 2002 ; Rouilly et al. 2006 ; Amonsou 2013), ou encore présenter des propriétés fonctionnelles d'intérêt, comme un bon pouvoir gonflant, des propriétés moussantes et émulsifiantes ou filmogènes comme les protéines de lupin (Alamanou and Doxastakis 1995, Alamanou and Doxastakis 1997, Vasilakis et Doxastakis 1999).

➤ La fraction glucidique se répartit en une fraction polysaccharidique pariétale insoluble, principalement cellulosique (13% de la masse sèche) et hémicellulosique (16 et 18%), et une fraction polysaccharidique extractible à l'eau chaude, comportant un peu d'amidon (5 et 2% de la masse sèche) et des galactomannanes constitutifs d'un mucilage localisé dans l'albumen de la graine. La présence de ce mucilage apparente les graines de Mélilot à de nombreuses autres plantes exploitées pour la production de galactomannanes. Entre 90 à 100 mille tonnes seraient annuellement consommées sous forme de gommages texturantes et épaississantes, principalement dans les industries textile, pharmaceutique, biomédicale, cosmétique et alimentaire. (Prajapati et al. 2013).

Au-delà de leur utilisation pour l'alimentation animale, les graines de Mélilot peuvent donc être considérées comme une source d'ingrédients fonctionnels dont certains pourraient intervenir dans la fabrication des agromatériaux composites fibreux.

## V.2. Etude du fractionnement aqueux de la graine de Mélilot

Le fractionnement aqueux des graines de Mélilot par extraction liquide/solide, conduisant à un extrait liquide et un raffinat solide met en jeu deux types de processus élémentaires (Etienne 1965) :

➤ La diffusion de l'eau dans le solide hétérogène que constitue les graines, et celle des solutés du solide vers la phase liquide. L'affinité des graines de Mélilot pour l'eau (absorption de 0,7g d'eau par g de graines à saturation) devrait favoriser la première étape diffusionnelle, mais la présence d'une forte proportion de mucilage hydro-extractible pourra limiter la diffusion à l'interface solide/liquide. Le broyage des graines, qui augmente la surface d'échange et l'accessibilité des constituants hydrosolubles par déstructuration des tissus cellulaires contribuera à minimiser les limitations diffusionnelles dans le solide. De même, l'agitation du mélange, le taux de solvant et la température sont des facteurs qui peuvent influencer les cinétiques de diffusion en agissant sur la viscosité des solutions et la destruction des couches interfaciales limitantes autour du solide.

➤ La solubilisation des constituants extractibles de la graine par le solvant. Elle est directement liée à l'affinité des solutés pour le solvant et son action sur les structures des solutés. Dans le cas de l'eau et de la graine de Mélilot, si les polysaccharides mucilagineux, en particulier les galactomannanes, sont très hydrophiles et solubles dans l'eau, il n'en est pas de même pour les protéines, dont une partie seulement est hydrosoluble (fraction de type albumine). La déstructuration des autres protéines, et en particulier des globulines, peut les rendre extractibles en phase aqueuse. Cette dénaturation peut être obtenue par effet de la température, du pH et du cisaillement.

La première étape du fractionnement aqueux des graines de Mélilot a donc été de déterminer l'influence de la température et du pH sur l'extraction des polysaccharides mucilagineux et des protéines dans des conditions peu limitantes pour la diffusion.

### V.2.1. Influence de la température et du pH d'extraction de farine de graines de Mélilot

Les graines de Mélilot blanc sont broyées au broyeur à couteaux MF 10 basic (Ika Werke, Allemagne) muni d'une grille d'1mm. La farine est introduite dans un extracteur agité thermostaté équipé d'un condenseur, contenant la solution extractante dont le pH et la température ont été ajustés aux valeurs choisies pour l'essai. Le rapport liquide/solide est fixé à 20. Le mélange est maintenu sous agitation (300 tpm) pendant la durée de l'essai, puis les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation à 20°C durant 10 minutes à 3000g (centrifugeuse Sigma 6K15, Sigma Laboratory Centrifuges, Allemagne). La phase liquide surnageante est neutralisée jusqu'à pH 7 pour être analysée (matière sèche, matière minérale, teneur en azote organique, teneur en sucres hydrolysable en condition acide douce et dosage HPLIC) (Annexe IV-III.13). L'extrait liquide neutralisé est mélangé à l'éthanol (70 volume d'éthanol pour 30 volumes d'extrait) et maintenu 48h à 4°C. Le précipité formé est filtré sur Buchner (maille de 100µm), puis lavé à l'éthanol et à l'acétone avant d'être séché à 50°C durant 12h (Annexe IV-VII.1).

Dans le domaine expérimental rapporté dans le Tableau V-9, l'influence de la température et du pH de la solution extractante sur la cinétique d'extraction des farines de Mélilot est étudiée grâce à la réalisation d'une matrice d'expérience de Doelhart (Tableau V-10). Les réponses étudiées sont définies dans le Tableau V-11, et le Tableau V-12 rassemble les résultats obtenus en chaque point du plan d'expérience.

	Température (°C)	pH	Temps (Min)
<b>Centre d'intérêt</b>	55	10	75
<b>Pas</b>	30	3,5	55
<b>Domaine</b>	25 - 85	7 - 13	30 - 120

**Tableau V-9 : Domaine expérimental pour l'étude de l'influence de la température, du pH et de la durée de contact sur l'extraction aqueuse alcaline des graines de Mélilot blanc broyées**

	Température (°C)	pH	Temps (min)	Coordonnées normalisées		
				X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
P1	55	10	75	0,00	0,00	0,00
P2	55	10	75	0,00	0,00	0,00
P3	55	10	75	0,00	0,00	0,00
P4	85	10	75	1,00	0,00	0,00
P5	70	13	75	0,50	0,86	0,00
P6	40	13	75	-0,50	0,86	0,00
P7	25	10	75	-1,00	0,00	0,00
P8	40	7	75	-0,50	-0,86	0,00
P9	70	7	75	0,50	-0,86	0,00
P10	70	11	120	0,50	0,29	0,82
P11	40	11	120	-0,50	0,29	0,82
P12	55	8	120	0,00	-0,57	0,82
P13	70	9	30	0,50	-0,29	-0,82
P14	40	9	30	-0,50	-0,29	-0,82
P15	55	12	30	0,00	0,57	-0,82

**Tableau V-10 : Conditions opératoires du plan d'expériences et matrice d'expériences de Doelhart pour l'étude de l'extraction des farines de Mélilot blanc**

		Réponse	Unité
Y1	T <sub>MO</sub>	Taux d'extraction de matière organique	g de matière organique dans l'extrait pour 100g de matière organique dans la graine
Y2	T <sub>N</sub>	Taux d'extraction d'azote organique	g d'azote organique dans l'extrait pour 100g d'azote organique dans la graine
Y3	T <sub>s</sub>	Taux d'extraction d'équivalent polysaccharide	g de sucre* dans l'extrait pour 100g de sucre* dans la graine
Y4	I <sub>S/P</sub> extrait	Indice de sélectivité de l'extraction des sucres par rapport aux protéines	g de sucre* dans l'extrait par g d'équivalent protéique dans l'extrait
Y5	I <sub>H/C</sub>	Indice d'extraction d'hémicelluloses	g d'arabinoses + xyloses par g de sucre* dans l'extrait
Y6	T <sub>M</sub> graine	Rendement de précipitation de mucilage	g de matière organique dans le précipité éthanolique pour 100g de matière organique dans la graine
Y7	T <sub>M</sub> extrait	Rendement de précipitation de mucilage	g de matière organique dans le précipité éthanolique pour 100g de matière organique dans l'extrait
Y8	I <sub>S/P</sub> mucilage	Indice de pureté en polysaccharides dans le mucilage précipité	g de sucre* dans le précipité éthanolique par g d'équivalent protéique dans le précipité éthanolique
Y9	I <sub>G</sub>	Indice de pureté des galactomannanes	g de galactose + mannose par g de sucre* dans le précipité éthanolique

\* Somme des monomères libérées après hydrolyse en condition acide douce (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 6% volumique, L/S= 150, 90°C) (cf. Annexe IV-III.13), \*\* coefficient de conversion protéique appliqué: 6,25

**Tableau V-11 : Réponses étudiées lors des extractions aqueuse de ph neutre à alcalin**

	Conditions opératoires °C/-/min	T <sub>MO</sub>	T <sub>N</sub>	T <sub>s</sub>	I <sub>S/P</sub> extrait	I <sub>H/C</sub>	T <sub>M</sub> graine	T <sub>M</sub> extrait	I <sub>S/P</sub> mucilage	I <sub>G</sub>
P1	55/10/75	20,5	15,2	23,9	1,60	8,0	6,5	34,1	1,12	0,91
P2	55/10/75	20,5	16,7	21,2	1,30	7,8	6,2	33,2	1,35	0,90
P3	55/10/75	20,4	14,6	19,7	1,36	8,2	6,4	32,1	1,45	0,91
P4	85/10/75	17,5	14,5	17,8	1,25	8,4	2,3	30,8	1,23	0,79
P5	70/13/75	72,5	77,7	17,1	0,22	17,1	24,9	6,4	1,75	0,70
P6	40/13/75	48,7	56,3	27,1	0,49	22,1	12,3	9,8	0,66	0,55
P7	25/10/75	17,0	8,9	21,5	2,45	7,8	0,9	63,1	0,09	0,23
P8	40/7/75	18,9	12,2	22,9	1,92	8,0	4,5	23,7	2,04	0,92
P9	70/7/75	18,3	11,5	20,3	1,79	8,7	3,4	28,0	1,52	0,85
P10	70/11/120	27,8	23,4	18,9	0,82	8,4	4,4	45,9	0,59	0,83
P11	40/11/120	22,0	15,8	24,3	1,56	7,6	4,1	9,0	6,31	0,95
P12	55/7/120	21,6	16,9	24,7	1,49	8,3	6,3	33,5	1,01	0,91
P13	70/9/30	17,9	13,7	20,1	1,49	8,4	3,0	45,6	0,62	0,83
P14	40/9/30	17,1	11,0	20,8	1,93	7,9	1,5	44,0	0,47	0,80
P15	55/12/30	22,5	21,2	15,7	0,75	8,6	9,4	14,1	0,57	0,69

Tableau V-12 : Réponses du plan d'expérience

La résolution du système de 13 équations polynomiales du second degré par rapport au neuf inconnues que constituent les coefficients de ce modèle est menée par le logiciel NemrodW. Les estimations des coefficients sont rassemblées dans le Tableau V-13 pour chaque réponse. La répartition du point central du domaine expérimental permet d'obtenir une estimation de l'écart-type expérimental pour chacune des réponses, et de calculer un seuil de signification pour chacun des coefficients du modèle.

Il apparaît que les trois facteurs température, pH et durée de l'extraction ont un effet significatif sur le rendement en matière organique extrait des graines, mais il n'est pas de même importance. C'est le pH de la solution extractante qui est déterminant: le taux de matière organique extraite passe par un minimum au voisinage de pH=10, proche de 20%, pratiquement indépendamment de la température et pour toutes les durées d'extractions du domaine expérimental (Figure V-9). L'augmentation du pH favorise l'extraction de la matière organique, qui atteint des valeurs supérieures à 70% en milieu très alcalin (pH 13) pour des températures plutôt élevées (75-85°C) au bout de 75 minutes de mise en contact sous agitation (Figure V-9b-c).

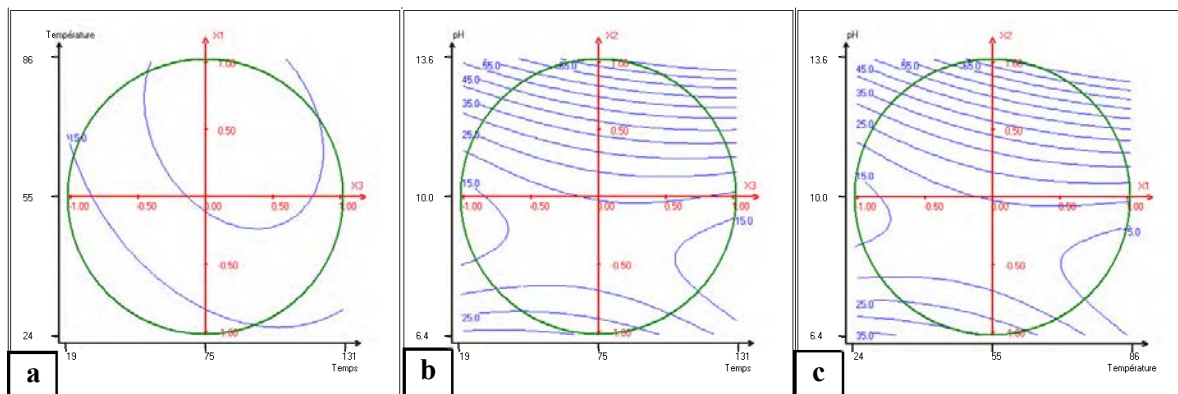


Figure V-9 : Courbes d'isoréponse du taux d'extraction en matière organique dans les extraits (Y1)

- a – dans le plan : Température, Temps ; facteur fixe : pH = 10.0
- b – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C
- c – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min

Réponse	Equation du modèle			
Taux d'extraction de matière organique (Y1)	$T_{MO}$	$= 20,48 +$	$3,84 \times X_1 +$	$19,58 \times X_2 + 2,83 \times X_3$ $-3,23 \times X_1^2 + 27,17 \times X_2^2 - 4,36 \times X_3^2$ $+ 14,26 \times X_1X_2 - 1,93 \times X_1X_3 + 9,37 \times X_2X_3$
		<b>Ecart-type =</b>	<b>0,06</b>	
Taux d'extraction d'azote organique (Y2)	$T_N$	$= 15,52 +$	$5,27 \times X_1 + 25,84 \times X_2 + 2,10 \times X_3$ $+ -3,81 \times X_1^2 + 33,86 \times X_2^2 + -5,08 \times X_3^2$ $+ 12,85 \times X_1X_2 + -1,49 \times X_1X_3 + 8,81 \times X_2X_3$	
		<b>Ecart-type =</b>	<b>1,03</b>	
Taux d'extraction d'équivalents polysaccharides (Y3)	$T_S$	$= 21,61 +$	$-3,25 \times X_1 + -0,91 \times X_2 + 2,32 \times X_3$ $+ -1,95 \times X_1^2 + 0,99 \times X_2^2 + -1,05 \times X_3^2$ $+ -4,27 \times X_1X_2 + -1,37 \times X_1X_3 + 2,22 \times X_2X_3$	
		<b>Ecart-type =</b>	<b>2,85</b>	
Indice de sélectivité de l'extraction des sucres par rapport aux protéines (Y4)	$I_{S/P \text{ extrait}}$	$= 1,42$	$-0,50 \times X_1 - 0,84 \times X_2 - 0,06 \times X_3$ $+ 0,43 \times X_1^2 - 0,58 \times X_2^2 - 0,09 \times X_3^2$ $+ -0,08 \times X_1X_2 - 0,16 \times X_1X_3 + 0,12 \times X_2X_3$	
		<b>Ecart-type =</b>	<b>0,192</b>	
Indice d'extraction d'hémicelluloses (Y5)	$I_{H/C}$	$= 6,97 +$	$1,51 \times X_1 + 4,76 \times X_2 - 0,96 \times X_3$ $+ 0,79 \times X_1^2 + 6,68 \times X_2^2 - 0,89 \times X_3^2$ $+ 1,14 \times X_1X_2 + 0,68 \times X_1X_3 + 0,63 \times X_2X_3$	
		<b>Ecart-type =</b>	<b>1,54</b>	
Rendement de précipitation de mucilage (par rapport à la graine) (Y6)	$T_{M \text{ graine}}$	$= 6,37 +$	$2,02 \times X_1 + 7,13 \times X_2 + 0,20 \times X_3$ $-4,74 \times X_1^2 + 8,28 \times X_2^2 - 3,20 \times X_3^2$ $+ 8,00 \times X_1X_2 - 3,55 \times X_1X_3 - 2,03 \times X_2X_3$	
		<b>Ecart-type =</b>	<b>0,18</b>	
Rendement de précipitation de mucilage (par rapport à l'extrait) (Y7)	$T_{M \text{ extrait}}$	$= 33,14$	$-3,15 \times X_1 - 13,15 \times X_2 - 3,13 \times X_3$ $+ 13,79 \times X_1^2 - 26,67 \times X_2^2 + 1,39 \times X_3^2$ $-4,49 \times X_1X_2 + 23,20 \times X_1X_3 + 3,34 \times X_2X_3$	
		<b>Ecart-type =</b>	<b>1,00</b>	
Indice de pureté en polysaccharides dans le mucilage précipité (Y8)	$I_{S/P \text{ mucilage}}$	$= 1,307$	$-0,34 \times X_1 + 0,11 \times X_2 + 1,27 \times X_3$ $-0,65 \times X_1^2 + 0,48 \times X_2^2 + 0,48 \times X_3^2$ $+ 0,94 \times X_1X_2 - 3,92 \times X_1X_3 + 2,12 \times X_2X_3$	
		<b>Ecart-type =</b>	<b>0,172</b>	
Indice de pureté des galactomannanes (Y9)	$I_G$	$= 0,906 +$	$0,138 \times X_1 - 0,136 \times X_2 + 0,076 \times X_3$ $-0,397 \times X_1^2 - 0,072 \times X_2^2 + 0,010 \times X_3^2$ $+ 0,136 \times X_1X_2 - 0,136 \times X_1X_3 + 0,191 \times X_2X_3$	
		<b>Ecart-type =</b>	<b>0,003</b>	

En gris : coefficients jugés non pertinents suite au test de Student (Annexe IX)

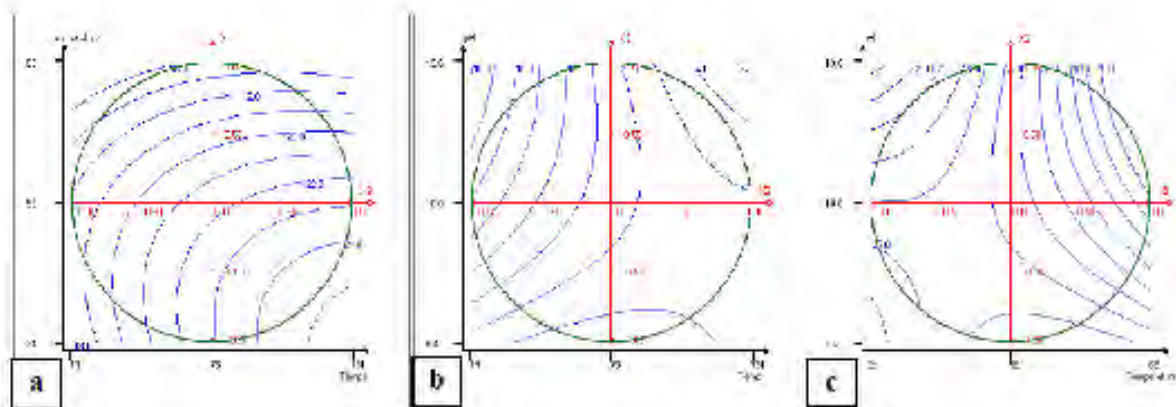
**Tableau V-13 : Equation des réponses modélisées**

$X_1$  : coordonnée codée du facteur de température ;  $X_2$  : coordonnée codée du facteur de pH ;  $X_3$  : coordonnée codée du facteur de durée d'extraction



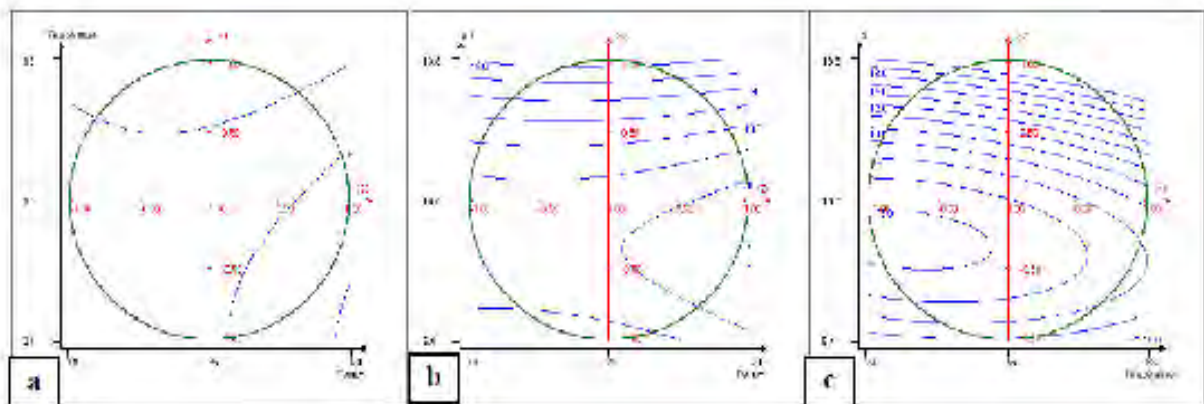
Dans de telles conditions, le résidu solide ne contient plus que 30% de matière organique, valeur inférieure à la teneur en fibres insolubles par rapport à la matière organique de la graine (34% de résidu NDF). Ceci indiquerait que, outre la quasi-totalité des protéines et des polysaccharides hydrosolubles, les lipides seraient entraînés (saponification des triglycérides) et que la fraction fibres insolubles est aussi atteinte, probablement par solubilisation d'hémicelluloses et de lignines dans le milieu alcalin.

Dans ce même domaine expérimental, l'extraction de polysaccharides, traduite par la somme des sucres présents dans l'extrait liquide après hydrolyse acide modérée, est peu sensible aux variations du pH et de la température. L'extraction des polysaccharides hydrosolubles est relativement rapide et leur taux d'extraction atteint des valeurs proches de 20% au bout de 30 minutes, à faible température (25 à 40°C) et à pH neutre ou faiblement basique. Dans ce cas, les polysaccharides représentent entre 42 et 46% de la matière organique de l'extrait et 7 à 9% de la matière organique de la graine (Figure V-10). L'augmentation de l'alcalinité du milieu augmente le taux d'extraction de polysaccharides à faible température (27% à 40°C, pH 13 et 75min), mais cette augmentation se fait au profit des polysaccharides de type hémicellulosique comme le montre l'évolution de l'indice d'extraction d'hémicelluloses, traduisant le taux d'arabinose et de xylose contenu dans l'extrait liquide ( $Y5=6,97+4,76X_2+6,68X_2^2$ ;  $X_2$  étant la variable associée au pH) (Figure V-11, Tableau V-13). Il apparaît donc que l'extraction des galactomannanes ne requiert pas des températures élevées ni un pH très alcalin pour être efficace.



**Figure V-10 : Courbes d'isoréponse du taux d'extraction de polysaccharides dans les extraits (Y3)**

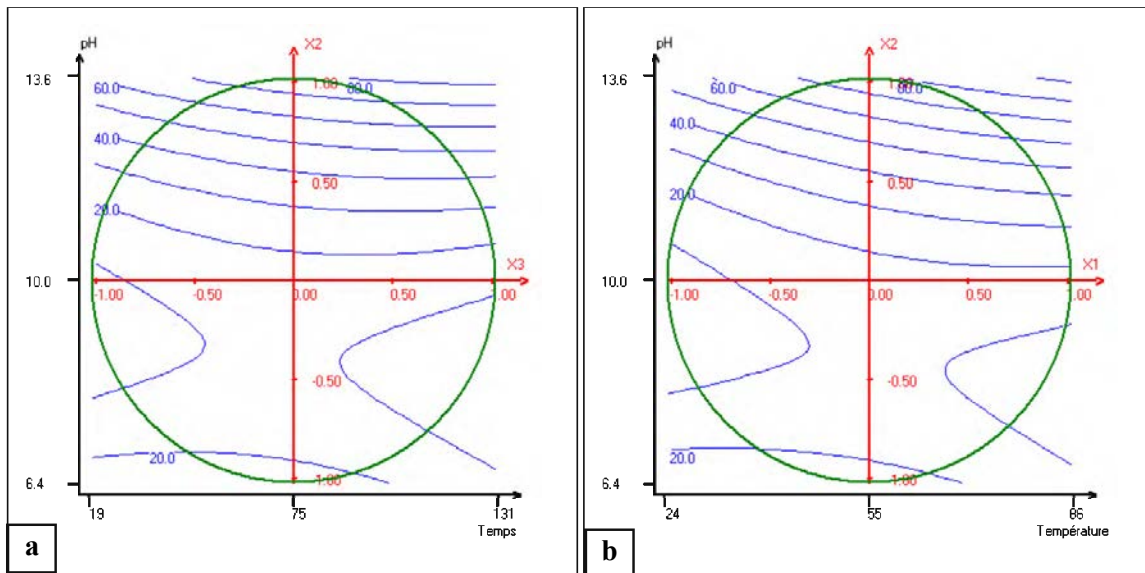
- a – dans le plan : Température, Temps ; facteur fixe : pH = 10.0
- b – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C
- c – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min



**Figure V-11 : Courbes d'isoréponse de l'indice d'extraction de hémicelluloses dans les extraits (Y5)**

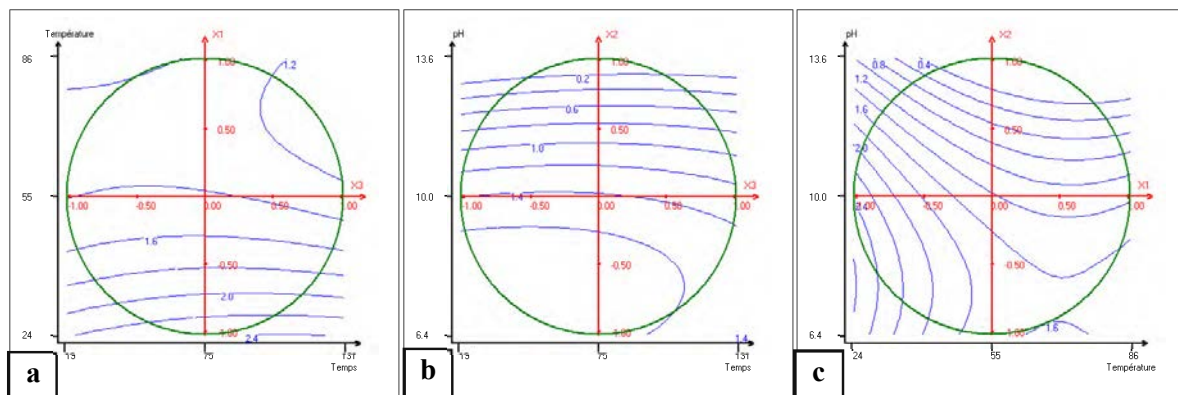
- a – dans le plan : Température, Temps ; facteur fixe : pH = 10.0
- b – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C
- c – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min

A l'inverse, l'extraction des protéines est nettement favorisée par l'augmentation de l'alcalinité de la solution extractante (Figure V-12). Le taux d'extraction d'azote organique, assimilable à celui de l'azote protéique, passe de 20% dans l'extrait liquide à pH compris entre 7 et 10 à près de 80% à pH 13, pratiquement indépendamment de la durée d'extraction et de la température. A pH 13, et 70°C, le résidu solide séparé de l'extrait liquide au bout de 75 minutes de temps de contact ne contient plus que 1,1% d'azote dans la matière organique, soit moins de 7% de protéines, contre plus de 35% initialement, ce qui confirme bien une extraction quasi-totale des protéines avec les 72% de la matière organique extraite.



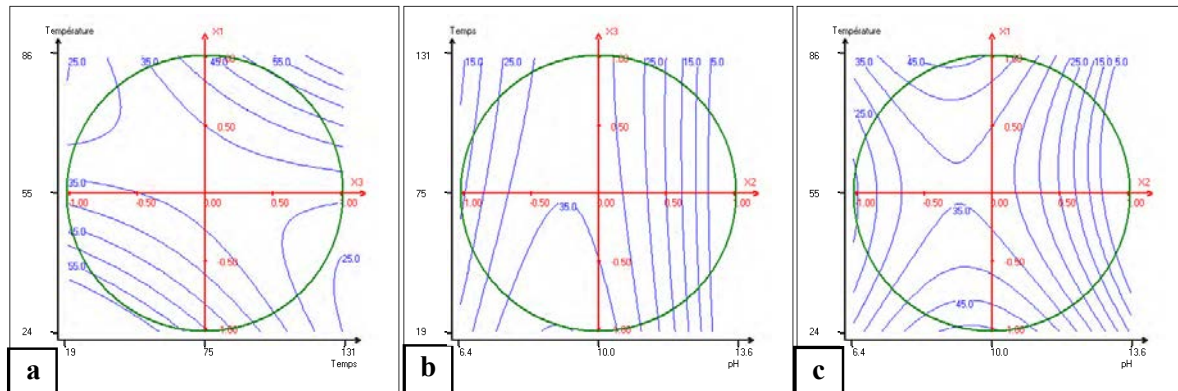
**Figure V-12 : Courbes d'isoréponse de rendement d'extraction d'azote dans les extraits (Y2)**  
a – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C  
b – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min

L'augmentation du pH, et dans une moindre proportion de la température, défavorise donc la sélectivité de l'extraction des polysaccharides par rapport à celle des protéines, comme le montre l'évolution du rapport polysaccharide/protéines dans l'extrait liquide (Figure V-13). Pour un taux de matière organique extraite de 17% à faible température (25°C), pour un pH moyen de 10 et un temps de contact de 75 minutes, le taux de polysaccharides extrait est élevé (23%), soit 8,6% de la matière organique de la graine, pour un taux d'extraction protéique limité à 9% de l'azote organique initiale. Dans ces conditions, la teneur en mannose et galactose de l'extrait (24% de la matière organique extraite) confirme que ce sont bien les galactomannanes qui sont principalement solubilisés. Ils représentent alors 61% des sucres extraits, le restant étant principalement de l'amidon solubilisé.



**Figure V-13 : Courbes d'isoréponse de l'indice de sélectivité de l'extraction des sucres par rapport aux protéines dans les extraits (Y4)**  
a – dans le plan : Température, Temps ; facteur fixe : pH = 10.0  
b – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C  
c – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min

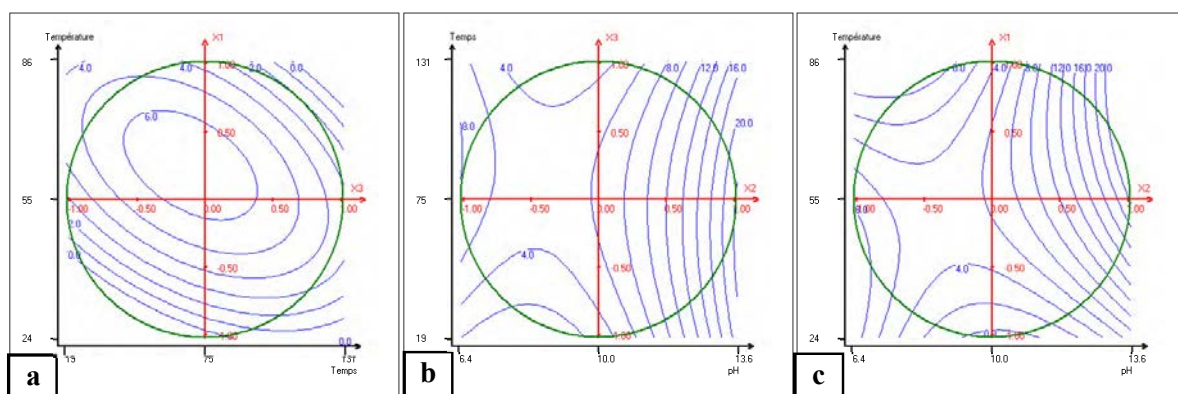
L'ajout de d'éthanol dans les extraits liquides obtenus permet de diminuer la solubilité des solutés extraits et d'en provoquer la précipitation. Le procédé permet donc d'obtenir un extrait sec, que l'on qualifie de mucilagineux puisqu'il contient les galactomannanes constitutifs du mucilage de la graine. Le rendement de précipitation de la matière organique n'est pas total, variant de moins de 10g à plus de 60g de matière organique précipitée pour 100g de matière organique de l'extrait liquide. Ce rendement de précipitation est sensible aux conditions d'extraction de la graine (Figure V-14). En particulier, il diminue avec l'augmentation du pH au-delà de 10, conditions dans lesquelles le taux de protéines extraites augmente lui aussi (Figure V-12). Ceci indique que l'enrichissement en protéines de l'extrait défavorise la précipitation de la matière organique par l'éthanol. A pH 13, pour lequel plus de 70% de matière organique est extraite de la graine au bout de 75 minutes à 70°C, moins de 7% de cette matière organique est précipitée par l'éthanol.



**Figure V-14 : Courbes d'isoréponse du rendement de précipitation de mucilage par rapport à l'extrait (Y7)**

- a – dans le plan : Température, Temps ; facteur fixe : pH = 10.0
- b – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C
- c – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min

Le rendement en précipité est la résultante du rendement d'extraction et de celui de précipitation (Figure V-15). Malgré la chute de rendement d'extraction, l'augmentation du rendement d'extraction avec un pH croissant de 10 à 13 se traduit par une plus grande proportion de précipité obtenu. A pH et températures élevés, les rendements en précipité peuvent atteindre 20 à 25% par rapport à la graine ; et dans la zone de plus faible extraction protéique (moins de 20% de taux d'extraction d'azote organique) (Figure V-12), les rendements en précipité sont compris entre 1 et 7% de la matière organique de la graine, en fonction du couple température-durée d'extraction.

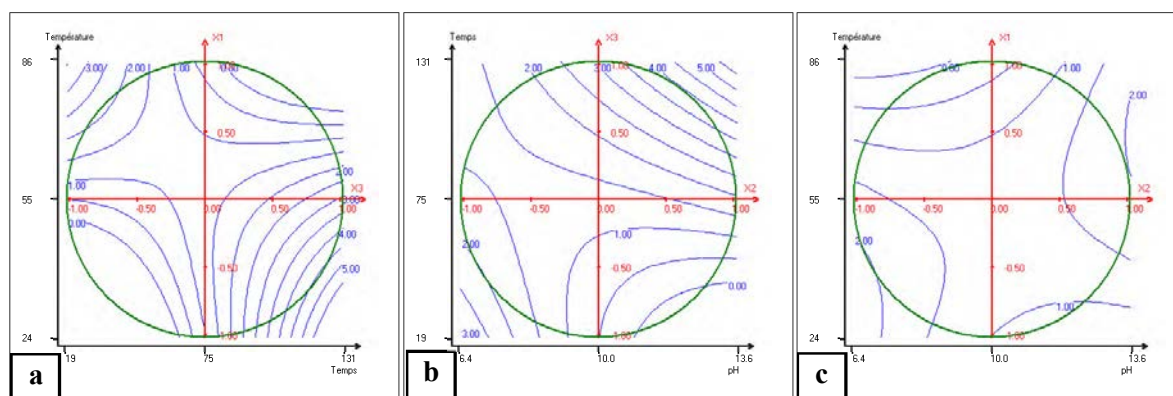


**Figure V-15 : Courbes d'isoréponse du rendement de précipitation de mucilage par rapport à la graine (Y6)**

- a – dans le plan : Température, Temps ; facteur fixe : pH = 10.0
- b – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C
- c – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min

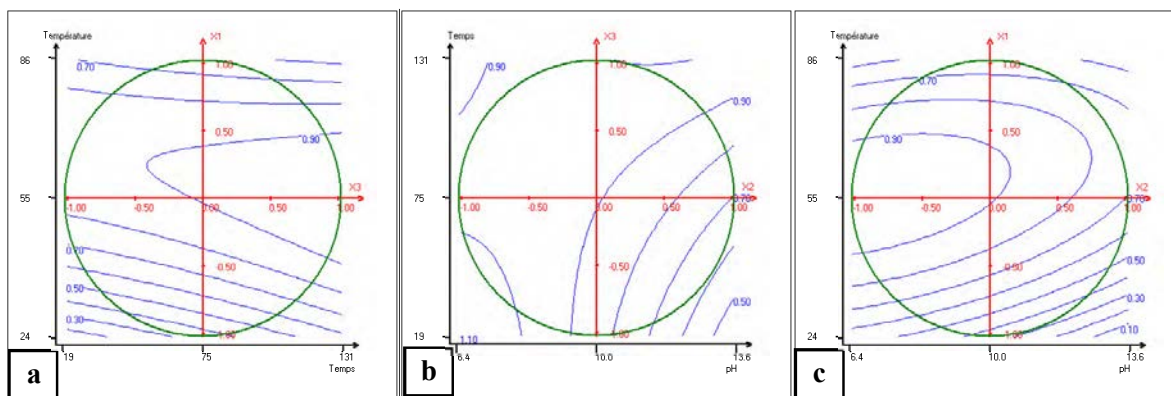


Le rapport sucre/protéine ( $I_{S/P \text{ mucilage}}$ ) et le taux de galactose+mannose par rapport aux sucres dans le précipité isolé ( $I_G$ ) renseignent sur la pureté et la composition du mucilage précipité. Remarquons que l'adéquation du modèle polynomial correspondant à ces deux réponses  $Y_8$  et  $Y_9$  est moins bonne avec les valeurs expérimentales, en particulier pour l'indice de pureté en polysaccharides dans le mucilage  $I_{S/P \text{ mucilage}}$ , dont les valeurs font apparaître un maximum élevé en un point du plan d'expérience (essai P11 à 40°C, pH 11 et 120 min :  $I_{S/P \text{ mucilage}}=6,31$ ) qui est 3 à 10 fois plus élevé que les autres valeurs. Cependant, l'analyse des surfaces de réponse tracées grâce à ces modèles (Figure V-16 et V-17) apporte plusieurs informations. Malgré une teneur élevée en protéines dans l'extrait obtenu à pH élevé, le taux de sucres dans le précipité isolé reste au moins équivalent à celui des protéines, voire supérieur ; et dans la zone de pH pour laquelle moins de 20% de protéines sont extraites, l'augmentation de la durée d'extraction à faibles températures ou à pH élevés se traduirait dans le précipité par un taux nettement plus élevé de sucres par rapport aux protéines. La proportion dans le précipité de galactose et de mannose par rapport aux autres sucres est la plus élevée dans les conditions correspondantes à une faible extraction de protéines, c'est-à-dire à pH moyen (10 à 11) pour des températures limitées (inférieures ou égales à 40°C) et des temps de contact élevés. Un maximum de pureté en galactomannanes est obtenu pour le précipité issu de l'extraction de 120 minutes à 40°C et pH 11 (rapport mannose/galactose=0,72, moins de 2% de glucose, et 1,5% de xylose+arabinose, moins de 9% de protéines), avec un rendement en mucilage précipité de 4% par rapport à la graine. Cette sélectivité pourrait s'expliquer par le fait qu'un pH de 11 minimiserait la solubilité des protéines (proximité du pH isoélectrique moyen), mais favoriserait la solubilisation de polysaccharides de type galactomannanes. Une telle observation a déjà été faite dans le cas des graines de lin pour lesquelles, en vue d'une préparation d'un isolat protéique, une pré-extraction en milieu faiblement alcalin (pH 7 à 9) à température limitée (entre 30 et 70°C) durant un temps de mise en contact de 15 à 60 minutes favoriserait la libération des mucilages sans pénaliser l'extraction de protéines (Green et al. 2011). Remarquons que dans une gamme de pH comprise entre 9 et 11, le taux d'extraction des protéines passe par un minimum, inférieur à celui atteint à pH 7 (Figure V-12), ce qui tendrait à confirmer l'existence d'un minimum de solubilité au voisinage de 10, correspondant au pH isoélectrique des protéines de Mélite.



**Figure V-16 : Courbes d'isoresponse de l'indice de pureté en polysaccharides dans le précipité mucilagineux ( $Y_8$ )**

- a – dans le plan : Température, Temps ; facteur fixe : pH = 10.0
- b – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C
- c – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min



**Figure V-17 : Courbes d'isoréponse d'indice de pureté des galactomannanes dans le précipité mucilagineux (Y9)**

- a – dans le plan : Température, Temps ; facteur fixe : pH = 10.0
- b – dans le plan : pH , Temps ; facteur fixe: Température = 55 °C
- c – dans le plan : Température, pH ; facteur fixe: Temps = 75 min

En conclusion, deux orientations apparaissent pour le fractionnement aqueux de la farine de graine de Mélilot, avec un ratio liquide/solide de 20, en fonction de l'extrait ciblé :

- A pH alcalin (12 à 13) et pour des températures élevées (85°C), plus de 70% de la matière sèche de graine peuvent être solubilisée, laissant un raffinat solide enrichi en fibres pariétales. L'extrait concentré après neutralisation pourra conduire à un isolat protéique, qui ; hors la fraction minérale (55 à 65%) liée à la neutralisation de la soude introduite, contenant 2,3 à 2,6% d'azote organique (soit 14 à 16% d'équivalent polypeptidique), et 4 à 11% de sucres. L'extrait pourra être fractionné par précipitation éthanolique en une fraction enrichie en mucilage (9 à 24% de la matière organique de la graine, comprenant 6 à 14% de protéines, 4 à 9% de galactomannanes et 65 à 80% de matière minérale) et une fraction protéique démucilaginée. Par analogie avec les isolats protéiques de tournesol, dont les propriétés adhésives ont été étudiées (Leyris 1998), cette voie de fractionnement aqueux alcaline ouvrirait la voie pour la formulation de colles naturelles pour les agromatériaux. La contribution relative de la fraction polysaccharidique et de celle des protéines, dénaturées sous forme polypeptidiques lors de l'extraction alcaline aux propriétés adhésives, devra cependant être étudiée pour aboutir à une formulation d'une colle aussi efficace que les colles de caséines ou de gélatine.

- A pH neutre ou faiblement alcalin et à température limitée (40 à 55°C), près de 20% de la matière sèche est extraite, contenant moins du quart des protéines de la graine, et plus de 55% de galactose et de mannose contenus dans la farine. L'ajustement du pH initial de la solution extractante au voisinage de 11 permet d'isoler par précipitation éthanolique un extrait mucilagineux, avec un rendement de 1 à 6% par rapport à la matière sèche de la graine. Cet extrait mucilagineux, riche en galactomannanes (près de 50% de la matière organique, avec un rapport mannose/galactose de 0,70) et pauvre en protéines (1,5% d'azote organique, soit moins de 10% d'équivalents protéiques) pourrait, par analogie avec d'autres mucilages de graines, intéresser les domaines de la formulation des produits cosmétiques, nutraceutiques et alimentaires. Toutefois, l'extrait aqueux de graines de Mélilot pourrait aussi fournir un ingrédient dans la formulation d'une colle d'assemblage.

### V.2.2. Influence du cisaillement sur l'extraction de farine de graines de Mélilot

L'extraction aqueuse de matière organique de farine de mélilot est limitée, d'une part par la présence de mucilage, qui, bien qu'hydrosoluble, est très visqueux, et d'autre part par la solubilité des protéines dans l'eau. Les essais d'extraction aqueux menés sur les graines entières sous agitation à 50°C pendant 90 minutes avec un ratio liquide/solide de 15 ont montré que moins de 10% de matière sèche sont extraites. Le broyage des graines en farine et l'augmentation du ratio liquide/solide à 20 permet de doubler ce rendement à 55°C au bout de 2h d'extraction à pH 7. A 100°C avec un ratio liquide/solide de 200, le taux maximum d'extraction de matière organique selon la norme TAPPI 204 a été de 40% au bout de 3h. Une alternative pour améliorer le taux d'extraction sans avoir recours à



une dilution aussi importante et/ou une élévation de la température serait de mettre en œuvre l'extraction dans des conditions de haut cisaillement.

De telles conditions de haut cisaillement peuvent être obtenues avec un système d'agitation équipé d'un rotor à pales cisailantes tournant à vitesse élevée dans un stator constitué d'une grille, assurant un double effet de broyage intense par friction et cisaillement et un effet de mélange liquide/solide.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil Silverson L4RT (Silverson, USA) équipé d'une tête de mixage standard de 30 mm de diamètre équipé d'une grille de 2 mm de maille carrée (Annexe VII-2) dans un contacteur ouvert de 150 mm de diamètre contenant 600 mL d'eau et la quantité de graines choisie pour définir le rapport liquide/solide déterminé. La vitesse de rotation est fixée à 5000t/min et les essais sont réalisés à température ambiante (25°C). Le tourbillonnement créé par le rotor/stator, marqueur de l'effet de broyage et de mélange, s'atténue dans le temps et l'augmentation du ratio liquide/solide, avec l'augmentation de la viscosité du milieu. Pour des ratios liquide/solide inférieurs à 10, la phase liquide semble se figer au bout de 5 à 7 minutes au voisinage des parois externes du contacteur, le mouvement tourbillonnant n'étant plus observable qu'au centre du système rotor/stator. Le mélange obtenu est centrifugé à 20°C durant 10 minutes à 4000g. Dans le cas d'un ratio liquide/solide de 6, la séparation s'avère impossible, le mélange étant trop visqueux pour permettre une décantation centrifuge à 8000g. A ratio solide/liquide plus élevé, la décantation centrifuge permet d'obtenir une phase colloïdale chargée en particules solides, hétérogène, jaunâtre et légèrement odorante (Figure V-18).



*Contacteur Silverson L4RT, ratio L/S de 11, température ambiante*

**Figure V-18 : Fractions obtenues après extraction aqueuse en conditions cisailantes intenses et décantation centrifuge**

Le dosage de la matière sèche extraite et du taux de protéines dans les phases liquides séparées par centrifugation (Tableau V-14) montre qu'au bout de 15 minutes de temps de contact, et pour un ratio liquide/solide limité à 11, le rendement d'extraction de matière sèche (30 et 35% respectivement pour les graines de Mielilots blanc et jaune) et le rendement en protéines extraites (24 et 26%) sont 2 à 3 fois plus élevés que ceux obtenus dans des conditions équivalentes, mais avec une simple agitation. L'augmentation du ratio liquide/solide permet d'atteindre des valeurs de matière sèche (38,8%) équivalentes au maximum obtenu par extraction en 3h à 100°C et un ratio liquide/solide de 200 (38,6%). Toutefois, le gain pour une dilution de 2 (L/S de 11 à 23) n'est que de 10%.

			Ratio L/S		11		11**
			45	23	15 min	10 min	15 min
			Durée				
<b>Méfilot jaune</b>	<b>Rendement d'extraction en matière sèche</b>	<i>% de masse sèche de la graine</i>	38,2%	38,8%	34,6%	30,8%	13,5%
	<b>Taux de protéines*</b>	<i>% de masse sèche de l'extrait</i>	31,8%	30,0%	32,3%		25,7%
	<b>Rendement d'extraction en azote organique</b>	<i>% d'azote initialement contenu dans la graine</i>	31,3%	31,9%	26,1%		10,7%
<b>Méfilot blanc</b>	<b>Rendement d'extraction en matière sèche</b>	<i>% de masse sèche de la graine</i>			29,8%	30,8%	14,9%
	<b>Taux de protéines*</b>	<i>% de masse sèche de l'extrait</i>			30,5%		20,0%
	<b>Rendement d'extraction en azote organique</b>	<i>% d'azote initialement contenu dans la graine</i>			24,1%		8,0%

\* Facteur de conversion protéique utilisé: 6,25, \*\* Sans la grille de stator (fonctionnement en mélangeur simple)

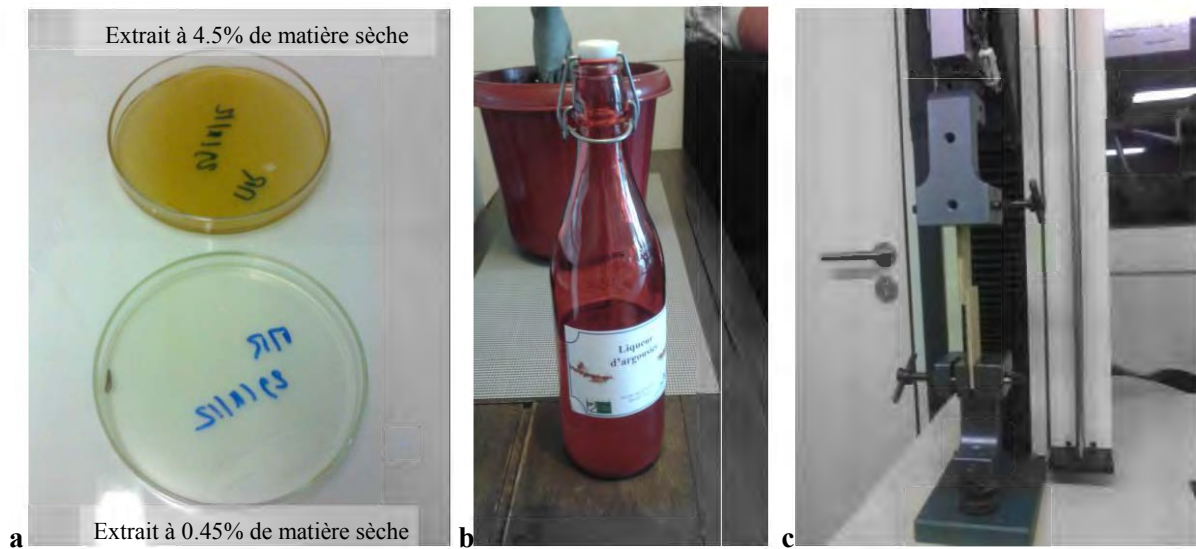
Contracteur cisailant L4RT, 5000 tpm, 25°C

**Tableau V-14 : Taux d'extraction en matière sèche et en protéines de graines de Méfilot après extraction au contracteur cisailant L4RT**

Ces résultats montrent bien l'apport du cisaillement imposé à la matière par le système rotor/stator lors de l'extraction. L'observation au microscope de la phase liquide visqueuse séparée par centrifugation permet d'y détecter une légère présence de débris de parois cellulaires. Les forces de friction et de cisaillement imposées aux particules de farines provoqueraient bien la rupture des parois cellulaires, rendant plus accessible les protéines insolubles, ce qui expliquerait l'augmentation des rendements d'extraction en azote organique. Simultanément, les mucilages sont aussi extraits, comme en témoigne l'augmentation de viscosité de la phase liquide et l'apparition d'un abondant précipité lors de l'ajout d'éthanol.

La phase aqueuse séparée par centrifugation du traitement à un L/S de 11 forme un film continu par casting, même après une dilution par 10 (Figure V-19a). Bien que ces films soient fragiles une fois secs, ce phénomène permet d'obtenir une enduction régulière et homogène de la surface de matériaux comme le papier et le bois. L'enduction d'une feuille de papier par l'extrait brut et son collage avec une autre feuille de papier a permis de mettre en évidence que les propriétés adhésives de l'extrait sont plus résistantes que la cohésion interne du papier lui-même, qui se déchire lorsqu'on cherche à séparer les deux feuilles. De même, le collage papier-verre pour l'étiquetage de bouteilles s'est avéré parfaitement efficace (les étiquettes sont toujours en place après 6 mois) (Figure V-19a). Enfin l'assemblage de plaquettes de bois résiste à une contrainte maximale de  $5,5 \pm 3,7 \text{ kg/cm}^2$ , ce qui situe l'extrait brut dans la catégorie des colles faibles de contact, comme les colles à papier (Figure V-19a) (Annexe IV-VI.3.4).

Ces résultats préliminaires confirment bien les propriétés adhésives des extraits de graines de Méfilot. L'amélioration de la résistance des joints de colle doit encore être étudiée, en particulier en fonction du rapport polysaccharides mucilagineux/protéines dans l'extrait, mais aussi de l'état de solubilisation et de dénaturation de ces dernières.



*Conditions d'obtention de l'extrait : contracteur cisailant LART, ratio L/S de 11, température ambiante*  
**Figure V-19 : Illustration des propriétés collantes de l'extrait mucilagineux visqueux de la graine de Mélilot jaune**

- a – Formation de film continu, b– Collage d'étiquettes en papier sur des bouteille en verre ;
- c – Assemblage de pièces en bois par collage

### V.3. Conclusions et perspectives pour le fractionnement aqueux des graines de Mélilot

Le fractionnement aqueux des graines de Mélilot permet donc d'obtenir un extrait mucilagineux dont la composition en sucres et en protéines dépend des conditions opératoires d'extraction, mais dont la purification par précipitation éthanolique permet d'isoler une fraction majoritairement constituée de galactomannanes. La co-extraction de protéines, en particulier les globulines, est favorisée par le pH très alcalin du milieu : jusqu'à 78% de protéines sont extraites de la farine de graines à pH 13 et 70°C en 75min avec un ratio L/S de 20. L'extrait obtenu, qui contient alors 40% de protéines et 9% de sucre par gramme de matière organique, pourrait constituer la base d'une résine liante, par analogie avec les isolats de soja et de tourteaux de tournesol.

A pH faiblement alcalin (pH 7 à 11), la sélectivité de l'extraction du mucilage polysaccharidique est plus élevée : 24% des sucres sont extraits de la farine en 120 minutes à 40°C et pH 11 pour un ratio L/S de 20, avec seulement 16% de protéines extraites, et le précipité éthanolique isolé de cet extrait contient 22% de mannoses et 31% de galactoses, pour moins de 2,5% d'autres sucres et moins de 9% de protéines.

Dans l'eau seule, à pH 7, l'extraction de 35% de matière organique et de 26% de protéines peut être obtenue avec des ratios liquide/solide plus faibles (L/S=11), pour des temps de contact très réduits (15 min) à température ambiante, grâce à l'intensification du cisaillement de la farine et du mélange avec l'eau. L'extrait visqueux obtenu présente des propriétés adhésives.

Ces résultats ont conduit à proposer la mise en œuvre du fractionnement aqueux des graines dans un extrudeur bi-vis dont la configuration et le profil de vis installé dans le fourreau permettrait de réaliser les trois opérations élémentaires de broyage des graines, de leur mélange avec l'eau et de séparation liquide/solide par filtration. L'extrudeur bi-vis mis en œuvre est du type BC21 (Cleextral, France) (Figure V-20) (Annexe IV-V.3). Les essais réalisés (Tableau V-15) montrent que malgré un rapport liquide/solide faible (2,7 à 4,9), l'extraction des polysaccharides mucilagineux est efficace : pour des ratios eau/graines de 4,9, près de 6,2% de la matière sèche est extraite au filtrat clarifié par centrifugation (Figure V-21), contenant 38% de polysaccharides mucilagineux et moins de 20% de protéines (Figure V-22). Le mucilage précipité à l'éthanol contient majoritairement des galactomannanes (Figure V-23), avec des ratios mannose/galactose comparables à ceux obtenus lors des extractions en réacteur agité à pH modéré (0,6 à 0,8)

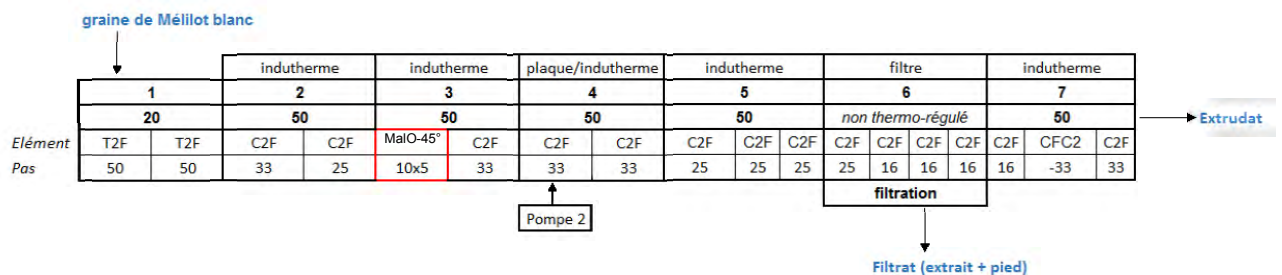


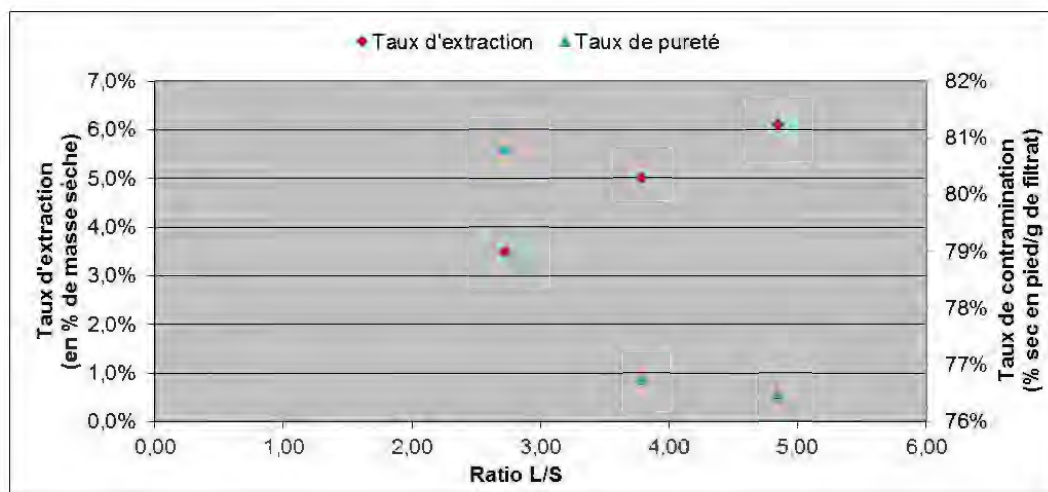
Figure V-20 : Base des profils utilisés lors des extractions en extrudeur bivis BC21

Une modification du profil de vis, avec un ajout de malaxeurs bilobes après l'injection d'eau mais avant le module de filtration permettrait d'augmenter le cisaillement imposé à la graine broyée, et probablement d'augmenter le taux d'extraction. Toutefois, l'efficacité de séparation liquide/solide, qui se traduit par la proportion de pied dans le filtrat avant clarification par centrifugation, indique que cette dernière doit aussi être optimisée : lors de l'extraction, l'extrait devient tellement visqueux qu'il entraîne une quantité importante de fragments de graines avec lui lors de la séparation liquide/solide (76 à 81% de la matière sèche sortant par le filtre) (Figure V-20).

	MA5	MA5	MA7
<b>Débit graine (kg/h)</b>	<b>5,2</b>	<b>5,2</b>	<b>5,2</b>
Taux de matière sèche	89,5%	89,5%	89,5%
<b>Débit eau (kg/h)</b>	<b>12,2</b>	<b>17,2</b>	<b>22,2</b>
<b>Ratio L/S</b>	<b>2,7</b>	<b>3,8</b>	<b>4,9</b>
Vitesse de vis (rpm)	250	250	250
Couple	0 - 7	0 - 7	0 - 7
<b>Débit extrudat (kg/h)</b>	<b>8,8</b>	<b>7,9</b>	<b>7,2</b>
Taux de matière sèche	42,6%	45,3%	46,3%
Taux de matière minérale	3,8%	4,4%	4,3%
Taux d'extractibles	31,6%	34,2%	34,7%
Taux de protéines	37,6%	36,9%	38,4%
Taux de sucres*	26,4%	25,9%	25,8%
<b>Débit pied (kg/h)</b>	<b>3,7</b>	<b>3,8</b>	<b>4,6</b>
Taux de matière sèche	18,7%	20,6%	20,4%
Taux de matière minérale	4,0%	3,7%	3,8%
Taux d'extractibles	29,5%	30,8%	29,6%
Taux de protéines	37,8%	38,7%	38,5%
Taux de sucres*	21,6%	20,8%	20,1%
<b>Débit extrait (kg/h)</b>	<b>3,8</b>	<b>9,6</b>	<b>14,4</b>
Taux de matière sèche	4,3%	2,4%	2,0%
<i>Rendement d'extraction</i>	<b>3,5%</b>	<b>5,0%</b>	<b>6,2%</b>
Taux de matière minérale	6,6%	6,9%	7,1%
<i>Rendement d'extraction</i>	<b>3,5%</b>	<b>5,0%</b>	<b>6,1%</b>
Taux de protéines	21,8%	20,2%	19,9%
<i>Rendement d'extraction</i>	<b>2,1%</b>	<b>2,8%</b>	<b>3,3%</b>
Taux de sucres*	27,7%	30,2%	38,2%
<i>Rendement d'extraction</i>	<b>3,5%</b>	<b>5,4%</b>	<b>8,4%</b>
<b>Taux de mucilage isolé de l'extrait</b>	<b>51,8%</b>	<b>41,8%</b>	<b>36,1%</b>
<b>Débit mucilage théorique (g/h)</b>	<b>84,8</b>	<b>98,1</b>	<b>103,6</b>
Taux de matière minérale	3,7%	3,3%	2,5%
Taux de protéines	23,3%	19,6%	19,1%
Taux de sucres*	35,5%	49,5%	53,9%
<i>Ratio Sucres/protéines</i>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>2,8</b>

\* Sucres en équivalent monosaccharides présents dans l'extrait après hydrolyse acide douce (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 6% volumique, L/S=150)

**Tableau V-15 : Conditions opératoires, rendements d'extraction et compositions chimiques des fractions obtenues en extrudeur bi-vis BC21**



**Figure V-21 : Rendement d'extraction de l'extrait et efficacité de séparation de l'extrait en extrudeur bi-vis BC21**



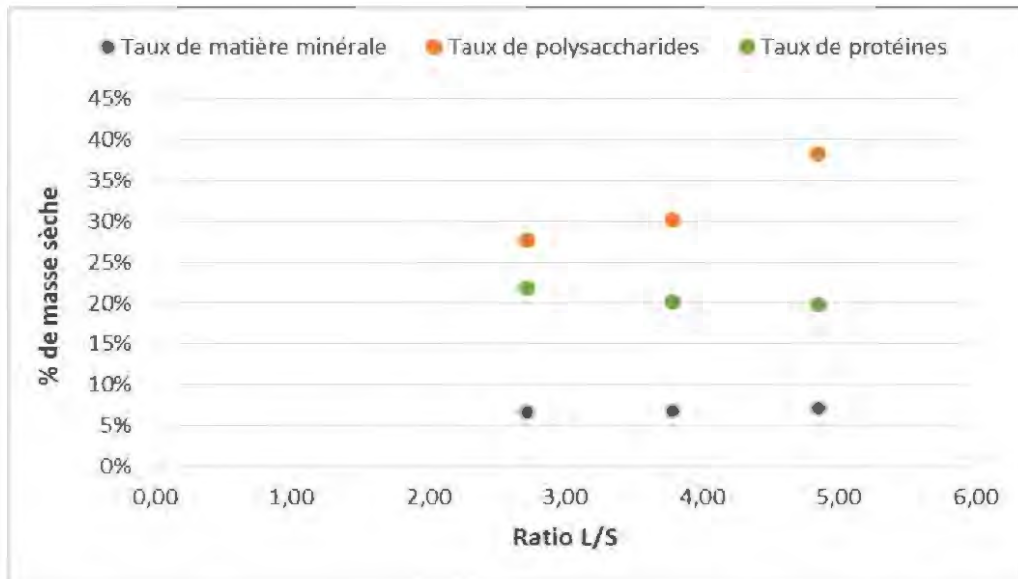


Figure V-22 : Composition chimique des extraits obtenus en extrudeur bi-vis BC21

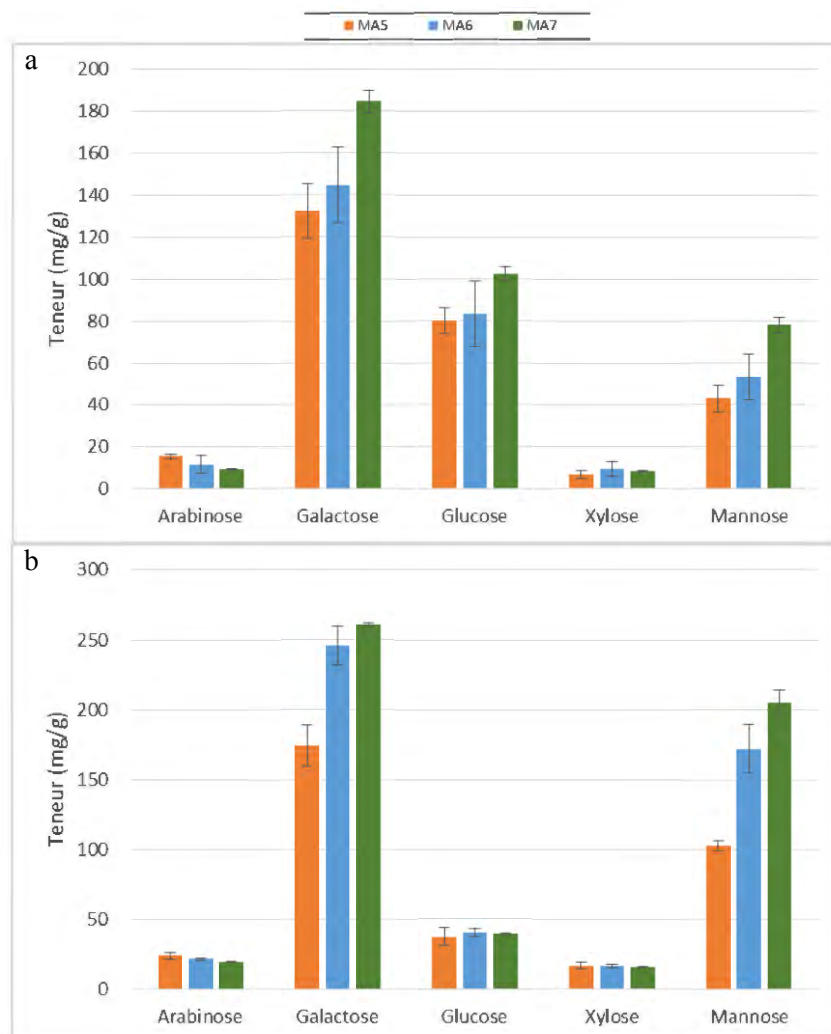


Figure V-23 : Profil osidique\* des extraits obtenus et des mucilages isolés des extraits en extrudeur bi-vis BC21

\*Monosaccharides présents dans l'extrait après hydrolyse acide douce ( $H_2SO_4$  à 6% volumique, L/S= 150, 90°C, 60 min)

Exprimée en mg/g de matière sèche

a – Extrait obtenu en bvis ; b – Mucilage isolé des extraits

Ce procédé, outre l'avantage de permettre une séparation en continu et à des taux d'hydratation relativement faibles, présente aussi l'intérêt d'avoir une forte capacité de déstructuration du solide. En effet, la séparation liquide/solide se fait par l'intermédiaire d'un bouchon dynamique au niveau de contrefilets. Le passage dans ces éléments de vis restrictifs, en milieu hydraté et chauffé, permet d'atteindre, jusqu'au niveau cellulaire, les assemblages protéiques enchâssés dans les corpuscules de réserve. Cette déstructuration pourrait être exploitée avantageusement pour former une matrice thermoplastique mobilisable par thermomoulage (Figure V-24) sous contraintes, comme dans le cas des tourteaux et des isolats de tournesol (Rouilly et al. 2000, Rouilly et al. 2002, Orliac et al. 2002, Rouilly et Rigal 2002, Geneau et al. 2004, Rouilly et al. 2006, Geneau-Sbartai et al. 2008, Humbert et al. 2010). Le traitement en extrudeur bi-vis permettrait donc d'obtenir potentiellement deux produits par fractionnement aqueux : un extrait visqueux collant, et une matrice thermofusible. Cependant, une étude plus complète du comportement thermique de la graine et de sa déstructuration lors du passage des contrefilets est encore nécessaire.



**Figure V-24 : Ecuelle de Mélilot réalisée par thermomoulage**

---

## Conclusion générale

---

La demande en fibres d'origine naturelle pour remplacer les fibres synthétiques entre autre dans les composites plastiques, les textiles ou encore l'isolation des bâtiments, est annoncée comme augmentant dans les années à venir (Meirhaeghe 2011, Lucintel 2011). Actuellement, le marché européen des agrofibrés est principalement alimenté par le coton, les agrofibrés de bois, des cultures dédiées, comme le lin et le chanvre, produits localement mais sur des sols arables et en compétition directe avec des cultures alimentaires, ou encore des agrofibrés importées de zones tropicales et équatoriales (sisal, abaca, kénaf, jute, coco, henequen,...) (Meirhaeghe 2011). Mais l'évaluation de l'évolution probable de cette demande globale nécessite de préciser plusieurs points pour pouvoir élaborer une stratégie de réponse par rapport à la ressource en agrofibrés et au développement des procédés de leur production :

### 1) Quelles sont les caractéristiques déterminantes des agrofibrés recherchés par secteurs d'applications ?

Au-delà du secteur textile, dans lequel les fibres de coton, de lin ou de chanvre occupent ou ont occupé une large place, bien que concurrencée par les fibres synthétiques ou artificielles, c'est la longueur et la finesse des fibres qui sont le plus souvent évoquées par le secteur des intissés du type feutres, laines ou panneaux semi-rigides pour l'isolation thermique et phonique dans la construction mécanique et de bâtiment. Ce critère est surtout lié à leur aptitude à former des mats peu denses, consolidables en nappes par entremêlement des fibres naturelles. Les dimensions minimum requises sont difficiles à déterminer car elles sont dépendantes de la technique et des conditions de formation et de consolidation des mats. Néanmoins, l'ordre de grandeur peut être donné par les fibres techniques de lin ou de chanvre utilisées dans ce secteur d'application (5-10cm pour un diamètre inférieur à 0,25mm). Elles sont suffisamment souples et résistantes pour être texturées en nappes consolidées par aiguilletage mécanique, souvent en présence de fibres synthétiques thermofusibles pour renforcer la tenue mécanique du matériau, conduisant à des isolants de densité comprise entre 5 et 100kg/cm<sup>3</sup> et un coefficient de conductivité thermique entre 0,04 et 0,09 mW/m.K (Kymäläinen et Sjöberg 2008). Le domaine des composites de hautes performances pour le formage de pièces de structure très résistantes aura le même type d'exigences selon la longueur des agrofibrés dans la mesure où le composite est formé par la prise d'une résine thermodurcissable sur une préforme fibreuse très organisée (tricotage, tissage,...).

Dans le domaine des composites à matrice thermodurcie par thermopressage de mat d'agrofibres imprégnées, pour l'obtention de panneaux ou de pièces thermoformées, l'exigence sur les dimensions des agrofibrés n'est pas du tout la même (0,75 à 0,90mm d'épaisseur, 13 à 25mm de largeur et 50 à 75 mm de longueur pour les panneaux OSB ; 0,2 à 0,7mm d'épaisseur et un ratio longueur/épaisseur de 60 à 150 pour les panneaux de particules) (Bary-Lenger et al. 1999) ; et c'est surtout l'homogénéité de la répartition de la colle sur les agrofibrés qui est un critère important. La gamme de densité couverte par ces matériaux composites étant très large (de moins de 400 kg/m<sup>3</sup> pour les blocs isolants à 1100 kg/m<sup>3</sup> pour les panneaux extra-durs), la résistance mécanique est fonction de la densité, du taux d'imprégnation de la résine et de sa nature, et en particulier son affinité pour les agrofibrés. Le bois est la principale matière première utilisée dans cette filière de matériaux composites, mais d'autres sources de fibres lignocellulosiques comme les pailles de blé ou les anas de lin sont aussi exploitées.

Dans le domaine des composites thermoplastiques pour le moulage de pièces par extrusion ou par injection, le critère principal de dimension des agrofibrés pour le renfort de la matrice polymère est centré sur le facteur de forme de la fibre, qui doit être de dimension suffisamment petite pour être correctement incorporée dans celle-ci et rester compatible avec la technique de mise en forme plasturgique (passage en filière, seuil d'injection dans un moule, etc...). Couramment, la longueur des agrofibrés est de l'ordre de 0,3 à 0,7mm, avec des diamètres inférieurs à 0,25mm pour atteindre des facteurs de forme élevés. Diverses agrofibrés, d'origines et de compositions chimiques variées, ont été étudiées pour concurrencer les fibres de verre en termes d'efficacité du renfort, parmi lesquelles les agrofibrés de lin et de chanvre occupent une bonne place. Mais si des critères comme la forte

proportion de cellulose dans la fibre, sa cristallinité et son angle microfibrillaire sont considérés comme importants pour optimiser la résistance mécanique de la fibre elle-même, de nombreuses autres agrofibrilles pourraient permettre un effet de renfort du polymère suffisamment significatif pour les applications du composite, dès lors que leur facteur de forme sera suffisamment élevé, supérieur au facteur de forme critique. La résistance mécanique du composite est aussi dépendante de la résistance de l'adhésion interfaciale agrofibre/polymère qui peut être modulée par des agents de couplage. Ainsi par exemple, les farines de bois sont utilisées comme charge et renfort du polypropylène pour la fabrication de profilés par extrusion.

De nombreux autres critères de choix de l'agrofibre pourraient être évoqués, comme sa résistance à l'eau et sa stabilité dimensionnelle, sa résistance thermique et sa tenue au feu, sa biodégradabilité et sa résistance au ravageur, ou encore sa couleur et son odeur, etc... Mais outre le fait que nombre de ces critères sont communs à toutes les agrofibrilles et qu'ils peuvent être largement modifiés par la maîtrise des conditions de leur extraction de la ressources fibreuses et de leur conditionnement, beaucoup de ces critères concernent le produit final dans lequel elles seront intégrées. Et les propriétés spécifiques ciblées pour l'application de ces produits peuvent aussi être atteintes par la fonctionnalisation des agrofibrilles et la formulation du produit.

Ainsi, la demande en agrofibrilles doit être analysée par structure d'application, en particulier pour la fabrication des composites, en tenant compte en particulier des spécificités de dimension des agrofibrilles recherchées. En France et plus largement en Europe, chaque secteur d'application des composites fibreux fait souvent référence à des ressources en agrofibrilles spécifiques pourvoyeuses de la catégorie d'agrofibrilles recherchée (par exemple : le bois pour les panneaux de particules et de fibres, ou bien le lin et le chanvre pour les thermoplastiques), mais avec un souci de sécurisation de l'approvisionnement, en particulier pour les agrofibrilles importées, et une ouverture à une diversification des approvisionnements en nouvelles agrofibrilles. Le développement d'un nouveau procédé de production des nouvelles agrofibrilles se trouverait donc dans un contexte économique favorable, dès lors qu'elles pourront être adaptées aux différents secteurs d'application, en particulier leur critère de dimension. Mais ceci pose évidemment la question de la ressource elle-même.

## 2) Quelle ressource en biomasse fibreuse, pour quelle empreinte carbone ?

Les agrofibrilles peuvent être considérées comme un puit momentané de carbone, d'autant plus que le matériau les mettant en œuvre a une grande durée de vie, comme c'est le cas pour les composites dans la construction en général, et plus particulièrement dans le bâtiment. De plus, en diminuant la part de matériaux à forte empreinte carbone, comme les polymères pétrochimiques ou les fibres minérales, elles facilitent le recyclage des matériaux en fin de vie, en particulier par leur caractère biodégradable qui les réinscrit dans le cycle naturel du carbone (long si elles sont composées et plus court si elles sont brûlées). Mais comme pour toutes les ressources végétales, la question de la culture se pose, à la fois en terme de préservation de la biodiversité et des sols (question d'intensification de la production agricole), de la gestion de l'eau, et de la disponibilité des terres arables, en particulier par rapport à la production agricole à des fins alimentaire. Les coproduits des productions agricoles, comme les pailles de céréales ou d'oléagineux ont largement été étudiés comme source fibreuse compte tenu de leur caractère essentiellement lignocellulosique, mais outre la question de la part nécessaire au retour au sol, comme amendement organique, la multiplicité des utilisations existantes (à visée agricole comme alimentation animale ou en litière, ou à visée matériaux comme les panneaux de pailles ou les pâtes à papier) ou en développement (chaudière à biomasse, granulats combustibles, éthanol 2<sup>nd</sup>e génération,...) ne permettent pas actuellement de les considérer comme source disponible pour la production d'agrofibrilles pour les composites. De plus, mis à part les pailles de lin oléagineux, la proportion de fibres longues qu'elles contiennent est très réduite, et les destine plutôt, en l'état de leur récolte à maturité des graines, à la production d'agrofibrilles courtes comme celles mises en œuvre dans les panneaux d'agrofibrilles. En France, l'extension de la culture des plantes à fibres libériennes comme le lin et le chanvre reste nettement pénalisée par la disponibilité des terres et climat adaptés d'une part, et par l'équilibre économique difficile des débouchés des différentes agrofibrilles produites.

La recherche de nouvelles terres susceptibles de produire des biomasses fibreuses apparaît donc nécessaire. En 2008, l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture estimait que près de 800 000 ha de terres émergées sont affectées par la salinité (FAO, 2008), dont font parties les terres en bord d'estuaire. Ces territoires particuliers se caractérisent par la présence d'une flore importante, diversifiée et originale, parmi laquelle plusieurs herbacées comme le roseau commun

(*Phragmites australis*) ou Baldingère faux-roseau (*Phalaris arundinaceae*) sont déjà considérées comme des biomasses lignocellulosiques potentielles pour la production d'agrofibres. En France, l'estuaire de la Loire en est un exemple remarquable car, de Nantes à Saint-Nazaire, il concilie des zones urbaines et d'implantations industrielle et portuaire à une vaste zone agricole avec près de 50 000 hectares d'espaces naturels et protégés qui sont en partie exploités et entretenus par l'agriculture. Cet entretien est essentiellement lié à la filière d'élevage de bovins pour la viande et le lait, pour laquelle les prairies permanentes et les prairies temporaires en partie immergées en hiver, sont utilisées comme pâturage extensif en été, avec une récolte de foin pour la période de stabulation des bêtes. Cet entretien est fortement lié à celui du réseau d'aménagement hydraulique, permettant de réguler les écoulements vers la Loire, le drainage des sols et l'irrigation.

Avec près de 4500 hectare dédiés à l'agriculture, répartis sur les coteaux du sillon de Bretagne et les berges de la Loire ainsi que sur une zone de marais aménagés par un réseau hydraulique d'une superficie de 2000 hectares, les territoires de la Communauté de Communes Cœur d'Estuaire sont le cadre de ce projet visant à apporter une réponse aux deux questions posées :

- Trouver et produire des agrofibres de qualité définie pour entrer dans la fabrication des composites
- Sélectionner des ressources endémiques ou cultivées, non conventionnelles, adaptées aux territoires d'estuaires du type humide et salin, pour produire ces agrofibres.

A partir d'une analyse des connaissances bibliographiques sur la fibre dans le végétal, ses modes de préparation et ses usages dans les composites, la démarche de cette étude s'est déroulée en quatre étapes :

- La caractérisation chimique et physico-chimique des ressources végétales locales, sélectionnées pour leur potentiel en agrofibres ;
- L'étude de la production d'agrofibres par trois technologies de complexité croissante permettant la fragmentation et l'extraction des agrofibres, voire leur classification en fonction du critère de dimension et de forme ;
- La validation de l'adaptation des agrofibres produites sélectionnées à un usage dans les matériaux composites éco-conçus pour la construction ;
- Enfin, la recherche d'un liant biosourcé produit à partir d'une ressource locale.

\*  
\*       \*  
\*

Quatre biomasses herbacées modèles ont été identifiées pour leur potentiel de production d'agrofibres :

- Le Foin des Marais, modèle de mélange d'herbacées composé de tiges portant des feuilles, endémiques de prairies mésohygrophiles et récolté annuellement comme fourrage. Il est principalement de nature cellulo-hémicellulosique et peu lignifié (ratio cellulose/hémicelluloses/lignines 50/40/10), présente un très fort taux de composés hydrosolubles (17 à 27% de la masse sèche) et est très hydrophile (27,7% d'eau adsorbée par gramme de masse sèche à 90% d'humidité relative)

- La Rouche, modèle de mélange d'herbacées composé de feuilles ayant des tiges, endémiques de prairies hygrophiles et récolté pour l'entretien de ces prairies temporaires. Comme le Foin des Marais, elle est principalement cellulo-hémicellulosique et peu lignifiée (ratio 50/40/10) mais contient une fraction de fibres insolubles un peu plus importante. Présentant un fort taux de composés hydrosolubles (16% de la masse sèche), elle est cependant légèrement moins hydrophile (21,1% d'eau adsorbée par gramme de masse sèche à 90% d'humidité relative).

- La Canne de Roseau (*Phragmites australis*), modèle de tiges creuses rigides, endémiques des bas marais, est une biomasse lignifiée (ratio 50/30/20) contenant peu de composés hydrosolubles (6 à 8% de la masse sèche), thermostable jusqu'à 220°C et relativement peu hydrophile (16,0% d'eau adsorbée par gramme de masse sèche à 90% d'humidité relative)

- La tige de Mélilot jaune ou blanc (*Melilotus officinalis* et *Melilotus alba*), dicotylédone à croissance secondaire adapté à la culture sur les terrains de l'estuaire de la Loire, s'est avérée produire



deux classes de tissus végétaux. Le premier est principalement composé de fibres libériennes, extractibles du cortex de la tige, souples et essentiellement cellulosiques (ratio 75/15/10); le second tissu est un bois de xylème secondaire, constitutif du cylindre central de la tige, macroporeux et rigide, beaucoup plus lignifié (ratio 65/15/20), et contenant très peu d'extractibles (2 à 3% de la masse sèche). Les deux tissus sont moyennement hydrophiles (respectivement 18,9 et 19,1% d'eau adsorbée par gramme de masse sèche à 90% d'humidité relative).

De par la multiplicité des caractéristiques dimensionnelles et les propriétés physicochimiques de la gamme d'agrofibrés produites, de multiples applications dans le domaine des matériaux pour l'éco-construction sont envisageables, allant de l'élément de renfort structural (renforts dans des matrices thermoplastiques, panneaux de fibres,...) à l'élément d'isolation thermique et/ou phonique (en vrac, en nappes intissées ou en blocs et panneaux) en passant par les *medium* absorbants et/ou filtrants (biofiltres, paillage et litières,...).

\*  
\*       \*  
\*

Afin d'étayer les qualités des agrofibrés produites, des agrocomposites ont été produits et caractérisés à partir d'agrofibrés sélectionnées, afin de permettre la production de préséries de matériaux de démonstration.

Mises en œuvre avec originalité avec de la colle de caséines par ensimage, les agrofibrés de toutes les biomasses ont permis l'obtention d'agrocomposites basses densités type blocs isolants thermiques (avec des coefficients de conductivité thermique allant de 40 à 82 mW/m\*K) et phoniques (avec des indices d'affaiblissement sonore entre 0,18 et 1,2 dB(A)/mm). La colle de caséines se révèle aussi être un agent de renforcement de tenue au feu. Une démonstration de la faisabilité technique de mise en œuvre de ce type d'agromatériaux assemblés a été réalisée pour l'aménagement d'un faux plafond d'une salle de travail de 22 m<sup>2</sup> dans un bâtiment en cours de réhabilitation.

Mises en œuvre par un nouveau procédé compact alliant le défibrage thermomécanique d'agrofibrés centimétriques de Foin des Marais et leur enduction homogène par de la colle d'os, assimilable à une colle thermoplastique thermofusible hydro-mobilisable, des agrocomposites hautes densités type panneaux de particules et de fibres ont été réalisés et une cartographie des conditions opératoires nécessaires pour atteindre des matériaux de densité et de résistance déterminée a pu être dressée pour des agromatériaux de 0,3 à 1,3 kg/cm<sup>3</sup> et de 1 à 3900 MPa et 0,1 à 39 MPa. Ici aussi, une présérie de prototypes de plaques a été produite en agrofibrés de Foin des Marais, pour l'habillement mural d'un hall d'entrée de bâtiment.

Enfin, des agrofibrés millimétriques et micrométriques ont été incorporées jusqu'à 40% dans une matrice thermoplastique recyclable (PP+PPMA) comme charge de renfort, avec une bonne compatibilisation. Les compounds générés présentent une viscosité inférieure à 15Pa.s à 180°C sous contrainte de cisaillement d'au moins 2000 s<sup>-1</sup>, ce qui a permis leur injection. Les agrocomposites ainsi réalisés pouvant montrer une amélioration de leur tenue mécanique cinq fois plus élevée, jusqu'à un seuil maximal autour de 33 MPa en traction et 50 MPa en flexion, performances similaires à celles obtenues avec des agrofibrés plus conventionnelles (lin, bois, chanvre,...).

La mise en œuvre de ces trois types d'agrocomposites issus des agrofibrés sélectionnées, mais représentatives des différentes classes d'agrofibrés pouvant être générées par les biomasses modèles étudiées, permet donc, par ces démonstrations, la validation de leur potentiel d'utilisation.

\*  
\*       \*  
\*

L'ajout de matrices liantes biosourcées comme la colle d'os ou la colle de caséines ont permis d'assembler, voire d'améliorer les matériaux fibreux mis en œuvre. Néanmoins, même si ces colles naturelles utilisées proviennent toutes deux de la filière bovine, fortement implantée sur le territoire de

la Communauté de Commune Cœur d'Estuaire, leur production n'est pas locale. La recherche de liants locaux a donc été entreprise au travers de la caractérisation du coproduit de la récolte de la tige de Mélilot : les graines. Elles se caractérisent par une répartition originale des principales classes de constituants :

➤ Petites graines à tégument ligneux rigide, la fraction en fibres insoluble représente près d'un tiers de sa composition, et semble principalement cellulo-hémicellulosique.

➤ Un autre tiers de la graine est composé de la fraction protéique, proportion comparable à celle d'autres graines de légumineuse. Faiblement hydrosolubles, ces protéines semblent être principalement des globulines regroupées dans des corpuscules protéiques de réserve dans l'embryon et les cotylédons de la graine. Le profil d'acides aminés est d'ailleurs très proche de ceux des graines connues pour constituer une source d'isolats protéiques adhésifs ou de matrices thermoplastifiables.

➤ la fraction lipidique, minoritaire (7 à 8% de la masse sèche), est riche en acides gras polyinsaturés (78 à 80% de C18-2 et C18-3) dont la répartition se situe entre l'huile de chanvre et l'huile de lin.

➤ La fraction polysaccharidique non-pariétale extractible à l'eau chaude comporte un peu d'amidon (2 à 5% de la masse sèche) et des galactomannanes constitutifs d'un mucilage localisé dans l'albumen de la graine.

Le fractionnement aqueux des graines de Mélilot permet d'obtenir un extrait mucilagineux de composition en polysaccharide et en protéines dépendante des conditions opératoires d'extraction. Une extraction très alcaline permet d'extraire jusqu'à 78% des protéines et une grande partie des polysaccharides de la graine, ce qui pourrait constituer la base d'une colle liante, par analogie avec les isolats de soja et de tourteaux de tournesol. D'autre part, une extraction longue sans chauffage et à pH moyennement alcalin permet d'isoler de façon relativement sélective les galactomannanes, qu'il est possible de purifier par précipitation éthanolique. Ces derniers pourraient principalement être valorisés dans les industries textile, pharmaceutique, biomédicale, cosmétique et alimentaire.

L'intensification du cisaillement lors de l'extraction permet d'augmenter le rendement d'extraction de matière organique, tout en réduisant la température et le temps de mise en contact. De plus, l'extrait visqueux obtenu présente des propriétés adhésives. Ces résultats ont conduit à proposer la mise en œuvre du fractionnement aqueux des graines dans un extrudeur bi-vis, permettant d'opérer toutes les opérations unitaires nécessaires (broyage, mélange avec l'eau et séparation liquide/solide) en continu, ce qui permettrait d'obtenir potentiellement deux produits: un extrait visqueux collant, et une matrice thermofusible au raffinat.

\*  
\*       \*  
\*

Au bilan, chacune des matières premières herbacées peut conduire à une large gamme de caractéristiques dimensionnelles et physico-chimiques des mats qui pourront être sélectionnée par le procédé de défibrage, en vue de les orienter vers une application adaptée pour les composites fibreux.

Ainsi la fragmentation mécanique par broyage permet d'obtenir des mélanges d'agrofibrés dont la longueur et la finesse peuvent être partiellement modulées par la teneur en eau des matières premières. L'aptitude à l'autoliasion par thermopressage des broyats, en particulier pour le Foin des Marais et la Rouche, leur permet d'entrer dans la fabrication des plaques denses.

Le défibrage thermomécanique permet d'obtenir des mélanges d'agrofibrés de petites dimensions, tout en étant dans une gamme de longueur et de finesse plus homogène. L'aptitude des extrudats à l'autoliasion par thermopressage quelles que soient les matières premières permet d'entrer dans la fabrication des plaques denses à très denses ; et leur petite dimension couplée à un facteur de forme important les indique aussi pour être incorporés comme charge dans des thermoplastiques.

Enfin, le défibrage mécanique orienté permet, par un ensemble de contraintes et sollicitations couplées et synergiques, l'obtention d'agrofibrés longues à partir de biomasses qui n'étaient jusqu'alors pas connues à ces fins-là, en isolant les faisceaux filandreux souples et résistants des fragments plus rigides et des matériaux les plus pulvérulents ; créant ainsi trois calibres d'agrofibrés : des agrofibrés courtes centimétriques de tapis que l'on peut destiner à entrer dans la fabrication des

plaques denses ; des agrofibrés longues centimétriques à décimétriques au mat qui pourraient trouver une application dans les blocs isolants faibles densités ; et des agrofibrés ultracourtes micro à millimétriques pouvant être incorporées comme charges dans des thermoplastiques.

Les biomasses endémiques sélectionnées permettent toute la production d'agrofibrés ayant un intérêt certain et permettent d'enrichir certaines fractions de façon préférentielle. Présentes en quantités suffisantes dans l'estuaire de la Loire, elles permettraient largement d'alimenter un atelier industriel de défibrage de taille modeste afin de produire une vaste gamme d'agrofibrés de caractéristiques dimensionnelles et de propriétés physicochimiques maîtrisables. Ces travaux ayant été réalisés, pour la plupart, à une échelle pilote, la démonstration préindustrielle est effective. Toutefois, une meilleure maîtrise des procédés est encore nécessaire afin de pouvoir optimiser, moduler et contrôler la qualité des agrofibrés obtenues. Cela étant dit, une certaine viabilité économique est déjà envisagée par le concept de la triple valorisation des produits : s'il est assez difficile d'estimer un prix d'achat d'agrofibrés pour la fabrication de panneaux de particules, le prix d'achat des agrofibrés pour la charge de thermoplastique, pour peu qu'elles soient de qualités suffisantes, oscille entre 700 à 1200€/t, et celui des agrofibrés longues de lin ou de chanvre utilisées pour les laines blocs isolants se situent dans la même gamme. Ainsi, même si la qualité des agrofibrés produites à partir des biomasses sélectionnées est différente des agrofibrés conventionnellement utilisées, la valorisation des trois coproduits du défibrage orienté, et le contrôle de la répartition des fractions, permettrait un modèle économique vertueux.

\*  
\*       \*  
\*

Le Mélilot blanc s'est avéré être une plante adaptée aux conditions pédoclimatiques particulières du territoire de la Communauté de Commune Cœur d'Estuaire. En plus de permettre la production d'agrofibrés de qualité et de graines à fort potentiel, le Mélilot est aussi une plante mellifère avérée à grandes racines pivotantes, ce qui l'intègre parfaitement dans une politique de protection des sols et de réorganisation de la filière apicole.

\*  
\*       \*  
\*

Lors de l'élaboration des agromatériaux, deux procédés permettent l'apparition d'une forme stable intermédiaire de matériau (agrofibrés encollés, compounds) permettant une séparation dans le temps et dans l'espace de l'ajout du liant et de la mise en forme, facilitant ainsi leur mise en œuvre. De plus, l'ajout de co-produits agrosourcés sur les agrofibrés permet l'amélioration de leurs propriétés mécaniques (renfort mécanique de la colle d'os sur les agrofibrés, mobilisable à faible humidité) mais aussi non mécaniques (amélioration de leur capacité de résistance au feu et à l'eau par ensimage à la colle de lait), ouvrant la voie à une nouvelle étape du raffinage des agrofibrés, à savoir la fonctionnalisation des agrofibrés. Cette étape de plus dans l'agroraffinage des biomasses lignocellulosiques permet d'ouvrir le développement d'agrofibrés de la CCCE vers un nouveau marché : celui des agrofibrés fonctionnalisés permettant une meilleure réponse au besoin des marchés consommateurs d'agrofibrés (amélioration de la résistance thermique, diminution de la sensibilité à l'eau et aux ravageurs, aptitude à l'auto-assemblage améliorée, amélioration du pouvoir absorbant ou filtrant, fibres anti-statique...).

---

## Lexique terminologique de la fibre

---

Plusieurs définitions du terme « fibres » co-existent. Afin de faciliter la compréhension du lecteur, une série non exhaustive de définitions des fibres utilisées lors de ses travaux a été listée ci-dessous.

**Fibre :** d'après le Centre Nationale de Ressources Textuelles et Lexicales, une fibre a pour définition: « élément mince et allongé, souvent flexible, rarement isolé, constitutif d'un tissu organique, d'une substance minérale ou d'une matière artificielle » (CNRTL 2014).

**Fibre technologique (ou fibre industrielle):** D'un point de vue technologique, la fibre est aussi définie comme « une matière filamenteuse naturelle ou artificielle susceptible d'être travaillée » (CNRTL 2014). On associe généralement à cette fibre un facteur de forme calculé à partir du ratio longueur L sur diamètre D de la fibre supérieur à 5.

**Fibre végétale :** D'un point de vue spécifiquement botanique, la fibre végétale est définie comme « un filament souple composant un tissu végétal, en particulier le bois, la tige ou les racines de certaines plantes. » (CNRTL 2014). Plus spécifiquement, il s'agit d'une cellule morte à maturité, allongée dans l'axe longitudinal et plus ou moins souple selon sa composition

**Fibre insoluble :** Fraction chimique du végétal composée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines qui composent principalement la paroi des cellules végétales.

**Fibre industrielle végétale (ou agrofibre):** Le terme « végétal » est ainsi défini : « qui donne croissance à une plante » ou « qui est composé de plantes » (CNRTL 2014). D'un point de vue spécifiquement technologique, on définira l'agrofibre comme une fibre technologique provenant du règne végétal, quel que soit son origine ou son degré de raffinage pourvu qu'elle réponde aux spécificités technologiques d'une fibre.

**Fibre élémentaire végétale :** Elle est définie comme une fraction de tissu cellulaire végétal constitué de morceaux de couches pariétales cohérentes. Lorsque cette fibre élémentaire proviendra d'une seule cellule, on la qualifiera de fibre ultime ou unitaire.

Nous avons aussi vu que la fibre selon sa définition technologique pouvait être présente à toutes les échelles du règne végétal. Selon l'échelle de désassemblage, elle présente des propriétés morphologiques, physico-chimiques et mécaniques variables.

Afin de spécifier l'échelle de la fibre considérée durant cette étude, nous adopterons la nomenclature:

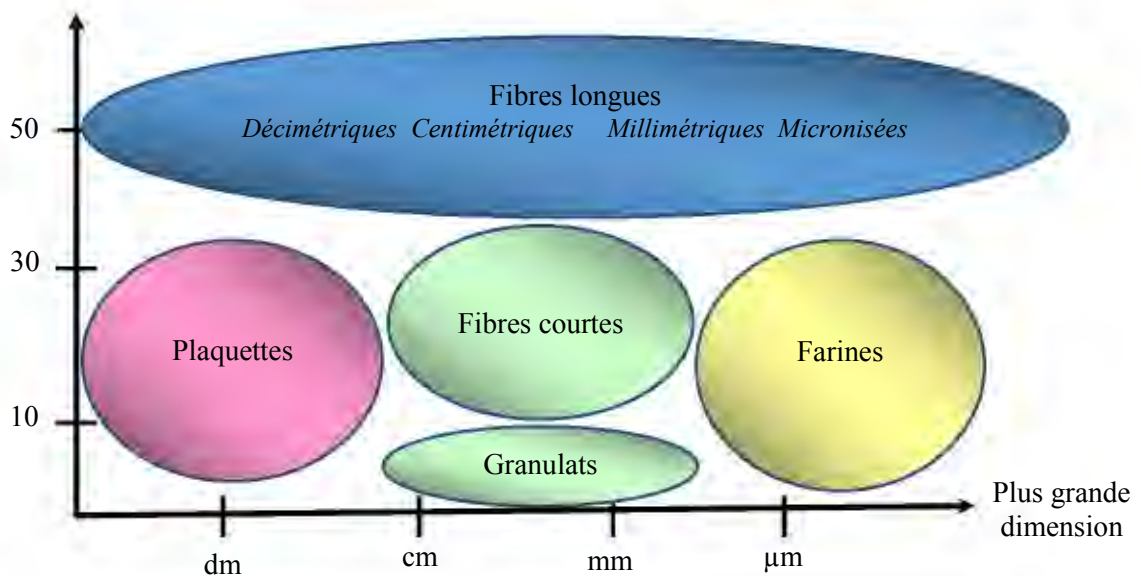
- macrofibres : lorsque l'on parlera d'une fibre formée d'un ensemble de tissus de structures différentes (fragments broyés de parenchyme et de faisceaux conducteurs par exemple);
- mésosfibres : dans le cas des fibres provenant d'un ou plusieurs tissus végétaux mais de structures semblables (faisceaux conducteurs, faisceaux de fibres libériennes ou sclérenchymateuses par exemple) ;
- microfibres : quand on envisagera la fibre à l'échelle élémentaire (mais pas nécessairement à l'échelle de la fibre ultime).

Dans les composites, les agrofibres n'auront pas la même fonction selon la dimension et le facteur d'aspect du fragment végétal envisagé. Afin de spécifier les gammes de couple dimension/facteur de forme Longueur/Diamètre L/D considérée durant cette étude, nous adopterons la nomenclature suivante (Figure 0-3) :

- Les agrofibres longues pour des fragments présentant un facteur de forme de 30 et plus. En fonction de leur plus grande dimension, elles seront qualifiées de décimétriques, centimétriques, millimétriques ou micronisées
- Les agrofibres courtes pour des fragments présentant un facteur de forme entre 10 et 30, et présentant une plus grande dimension d'ordre centimétrique à millimétrique.

- Les plaquettes pour des fragments présentant un facteur de forme entre 1 et 30, et présentant une plus grande dimension d'ordre élevée (décimétriques à centimétriques)
- Les granulats pour des fragments présentant un facteur de forme entre 1 et 10, et présentant une plus grande dimension d'ordre centimétrique à millimétrique.
- Les farines pour des fragments présentant un facteur de forme inférieur à 30, et présentant une plus grande dimension d'ordre micrométrique.

Facteur de forme L/D



**Nomenclature utilisée pour des fragments de végétale en fonction leur plus grande dimension et leur facteur de forme**



## Annexe I : Notion utile de botanique et agronomique

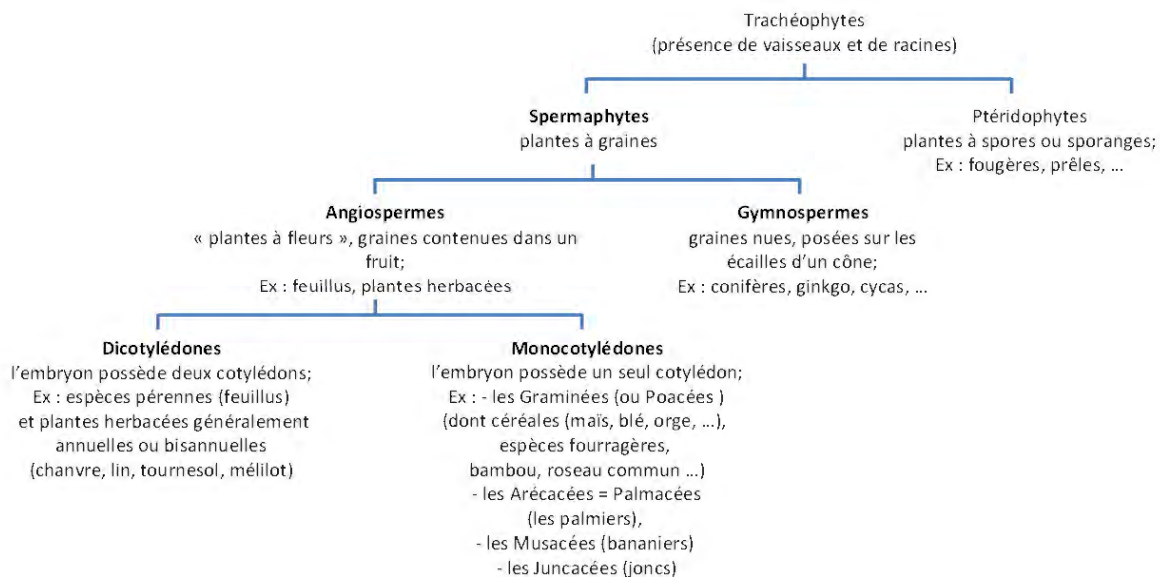
Différentes espèces végétales ont fait l'objet de cette étude, en particulier l'organisation de leurs tissus au sein des différents organes. Afin de faciliter la compréhension du lecteur, des notions de botanique et d'agronomie sont présentées dans cette annexe.

### ➤ Définition botanique de la fibre végétale

D'un point de vue botanique, une fibre végétale est une cellule morte à maturité, allongée dans l'axe longitudinal et plus ou moins souple selon sa composition. Chez les plantes herbacées, la fibre végétale mesure généralement entre 10 et 150 µm de long pour un diamètre de 10 à 50 µm. Ces structures végétales sont très souvent regroupées en faisceaux et peuvent, selon leur origine, être associées à des vaisseaux ou des tissus.

### ➤ Origine taxinomique des fibres végétales botaniques

La présence de fibres végétales est une caractéristique générale des Trachéophytes, ou végétaux vasculaires, et en particulier des Spermaphytes (plantes à graines). Les Spermaphytes sont elles-mêmes divisées entre les Gymnospermes, dont la graine est nue (Exemple des conifères et des ginkgos) et les Angiospermes, communément appelés plantes à fleurs, dont la graine est contenue dans le fruit (Exemple des arbres feuillus et plantes herbacées). La classification traditionnelle divise les Angiospermes en deux classes : les Monocotylédones, dont l'embryon possède un seul cotylédon, future feuille primordiale de la plantule ; et les Dicotylédones, dont l'embryon possède deux cotylédons. Les plantes à fibres, et plus spécifiquement les plantes qui ont fait l'objet de cette étude, sont « présentées » dans la figure x, au sein du règne végétal.

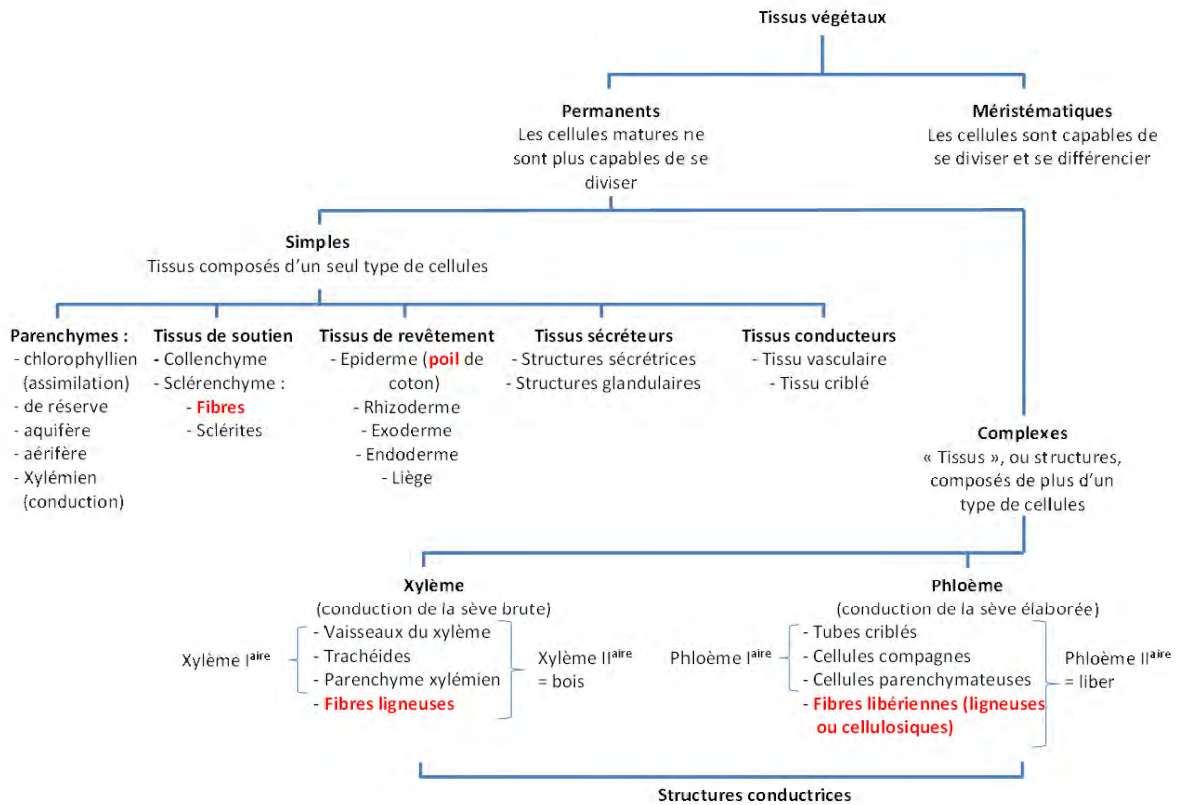


### ➤ Organisation tissulaire du végétal

Un tissu est un ensemble de cellules de morphologie et de composition semblables, ayant une même fonction. Au sein d'un végétal, l'association de ces différents tissus assurant des fonctions plus ou moins spécialisées s'associent en unités fonctionnelles formant des organes (tige, racine, feuille,...) qui eux-mêmes composent la plante.

En dehors des tissus méristématiques, qui sont des tissus jeunes, on dénombre quatre tissus adultes principaux chez les végétaux :

- les tissus de revêtement ou tissus épithéliaux, qui ont un rôle de protection ;
- les tissus parenchymateux, ayant un rôle variable suivant leur composition ;
- les tissus de soutien, collenchyme et sclérenchyme, qui assurent soutien et rigidité ;
- les tissus conducteurs qui transportent substances organiques et inorganiques.



NB : Faisceau cribro-vasculaire = Xylème I<sup>aire</sup> + Phloème I<sup>aire</sup>, séparés par le cambium (couche de cellules non différenciées ou embryonnaires).

Le méristème est un tissu constitué de cellules indifférenciées générant les différentes cellules différenciées qui forment les autres tissus, permettant ainsi la croissance de la plante. On peut distinguer les méristèmes primaires assurant la croissance, la mise en place initiale et la croissance verticale de la plante puis les méristèmes secondaires, responsables de la croissance en épaisseur (aussi appelée croissance secondaire, phénomène absent chez les plantes monocotylédones).

Le parenchyme est un tissu végétal constitué de cellules peu différenciées de tailles très variables, vivantes, à paroi cellulosique ou pecto-cellulosique mince faiblement lignifiée. Ce sont essentiellement des cellules de remplissage plus ou moins jointives.

Le mésophylle est un tissu spécialisé dans la photosynthèse (synthèse de matière organique en utilisant la lumière du soleil) et dans les échanges gazeux de la respiration (rejet de dioxyde de carbone et absorption de dioxygène). Il est composé de parenchyme à cellules verticales allongées et serrées riches en chloroplastes (siège de la photosynthèse) et de parenchyme lacuneux à cellules arrondies et moins jointives présentant des lacunes intercellulaires permettant le stockage des gaz échangés entre la feuille et l'atmosphère.

Le xylème est le tissu fortement lignifié ayant le double rôle de conducteur de la sève brute (eaux et éléments minéraux) et de soutien. Il est composé de deux types de cellules mortes à alignement radial: le protoxylème (ou trachéïde), formé de cellules de taille réduite, et le métaxylème (aussi appelé élément de vaisseau) formé de grosses cellules. Cependant, les parois cellulaires restent raisonnablement fines. Le xylème peut être dit primaire ou secondaire en fonction du type de croissance de la plante. Ses éléments conducteurs possèdent des parois cellulaires épaissies transversalement, en forme soit d'anneaux discontinus, soit d'une spirale continue ou bien d'un réseau perforé.

Le phloème est le tissu ayant un triple rôle de réserve, de soutien et de conducteur de la sève élaborée (eau et sucres formés dans les feuilles par la photosynthèse) via les cellules dites tubes criblés. Il est formé de cellules vivantes de forme allongée et à parois fines essentiellement cellulosique. Le liber est un tissu de formation secondaire situé vers l'extérieur de la plante. Il est constitué des vaisseaux conducteurs du phloème (dit phloème secondaire), de parenchyme et de fibres. Il est formé de tubes criblés, de cellules parenchymateuses vivantes de petites tailles à parois pecto-cellulosique (fonction de stockage) et de cellules mortes sclérenchymateuses appelées fibres libériennes (voir plus bas).

Le collenchyme est un tissu de soutien présent uniquement dans des plantes dicotylédones. Il est constitué de cellules vivantes sous-épidermiques de formes et de tailles variables et à parois cellulosiques non ligneuses d'épaisseurs inégales, mais généralement assez importantes.

Le sclérenchyme est un tissu de soutien plus rigide que le collenchyme. Il est composé de cellules mortes, à paroi épaisse plus ou moins lignifiées (donc rigides et imperméables). Il existe des cellules courtes très lignifiées (dites scléreuses) à parois épaisses, des cellules ramifiées le plus souvent de grande taille appelées sclérites, et des cellules longilignes à parois cellulosiques épaisses plus ou moins lignifiées (appelé fibres libériennes ou fibre libéro-ligneuse).

L'épiderme est le tissu superficiel qui forme la couche protectrice à la surface des parties aériennes de la plante. Il est continu chez les herbacées. Ses principales fonctions sont la protection mécanique et la limitation des pertes d'eau, tout en permettant les échanges gazeux entre la plante et l'extérieur. L'épiderme peut être un tissu cellulaire monostrate ou multistrate et est généralement constitué de cellules étroitement jointives, dont la paroi externe est épaissie et rendue imperméable par un dépôt de substances d'adcrustation. La continuité de l'épiderme est interrompue par des pores cellulaires (stomates) permettant les échanges gazeux. En fonction des espèces, certaines cellules épidermiques se différencient pour former des poils (poils glandulaires de la feuille de menthe ou bien coton), voire des poils minéralisés (poils urticants des orties, imprégnés de carbonate de calcium), ou encore des excroissances minérales siliceuses intercellulaires (phytolithes), très présentes chez les graminées.

### ➤ *Composition chimique d'un sol*

Un sol agronomique est défini en partie par la présence de matière organique, base de la fertilité et déterminant de nombreuses propriétés du sol (physiques, chimiques et biologiques). Associée aux argiles (humification), elle constitue la principale réserve de nutriments et contribue à la rétention de l'eau et au développement du système racinaire des cultures. Grâce à la faune microbienne qui maintient une dégradation de la matière organique, l'azote libéré sous forme d'ammonium et de nitrate peut être utilisé par les plantes.

L'équilibre entre la solution du sol et la phase solide (argiles, matière organique,...) contrôle l'alimentation du sol. Les ions associés à la phase solide sous forme échangeable constituent une réserve d'éléments nutritifs tandis que ceux de la solution du sol sont prélevés par les racines des végétaux. Le prélèvement conduit alors à la désorption des ions de la phase solide. Le problème de ces sols est leur acidité, car elle diminue quelque peu la capacité d'assimilation de certains éléments par les plantes. Une argile, et par extension une terre, est caractérisée par sa capacité d'échange cationique (CEC). Il s'agit de la quantité totale de charges négatives portées par la phase solide. Elle représente la quantité maximale de charges cationiques que le sol peut porter.

Le calcium est le cation majoritairement adsorbé sur la CEC. Il joue un rôle déterminant sur les fertilités physique (stabilité des structures du sol, sensibilité à la battance, échanges gazeux et hydriques...), chimique (fonctionnement de la CEC, désalinisation...) et biologique (activité de la biomasse microbienne...) du sol. C'est également un élément nutritif pour les plantes.

Le magnésium est un élément secondaire en quantité mais il est essentiel en tant que constituant actif de la chlorophylle. On le trouve principalement dans les feuilles et il joue un rôle proche de celui du calcium sur la fertilité physique des sols.

Le potassium, comme le phosphore, est un des éléments majeurs indispensables à la croissance et au développement des végétaux. Ils jouent de multiples rôles dans la plante : échanges ioniques dans la cellule, activation de la photosynthèse, synthèse des protéines, ... Ce sont des éléments peu présents

à l'état naturel dans nos sols, à l'exception de certains sols calcaires ou argileux, mais ce sont des grosses molécules chargées, ce qui évite qu'elles soient lessivées comme l'azote.

Par ailleurs, il existe un effet antagoniste entre le magnésium et le potassium. Il faut en tenir compte en cas d'apport de potassium, sinon on risque une carence en magnésium, qui induit une baisse de la photosynthèse.

En fonction du taux de remplissage de la CEC, on peut qualifier de saturé (100 de remplissage de la CEC), quasi-saturé (95%), méso-saturé (80%), oligo-saturé (50%), désaturé (15%) ou hyper-désaturé (0%).

## Annexe II : Données chimiques, morphologiques, mécaniques et physico-chimiques disponibles dans la littérature sur divers de plantes herbacées et leurs fractions isolées

L : Longueur (mm)

D: Diamètre (µm)

e : Epaisseur de la paroi (µm)

d: Diamètre du lumen (µm)

2e/D: Coefficient de flexibilité (= Fraction de matériel plein) (%)

L/D: Facteur de forme

σ<sub>max</sub> : Contrainte maximum en traction (MPa)

E : module d'élasticité en traction (GPa)

A% : allongement à rupture

AMF : angle microfibrillaire (°)

ρ : densité (mg/m<sup>3</sup>)

C% : cristallinité de la cellulose (%)

%H: Teneur en eau (stabilisée) (%masse totale)

- 1 Batra, S. K., & Lewin, M. (2007). Other long vegetable fibers: abaca, banana, sisal, henequen, flax, ramie, hemp, sunn, and coir. In *Handbook of Fiber Chemistry, Third Edition* (pp. 453-520). Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- 2 Eichhorn, S., Hearle, J. W. S., Jaffe, M., & Kikutani, T. (Eds.). (2009). *Handbook of Textile Fibre Structure: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres* (Vol. 2). Elsevier.
- 3 Franck, R. R. (Ed.). (2005). *Bast and other plant fibres*. Elsevier.
- 4 John, M. J., Thomas, S., & Clark, J. H. (Eds.). (2012). *Natural Polymers: Composites (Vol. 1)*. Royal Society of Chemistry.
- 5 Stevens, C. (2010). *Industrial applications of natural fibres: structure, properties and technical applications (Vol. 10)*. J. Müssig (Ed.). John Wiley & Sons.
- 6 KOZŁOWSKI, R., & KICINSKA-JAKUBOWSKA, A. (2009). Chapitre 1 -Natural fibres for interior textiles. In *Interior Textiles: Design and Developments*, T Rowe
- 7 Rowell, R. M., & Rowell, J. (1996). *Paper and composites from agro-based resources*. CRC press.
- 8 Sfiligoj Smole M., S. Hribernik, K. Stana Kleinschek and T. Kreže (2013). chapitre 15 - Plant Fibres for Textile and Technical Applications. In *Advances in Agrophysical Research*, Prof. Stanisław Grundas (Ed.), ISBN: 978-953-51-1184-9, InTech, DOI: 10.577
- 9 Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 963-979.
- 10 Akil, H., Omar, M. F., Mazuki, A. A. M., Safiee, S., Ishak, Z. A. M., & Abu Bakar, A. (2011). Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials & Design*, 32(8), 4107-4121.
- 11 Baker, B., Taha, I., El-Mously, H., & Shehata, S. A. (2013). On the characterisation of structure and properties of sorghum stalks. *Ain Shams Engineering Journal*, 4(2), 265-271.
- 12 Bilba, K., Savastano Junior, H., & Ghavami, K. (2013). Treatments of non-wood plant fibres used as reinforcement in composite materials. *Materials Research*, 16(4), 903-923.
- 13 Bourmaud, A., Morvan, C., Bouali, A., Placet, V., Perré, P., & Baley, C. (2013). Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Industrial Crops and Products*, 44, 343-351.
- 14 Cerchiari, G. (1939) Comparative studies of alfa, Lygeum spartum and Ampelodesma tenax as raw materials for the manufacture of cellulose. *Industria della Carta*: 6, 173-9
- 15 Chand, N., & Rohatgi, P. K. (1992). Potential use, mechanical and thermal studies of sabai grass fibre. *Journal of materials science letters*, 11(9), 578-580.
- 16 Davies, G. W. (1980). Fibre measurements of some aquatic species with a view to new sources of papermaking fibre. *Aquatic Botany*, 8, 381-383.
- 17 Dittenber, D. B., & GangaRao, H. V. (2012). Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(8), 1419-1429.
- 18 Alves Fidelis, M. E., Pereira, T. V. C., Gomes, O. D. F. M., de Andrade Silva, F., & Toledo Filho, R. D. (2013). The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, 2(2), 149-157.
- 19 Godin, B., Ghysel, F., Agneessens, R., Schmit, T., Gofflot, S., Lamaudière, Sinnaeve, G., Goffart, J.-P., Gerin, P. A., Stilmant, D., et Delcarte, J. (2010). Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 14(2), 549-560.
- 20 Han, J. S. (1998). Properties of nonwood fibers. In *Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting* (pp. 3-12).
- 21 Ho, M. P., Wang, H., Lee, J. H., Ho, C. K., Lau, K. T., Leng, J., & Hui, D. (2012). Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3549-3562.
- 22 Joseph, K., Tolêdo Filho, R. D., James, B., Thomas, S., & Carvalho, L. H. (1999). A review on sisal fiber reinforced polymer composites. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 3(3), 367-379.
- 23 King, M. (2003). Phormium tenax (Agavaceae) leaf anatomy effects on fibre extraction by the Maori haro method. *New Zealand Journal of Botany*, 41(3), 571-578.
- 24 Kulkarni, A. G., Satyanarayana, K. G., Rohatgi, P. K., & Vijayan, K. (1983). Mechanical properties of banana fibres (Musa sepientum). *Journal of materials science*, 18(8), 2290-2296.
- 25 Lim, T. T., & Huang, X. (2007). Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok and its performance in oily water filtration: comparison of raw and solvent-treated fibers. *Industrial Crops and Products*, 26(2), 125-134.
- 26 Marechal, V., & Rigal, L. (1999). Characterization of by-products of sunflower culture—commercial applications for stalks and heads. *Industrial Crops and Products*, 10(3), 185-200.
- 27 Mwaikambo, L. (2006). Review of the history, properties and application of plant fibres. *African Journal of Science and Technology*, 7(2), 121.
- 28 Nishino, T., Hirao, K., & Kotera, M. (2007). Papyrus reinforced poly (L-lactic acid) composite. *Advanced composite materials*, 16(4), 259-267.
- 29 Pandey, S. N. (2007). Ramie fibre: part I. Chemical composition and chemical properties. A critical review of recent developments. *Textile Progress*, 39(1), 1-66.
- 30 Rao, K., & Rao, K. M. (2007). Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo. *Composite structures*, 77(3), 288-295.
- 31 Reddy, N., & Yang, Y. (2005). Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *TRENDS in Biotechnology*, 23(1), 22-27.
- 32 Reddy, N., & Yang, Y. (2007). Structure and properties of natural cellulose fibers obtained from sorghum leaves and stems. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(14), 5569-5574.
- 33 Reddy, N., & Yang, Y. (2009). Properties and potential applications of natural cellulose fibers from the bark of cotton stalks. *Bioresource technology*, 100(14), 3563-3569.
- 34 Taj, S., Munawar, M. A., & Khan, S. (2007). Natural fiber-reinforced polymer composites. *Proceedings-Pakistan Academy of Sciences*, 44(2), 129.
- 35 Tyagi, C. H., Dutt, D., & Pokharel, D. (2004). Studies on soda and soda-AQ pulping of Eulaliopsis binata. *Indian journal of chemical technology*, 11(1), 127-134.
- 36 Verweris, C., Georghiou, K., Christodoulakis, N., Santas, P., & Santas, R. (2004). Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products*, 19(3), 245-254.
- 37 Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W., & Xu, Y. (2008). Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 90-98.
- 38 Zhai, S., Li, D., Pan, B., Sugiyama, J., & Itoh, T. (2012). Tensile strength of windmill palm (Trachycarpus fortunei) fiber bundles and its structural implications. *Journal of Materials Science*, 47(2), 949-959.



- 39 Isaac, A., Sket, F., Driemeier, C., & Rocha, G. J. M. (2013). 3D imaging of sugarcane bagasse using X-ray microtomography. *Industrial Crops and Products*, 49, 790-793.
- 40 Ray, A. K., Das, S. K., Mondal, S., & Ramachandrarao, P. (2004). Microstructural characterization of bamboo. *Journal of materials science*, 39(3), 1055-1060.
- 41 Rüggeberg, M., Burgert, I., & Speck, T. (2009). Structural and mechanical design of tissue interfaces in the giant reed *Arundo donax*. *Journal of The Royal Society Interface*, rsif20090273.
- 42 Rao, K. M. M., Prasad, A. R., Babu, M. R., Rao, K. M., & Gupta, A. V. S. S. K. S. (2007). Tensile properties of elephant grass fiber reinforced polyester composites. *Journal of materials science*, 42(9), 3266-3272.
- 43 Satyanarayana, K. G., Pillai, C. K. S., Sukumaran, K., Pillai, S. G. K., Rohatgi, P. K., & Vijayan, K. (1982). Structure property studies of fibres from various parts of the coconut tree. *Journal of materials science*, 17(8), 2453-2462.
- 44 Finell, M. (2003). The use of reed canary-grass (*Phalaris arundinacea*) as a short fibre raw material for the pulp and paper industry (Vol. 424).
- 45 Ortuño, T. G., Rodríguez, J. A., García, M. T. F., García, M. F. V., & García, C. E. F. (2011). Evaluation of the physical and mechanical properties of particleboard made from giant reed (*Arundo donax* L.). *BioResources*, 6(1), 477-486.
- 46 Saikia, C. N., Goswami, T., & Ali, F. (1997). Evaluation of pulp and paper making characteristics of certain fast growing plants. *Wood science and technology*, 31(6), 467-475.
- 47 Khristova, P., Bentcheva, S., & Karar, I. (1998). Soda-AQ pulp blends from kenaf and sunflower stalks. *Bioresource technology*, 66(2), 99-103.
- 48 Khristova, P., Gabir, S., Bentcheva, S., & Dafalla, S. (1998). Soda-anthraquinone pulping of sunflower stalks. *Industrial Crops and Products*, 9(1), 9-17.
- 49 McLaughlin, S. P., & Schuck, S. M. (1991). Fiber properties of several species of Agavaceae from the southwestern United States and northern Mexico. *Economic Botany*, 45(4), 480-486.
- 50 Tutus, A., Ezici, A. C., & Ates, S. (2010). Chemical, morphological and anatomical properties and evaluation of cotton stalks (*Gossypium hirsutum* L.) in pulp industry. *Scientific research and essays*, 5(12), 1553-1560.
- 51 Reddy, N., & Yang, Y. (2006). Properties of high-quality long natural cellulose fibers from rice straw. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(21), 8077-8081.
- 52 Reddy, N., & Yang, Y. (2005). Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks. *Polymer*, 46(15), 5494-5500.
- 53 Reddy, N., & Yang, Y. (2007). Preparation and characterization of long natural cellulose fibers from wheat straw. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(21), 8570-8575.
- 54 Reddy, N., & Yang, Y. (2007). Natural cellulose fibers from switchgrass with tensile properties similar to cotton and linen. *Biotechnology and bioengineering*, 97(5), 1021-1027.
- 55 Reddy, N., & Yang, Y. (2005). Properties and potential applications of natural cellulose fibers from cornhusks. *Green Chemistry*, 7(4), 190-195.
- 56 Reddy, N., & Yang, Y. (2009). Natural cellulose fibers from soybean straw. *Bioresource technology*, 100(14), 3593-3598.
- 57 Reddy, N., & Yang, Y. (2009). Properties of natural cellulose fibers from hop stems. *Carbohydrate polymers*, 77(4), 898-902.
- 58 Reddy, N., Yang, Y., & III, D. D. M. (2006). Processability and properties of yarns produced from cornhusk fibres and their blends with other fibres. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 31, 537-542.
- 59 Yin, Z., Pan, Z., Wang, C., Dong, Y., & Ou, Y. (2007). Composition, structure and mechanical properties of several natural cellular materials. *Chinese Science Bulletin*, 52(21), 2903-2908.
- 60 Williams, G. I., & Wool, R. P. (2000). Composites from natural fibers and soy oil resins. *Applied Composite Materials*, 7(5-6), 421-432.
- 61 Kymäläinen, H. R., & Sjöberg, A. M. (2008). Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations. *Building and environment*, 43(7), 1261-1269.
- 62 Stevulova, N., Kidalova, L., Junak, J., Cigasova, J., & Terpakova, E. (2012). Effect of hemp shive sizes on mechanical properties of lightweight fibrous composites. *Procedia Engineering*, 42, 496-500.
- 63 Popa, M. I., Pernevan, S., Sirghie, C., Spiridon, I., Chambre, D., Copolovici, D. M., & Popa, N. (2013). Mechanical Properties and Weathering Behavior of Polypropylene-Hemp Shives Composites. *Journal of Chemistry*, 2013.
- 64 Ross, K., & Mazza, G. (2010). Characteristics of lignin from flax shives as affected by extraction conditions. *International journal of molecular sciences*, 11(10), 4035-4050.
- 65 Struik, P. C., Amaducci, S., Bullard, M. J., Stutterheim, N. C., Venturi, G., & Cromack, H. T. H. (2000). Agronomy of fibre hemp (<i>Cannabis sativa</i> L.) in Europe. *Industrial Crops and Products*, 11(2), 107-118.
- 66 Dambroth, M., & Seehuber, R. (1988). *Flax: breeding, cultivation and processing*. Eugen Ulmer.
- 67 Dupeyre, D., & Vignon, M. R. (1998). Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. *Biomass and Bioenergy*, 14(3), 251-260.
- 68 Webber III, C. L., Whitworth, J., & Dole, J. (1999). Kenaf (*Hibiscus cannabinus*.) core as a containerized growth medium component. *Industrial Crops and Products*, 10(2), 97-105.
- 69 Lips, S. J., Iñiguez de Heredia, G. M., Op den Kamp, R. G., & van Dam, J. E. (2009). Water absorption characteristics of kenaf core to use as animal bedding material. *Industrial crops and Products*, 29(1), 73-79.
- 70 Madakdaze, I. C., Masamvu, T. M., Radiotis, T., Li, J., & Smith, D. L. (2010). Evaluation of pulp and paper making characteristics of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) and switchgrass (*Panicum virgatum* L.). *African journal of environmental science and technology*, 4(7), 465-470.
- 71 Wiedeman, H. G., & Bayer, G. (1983). Papyrus The Paper of Ancient Egypt. *Analytical chemistry*, 55(12), 1220A-1230A.
- 72 Gominho, J., Lourenço, A., Curt, M., Fernández, J., & Pereira, H. (2009). Characterization of hairs and pappi from *Cynara cardunculus* capitula and their suitability for paper production. *Industrial crops and Products*, 29(1), 116-125.
- 73 Fernández, J., Curt, M. D., & Aguado, P. L. (2006). Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses. *Industrial Crops and Products*, 24(3), 222-229.

		Composition chimique (% de la masse totale)				Fibre unitaire						Comportement mécanique			Données structurales				Références	
		Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Pectines	L (mm)	D (µm)	e (µm)	d (µm)	2e/D (%)	L/D (%)	σ <sub>max</sub> (MPa)	E (GPa)	A%	AMF (°)	ρ (mg/m <sup>3</sup> )	C %	%H		
Tige pleine	Monocotylédone	Tige de maïs <i>Zea mays</i>	35-46	7-31	7-35	0,5-1,4	14,35							1,1-3,5	10,9		48-52	7,5-8,4	4-8-9-19-31-32-37-52	
		<i>Tige de maïs (cortex +epiderme)</i>	48	16	26	1,0-1,5													26-44-	
		<i>Tige de maïs (moelle)</i>	24,6-48	12,3-13	19,1-26	3,5														26-59
		<i>Fibre isolée</i>	78-84	7,3-9,2																52
		Tige de sorgho <i>Sorghum bicolor L.</i>	24-45,7	9-13,5	15,3-25		0,8-1,3	8-80					130		208-280	11,9-17,4	2,2-2,6	16,5	39	8-12
	<i>Tige de sorgho (cortex +epiderme)</i>	31-44	7-14	22-34															4-8-11-19-31-26-32-	
	<i>Tige de sorgho (moelle)</i>	37	9	32															26-	
	<i>fibre isolée</i>	65,1	6,5			1,3	15,8												32	
	Papyrus <i>Cyperus papyrus</i>	39,1	18,5	24,8		1.0-4.0	8-25												20-28	
	<i>Papyrus (moelle)</i>	53.1-69.0	24.0-28.9																71	
Miscanthus <i>Miscanthus sp.</i>	34,3-44	9,3-29,7	22,1-25,4		0,94-0,97	14,0-14,2	4,0-4,1	5,8-6,1	41,5-59,6	40-68		652	42,5		1,4		11	4-19-36-		
Bagasse (résidu de canne a sucre) <i>Saccharum officiarum</i>	32-56	12,5-24	19-32	10	0,8-2,8	10-34			37			222-290	17-27.1	1,1-11,8	0,55-1,25	48	8,6-8,8	8-9-12-17-19-20-27-31-37-39-44-		
Dicotylédones	Tournesol <i>Helianthus annuus</i>	40,2-49,2	16,2-19,6	20,2-24,3		1,27	1,7	5,46	5,75	65,4									47-48	
	<i>Tige de Tournesol (sans moelle)</i>	41-41,4	17-28	26,1-32		1,7-2,82	17,2-21,6	4,5-8,5	3,6-4,6	42,9-79,2	21,3								26-48	
	<i>Tige de Tournesol (moelle + FCV)</i>	45,4-47,4	3,2-3,5	9,4	6,0-17,6	0,74-0,95	28,8-24,4	2,8-4,1	18,2	23-28,7	77								26-48-59	
Tige creuse	Tige d'Avoine <i>Avena sativa L.</i>	31-48	14-19	24-38															19-20-	
	Tige de blé <i>Triticum sativum L.</i>	29-38	17-19	26-32		0,4-3,2	8-34	4,6	4	69,5			2,7	17		48-65	10	3-4-8-19-20-26-31-44-50-53		
	<i>fibre isoéle</i>	64,8	9																53	
	Tige de riz <i>Oriza sativa L.</i>	28-36	12-19	23-33		0,4 - 3,4	4-16	4,2	6,4	56,8	6		2,19	19,4		40-62,8	6,5-9,8	4-8-19-20-31-37-50-51		
	<i>fibre isoéle</i>	64	8																51	
	Tige de Seigle <i>Secale cereale L.</i>	33-50	13-19	27-30															19-20-	
Tige d'orge <i>Hordeum vulgare L.</i>	27-45	14-25	11-29		0,7-3,1	7-24												8-19-20-31-		
Monocotylédone	Herbes/ feuille	Jonc <i>Scirpus sp.</i>				0,9	6-16												16-	
		switchgrass <i>Panicum virgatum L.</i>	29-50,8	21,8-36	12-24		1,12-2,9	7-13,3	4,6-4,7	5,6-5,8	44,2	87,7-120		60-88	6	2,2	11-15	0,74	46-51	6-12
		<i>fibre isolée</i>	61,2-68,2	9,1-9,2																4-36-54
		Ray-grass italien <i>Lolium multiflorum Lam.</i>	23,1	4,3	18,7															54
		Albardine (sparte) <i>Lygeum spartum</i>	44,8	21,2	24,1		0,2-3,1	6-21					700	20						19-
	Alfa <i>Stipa tenacissima</i>	33-45,4	17-38,5	14,9-32		0,2-3,3	6-22					35	22	5,8		0,89			14-20-	
	Sobai <i>Eulaliopsis binata</i>	52-34	22-27	16-24		2,4-4,9	10,0-50	1,6-3,2	5,75	42	266					0,82-1,08			8-14-17-20-44-	
	Herbe à éléphant <i>Pennisetum purpureum</i>	29,8-45,6	4,3 -17,5	21,5-25,5		0,3	15,1	150-292	6,5-10,4	42		226-272	9-10	2,5-2,8		0,82-1,1			15-20-	
	Panic érigé <i>Panicum virgatum L.</i>	38,6	8,4	31,2															04-35-42-70	
	Baldingère faux-roseau <i>Phalaris arundinacea</i>	25,6- 29,7	2,5 -3,3	26,5-27,4		1,5-2,5													19-	
Tige rigide/ canne	Canne de provence <i>Arundo donax</i>	29,2-36,3	17,7- 23,0	28,5- 32,0		1,18-1,25	17,0-18,8	4,0-5,6	8,3-8,6	46,0-49,2	60-71								44-	
	<i>parenchyme</i>					0,06-1,4							1-5	15-30					36-41-45	
	<i>sclérenchyme</i>					3,5-8,9				62,7-63			11-12	10					41	
	Roseau <i>Phragmites sp.</i>	44-46	22-24	20		1.0-3.0	10-20					503	35,9		0,91				41	
	Bambou <i>Dendrocalamus sp.</i>	26-70	12,5-26	5-31		1,5-4,4	6-40	1-5			190-9259		140-800	11-46	1,4-3,7				16-20-44-	
<i>Parenchyme</i>																		2-4-7-8-17-20-		
<i>faisceau criblo Vasculaire</i>						20-45							3,4					27-30-37-40-		
<i>Gaine de sclérenchyme</i>						5-20							10,4					44-		

			Composition chimique (% de la masse totale)				Fibre unitaire						Comportement mécanique			Données structurales				Références	
			Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Pectines	L (mm)	D (µm)	e (µm)	d (µm)	2e/D (%)	L/D (%)	σ <sub>max</sub> (MPa)	E (GPa)	A%	AMF (°)	ρ (mg/m <sup>3</sup> )	C %	%H		
Monocotylé dure Fruit	Balle de riz	<i>Oriza sativa L.</i>	35-45	20	19-25															37-	
	spathe de maïs (fibre isolée)	<i>Zea mays</i>	80-87				0,5-2,9	10-24		15,3					12,-18	10,9		48-52	9-9,5	32-55-58	
	Rafle de maïs	<i>Zea mays</i>	45	15	35															9-32-	
Tige de dicotylé/dure à croissance secondaire	Tige chanvre	<i>Cannabis sativa</i>	59-77	4-6,8	16,8															20-19-65	
	Tige kénaif	<i>Hibiscus cannabinus</i>	53,2	7-7,9	18,4-27															20-19-	
	Jute	<i>Corchorus caspularis</i>	45-63	21-26	18-21															20	
	Lin (à fibres)	<i>Linum usitatissimum</i>	45-60	2-14	14-27	1,8-2,3														20-66	
	Lin (à graine)		43-47	21-23	24-26															20-	
	Ramie	<i>Boehmeria nivea</i>	68,2-86,9	0,5-1,31	8,3-13,4	4,0-5,4														20-29	
	Tige de Cotonnier	<i>Gossypium spp</i>	43,1-45,5	18,2-27,3	26,9-30,1		0,6-0,83	19,6-25,0	4,12	16,75	65,3	42								36-37-44-50	
	fibre isolée		79	14			1-2,1	9,7-20							3	15		47	8,8	4-33-	
	Fibre d'ecorse de soja	<i>Glycine max</i>	44-83	5-14																	56
	fibre isolée		85	11,8			1,5	15,6				100			3,9	12		47	11,2	4-56	
Houblon (fibre isolée)	<i>Humulus lupulus</i>	84	6			1-3	11-23				120			3,3	7-9		39-49		4-8-57		
Colza	<i>Brassica napus L.</i>					1,17	23,02	5,26	12,5	45,7										50	
Bois	Jute	<i>Corchorus caspularis</i>	41-48	21-24	18-22															20-	
	Kénaif	<i>Hibiscus cannabinus</i>	32,5-49	15-25,2	14,1-41	2-5,9	0,35-0,75	19,2-36,9	1,5-8,2	13,2-32	14,9-59,5	33-39	39				0,8-1,5			10-20-36-44-68-69	
	Lin	<i>Linum usitatissimum</i>	34,1-47	23-30	18,2-26	5														60-61-62-63-69	
	Chanvre	<i>Cannabis sativa</i>	40-52	22-30	12-30	5,5-6	0,2-0,6	10-30	1											60-61-64-67-69	
Gaine foliaire	Palmier dattier - fibre tissées du tronc	<i>Phoenix dactylifera</i>										459	1,91	24		0,96				30-	
	Abaca (chanvre de Manille)	<i>Musa textilis</i>	56-76,6	14,6-25	5,6-13	0,3-1,0	2,5-13	10-50					12-980	6,2-41	1-4	22,5	1,35-1,5	52	5-14	1-2-3-4-6-8-10-17-20-21-27-34-44-	
Fibres sclérenchymateuses Feuille	Bananier	<i>Musa sp.</i>	51-67,6	6-19	5-17,5	3-5	0,9-5,5	11-34	1,25		50,7-68,9	75-150	450-914	9,4-32	0,5-9	10-25	1,3-1,35	40-55	8,6-15	1-2-4-5-8-10-12-17-21-22-24-27-31-34-	
	Palmier dattier royal	<i>Phoenix sp.</i>	33,5	28,5	26,5		6,7	3,5					309	11,32	2,73		0,96-0,99		9-11	4-30-	
	Palmier (vakka)	<i>Roystonea regia</i>											549-678	15-85-20	3,46-3,5		0,81		12	4-30-	
	Piassava	<i>Attalea funifera</i>	28,6	25,8	45								134-143	1,07-4,59	7,8-21,9	-	1,4		-	5-17-18-	
	Raphia	<i>Raphia hookeri</i>					2,4	17-46												20-	
	Cocotier	<i>Cocos nucifera</i>	31,1	29,7	19,2						55,2		88,6-115,2	2,45-4,54	4,0-14,22					12-43	
	Palmier-chanvre	<i>Trachycarpus fortunei</i>						9,5-10,4	2,1-2,2				82,1-443,7	0,8-1,2	39,5-55,2	37,8-42,2		67-73		38-	
Phormium (Lin de Nouvelle-Zélande)	<i>Phormium sp.</i>	46,1-67	11,2-30	11-30,1	0,7	3,7-5,7	10,1-16,4				337	112,2-29,7	0,1							3-23-27-	
Feuille charnue	Ananas	<i>Ananas comosus</i>	70-83	12-19	4,6-19	2-3	3-9	20-80	8,3			400-450	170-1627	1,44-82,5	0-2,4	6-14	0,8-1,56	13,7-75	10-13	2-3-4-5-6-8-10-17-21-22-27-31-34-	
	Sisal	<i>Agava Sisilana</i>	43-78	7-24	4-14	0,8-2	0,8-8	7-47	12,5-12,8	5-8,2	74,8	100-150	80-840	5,3-38	2-7	10-25	1,3-1,5	55-71	10-22	1-2-3-4-5-6-7-8-9-10-17-18-20-21-22-27-30-34-44-	
	Henequen	<i>Agava fourcroydes</i>	60-77,6	4-8	8-13,1	2,6	2,68	22,6	7,7		68,1		430-570	10,1-16,3	3,7-5,9		1,2			1-3-6-8-9-10-17-34-49	
	Curaua	<i>Ananas lucidus</i>	70,7-73,6	9,9	7,5-11,1	-	35	7-10		4	95,9		87-1150	11,8-96	1,3-4,9	-	1,4			4-6-17-18-	

			Composition chimique (% de la masse totale)						Fibre unitaire				Comportement mécanique			Données structurales				Références
			Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Pectines	L (mm)	D (µm)	e (µm)	d (µm)	2e/D (%)	L/D (%)	σ <sub>max</sub> (MPa)	E (GPa)	A%	AMF (°)	ρ (mg/m <sup>3</sup> )	C %	%H	
Fibres sclérenchymateuses	Fruit	Coir <i>Cocos nucifera</i>	32-46	40-49	0,15-20	3-5	0,3-1,2	12-24	8		67,1	35-64	95-500	2,5-6,02	3-51,4	30-49	0,5-1,49	25-33	8-13	1-2-3-4-5-6-8-9-10-12-17-18-21-22-27-30-31-34-43 2-9-10-17-34-
		fruit du palmier à huile <i>Elaeis guineensis</i>	43-65	18-33	11-29									80-248	0,5-25	3,5-25	42-46	0,7-1,55		
Fibre libérienne		Chanvre <i>Cannabis sativa</i>	63-92	3-10	5-22,4	1,8	5-55	2-90	5-10			549-1000	210-1264	17,2-90	1-3,5	2-7,5	1,4-1,6	60-89	6-12	1-2-3-4-5-8-9-10-17-20-21-27-34-37-44-61-67 2-3-4-6-8-9-10-17-18-20-21-27-34-37-44-2-3-4-5-6-7-8-9-10-17-20-21-27-34-36-37-44-46-47-54 1-2-3-4-5-6-8-9-10-13-17-20-21-27-34-44-61 3-4-5-10-17-21-27-34- 1-2-3-4-6-8-9-10-17-21-29-34- 1-3-9-20-44-
		Jute <i>Corchorus caspularis</i>	51-84	5-13	12-20,4	0,2-0,4	0,5-6	10-140	6,7	74,7	100-157	200-800	2,5-78	1-3	1-10	1,3-1,52	78	8,5-17		
		Kenaf <i>Hibiscus cannabinus</i>	31-87	2,8-23	15-27,2	2-5	1,5-15,1	5-21,9	3,4-6,6	7,5-19	54,3-81,4	106-240	128-1191	12-60	1,5-3	10	1,1-1,4	61 - 61	9,5-17	
		Lin <i>Linum usitatissimum</i>	60-72	2-5	14-20,6	2,3	4-77	5-76				1258-1687	240-1070	26-76	1,2-3,3	5-11	1,4-1,54	70	7-12	
		Grande ortie <i>Urtica dioica L.</i>	79-86	0,5-3,8	10-12,5							2500	368-2200	38-121	1,7-2,1	3			11-17	
		Ramie <i>Boehmeria nivea</i>	68,6-93	0,5-1	5-16,7	0,63-1,9	40-250	11-80				2400-4639	330-950	23-128	1,2-3,8	3-12	1-1,56	61-70	7,5-22,41	
	Chanvre bengale du <i>Crotalaria juncea</i>	67,8	3,5	16,6	0,3	2-14	8,3-126				50-200									
<b>Bractée</b>	Cardon <i>Cynara cardunculus</i>	38,5-55,2	6,6-10,6	23,8-22,3		0,81-2,80	11,4-31,9	2,5-8,0	4,8-16,7										72-73	
<b>Pappus</b>	Cardon <i>Cynara cardunculus</i>	46,8-59,7	2,6-17,8	26,0-26,5		0,66-5,40	7,9-13,1	2,1-4,8	1,8-7,7										72-73	
Fibre uncellulaire		Coton (poil) <i>Gossypium spp</i>	80-96	0,5-5,7	0,5-6	0-5,7	10-64	10-45	3,1-3,7	12-3-12,8	65,3	1000-2752	265-800	5-12,6	3-10	20-30	1,55-1,6	65-70	7-25	2-3-4-5-6-8-9-10-17-20-21-27-32-33-34-36-44- 2-4-5-8-20-25-27-
		Kapok <i>Ceiba pentandra</i>	12-50	15,1-45	15-32,4	4,47	8-35	10-43	14,5		33	754-1000	41-93,3	2-4	1,2-2		0,3-0,4		10,9	





### Annexe III : Relevé botanique du Foin des Marais et de la Rouche

Sources : Anonyme. (2009) Inventaire de la Flore intercommunale - Vallée de la Loire à l'aval de Nantes. Rapport d'ESTUARIUM.

Le Bail J. (2009) Inventaire floristique réalisé sur la Communauté de Commune Coeur d'Estuaire - Conservatoire Botanique National de Brest

Classe phylogénétique	Famille phylogénétique	Nom binominal	Nom commun	Foin	Source
Équisétacées	Equisetaceae	<i>Equisetum fluviatile</i>	Prêle des borbiers	Rouche	Prélèvement en champ et Station Pré gallerand, prairies humides et mare
		<i>Equisetum arvense</i> L.	Prêle des champs	N.D.	Station Saint Thomas
Monocotylédone	Poaceae	<i>Glyceria maxima</i>	Glycérie aquatique	Rouche	Prélèvement en champ
		<i>Glyceria fluitans</i>	Glycérie flottante	Rouche	Prélèvement en champ
		<i>Agrostis stolonifera</i>	Agrostis stolonifère	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Alopecurus pratensis</i>	Vulpin des prés	Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Phragmites australis</i>	Roseau commun	Rouche	Prélèvement en champ
		<i>Phalaris arundinaceae</i>	Baldingère faux-roseau	Rouche	Prélèvement en champ
		<i>Festuca pratensis</i>	Fétuque des prés	Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Alopecurus pratensis</i>	Vulpin des prés	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Alopecurus bulbosus</i>	Vulpin bulbeux	Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Anthoxanthum odoratum</i> L.	Flouve odorante	N.D.	Station Saint Thomas et Station Le grand Kyriol
	Juncaceae	<i>Juncus effusus</i>	Jonc épars	Rouche	Prélèvement en champ
	Cyperaceae	<i>Eleocharis palustris</i>	Souchet des marais	Rouche	Prélèvement en champ
		<i>Carex acuta</i>	Carex aigu	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Carex riparia</i>	Carex des rives	Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Carex divulsa</i>	Laïche écartée	N.D.	Station Saint Thomas
		<i>Carex remota</i>	Laïche espacée	N.D.	Station Saint Thomas
<i>Carex dernissa</i>			N.D.	Station Saint Thomas	
	<i>Carex acuta</i>	Laïche aiguë	N.D.	Station Prairies bocagères des Landes du haut	

Monocotylédone	Cyperaceae	<i>Carex disticha</i>	Laiche distique	N.D.	Station Prairies bocagères des Landes du haut et Station Pré gallerand, prairies humides et mare
		<i>Carex hirta</i>	Laiche hérissée	N.D.	Station Prairies bocagères des Landes du haut
		<i>Carex ovalis</i>	Laïche des lièvres	N.D.	Station Prairies bocagères des Landes du haut
		<i>Carex panicea</i>	Laiche faux Panic	N.D.	Station Prairies bocagères des Landes du haut
		<i>Carex verticillatum</i>		N.D.	Station Prairies bocagères des Landes du haut
		<i>Carex otrubae</i>	Laiche d'Otruba	N.D.	Station Pré gallerand, prairies humides et mare
		<i>Carex palustris</i>		N.D.	
		<i>Carex divisa</i>	Laiche à épis séparés	N.D.	Station Pré gallerand, prairies humides et mare et Station La Giquelais
		<i>Carex riparia</i>	Laiche des rives	N.D.	Station La Giquelais
	Iridaceae	<i>Iris pseudacorus</i>	Iris faux acore	Foin des Marais	Prélèvement en champ
<i>Iris pseudacorus</i>		Iris des marais	N.D.	Station Sables de la Giquelais	
Orchidaceae	<i>Orchis laxiflora</i>	Orchis à fleurs lâches	Foin des Marais	Prélèvement en champ	
Dicotylédone	Ranunculaceae	<i>Ranunculus acris</i>	Renoncule âcre	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Ranunculus repens</i>	Renoncule rampante	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Ranunculus flammula</i>	Renoncule flammette	Rouche	Prélèvement en champ
	Primulaceae	<i>Lysimachia vulgaris</i>	Lysimaque commune	Rouche	Prélèvement en champ
	Asteraceae	<i>Senecio aquaticus</i>	Séneçon aquatique	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ et Station Saint Thomas
		<i>Taraxacum officinale</i>	Pissenlit	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ et Station Prairies bocagères des Landes du haut
		<i>Cirsium arvense</i>	Cirse des champs	Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Centaurea pratensis</i>	Centauree des prés	Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Bellis perennis</i>	Pâquerette	Foin des Marais	Prélèvement en champ
	Apiaceae	<i>Cenanthe silaifolia</i>	Cenanthe à feuilles de silaüs	Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Cenanthe fistulosa</i>	Cenanthe fistuleuse	Foin des Marais	Prélèvement en champ
Brassicaceae	<i>Cardamine pratensis</i>	Cardamine des prés	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ	

Dicotylédone	Polygonaceae	<i>Rumex crispus</i>	Rumex crépu	Rouche	Prélèvement en champ et Station Prairies bocagères des Landes du haut
		<i>Rumex acetosa L.</i>	oseille	N.D.	Station Sud Saint Thomas
		<i>Rumex acetosella L.</i>	petite oseille	N.D.	Station Sud Saint Thomas et Station Prairies bocagères des Landes du haut
		<i>Rumex conglomeratus.</i>	Oseille agglomérée	N.D.	Station Saint Thomas et Station Prairies bocagères des Landes du haut
	Fabaceae	<i>Lotus corniculatus</i>	Lotier corniculé	Rouche et Foin des Marais	Prélèvement en champ
		<i>Genista tinctoria</i>	Genêt des teinturiers	N.D.	Station Sud Saint Thomas:
		<i>Trifolium pratense</i>	Trèfle des prés	Foin des Marais	Prélèvement en champ et Station Prairies bocagères des Landes du haut
		<i>Trifolium dubium</i>	Trèfle douteux	N.D.	Station Prairies bocagères des Landes du haut:
		<i>Trifolium repens L.</i>	Trèfle blanc	N.D.	Station Prairies bocagères des Landes du haut:
	Caryophyllaceae	<i>Lychnis flos-cuculi</i>	Lychnis fleur-de-coucou	Rouche	Prélèvement en champ
	Rosaceae	<i>Potentilla anserina</i>	Ansérine	Rouche	Prélèvement en champ
	Rubiaceae	<i>Galium palustre</i>	Gaillet des marais	Rouche	Prélèvement en champ
	Malvaceae	<i>Althaea officinalis L</i>	Guimauve officinale	N.D.	Station Sud Saint Thomas et Station Pré gallerand, prairies humides et mare et Station La Giquelais
	Clusiaceae	<i>Hypericum humifusum</i>	millepertuis couché	N.D.	Station Sud Saint Thomas
		<i>Hypericum perforatum</i>	millepertuis à feuilles perforées	N.D.	Station Sud Saint Thomas et Station Sables de la Giquelais
Lamiaceae	<i>Prunella vulgaris</i>	Brunelle commune	N.D.	Station Sud Saint Thomas et Station Prairies bocagères des Landes du haut	
Boraginaceae	<i>Symphytum officinale</i>	Consoude officinale	N.D.	Station Sud Saint Thomas et Station Prairies bocagères des Landes du haut	
Lythraceae	<i>Lythrum salicaria</i>	Salicaire commune	N.D.	Station Sables de la Giquelais	



---

## Annexe IV - Partie expérimentale

---



---

### I. Matières premières

---

Plusieurs matières premières ont été utilisées lors de ces travaux.

#### I.1. Matières lignocellulosiques et graines

**Foin des Marais** – fourni par la COMMUNAUTE DE COMMUNE CŒUR D’ESTUAIRE (France)

- lot 2010 : 800 kg en balles rondes
- lot 2012 : 1000 kg en balles rondes

**Rouche** – fournie par la COMMUNAUTE DE COMMUNE CŒUR D’ESTUAIRE (France)

- lot 2010 : 800 kg en balles rondes
- lot 2012 : 1500 kg en balles rondes

**Roseaux**

- Jeunes Roseaux : 25kg récoltés manuellement en mars 2012 sur la parcelle de Cordemais "Marais de la Roche"
- Cannes de Roseaux : 150 kg récoltées manuellement en mars 2013 sur la parcelle de Saint Etienne de Montluc "Ile de la Motte"



### **Graines de Mélilots jaune et blanc** - fournies par la société PHYTOSEM (France)

- 2011 : 105kg de Mélilot jaune et 30kg de Mélilot blanc
- 2012 : 40kg de Mélilot jaune et 75kg de Mélilot blanc
- 2014 : 50kg de Mélilot blanc

### **Tiges de Mélilots jaune et blanc**

- 2012 : 1T de tiges de Mélilot jaune ( $90,9 \pm 1,2\%$  de matière sèche) et 1.4T de tiges de Mélilot blanc ( $90,8 \pm 1,5\%$  de matière sèche), récoltées mécaniquement au stade post-grainaison après battage des graines et fanage en champ
- 2013 : approximativement 300 kg de tiges de Mélilots blanc et jaune, récoltées mécaniquement au stade post-grainaison après battage des graines et fanage en champ
- 2014 : 5,4 T de tiges de Mélilot blanc, fauché mécaniquement au stade post-floral et pré-grainaison puis fané en champ.

## **I.1. Colles**

- **Colle d'os en perle** – fournie par IPHAROS (France) en 2012 (2.5kg)
- **Colle d'os en perle** – fournie par BRIANCON PRODUCTION (France) en 2013 (150 kg)
- **Colle de caséine** COLLASEUM – fourni par IPHAROS (France) en 2012 (2,5kg) et en 2013 (75kg)

*Composition : caséine, amidon, argile, oxyde de calcium, sels d'ammonium et de sodium non toxiques.*

- **Colle d'amidon de blé** (référence SUWHSP7522-CAPBLE2) – fournie par STOULS CONSERVATION (France) en 2012 (2.5kg)
- **Acide citrique** (référence C83155) – fourni par SIGMA-ALDRICH en 2012 (2.5kg)
  - Pureté : 99%
  - pKa : (1) 3,13, (2) 4,76, (3) 6,4
  - Point de fusion : 153-159 °C

## **I.2. Thermoplastiques**

- **Polypropylène (PP)** PPH 9060 – fourni par ATOFINA (France) en 2012
  - Densité: 0,905 g/cm<sup>3</sup>
  - Indice de fluidité: 25,0 g/10 min
  - Point de fusion: 165°C
  - Point de ramollissement: 89°C
- **Polypropylène greffé anhydride maléique (PPMA)** Licocene PP MA 6452 – fourni par CLARIANT (France) en 2012
  - Densité: 0,91 g/cm<sup>3</sup>
  - Indice d'acide: 41 mg KOH/g
  - Viscosité: 1100 mPa.s
  - Point de ramollissement: 140°C

---

## **II. Observations microscopiques**

---

### **II.1. Microscopie électronique à balayage**

L'observation des solides en microscopie électronique ont été faite avec un microscope électronique à balayage LEO 435 VP en mode pression contrôlée (Résolution nominale : 15 kV) Avant d'être observés au microscope, les échantillons sont préalablement déshydratés (12h à 103°C), puis métallisés (métallisation sous plasma d'argon par pulvérisation à l'argent). Les images sont enregistrées via le logiciel LEO 32.

### **II.2. Analyse histochimique des tiges et graines de Mélilots**

Les observations microscopiques des échantillons secs, réhydratés ou teintés ont été effectuées à la plateforme du réseau d'imagerie T.R.I. (Toulouse Réseau Imagerie) Genotoul (INRA, Toulouse) à l'aide d'un microscope à large champ Axiozoom V16 à zoom motorisé; objectif PlanNeoFluar Z 2.3x (grossissement 7x à 112x) (Zeiss, Allemagne). La détection et l'acquisition ont été effectuées par une caméra couleur Zeiss AxioCam Hrc ; et le traitement de l'image par le logiciel d'imagerie Zeiss Zen.

La préparation et les colorations histologiques ont été effectuées sur place par la plateforme du réseau d'imagerie T.R.I.

#### **II.2.1. Tige de mélilots**

La coupe à main levée des sections transversales a été faite dans la région basale des tiges.

La présence de lignines a été déterminée par coloration avec le réactif Weisner (phloroglucinol-HCl) qui donne une coloration rouge en présence des groupes cinnamaldehydes des lignines (Satiat-Jeunemaitre and Hawes 2001) et par coloration avec du bleu de méthylène aluné, qui donne une teinte bleue.

La présence de pectines a été déterminée par coloration avec du rouge de ruthénium aluné, qui donne une coloration rouge/rose.

#### **II.2.2. Graine de mélilots**

Les échantillons ont été observés en lumière blanche ainsi que sous lumière UV (longueur d'onde : 353 nm) afin d'observer les composés phénoliques des lignines, qui sont excités sous l'action de la lumière UV, ainsi que les protéines, en particulier celles comportant des acides aminés à groupements phénoliques (Trp, Tyr et Phe) capables de fluorescer sous lumière UV (Gill, 2010).

Les polysaccharides ont été mis en évidence par une coloration de Schiff (O'Brien et McCully 1981, Satiat-Jeunemaitre and Hawes 2001).

Les lipides, quant à eux, ont été mis en évidence par une coloration de rouge Soudan IV (Satiat-Jeunemaitre and Hawes 2001)

Les protéines ont également été révélées par une coloration au bleu de toluidine qui permet de mettre en évidence les corpuscules protéiques (Harris et Chrispeels 1975). Afin de permettre une bonne finesse de coupe, les graines teintées ont été incluses à basse température dans la résine LR White. Des coupes de 1µm d'épaisseur ont été effectuées et analysées à l'aide d'un scanner de lames Nanozoomer 2.0-RS (Hamamatsu, Japon)

### III. Analyses de la composition chimique des matières premières et raffinées

Toutes les analyses de compositions chimiques ont été réalisées au moins en duplicat.

#### III.1. Préparation des échantillons analytiques

Afin d'avoir des échantillons les plus homogènes possibles, les matières sont broyées à l'aide d'un broyeur à couteaux MF 10 basic (Ika Werke, Allemagne) muni d'une grille d'1mm.

#### III.2. Teneur en eau et en matières volatiles

La teneur en eau et matières volatiles est déterminée selon la norme française NF V 03-921 par séchage dans une étuve à 103°C jusqu'à poids constant (soit entre 12 et 48h). Elle est exprimée en pourcentage d'eau dans la masse totale de l'échantillon, et est calculée de la manière suivante :

$$\%H = \frac{m_f - m_i}{m_i - m_t} \times 100$$

*Avec  $m_i$  = Masse du creuset et son contenu (en g) avant séchage*

*$m_f$  = Masse du creuset et son contenu (en g) après séchage*

*$m_t$  = Masse du creuset vide (en g)*

Selon les cas, on peut aussi exprimer la teneur en matière sèche de l'échantillon ainsi :

$$\%MS = 1 - \%H$$

#### III.3. Teneur en fraction minérale

La teneur en matières minérales est déterminée selon la norme française NF V 03-322. L'échantillon, préalablement séché à 103°C puis pesé, subit une calcination dans un four à 550°C pendant 5h. Le résidu calciné obtenu est une poudre grise claire et légère, et n'est composé que de minéraux. La différence pondérale entre la masse de matières sèches et la masse de matières minérales correspond à la masse de matières organiques.

$$\%MM = \frac{m_f - m_i}{m_i - m_t} \times 100$$

*Avec  $m_i$  = Masse du creuset et son contenu sec (en g) avant calcination*

*$m_f$  = Masse du creuset et son contenu (en g) après calcination*

*$m_t$  = Masse du creuset vide (en g)*

En cas de très fort taux de matière minérale (comme les échantillons extraits à la soude concentrée par exemple), après une première minéralisation, le résidu calciné est légèrement chauffé et attaqué par du peroxyde d'hydrogène, avant d'être à nouveau calciné.

Selon les cas, on peut aussi exprimer la teneur en matière organique de l'échantillon ainsi :

$$\%MO = \%MS - \%MM$$

### III.4. Teneur en fibres pariétales (Cellulose, hémicelluloses et lignines)

La teneur en hémicelluloses, lignines et cellulose est estimée par la méthode de Van Soest et Wine, aussi nommée méthode ADF/NDF. Il s'agit d'une solubilisation fractionnée des différents composés pariétaux et non pariétaux.

Attaque au détergent neutre (NDF):

*Matière végétale* → *Résidu* : *Hémicelluloses + Lignines + Cellulose*

Attaque au détergent acide (ADF):

*Matière végétale* → *Résidu* : *Lignines + Cellulose*

Attaque oxydante (ADL):

*Lignines + Cellulose* → *Résidu* : *Cellulose*

#### Réalisation de l'attaque NDF

Réalisée à l'aide de l'appareil Fibertec M1017 - Hot extractor (Foss, Danemark), l'attaque NDF se fait par ajout sur l'échantillon à analyser, contenu dans un fritté de porosité 2, de 100 mL d'une solution composée de lauryl sulfate de sodium (30g/L) et de phosphate di-sodique (4,56 g/L) pour l'extraction des protéines et des lipides, d'EDTA (18,61 g/L) pour l'extraction des pectines, de borate de sodium décahydrate (6,81 g/L). Après une heure à ébullition, les réactifs et les composés non-pariétaux solubilisés sont éliminés par filtration et le résidu est abondamment rincé à l'eau bouillante avant d'être séché à l'étuve à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 24 heures puis calciné dans un four à  $450^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. La pesée du fritté après séchage et calcination permet la détermination de la teneur globale en constituants pariétaux.

$$\%NDF = \%Cellulose + \%Lignines + \%Hémicelluloses = \frac{\frac{m_f - m_i}{m_i - m_t} - \frac{m'_f - m_f}{m_f - m_t}}{m_{\text{prise d'essai}} \times \%MS} \times 100$$

Avec  $m_i$  = Masse du fritté et son contenu (en g) avant extraction NDF

$m_f$  = Masse du fritté et son contenu (en g) après extraction NDF

$m'_f$  = Masse du fritté et son contenu (en g) après calcination

$m_t$  = Masse du fritté vide (en g)

$m_{\text{prise d'essai}}$  = Masse de la prise d'essai (en g)

#### Réalisation des deux attaques ADF et $\text{KMNO}_4$

Également réalisée à l'aide de l'appareil Fibertec M1017- Hot extractor, l'attaque ADF se fait par ajout à l'échantillon à analyser de 100 mL d'une solution composée de CTAB (20 g/L) et d'acide sulfurique (1N). Après une heure à ébullition, les réactifs, les composés non-pariétaux et les hémicelluloses sont éliminés par filtration et le résidu est abondamment rincé à l'eau bouillante. Il est ensuite séché à l'étuve à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 24 heures avant de subir une attaque oxydative au permanganate de potassium permettant l'élimination des lignines. Celle-ci se fait à l'aide de l'appareil Fibertec M1017- Cold extractor par ajout au résidu de 25 mL d'un mélange à un ratio de 2/1 d'une solution saturée de permanganate de potassium (50 g/L) et d'une solution tampon composée de nitrate de fer (6 g/L), de nitrate d'argent (0,51 g/L), d'acide acétique glacial (100mL/L), d'acétate de potassium (5 g/L) et d'alcool butylique tertiaire (400mL/L). Après 90 minutes de mise en contact, les réactifs sont éliminés par filtration et le résidu est rincé à l'aide d'une solution déminéralisante faite d'acide oxalique dihydrate (50 g/L), d'éthanol (66,5 mL/L) et d'acide chlorhydrique (0.6N). Une fois l'obtention de fibres de couleur blanche (rinçage pendant 30 minutes au maximum), deux lavages à l'éthanol à 75% sont effectués avant le séchage du résidu cellulosique à l'étuve à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Après détermination de la masse sèche du résidu, il est calciné dans un four à  $450^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. La pesée du fritté après chaque séchage et calcination permet la détermination des teneurs en lignines et cellulose.

$$\%ADF = \%Cellulose + \%Lignines = \frac{\frac{m_f - m_i}{m_i - m_t} - M \times \%MM}{m_{\text{prise d'essai}} \times \%MS} \times 100$$

$$\%ADL = \%Cellulose = \frac{\frac{m'_f - m_f}{m_f - m_t} - \frac{m''_f - m'_f}{m'_f - m_t}}{m_{\text{prise d'essai}} \times \%MS} \times 100$$

Avec  $m_i$  = Masse du fritté et son contenu (en g) avant extraction ADF

$m_f$  = Masse du fritté et son contenu (en g) après extraction ADF et avant attaque oxydante

$m'_f$  = Masse du fritté et son contenu (en g) après extraction ADF et après attaque oxydante

$m''_f$  = Masse du fritté et son contenu (en g) après calcination

$m_t$  = Masse du fritté vide (en g)

$m_{\text{prise d'essai}}$  = Masse de la prise d'essai (en g)

On détermine le taux de celluloses, d'hémicelluloses et de lignines par gramme de matière sèche ainsi :

$$\%Cellulose = \%ADL$$

$$\%Lignines = \%ADF - \%ADL$$

$$\%Hémicelluloses = \%NDF - \%ADF$$

La répartition de celluloses, d'hémicelluloses et de lignines dans la fibre insoluble est déterminée ainsi :

$$\%Cellulose_{\text{fibre insoluble}} = \%ADL / \%NDF$$

$$\%Lignines_{\text{fibre insoluble}} = (\%ADF - \%ADL) / \%NDF$$

$$\%Hémicelluloses_{\text{fibre insoluble}} = (\%NDF - \%ADF) / \%NDF$$

### III.5. Teneur en Pectines

Les matières broyées (graines ou tiges) sont mélangées à de l'eau distillée à pH à 1,5 (ajusté via de l'acide chlorhydrique à 37%) à un ratio L/S de 15. Le mélange est chauffé à 70°C puis maintenu sous agitation mécanique pendant 2h. Après filtration sur Buchner (maille de 0.5 μm), le filtrat est neutralisé par de la soude à 0,5M (pH > 6,5). De l'éthanol à 95% est alors ajouté au filtrat, jusqu'à atteindre une solution comportant 70% massique d'éthanol. Le mélange est placé durant 48h à 4°C, afin que les pectines précipitent. Le précipité solide formé est récupéré par centrifugation (centrifugeuse Sigma 6K15, 4°C, 10 min, 3 000g), l'éthanol résiduel est éliminé à 50°C durant 12h, puis le solide est conservé à 40°C avant analyses.

Les échantillons solides, de taux de matière sèche connu, sont solubilisés dans l'eau afin d'obtenir des solutions de concentration voisine de 100 mg/L. Parallèlement, une gamme-étalon de concentration de 0 à 100 mg/L est préparée à l'aide d'une solution mère d'acide D(+)-galacturonique à 100mg/L.

Dans des tubes à hydrolyse, on introduit 0,5 mL de la solution à analyser (échantillon, étalon ou eau déminéralisée pour le blanc) et 3,0 mL d'une solution de tétraborate de sodium à 0,0125 M dans l'acide sulfurique à 72%. Les tubes sont ensuite fermés et plongés pendant 15 minutes dans un bain-marie à 100°C puis refroidis dans un bain de glace.

Chaque tube est analysé par spectroscopie après ajout de 50 μL d'une solution à 0,15 %<sub>massique</sub> de m-hydroxydiphényl dans la soude à 0,5 %, que l'on homogénéise à l'aide d'un vortex. Une mesure toutes les 15 secondes de l'absorption par spectroscopie est faite à 520 nm pendant 6 minutes, sur un spectrophotomètre ultraviolet UVD 1800 (Shimadzu, Japon). La valeur d'absorption retenue est la valeur maximale atteinte durant la cinétique.

La concentration d'acide D(+)-galacturonique C dans l'échantillon analysé est déterminée à l'aide de la gamme étalon selon la loi de Beer-Lambert.



$$\%Pectines = \frac{C \times V_{\text{prise d'essai}}}{m_{\text{prise d'essai}} \times \%MS_{\text{prise d'essai}}} \times m_{\text{précipité}} \times \%MS_{\text{précipité}}}{m_{\text{matière}} \times \%MS_{\text{matière}}} \times 100$$

Avec %Pectines = Taux de pectines exprimée en équivalentement acide D(+)-galacturonique par gramme de matière sèche

$C$  = Concentration d'acide D(+)-galacturonique dans l'échantillon analysé en g/L

$V_{\text{prise d'essai}}$  = Volume dans lequel a été dissout l'échantillon à analyser

$m_{\text{prise d'essai}}$  = Masse de l'échantillon dissout à analyser

$\%MS_{\text{prise d'essai}}$  = taux de matière sèche de l'échantillon dissout à analyser

$m_{\text{précipité}}$  = Masse du précipité (après élimination de l'éthanol)

$\%MS_{\text{précipité}}$  = Taux de matière sèche du précipité (après élimination de l'éthanol)

$m_{\text{matière}}$  = Masse de la matière broyée avant extraction

$\%MS_{\text{matière}}$  = Taux de matière sèche de la matière broyée

### III.6. Teneur en azote organique et estimation de la teneur en protéines

La teneur en protéines est estimée par la méthode de Kjeldhal selon la norme française NF V 18-100.

Cette analyse s'effectue en deux étapes : une minéralisation de l'échantillon grâce au bloc de minéralisation Tecator Kjelttec 2000 (Foss, Danemark), et la titration de l'ammoniac grâce à un Tecator-Foss Kjelttec 8400-8420 (Foss, Danemark). On mélange la prise d'essai (de 0,5 à 1,5 gramme d'échantillon selon la teneur estimée en protéines) et de l'acide sulfurique concentré (12,5 mL à 95 %) dans le tube de minéralisation. Les échantillons solides sont préparés la veille et sont laissés à imprégner une nuit dans l'acide sulfurique. Les échantillons liquides pouvant être préparés le jour même. Deux pastilles de catalyseur ( $K_2SO_4 + CuSO_4$ ) sont ajoutées dans le tube avant de minéraliser le mélange à 400°C pendant 60 à 90 minutes. Durant cette étape, la totalité de l'azote organique de l'échantillon est transformée en ions ammoniums.

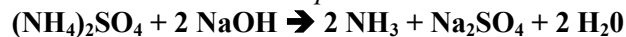
*Minéralisation avec l'acide sulfurique :*



L'analyse de tubes témoins sans échantillons est aussi effectuée afin de déterminer le taux d'azote dans les réactifs ; et des tubes contenant de l'urée en quantité connue sont aussi minéralisés afin de vérifier, après analyse, si l'hydrolyse est totale ou non.

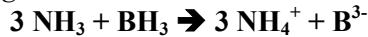
Après refroidissement des tubes de minéralisation, la titration de l'azote minéralisé est effectuée. 80mL d'eau distillée et 50mL de NaOH à 40% massique sont délivrées dans le tube pour transformer les ions ammoniums en ammoniac. La distillation à la vapeur d'eau du contenu du tube permet d'entraîner à la vapeur l'ammoniac produit par l'ajout de soude.

*Réaction d'alcalinisation par la soude :*

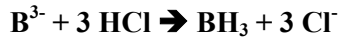


L'ammoniac est piégé par barbotage de la vapeur dans une solution aqueuse de 30mL d'acide borique à 1% massique coloré par un mélange d'indicateurs colorés (vert de bromocrésol et rouge de méthyle à 1% dans du méthanol). La titration de l'ammoniac dans le distillat est réalisée par une solution d'acide chlorhydrique de 0,1 N. Selon la quantité d'ammoniac réagissant avec l'acide borique de la solution réceptrice, le pH change et la couleur de la solution contenue dans le vase de titration évolue. Ce changement de couleur par rapport à la couleur d'équilibre est mesuré par la sonde de détection colorimétrique de l'unité de Distillation Kjelttec 8400, qui libère de la solution titrante par la burette depuis une réserve pour retourner à la couleur d'équilibre. Le dosage se fait donc en direct et en continu.

Piégeage de l'ammoniac:



Dosage en retour:



BILAN :



Par convention, la teneur en protéines de l'échantillon est alors obtenue en multipliant la teneur en azote total par un facteur de conversion empirique. Ce coefficient prend en compte la masse molaire moyenne des acides aminés composant les protéines à quantifier. Il est par défaut fixé à 6,25 pour les matières végétales sur la base d'une teneur moyenne en azote dans les protéines de 16 %. La teneur en protéines est exprimée en pourcentage de masse sèche.

$$\% \text{Azote} = \alpha \times \% \text{protéine} = \frac{m_{\text{azote}}}{m_{\text{matière}}} = \frac{m_{\text{azote}}}{m_{\text{prise d'essai}} \times \% \text{MS}}$$

$$m_{\text{azote}} = n_{\text{azote}} \times M_{\text{azote}}$$

$$n_{\text{azote}} = n_{\text{HCl}} = (V_{\text{eq}} - V_{\text{blanc}}) \times \text{Titre}_{\text{HCl}}$$

Avec  $\alpha$  = Facteur de conversion empirique

$m_{\text{prise d'essai}}$  = Masse de la prise d'essai (en g)

$M_{\text{azote}}$  = Masse molaire de l'azote 14 g/mol

$\text{Titre}_{\text{HCl}}$  = Titre de solution titrante d'HCL (en mole/litre)

$V_{\text{eq}}$  = Volume d'HCl délivré à l'équilibre pour un échantillon donné (en L)

$V_{\text{blanc}}$  = Volume d'HCl délivré à l'équilibre des tubes-témoins (en L)

D'où :

$$\% \text{Azote} = \frac{(V_{\text{eq}} - V_{\text{blanc}}) \times \text{Titre}_{\text{HCl}} \times M_{\text{azote}}}{m'_{\text{prised}} \text{essai} \times \% \text{MS}}$$

Ou encore :

$$\% \text{protéine} = \frac{(V_{\text{eq}} - V_{\text{blanc}}) \times \text{Titre}_{\text{HCl}} \times M_{\text{azote}}}{m'_{\text{prised}} \text{essai} \times \% \text{MS} \times \alpha}$$

### III.7. Extraction sélective des protéines par solvation selon la classification d'Osborne

Le protocole de classification dite d'Osborne permettant de séparer les protéines végétales selon leur solubilité en quatre familles, a été adapté des travaux d'Osborne (Osborne, 1984).

L'extraction est réalisée sur les graines broyées préalablement délipidées à froid à l'aide du cyclohexane (deux extractions successives à un ratio cyclohexane/graine = 20 sous agitation mécanique durant 15 minutes, la séparation entre le cyclohexane et les graines étant effectuée par centrifugation (centrifugeuse Sigma 6K15) à 10°C durant 10 minutes à 3 000<sub>g</sub>, puis les broyats délipidés sont déshydratés à 103°C durant 12h).

Le broyat de graines délipidées subit ensuite quatre extractions successives sous agitation mécanique à température ambiante dans les différents solvants à un ratio L/S de 20, permettant d'obtenir respectivement les Albumines, les Globulines, les Prolamines et les Glutélines (Tableau A-III.1). Entre chaque extraction, le résidu d'extraction est séparé de l'extrait par centrifugation (20°C, 10 min, 3 000<sub>g</sub>), l'extrait étant récupéré et analysé par la méthode de Kjeldhal (Annexe IV-III.9). Après les quatre extractions protéiques, le résidu est également analysé.

Solvant	Eau déminéralisée	Solution aqueuse de NaCl (0,5 M)	Ethanol aqueux (70 % <sub>volumique</sub> )	Solution de soude (NaOH, 0,1M)
Classe de protéines extraites par le solvant	Albumines	Globulines	Prolamines	Glutélines

**Tableau A.III-1 : Nature de la fraction protéique extraite selon le solvant d'extraction utilisé**

### III.8. Analyses du profil d'acides aminés

Afin de déterminer par chromatographie échangeuse d'ions le profil d'acides aminés des protéines contenues dans les graines et les colles protéiques, il est nécessaire d'effectuer une hydrolyse acide des protéines.

Une masse d'échantillon, dont le taux d'azote est connu, est placée dans un tube d'hydrolyse, dans lequel est ajouté de l'acide chlorhydrique à 5,7 M (1 ml d'HCl pour 10 mg de protéines). Le tube est purgé de son oxygène par un bullage à l'azote, puis fermé et placé à 110 °C. Après 24 heures d'hydrolyse, le tube est retiré de l'étuve, réouvert et placé à refroidir dans un bain d'eau glacée. Une fois refroidi, l'échantillon est neutralisé jusqu'à un pH avoisinant 2 avec de l'hydroxyde de sodium (7,5M). L'échantillon est ensuite dilué en utilisant une quantité connue de tampon à pH 2,2 (citrate de sodium). Un vial est alors préparé à partir de la solution neutralisée, après filtration à l'aide d'une membrane de porosité 0,2µm.

20µL du vial sont prélevés et les acides aminés libérés par l'hydrolyse acide présent dans la prise d'essai sont analysés par chromatographie d'échange d'ions sur une installation Biochrom 30 AminoAcids Analyser (Biochrom, Royaume-Uni). Après avoir réagi avec de la ninhydrine (25mL.h<sup>-1</sup>), qui se colore en violet par formation d'un complexe avec eux, les acides aminés sont séparés sur une résine d'échange de cations Ultrapac 8 (forme sodium) dans une colonne PEEK (longueur : 200 mm, diamètre interne : 4,6 mm) sous haute pression (71 bar) avec système de régulation de température ; puis élués par des solutions tampons (tampon Citrate de sodium (pH 2,65, 3,35, 4,25) et tampon borate/citrate de sodium (pH 8,6) à 35 mL.h<sup>-1</sup>). Les différents acides aminés sont déterminés par colorimétrie via un photomètre (lampe tungstène halogène 20 W) réglé à 570 nm, sauf pour la proline qui est analysée à 440 nm. L'acquisition des résultats est effectuée par le logiciel d'acquisition EZChrome Elite. L'identification des pics chromatographiques se fait par comparaison avec des mélanges standardisés.

Toutefois, cette méthode ne permet de déterminer qu'un profil partiel des acides aminés : l'hydrolyse acide détruit le tryptophane, et transforme en acide les fonctions amides de la glutamine et de l'asparagine pour donner du glutamate et de l'aspartate. Les résultats obtenus seront donc exprimés en quantité d'acides aminés par masse de protéine dans la matière première.

### III.9. Teneur en lipides

La teneur en lipides est déterminée par extraction au Soxhlet à l'aide du cyclohexane (norme NF ISO 734-1).

Pour les solides, une prise d'essai d'environ 20 grammes de matière sèche est pesée puis introduite dans une cartouche en cellulose. Les lipides sont extraits dans un appareil d'extraction continue type Soxhlet à l'aide de 200 mL de cyclohexane. Après six heures d'extraction à un rythme d'un siphonage toutes les dix minutes environ, le solvant est éliminé par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les dernières traces de cyclohexane sont chassées en plaçant le ballon de l'appareil dans une étuve à 103 ± 2°C jusqu'à poids constant. L'extrait obtenu est pesé et permet de déterminer le pourcentage de lipide par rapport à la matière sèche.

$$\% \text{Lipides} = \frac{m_f - m_i}{m_{\text{prise d'essai}} \times \% \text{MS}} \times 100$$

Avec  $m_f$  = Masse du ballon et son contenu (en g) après extraction et séchage

$m_i$  = Masse du ballon sec à vide (en g)

$m_{\text{prise d'essai}}$  = Masse de la prise d'essai (en g)

### III.10. Analyses du profil d'acides gras

Les profils en acides gras des lipides extraits au soxhlet (Annexe IV-III.10) ont été déterminés selon la norme française NF T 60-233. Les lipides isolés sont solubilisés dans du Tert Butyl Methyl Ether (TBME), puis méthylysés à l'aide du triméthyl sulphonium hydroxyde (TMSH) à 0,5 mol/litre dans du méthanol.

1 µl d'esters méthyliques d'acides gras obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (Varian 3800 (USA) via une colonne CPSelect CB for FAME fused silica WCOT (longueur 50 m, diamètre interne 0,25 mm). La détection est effectuée par un détecteur de flamme ionisée. La programmation de température suivie est :

- température constante de 185 °C pendant 40 minutes,
- puis une augmentation de température de 15 °C/min jusqu'à 250 °C,
- et enfin une température de 250 °C pendant 10 min.

L'injection est de 1 µl, avec un split de 1 :100. La température de l'injecteur ainsi que du détecteur est de 250 °C. L'identification des pics chromatographiques se fait par comparaison avec des mélanges standardisés.

### III.11. Fraction extractible aqueuse ou alcaline à chaud

Le taux d'hydrosolubles, adapté de la norme TAPPI 204 cm-97, est déterminé par extraction aqueuse à ébullition pendant 1h.

La teneur en composés hydrosolubles est déterminée selon une méthode gravimétrique. Environ 1g de matière première, préalablement séchée, est introduite dans un fritté de porosité 2 placé sur un Fibertec Tecator M1017- Hot extractor. La matière en immersion dans 100mL de liquide d'extraction (eau ou soude) est portée à ébullition pendant 1h, après quoi l'extrait est aspiré à l'aide d'une trompe à vide, et recueilli (et conservé à 4°C ou à -24°C avant analyse en fonction de la durée de conservation nécessaire) ou éliminé. Une fois filtré, le fritté est mis à sécher à l'étuve 103°C pendant 24h heures. La pesée du fritté après séchage permet la détermination de la teneur globale en composés hydrosolubles, de toute nature biochimique confondue. Après détermination de la masse sèche du résidu, il est calciné dans un four à 450 °C pendant 6 heures. Ceci permet de déterminer le taux de matière extractible, et plus spécifiquement le taux de matière organique extractible.

$$\%extractible_{liquide} = \frac{m_f - m_i}{m_i - m_t} \times 100$$

$$\%matière\ organique\ extractible_{liquide} = \frac{m_f - m_i}{m_i - m_t} - \frac{m'_f - m_f}{m_f - m_t} \times 100$$

Avec  $m_i$  = Masse du fritté et son contenu (en g) avant extraction

$m_f$  = Masse du fritté et son contenu (en g) après extraction

$m'_f$  = Masse du fritté et son contenu (en g) après calcination

$m_t$  = Masse du fritté vide (en g)

$m_{prise\ d'essai}$  = Masse de la prise d'essai (en g)

### III.12. Teneur en composés phénoliques

La teneur en composés phénoliques des extraits aqueux obtenus lors de l'extraction de la fraction hydrosoluble à chaud (Annexe IV-III.11) est déterminée par la méthode Folin-Ciocalteu. Les échantillons à analyser étant déjà à une concentration avoisinant les 100 mg.L<sup>-1</sup>, aucune dilution n'a été nécessaire. Parallèlement, une gamme-étalon de concentration de 0 à 200 mg/L est préparée à l'aide d'une solution mère d'acide tannique.

Dans un tube à essai, on fait réagir 0,5 mL de la solution à analyser avec du réactif de Folin Ciocalteu (ratio réactif/échantillon=5) et une solution à 20% de carbonate de sodium (ratio réactif/échantillon=10). Par complexation avec les polyphénols, les acides phosphotungstiques et phosphomolybdiques du réactif du Folin Ciocalteu donnent à la solution une couleur bleue plus ou moins marquée en fonction de la concentration en complexes, et donc en polyphénols. Après homogénéisation par vortex, on dilue l'échantillon dans un volume connu. Les tubes sont ensuite fermés et plongés pendant 10 minutes dans un bain-marie à 70°C puis refroidis dans un bain de glace. Chaque tube est analysé dans une cuve en quartz par spectroscopie ultraviolet à l'aide d'un spectromètre UVD 1800 (Shimadzu, Japon). La mesure de l'absorption se fait à 760 nm.

La concentration d'acide tannique C dans l'échantillon analysé est déterminée à l'aide de la gamme étalon selon la loi de Beer-Lambert.

$$\% \text{Polyphénol} = \frac{C \times V_{\text{prise d'essai}}}{m_{\text{prise d'essai}} \times \%MS_{\text{prise d'essai}}} \times \frac{m_{\text{extrait}} \times \%MS_{\text{extrait}}}{m_{\text{matière}} \times \%MS_{\text{matière}}} \times 100$$

*Avec %Polyphénol = Taux de polyphénols exprimé en équivalent acide tannique par gramme de matière sèche*

*C = Concentration d'acide tannique dans l'échantillon analysé en g/L*

*V<sub>prise d'essai</sub> = Volume dans lequel a été dilué l'échantillon à analyser*

*m<sub>prise d'essai</sub> = Masse de l'échantillon à analyser*

*%MS<sub>matière</sub> = Taux de matière sèche de l'échantillon dissout à analyser*

*m<sub>extrait</sub> = Masse du précipité*

*%MS<sub>extrait</sub> = Taux de matière sèche du précipité (après élimination de l'éthanol)*

*m<sub>matière</sub> = Masse de la matière broyée avant extraction*

*%MS<sub>matière</sub> = Taux de matière sèche de la matière broyée*

### III.13. Analyse des sucres

Afin de déterminer par chromatographie échangeuse d'ions le profil des monosaccharides des sucres non pariétaux contenus dans les graines et les extraits, il est nécessaire d'effectuer une hydrolyse acide de la matière. Les polysaccharides ciblés étant des polysaccharides non-pariétaux, l'hydrolyse acide effectuée est relativement douce.

Dans un tube à hydrolyse, 100mg d'échantillons solides sont pré-imprégnés dans 1,25mL d'acide sulfurique à 72% pendant 30 min à température ambiante. 13,5mL d'eau distillée sont ajoutés, et les tubes sont ensuite fermés et plongés pendant 30 ; 60, 90 ou 120 minutes dans un bain-marie à 90°C puis refroidis dans un bain de glace. L'échantillon est alors neutralisé (6.5 < pH < 7.5) puis on le dilue dans un volume connu. La solution neutralisée (soude à 1M puis 0,1M) est ensuite filtrée à l'aide d'une membrane de porosité 0,25µm. Un vial contenant 0,2 mL de la solution à analyser et 1,8mL d'un témoin interne de fucose (50 ml/L) est préparé, puis stocké à -24°C avant analyse.

Pour les échantillons liquides, la prise d'essais est de 13.5mL, et l'acide est ajouté sans pré-imprégnation au préalable.

Une solution-témoin d'arabinose, galactose, glucose, xylose et mannose à 500mg/L est aussi préparée et subit la même hydrolyse.

La teneur en sucres des solutions est déterminée par chromatographie ionique capillaire haute pression (HPLIC) sur un système Dionex DX300 couplé à un système de génération automatique d'éluant (système RFIC) (Dionex, USA). Après 10 minutes de stabilisation, 25µL de la solution à analyser sont injectés dans une colonne de séparation Carbopac PA1 (longueur 30 cm, diamètre interne 7,8 mm), avec pré-colonne Carbopac Guard. Le débit utilisé est de 1mL/min. La détection est effectuée par un détecteur Dionex à ampérométrie pulsée. L'éluant utilisé est du KOH à 1mM durant les 40 premières minutes d'analyse, puis à 100 mM durant 5 minutes. La solution post-colonne est de la soude à 500 mM, à 1mL/min.



Un étalonnage, effectué à l'aide d'une gamme-étalon de concentration de 0 à 200 mg/L de monosaccharides, est préparé par dilution d'une solution mère de fucose, arabinose, galactose, glucose, xylose et mannose à 500mg/L. La gamme étalon permet de tracer une courbe de régression linéaire selon un modèle polynomial de second ordre reliant l'aire des pics mesurés pour chaque ose à la concentration de cet ose. Cette régression permet ensuite de convertir l'aire mesurée pour un pic donné à une concentration en ose libre contenu dans le vial analysé.

La présence d'un étalon interne permet de corriger les valeurs obtenues en cas de déviation de la ligne de base lors de l'analyse. Il permet d'obtenir un facteur de correction  $\alpha$

$$\alpha = \frac{A_{\text{fucose théorique}}}{A_{\text{fucose mesurées}}}$$

Avec  $\alpha$  = facteur de correction

$A_{\text{fucose mesurée}}$  = Aire de fucose mesurée par l'HPIC

$A_{\text{fucose théorique}}$  = Aire de fucose théorique dans la solution (déterminé par avec la régression linéaire)

Une solution-témoin d'arabinose, galactose, glucose, xylose et mannose à 500mg/L permet de déterminer le taux spécifique de dégradation  $\beta_{t,ose}$  des monosaccharides libres (arabinose, galactose, glucose, xylose ou mannose) en milieu acide à chaud et à une durée  $t$  d'hydrolyse.

$$\begin{aligned} \beta_{t,ose} &= \frac{C_{ose\ initial} - C_{ose\ après\ hydrolyse}}{C_{ose\ initial}} \times 100 \\ &= \frac{C_{ose\ initial} - \frac{C_{ose\ vial} \times V_{tube}}{V_{prise\ d'essai}}}{C_{ose\ initial}} \times 100 \\ &= \frac{C_{ose\ initial} - \frac{C_{ose\ corrigée} \times [(V]_{fucose} + V_{solution})}{V_{solution}} \times V_{tube}}{C_{ose\ initial}} \times 100 \end{aligned}$$

Avec  $\beta_{t,ose}$  = Taux de dégradation d'un monosaccharide spécifique après une durée  $t$  d'hydrolyse (en % de la quantité initial en monosaccharide contenu dans le vial)

$C_{ose\ après\ hydrolyse}$  = Concentration en monosaccharides après une durée  $t$  d'hydrolyse (en mg/L)

$C_{ose\ corrigé}$  = Concentration en monosaccharides mesurée par l'HPIC après une durée  $t$  d'hydrolyse dont l'aire a été corrigée par le facteur  $\alpha$  (en mg/L)

$C_{ose\ théorique}$  = Concentration du monosaccharide initialement présent dans la solution, avant hydrolyse (en mg/L)

$C_{ose\ vial}$  = Concentration du monosaccharide dans le vial (en mg/L)

$V_{fucose}$  = Volume de témoin interne ajouté dans le vial (en mL)

$V_{solution}$  = Volume de solution à analyser ajouté dans le vial (en mL)

$V_{tube}$  = Volume du tube à hydrolyse après hydrolyse et neutralisation (et dilution) (en mL)

$V_{prise\ d'essai}$  = Volume de la prise d'essai avant hydrolyse (en mL)

Chaque échantillon est donc corrigé d'un facteur de correction  $\alpha$  et du taux de dégradation  $\beta_{t,ose}$ .

$$\%Ose\ i_t = (1 + \beta_{t,ose}) \times \frac{C_{ose\ vial} \times V_{tube}}{m_{matière} \times \%MS_{matière}} \times 100$$

Avec  $\%Ose\ i_t$  = Taux de monomères d'ose  $i$  libérés après une durée  $t$  d'hydrolyse (en pourcentage de matière sèche)

$\beta_{t,ose}$  = Taux de dégradation des monosaccharides après une durée  $t$  d'hydrolyse (en pourcent)

$C_{ose\ vial}$  = Concentration de l'ose dans le vial (en mg/L)

$V_{tube}$  = Volume contenu dans le tube à hydrolyse après hydrolyse et neutralisation (et dilution) (en mL)

$M_{prise\ d'essai}$  = Masse de la matière avant extraction (mg)

$\%MS_{prise\ d'essai}$  = Taux de matière sèche de la matière broyée

Les différentes durées d'hydrolyse permettent de déterminer la cinétique de libération des monosaccharides et d'avoir ainsi la meilleure approximation du taux réel de chaque ose contenu dans la matière, indépendamment du temps d'hydrolyse.

Une estimation du taux de sucres non pariétaux  $\%Sucre_t$  est déterminée en sommant les taux de monomères d'oses  $i$  libérés après une durée  $t$  d'hydrolyse (en pourcentage de matière sèche) de tous les monosaccharides analysés.

$$\%Sucre_t = \sum_i \%Ose\ i_t$$

### III.14. Détermination de la quantité d'amidon du son brut

La teneur en amidon dans les graines de Mélilot broyées a été réalisée avec un kit de dosage d'amidon total (Megazyme International, Irlande). L'amidon contenu est hydrolysé enzymatiquement de façon sélective et les unités glucoses libérées sont dosées de façon indirecte par spectrophotométrie.

Dans un tube à hydrolyse, 100mg d'échantillon solide broyé sont lavés de leur maltodextrine par de l'éthanol : on ajoute 5 ml d'éthanol à 80%, et le mélange est agité et chauffé à 100°C durant 5 min. 5ml d'éthanol de plus sont ajoutés puis le mélange est passé au vortex, puis séparé par centrifugation (1800g, 20°C, 10 min). Une seconde extraction (mais sans chauffage) est effectuée avec 10 ml d'éthanol. Une fois l'éthanol (et les maltodextrines) séparé du solide, ce dernier est mis en contact avec 3 ml d' $\alpha$ -amylase thermostable diluée à 1/30ème dans un tampon acétate de sodium (100mM, pH=5.0), et chauffé à 100°C durant 6min, avec une agitation toutes les deux minutes, ce qui hydrolyse l'amidon en maltodextrines solubles ramifiées ou non. On ajoute ensuite 0,1 ml d'amyloglucosidase, que l'on mélange vigoureusement avec l'échantillon, qui est ensuite laissé à incuber durant 30 min à 50°C, ce qui hydrolyse les maltodextrines en D-glucose. Après l'incubation, on dilue l'échantillon dans un volume connu. On centrifuge l'extrait (1800g, 20°C, 10 min) de manière à récupérer le surnageant. Parallèlement, une gamme-étalon de concentration de 0 à 1000 mg/L est préparée à l'aide d'une solution mère de D-glucose.

0.1 mL de chaque extrait ou étalon est mis en contact avec 3 ml de réactif GoPod (glucose oxydase peroxydase), qui est laissé à incuber durant 20 min à 50°C. Le D-glucose est oxydé par le réactif GoPod (fonction oxydase) en D-gluconate et libère une mole de peroxyde d'hydrogène par mole de glucose. L'eau oxygénée est réduite par réactif enzymatique GoPod (fonction peroxydase) et permet la création d'un chromogène oxydé coloré, la quino-imine, qui peut être dosée par spectroscopie à 510 nm.

La concentration de la solution C en équivalent D-glucose dans l'échantillon analysé est déterminée à l'aide de la gamme étalon selon la loi de Beer-Lambert.

$$\%Amidon = \frac{C \times V_{tube}}{m_{prise\ d'essai} \times \%MS_{prise\ d'essai}} \times \frac{162}{180} \times 100$$

Avec  $\%Amidon$  = Taux d'amidon (pourcent de matière sèche)

$C$  = Concentration en équivalent D-glucose dans l'échantillon analysé (en g/L)

$V_{tube}$  = Volume du tube à hydrolyse après hydrolyse enzymatique et dilution (en mL)

$m_{prise\ d'essai}$  = Masse de l'échantillon à analyser (g)

$\%MS_{matière}$  = Taux de matière sèche de l'échantillon dissout à analyser

162/180 = Facteur d'ajustement de la teneur en amidon prenant en compte la mole d'eau en plus pour chaque mole de glucose mesurée

## IV. Analyses physico-chimiques des matières premières et raffinées

### IV.1. Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau

Les mesures d'isothermes d'adsorption sur les biomasses fibreuses, les agrofibrés et les liants sont effectuées sur l'appareil Dynamic Vapor Sorption (SMS, Grande Bretagne). Il est constitué d'une balance de Cahn (capable de détecter des changements de masses inférieurs à 1 pour 10 millions), placée dans une enceinte à température constante et contrôlée (25°C). Un mélange d'un gaz sec avec un gaz de vapeur saturée en eau permettent de contrôler la pression de vapeur présente dans l'enceinte.

Les échantillons d'environ 5 à 20mg sont totalement déshydratés à 103°C à 0,0% d'humidité relative avant le début de la mesure jusqu'à une masse constante (12h en moyenne).

Les mesures d'adsorption sont effectuées sur 7 paliers successifs d'humidité relative de 0,0% à 90,0% d'humidité relative à 25°C par pas de 15,0%. Les paliers changeant quand la variation de masse dans le temps est inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-4}$  mg/min pendant au moins 5 min. Les mesures de désorption sont effectuées ensuite en 7 paliers successifs d'humidité relative de 90,0% à 0,0% d'humidité relative à 25°C par pas de 15,0%.

### IV.2. Analyse thermogravimétrique

Le suivi de la dégradation des matières organiques des échantillons par calcination à une température donnée a été réalisé sur un appareil SDT-Q600 (TA Instruments, USA). Il couple une analyse thermogravimétrique (ATG) à une analyse enthalpique différentielle (DSC) (§ AIV- IV.3). Elle a été réalisée par la plateforme Service Analyse et Procédés du Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503)

L'ATG permet de déterminer la variation de masse ( $\Delta m$ ) en fonction de la température de l'échantillon de matière (5 à 10 mg) déposé dans la nacelle, dans un creuset ouvert. Dans l'enceinte fermée de l'appareil ; la balance de haute précision de l'ATG donne la perte de masse, et l'analyseur DSC un signal thermo-différentiel mettant en évidence les réactions endothermiques et/ou exothermiques lors de la montée en température. L'atmosphère est contrôlée et renouvelée dans l'enceinte avec un débit d'azote de 100 mL/min. La masse de l'échantillon est suivie durant l'élévation de la température entre 25 et 500°C avec une rampe de température de 10°C/min. Toutes les 5 secondes, le pourcentage d'échantillon restant est relevé.

$$\%m_{\text{restant } t} = \frac{m_t}{m_i} \times 100$$

Avec  $m_i$  = Masse initiale de l'échantillon (en mg)

$m_t$  = Masse de l'échantillon (en mg) à l'instant  $t$

Pour aider à l'interprétation, on peut aussi tracer la courbe de thermogravimétrie différentielle (DTG), qui n'est autre que la dérivée de la perte de masse par rapport à la température:

$$DTG = \frac{m_t - m_{t+12}}{T_t - T_{t+12}} \times 100$$

Avec  $m_t$  = Masse initiale de l'échantillon (en mg) à l'instant  $t$

$m_{t+12}$  = Masse de l'échantillon (en mg) à l'instant  $t + 1$  minute

$T_t$  = Température (en °C) à l'instant  $t$

$T_{t+12}$  = Température (en °C) à l'instant  $t + 1$  minute

### **IV.3. Analyse enthalpique différentielle**

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet d'évaluer les variations d'énergie thermique fournie à une matière. Elle analyse quantitativement les transitions en termes énergétiques en mesurant la différence de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon comparé à un témoin, à une température identique.

L'analyse a été effectuée sur un appareil DSC 1 (Mettler-Toledo, Suisse) sur des échantillons solides de 5 à 15 mg pesés sur une balance de haute précision (Sartorius, Allemagne) dans un creuset en aluminium de 40 ou 100 $\mu$ L en capsule fermée pour éviter les pertes d'eau lors du chauffage. L'échantillon est positionné dans l'enceinte de mesure, l'enceinte témoin accueillant une capsule vide de même nature et volume. Les deux enceintes sont chauffées à la même vitesse et suivant une rampe de température linéaire de 5 ou 10 °C/min, de 25 à 200 °C, en fonction des échantillons. Les échantillons sont ensuite refroidis jusqu'à la température initiale avec une rampe de température identique pour re-chauffer une seconde fois.

Lors des essais à humidité contrôlée, les échantillons ont été stockés dans des enceintes à humidité contrôlée pendant 1 mois, puis échantillonnés pour analyse. Les matières sèches ont été effectuées selon le protocole III.2.

### **IV.4. Analyse thermique mécanique dynamique des solides**

Les analyses thermiques mécaniques dynamiques mettent en évidence les températures de transition ayant un effet sur les propriétés mécaniques de composés solides, et plus particulièrement la rigidité et l'élasticité des polymères lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique. Deux composantes permettent de décrire ces propriétés :

- Le module de conservation (noté  $E'$ ) qui représente la capacité du matériau, à une température donnée, de restituer l'énergie apportée par la sollicitation sous forme d'une déformation élastique ;
- Le module de perte (noté  $E''$ ) qui correspond à la part d'énergie que le matériau perd irrémédiablement sous forme de chaleur, ce qui correspond à la composante visqueuse du matériau.

Le rapport de ces deux modules est le facteur de perte (noté  $\tan \delta$ ). Plus ce facteur est proche de 1, et plus il se comportera comme un fluide newtonien ; et plus il sera proche de 0, et plus le matériau aura un comportement élastique.

L'échantillon est chauffé puis est soumis à une force permettant de le déformer d'une amplitude déterminée selon le principe de la flexion deux points en régime d'oscillations de fréquences. Via une transformation de Fourier, on calcule le module de conservation  $E'$  et le module de perte  $E''$  ainsi que la tangente de l'angle  $\delta$  (facteur d'amortissement de l'échantillon). Lors d'une transition thermique, le déplacement et la force appliquée changent en raison d'un ramollissement de la matière et un pic de transition apparaît.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Triton Technology Dynamic Mechanical Analysis (Triton Technology Ltd, Royaume-Uni), piloté par le logiciel DMA Triton. Un échantillon broyé sous forme de poudre de 5 à 10 mg est introduit dans une petite pochette métallique (30 x 7 x 1,3mm), inerte d'un point de vue des relaxations. Le mors mobile, distant de 10 mm du mors fixe, se déplace d'une amplitude de 50 $\mu$ m à une fréquence d'1 Hz. La température est portée de -100°C à 250°C à une vitesse de 2°C.min<sup>-1</sup>.

### **IV.5. Granulométrie**

Les répartitions granulométriques des agrofibrés ont été effectuées sur un tamis vibrant (Retsch, France) à l'aide de tamis normalisés de maille 6,5mm à 0,25mm. Des échantillons de 30 à 100g, en fonction du foisonnement des agrofibrés, ont été tamisés durant 30 min à 80% de l'intensité maximale de vibration. Les mesures sont répétées trois à cinq fois.

#### **IV.6. Analyse du facteur de forme**

Les agrofibrés obtenues à partir des différentes matières premières par les trois procédés de fragmentation étudiés sont observées à leur humidité d'équilibre à l'aide d'un scanner Perfection 3200 Photo (Epson, Japon). Un échantillon d'agrofibrés, d'au moins 50 éléments, totalement isolées les unes des autres, est déposé sur une plaque de verre. La plaque ainsi préparée est posée avec précaution sur le scanner puis est recouverte d'une seconde plaque de verre et d'un fond noir. L'acquisition de l'image se fait avec le logiciel Adobe Photoshop. Le traitement de l'image est effectué avec l'analyseur d'image Lucia G (version 4,6) et permet l'acquisition du diamètre et de la longueur maximale des fragments numérisés. Lors de nos mesure, un seuil minimum de 0.05mm de longueur maximum a été imposé.

Type	Scanner couleur à plat
Capteur	CCD
Résolution optique maximale	3200 x 6400 dpi
Surface maximale de numérisation	A4
Niveaux de gris	16 bits
Couleurs	48 bits
Dimensions (l x p x h) en mm	304 x 476 x 122
Poids net en g	6000

**Tableau A.IV-1 : Caractéristiques techniques du scanner Epson Perfection 3200 Photo**

#### **IV.7. Masse volumique apparente**

La masse volumique apparente des agrofibrés obtenues à partir des différentes matières premières par les trois procédés de fragmentation étudiés a été obtenue par pesée de la matière nécessaire pour remplir entièrement un pot (diamètre, hauteur) de 300 mL. Les agrofibrés sont saupoudrées dans des pots et auto-tassées par densité tapé modérée jusqu'à ce que le volume soit constant.

#### **IV.8. Capacité de rétention d'eau**

La capacité de rétention d'eau a été déterminée en pots de 300 mL à font perforé. Une masse connue de matière à humidité de stockage est introduite dans le pot jusqu'à remplissage (§ AIV- IV.7). Le pot est ensuite fermé par un film perforé et saturé en eau par immersion pendant 12h. Une fois saturé, l'eau excédentaire est drainée par ressuyage pendant 24h. La différence de masse du pot contenant la matière après ressuyage et la masse du pot contenant la matière après séchage à 103°C donne la capacité de rétention d'eau. Les mesures ont été réalisées en triplicats.

#### **IV.9. Mesure du coefficient de conductivité thermique par la méthode de mesure à plaque chaude gardée**

Les analyses ont été effectuée sur un appareil de mesure à plaque chaude gardée à un échantillon  $\lambda$ -Meter EP 500 (Lambda-Meßtechnik GmbH Dresden, Allemagne), permettant une mesure normalisée selon les normes ISO 8302 08-91, NF EN 1946-2 07-99 et NF X 10-021 12-72.

La mesure se faisant sur une surface de 15x15cm, il est possible de faire des mesures sur des échantillons d'au moins 15x15cm avec un cadre isolant placé autour de l'échantillon afin de permettre la régulation de la température.

Afin d'avoir une répartition homogène des agrofibrés au cours de la mesure, une masse connue a été introduite de la façon la plus uniforme possible dans une boîte PVC de 1mm d'épaisseur (L x l x h : 150 x 150 x 50mm) et légèrement tassée pour ne pas laisser de cavité indésirable, jusqu'à la remplir entièrement. La boîte est ensuite fermée par une plaque en PVC, et placée dans un cadre isolant en mousse de polyuréthane. L'appareil est ensuite fermé, et une pression de 50N est appliquée sur l'ensemble échantillon - cadre isolant.



Les mesures de coefficient de conductivité thermique des agrofibrés à humidité de stockage en mat non consolidé ont été faites à 3 températures (10, 25 et 40°C) avec une amplitude thermique entre les plaques chaudes et froides de 15°C. A partir de ces trois points a été extrapolée une droite de régression linéaire reliant la conductivité thermique  $\lambda$  à la température T de type  $\lambda_T = a \times T + b$ . Toutes les mesures de coefficient de conductivité thermique  $\lambda_{10}$  des mats d'agrofibrés ont ensuite été exprimées d'après cette équation, pour une température de 10°C. L'écart-type estimé pour les mesures sur les mats est de  $\pm 1,5\%$ . Toutefois dans certains cas, seul le coefficient à 25°C a été mesuré, et ces mesures sont identifiées par le symbole  $\lambda_{25}$ .



**Figure A.IV-1 : Mesure de conductivité thermique par la méthode de la plaque chaude gardée**  
a – Plaque chaude gardée à un échantillon  $\lambda$ -Meter EP 500 ; b – Echantillon d'agrofibrés (broyat de Rouche) dans une boîte PVC (sans couvercle) placé dans un cadre isolant en mousse de polyuréthane

Dans le cas des matériaux assemblés, la mesure s'effectue directement sur les éprouvettes (15x15cm, l'épaisseur variant selon la mise en œuvre de l'assemblage) stabilisé à humidité et température de stockage. Ici aussi avec un cadre isolant en mousse en polyuréthane placé autour de l'échantillon. Les mesures de coefficient de conductivité thermique se sont fait à 25°C (hormis pour les dalles de plafond, qui ont été mesurées à 10, 25 et 40°C) avec une amplitude thermique entre les plaques chaudes et froides de 15°C. L'écart-type estimé pour les mesures est de  $\pm 1,5\%$ .

#### **IV.10. Mesures de tailles des fibres longues**

Les mesures des tailles moyenne et maximale des agrofibrés longues au mat, obtenues par défibrage mécanique orienté de différentes matières premières, ont été obtenues par peignage doux d'un échantillon d'agrofibrés (environ 2g) jusqu'à un alignement sur un bord (Figure Annexe IV-2). Une fois alignée la taille moyenne estimée et la longueur maximale de chaque échantillon est déterminée. Chaque analyse est répétée au moins 10 fois.



**Figure A.IV-2 : Echantillon peigné d'agrofibrés longues de Mélilot blanc**

#### IV.11. Colorimétrie

Afin de déterminer le taux de « contamination » des fractions dites de « fibres longues » et de « tapis », une analyse colorimétrique en modèle « CIE Lab » a été menée. Ce modèle permet de caractériser une couleur en trois composantes : la composante L correspondant à la luminance, et les composantes a et b correspondant aux chrominances rouge/vert et jaune/bleu.

3 à 5g d'agrofibrés ont été isolés manuellement, broyés finement (trois passages dans un broyeur Ika Werke MF 10 basic jusqu'à ce que moins de 1% de la matière soit refusée au tamis de maille 0.5mm), puis remélangés artificiellement. Les mesures sont effectuées sur un colorimètre Chroma-meter CR-410 (Konica Minolta, Japon) et ont été répétées trois fois, chaque mesure correspondant à la valeur moyenne de 5 mesures des trois composantes.

<b>Système d'éclairage/observation</b>	Eclairage large champ / détection à 0°; réflexion spéculaire incluse
<b>Détecteur</b>	6 photodiodes au silicium (3 pour le faisceau de mesure, 3 pour le contrôle de l'illumination)
<b>Gamme photométrique</b>	Y: 0.01% à 160.00% (réflectance)
<b>Source lumineuse</b>	Lampe à arc xénon pulsé
<b>Durée de la mesure</b>	1 s.
<b>Intervalle de mesure</b>	3 s.
<b>Zone de mesure / d'éclairage</b>	Ø 50mm/ Ø 53mm
<b>Répétabilité</b>	$\Delta E^*_{ab}$ inférieur à 0.07 (écart-type) (après avoir calibré l'appareil, 30 mesures d'une céramique blanche à 10 secondes d'intervalle)
<b>Accord inter-instrument</b>	$\Delta E^*_{ab}$ inférieur à 0.8 Moyenne de 12 céramiques colorées BCRA Series II en comparaison avec les données d'un appareil de référence, à 23°
<b>Observateur</b>	Observateur CIE 1931 (2°)
<b>Illuminant</b>	Illuminants CIE C, D65
<b>Critère d'évaluation</b>	Tolérance colorimétrique (DE, bloc et elliptique))
<b>Expression des résultats</b>	XYZ, Yxy, L*a*b*, Hunter Lab, L*C*h, Munsell (Illuminant C), CMC (1:c), CIE1994, Lab99, LCh99, CIE2000, CIE WI/Tw (Illuminant D65), WI ASTM E313 (Illuminant C), YI ASTM D1925 (Illuminant C), YI ASTM E313 (Illuminant C), Indice personnalisé (jusqu'à 6 indices, enregistrés depuis un PC)
<b>Alimentation</b>	4 piles AAA alcalines ou Ni-MH Adaptateur secteur AC-A305 100-240 V 50/60Hz
<b>Dimensions (L × H × P)</b>	102 × 244 × 63mm
<b>Poids</b>	Environ 570 g (avec 4 piles AAA, sans câble RS-232C)
<b>Conditions d'utilisation</b>	Température: 0 - 40°C ; Humidité: inférieure à 85% (à 35°C) sans condensation
<b>Conditions de stockage</b>	Température: -20 - 40°C ; Humidité: inférieure à 85% (à 35°C) sans condensation

Tableau A.IV-4 : Spécificités techniques du colorimètre Chroma-meter CR-410

## IV.12. Rhéologie en phase fondue

Les analyses rhéologiques des compounds PP+PPMA/agrofibrés ont été effectuées à l'aide d'un micro-compounder Haake MiniLab (Thermo Fisher Scientific, Etats-Unis) en configuration « recirculation ». L'appareil est équipé de deux vis coniques co-rotatives permettant la recirculation en boucle du plastique en phase fondue sous contrainte de cisaillement contrôlée.



Figure A.IV-4 : Micro-compounder Haake MiniLab



Figure A.IV-5 : Vis coniques co-rotatives et zone de recirculation

Après mise en température de l'appareil, l'introduction de 5 à 7g granulats de compound, soit environ 7 cm<sup>3</sup>, se fait sous contrainte par un piston d'alimentation forcée pneumatique à la base des vis et sont fondus. Les vis, dont le contrôle de la vitesse assure une contrainte de cisaillement fixe, mettent le mélange en recirculation en boucle. Le mélange traverse une zone munie de deux capteurs de pression qui permettent d'évaluer la perte de charge dans la filière plate. La mesure du différentiel de pression entre les deux capteurs permet une mesure de la viscosité apparente  $\eta_a$ . A la fin de la mesure, le mélange est refroidi à 110°C

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \left( \frac{w \times h^3}{12 \times \Delta L} \right) \times \left( \frac{\Delta P}{\dot{V}} \right) = 43.9 \times \frac{\Delta P}{8 \times 10^{-7} \times n}$$

Avec  $\tau$  = Contrainte de cisaillement (Pa)

$\dot{\gamma}$  = Taux de cisaillement (s<sup>-1</sup>)

$w$  = Largeur du canal de recirculation (10mm)

$h$  = Profondeur du canal de recirculation (15mm)

$\Delta L$  = Distance entre les capteurs (64mm)

$\Delta P$  = Différence de pression mesurée par les deux capteurs (bar)

$\dot{V}$  = Flux volumique

$n$  = Vitesse de rotation des vis (tpm)

Lors des mesures, pour une température donnée, les viscosités apparentes du compound ont été déterminées à 10 vitesses de vis (100 à 250 tpm) permettant d'atteindre une gamme croissante de taux de cisaillement de 356 à 889 s<sup>-1</sup>. A partir de la courbe traçant le taux de cisaillement en fonction de la viscosité apparente, une linéarisation en logarithme décimal permet d'obtenir les deux indices de la loi d'Oswald-de Waele reliant la contrainte au taux de cisaillement  $\tau$ , et relation à la viscosité apparente  $\eta_a$ .

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n$$

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \times \dot{\gamma}^{n-1}$$

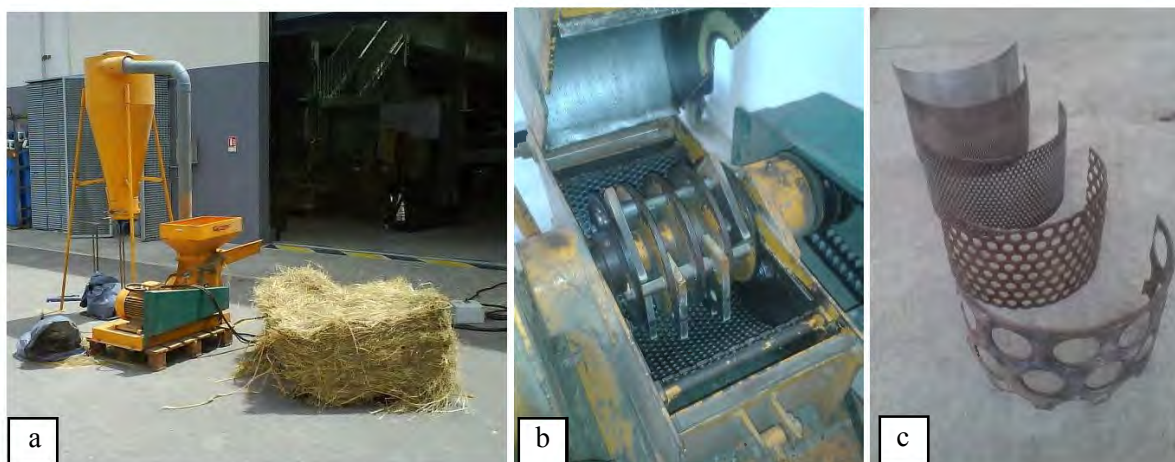
Avec  $K$  = Indice de consistance (constante en Pa)

$n$  = Indice d'écoulement (sans dimension)

## V. Mise en œuvre des technologies de défibrage, de fragmentation et de fonctionnalisation des matières végétales

Durant cette étude, trois technologies de fragmentation de la matière végétales à l'échelle pilote ont été utilisées.

### V.1. Broyeur à Marteaux Electra



**Figure A.V-1 : Broyeur à marteaux Electra VS1 utilisé durant les travaux**

a – Broyeur et cyclone de dépoussiérage ; b – Chambre de broyage ; c – Grilles de calibrage utilisables

Pour la fragmentation des agrofibras par broyage, un broyeur à marteaux Electra VS 1 (Electra SAS, France) à alimentation par goulotte latérale a été utilisé. Les caractéristiques techniques sont résumées dans le Tableau A.V-1.

<b>Vitesse de rotation</b>	4500 tpm
<b>Motorisation</b>	Moteur électrique triphasé
<b>Puissance absorbée</b>	11kw (15 cv)
<b>Entrainement</b>	Transmission par 2 courroies trapézoïdales crantées et poulies à gorges sous carter
<b>Coffret électrique</b>	Démarreur étoile-triangle Ampèremètre de suivi de l'effort Discontacteur avec protection thermique
<b>Equipements</b>	Cyclone d'ensachage avec attache sac et manche à air de décompression Tuyauterie de refoulement

**Tableau A.V-1 : Caractéristiques techniques du broyeur à marteaux Electra VS 1**

Quatre grilles en hémi-coquille perforées permettant la fermeture de la chambre de broyage ont été utilisées, de diamètre de perforation de 12, 6 et 2 et 1 mm.

L'alimentation est effectuée manuellement, après avoir déroulé les balles de stockage. Elle est effectuée de façon régulière la plus continue possible, avec un débit estimé entre 100 et 200 kg/h selon les matières, ne conduisant pas à un remplissage complet de la chambre de broyage

Afin d'étudier l'influence de l'eau sur le défibrage par broyage, la Rouche et le Foin des Marais ont été réhumidifiés par une quantité connue d'eau par aspersion à l'aide d'un pistolet à peinture pneumatique basse pression (2 bar) alimenté par aspiration, au moins 12h avant le broyage. Le taux d'humidité de la biomasse est mesuré (§ AIV-II.1) au même moment que la fragmentation. Une fois



broyé, les biomasses sont déshydratées à 80°C durant 12h pour les ramener à un taux d'humidité de stockage.

## V.2. Équipement pilote Cadette 1000

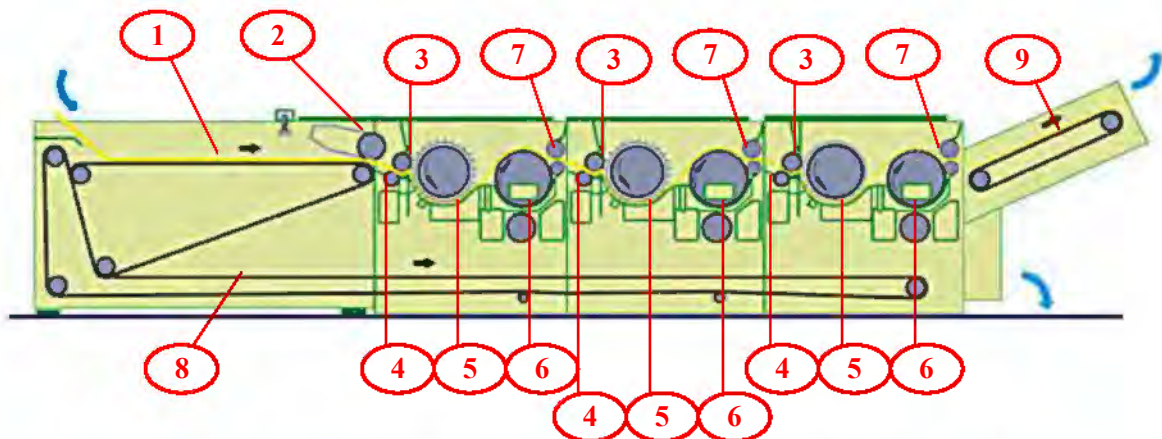
L'équipement de défibrage mécanique orienté est dérivé d'une ouvreuse Cadette 1000 (Laroche, France) à trois modules de défibrage. Les caractéristiques techniques sont résumées dans le Tableau A.V-2.

La biomasse fibreuse est alimentée manuellement sous forme d'un mat sur un tapis (1), orienté de façon perpendiculaire à l'alimentation. La vitesse d'alimentation du tapis peut être réglée. En bout de tapis se trouve un rouleau presseur de 60 kg (2).

À l'entrée de chaque module, l'alimentation est assurée par une paire de rouleaux nappeur en caoutchouc (3), l'un lisse et l'autre rainuré. L'opérateur peut régler l'écartement du ressort (en mm) de ces deux rouleaux, le réglage en question pouvant être différent d'un module à un autre. Cet écartement, couplé au ressort, permet une densification du mat.



**Figure A.V-2 : Équipement pilote ouvreuse-défibreuse Cadette1000**



*2\* : rouleau presseur relevé (non fonctionnel)*

**Figure A.V-3 : Schéma de fonctionnement de l'équipement pilote ouvreuse-défibreuse Cadette1000**



Chaque module est équipé d'un cylindre muni de pointes (tambour à pointes) (5) permettant l'entraînement des agrofibrés longues au mat puis d'un cylindre perforé (tambour dépoussiéreur) (6) permettant la séparation de la fraction dite de poussières. L'ouverture d'évacuation de la matière fragmentée en amont du tambour à pointes (4) est aussi réglable, conditionnant l'évacuation de la fraction de tapis.

Pour chaque module, le diamètre du tambour à pointes est d'environ 34cm et est équipé de 11 garnitures de 97,5cm de long et 9,5cm de large. La configuration des tambours à pointes et la distance entre eux et les auges d'alimentation sont modulables, de même que la vitesse de rotation (en tpm).

- Pour le module 1, chaque garniture est équipée de 64 x 15 pointes (15 rangées de 64 pointes chacune, chaque rangée étant montée en quinconce par rapport à ses deux voisines), soit une densité d'environ 1,0 pointe/cm<sup>2</sup>. Les pointes ont une hauteur de 18mm, leurs diamètres à la base sont égaux à 4,10mm, et forment un angle de 60° environ avec la garniture.
- Pour le module 2, chaque garniture est équipée de 89 x 17 pointes (17 rangées de 89 pointes chacune, chaque rangée étant montée en quinconce par rapport à ses deux voisines), soit une densité d'environ 1,6 pointe/cm<sup>2</sup>. Les pointes ont une hauteur de 18mm et un diamètre à la base 3,50mm, et forment un angle de 90° environ avec la garniture.
- Pour le module 3, chaque garniture est équipée de 97 x 22 pointes (22 rangées de 97 pointes chacune, chaque rangée étant montée en quinconce par rapport à ses deux voisines), soit une densité d'environ 2,3 pointes/cm<sup>2</sup>. Les pointes ont une hauteur de 18mm et un diamètre à la base 3,25mm, et forment un angle de 90° environ avec la garniture.

Les tambours dépoussiéreurs assurent trois fonctions : le dépoussiérage de la matière, le transfert de la matière entre le tambour dépoussiéreur et le transmetteur nappeur (7) et la formation de la nappe sur le transmetteur nappeur qui oriente les agrofibrés de façon quasi-perpendiculaire au tambour à pointes. La séparation des poussières est effectuée par filtration au travers du cylindre perforé par aspiration assurée par un ventilateur de dépoussiérage dont la vitesse de rotation (en tpm) est réglable. La fraction dite de poussières est entraînée par un système aéroulique et concentrée par cyclonage.

Les fractions d'agrofibrés longues au mat et d'agrofibrés courtes au tapis sont évacuées par deux tapis (8 et 9) dont la vitesse est réglable. Les agrofibrés au tapis sont transportées par un système aéroulique et concentrées par cyclonage. Les agrofibrés longues au mat, plus ou moins texturées et cohésives en fonction des matières et des conditions de défibrage, sont évacuées en bout du pilote (9) et stockée manuellement dans des sacs.

	<b>Puissance (kW)</b>	<b>Vitesse maximale (tpm)</b>	<b>Intensité(A)</b>	<b>cos φ</b>
Rouleau presseur	0,25	1380	0,76	0,77
Alimentation ( <i>modules 1, 2 et 3</i> )	2,2	1440	5,22	0,74
Moteur des tambours à pointes ( <i>modules 1, 2 et 3</i> )	15	2935	27,7	0,87
Ventilateur de dépoussiérage ( <i>modules 1, 2 et 3</i> )	4	2865	79	0,85
Ventilateur d'évacuation du tapis	4	2865	79	0,85
Tapis d'évacuation de sortie du mat	0,55	1375	1,52	0,73
Tapis d'évacuation de sortie "de tapis"	0,55	1375	1,52	0,73
Transmetteur de sortie	0,37	1360	1,1	0,75

**Tableau A.V-2 : Caractéristiques techniques de l'équipement pilote ouvreuse-défibreuse  
Cadette1000**

Les essais de faisabilité ont été réalisés selon deux conditions opératoires décrites ci-dessous (Tableau A.V-3).

<b>Conditions 1</b>	<b>Module 1</b>	<b>Module 2</b>	<b>Module 3</b>
Distance Auge-Tambour (cm)	1,9	1,3	1,1
Espacement des rouleaux d'alimentation (mm)	90,5	92,5	92
Vitesse des rouleaux d'alimentation (m/min)	3,25	2,54	2,03
Force d'aspiration (tpm)	900	950	10 000
Ouverture d'évacuation (mm)	10	16,5	14,5
Rotation tambour (tpm)	1 500	1 500	1 750
<b>Evacuation</b>	<i>Agrofibre longues</i>		<i>Agrofibre de</i>
	<i>au mat</i>		<i>tapis</i>
Vitesse tapis (m/min)	2,26		2,49

<b>Conditions 2</b>	<b>Module 1</b>	<b>Module 2</b>	<b>Module 3</b>
Distance Auge-Tambour (cm)	1,9	1,3	1,1
Espacement des rouleaux d'alimentation (mm)	90,5	92,5	92
Vitesse des rouleaux d'alimentation (m/min)	3,49	2,09	1,23
Force d'aspiration (tpm)	800	900	10 000
Ouverture d'évacuation (mm)	7,1	6,5	9,3
Rotation tambour (tpm)	1 510	1 550	1 750
<b>Evacuation</b>	<i>Agrofibre longues</i>		<i>Agrofibre de</i>
	<i>au mat</i>		<i>tapis</i>
Vitesse tapis (m/min)	2,49		1,25

**Tableau A.V-3 : Conditions opératoires utilisées lors du défilage des biomasses**

### V.3. Extrudeur bi-vis

Les quatre extrudeurs bi-vis co-rotatives et co-pénétrantes utilisés dans le cadre de cette étude sont fabriqués par la société CLEXTRAL (France). Les arbres de vis, parallèles, sont séparés de 21 à 53mm. Leurs fourreaux sont constitués de 7 à 10 modules interchangeables en acier inoxydable. Cinq de ces sept modules sont thermo-régulés grâce à des colliers chauffants et un système de refroidissement assuré par une circulation d'eau piloté par des électrovannes.

Ces modules peuvent être fermés ou ouverts pour l'introduction de matières solides, perfusés par des entrées de liquide, équipés de grilles de filtration ou encore équipés d'un système de dégazage sous vide.

Les vis, co-rotatives et co-pénétrantes dont le profil est entièrement modulable, sont entraînées par un moteur à vitesse variable réglable par l'intermédiaire d'un boîtier de régulation ou d'un automate de contrôle.

Le moteur est alimenté par un courant continu dont l'intensité est mesurée en permanence. Les paramètres de fonctionnement des extrudeurs bi-vis (vitesses de rotation des vis), les températures des différents modules du fourreau, et le contrôle des introductions de matières solides et de liquides sont contrôlés indépendamment.

Les trémies d'alimentation en matières solides et les pompes d'injection de liquide sont étalonnées avant chaque campagne et pour chaque matière première et chaque liquide.



**Figure A.V-4 : Extrudeurs bi-vis Clextal utilisés durant ces travaux**

a – BC45 (lavage et défilage des biomasses herbacées) ; b – BC21 (encollage d'agrofibrés et fractionnement aqueux de la graine de Mélilot) ; c – Evolum HT53 (défilage de Foin des Marais et encollage à la colle d'os) ; d – Evolum HT25 (compoundage de polypropylène et d'agrofibrés)

Après avoir amené le fourreau aux températures de consignes, les vis sont mises en rotation lente, et le liquide est injecté. Une fois que le liquide sort par l'extrémité de l'extrudeur, on augmente progressivement la vitesse de rotation des vis et le débit d'alimentation en biomasse jusqu'aux valeurs voulues, en commençant par des ratios L/S fort au démarrage, et en diminuant le débit d'eau au besoin. Après 15 min de stabilisation, les débits de sortie sont mesurés à partir d'au moins trois prélèvements de 5 minutes.

Dans le cas d'une double alimentation en solide, on stabilise en premier l'alimentation en tête d'extrudeur jusqu'à atteindre des conditions stables. Après 10 min de stabilisation, le second solide est ajouté de façon progressive. Après 5 minutes de stabilisation aux consignes, les débits de sortie sont mesurés à partir d'au moins trois prélèvements de 5 minutes sur la BC21 et de 15 minutes sur la HT53. Dans le cas spécifique du compound, l'ajout d'agrofibrés se fait après diminution de la quantité de mélange PP/PPMA entrante, de manière à conserver un débit sortant fixe.

Les mesures du taux d'humidité sur les extrudats ont été effectuées en direct avec une balance infrarouge Mettler Sartorius MA30 (Mettler-Toledo, Suisse). Les masses sèches et les matières minérales sont ensuite confirmées sur le lot produit entier, selon les normes françaises NF V 03-921 et NF V 03-322 (§ AIV-II.1).

<b>Fonction</b>	<b>Défibrage</b>	<b>Lavage et défibrage</b>	<b>Encollage</b>	<b>Extraction</b>	<b>Défibrage et encollage</b>	<b>Compoundage</b>
<b>Extrudeur</b>	<b>BC 45</b>		<b>BC21</b>		<b>Evolum HT53</b>	<b>Evolum HT25</b>
Poids (kg)	2800		1000		4800	
<b>Fourreau et vis</b>						
<i>Nombre de modules</i>	7		7		9	10
<i>Longueur de module unitaire (cm)</i>	20		10		21,3	10
<i>Longueur utile de fourreau (m)</i>	1,4		0,7		1,9	1
<i>Course maximale de la glissière (m)</i>	1,8		1,4		2,1	
<i>Nombre de modules thermorégulés</i>	5		5		7	10
<i>Mode de chauffage</i>	Induction (5kW)		Electrique		Electrique	Electrique
<i>Mode de refroidissement</i>	Refroidissement à eau (500 à 1000L/h, 4 à 6bar)		Refroidissement à eau (2m <sup>3</sup> /h, 1,8bar)		Refroidissement à eau (6m <sup>3</sup> /h, 5 à 6bar)	Refroidissement à eau
<i>Ecartement des arbres (cm)</i>	45		21		53	25
<i>Diamètre maximal des éléments de vis (mm)</i>	55		25		52,5	24,8
<i>Interpénétration des éléments de vis (mm)</i>	10		6			
<i>Alliage des vis</i>	CLX 200		Hastelloy		Hastelloy	
<i>Vitesse maximale de rotation des vis (tpm)</i>	600		682		800	1200
<b>Moteur</b>						
<i>Type de moteur</i>	GS 1607		AC		ABB DMI225	
<i>Puissance (kW)</i>	44		8,5		152	35,5
<i>Vitesse de rotation maximale (tpm)</i>	2000		2000		1600	
<i>Rendement théorique du moteur (cos φ)</i>	0,95				0,95	0,9

<b>Armoire électrique</b>						
<i>Poids (kg)</i>	400		500			
<i>Tension maximale (V)</i>	380 (50Hz)		400 (50Hz)			
<i>Ampérage (A)</i>	190		80			
<b>Pilotage</b>	Boîtier de régulation		Terminal Operator Intouch version 1,00 (Clextal, France),	Automate de contrôle Fitsys « Plus » (Clextal, France),	Automate de contrôle Fitsys « Plus » 2,00 (Clextal, France),	
<b>Périphériques</b>						
Alimentation en solide	Trémie doseuse volumétrique à vis Clextal 40 (Clextal, France) (Volume: 40L, vitesse max des vis : 227tpm, puissance : 0,75kW)		Trémie volumétrique à vis KCL-KT20 (K-Tron, USA) (Volume: 50L, vitesse max des vis : 87 Hz, puissance : 0,5kW)		Doseur pondéral à bande SWB-300-N (K-Tron, USA) et densifieur KSW 100 (Kreyenborg, Allemagne) (Volume: 150L, Débit max: 200kg/h, puissance : 0,45kW)	Doseur pondéral à vis gravimétrique ProFlex C500 Disocont (Schenck, Allemagne) et goulotte d'alimentation,
<i>Position</i>	<i>Module 1</i>		<i>Module 1</i>		<i>Module 1</i>	<i>Module 1</i>
Alimentation en solide 2	-		Manuelle * (colle d'os et colle d'amidon)	-	Doseur pondéral à vis k-Tron KML KT20 (K-Tron, USA) (Volume: 50L, puissance : 0,45kW)	Trémie volumétrique à vis KCL-KT20 et gaveur à vis modèle E17 (Clextal, France)
<i>Position</i>	-		<i>Module 1</i>		<i>Module 6</i>	<i>Module 5</i>
Alimentation en liquide 1	Pompe doseuse volumétrique à piston DKM K20-2-PP16 (Clextal, France) (débit max : 20L/h à 10bar ; nombre de cycles max : 90 cycles/min, 0,37kW)		Pompe doseuse volumétrique à piston DKM K20-2 KAMP 112/16 (Clextal, France) (débit max : 20L/h à 10bar ; nombre de cycles max : 90 cycles/min, 0,37kW)		Pompe doseuse volumétrique à piston DKM Super MD-PP-63 (Clextal, France) (débit max : 1200L/h à 25bar)	-
<i>Position</i>	<i>Module 2</i>		<i>Module 1</i>		<i>Module 2</i>	-
Alimentation en liquide 2	-	Pompe volumétrique à piston DKM K20-2-P32 (Clextal, France) (débit max : 85L/h à 40bar (débit max: 85L/h, pression : 40bar ; nombre de cycles max : 90 cycles/min, 0,37-0,45kW) (eau ou soude)	Pompe péristaltique Juan PM600 (Juan, France) (ajout acide citrique)	Pompe doseuse volumétrique à piston DKM K20-2-PP16	-	-
<i>Position</i>	-	<i>Module 5</i>	<i>Module 1</i>	<i>Module 4</i>	-	-

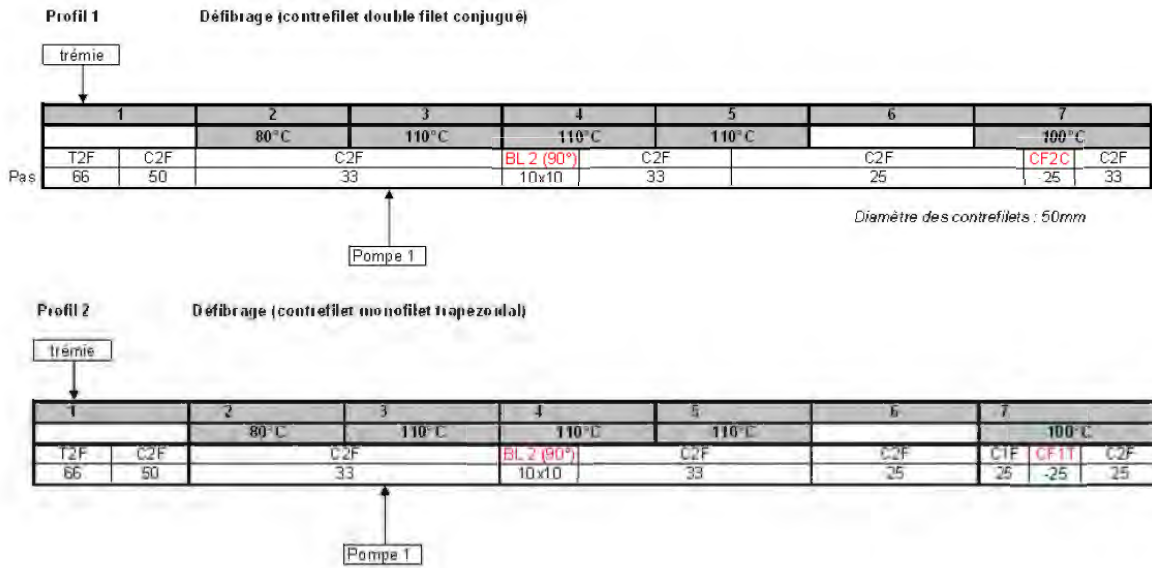


<b>Modules particuliers</b>						
Module de filtration	-	6 demi-coquilles percées de trous coniques de 1mm de diamètre à l'entrée et 2mm à l'extérieur	-	4 coquilles demi-sphériques percées de trous de 1mm de diamètre	-	-
<i>Position</i>	-	<i>Module 6</i>	-	<i>Module 6</i>	-	-
Module de dégazage	-	-	-	-	-	Pompe à vide à anneau liquide (Speck Pumpen, Allemagne)
<i>Position</i>	-	-	-	-	-	<i>Module 9</i>
Filière	-	-	-	-	-	Convergent et filière mono-perforé (2mm de diamètre) thermorégulée
<i>Position</i>	-	-	-	-	-	<i>Module 11</i>
<b>Prétraitement de la matière</b>	Broyage (broyeur à marteaux Electra VS1, grille de 12 ou 6mm)		Broyage (broyeur à marteaux Electra VS1, grille de 6 ou 2mm)		Pré-mélange du PP et du PPMA en mélangeur rotatif à pales fixes, (ratio <sub>massique</sub> : 100/5) Broyage micronisé (broyeur à marteaux Electra VS 1, grille de 1mm, passages multiples**) Agrofibrés partiellement déshydratés durant 24h en étuve ventilée à 60°C	
<b>Post-traitement de la matière</b>	Séchage des extrudats en étuve à 80°C jusqu'à atteindre des humidités supérieures à 15%.	Séparation pied/extrait paressoreuse centrifuge à bol batch RC 50 Px-R (Rousselet Centrifugation SA, France) (1000tpm, poche de maille 5µm)  Séchage des extrudats en étuve à 80°C jusqu'à atteindre des humidités supérieures à 15%.	Séchage en étuve à 44, 60 ou 80°C jusqu'à atteindre des humidités supérieures à 15%.	Séparation pied/extrait par centrifugation (centrifugeuse Sigma 6K15, Sigma Laboratory Centrifuges, Allemagne) (20°C 10 min, 3000g)  Stockage à -24°C.	Séchage en Sécheur Clextral Evolum 600 (surface de séchage : 1.6x2.0m, 110°C, 10min) jusqu'à atteindre des humidités de 8 à 9%.	Refroidissement sur banc de refroidissement à eau  Couteau granulateur Primo 120 E (Automatik Plastics Machinery, Allemagne) Séchage des compounds à 60°C durant 24h avant d'être conditionnés en sacs fermés.

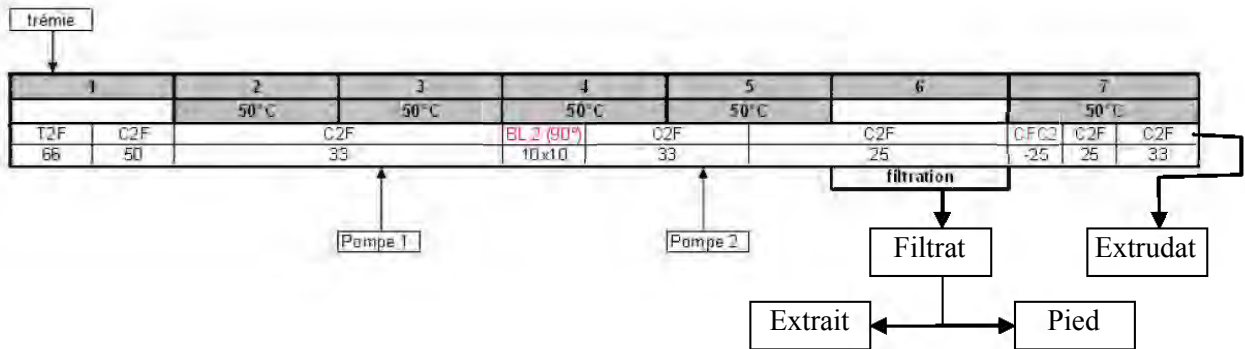
\*Introduction manuelle de la façon la plus régulière possible, en contrôlant le débit par minute. \*\*broyat micronisé : moins de 2% massique des agrofibrés refusé par un tamis de 0.5 mm

**Tableau A.V-4 : Caractéristiques techniques des extrudeurs bi-vis utilisés**

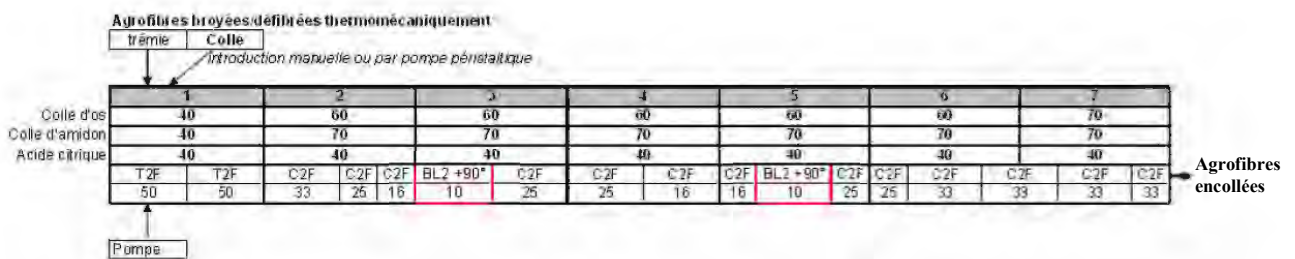
### ➤ Profil BC45 (Défibrage)



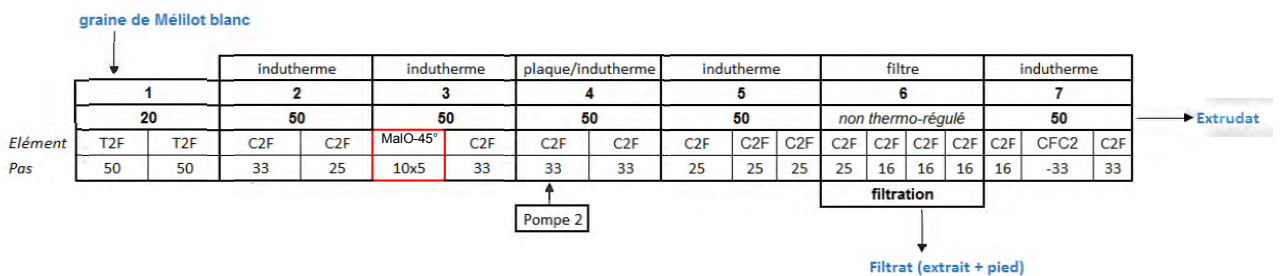
### ➤ Profil BC45 (Défibrage et lavage)



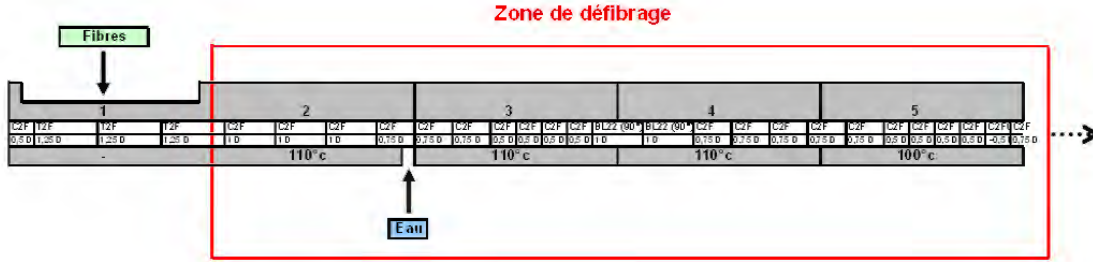
### ➤ Profil BC21 (Encollage d'agrofibrés par de la colle d'os, de la colle d'amidon ou de l'acide citrique)



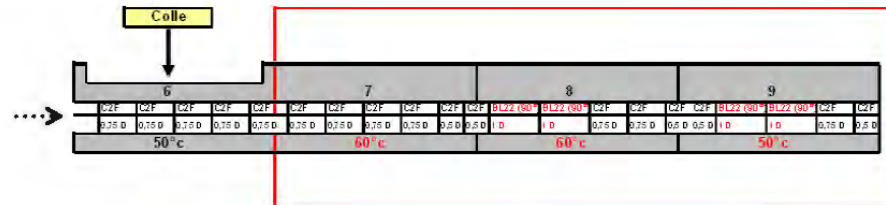
### ➤ Profil BC21 (Fractionnement aqueux des graines de Mélilot)



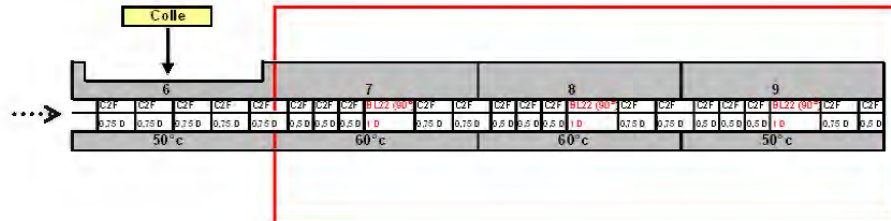
➤ Profil HT53 (Défibrage et encollage à la colle d'os)



Profil MR1 (2 zones longues de mélange à 60°C)



Profil MR2 (3 zones courtes de mélange à 60°C)



➤ Profil HT25 (Compoundage de polypropylène et d'agrofibrés)

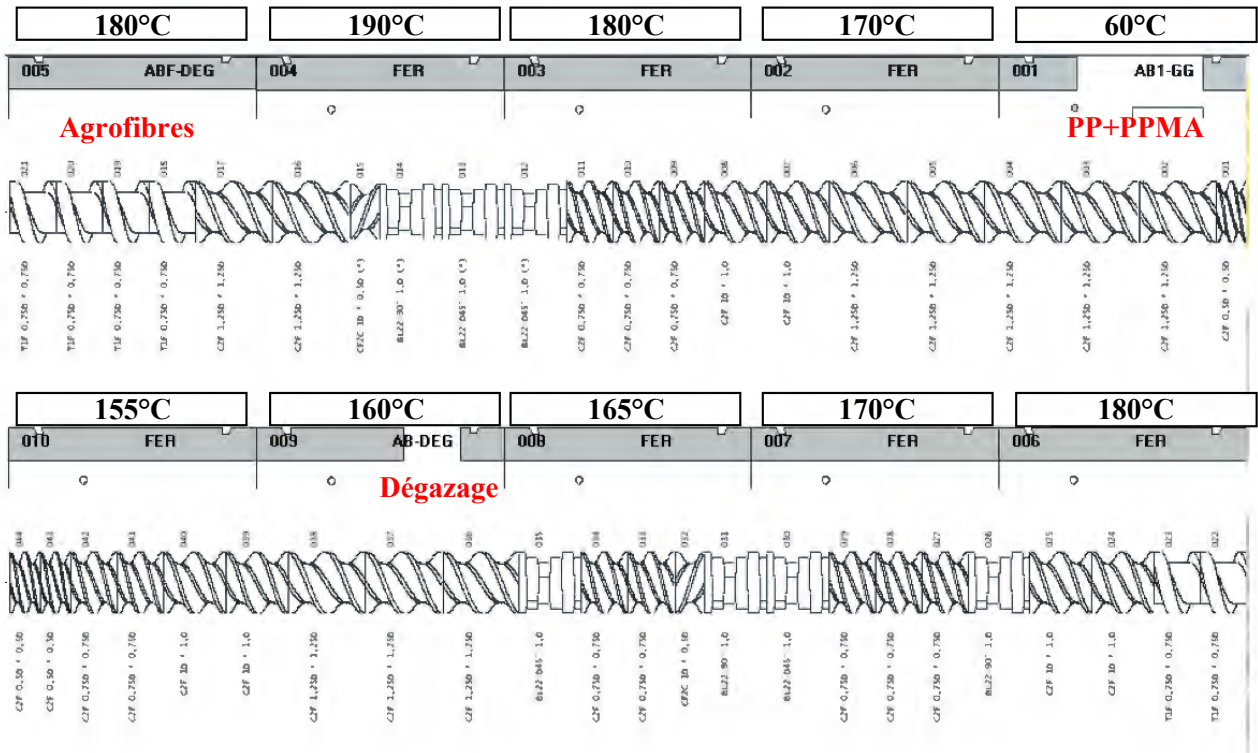


Figure A.V5 : Profils de vis et de température utilisés lors des différents essais en extrudeur bi-vis

Les ratios liquide/solide (L/S) sont exprimés en gramme d'eau par gramme de matière sèche.

$$L/S = \frac{D_{\text{eau}} + \sum(D_{\text{solide } i} \times (1 - \%MS_{\text{solide } i}))}{\sum(D_{\text{solide } i} \times \%MS_{\text{solide } i})}$$

Avec  $D_{\text{eau}}$  = Débit entrant d'eau (kg/h)

$D_{\text{solide } i}$  = Débit entrant de solide  $i$  (kg/h)

$\%MS_{\text{solide } i}$  = Taux de matière sèche de solide  $i$

L'énergie mécanique spécifique (EMS) transmise à la matière lors de son passage dans l'extrudeur, est liée à la puissance fournie par le moteur, pondérée par le débit de matière. L'EMS s'exprime en W.h/kg d'extrudat sec.

$$EMS_{\text{extrudat}} = \frac{\text{Couple moteur} \times \text{Vitesse}}{\text{Débit}} = \frac{U \times I \times \cos \varphi \times \%C \times \frac{N}{N_{\text{max}}}}{D_{\text{extrudat}} \times \%MS_{\text{extrudat}}}$$

Avec  $U$  = Tension de fonctionnement ou d'alimentation du moteur (en V).

$I$  = Ampérage du courant consommé par le moteur (en A).

$\cos \varphi$  = Rendement théorique du moteur de l'extrudeur

$\%C$  = Pourcentage de couple maximum enregistré lors de l'extrusion

$N$  = Vitesse de rotation des vis (en tpm).

$N_{\text{max}}$  = Vitesse maximale de rotation des vis (en tpm).

$D_{\text{extrudat}}$  = Débit massique de sortie (en kg/h).

$\%MS_{\text{extrudat}}$  = Taux de matière sèche de l'extrudat

Remarque : dans le cas de la BC45,  $(I \times \%C)$  est directement obtenue sur l'affichage du panneau de contrôle.

L'indice de remplissage global du fourreau, qui permet de comparer les essais entre eux, est déterminé en divisant le débit massique sec de sortie par la vitesse de rotation des vis.

$$I_{\text{remplissage}} = \frac{D_{\text{solide}} \times \%MS_{\text{solide}}}{N}$$

Avec  $D_{\text{solide}}$  = Débit entrant de solide (kg/h)

$\%MS_{\text{solide}}$  = Taux de matière sèche de solide

$N$  = Vitesse de rotation de vis

Le taux de remplissage réel de l'extrudeur bi-vis HT53 a été déterminé par ouverture du fourreau et récupération de la matière dans chaque zone du profil de vis. Le calcul du taux de remplissage de la vis se définit comme le rapport de sa masse par le volume libre des éléments de vis associés (Tableau A.V-5). Le taux de remplissage réel dans les différentes zones est calculé en g/cm<sup>3</sup> ainsi :

$$\% \text{Remplissage}_{\text{zone } i} = \frac{M_{\text{zone } i} \times \%MS_{\text{zone } i}}{V_{\text{libre zone } i}}$$

Avec  $M_{\text{zone } i}$  = Masse de la matière prélevée dans la zone  $i$  (g)

$\%MS_{\text{zone } i}$  = Taux de matière sèche de la matière prélevée dans la zone  $i$

$V_{\text{libre zone } i}$  = Somme des volumes libres de tous les éléments de vis qui composent la zone (cm<sup>3</sup>)

Élément de vis	Référence	Longueur (mm)	Volume de vis (cm <sup>3</sup> )*	Volume de fourreau (cm <sup>3</sup> **)	Volume libre (cm <sup>3</sup> ***)
Vis de convoyage à double filet (trapézoïdale ou conjuguée)	T2F-1,25D-1,25D	66,4	74	286	138
	C2F-1D-1D	53,2	68	229	92
	C2F-0,75D-0,75D	39,9	53	171	66
	C2F-0,5D-0,5D	26,6	34	114	46
Disques malaxeurs bilobes	BL22-1D-90°	53,2	69	229	91
Vis de contre-filet à double filet	C2FF-0,5D-0,5D	26,6	31	114	51

\* Volume d'un élément, et non de la paire, \*\* Volume fourreau = Section fourreau x Longueur de vis,

\*\*\* Volume libre = Volume fourreau - (2 x Volume de vis)

**Tableau A.V-5 : Volume libre dans le fourreau en fonction des éléments de vis utilisées en extracteur bi-vis Evolum HT53**

Lors d'une extraction ou d'un lavage, le filtrat obtenu est composé de deux parties : un pied constitué de particules fines évacuées à travers les pores du module de filtration, et un filtrat véritable que l'on nommera « extrait ». Le taux d'extraction et le taux de contamination, mesurant la fraction de composés solvatés ou solubilisés et la fraction solide entraînée lors de la séparation liquide/solide, sont calculés ainsi :

$$\% \text{Extraction} = \frac{D_{\text{extrait}} \times \% \text{MS}_{\text{extrait}}}{D_{\text{solide entrant}} \times \% \text{MS}_{\text{solide entrant}}}$$

$$\% \text{Contamination} = \frac{D_{\text{pied}} \times \% \text{MS}_{\text{pied}}}{D_{\text{solide entrant}} \times \% \text{MS}_{\text{solide entrant}}}$$

Avec  $D_{\text{extrait}}$  = Débit d'extrait (kg/h)

$\% \text{MS}_{\text{extrait}}$  = Taux de matière sèche de l'extrait

$D_{\text{pied}}$  = Débit de pied dans le filtrat de solide (kg/h)

$\% \text{MS}_{\text{pied}}$  = Taux de matière sèche du pied

$(D_{\text{filtrat}} = D_{\text{extrait}} + D_{\text{pied}})$

$D_{\text{solide entrant}}$  = Débit de pied dans le filtrat de solide (kg/h)

$\% \text{MS}_{\text{solide entrant}}$  = Taux de matière sèche du pied

Le taux d'incorporation d'agrofibrés dans les compounds est exprimé en pourcentage du compound formé

$$\% \text{Incorporation}_{\text{fibrés}} = \frac{D_{\text{fibre}}}{D_{\text{compound}}} = \frac{D_{\text{fibre}}}{D_{\text{fibre}} + D_{\text{polymère}}}$$

Avec  $D_{\text{fibre}}$  = Débit d'agrofibrés entrant lors du compoundage (en kg/h)

$D_{\text{polymère}}$  = Débit de polymère entrant lors du compoundage (en kg/h)

Les rendements d'extraction des graines de Mélilot traitées par extrudeur BC21 sont calculés comme les résultats obtenus en batch (§ AIV-VII.1).



#### V.4. Equipement de séparation et de déshydratation

➤ **Etuves ventilées type P/2000 (MPC, France)**

Intensité nominale : 15 A

Tension d'alimentation (chauffage 50°C au lieu de 300°C) : 380 V triphasé

➤ **Essoreuse centrifuge à bol batch RC 50 Px-R (Rousselet Centrifugation SA, France)**

Intensité nominale : 50 A

Tension d'alimentation : 110 V triphasé

➤ **Sécheur dynamique continu Evolum 600**

Surface de séchage : 1.6x2.0m

Chauffage jusqu'à 170°C

Puissance du moteur pour le ventilateur de circulation : 3 kW

Puissance du moteur pour le ventilateur d'extraction : 3 kW

Puissance du moteur pour l'entraînement du tapis : 0,37 kW

Puissance de chauffe: de 30 à 200 kW

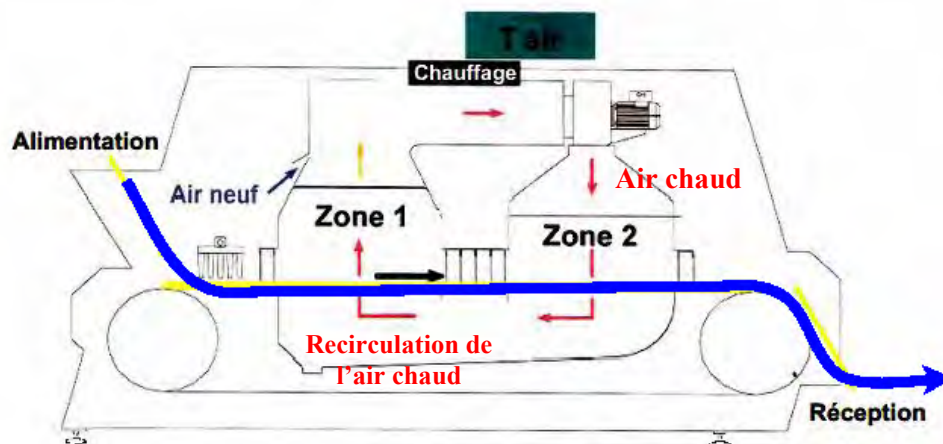


Figure A.VI-6 : Schéma de fonctionnement du Sécheur dynamique continu Clextral Evolum 600

## VI. Mise en œuvre des technologies de mise en forme et caractérisation des matériaux formés

### VI.1. Mise en forme par thermopressage

Lors de cette étude, deux thermopresses équipées de deux plateaux chauffants ont été utilisées :

- une presse hydraulique PEI 400T (Pinette Emidecau Industries, France).

<b>Force de fermeture</b>	300 - 4000 kN
<b>Force de rappel</b>	275 kN
<b>Dimension des plateaux</b>	800 x 800 mm
<b>Course</b>	850 mm
<b>Chauffage des plateaux</b>	Chauffage électrique
<b>Température max.</b>	250°C
<b>Puissance de chauffage</b>	33kW
<b>Vitesse de fermeture</b>	1 – 3 mm/s
<b>Vitesse de fermeture</b>	5 à 30 mm/s

**Tableau A.VI-1 : Caractéristiques techniques de la presse hydraulique PEI 400T**



**Figure A.VI-1 : Thermopresse hydraulique PEI 400T**

- une presse hydraulique MAPA 50 (Pinette Emidecau Industries, France).

<b>Force de fermeture</b>	1 - 500 kN
<b>Dimension des plateaux</b>	50 x 50 mm
<b>Chauffage des plateaux</b>	Chauffage électrique
<b>Température max.</b>	250°C
<b>Puissance installée</b>	21kW
<b>Tension</b>	3 x 400V

**Tableau A.VI-2 : Caractéristiques techniques de la presse hydraulique MAPA 50**



**Figure A.VI-2 : Thermopresse hydraulique MAPA 50**

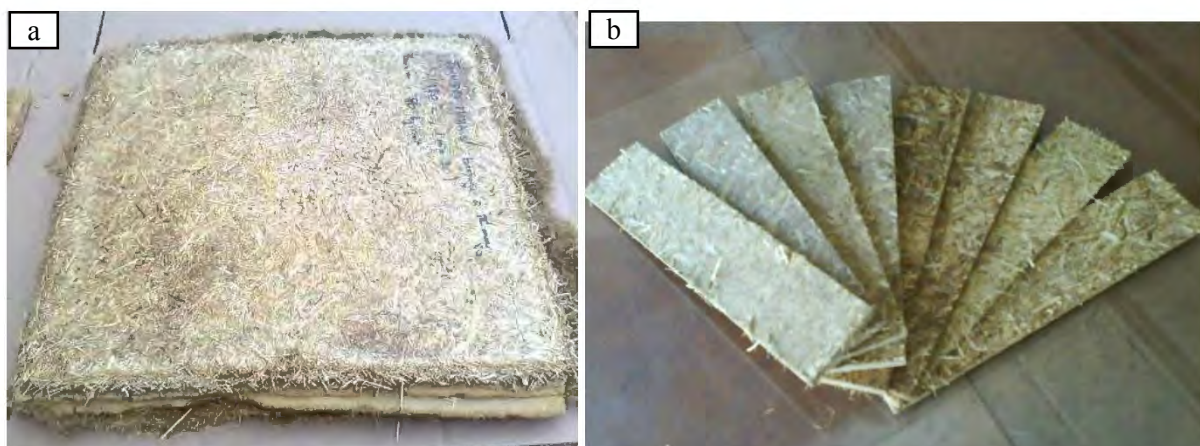
Le taux d'humidité des agrofibrés encollés à la colle d'os est contrôlé au besoin par déshydratation douce (24h à 50°C) puis réhydratation contrôlée. La réhydratation est réalisée par pulvérisation d'eau sur les agrofibrés brassés à l'aide d'un pistolet à peinture pneumatique basse pression (2 bars) alimentée par aspiration, dans un mélangeur rotatif à pales fixes (130L) type bétonnière, incliné à 90° par rapport à la verticale. Les humidités des agrofibrés obtenues varient de 2,4% à 10,2%. Pour les agrofibrés encollés à la colle d'amidon réhydraté avant mise en forme, l'eau et les agrofibrés sont introduits dans un récipient et mélangés manuellement de façon la plus homogène possible. Le taux d'humidité de l'agrofibre est mesuré (§ AIV-II.1) au moment de la mise en forme.

Lors des essais de thermopressage à chaud, les plateaux ont été au préalable mis à la température de consigne choisie, ainsi que les différentes parties de moule s'il est utilisé.

Les essais de thermopressage en milieu ouvert sont réalisés sur les différentes matières à humidité de stockage, disposés en mat sur une plaque de 35x35cm, à l'aide d'un cadre qui est retiré avant thermopressage. Une plaque en aluminium, préalablement mis à la température de consigne choisie, est ajoutée au-dessus du mat formé, puis le tout est thermopressé. Après relâchement des contraintes, les plaques formées sont disposées à plat et laissées à refroidir à la température ambiante.

Les essais de thermopressage en milieu fermée sont réalisés dans un moule carré en acier ( $L \times l \times h = 15 \times 15 \times 10$  cm ou  $27 \times 27 \times 10$  cm ou  $40 \times 40 \times 15$  cm ou  $59 \times 59 \times 20$  cm en fonction des essais) dont les côtés de la partie femelle sont démontable. Le garnissage du moule se fait manuellement de façon homogène entre deux feuilles de papier sulfurisé dans la partie femelle du moule. Dans le cas des dalles de plafonds, les matières sont placées entre deux plaques perforées en aluminium préalablement recouverte d'un papier sulfurisé pour faciliter le démoulage et le transport de la dalle après mise en forme. Le moule est ensuite fermé manuellement par ajout de la partie mâle par ou mécaniquement lors de la fermeture de la thermopresse dans le cas où la partie mâle est solidaire du plateau supérieur. Après ouverture de la presse, la partie mâle est retirée, et deux cotés du moule sont démontés pour permettre un démoulage sans contrainte. Les plaques et panneaux hautes densités sont laissées à refroidir à plat à la température ambiante ; les blocs et dalles de plafonds sont mis à sécher à  $60^\circ\text{C}$  sur des plaques perforées laissant passer l'air durant 12h en étuve ventilée.

Les plaques sont découpées, après élimination les bords extérieurs, en éprouvettes de dimension variable en fonction des essais de caractérisation ; puis celle-ci sont stabilisées en enceinte de stockage à  $25^\circ\text{C}$  et à 60% ou à 90% d'humidité relative durant 1 mois.



**Figure A.VI-3 : Obtention de matériaux en agrofibres auto-liées**

a – Plaque de broyat de Rouche auto-lié dans les conditions opératoires 2 ; b – Eprouvettes découpées pour les caractérisations mécaniques



**Figure A.VI-4 : Préparation des dalles de plafond**

a – Moule fermé en bois de  $40 \times 40$  cm utilisé pour la mise en œuvre, monté sur la presse PEI 400T ; b – Agrofibres encollées à la colle d'os après mise en forme ; c – Séchage des dalles en étuve ventilée

Matériaux	Thermopresse	Moule Lxlxh cm	Conditions opératoires				Post thermopressage
			Cycle	Température °C	Pression kg/cm <sup>2</sup>	Durée de maintien min	
Agrofibrés autoliés	PEI 400T	-	1	185-190	79-315	1,5-2,5	Refroidissement à plat à température ambiante
Matériaux basse densité	MAPA 50	15x15x7,5	1	ambiante	3,7	5	Séchage (60°C, 12h)
		27x27x7,5	1	ambiante	1,1	5	Séchage (60°C, 12h)
Dalle de plafond	PEI 400T	59x59x20	1	ambiante	3,5	10	Séchage (60°C, 12h)
Agrofibrés encollés avec de la colle d'os, d'amidon et avec l'acide citrique	MAPA 50	5x5x5	1	80-140	67-333	1,5	Refroidissement à plat à température ambiante
Agrofibrés extrudés et encollés à la colle d'os	MAPA 50	15x15x7,5	2	80-180	19-185	1,5 + 0,5	Refroidissement à plat à température ambiante
Plaques de parement	PEI 400T	40x40x10	3	100	115	1+1	Refroidissement à plat à température ambiante

Tableau A.VI-3 : Paramètres spécifiques des différents matériaux assemblés par thermopressage

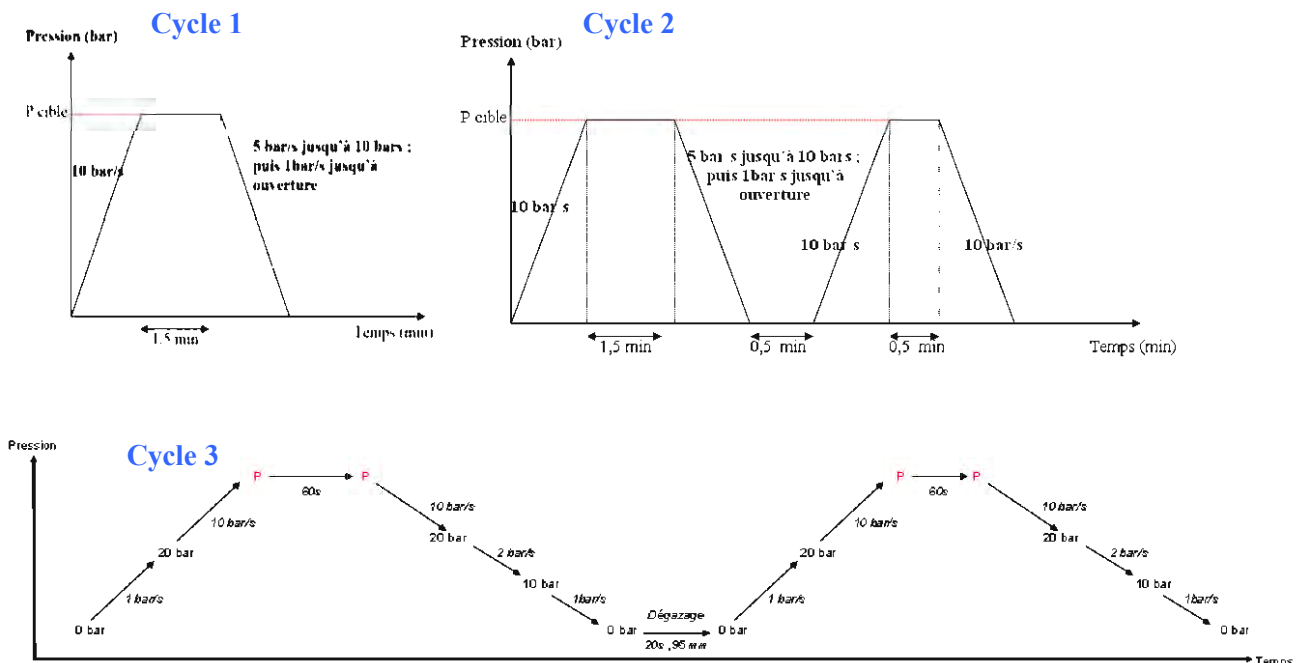


Figure A.VI-5 : Cycles de thermopressage utilisés



## VI.2. Mise en forme par injection

Les éprouvettes injectées de compound PP+PPMA/agrofibres ont été effectuées à faibles taux d'humidité (Tableau A.VII.4) à l'aide d'une presse à injecter VE 160 - 720 (Negri Bossi, Italie) adaptée à la mise en forme des agromatériaux par l'utilisation d'un profil de vis à taux de compression abaissé, un système de refroidissement à air du dernier élément de fourreau limitant l'auto échauffement et des buses et canaux élargis. Les paramètres utilisés lors de l'injection sont rassemblés dans le Tableau A.VII-5.

Le cycle de mise en forme se fait en deux étapes. Dans un premier temps, le compound est introduit dans un fourreau thermorégulé en quatre zones comportant une vis de plastification. L'action couplée de la température et de la rotation de la vis assurant un taux de cisaillement contrôlé, permet au mélange de passer dans un état fondu. La vis permet aussi la maîtrise de la quantité de matière contenue dans l'espace libre en bout le fourreau (coté injection), modulable par retrait de la vis. L'avancée de la vis assure la mise sous pression du mélange. Dans un second temps, le mélange fondu est injecté dans un moule thermorégulé à empreintes. La vis de plastification agit comme un piston sur une distance contrôlée (course de commutation), injectant le mélange dans le moule en avançant à une vitesse d'injection définie. Le mélange fondu est maintenu sous pression de façon contrôlée durant un temps déterminé, assurant l'écoulement dans toute l'empreinte. Le moule est ensuite refroidit, et la pièce formée solidifiée est éjectée. Dans cette étude, des éprouvettes normalisées ont été mises en forme dans un moule à empreintes de type A1 selon la norme ISO 527-2.

Les éprouvettes normalisées sont stabilisées en enceinte de stockage durant 1 mois à 25°C et à 60% d'humidité relative.



**Figure A.VI-6 : Presse à injecter VE 160 - 720**

<b>Diamètre de vis</b>	45mm
<b>Volume injectable</b>	360cm <sup>3</sup>
<b>Pression d'injection</b>	2000bar
<b>Force de fermeture</b>	160kN

**Tableau A.VI-4 : Caractéristiques techniques de la presse à injecter VE 160 - 720**

Matière		PP	R <sub>μ</sub>	FM <sub>μ</sub>	D8	R <sub>μ</sub>	FM <sub>μ</sub>	R <sub>μ</sub>	FM <sub>μ</sub>
		+5%PPMA	15%	15%	15%	30%	40%	35%	40%
Humidité lors de l'injection	(%)	0,1 à 0,2	0,29	0,14	0,06	0,1	0,2	0,35	0,08
Nombre de pièces injectées		30	31	37	33	10	10	23	27

**Tableau A.VI-5 : Teneur en eau des compounds au moment de l'injection**



		<b>PP+PPMA Echantillons</b>				
<b>Fourreau</b>	T° buse	°C	170	180		
	T° zone3	°C	160	170		
	T° zone2	°C	150	160		
	T° zone1	°C	140	140		
	Plage alerte T° min/max	°C	50/50	50/50		
	Temps attente stabilisation T°	min	1	1		
	Tolérance pour la stabilisation	°C	1	1		
<b>Vis plastification</b>	<b>Injection</b>	Course de dosage [0 à 215]	mm	27	25	
		Pression 1 d'arrêt	bar	2400	2400	
		2ème pression	bar // mm	2400	2400	
		Vitesse - [0 à 150]	mm/s	100	150	
		Post-pression - max (2100b // 600s)	bar // s	600 // 2	600//25	
		Position de vis à commutation à post-pression	mm	5	5	
	<b>Dosage</b>	Vitesse - [0 à 320]	rpm	100	150	
		Contrepression	bar	5	5	
		Succion avant	mm	sans	sans	
		Succion après	mm	sans	sans	
		Retard rotation vis	s	oui / 2sec	oui / 2sec	
	<b>Unité injection</b>	Validation injection ( <i>lié à la buse</i> )	mm	47,6	47,3	
		Ralentissement approche	mm	60	60	
		Vitesse approche recul	%	100	100	
		Force de tenue	%	90	100	
		Retard recul	s	0	0,2	
		Course recul	mm	0	10	
	<b>Moule</b>		Température	°C	20	20
			Pause refroidissement - [0 à 6000]	s	10	12
Force fermeture - [0 à 1600]			kN	1600	1600	
<b>Fermeture</b>		Vitesse initiale	%	25	25	
		Vitesse intermédiaire	% // mm	50//250	50//250	
		Vitesse finale	% // mm	50//40	50//40	
		Intercycle	s	1	1	
<b>Ouverture</b>		Course	mm	400	400	
		Vitesse initiale	%	5	5	
		Vitesse intermédiaire	% // mm	25//60	25//60	
		Vitesse finale	% // mm	25//30	25//30	
<b>Ejecteur</b>		Nbre cycles		3	3	
		Retrait partiel	% // mm	30//50	30//50	
	Retard 1er	s	0,2	0,2		
	Retrait	% // mm	10//49	10//49		
	Force du retrait	%	100%	100%		

**Tableau A.VI-6 : Paramètres d'injection**

### VI.3. Caractérisation mécanique:

#### VI.3.1. Densité

La densité apparente des matériaux, en g/cm<sup>3</sup> est déterminée par mesure directe des dimensions de chaque éprouvette au vernier (précision ±0,01mm) et par pesée (précision ±0,01g).

$$D = \frac{h \times l \times L}{m}$$

Avec  $h$  = épaisseur de l'éprouvette (en cm)  
 $l$  = largeur de l'éprouvette (en cm)  
 $L$  = longueur de l'éprouvette (en cm)  
 $m$  = masse de l'éprouvette (en g)

#### VI.3.2. Flexion trois points

La caractérisation du comportement mécanique en flexion des éprouvettes, préalablement conditionnées, a été effectué durant ces travaux à l'aide deux appareillages différents : un banc d'essai JFC modèle H5KT (Tinius Olsen, USA) inféodé au logiciel Q.MAT 4.53 (Tinius Olsen, USA) ; et un banc d'essai Instron 33R4204 (Instron, USA) inféodé au logiciel BlueHill (Instron, USA).

Les éprouvettes, montées sur deux appuis, est soumise à une déformation imposée à vitesse constante par un poinçon hémisphérique, concentré à mi-distance des appuis. Pour chaque mesure, la force exercée par le poinçon (équivalente à celle opposée par le matériau) est mesurée, ainsi que la distance parcourue par le poinçon. Les mesures sont enregistrées permettent d'acquérir expérimentalement la courbe charge-déformation (évolution de la force  $F$  appliquée (en N) en fonction du déplacement  $d$  (en mm)).

Le module d'élasticité en flexion ( $E_f$  en MPa), la résistance à rupture ( $\sigma_{\max f}$  en MPa) en flexion et l'élongation maximale à rupture  $\varepsilon_{\max f}$  (en % de longueur initiale), déterminés sur chaque éprouvette, sont calculés suivant les formules:

$$E_f = \frac{\alpha \times I^3}{4 \times b \times a^3} \quad \sigma_{\max f} = \frac{F_{\max} \times I}{2 \times b \times a^2} \quad \varepsilon_{\max f} = \frac{6 \times a \times (L_{\text{rupture}} - L_0)}{I}$$

Avec  $\alpha$  = Pente de la courbe de charge-déformation (en N/mm)

$F_{\max}$  = Charge de rupture (en N)

$I$  = Distance entre les points d'appuis (en mm)

$b$  = Largeur de l'éprouvette (en mm)

$a$  = Epaisseur de l'éprouvette (en mm)

$L_{\text{rupture}}$  = Distance parcourue par le poinçon au moment de la rupture

$L_0$  = Distance parcourue par le poinçon au moment de la première contrainte enregistrée

Les plaques d'agrofibrés assemblées ont été caractérisées selon la norme française NF EN 310. Les compounds injectés ont été caractérisés selon la norme européenne NF EN ISO 178 sur des éprouvettes type A1.



Figure A.VI-7 : banc d'essai JFC modèle H5KT, configuré pour la mesure de flexion trois points

Matériaux	Banc d'essai	Cellule de force (N)	Ecartement entre les deux points d'appui de l'éprouvette (mm)	Vitesse de déplacement du poinçon (mm/min)	Répétition
Agrofibrés autoliés	JFC modèle H5KT	100	50	6	>9
Dalle de plafond	Instron 33R4204	5000	80	8	>9
Agrofibrés encollés avec de la colle d'os, d'amidon et avec l'acide citrique	JFC modèle H5KT	100	3,5	6	6
Agrofibrés extrudés et encollés à la colle d'os	JFC modèle H5KT	500	50	6	8
Plaques de parement	Instron 33R4204	500	50	6	>9
Compounds injectés chargés en agrofibrés	Instron 33R4204	500	50	2	6

Tableau A.VI-7 : Paramètres spécifiques des caractérisations mécanique en flexion trois points des différents matériaux assemblés

### VI.3.3. Traction

La caractérisation du comportement mécanique en traction des compounds injectés chargés en agrofibrés a été effectuée à l'aide du banc d'essai Instron 33R4204 (Instron, USA) selon la norme européenne NF EN ISO 527-1:1993 sur au moins 6 éprouvettes, préalablement conditionnées.

Une éprouvette est encastrée à ses extrémités dans des mors. L'un des mors est fixe et est relié à un capteur de mesure des efforts, et l'autre mors est mobile et relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement constante. Les mesures sont enregistrées par logiciel BlueHill (Instron, USA), qui permet de paramétrer les variables d'essais et d'acquies expérimentalement la courbe charge-déformation (évolution de la force  $F$  appliquée (en N) en fonction du déplacement  $d$  (en mm)), et de traiter les données.

	Témoine (sans agrofibrés)	Eprouvette avec agrofibrés
Cellule de force (N)	5000	5000
Ecartement entre les mors (mm)	80	90
Vitesse de déplacement du mors supérieur (mm/min)	3	3

Tableau A.VI-8 : Paramètres utilisés lors des essais

Le module d'élasticité ( $E_t$  en MPa), la résistance à rupture ( $\sigma_{max t}$  en MPa) et l'élongation maximale à rupture  $\varepsilon_{max t}$  (en % de longueur initiale) en traction, déterminés sur chaque éprouvette, sont calculés suivant les formules:

$$E_t = \frac{1}{b \times a} \times \frac{F_2 - F_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \sigma_{max t} = \frac{F_{max}}{b \times a} \quad \varepsilon_{max t} = \frac{L_{rupture} - l}{l} \times 100$$

Avec  $F_1$  = Force mesurée aux valeurs de déformation  $\varepsilon_1=0,0005$  (en N)

$F_2$  = Force mesurée aux valeurs de déformation  $\varepsilon_2=0,0025$  (en N)

$F_{max}$  = Charge de rupture (en N)

$b$  = Largeur de l'éprouvette (en mm)

$a$  = Epaisseur de l'éprouvette (en mm)

$l$  = Distance entre les mors (en mm)

$L_{rupture}$  = Distance parcourue par le poinçon au moment de la rupture

### VI.3.4. Pouvoir collant

Deux morceaux de bois ( $L \times l \times h = 7 \times 2,5 \times 0,5 \text{ cm}$ ) ont été assemblés à leur extrémité par collage sur une surface de  $3,1 \text{ cm}^2$  ( $1,25 \times 2,5 \text{ cm}$ ). Seul un des morceaux a été encollé. Une fois le second morceau de bois positionné, les deux pièces sont maintenues sous pression par des pinces à linge et conditionnées durant 60 jours en enceinte climatique à  $25^\circ\text{C}$  et 60% d'humidité relative.

Les essais en traction pour la détermination du pouvoir collant de 5 éprouvettes a été effectuée à l'aide du banc d'essai JFC modèle H5KT (Tinius Olsen, USA).

La résistance à rupture ( $\sigma_{\text{max t}}$  en MPa) en flexion, déterminés sur chaque éprouvette, est calculée de la même manière que pour les essais en traction (§ AVI-VII.3.3).



**Figure A.VI-8 : essais en traction pour la détermination du pouvoir collant sur le banc d'essai JFC modèle H5KT**

<b>Cellule de force (N)</b>	100
<b>Ecartement entre les mors (mm)</b>	10
<b>Vitesse de déplacement du mors supérieur (mm/min)</b>	6

**Tableau A.VI-9 : Paramètres utilisés lors des essais**

### VI.3.5. Dureté de Shore Production de plaques de parement

La mesure de la dureté de surface Shore D des panneaux a été effectuée à l'aide d'un duromètre (Bareiss, Allemagne) selon la norme française NF EN ISO 868. Les indentations ont été effectuées perpendiculairement à la surface, et répétées au moins 24 fois sur chaque face.

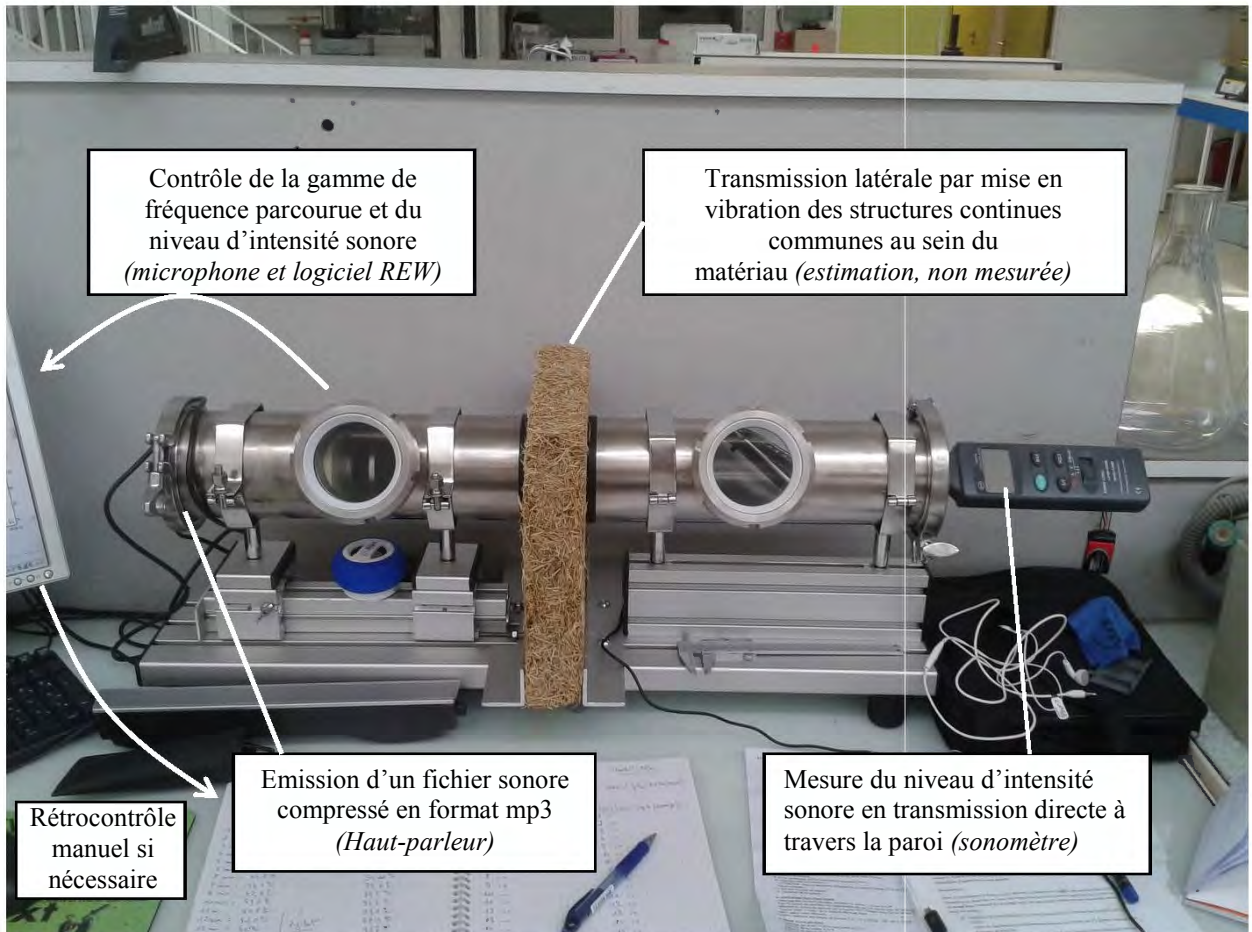
### VI.4. Mesure de l'affaiblissement sonore

La mesure de l'indice d'affaiblissement sonore a été réalisée à l'aide d'un appareillage de laboratoire formé de deux sections tubulaires de  $33,5 \text{ cm}$  de long pour  $10 \text{ cm}$  de diamètre interne, fermées du côté extérieur et ouvertes vers l'intérieur. La première section comporte :

- un haut-parleur, qui génère une gamme d'onde sonore de différentes fréquences (fichier sonore compressé en format mp3, intensité sonore moyenne imposée : 85 dB, gamme de fréquence parcouru : 2Hz à 2,2kHz)
- un microphone relié par ordinateur au logiciel de mesure REW© V5.00 acquérant l'intensité acoustique générée par le haut-parleur (contrôle de l'intensité sonore en amont du matériau à tester, permettant au besoin un rétrocontrôle manuel de l'émission d'onde sonore).

Dans la seconde section, un second microphone relié à un sonomètre (Sonomètre 8850 SI (Manutan (France))) permettant la mesure de l'intensité sonore en décibel a été inclus. L'espace entre les deux sections est ajustable, permettant l'insertion d'un matériau entre le haut-parleur et le sonomètre de mesure.

Les mesures sur le matériau mis en forme dans le moule  $15 \times 15 \text{ cm}$  ont été faites en un point central. Les plaques de dimension  $27 \times 27 \text{ cm}$  ont été mesurées en trois points, répartis selon la diagonale du matériau.



**Figure A.VI-8 : Appareillage de laboratoire construit pour la mesure de l'indice d'affaiblissement sonore**

Information sur le produit	Descriptif
Référence du produit	1888M350
Intitulé du produit	Sonomètre 8850 SI, Modèle: 8850 SI
Largeur	69 mm
Longueur	251 mm
Modèle	8850 SI
Niveau sonore maxi	130 dB
Niveau sonore mini	35 dB
Poids	250 g
Précision dB	1.5 dB
Résolution (Acoustics)	0.1 dB
Épaisseur	40 mm

**Tableau A.VI-10 : Données constructeur du Sonomètre 8850 SI (Manutan (France))**

L'indice d'affaiblissement sonore, en dB/mm, est calculé par la différence entre l'intensité émise et l'intensité mesurée de l'autre côté du matériau (en dB) divisé par l'épaisseur du matériau étudié (mm).

$$I_{\text{affaiblissement sonore}} = \frac{L_{\text{émission}} - L_{\text{réception}}}{e}$$

Avec  $L_{\text{émission}}$  = intensité sonore émise en amont du matériau (en dB)

$L_{\text{réception}}$  = intensité sonore émise en aval du matériau (en dB)

$E$  = épaisseur du matériau étudié (en mm)



## VII. Extraction de graines de Mèlilots

### VII.1. Extraction en réacteur thermorégulé agité

Les extractions discontinues en réacteur « batch » ont été effectuées dans un réacteur thermorégulé agité à double enveloppe de 2L. Le réacteur est pourvu d'un système de condensation pour éviter les pertes sous forme vapeur. Après avoir ajusté si besoin le pH de la solution extractante, elle est mise à la température voulue puis une quantité connue de graines, préalablement broyées à l'aide d'un broyeur à couteaux Pulverisette 19 (Fritsch, Allemagne) munis d'une grille d'1mm, est ajoutée dans le réacteur. Une agitation vigoureuse à 300tpm par une pale en téflon est maintenue pendant une durée déterminée tout le long de l'extraction afin d'assurer une bonne mise en suspension des fragments de graines.

Le mélange obtenu est séparé par centrifugation (centrifugeuse Sigma 6K15 (Sigma Laboratory Centrifuges, Allemagne)) à 20°C durant 10 minutes à 3000g afin de séparer l'extrait surnageant du pied. Une fois isolé, le pH de l'extrait est mesuré, et il est ramené à un pH plus neutre s'il est encore basique.

L'extrait est mélangé à de l'éthanol (ratio volumique de 0,7) et laissé pendant 48h à 4°C. Le précipité formé est séparé par filtration sur toile de 100µm et lavé à l'éthanol (95%) puis à l'acétone (95%). Le mucilage isolé est ensuite séché (50°C, 12h) en étuve ventilée.

Les extraits et les résidus solides sont ensuite stockés à -24°C.



**Figure A.VII-1 : Réacteur agité à double enveloppe utilisé**

Le taux d'extraction de matière sèche  $T_{MS}$  et le taux d'extraction de matière organique  $T_{MO}$  sont exprimé en gramme de matière sèche (ou organique) par rapport à 100g de matière sèche (ou organique) initialement introduite.

$$T_{MS} = \frac{M_{\text{extrait}} \times \%MS_{\text{extrait}}}{M_{\text{graine}} \times \%MS_{\text{graine}}}$$

$$T_{MO} = \frac{M_{\text{extrait}} \times \%MO_{\text{extrait}}}{M_{\text{graine}} \times \%MO_{\text{graine}}} = \frac{M_{\text{extrait}} \times \%MS_{\text{extrait}} \times (1 - \%MM_{\text{extrait}})}{M_{\text{graine}} \times \%MS_{\text{graine}} \times (1 - \%MM_{\text{graine}})}$$

Avec  $M_{i\text{graine}}$  = Masse de graines initialement introduites dans le réacteur (en g)

$\%MS_{\text{graine}}$  = Taux de matière sèche de la graine

$\%MM_{\text{graine}}$  = Taux de matière minérale de la graine

$\%MO_{\text{graine}}$  = Taux de matière organique de la graine

$M_{\text{extrait}}$  = Masse de l'extrait (en g) obtenue après isolation par centrifugation/filtration

$\%MS_{\text{extrait}}$  = Taux de matière sèche de la graine

$\%MM_{\text{extrait}}$  = Taux de matière minérale de la graine

$\%MO_{\text{extrait}}$  = Taux de matière organique de la graine

Le rendement de précipitation du mucilage isolé par précipitation éthanolique par rapport à la graine  $T_{M\text{graine}}$  (ou par rapport à l'extrait  $T_{M\text{extrait}}$ ) est déterminé en g de matière organique dans le précipité éthanolique pour 100g de matière organique dans la graine (ou d'extrait)

$$T_{M\text{graine}} = \frac{M_{\text{mucilage}} \times \%MO_{\text{mucilage}}}{M_{\text{graine}} \times \%MO_{\text{graine}}}$$

$$T_{M \text{ extrait}} = \frac{M_{\text{mucilage}} \times \%MO_{\text{mucilage}}}{M_{i \text{ extrait}} \times \%MO_{\text{extrait}}}$$

Avec  $M_{i \text{ graine}}$  = Masse de graines initialement introduites dans le réacteur (en g)

$\%MO_{\text{graine}}$  = Taux de matière organique de la graine

$M_{\text{extrait}}$  = Masse de l'extrait (en g) obtenu après isolation par centrifugation/filtration

$\%MO_{\text{extrait}}$  = Taux de matière organique de la graine

$M_{\text{mucilage}}$  = Masse de mucilage (en g) isolé par précipitation éthanolique

$\%MO_{\text{mucilage}}$  = Taux de matière organique dans le mucilage isolé par précipitation éthanolique.

Les taux d'extraction d'azote organique, mesuré par la méthode de Kjeldhal, est un indicateur de l'extraction des protéines, et est exprimé en g d'azote organique dans l'extrait pour 100g d'azote organique dans la graine.

$$T_N = \frac{\%N_{\text{extrait}} \times M_{\text{extrait}} \times \%MO_{\text{extrait}}}{\%N_{\text{graine}} \times M_{i \text{ graine}} \times \%MO_{\text{graine}}}$$

Avec  $M_{i \text{ graine}}$  = Masse de graines initialement introduites dans le réacteur (en g)

$\%MO_{\text{graine}}$  = Taux de matière organique de la graine

$\%N_{\text{graine}}$  = Taux d'azote organique de la graine

$M_{\text{extrait}}$  = Masse de l'extrait (en g) obtenue après isolation par centrifugation/filtration

$\%MO_{\text{extrait}}$  = Taux de matière organique de la graine

$\%N_{\text{graine}}$  = Taux d'azote organique de l'extrait.

Les taux d'extraction d'équivalent polysaccharides sont déterminés en fonction de la quantité de monosaccharides présents dans l'extrait après hydrolyse acide douce ( $H_2SO_4$  à 6% volumique, L/S= 150, 90°C) (§ AIV-III.14), en g de monosaccharides extraits après hydrolyse acide douce de l'extrait pour 100g de monosaccharides extraits après hydrolyse acide contenue dans la graine.

$$T_S = \frac{\%Sucre_{60 \text{ extrait}} \times M_{\text{extrait}} \times \%MO_{\text{extrait}}}{\%Sucre_{60 \text{ graine}} \times M_{i \text{ graine}} \times \%MO_{\text{graine}}}$$

Avec  $M_{i \text{ graine}}$  = Masse de graine initialement introduite dans le réacteur (en g)

$\%MO_{\text{graine}}$  = Taux de matière organique de la graine

$\%Sucre_{60 \text{ graine}}$  = Concentration de monomères d'ose i libérés après 60min d'hydrolyse douce (en pourcentage de matière organique) dans l'extrait

$M_{\text{extrait}}$  = Masse de l'extrait (en g) obtenu après isolation par centrifugation/filtration

$\%MO_{\text{extrait}}$  = Taux de matière organique de la graine

$\%Sucre_{60 \text{ extrait}}$  = Concentration de monomères d'ose i libérés après 60min d'hydrolyse douce (en pourcentage de matière organique) dans l'extrait.

L'indice de sélectivité de l'extraction des sucres par rapport aux protéines  $I_{S/P \text{ extrait}}$  et l'indice de pureté en polysaccharide dans le mucilage précipité  $I_{S/P \text{ mucilage}}$  est défini comme le rapport entre la quantité de sucres contenue dans l'extrait (ou le mucilage) et la quantité de protéines contenue dans l'extrait (ou le mucilage), et est exprimé en g de monosaccharides présents dans l'extrait après hydrolyse acide douce dans l'extrait par g d'équivalent protéique dans l'extrait (ou dans le précipité éthanolique).

$$I_{S/P \text{ extrait}} = \frac{\%Sucre_{60 \text{ extrait}}}{\%N_{\text{extrait}} \times 6,25}$$

$$I_{S/P \text{ mucilage}} = \frac{\%Sucre_{60 \text{ mucilage}}}{\%N_{\text{mucilage}} \times 6,25}$$

L'indice extraction d'hémicelluloses  $I_{H/C}$  est défini comme le rapport entre la quantité d'arabinose et de xylose contenue dans l'extrait (§ AIV-III.14) et la quantité de sucres contenue dans l'extrait et est exprimé en g d'arabinose + xylose par g de monosaccharides présents dans l'extrait après hydrolyse acide douce

$$I_{H/C} = \frac{\%Arabnose_{60 \text{ extrait}} + \%Xylose_{60 \text{ extrait}}}{\%Sucre_{60 \text{ extrait}}}$$

L'indice de pureté des galactomannanes  $I_G$  est défini comme le rapport entre la quantité de galactose et de mannose contenue dans le mucilage (§ AIV-III.14) et la quantité de sucres contenue dans le mucilage et est exprimé en g de galactose + mannose par g de monosaccharides présents dans le précipité éthanolique après hydrolyse acide douce.

$$I_G = \frac{\%Galactose_{60 \text{ mucilage}} + \%Mannose_{60 \text{ mucilage}}}{\%Sucre_{60 \text{ mucilage}}}$$

## VII.2. Contacteur Silverson L4RT

Les extractions discontinues en conditions fortement cisailantes ont été effectuées dans un contacteur Silverson L4RT (Silverson, USA) équipé d'une tête de mélange standard (diamètre interne : 3cm, grille à maille carrée de 2mm). Après immersion de la tête dans la solution extractante à température ambiante (25°C), elle est mise en mouvement par le rotor/stator (500tpm) qui crée un vortex de haut en bas au centre du contacteur en plastique de 2,5L. Une quantité connue de graines, non broyées, est ajoutée progressivement dans le contacteur en plastique de 2,5L. Lors de leur passage dans le couple rotor/stator, elles sont fragmentées. Le vortex assure une bonne mise en suspension des graines et des fragments de graines dans l'eau.

Le mélange obtenu est séparé par filtration ou par centrifugation (centrifugeuse Sigma 6K15 (Sigma Laboratory Centrifuges, Allemagne)) à 20°C durant 10 minutes à 3000g afin de séparer l'extrait du pied. Les extraits isolés et les résidus solides sont ensuite stockés à 4°C.

Les rendements d'extraction sont traités comme ci-dessus (§ AIV-VIII.1)



**Figure A.VII-2 : Contacteur Silverson L4RT**

<b>Moteur d'entraînement</b>	250 W, 220 V monophasé, 50-60 Hz.
<b>Régime maximal nominal</b>	8000 rpm (6000 rpm en pleine charge).
<b>Capacité</b>	jusqu'à 12 L.
<b>Mélange en ligne</b>	jusqu'à 1200 L/h.

**Tableau A.VII-1 : Caractéristiques techniques du Pémulsificateur Silverson L4RT**

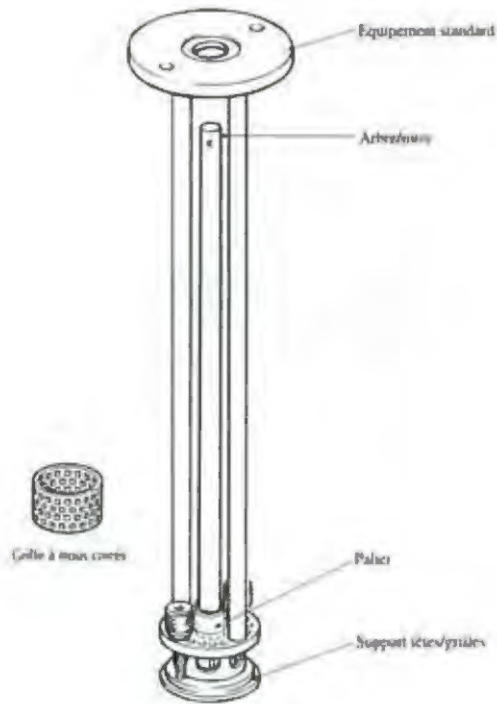


Figure A.VII-3 : Tête de mélange standard contacteur Silverson utilisée

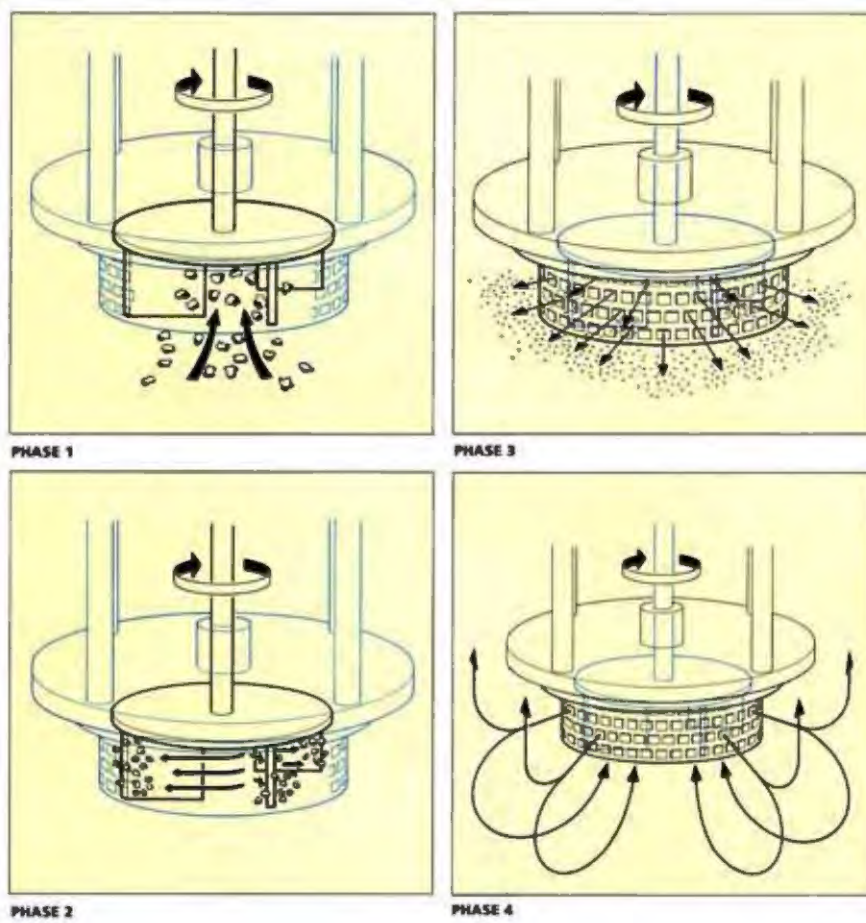


Figure A.VII-4 : Effet de mélange du rotor/stator





## Annexe V: Notions utiles sur la conductivité et d'isolation thermique

La recherche de matériaux de construction isolants alternatifs aux laines minérales est un cheval de bataille des nouvelles normes écologiques, visant à diminuer les pertes d'énergie de chauffage. Un matériau isolant est un matériau s'opposant au transfert de chaleur. Il existe trois modes de transfert de chaleur : la conduction, qui permet l'échange de chaleur de molécule à molécule par contact physique ; la convection, qui permet le transfert de chaleur par mise en mouvement de masse fluide ; et la radiation, ou le transfert se fait de manière ondulatoire.

La conductivité thermique  $\lambda$  est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau est conducteur de chaleur. Le but de ces mesures est d'explorer les possibilités d'utilisation des biomasses fragmentées en tant que sources de matériaux isolants et de déterminer s'il existe des influences du type de biomasse sur ce paramètre.

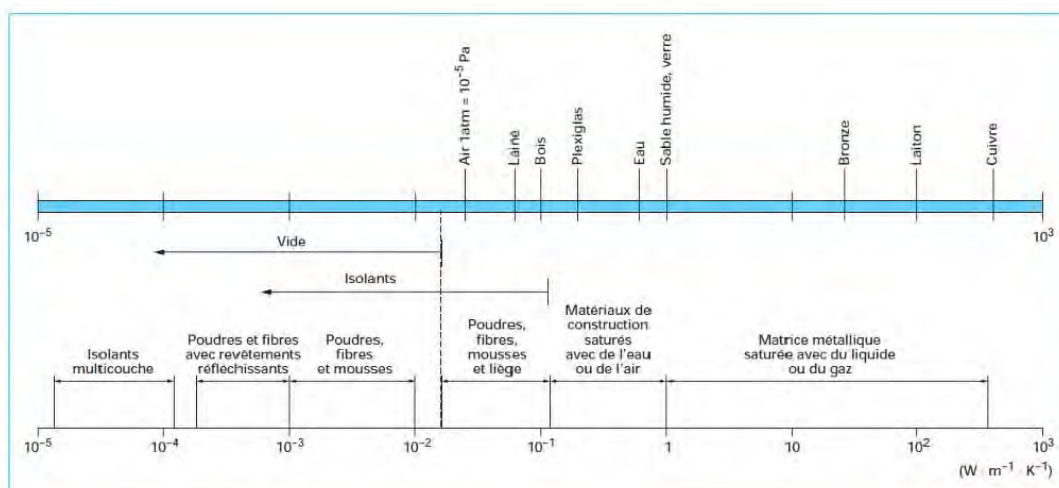
Lors de la recherche de nouvelles sources d'isolants, il y a plusieurs aptitudes à envisager :

- Le pouvoir isolant, caractérisé par la conductivité thermique dénommée  $\lambda$  se mesurant en W/m.K (Tableau Annexe V-1 et Figure Annexe V-1). Plus elle est faible, plus le matériau est isolant. En général, les matériaux considérés comme de bons isolants ont une valeur inférieure à 45 mW/m.K.
- L'inertie thermique, définie par la capacité thermique, notée  $C_p$ , se mesurant en Wh/m<sup>3</sup>.K. Elle donne le pouvoir d'accumulation de chaleur pouvant ensuite être restituée. Plus la  $C_p$  est élevée, plus le matériau sera un réservoir thermique, mais il sera aussi plus long à chauffer initialement.

Conductivités thermiques (W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	
<b>Métaux</b> .....	(10 <sup>1</sup> à 10 <sup>2</sup> )
Argent .....	420
Cuivre .....	370
Fer .....	67
Antimoine .....	19
<b>Diélectriques</b> .....	(1 à 10 <sup>1</sup> )
Glace .....	2,1
Silice .....	12,6 à 6,7
Verre .....	0,8 à 1,0
<b>Liquides</b> .....	(≈ 10 <sup>-1</sup> )
Eau .....	0,6
Huile .....	0,1
<b>Gaz</b> .....	(≈ 10 <sup>-2</sup> )
Air .....	0,024
Dioxyde de carbone .....	0,014
Fréon .....	0,007

**Tableau Annexe V-1: Conductivités thermiques des différents matériaux homogènes à 20°C**

(Klarsfeld et Langlais 2004a)



**Figure Annexe V-1: Conductivités thermiques des différents matériaux homogènes à 20°C**  
(Klarsfeld et Langlais 2004b)

La conductivité thermique est composée de trois paramètres: le transfert par conduction dans le solide et le gaz, qui sont liés l'un à l'autre par la porosité; et le transfert par rayonnement. Généralement, la porosité des matériaux isolants étant élevée, c'est la contribution du gaz qui est dominante (Danckaert 1994). Toutefois, il faut aussi tenir compte d'un autre mode de transfert de la chaleur: la convection. Cette dernière traduit les transferts de chaleur entre le solide immobile et le gaz en mouvement. Lorsque le matériau contient une porosité trop importante, il se forme un réseau de pores connectés, l'air peut s'y déplacer et les transferts de chaleur par convection au sein même du matériau peuvent devenir significatifs (Bories et al. 1995).

Les propriétés thermiques sont aussi liées au pouvoir absorbant des matériaux, qui peuvent contenir des quantités d'eau non négligeables. En se substituant à l'air isolant ( $\lambda=26$  mW/m.K), l'eau, bon conducteur thermique ( $\lambda=602$  mW/m.K), induit une augmentation de la conductivité. Des travaux ont permis de corrélérer la conductivité thermique et la teneur en eau massique dans des bétons allégés avec des fibres de bois. Ils ont montré une augmentation quasi linéaire de 40 à 90 % de la conductivité thermique pour des teneurs en eau variant de 0 à 30 % (Kosny et Desjaarlais 1994).

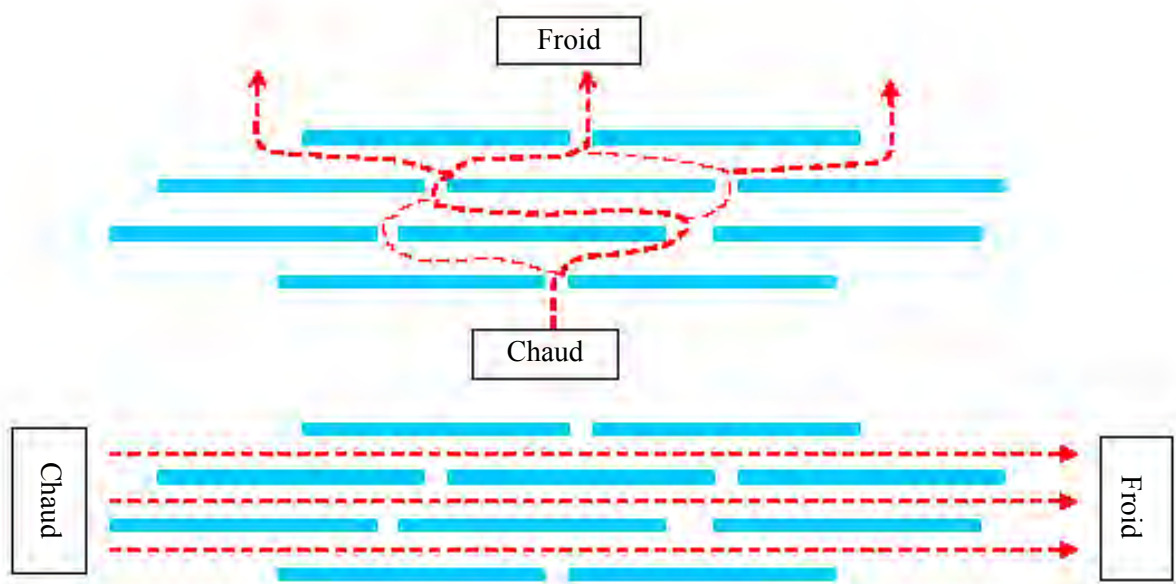
D'un point de vue technique, le caractère physique prédominant pour un bon pouvoir isolant est généralement la porosité, qui peut se retrouver à deux échelles : à l'échelle du matériau dans son ensemble, mais aussi au niveau des éléments individuels qui le compose. Il est possible de classer les matériaux poreux et isolants en trois catégories morphologiques des éléments individuels composant le matériau (Klarsfeld et Langlais 2004a) :

- Les milieux fibreux, comme par exemple les laines minérales ou organiques
- Les milieux cellulaires, comme par exemple les matières plastiques alvéolaires
- Les milieux pulvérulents ou granulaires, comme les perlites et les vermiculites.

Il est possible de classer les matériaux poreux et isolants en fonction de la morphologie d'ensemble du matériau en trois catégories (Klarsfeld et Langlais 2004a) :

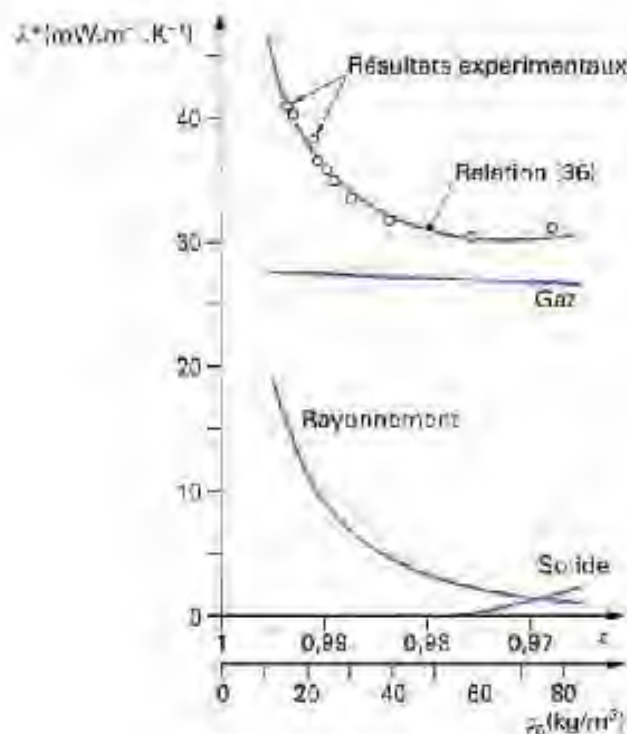
- Les matériaux poreux non consolidés, comme les mats de fibres ou les granulats en vrac
- Les milieux poreux à cellules ouvertes, comme les éponges naturelles ou certains plastiques expansés alvéolaires
- Les milieux poreux à cellules fermées comme le verre cellulaire ou certains plastiques expansés alvéolaires

Ici aussi, l'isotropie et l'anisotropie géométrique du matériau influence la conductivité thermique du matériau, principalement via sa composante de transfert de chaleur par convection (Figure Annexe V-2) (Klarsfeld et Langlais 2004b).



**Figure Annexe V-2 : Exemple de transfert thermique au sein d'un matériau anisotrope type mat de fibres**

Les fibres longues présentent une grande sensibilité à la densité. Mais contrairement aux fibres issues de broyat, l'augmentation de la densité n'est pas synonyme d'augmentation de la conductivité thermique. En effet, les mats de fibres étant des milieux fortement lacunaires, ils présentent une très grande porosité. Or, quand la porosité devient trop importante, le transfert par convection et par rayonnement devient plus important (Bories et al. 1995) (Figure Annexe V-2).



**Figure Annexe V-3: Modes de transfert de chaleur dans un isolant fibreux à température ambiante**  
(Bories et al. 1995)

➤ **Mesure du coefficient de conductivité thermique par la méthode de mesure à plaque chaude gardée**

Le principe de cette analyse est de mesurer le rapport entre une différence de température et la densité de flux thermique qui en résulte, c'est-à-dire la résistance thermique. On soumet un échantillon supposé homogène en surface (mais pouvant être hétérogène en épaisseur) à une densité de flux thermique uniforme et constante en chaque point afin de reproduire les conditions du transfert de chaleur en régime stationnaire. On chauffe par effet Joule une plaque métallique (plaque chaude), située d'un côté de l'échantillon. De l'autre côté de l'échantillon se trouve une seconde plaque de température inférieure à celle de la plaque chaude (plaque froide) muni de détecteur de flux thermique,

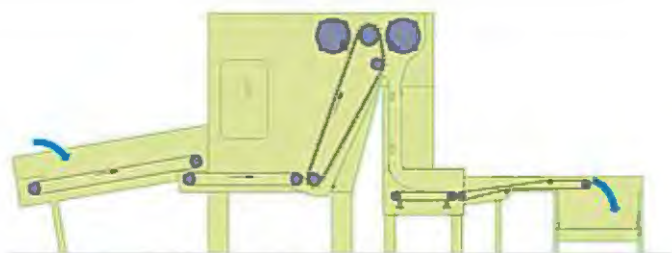
Il existe deux types d'appareils effectuant les mesures à plaque chaude gardée : les modèles à deux éprouvettes, nécessitant deux échantillons identiques, et les modèles à une éprouvette, nécessitant la présence d'une contre plaque chauffée afin que l'énergie émise par la plaque chaude s'écoule entièrement à travers l'échantillon testé. Pour éviter les fuites latérales à travers la structure même de la plaque chaude, une zone thermorégulée (zone de garde) mise en place en périphérie de la zone de mesure, permettant d'assurer en moyenne une température identique à celle de la zone de mesure (Klarsfeld et De Ponte 2002). Elle permet de corriger le flux thermique traversant les bords du matériau, compensant ainsi les pertes latérales

## Annexe VI : Défibrage mécanique – Essai en pilote industriel

### Machines (Opérations unitaires) utilisées lors des essais chez LAROCHE

#### ➤ Ouvre-balle en continu

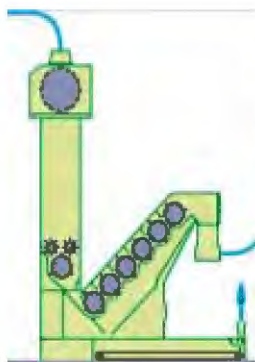
Cet appareil a pour fonction de dérouler les balles afin de séparer les brins de pailles/tiges. Elle permet aussi d'éliminer les objets lourds (pierres, morceaux de bois...) potentiellement inclus dans la balle qui pourraient endommager les appareils en aval.



#### ➤ Batteuse/décortiqueuse

La décortication est la séparation mécanique des fibres libériennes du matériel non-libérien des tiges. Dans le cas spécifique du lin, le processus est aussi appelé « teillage ». Dans le système proposé par LAROCHE, des cylindres de battage (photo de droite) viennent frapper les pailles, cassant ainsi les parties dures sans sectionner les parties souples. Dans le cas du chanvre, le bois de la tige est donc fragmenté en chènevotte et en grande partie séparée des fibres libériennes longues. Des perforations le long des cylindres de battage permettent d'éliminer une grande partie de la chènevotte et des agrofibrilles courtes.

Il s'agit donc d'une action combinée de broyage par choc et de sérantage (action de peigner les agrofibrilles dans le sens de la longueur pour les paralléliser et par la même occasion enlever des agrofibrilles courtes ainsi que les matières étrangères (chènevottes) restantes).



Il existe une alternative à la batteuse : le broyeur à rouleaux. Il s'agit de séries de paires de rouleaux cannelés de broyage superposés et entraînés en rotation de manière synchronisée. D'écartement contrôlé, les cannelures des rouleaux supérieurs viennent s'engrener sans contact entre deux cannelures du rouleau inférieur. Une diminution progressive de la taille des cannelures permet de décoller les anas au plus profond de la tige.

#### ➤ Effilocheur – Piqueur (ouvreuse)



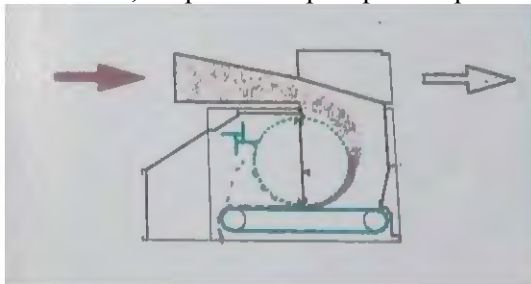
Comme son nom l'indique, cette machine sert à défaire les agrofibres du tissu végétal pour le réduire en bourre. Pour ce faire, le mat de matière végétale est pincé entre deux rouleaux d'alimentation et est présenté densifié à un rouleau à pointes en rotation. Les pointes vont entraîner/peigner les morceaux de tissu végétal/faisceaux de agrofibres, tout en les cisillant par la même occasion, par pincement entre l'auge d'alimentation et les pointes. Ce processus permet aussi de dégager et d'aligner des agrofibres.



*Remarque : L'auge montée sur leur effilocheuse Excel utilisée est plus douce que celle montée sur la Cadette 1000 de Tarbes → Le pincement des agrofibres est donc moins agressif lors de nos essais chez LAROCHE que lors de nos essais à Agromat*

#### ➤ Compresseur/dépoussiéreur

Le compresseur est composé d'un cylindre perforé rotatif aspirant et d'une tapis de buté. Les agrofibres viennent se plaquer contre le cylindre et se font densifier en mat entre lui et le tapis de buté. Par la même occasion, les particules plus petites que les perforations sont éliminées par aspiration.



#### ➤ Effilocheuse –cotoniseur

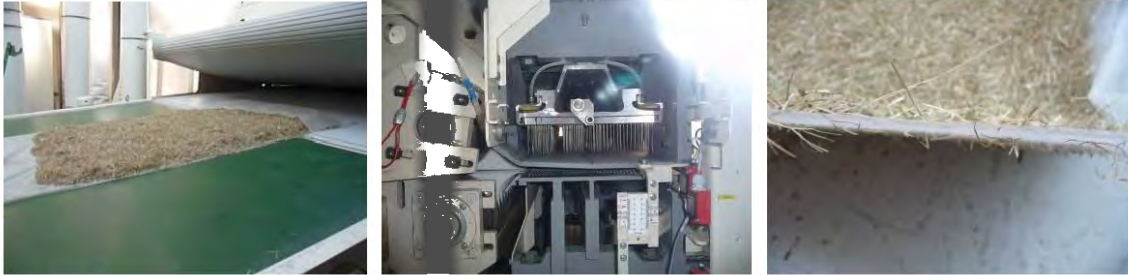
La « cotonisation » des agrofibres naturelles est le procédé qui consiste à affiner et diviser les fibres libériennes (en particulier celles du lin) jusqu'à la fibre unitaire et à la raccourcir jusqu'à approcher la longueur du coton (15 à 25 mm). Pour ce faire, LAROCHE utilise des rouleaux à pointes et des contre-rouleaux spécifiques (photo du milieu). La photo de droite montre les agrofibres avant (gauche) et après (droite) le passage dans l'effilocheuse cotonisante.



## Appareillage complémentaire

### ➤ *Aiguilleteuse*

L'aiguilleteuse est une technique de fabrication où la consolidation de non-tissés consiste à emmêler des fibres textiles entre elles (et éventuellement dans un tissu), au moyen d'aiguilles portant des barbelures. Il a pour but de créer des ponts de fibres verticaux ("aiguillettes") entre les différentes nappes afin de les maintenir ensemble par l'orientation mécanique des fibres à travers la nappe. Un mécanisme imposant un mouvement alternatif à des aiguilles (avec ou sans barbes) s'insère au travers d'un plateau perforé dans la nappe de textile non tissé et se retirent, laissant les fibres enchevêtrées.



### Ensimage des agrofibres

« L'ensimage a pour but d'introduire dans la laine une certaine quantité d'huile pour favoriser le glissement des fibres au cardage et au peignage, qui ne pourrait pas bien se faire si la fibre restait vrillée comme elle l'est après le séchage. »

*(D. de Prat, Nouveau manuel complet de filature; Ire partie: Fibres animales & minérales, Encyclopédie Roret, 1914)*

LAROCHE propose deux types d'unité d'ensimage par pulvérisation. Une est adaptée à l'enduction des agrofibres sur tapis, et l'autre est une unité de pulvérisation en tuyauterie sur les agrofibres transportées via aéraulique.



## Essai menée sur la Rouche

Pour rappel, la Rouche est une biomasse endémique du territoire de la Communauté de Communes Cœur d'Estuaire. Elle est composée d'un ensemble d'herbacées poussant sur des terres humides.

Matière première	Paramètres			Nombre de passage
	Appareillage	Distance Auge-Tambour	Vitesse de rotation du tambour	
Rouche	<b>1 Effilocheuse - piqueur "Excel" + Compresseur/dépoussiéreur</b> <i>L'auge plus douce entraîne un pincement/cisaillement moins agressif des agrofibrés. La Rouche est moins défibrée et de la biomasse intacte est évacuée par gravité (équivalent aux "agrofibrés de tapis" de la Cadette 1000) (photo b), ce qui entraîne un bourrage de l'évacuation (photo c). Les agrofibrés en sortie sont grossièrement défibrés (photo a)</i> <i>Lors du 2nd passage de la Rouche défibrée une première fois, les agrofibrés en sortie sont broyées (et pas défibrés). On peut faire l'hypothèse que l'absence de nappeur (qui sert à l'orientation des agrofibrés entre les deux passages) couplé à une vitesse de rotation du tambour très élevée engendre un défibrage trop violent</i>	0,8 mm	1150 tpm (2000 tpm sur Cadette 1000)	2
	<b>2 Effilocheuse - piqueur "Excel" + Compresseur/dépoussiéreur</b> <i>On peut observer un allongement notable des agrofibrés en sortie. Cependant la classification des agrofibrés de tapis est toujours mauvaise.</i>	0,8 mm	950 tpm (1500 tpm sur Cadette 1000)	2
	<b>3 Effilocheuse - piqueur "Excel" + Compresseur/dépoussiéreur</b> <i>Après trois passages montrant un affinage dans le défibrage et dans la séparation des agrofibrés longues et des agrofibrés moyennes, les agrofibrés commencent à ressembler aux agrofibrés obtenues sur Cadette 1000 (AGROMAT) (photo d)</i> <i>Après trois passages, les agrofibrés longues obtenues représentent 39% de la masse initiale (contre 55% en moyenne lors de nos essais), 31% de la matière première se retrouve évacuée sur le "Tapis" (contre 20% en moyenne pour nos essais) et 30% de la matière est éliminée sous forme de poussières (contre 25% en moyenne pour nos essais)</i> <b>Batteuse</b> <i>Après un battage des agrofibrés longues de Rouche, 1/3 de la matière initiale, composée d'agrofibrés de petite taille (1-3cm) est séparée de l'agrofibre longue. Le rendement final en agrofibre longue est donc de 25,9%</i> <b>Aiguilletage (500-600mg/m<sup>2</sup>)</b> <i>Un aiguilletage d'agrofibrés longues de Rouche a été effectué. Cependant, les agrofibrés de Rouche étant courte au vue des agrofibrés longues "habituelles" (lin, chanvre,...), l'aiguilletage a été effectué sur un intissé-support. Les agrofibrés de Rouche ont bien été piquées dans l'intissé, mais l'aiguilletage des agrofibrés s'est révélé insuffisant pour assurer une bonne cohésion des agrofibrés entre elles.</i> <i>Au vue du comportement des agrofibrés, l'aiguilletage d'un mélange "agrofibrés longues" - agrofibrés de Rouche à un ratio de 10/90 est tout à fait envisageable.</i>	0,8 mm	800 tpm (1000 tpm sur Cadette 1000)	3

Suite à ces essais, une chaîne d'opération unitaire nécessaire à la production industrielle de trois classes d'agrofibrés à partir de la Rouche a pu être dessinée. Elle consiste en l'enchaînement d'un ouvre-balle/dépierreuse en continu, de trois effilocheurs – piqueurs Excel et d'une batteuse.

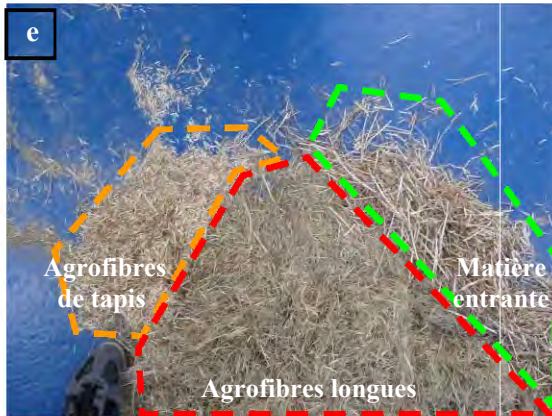




## Essai menée sur le Mélilot

Pour rappel, le Mélilot est une plante mise en culture sur le territoire de la Communauté de Communes Cœur d'Estuaire. Elle a pour particularité d'être composée majoritairement de deux fractions fibreuses : des agrofibrés corticales longues et souples (aussi appelées fibres libériennes) situées à la périphérie de la tige, et un cœur constitué d'un bois rigide. Les tiges étant de grande taille (1.4 à 1.6m), une prédécoupe a été nécessaire afin de pouvoir alimenter dans les machine de LAROCHE.

Matière première	Appareillage	Paramètres		Nombre de passages
		Distance Auge-Tambour	Vitesse de rotation du tambour	
Mélilot	<p><b>1 Batteuse</b></p> <p><i>Le battage des tiges de mélilots à humidité d'équilibre (moins de 8% d'humidité) s'est avéré décevant car le bois et les agrofibrés corticales de mélilots ne se séparent pas bien. La batteuse, au lieu de casser le bois en petits fragments tout en préservant les fibres libériennes corticales, brisait les tiges sans séparations vraiment efficaces des deux fractions fibreuses. Nous avons donc réhumidifié les tiges afin de les rendre moins cassantes.</i></p>			
Mélilot (réhumidifié)	<p><b>Effilocheuse - piqueur</b></p> <p><b>2 "Excel" +</b></p> <p><b>Compresseur/dépoussiéreur</b></p> <p><i>Le premier passage en Excel s'est avéré semblable aux essais menés sur la Rouche: la réduction de taille des "agrofibrés de Tapis" est bien moindre que lors de nos essais sur Cadette 1000, et une grande quantité de agrofibrés corticales ont été "éliminées" sans être séparées du bois. De même les agrofibrés en sortie sont encore fortement contaminés par de grands fragments de bois.</i></p> <p><b>Batteuse</b></p> <p><i>Lors du battage des agrofibrés "longues" de mélilot, 79% de la matière entrante est évacuée comme agrofibrés "non-longues". Dans ces "déchets" se trouve un bonne partie du bois, mais comportent aussi des agrofibrés corticales encore rattachées à eux</i></p> <p><b>Effilocheuse - piqueur</b></p> <p><b>"Excel" +</b></p> <p><b>Compresseur/dépoussiéreur</b></p> <p><i>Le second passage en Excel à permis d'affiner la agrofibre et de continuer à la "dépolluer". À la sortie du compresseur/dépoussiéreur, les agrofibrés forment un mat de cohésion comparable à celui obtenu lors de nos essais sur Cadette 1000.</i></p> <p><b>Batteuse</b></p> <p><i>Le second battage a permis de diminuer le taux de bois dans les agrofibrés à environ 5%, taux acceptable pour une partie des applications industrielles usuelles</i></p> <p><b>3 Effilocheuse –cotoniseur</b></p> <p><i>Lors de l'essai de cotonisation sur les agrofibrés longues obtenues après un passage en Excel, les agrofibrés longues de Mélilot ont été encore un peu plus affinées. Cependant, la présence de bois de Mélilot "contaminant" les agrofibrés longues s'est avéré problématique car "salissant" pour les rouleaux cotoniseurs. Néanmoins, l'affinage des agrofibrés longues est encourageant, même si la longueur est diminuée.</i></p> <p><i>Les fibres libériennes de mélilot sont aussi cotonisables.</i></p>	1,5 mm	950 tpm (1500 tpm sur Cadette 1000)	



### Défibrage de la Rouche

- a – Agrofibrés longues après 1 passage en Excel (condition 1)
- b – Agrofibrés de tapis après 1 passage en Excel (condition 1)
- c – Bourrage de l'évacuation des agrofibrés de tapis
- d – Agrofibrés longues après 3 passages en Excel
- e – Différentes fractions d'agrofibrés lors du 3<sup>ème</sup> passage en Excel
- f – Agrofibrés longues de Rouche aiguilletée sur un intissé
- g – Faible cohésion des agrofibrés de Rouche aiguilletés







### Défibrage du Mûliot

h et i – Tige de mûliot après battage

j – Fibres de Mûliot « colonisées »

k - Fibres de Mûliot avant (à gauche) et après (à droite) la cotonnisation



---

## Annexe VII : Comportement à l'humidité des plaques auto-liées d'agrofibras de Foin des Marais et de Rouche

---

Afin d'étudier le comportement des fibres auto-assemblées face aux variations d'humidité, les éprouvettes de 3x3cm d'agrofibras de Foin des Marais et de Rouche thermopressées sont stabilisées à 25°C et 60% d'humidité relative. Après 30 jours, les dimensions et les masses des éprouvettes sont mesurées, puis elles sont exposées à une humidité relative de 100% à 25°C. Après 30 jours de stabilisation, les évolutions d'épaisseur et de masse sont relevées ; puis les éprouvettes sont reconditionnées à 60% d'humidité relative durant 30 jours et à nouveau mesurées.

Le test d'immersion est un test en condition extrême. Les éprouvettes de 3x3cm d'agrofibras de Foin des Marais et de Rouche thermopressées, stabilisées au préalable à 25°C et 60% d'humidité relative, ont été immergées durant 6 jours dans l'eau, et laissées à ressuyer durant 2 jours sur une plaque perforée dans une enceinte à 25°C et 60% d'humidité relative, les dimensions et les masses des éprouvettes sont mesurées.

Toutefois, certains résultats n'ont pas pu être obtenus car les éprouvettes se sont trop fortement dégradées lors des essais. On peut aussi noter que dans la quasi-totalité des cas, des moisissures se sont développées sur les éprouvettes durant leur temps d'immersion et durant leur période de ressuyage.



### ➤ Variations dimensionnelles face à l'humidité

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau Annexe VI-1. La variation du taux d'humidité ambiante entraîne une diminution de la masse volumique des matériaux d'en moyenne  $12 \pm 9\%$ , due principalement à une augmentation de l'épaisseur d'en moyenne  $19 \pm 11\%$  (Figures Annexe VI-1 et Annexe VI-2). Cette augmentation peut être due au gonflement des fibres lignocellulosiques, mais aussi à une diminution de la cohésion interne. Lorsque l'on rééquilibre les matériaux à 60% d'humidité relative, il n'y a pas de retour à la masse volumique initiale. Elle reste semblable à celle avant rééquilibrage (Figure Annexe VI-1). Cependant, les épaisseurs diminuent sans pour autant revenir à leur état initial, hormis dans le cas des éprouvettes thermopressées dans les conditions 1 de fibres de Rouche broyées à 60% d'humidité à l'aide d'une grille de calibration de 12mm. Les éprouvettes perdent donc un peu en masse lors du rééquilibrage, la masse surement représentée par de l'eau libre évaporée.

À 100% d'humidité relative, les analyses DVS de la Rouche et du Foin des Marais ont révélé la présence d'eau libre. Cette eau adsorbée par les fibres, qui dans l'absolu augmente la masse du matériau, est aussi disponible pour réagir avec certains composants hydrosolubles, permettant ainsi l'assemblage des fibres entre elles et pouvant aboutir à une diminution de la cohésion interne du matériau, et donc à l'augmentation de l'épaisseur. Toutefois, il apparaît que les variations de densité lors de l'équilibrage sont d'avantage liées aux variations d'épaisseur des matériaux qu'à l'augmentation du taux d'eau contenu dans les matériaux (Figure Annexe VI-3). Dans le cas des broyats, il semblerait que plus le matériau a été densifié, plus l'augmentation de l'épaisseur due à l'eau est importante. Cela confirme bien la part importante qu'ont les molécules hydrophiles dans le mécanisme d'auto-liaison des fibres entre elles.

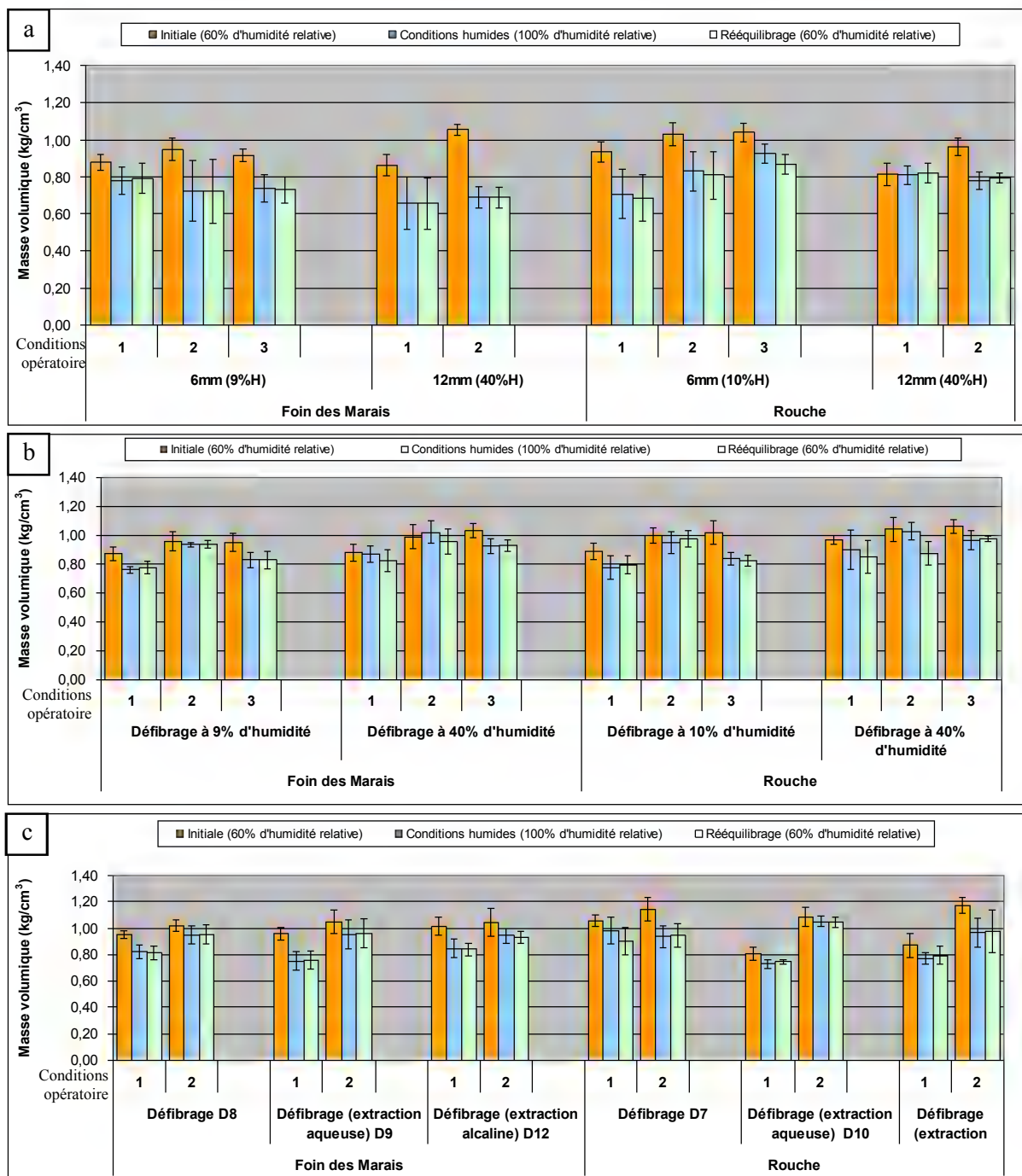
On peut toutefois noter que les agrofibras longues au mat de Foin des Marais et de Rouche auto-liées, en particulier dans les conditions 2, sont moins sensibles à l'humidité, les variations d'épaisseurs restant modestes ( $7\% \pm 8$  d'augmentation d'épaisseur en moyenne, contre  $18\% \pm 11$  dans le cas des fibres broyées) (Figure Annexe VI-1 et Annexe VI-2). Or ces agrofibras présentent la particularité d'avoir des facteurs de forme élevés permettant la formation de mats relativement cohésifs. Il est fortement probable que, dans ces cas-là, l'ancrage mécanique permette d'assurer la cohésion lorsque le liant hydrophile ou hydrosoluble est déficitaire.

Matière végétale	Technique de défibrage	Conditions opératoires	Densité moyenne des éprouvettes conditionnées à 60% d'humidité		Densité moyenne des éprouvettes conditionnées à 100% d'humidité		Densité moyenne des éprouvettes conditionnées à 100% d'humidité, puis à 60% d'humidité	
			Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Epaisseur (mm)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Epaisseur (mm)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Epaisseur (mm)
Foin des Marais	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>	Condition 1 <i>(185°C, 1.5 min 79 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	0,88 ± 0,04	3,77 ± 0,06	0,78 ± 0,07	4,33 ± 0,36	0,79 ± 0,08	4,07 ± 0,30
	Broyat (12mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		0,86 ± 0,06	3,87 ± 0,32	0,66 ± 0,14	4,55 ± 0,49	0,66 ± 0,14	4,23 ± 0,47
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 9% d'humidité)</i>		0,87 ± 0,05	3,40 ± 0,25	0,76 ± 0,02	4,28 ± 0,34	0,77 ± 0,04	3,81 ± 0,29
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		0,88 ± 0,06	3,66 ± 0,13	0,87 ± 0,06	4,28 ± 0,27	0,83 ± 0,08	4,26 ± 0,35
	Extrudat (D8)		0,95 ± 0,03	3,75 ± 0,16	0,82 ± 0,05	4,30 ± 0,22	0,81 ± 0,05	4,12 ± 0,26
	Extrudat (D9) <i>(extraction aqueuse)</i>		0,96 ± 0,05	3,47 ± 0,13	0,75 ± 0,07	4,57 ± 0,42	0,76 ± 0,07	4,40 ± 0,40
	Extrudat (D12) <i>(extraction alcalin)</i>		1,01 ± 0,07	3,60 ± 0,28	0,85 ± 0,07	4,30 ± 0,33	0,84 ± 0,05	4,11 ± 0,30
Rouche	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 10% d'humidité)</i>		0,93 ± 0,05	3,72 ± 0,20	0,71 ± 0,13	4,79 ± 0,40	0,69 ± 0,13	4,60 ± 0,43
	Broyat (12mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		0,81 ± 0,06	3,78 ± 0,43	0,81 ± 0,05	4,41 ± 0,22	0,82 ± 0,05	3,88 ± 0,18
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 10% d'humidité)</i>		0,89 ± 0,06	3,42 ± 0,22	0,78 ± 0,08	4,02 ± 0,23	0,79 ± 0,06	3,54 ± 0,14
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		0,97 ± 0,03	3,57 ± 0,17	0,90 ± 0,14	4,25 ± 0,37	0,85 ± 0,11	4,20 ± 0,28
	Extrudat (D7)		1,05 ± 0,04	3,15 ± 0,29	0,98 ± 0,10	3,73 ± 0,38	0,90 ± 0,10	3,88 ± 0,39
	Extrudat (D10) <i>(extraction aqueuse)</i>		0,81 ± 0,05	4,10 ± 0,20	0,73 ± 0,03	4,90 ± 0,13	0,74 ± 0,02	4,72 ± 0,18
	Extrudat (D11) <i>(extraction alcalin)</i>		0,87 ± 0,09	3,89 ± 0,20	0,77 ± 0,05	5,01 ± 0,21	0,80 ± 0,07	4,63 ± 0,22
Foin des Marais	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>	Condition 2 <i>(190°C, 2.5 min 181 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	0,95 ± 0,06	3,29 ± 0,17	0,72 ± 0,16	4,06 ± 0,59	0,72 ± 0,17	3,83 ± 0,56
	Broyat (12mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		1,05 ± 0,03	3,09 ± 0,16	0,69 ± 0,06	4,79 ± 0,35	0,69 ± 0,06	4,33 ± 0,27
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 9% d'humidité)</i>		0,96 ± 0,07	3,16 ± 0,26	0,94 ± 0,02	3,21 ± 0,14	0,94 ± 0,03	2,93 ± 0,10
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		0,99 ± 0,08	3,69 ± 0,37	1,02 ± 0,08	3,53 ± 0,17	0,96 ± 0,09	3,58 ± 0,21
	Extrudat (D8)		1,02 ± 0,04	3,38 ± 0,06	0,95 ± 0,07	3,74 ± 0,27	0,95 ± 0,07	3,55 ± 0,27
	Extrudat (D9) <i>(extraction aqueuse)</i>		1,05 ± 0,09	3,15 ± 0,32	0,95 ± 0,11	3,70 ± 0,52	0,96 ± 0,11	3,59 ± 0,50
	Extrudat (D12) <i>(extraction alcalin)</i>		1,04 ± 0,11	3,44 ± 0,48	0,94 ± 0,05	3,77 ± 0,40	0,93 ± 0,04	3,60 ± 0,55

Matière végétale	Fraction	Conditions opératoires	Densité moyenne des éprouvettes conditionnées à 60% d'humidité		Densité moyenne des éprouvettes conditionnées à 100% d'humidité		Densité moyenne des éprouvettes conditionnées à 100% d'humidité, puis à 60% d'humidité	
			Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Épaisseur (mm)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Épaisseur (mm)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Épaisseur (mm)
Rouche	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 10% d'humidité)</i>	Condition 2 <i>(190°C, 2.5 min 181 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	1,03 ± 0,06	3,19 ± 0,25	0,83 ± 0,11	4,09 ± 0,56	0,81 ± 0,13	3,93 ± 0,43
	Broyat (12mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		0,96 ± 0,05	3,42 ± 0,32	0,78 ± 0,04	4,22 ± 0,17	0,79 ± 0,02	3,77 ± 0,14
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 10% d'humidité)</i>		1,00 ± 0,05	3,08 ± 0,22	0,95 ± 0,08	3,43 ± 0,19	0,97 ± 0,06	3,05 ± 0,20
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		1,04 ± 0,08	3,06 ± 0,18	1,03 ± 0,06	3,09 ± 0,17	0,88 ± 0,08	3,29 ± 0,16
	Extrudat (D7)		1,14 ± 0,09	3,03 ± 0,22	0,93 ± 0,08	3,55 ± 0,30	0,95 ± 0,09	3,45 ± 0,26
	Extrudat (D10) <i>(extraction aqueuse)</i>		1,08 ± 0,07	3,07 ± 0,26	1,05 ± 0,04	3,71 ± 0,45	1,05 ± 0,04	3,66 ± 0,45
	Extrudat (D11) <i>(extraction alcalin)</i>		1,17 ± 0,06	2,97 ± 0,06	0,97 ± 0,11	3,89 ± 0,36	0,97 ± 0,16	3,66 ± 0,49
Foin des Marais	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 10% d'humidité)</i>	Condition 3 <i>(185°C, 1.5 min 315 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	0,92 ± 0,04	3,82 ± 0,31	0,74 ± 0,07	4,6 ± 0,45	0,73 ± 0,07	4,43 ± 0,46
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 10% d'humidité)</i>		0,95 ± 0,06	3,28 ± 0,41	0,83 ± 0,05	3,7 ± 0,47	0,83 ± 0,06	3,54 ± 0,49
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		1,03 ± 0,05	3,44 ± 0,31	0,93 ± 0,05	4,23 ± 0,67	0,93 ± 0,04	3,94 ± 0,64
Rouche	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		1,04 ± 0,05	2,98 ± 0,33	0,92 ± 0,05	3,77 ± 0,56	0,87 ± 0,05	3,75 ± 0,58
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 9% d'humidité)</i>		1,02 ± 0,08	3,43 ± 0,42	0,84 ± 0,04	4,26 ± 0,37	0,83 ± 0,04	3,99 ± 0,38
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		1,06 ± 0,05	3,02 ± 0,17	0,96 ± 0,06	3,32 ± 0,32	0,97 ± 0,02	3,09 ± 0,37

**Tableau Annexe VI-1 : Influence de l'humidité sur la densité et l'épaisseur de matériaux faits d'agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche auto-liées par thermopressage**

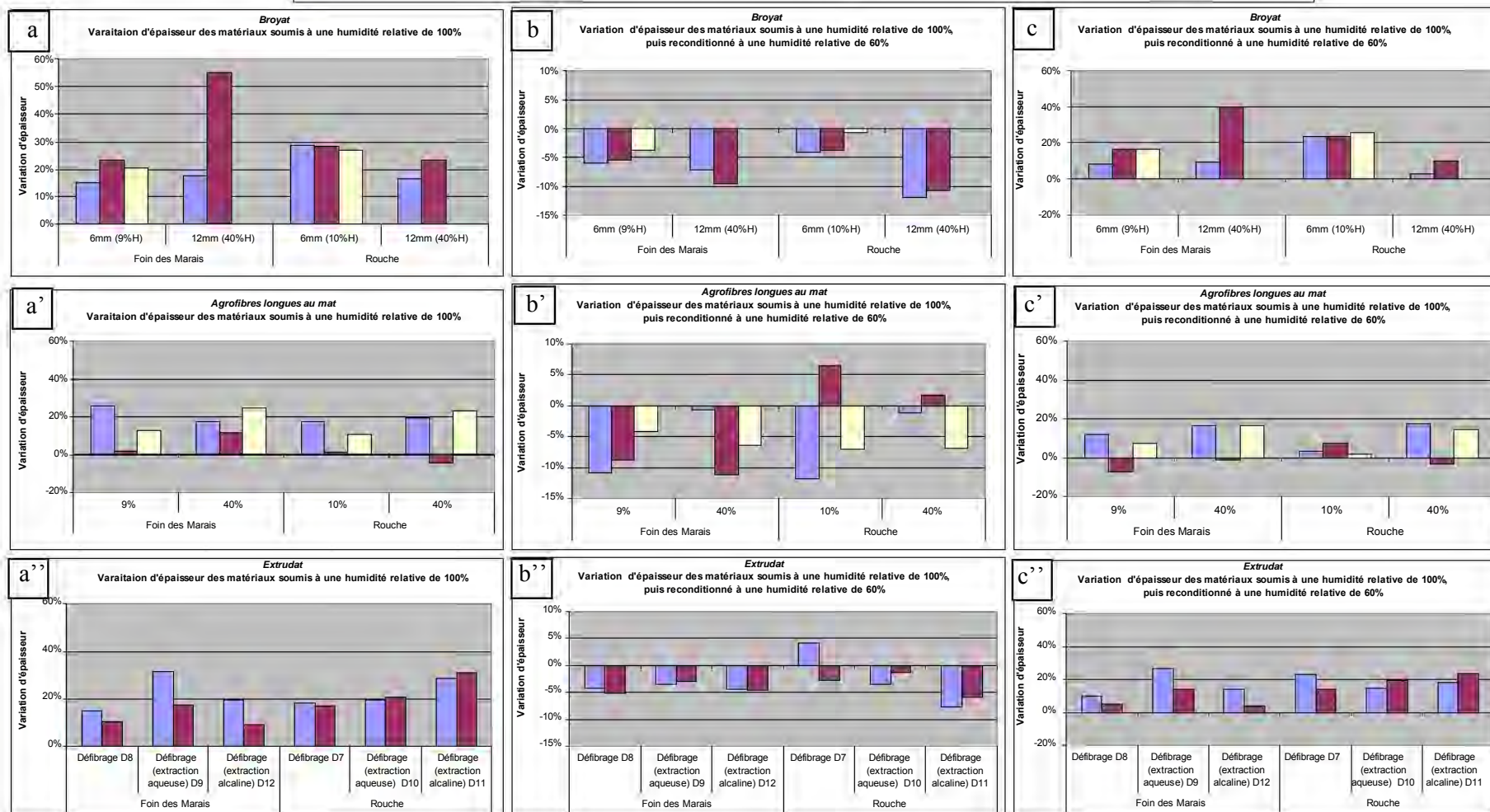




**Figure Annexe VI-1 : Evolution de la densité des matériaux issus des agrofibres de Foin des Marais et de Rouche thermopressées soumis à des conditions humides**

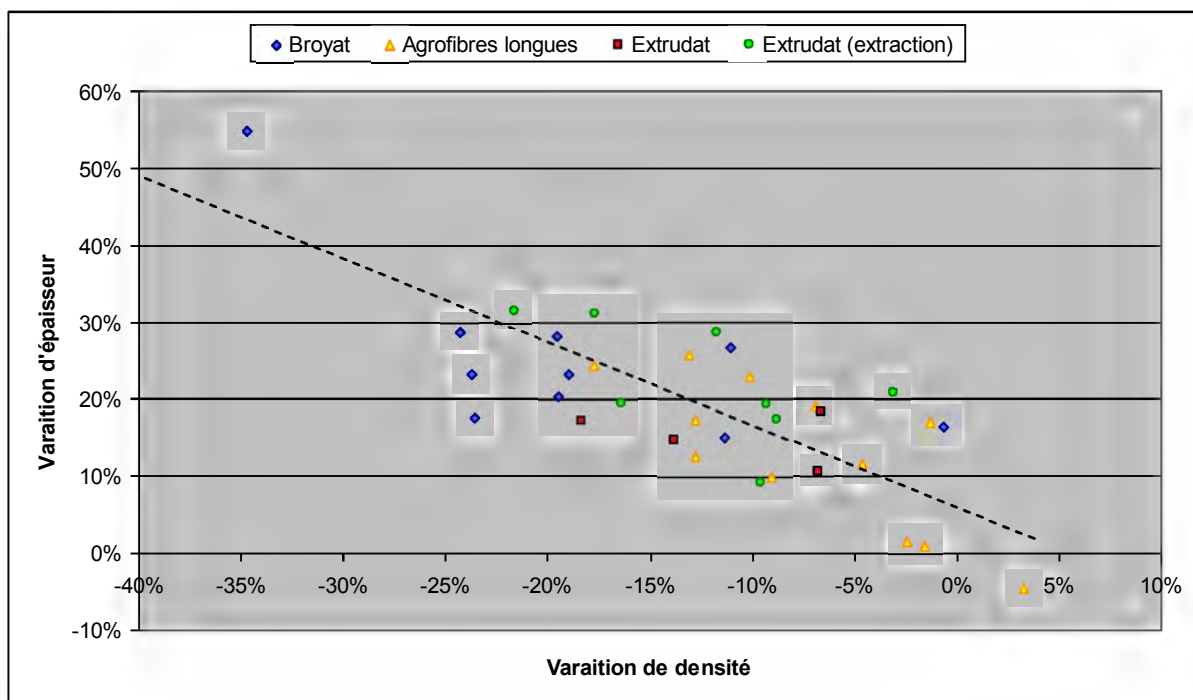
- a – Broyats issus de la fragmentation par broyeur à marteaux ;
- b – Agrofibres longues au mat issues du défilage mécanique en équipement pilote Cadette100 ;
- c – Extrudats issus du défilage thermo-mécanique en extrudeur bi-vis

■ Condition 1 (185°C, 79kg/cm<sup>2</sup>, 1,5min) ■ Condition 2 (190°C, 181kg/cm<sup>2</sup>, 2,5min) □ Condition 3 (185°C, 315kg/cm<sup>2</sup>, 1,5min)



**Figure Annexe VI-2 : Influence de l'humidité sur la densité des matériaux d'agrofibres auto-liés par thermopressage**

- a, a', a'' - Variation d'épaisseur des matériaux conditionnés à une humidité relative de 100%, comparée aux matériaux initiaux conditionnés à une humidité relative de 60%
- b, b', b'' - Variation d'épaisseur des matériaux conditionnés à une humidité relative de 100%, puis reconditionnés à une humidité relative de 60%, comparée aux matériaux initiaux conditionnés à une humidité relative de 60%
- c, c', c'' - Variation d'épaisseur des matériaux conditionnés à une humidité relative de 100%, puis reconditionnés à une humidité relative de 60%, comparée aux matériaux conditionnés à une humidité relative de 100%



**Figure Annexe VI-3 : Variation d'épaisseur des matériaux conditionnés à une humidité relative de 100%, en fonction de leur variation de densité**  
*Comparée aux matériaux initiaux conditionnés à une humidité relative de 60%*

Les diminutions d'épaisseurs lors du retour à l'équilibre semblent aller dans ce sens, la cohésion mécanique permettant un retour à la densité d'origine (Figure Annexe VI-2c'). Les écarts d'épaisseurs entre les éprouvettes équilibrées à 100% d'humidité relative et celles rééquilibrées à 60% d'humidité relative sont un bon marqueur du gonflement des fibres et de l'assouplissement à l'eau des macromolécules permettant la cohésion des fibres entre elles. Les variations d'épaisseur indiquent indirectement la part de la cohésion interne due à des molécules hydrophiles qui n'a pas été détériorée par l'eau libre mais dont les propriétés mécaniques varient avec l'humidité. Cette part retrouve sa fonction d'assemblage lors du rééquilibrage à 60% d'humidité relative. Les molécules liantes dans ce cas-là sont donc principalement des molécules hydrophiles dont une partie seulement semble capable de retrouver leur fonction d'assemblage dense lors d'un rééquilibrage des conditions d'humidité. On peut faire l'hypothèse que les molécules retrouvant leur « pouvoir d'assemblage » sont les hémicelluloses, difficilement solubles dans l'eau mais dont les propriétés mécaniques sont très influencées par l'humidité ; et que les molécules qui perdent leur « pouvoir d'assemblage » sont des oligosaccharides et les protéines présents dans la fraction hydrosoluble à chaud.

La sensibilité des extrudats de Foin des Marais est elle dépendante des conditions opératoires, les matériaux thermopressés dans les conditions 1 étant largement plus sensibles aux changements d'humidité atmosphérique. Cela semble étayer un peu plus l'hypothèse selon laquelle la cohésion est assurée, lors d'une sollicitation à chaud rapide à pression modérée, par des molécules hydrophiles principalement. Les matériaux produits à partir de fibres lavées sont d'ailleurs particulièrement sensibles (Figure Annexe VI-2).

On peut noter que dans le cas des plaques d'agrofibrilles longues au mat thermopressées dans les conditions 3, les variations d'épaisseur sont plus importantes. Cela semble confirmer l'altération de la longueur des fibres, qui, en diminuant, affaiblit l'ancrage mécanique et la cohésion est plus fortement dépendante du liant hydrophile. Même si elles ne sont pas inchangées, les épaisseurs des éprouvettes après un retour à l'équilibre présentent des variations qui restent modestes (Figure Annexe VI-2').

La différence entre le Foin des Marais peut peut-être s'expliquer par la présence plus importante de molécules hydro-extractibles, créant, lors de leur « rupture » humide, des zones de faiblesse trop importantes pour assurer la bonne cohésion du matériau.

Lors du lavage des fibres de Foin des Marais, la totalité des extractibles à l'eau n'est pas extrait. Cependant, la densité des plaques est accrue, de même que la sensibilité à l'eau. On peut supposer que lors du passage en extrudeur bivis, les agrofibrés ont été « nettoyés » d'une partie de leur fraction hydrosoluble, et que celle restante s'en est retrouvée plus accessible et mobilisable lors du thermopressage, améliorant la cohésion interfibre. Le lavage alcalin des agrofibrés extrudés semble augmenter la sensibilité et le gonflement des fibres, mais semble en partie réversible, le matériau recouvrant 19% à 27% de l'épaisseur gagnée lors d'un retour à l'équilibre (Figure Annexe VI-4).

### ➤ **Test d'immersion**

Les données obtenues lors des tests d'immersion sont récapitulées dans le Tableau Annexe V-2. Les matériaux sont très sensibles à l'eau. Leurs épaisseurs augmentent drastiquement (en moyenne de  $185 \pm 86\%$ ), ce qui confirme l'aspect hydrophile et hydrosoluble de molécules d'assemblage des fibres (Figures Annexe VI-4a, VI-5a et VI-6a). De même, une grande quantité d'eau reste adsorbée dans les matériaux après ressuyage (Figures Annexe VI-4b, VI-5b et VI-6b). Il ne semble pas y avoir de rapport entre les conditions de thermopressage ou l'origine de broyat et le gonflement ou le taux d'eau restant après ressuyage, mais il semble exister un lien entre le taux d'eau absorbée et la densité du matériau avant immersion (Figure Annexe VI-7), ainsi qu'un lien avec l'augmentation d'épaisseur de l'éprouvette (Figure Annexe VI-8), à la manière d'une éponge, sans pour autant que ce phénomène ne semble lié à la nature chimique des agrofibrés.

Toutefois, malgré les conditions extrêmes du test d'immersion, les éprouvettes obtenues à partir d'agrofibrés longues thermopressées présentent une très bonne résistance à l'eau : après ressuyage, les plaques d'agrofibrés longues au mat de Foin des Marais et de Rouche obtenues en défibrage à humidité naturelle et thermopressées dans les conditions 2 n'ont gonflé que de respectivement 35% et 37%, contre  $158 \pm 59\%$  dans le cas des autres essais, et de  $192 \pm 58\%$  pour les broyats. Les agrofibrés obtenues par défibrage humide semblent être plus sensibles à l'eau que les fibres obtenues à humidité naturelle. Comme dans le cas des fibres broyées, les panneaux de Foin des Marais sont moins performants face à l'eau que ceux de Rouche. Ceci va dans le sens des observations précédentes sur la proportion de l'adhésion due à une fraction hydrosoluble.

Les agrofibrés obtenues par défibrage mécanique à humidité naturelle présentent aussi une bonne propension à évacuer l'eau piégée dans le matériau : il ne reste après deux jours de ressuyage que  $31 \pm 23\%$  en moyenne d'eau dans les éprouvettes, contre  $123 \pm 75\%$  pour les plaques de fibres issues de broyage (Figure III-47b). Cependant les fibres obtenues en conditions humides et thermopressées dans les conditions 1 présentent un taux de rétention d'eau important. L'augmentation de la durée et/ou de la pression appliquée lors du thermopressage semble améliorer le matériau, divisant par 2 à 5 l'augmentation d'épaisseur due à la solubilisation du liant (Figure Annexe VI-5a).

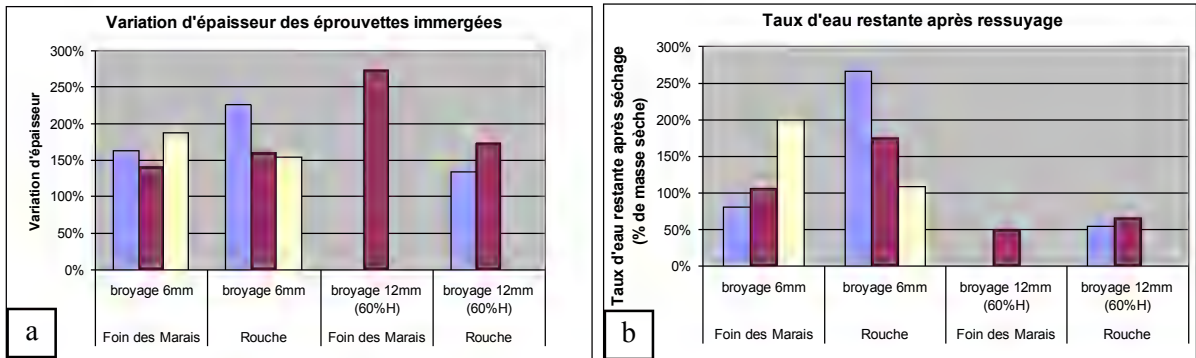
Les éprouvettes d'agrofibrés extrudés auto-liées présentent une forte sensibilité à l'eau : l'épaisseur des éprouvettes augmente de 78 à 394% pour les extrudats de Foin des Marais, et contiennent  $196 \pm 123\%$  d'eau par gramme de matière sèche, et respectivement de 115 à 353% et  $150 \pm 96\%$  pour les extrudats de Rouche. Le « lavage » des agrofibrés augmente cette sensibilité à l'eau liquide de façon très importante : le taux d'eau absorbé par gramme de matière sèche augmente 131 à 151% dans le cas des fibres de Foin des Marais et de 5 à 226% dans le cas des fibres de Rouche en cas d'extraction aqueuse lors du défibrage ; et le taux d'eau absorbé augmente jusqu'à 95% dans le cas des fibres de Foin des Marais et de 192% dans le cas des fibres de Rouche en cas d'extraction aqueuse en cas de défibrage alcalin. Toutefois, dans les conditions de thermopressage 2, les éprouvettes d'extrudat de Rouche sont relativement homogènes, quelque soit leur degré d'extraction.

Matière végétale	Technique de défibrage	Conditions opératoires	Conditions initiales				Après immersion et ressuyage							
			Masse volumique (g/cm3)		Epaisseur (mm)		Masse volumique (g/cm3)		Epaisseur (mm)		Masse (g)		Masse sèche (g)	
Foin des Marais	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>	Condition 1 <i>(185°C, 1.5 min 79 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	0,88	± 0,04	3,77	± 0,06	0,46	± 0,05	9,91	± 0,63	4,2	± 0,51	2,31	± 0,26
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 9% d'humidité)</i>		0,87	± 0,05	3,4	± 0,25	0,3	± 0,03	9,56	± 0,9	2,76	± 0,09	2,31	± 0,15
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		0,88	± 0,06	3,66	± 0,13	0,71	± 0,2	14,1	± 1,92	8,99	± 2,19	2,69	± 0,24
	Extrudat (D8)		0,95	± 0,03	3,75	± 0,16	0,63	± 0,1	12,24	± 0,93	7,45	± 1,55	2,37	± 0,19
	Extrudat (D9) <i>(extraction aqueuse)</i>		0,96	± 0,05	3,47	± 0,13	0,65	± 0,14	17,17	± 0,95	10,57	± 1,98	2,59	± 0,16
	Extrudat (D12) <i>(extraction alcalin)</i>		1,01	± 0,07	3,6	± 0,28	0,69	± 0,1	16,62	± 0,62	11,2	± 1,58	2,52	± 0,18
Rouche	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 10% d'humidité)</i>	Condition 1 <i>(185°C, 1.5 min 79 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	0,93	± 0,05	3,72	± 0,2	0,7	± 0,07	12,12	± 1,19	7,9	± 0,82	2,16	± 0,36
	Broyat (12mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		0,81	± 0,06	3,78	± 0,43	0,45	± 0,05	8,87	± 0,61	3,95	± 0,52	2,57	± 0,22
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 10% d'humidité)</i>		0,89	± 0,06	3,42	± 0,22	0,41	± 0,06	7,96	± 1,53	3,06	± 0,16	2,25	± 0,08
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		0,97	± 0,03	3,57	± 0,17	0,7	± 0,08	10,72	± 2,35	6,98	± 1,54	2,65	± 0,35
	Extrudat (D7)		1,05	± 0,04	3,15	± 0,29	0,76	± 0,38	6,42	± 1,07	4,3	± 1,06	2,65	± 0,11
	Extrudat (D10) <i>(extraction aqueuse)</i>		0,81	± 0,05	4,1	± 0,2	0,6	± 0,1	16,2	± 0,76	9,7	± 1,47	2,74	± 0,17
Foin des Marais	Extrudat (D11) <i>(extraction alcalin)</i>	Condition 2 <i>(190°C, 2.5 min 181 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	0,87	± 0,09	3,89	± 0,2	0,63	± 0,08	17,65	± 0,86	11,21	± 1,66	2,89	± 0,23
	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		0,95	± 0,06	3,29	± 0,17	0,55	± 0,03	7,93	± 1,65	4,06	± 0,67	1,97	± 0,24
	Broyat (12mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		1,05	± 0,03	3,09	± 0,16	0,31	± 0,04	11,56	± 0,75	3,6	± 0,52	2,39	± 0,23
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 9% d'humidité)</i>		0,96	± 0,07	3,16	± 0,26	0,61	± 0,01	4,27	± 0,15	2,51	± 0,12	2,19	± 0,11
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		0,99	± 0,08	3,69	± 0,37	0,76	± 0,12	7,76	± 0,59	5,51	± 1,17	2,64	± 0,18
	Extrudat (D8)		1,02	± 0,04	3,38	± 0,06	0,65	± 0,1	6,01	± 0,71	3,72	± 0,92	2,46	± 0,27
Foin des Marais	Extrudat (D9) <i>(extraction aqueuse)</i>	Condition 2 <i>(190°C, 2.5 min 181 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	1,05	± 0,09	3,15	± 0,32	0,53	± 0,07	8,4	± 0,99	4,24	± 0,9	2,71	± 0,13
	Extrudat (D12) <i>(extraction alcalin)</i>		1,04	± 0,11	3,44	± 0,48	0,79	± 0,09	9,94	± 0,59	7,69	± 1,17	2,54	± 0,33

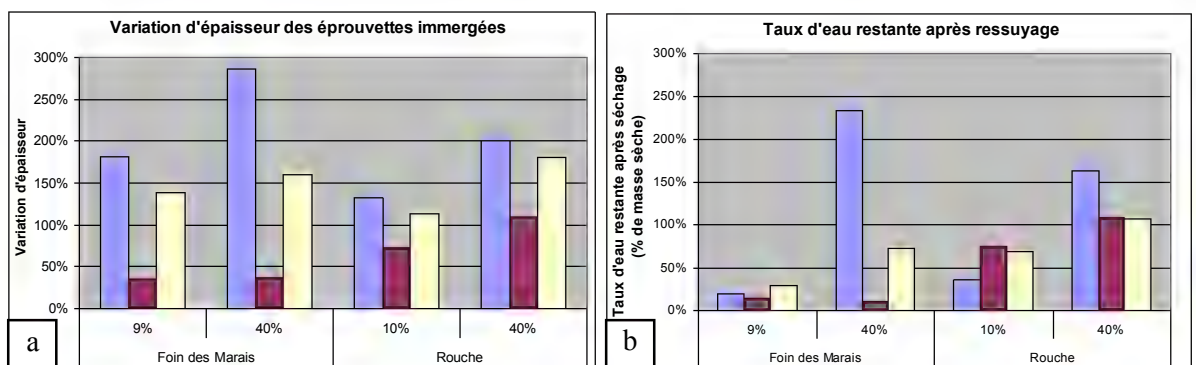


Matière végétale	Technique de défibrage	Conditions opératoires	Conditions initiales		Après immersion et ressuyage									
			Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )		Epaisseur (mm)		Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )		Epaisseur (mm)		Masse (g)		Masse sèche (g)	
Rouche	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 10% d'humidité)</i>	Condition 2 <i>(190°C, 2.5 min 181 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	1,03	± 0,06	3,19	± 0,25	0,8	± 0,11	8,29	± 1,15	6,1	± 0,92	2,22	± 0,4
	Broyat (12mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		0,96	± 0,05	3,42	± 0,32	0,42	± 0,03	9,34	± 0,48	3,95	± 0,29	2,38	± 0,14
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 10% d'humidité)</i>		1	± 0,05	3,08	± 0,22	0,67	± 0,06	4,21	± 0,42	2,7	± 0,2	2,42	± 0,17
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		1,04	± 0,08	3,06	± 0,18	0,74	± 0,13	5,3	± 0,69	3,85	± 0,89	2,19	± 0,2
	Extrudat (D7)		1,14	± 0,09	3,03	± 0,22	0,62	± 0,1	8,1	± 0,97	4,91	± 1,34	2,48	± 0,18
	Extrudat (D10) <i>(extraction aqueuse)</i>		1,08	± 0,07	3,07	± 0,26	0,66	± 0,14	9,93	± 1,12	6,41	± 1,32	3,09	± 0,37
	Extrudat (D11) <i>(extraction alcalin)</i>		1,17	± 0,06	2,97	± 0,06	0,67	± 0,07	8,76	± 1,08	5,71	± 1,24	2,82	± 0,17
Foin des Marais	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 10% d'humidité)</i>	Condition 3 <i>(185°C, 1.5 min 315 kg/cm<sup>2</sup>)</i>	0,92	± 0,04	3,82	± 0,31	0,71	± 0,1	11	± 0,8	7,2	± 1,09	2,4	± 0,39
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 10% d'humidité)</i>		0,95	± 0,06	3,28	± 0,41	0,4	± 0,04	7,81	± 0,93	2,84	± 0,31	2,19	± 0,24
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		1,03	± 0,05	3,44	± 0,31	0,64	± 0,09	9,62	± 1,29	5,8	± 1,23	2,8	± 0,37
Rouche	Broyat (6mm) <i>(Broyage à 9% d'humidité)</i>		1,04	± 0,05	2,98	± 0,33	0,65	± 0,09	7,57	± 1,11	4,61	± 1,07	2,21	± 0,25
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 9% d'humidité)</i>		1,02	± 0,08	3,43	± 0,42	0,5	± 0,04	8,91	± 0,81	4,15	± 0,51	2,4	± 0,24
	Agrofibrés longues <i>(défibrage à 40% d'humidité)</i>		1,06	± 0,05	3,02	± 0,17	0,61	± 0,07	6,45	± 1,22	3,64	± 0,53	2,15	± 0,25

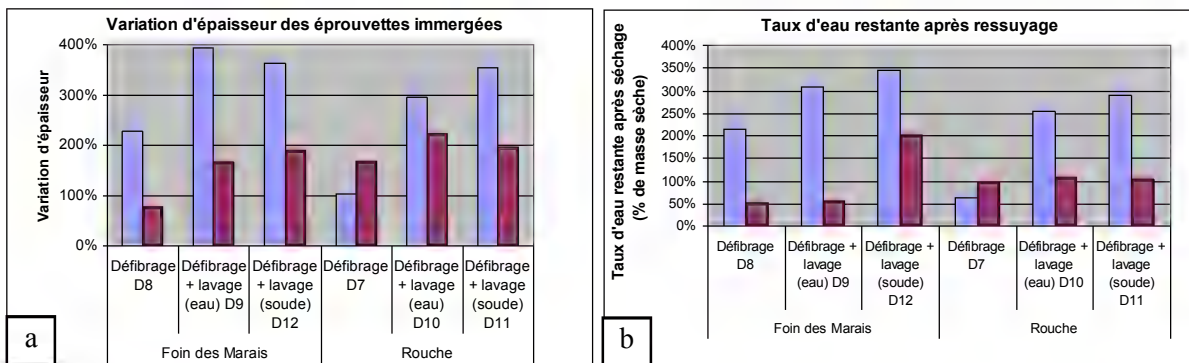
**Tableau Annexe VI-2 : Influence de l'immersion sur la densité et l'épaisseur des matériaux faits d'agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche auto-liées par thermopressage**



**Figure Annexe VI-4 : Influence de l'immersion sur la densité des matériaux de broyat auto-liés**  
 a - Variation de l'épaisseur des éprouvettes thermopressées après immersion  
 b - Taux d'eau restant adsorbé après ressuyage (% d'eau par gramme de matière sèche)



**Figure Annexe VI-5 : Influence de l'immersion sur la densité des matériaux des agrofibrés longues au mat auto-liés**  
 a - Variation de l'épaisseur des éprouvettes thermopressées après immersion  
 b - Taux d'eau restant adsorbé après ressuyage (% d'eau par gramme de matière sèche)



**Figure Annexe VI-6 : Influence de l'immersion sur la densité des matériaux des extrudats auto-liés**  
 a - Variation de l'épaisseur des éprouvettes thermopressées après immersion  
 b - Taux d'eau restant adsorbé après ressuyage (% d'eau par gramme de matière sèche)

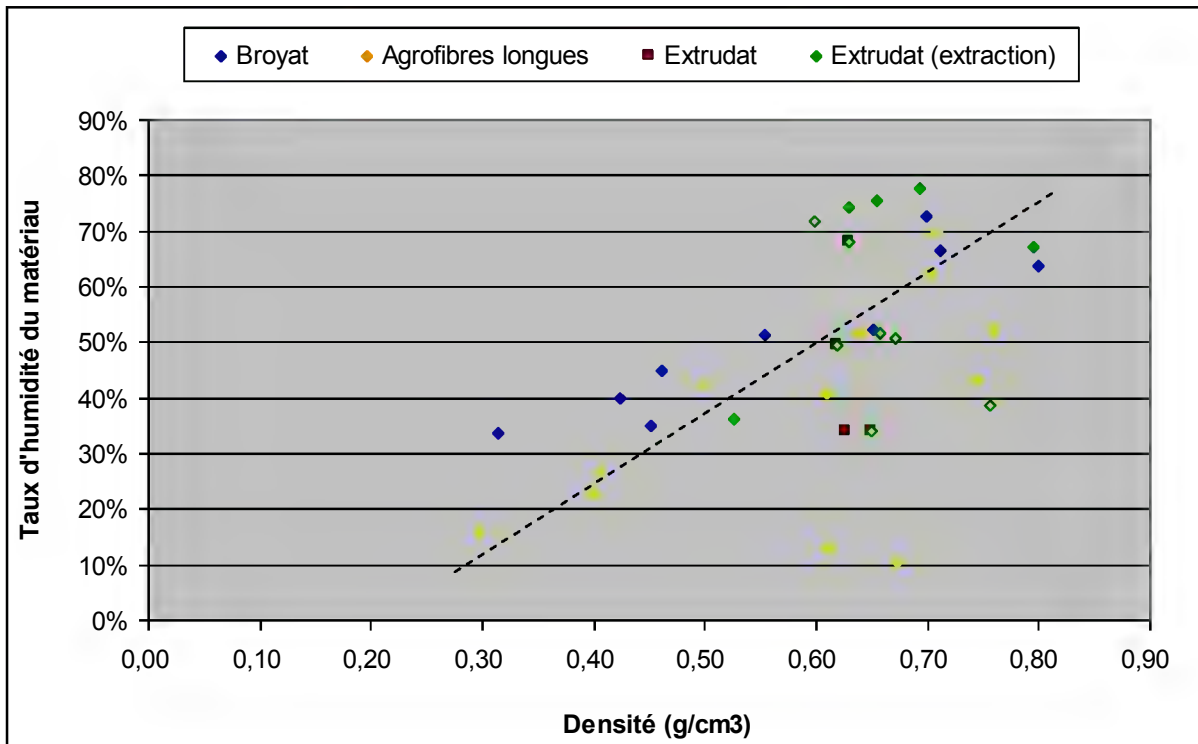


Figure Annexe VI-7 : Taux d'humidité et densité des matériaux auto-liés par thermopressage à partir des agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche obtenues par broyage, défibrage mécanique ou thermo-mécanique, après immersion durant 6 jours dans l'eau puis laissées à ressuyer

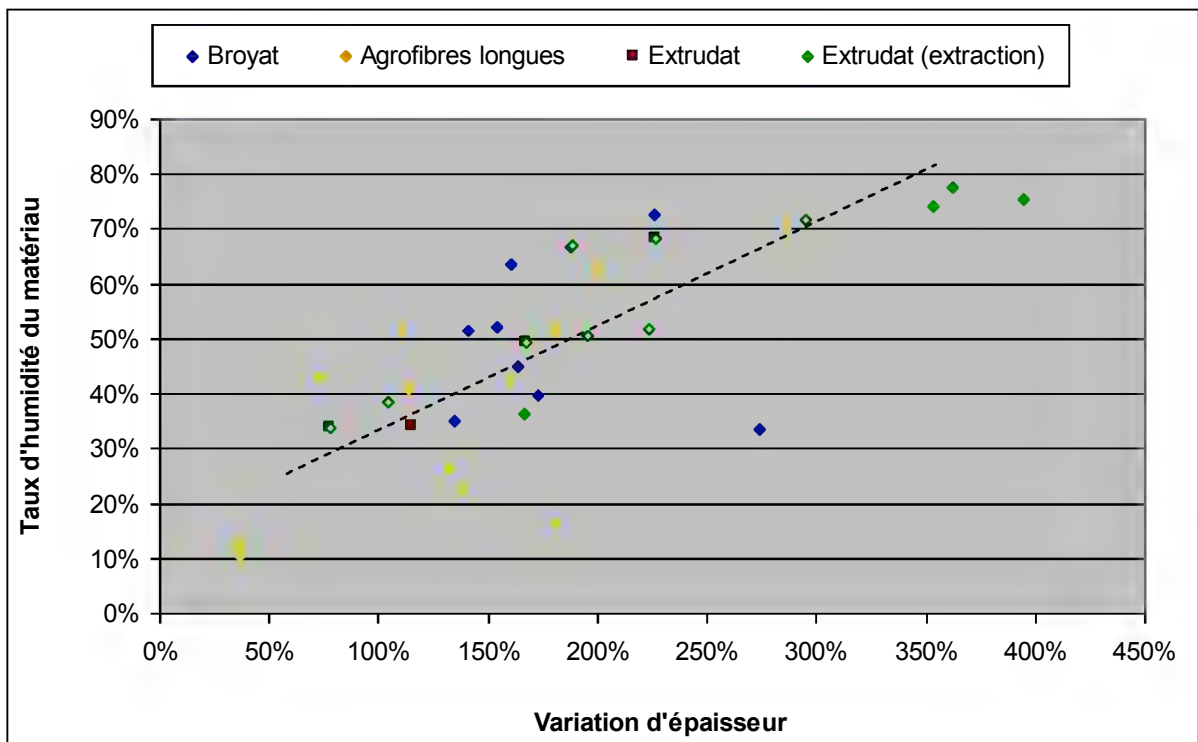


Figure Annexe VI-8 : Taux d'humidité et variation d'épaisseur des matériaux auto-liés par thermopressage à partir des agrofibrés de Foin des Marais et de Rouche obtenues par broyage, défibrage mécanique ou thermo-mécanique, après immersion durant 6 jours dans l'eau puis laissées à ressuyer

En conclusion, les différentes agrofibrés présentent des sensibilités variables à l'humidité et à l'eau libre. La cohésion interfibrés semblent majoritairement assurée par des molécules hydrophiles (hémicelluloses) voire hydrosolubles (oligosaccharides hydroextractibles), ce qui rend les matériaux autoassemblés très sensibles à l'humidité. Dans les conditions de thermopressage 1, il semble que le liant sollicité est principalement hydro-sensible non réversible. Dans les conditions 2, il semble que le liant mobilisé soit davantage réversible et moins hydro-sensible. Il est probable que l'augmentation de la pression appliquée et du temps de contrainte entraîne une meilleure sollicitation des hémicelluloses, biocomposé pariétal dont le comportement mécanique diminue en conditions humides, d'où la diminution de la densité à 100% d'humidité, et ré-augmente en diminuant l'humidité.

Les matériaux en agrofibrés extrudées auto-liées présente une grande sensibilité à l'eau, qu'elle soit atmosphérique ou liquide. Lors des essais d'immersion, les plaques auto-liées ont vu leurs épaisseurs augmenter de façon drastique, allant jusqu'à presque quadrupler dans le cas des extrudats « lavés » à l'eau puis thermopressés dans la condition 1. Les extrudats présentent une ouverture au niveau de la fibre élémentaire, les rendant particulièrement aptes à la densification par thermopressage, mais augmentant aussi leur sensibilité à l'eau en augmentant la surface spécifique des agrofibrés.

L'élimination d'une partie des constituants chimiques contenus dans les agrofibrés modifient leur propriétés d'auto-assemblage par thermopressage mais n'impacte que très modérément la masse volumique, la capacité de rétention d'eau et la conductivité thermique des extrudats.

La présence de fibres longues permet donc une meilleure cohésion des plaques thermoassemblées, alliant un liant chimique (fraction hydrosoluble) et un ancrage physique de part l'entremêlement des fibres dans le mat avec thermopressage.





---

**Annexe VIII – Plan expérimental pour l'étude de l'influence des facteurs température, pression et taux d'humidité sur la résistance mécanique en flexion trois points de panneaux de fibres thermopressés de Foins des Marais défibré thermomécaniquement en extrudeur bivis et encolé à la colle d'os.**

---

*Modèle*

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{11} * (X_1 * X_1) + b_{22} * (X_2 * X_2) + b_{33} * (X_3 * X_3) + b_{12} * (X_1 * X_2) + b_{13} * (X_1 * X_3) + b_{23} * (X_2 * X_3)$$

*Domaine Expérimental*

	Facteur	Unité	Centre	Pas de variation
U1	Taux d'humidité	%	6.3	3.9
U2	Température	°C	130	50
U3	Pression	kg/cm <sup>2</sup>	102	83

*Réponses expérimentales*

		Réponse	Unité
Y1	D	Densité	g/cm <sup>3</sup>
Y2	E	Module d'élasticité en flexion trois points	MPa
Y3	$\sigma_{\max}$	Contrainte maximale à la rupture en flexion trois points	MPa

*Plan d'expérimentation*

N°Exp	Taux d'humidité %	Température °C	Pression kg/cm <sup>2</sup>	D g/cm <sup>3</sup>		E MPa			σ <sub>max</sub> MPa	
1	2.4	140	37	0,43	± 0,02	1	±	0	0,1	± 0,0
2	2.4	140	74	0,70	± 0,02	35	±	9	0,7	± 0,2
3	2.4	140	111	0,84	± 0,04	91	±	12	1,6	± 0,3
4	2.4	140	148	0,99	± 0,04	209	±	44	3,1	± 0,6
5	2.4	140	185	1,07	± 0,05	357	±	96	5,1	± 1,2
6	2.4	140	74	0,58	± 0,04	14	±	6	0,4	± 0,1
7	2.4	140	111	0,87	± 0,04	165	±	39	2,2	± 0,5
8	2.4	140	148	0,94	± 0,05	251	±	99	3,3	± 0,9
9	2.4	160	19	0,34	± 0,01	1	±	0	0,1	± 0,0
10	2.4	160	56	0,75	± 0,04	80	±	23	1,4	± 0,3
11	2.4	160	93	0,94	± 0,05	332	±	93	3,8	± 1,0
12	2.4	160	130	1,09	± 0,07	1029	±	350	10,4	± 3,8
13	2.4	160	167	1,16	± 0,06	1374	±	656	13,0	± 6,0
14	2.4	180	37	0,66	± 0,03	36	±	8	0,9	± 0,1
15	2.4	180	74	0,95	± 0,05	497	±	228	5,2	± 2,4
16	2.4	180	111	1,17	± 0,05	1901	±	526	17,1	± 4,8
17	2.4	180	148	1,26	± 0,03	3200	±	562	28,9	± 7,6
18	6.3	120	56	0,87	± 0,03	233	±	53	3,2	± 0,7
19	6.3	120	93	1,05	± 0,03	746	±	147	7,5	± 1,3
20	6.3	120	130	1,21	± 0,06	1922	±	598	17,8	± 5,2
21	6.3	120	167	1,22	± 0,07	2075	±	653	18,8	± 5,9
22	6.3	140	37	0,89	± 0,04	314	±	90	4,1	± 0,9
23	6.3	140	74	1,15	± 0,07	1646	±	367	13,9	± 2,0
24	6.3	140	111	1,28	± 0,03	2821	±	498	25,0	± 4,0
25	6.3	140	148	1,31	± 0,05	3664	±	283	34,9	± 4,0
26	6.3	140	185	1,34	± 0,03	3895	±	258	34,7	± 5,1
27	6.3	160	19	0,66	± 0,02	55	±	5	1,4	± 0,1
28	6.3	160	56	1,13	± 0,05	1473	±	391	13,5	± 3,3

29	6.3	160	93	1,27	± 0,04	3109	± 382	28,1	± 5,4
30	6.3	160	130	1,27	± 0,05	3410	± 772	29,0	± 7,8
31	6.3	180	37	0,94	± 0,03	467	± 90	6,0	± 0,8
32	8.2	160	56	1,24	± 0,04	1633	± 233	19,5	± 2,7
33	8.2	160	93	1,28	± 0,02	2036	± 200	24,7	± 4,1
34	8.2	140	37	1,06	± 0,05	611	± 160	7,9	± 1,8
35	8.2	140	74	1,27	± 0,04	1809	± 353	21,1	± 4,0
36	8.2	140	111	1,32	± 0,04	2240	± 291	28,4	± 3,1
37	8.2	140	148	1,31	± 0,05	1959	± 343	26,5	± 2,7
38	8.2	140	185	1,31	± 0,04	1748	± 437	25,6	± 3,2
39	8.2	120	56	1,12	± 0,05	769	± 177	9,6	± 1,6
40	8.2	120	93	1,27	± 0,04	1620	± 168	19,1	± 2,5
41	8.2	120	130	1,32	± 0,04	1475	± 409	20,9	± 5,4
42	8.2	100	74	1,02	± 0,04	281	± 52	4,0	± 1,0
43	8.2	100	111	1,19	± 0,06	774	± 317	10,0	± 4,0
44	10.2	80	19	0,48	± 0,02	4	± 1	0,2	± 0,1
45	10.2	80	56	0,83	± 0,04	142	± 27	2,2	± 0,4
46	10.2	80	93	0,99	± 0,03	400	± 133	4,8	± 1,1
47	10.2	80	130	1,10	± 0,04	930	± 164	9,7	± 1,7
48	10.2	80	167	1,15	± 0,09	1247	± 595	12,2	± 5,8
49	10.2	100	37	0,87	± 0,04	337	± 107	4,4	± 1,7
50	10.2	100	74	1,09	± 0,03	1164	± 143	11,7	± 1,3
51	10.2	100	111	1,18	± 0,08	2144	± 710	22,1	± 7,8
52	10.2	100	148	1,27	± 0,02	2807	± 346	28,3	± 4,8
53	10.2	100	185	1,28	± 0,06	3100	± 566	28,9	± 3,8
54	10.2	120	19	0,71	± 0,01	105	± 9	1,8	± 0,2
55	10.2	120	56	1,11	± 0,03	1505	± 261	14,6	± 2,4
56	10.2	120	93	1,25	± 0,04	2922	± 368	26,1	± 3,4
57	10.2	120	130	1,30	± 0,03	3463	± 388	35,2	± 3,3
58	10.2	120	167	1,30	± 0,04	3535	± 317	38,7	± 6,8
59	10.2	140	37	1,15	± 0,02	2217	± 247	21,0	± 3,8
60	10.2	140	74	1,22	± 0,11	3034	± 214	29,4	± 4,5

*Matrice d'expériences*

N°Exp	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3
1	-1.0000	0.2000	-0.7831	0,43	1.14	0.06
2	-1.0000	0.2000	-0.3373	0,70	34.82	0.68
3	-1.0000	0.2000	0.1084	0,84	90.92	1.57
4	-1.0000	0.2000	0.5542	0,99	209.46	3.12
5	-1.0000	0.2000	1.0000	1,07	357.12	5.09
6	-1.0000	0.2000	-0.3373	0,58	13.54	0.39
7	-1.0000	0.2000	0.1084	0,87	164.86	2.21
8	-1.0000	0.2000	0.5542	0,94	251.45	3.33
9	-1.0000	0.6000	-1.0000	0,34	0.56	0.06
10	-1.0000	0.6000	-0.5542	0,75	80.33	1.35
11	-1.0000	0.6000	-0.1084	0,94	331.64	3.78
12	-1.0000	0.6000	0.3373	1,09	1028.72	10.39
13	-1.0000	0.6000	0.7831	1,16	1373.75	13.01
14	-1.0000	1.0000	-0.7831	0,66	36.19	0.85
15	-1.0000	1.0000	-0.3373	0,95	496.99	5.22
16	-1.0000	1.0000	0.1084	1,17	1900.50	17.05
17	-1.0000	1.0000	0.5542	1,26	3199.50	28.86
18	0.0000	-0.2000	-0.5542	0,87	232.57	3.24
19	0.0000	-0.2000	-0.1084	1,05	745.50	7.50
20	0.0000	-0.2000	0.3373	1,21	1922.25	17.81
21	0.0000	-0.2000	0.7831	1,22	2074.75	18.79
22	0.0000	0.2000	-0.7831	0,89	314.02	4.13
23	0.0000	0.2000	-0.3373	1,15	1645.50	13.94
24	0.0000	0.2000	0.1084	1,28	2821.13	25.02
25	0.0000	0.2000	0.5542	1,31	3664.25	34.94
26	0.0000	0.2000	1.0000	1,34	3894.88	34.73
27	0.0000	0.6000	-1.0000	0,66	55.26	1.35
28	0.0000	0.6000	-0.5542	1,13	1473.25	13.46
29	0.0000	0.6000	-0.1084	1,27	3108.75	28.11

30	0.0000	0.6000	0.3373	1,27	3410.00	28.98
31	0.0000	1.0000	-0.7831	0,94	466.74	5.96
32	0.4872	0.6000	-0.5542	1,24	1632.63	19.46
33	0.4872	0.6000	-0.1084	1,28	2036.20	24.65
34	0.4872	0.2000	-0.7831	1,06	611.09	7.92
35	0.4872	0.2000	-0.3373	1,27	1809.00	21.12
36	0.4872	0.2000	0.1084	1,32	2240.40	28.41
37	0.4872	0.2000	0.5542	1,31	1959.00	26.49
38	0.4872	0.2000	1.0000	1,31	1748.38	25.57
39	0.4872	-0.2000	-0.5542	1,12	769.31	9.58
40	0.4872	-0.2000	-0.1084	1,27	1619.63	19.06
41	0.4872	-0.2000	0.3373	1,32	1474.91	20.93
42	0.4872	-0.6000	-0.3373	1,02	280.71	3.98
43	0.4872	-0.6000	0.1084	1,19	774.17	9.98
44	1.0000	-1.0000	-1.0000	0,48	3.98	0.20
45	1.0000	-1.0000	-0.5542	0,83	141.78	2.22
46	1.0000	-1.0000	-0.1084	0,99	400.16	4.75
47	1.0000	-1.0000	0.3373	1,10	930.34	9.73
48	1.0000	-1.0000	0.7831	1,15	1246.97	12.16
49	1.0000	-0.6000	-0.7831	0,87	337.11	4.44
50	1.0000	-0.6000	-0.3373	1,09	1164.13	11.69
51	1.0000	-0.6000	0.1084	1,18	2143.50	22.07
52	1.0000	-0.6000	0.5542	1,27	2806.77	28.33
53	1.0000	-0.6000	1.0000	1,28	3100.25	28.88
54	1.0000	-0.2000	-1.0000	0,71	104.50	1.81
55	1.0000	-0.2000	-0.5542	1,11	1505.25	14.62
56	1.0000	-0.2000	-0.1084	1,25	2921.63	26.14
57	1.0000	-0.2000	0.3373	1,30	3462.63	35.21
58	1.0000	-0.2000	0.7831	1,30	3534.88	38.72
59	1.0000	0.2000	-0.7831	1,15	2216.63	20.97
60	1.0000	0.2000	-0.3373	1,22	3033.60	29.41



*Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y1 : Densité (D)*

*Analyse de la variance : réponse Y1 : Densité*

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	3.4433	9	0.3826	130.5979	< 0.01 ***
Résidus	0.1465	50	0.0029		
Total	3.5898	59			

*Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y1 : Densité*

Ecart Type de la réponse	0.054
R2	0.959
R2A	0.952
R2 pred	0.937
PRESS	0.227
Nombre de degrés de liberté	50

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	1.198		0.016	75.12	< 0.01 ***
b1	0.292	3.19	0.016	18.16	< 0.01 ***
b2	0.311	3.65	0.025	12.56	< 0.01 ***
b3	0.317	1.16	0.013	24.51	< 0.01 ***
b11	-0.179	2.61	0.025	-7.09	< 0.01 ***
b22	-0.226	6.02	0.050	-4.54	< 0.01 ***
b33	-0.245	1.04	0.022	-11.38	< 0.01 ***
b12	-0.276	10.58	0.059	-4.65	< 0.01 ***
b13	-0.137	2.60	0.024	-5.70	< 0.01 ***
b23	-0.117	2.71	0.036	-3.27	0.193 **

*Tableau des résidus : réponse Y1 : Densité*

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook	
1	0.433	0.348	0.085	1.573	0.310	1.893	1.945	0.161
2	0.699	0.663	0.036	0.670	0.156	0.729	0.725	0.010
3	0.842	0.880	-0.038	-0.705	0.121	-0.752	-0.749	0.008
4	0.986	1.000	-0.014	-0.260	0.153	-0.282	-0.280	0.001
5	1.065	1.022	0.043	0.785	0.346	0.971	0.971	0.050
6	0.579	0.663	-0.084	-1.547	0.156	-1.684	-1.717	0.052
7	0.866	0.880	-0.014	-0.261	0.121	-0.279	-0.276	0.001
8	0.939	1.000	-0.061	-1.128	0.153	-1.226	-1.232	0.027
9	0.344	0.369	-0.025	-0.456	0.284	-0.539	-0.535	0.012
10	0.746	0.710	0.036	0.663	0.117	0.706	0.702	0.007
11	0.941	0.954	-0.013	-0.241	0.094	-0.254	-0.251	0.001

12	1.092	1.101	-0.009	-0.158	0.105	-0.167	-0.165	0.000
13	1.164	1.150	0.014	0.267	0.190	0.297	0.294	0.002
14	0.656	0.674	-0.018	-0.328	0.255	-0.380	-0.377	0.005
15	0.950	0.947	0.003	0.057	0.187	0.063	0.063	0.000
16	1.166	1.123	0.043	0.802	0.205	0.900	0.898	0.021
17	1.256	1.201	0.055	1.020	0.290	1.211	1.216	0.060
18	0.866	0.863	0.003	0.059	0.111	0.062	0.062	0.000
19	1.050	1.087	-0.037	-0.687	0.094	-0.722	-0.719	0.005
20	1.215	1.214	0.001	0.016	0.095	0.017	0.017	0.000
21	1.220	1.244	-0.024	-0.435	0.143	-0.470	-0.466	0.004
22	0.891	0.871	0.020	0.378	0.119	0.402	0.399	0.002
23	1.155	1.124	0.031	0.570	0.082	0.595	0.591	0.003
24	1.275	1.280	-0.005	-0.097	0.080	-0.101	-0.100	0.000
25	1.305	1.339	-0.034	-0.626	0.081	-0.653	-0.649	0.004
26	1.338	1.300	0.038	0.702	0.205	0.787	0.784	0.016
27	0.664	0.811	-0.147	-2.710	0.209	-3.047	-3.342	0.245
28	1.125	1.091	0.034	0.631	0.081	0.658	0.655	0.004
29	1.266	1.274	-0.008	-0.139	0.084	-0.145	-0.144	0.000
30	1.268	1.359	-0.091	-1.676	0.130	-1.797	-1.839	0.048
31	0.944	0.976	-0.032	-0.582	0.389	-0.744	-0.741	0.035
32	1.243	1.147	0.096	1.776	0.169	1.948	2.006	0.077
33	1.279	1.300	-0.021	-0.382	0.218	-0.432	-0.428	0.005
34	1.055	0.996	0.059	1.095	0.099	1.154	1.158	0.015
35	1.273	1.219	0.054	0.989	0.058	1.019	1.020	0.006
36	1.318	1.346	-0.028	-0.512	0.067	-0.530	-0.526	0.002
37	1.306	1.374	-0.068	-1.265	0.107	-1.338	-1.349	0.021
38	1.308	1.306	0.002	0.042	0.308	0.050	0.049	0.000
39	1.119	1.026	0.093	1.710	0.077	1.780	1.820	0.027
40	1.270	1.221	0.049	0.905	0.071	0.939	0.938	0.007
41	1.317	1.318	-0.001	-0.019	0.065	-0.020	-0.020	0.000
42	1.021	0.975	0.046	0.853	0.099	0.898	0.896	0.009
43	1.188	1.143	0.045	0.835	0.097	0.878	0.876	0.008
44	0.481	0.509	-0.028	-0.512	0.480	-0.709	-0.706	0.046
45	0.825	0.811	0.014	0.259	0.221	0.293	0.291	0.002
46	0.994	1.016	-0.022	-0.403	0.174	-0.443	-0.440	0.004
47	1.099	1.123	-0.024	-0.446	0.205	-0.501	-0.497	0.006
48	1.148	1.133	0.015	0.277	0.334	0.339	0.336	0.006
49	0.875	0.863	0.012	0.225	0.151	0.244	0.242	0.001
50	1.091	1.097	-0.006	-0.108	0.095	-0.114	-0.112	0.000
51	1.180	1.233	-0.053	-0.986	0.098	-1.039	-1.040	0.012
52	1.271	1.272	-0.001	-0.027	0.119	-0.028	-0.028	0.000
53	1.279	1.214	0.065	1.201	0.265	1.400	1.414	0.071
54	0.713	0.847	-0.134	-2.467	0.251	-2.851	-3.084	0.273
55	1.109	1.107	0.002	0.035	0.125	0.037	0.037	0.000
56	1.247	1.270	-0.023	-0.429	0.117	-0.456	-0.452	0.003
57	1.300	1.336	-0.036	-0.662	0.129	-0.709	-0.706	0.007
58	1.303	1.304	-0.001	-0.018	0.215	-0.020	-0.020	0.000
59	1.146	1.036	0.110	2.035	0.236	2.328	2.441	0.168
60	1.220	1.228	-0.008	-0.157	0.202	-0.176	-0.174	0.001

*Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y2 : Module d'élasticité en flexion trois points (E)*

*Analyse de la variance : réponse Y2 : E*

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	64642200	9	7182460	19.9609	< 0.01 ***
Résidus	17991300	50	359827		
Total	82633500	59			

*Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y2 : E*

Ecart Type de la réponse	599.856
R2	0.782
R2A	0.743
R2 pred	0.650
PRESS	28935804.910
Nombre de degrés de liberté	50

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	1517.386		176.773	8.58	< 0.01 ***
b1	1617.323	3.19	177.951	9.09	< 0.01 ***
b2	2030.746	3.65	273.983	7.41	< 0.01 ***
b3	1168.741	1.16	143.539	8.14	< 0.01 ***
b11	-270.447	2.61	279.404	-0.97	33.8
b22	-1016.862	6.02	551.453	-1.84	7.1
b33	-439.048	1.04	238.819	-1.84	7.2
b12	-982.584	10.58	657.942	-1.49	14.2
b13	532.848	2.60	267.441	1.99	5.2
b23	799.225	2.71	396.026	2.02	4.90 *

*Tableau des résidus : réponse Y2 : E*

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	1.137	-700.828	701.965	1.170	0.310	1.409	1.423	0.089
2	34.818	-126.801	161.619	0.269	0.156	0.293	0.291	0.002
3	90.920	272.729	-181.809	-0.303	0.121	-0.323	-0.320	0.001
4	209.462	497.762	-288.300	-0.481	0.153	-0.522	-0.518	0.005
5	357.123	548.297	-191.174	-0.319	0.346	-0.394	-0.391	0.008
6	13.537	-126.801	140.338	0.234	0.156	0.255	0.252	0.001
7	164.863	272.729	-107.866	-0.180	0.121	-0.192	-0.190	0.001
8	251.450	497.762	-246.312	-0.411	0.153	-0.446	-0.443	0.004
9	0.563	-482.933	483.496	0.806	0.284	0.953	0.952	0.036
10	80.325	318.498	-238.173	-0.397	0.117	-0.423	-0.419	0.002
11	331.641	945.431	-613.790	-1.023	0.094	-1.075	-1.077	0.012

12	1028.725	1397.866	-369.141	-0.615	0.105	-0.651	-0.647	0.005
13	1373.748	1675.805	-302.057	-0.504	0.190	-0.560	-0.556	0.007
14	36.191	232.930	-196.739	-0.328	0.255	-0.380	-0.377	0.005
15	496.993	1091.982	-594.989	-0.992	0.187	-1.100	-1.102	0.028
16	1900.500	1776.536	123.964	0.207	0.205	0.232	0.230	0.001
17	3199.500	2286.594	912.906	1.522	0.290	1.806	1.849	0.133
18	232.575	376.559	-143.984	-0.240	0.111	-0.255	-0.252	0.001
19	745.500	956.002	-210.502	-0.351	0.094	-0.369	-0.365	0.001
20	1922.250	1360.947	561.303	0.936	0.095	0.984	0.983	0.010
21	2074.750	1591.395	483.355	0.806	0.143	0.871	0.868	0.013
22	314.025	573.135	-259.110	-0.432	0.119	-0.460	-0.457	0.003
23	1645.500	1384.697	260.803	0.435	0.082	0.454	0.450	0.002
24	2821.125	2021.762	799.363	1.333	0.080	1.389	1.403	0.017
25	3664.250	2484.329	1179.921	1.967	0.081	2.052	2.123	0.037
26	3894.875	2772.399	1122.476	1.871	0.205	2.098	2.175	0.113
27	55.261	282.440	-227.179	-0.379	0.209	-0.426	-0.422	0.005
28	1473.250	1321.405	151.845	0.253	0.081	0.264	0.262	0.001
29	3108.750	2185.872	922.878	1.538	0.084	1.608	1.634	0.024
30	3410.000	2875.843	534.157	0.890	0.130	0.955	0.954	0.014
31	466.737	720.826	-254.089	-0.424	0.389	-0.542	-0.538	0.019
32	1632.625	1614.055	18.570	0.031	0.169	0.034	0.034	0.000
33	2036.200	2594.245	-558.045	-0.930	0.218	-1.052	-1.053	0.031
34	611.088	997.839	-386.751	-0.645	0.099	-0.679	-0.676	0.005
35	1809.000	1925.123	-116.123	-0.194	0.058	-0.199	-0.198	0.000
36	2240.398	2677.910	-437.512	-0.729	0.067	-0.755	-0.752	0.004
37	1959.000	3256.199	-1297.199	-2.163	0.107	-2.288	-2.394	0.062
38	1748.375	3659.991	-1911.616	-3.187	0.308	-3.831	-4.512	0.653
39	769.313	1052.165	-282.852	-0.472	0.077	-0.491	-0.487	0.002
40	1619.625	1747.330	-127.705	-0.213	0.071	-0.221	-0.219	0.000
41	1474.906	2267.998	-793.092	-1.322	0.065	-1.367	-1.380	0.013
42	280.713	573.781	-293.068	-0.489	0.099	-0.515	-0.511	0.003
43	774.175	1041.543	-267.368	-0.446	0.097	-0.469	-0.465	0.002
44	3.975	-542.173	546.148	0.910	0.480	1.262	1.270	0.147
45	141.775	164.277	-22.502	-0.038	0.221	-0.043	-0.042	0.000
46	400.162	696.230	-296.068	-0.494	0.174	-0.543	-0.539	0.006
47	930.340	1053.685	-123.345	-0.206	0.205	-0.231	-0.228	0.001
48	1246.972	1236.643	10.329	0.017	0.334	0.021	0.021	0.000
49	337.113	642.998	-305.885	-0.510	0.151	-0.553	-0.550	0.005
50	1164.125	1407.070	-242.945	-0.405	0.095	-0.426	-0.422	0.002
51	2143.500	1996.645	146.855	0.245	0.098	0.258	0.255	0.001
52	2806.772	2411.722	395.050	0.659	0.119	0.702	0.698	0.007
53	3100.250	2652.302	447.948	0.747	0.265	0.871	0.869	0.027
54	104.500	633.164	-528.664	-0.881	0.251	-1.019	-1.019	0.035
55	1505.250	1624.639	-119.389	-0.199	0.125	-0.213	-0.211	0.001
56	2921.625	2441.616	480.009	0.800	0.117	0.851	0.849	0.010
57	3462.625	3084.096	378.529	0.631	0.129	0.676	0.672	0.007
58	3534.875	3552.079	-17.204	-0.029	0.215	-0.032	-0.032	0.000
59	2216.625	1306.204	910.421	1.518	0.236	1.737	1.773	0.093
60	3033.600	2355.301	678.299	1.131	0.202	1.266	1.273	0.040

*Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y3 : Contrainte maximale à la rupture en flexion trois points ( $\sigma_{max}$ )*

*Analyse de la variance : réponse Y3 :  $\sigma_{max}$*

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	6822	9	758	45.6465	< 0.01 ***
Résidus	830	50	17		
Total	7652	59			

*Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y3 :  $\sigma_{max}$*

Ecart Type de la réponse	4.075
R2	0.891
R2A	0.872
R2 pred	0.819
PRESS	1382.660
Nombre de degrés de liberté	50

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	15.401		1.201	12.83	< 0.01 ***
b1	16.229	3.19	1.209	13.43	< 0.01 ***
b2	19.525	3.65	1.861	10.49	< 0.01 ***
b3	11.489	1.16	0.975	11.78	< 0.01 ***
b11	-1.211	2.61	1.898	-0.64	52.6
b22	-7.809	6.02	3.746	-2.08	4.22 *
b33	-3.999	1.04	1.622	-2.47	1.72 *
b12	-5.126	10.58	4.470	-1.15	25.7
b13	7.092	2.60	1.817	3.90	0.0284 ***
b23	9.805	2.71	2.690	3.64	0.0637 ***

*Tableau des résidus : réponse Y3 :  $\sigma_{max}$*

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	0.060	-4.853	4.913	1.206	0.310	1.452	1.468	0.095
2	0.679	-0.021	0.700	0.172	0.156	0.187	0.185	0.001
3	1.566	3.221	-1.655	-0.406	0.121	-0.433	-0.430	0.003
4	3.117	4.874	-1.757	-0.431	0.153	-0.468	-0.465	0.004
5	5.086	4.937	0.149	0.036	0.346	0.045	0.045	0.000
6	0.387	-0.021	0.408	0.100	0.156	0.109	0.108	0.000
7	2.207	3.221	-1.014	-0.249	0.121	-0.265	-0.263	0.001
8	3.333	4.874	-1.541	-0.378	0.153	-0.411	-0.407	0.003
9	0.063	-4.339	4.402	1.080	0.284	1.277	1.285	0.065
10	1.354	3.014	-1.660	-0.407	0.117	-0.434	-0.430	0.002
11	3.776	8.778	-5.002	-1.228	0.094	-1.290	-1.298	0.017



12	10.389	12.952	-2.563	-0.629	0.105	-0.665	-0.661	0.005
13	13.005	15.537	-2.532	-0.621	0.190	-0.691	-0.687	0.011
14	0.854	1.228	-0.374	-0.092	0.255	-0.106	-0.105	0.000
15	5.221	9.556	-4.335	-1.064	0.187	-1.180	-1.184	0.032
16	17.052	16.295	0.757	0.186	0.205	0.208	0.206	0.001
17	28.858	21.445	7.413	1.819	0.290	2.159	2.244	0.190
18	3.236	4.675	-1.439	-0.353	0.111	-0.375	-0.371	0.002
19	7.502	10.104	-2.602	-0.638	0.094	-0.671	-0.667	0.005
20	17.813	13.943	3.870	0.950	0.095	0.998	0.998	0.010
21	18.791	16.193	2.598	0.638	0.143	0.689	0.685	0.008
22	4.135	6.008	-1.873	-0.460	0.119	-0.490	-0.486	0.003
23	13.938	14.001	-0.063	-0.016	0.082	-0.016	-0.016	0.000
24	25.024	20.405	4.619	1.134	0.080	1.182	1.187	0.012
25	34.935	25.219	9.716	2.384	0.081	2.487	2.630	0.055
26	34.728	28.444	6.284	1.542	0.205	1.729	1.766	0.077
27	1.355	2.934	-1.579	-0.388	0.209	-0.436	-0.432	0.005
28	13.463	13.449	0.014	0.003	0.081	0.004	0.004	0.000
29	28.108	22.374	5.734	1.407	0.084	1.470	1.488	0.020
30	28.982	29.710	-0.728	-0.179	0.130	-0.191	-0.190	0.001
31	5.964	7.989	-2.025	-0.497	0.389	-0.636	-0.632	0.026
32	19.456	17.655	1.801	0.442	0.169	0.485	0.481	0.005
33	24.652	28.120	-3.468	-0.851	0.218	-0.962	-0.962	0.026
34	7.917	10.422	-2.505	-0.615	0.099	-0.648	-0.644	0.005
35	21.121	19.955	1.166	0.286	0.058	0.295	0.292	0.001
36	28.409	27.899	0.510	0.125	0.067	0.130	0.128	0.000
37	26.490	34.254	-7.764	-1.905	0.107	-2.016	-2.082	0.048
38	25.570	39.018	-13.448	-3.300	0.308	-3.967	-4.744	0.700
39	9.576	10.879	-1.303	-0.320	0.077	-0.333	-0.330	0.001
40	19.060	17.847	1.213	0.298	0.071	0.309	0.306	0.001
41	20.933	23.227	-2.294	-0.563	0.065	-0.582	-0.578	0.002
42	3.984	6.481	-2.497	-0.613	0.099	-0.645	-0.642	0.005
43	9.980	10.928	-0.948	-0.233	0.097	-0.245	-0.242	0.001
44	0.204	-4.563	4.767	1.170	0.480	1.622	1.649	0.242
45	2.220	2.119	0.101	0.025	0.221	0.028	0.028	0.000
46	4.751	7.213	-2.462	-0.604	0.174	-0.665	-0.661	0.009
47	9.727	10.717	-0.990	-0.243	0.205	-0.272	-0.270	0.002
48	12.165	12.631	-0.466	-0.114	0.334	-0.140	-0.139	0.001
49	4.438	6.572	-2.134	-0.524	0.151	-0.568	-0.565	0.006
50	11.694	14.230	-2.536	-0.622	0.095	-0.654	-0.651	0.005
51	22.065	20.298	1.767	0.434	0.098	0.457	0.453	0.002
52	28.330	24.777	3.553	0.872	0.119	0.929	0.927	0.012
53	28.881	27.667	1.214	0.298	0.265	0.348	0.345	0.004
54	1.809	6.609	-4.800	-1.178	0.251	-1.361	-1.373	0.062
55	14.620	16.788	-2.168	-0.532	0.125	-0.569	-0.565	0.005
56	26.144	25.378	0.766	0.188	0.117	0.200	0.198	0.001
57	35.210	32.378	2.832	0.695	0.129	0.745	0.741	0.008
58	38.719	37.789	0.930	0.228	0.215	0.257	0.255	0.002
59	20.971	14.448	6.523	1.601	0.236	1.832	1.877	0.104
60	29.405	25.602	3.803	0.933	0.202	1.045	1.046	0.028



## Annexe IX – Plan expérimental pour l'étude de l'influence des facteurs température, pH et durée d'extraction sur l'extraction de la graine de Mélilot blanc en réacteur agitée de 2L

### *Modèle*

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{11} * (X_1 * X_1) + b_{22} * (X_2 * X_2) + b_{33} * (X_3 * X_3) + b_{12} * (X_1 * X_2) + b_{13} * (X_1 * X_3) + b_{23} * (X_2 * X_3)$$

### *Domaine Expérimental*

	Facteur	Unité	Centre	Pas de variation
U1	Température	°C	55	30
U2	pH		10.0	3.5
U3	Temps	Minutes	75	55

### *Réponses expérimentale(s)*

		Réponse	Unité
Y1	T <sub>MO</sub>	Taux d'extraction de matière organique	g de matière organique dans l'extrait pour 100g de matière organique dans la graine
Y2	T <sub>N</sub>	Taux d'extraction d'azote organique	g d'azote organique dans l'extrait pour 100g d'azote organique dans la graine
Y3	T <sub>S</sub>	Taux extraction d'équivalent polysaccharide	g de sucre* dans l'extrait pour 100g de sucre* dans la graine
Y4	I <sub>S/P</sub> extrait	Indice de sélectivité de l'extraction des sucres par rapport aux protéines	g de sucre* dans l'extrait par g d'équivalent protéique dans l'extrait
Y5	I <sub>H/C</sub>	Indice extraction d'hémicelluloses	g d'arabinoses + xyloses par g de sucre* dans l'extrait
Y6	T <sub>M</sub> graine		g de matière organique dans le précipité éthanolique pour 100g de matière organique dans la graine
Y7	T <sub>M</sub> extrait	Rendement de précipitation de mucilage	g de matière organique dans le précipité éthanolique pour 100g de matière organique dans l'extrait
Y8	I <sub>S/P</sub> mucilage	Indice de pureté en polysaccharide dans le mucilage précipité	g de sucre* dans le précipité éthanolique par g d'équivalent protéique dans le précipité éthanolique
Y9	I <sub>G</sub>	Indice de pureté des galactomannanes	g de galactose + mannose par g de sucre* dans le précipité éthanolique

\* Somme des monomères libérées après hydrolyse en condition acide douce (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 6% volumique, L/S= 150, 90°C) (cf. Annexe IV-III.14), \*\* coefficient de conversion protéique appliqué: 6,25

*Plan d'expérimentation*

N°Exp	Température °C	pH	Temps Minutes	T <sub>MO</sub>	T <sub>N</sub>	T <sub>s</sub>	I <sub>S/P</sub> extrait	I <sub>H/C</sub>	T <sub>M</sub> graine	T <sub>M</sub> extrait	I <sub>S/P</sub> mucilage	I <sub>G</sub>
1	55	10.0	75	20.5	15.2	23.9	1.60	8.0	6.5	34.1	1.12	0.75
2	55	10.0	75	20.5	16.7	21.2	1.30	7.8	6.2	33.2	1.35	0.83
3	55	10.0	75	20.4	14.6	19.7	1.36	8.2	6.4	32.1	1.45	0.79
4	85	10.0	75	17.5	14.5	17.8	1.25	8.4	2.3	30.8	1.23	0.98
5	70	13.0	75	72.5	77.7	17.1	0.22	17.1	24.9	6.4	1.75	0.80
6	40	13.0	75	48.7	56.3	27.1	0.49	22.1	12.3	9.8	0.66	0.71
7	25	10.0	75	17.0	8.9	21.5	2.45	7.8	0.9	63.1	0.09	0.51
8	40	7.0	75	18.9	12.2	22.9	1.92	8.0	4.5	23.7	2.04	0.77
9	70	7.0	75	18.3	11.5	20.3	1.79	8.7	3.4	28.0	1.52	0.89
10	70	11.0	120	27.8	23.4	18.9	0.82	8.4	4.4	45.9	0.59	0.88
11	40	11.0	120	22.0	15.8	24.3	1.56	7.6	4.1	9.0	6.31	0.72
12	55	8.0	120	21.6	16.9	24.7	1.49	8.3	6.3	33.5	1.01	0.61
13	70	9.0	30	17.9	13.7	20.1	1.49	8.4	3.0	45.6	0.62	0.86
14	40	9.0	30	17.1	11.0	20.8	1.93	7.9	1.5	44.0	0.47	0.75
15	55	12.0	30	22.5	21.2	15.7	0.75	8.6	9.4	14.1	0.57	0.81

*Matrice d'expériences*

N°Exp	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8	Y9
1	0.0000	0.0000	0.0000	20.5	15.2	23.9	1.60	8.0	6.5	34.1	1.12	0.75
2	0.0000	0.0000	0.0000	20.5	16.7	21.2	1.30	7.8	6.2	33.2	1.35	0.83
3	0.0000	0.0000	0.0000	20.4	14.6	19.7	1.36	8.2	6.4	32.1	1.45	0.79
4	1.0000	0.0000	0.0000	17.5	14.5	17.8	1.25	8.4	2.3	30.8	1.23	0.98
5	0.5000	0.8571	0.0000	72.5	77.7	17.1	0.22	17.1	24.9	6.4	1.75	0.80
6	-0.5000	0.8571	0.0000	48.7	56.3	27.1	0.49	22.1	12.3	9.8	0.66	0.71
7	-1.0000	0.0000	0.0000	17.0	8.9	21.5	2.45	7.8	0.9	63.1	0.09	0.51
8	-0.5000	-0.8571	0.0000	18.9	12.2	22.9	1.92	8.0	4.5	23.7	2.04	0.77
9	0.5000	-0.8571	0.0000	18.3	11.5	20.3	1.79	8.7	3.4	28.0	1.52	0.89
10	0.5000	0.2857	0.8182	27.8	23.4	18.9	0.82	8.4	4.4	45.9	0.59	0.88
11	-0.5000	0.2857	0.8182	22.0	15.8	24.3	1.56	7.6	4.1	9.0	6.31	0.72
12	0.0000	-0.5714	0.8182	21.6	16.9	24.7	1.49	8.3	6.3	33.5	1.01	0.61
13	0.5000	-0.2857	-0.8182	17.9	13.7	20.1	1.49	8.4	3.0	45.6	0.62	0.86
14	-0.5000	-0.2857	-0.8182	17.1	11.0	20.8	1.93	7.9	1.5	44.0	0.47	0.75
15	0.0000	0.5714	-0.8182	22.5	21.2	15.7	0.75	8.6	9.4	14.1	0.57	0.81



**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y1 : Taux d'extraction de matière organique (T<sub>Mo</sub>)**

Ecart Type de la réponse	0.06
R2	0.885
R2A	0.679
R2 pred	N.D.
PRESS	5922.427
Nombre de degrés de liberté	2

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	20.48		0.04	569.58	< 0.01 ***
b1	3.84	1.00	0.03	123.39	< 0.01 ***
b2	19.58	1.00	0.03	622.62	< 0.01 ***
b3	2.83	1.00	0.03	90.96	0.0121 ***
b11	-3.23	1.19	0.06	-56.86	0.0309 ***
b22	27.17	1.19	0.06	468.19	< 0.01 ***
b33	-4.36	1.20	0.05	-81.16	0.0152 ***
b12	14.26	1.11	0.07	196.34	< 0.01 ***
b13	-1.93	1.11	0.08	-24.06	0.172 **
b23	9.37	1.11	0.08	115.61	< 0.01 ***

**Tableau des résidus : réponse Y1 : Taux d'extraction de matière organique (T<sub>Mo</sub>)**

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	20.49	20.48	0.02	0.273	0.333	0.33	0.00	0.01
2	20.53	20.48	0.05	0.835	0.333	1.02	0.01	0.05
3	20.41	20.48	-0.07	-1.108	0.333	-1.36	-0.01	0.09
4	17.46	21.09	-3.62	-58.144	0.750	-116.29	-0.81	4056.88
5	72.55	64.45	8.10	130.063	0.750	260.13	3.12	20299.68
6	48.69	48.38	0.31	5.032	0.750	10.06	0.07	30.39
7	17.02	13.40	3.62	58.144	0.750	116.29	0.81	4056.88
8	18.93	27.03	-8.10	-130.063	0.750	-260.13	-3.12	20299.68
9	18.34	18.65	-0.31	-5.032	0.750	-10.06	-0.07	30.39
10	27.76	32.24	-4.48	-71.919	0.750	-143.84	-1.05	6206.81
11	21.96	25.90	-3.93	-63.176	0.750	-126.35	-0.90	4789.48
12	21.58	13.17	8.41	135.095	0.750	270.19	3.60	21900.84
13	17.86	13.92	3.93	63.176	0.750	126.35	0.90	4789.48
14	17.06	12.58	4.48	71.919	0.750	143.84	1.05	6206.81
15	22.52	30.93	-8.41	-135.095	0.750	-270.19	-3.60	21900.84

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y2 : Taux d'extraction d'azote organique (T<sub>N</sub>)**

Ecart Type de la réponse	1.03
R2	0.899
R2A	0.717
R2 pred	N.D.
PRESS	8233.940
Nombre de degrés de liberté	2

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	15.52		0.59	26.12	0.146 **
b1	5.27	1.00	0.51	10.24	0.940 **
b2	25.84	1.00	0.52	49.71	0.0404 ***
b3	2.10	1.00	0.51	4.09	5.5
b11	-3.81	1.19	0.94	-4.06	5.6
b22	33.86	1.19	0.96	35.31	0.0801 ***
b33	-5.08	1.20	0.89	-5.73	2.92 *
b12	12.85	1.11	1.20	10.71	0.861 **
b13	-1.49	1.11	1.33	-1.13	37.7
b23	8.81	1.11	1.34	6.58	2.23 *

**Tableau des résidus : réponse Y2 : Taux d'extraction d'azote organique (T<sub>N</sub>)**

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	15.25	15.52	-0.27	-0.262	0.333	-0.32	-0.03	0.01
2	16.65	15.52	1.14	1.105	0.333	1.35	0.12	0.09
3	14.65	15.52	-0.87	-0.843	0.333	-1.03	-0.09	0.05
4	14.47	16.97	-2.50	-2.428	0.750	-4.86	-0.45	7.07
5	77.74	69.73	8.01	7.784	0.750	15.57	1.99	72.71
6	56.34	53.44	2.90	2.815	0.750	5.63	0.53	9.51
7	8.93	6.43	2.50	2.428	0.750	4.86	0.45	7.07
8	12.15	20.16	-8.01	-7.784	0.750	-15.57	-1.99	72.71
9	11.52	14.41	-2.90	-2.815	0.750	-5.63	-0.53	9.51
10	23.43	28.94	-5.51	-5.356	0.750	-10.71	-1.11	34.43
11	15.83	21.23	-5.39	-5.242	0.750	-10.48	-1.08	32.98
12	16.91	6.00	10.91	10.599	0.750	21.20	6.83	134.80
13	13.69	8.29	5.39	5.242	0.750	10.48	1.08	32.98
14	10.98	5.47	5.51	5.356	0.750	10.71	1.11	34.43
15	21.19	32.10	-10.91	-10.599	0.750	-21.20	-6.83	134.80

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y3 : Taux extraction d'équivalent polysaccharide (Ts)**

Ecart Type de la réponse	2.85
R2	0.701
R2A	0.162
R2 pred	N.D.
PRESS	518.684
Nombre de degrés de liberté	5

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	21.61		1.64	13.15	< 0.01 ***
b1	-3.25	1.00	1.42	-2.29	7.1
b2	-0.91	1.00	1.44	-0.64	55.3
b3	2.32	1.00	1.42	1.63	16.3
b11	-1.95	1.19	2.60	-0.75	48.7
b22	0.99	1.19	2.65	0.37	72.6
b33	-1.05	1.20	2.46	-0.43	68.6
b12	-4.27	1.11	3.32	-1.28	25.5
b13	-1.37	1.11	3.67	-0.37	72.3
b23	2.22	1.11	3.71	0.60	57.5

**Tableau des résidus : réponse Y3 : Taux extraction d'équivalent polysaccharide (Ts)**

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	23.94	21.61	2.34	0.821	0.333	1.01	1.01	0.05
2	21.22	21.61	-0.39	-0.136	0.333	-0.17	-0.15	0.00
3	19.65	21.61	-1.95	-0.686	0.333	-0.84	-0.81	0.04
4	17.83	16.40	1.43	0.503	0.750	1.01	1.01	0.30
5	17.15	17.60	-0.46	-0.161	0.750	-0.32	-0.29	0.03
6	27.08	24.51	2.57	0.902	0.750	1.80	2.73	0.98
7	21.48	22.91	-1.43	-0.503	0.750	-1.01	-1.01	0.30
8	22.88	22.43	0.46	0.161	0.750	0.32	0.29	0.03
9	20.26	22.83	-2.57	-0.902	0.750	-1.80	-2.73	0.98
10	18.88	19.85	-0.97	-0.342	0.750	-0.68	-0.64	0.14
11	24.31	25.45	-1.14	-0.400	0.750	-0.80	-0.77	0.19
12	24.71	22.60	2.11	0.741	0.750	1.48	1.77	0.66
13	20.06	18.92	1.14	0.400	0.750	0.80	0.77	0.19
14	20.81	19.83	0.97	0.342	0.750	0.68	0.64	0.14
15	15.66	17.77	-2.11	-0.741	0.750	-1.48	-1.77	0.66

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y4 : Indice de sélectivité de l'extraction des sucres par rapport aux protéines ( $I_{S/P \text{ extrait}}$ )**

Ecart Type de la réponse	0.192
R2	0.962
R2A	0.894
R2 pred	0.535
PRESS	2.257
Nombre de degrés de liberté	5

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	1.420		0.111	12.82	< 0.01 ***
b1	-0.495	1.00	0.096	-5.16	0.359 **
b2	-0.838	1.00	0.097	-8.65	0.0342 ***
b3	-0.061	1.00	0.096	-0.64	55.0
b11	0.431	1.19	0.175	2.46	5.7
b22	-0.576	1.19	0.179	-3.22	2.34 *
b33	-0.086	1.20	0.165	-0.52	62.6
b12	-0.081	1.11	0.224	-0.36	73.2
b13	-0.159	1.11	0.247	-0.64	54.8
b23	0.117	1.11	0.250	0.47	65.9

**Tableau des résidus : réponse Y4 : Indice de sélectivité de l'extraction des sucres par rapport aux protéines ( $I_{S/P \text{ extrait}}$ )**

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	1.598	1.420	0.178	0.928	0.333	1.137	1.181	0.065
2	1.297	1.420	-0.123	-0.641	0.333	-0.786	-0.750	0.031
3	1.365	1.420	-0.055	-0.287	0.333	-0.351	-0.318	0.006
4	1.254	1.356	-0.102	-0.533	0.750	-1.066	-1.085	0.341
5	0.224	0.105	0.119	0.623	0.750	1.245	1.341	0.465
6	0.489	0.669	-0.180	-0.938	0.750	-1.876	-3.081	1.055
7	2.448	2.346	0.102	0.533	0.750	1.066	1.085	0.341
8	1.916	2.035	-0.119	-0.623	0.750	-1.245	-1.341	0.465
9	1.790	1.610	0.180	0.938	0.750	1.876	3.081	1.055
10	0.820	0.837	-0.017	-0.089	0.750	-0.179	-0.160	0.010
11	1.563	1.485	0.078	0.405	0.750	0.809	0.776	0.196
12	1.488	1.548	-0.060	-0.315	0.750	-0.630	-0.588	0.119
13	1.492	1.570	-0.078	-0.405	0.750	-0.809	-0.776	0.196
14	1.928	1.911	0.017	0.089	0.750	0.179	0.160	0.010
15	0.752	0.691	0.060	0.315	0.750	0.630	0.588	0.119

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y5 : Indice extraction d'hémicelluloses ( $I_{H/C}$ )**

Ecart Type de la réponse	1.54
R2	0.934
R2A	0.816
R2 pred	0.045
PRESS	171.853
Nombre de degrés de liberté	5

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	6.97		0.89	7.84	0.0541 ***
b1	1.51	1.00	0.77	1.96	10.7
b2	4.76	1.00	0.78	6.12	0.169 **
b3	-0.96	1.00	0.77	-1.25	26.6
b11	0.79	1.19	1.40	0.56	59.9
b22	6.68	1.19	1.43	4.66	0.555 **
b33	-0.89	1.20	1.33	-0.67	53.3
b12	1.14	1.11	1.79	0.64	55.3
b13	0.68	1.11	1.98	0.34	74.6
b23	0.63	1.11	2.00	0.31	76.6

**Tableau des résidus : réponse Y5 : Indice extraction d'hémicelluloses ( $I_{H/C}$ )**

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	6.23	6.97	-0.74	-0.481	0.333	-0.59	-0.55	0.02
2	6.86	6.97	-0.10	-0.068	0.333	-0.08	-0.07	0.00
3	7.81	6.97	0.84	0.548	0.333	0.67	0.63	0.02
4	8.75	9.26	-0.51	-0.334	0.750	-0.67	-0.63	0.13
5	18.61	17.39	1.22	0.795	0.750	1.59	2.02	0.76
6	15.19	14.90	0.29	0.189	0.750	0.38	0.34	0.04
7	6.76	6.24	0.51	0.334	0.750	0.67	0.63	0.13
8	6.50	7.72	-1.22	-0.795	0.750	-1.59	-2.02	0.76
9	7.96	8.25	-0.29	-0.189	0.750	-0.38	-0.34	0.04
10	8.32	9.03	-0.71	-0.461	0.750	-0.92	-0.91	0.26
11	5.83	6.64	-0.80	-0.522	0.750	-1.04	-1.06	0.33
12	6.26	4.75	1.51	0.984	0.750	1.97	3.70	1.16
13	7.80	7.00	0.80	0.522	0.750	1.04	1.06	0.33
14	7.08	6.37	0.71	0.461	0.750	0.92	0.91	0.26
15	10.25	11.76	-1.51	-0.984	0.750	-1.97	-3.70	1.16



**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y6 : Rendement de précipitation de mucilage ( $T_{M\text{graine } e}$ )**

Ecart Type de la réponse	0.18
R2	0.916
R2A	0.765
R2 pred	N.D.
PRESS	654.285
Nombre de degrés de liberté	2

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	6.37		0.11	59.82	0.0279 ***
b1	2.02	1.00	0.09	21.87	0.208 **
b2	7.13	1.00	0.09	76.52	0.0171 ***
b3	0.20	1.00	0.09	2.17	16.2
b11	-4.74	1.19	0.17	-28.17	0.126 **
b22	8.28	1.19	0.17	48.15	0.0431 ***
b33	-3.20	1.20	0.16	-20.10	0.247 **
b12	8.00	1.11	0.22	37.18	0.0723 ***
b13	-3.55	1.11	0.24	-14.93	0.446 **
b23	-2.03	1.11	0.24	-8.47	1.36 *

**Tableau des résidus : réponse Y6 : Rendement de précipitation de mucilage ( $T_{M\text{graine } e}$ )**

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	6.51	6.37	0.14	0.759	0.333	0.93	0.05	0.04
2	6.16	6.37	-0.21	-1.133	0.333	-1.39	-0.08	0.10
3	6.44	6.37	0.07	0.374	0.333	0.46	0.03	0.01
4	2.33	3.64	-1.31	-7.099	0.750	-14.20	-0.90	60.47
5	24.85	21.81	3.04	16.485	0.750	32.97	6.10	326.11
6	12.27	12.94	-0.67	-3.624	0.750	-7.25	-0.43	15.76
7	0.92	-0.39	1.31	7.099	0.750	14.20	0.90	60.47
8	4.53	7.57	-3.04	-16.485	0.750	-32.97	-6.10	326.11
9	3.40	2.73	0.67	3.624	0.750	7.25	0.43	15.76
10	4.41	6.15	-1.73	-9.386	0.750	-18.77	-1.29	105.72
11	4.10	4.74	-0.64	-3.475	0.750	-6.95	-0.41	14.49
12	6.34	3.97	2.37	12.861	0.750	25.72	2.21	198.48
13	3.00	2.36	0.64	3.475	0.750	6.95	0.41	14.49
14	1.46	-0.27	1.73	9.386	0.750	18.77	1.29	105.72
15	9.42	11.79	-2.37	-12.861	0.750	-25.72	-2.21	198.48

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y7 : Rendement de précipitation de mucilage ( $T_{M \text{ extrait}}$ )**

Ecart Type de la réponse	1.00
R2	0.732
R2A	0.251
R2 pred	N.D.
PRESS	15115.180
Nombre de degrés de liberté	2

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	33.14		0.58	57.42	0.0303 ***
b1	-3.15	1.00	0.50	-6.31	2.42 *
b2	-13.15	1.00	0.50	-26.04	0.147 **
b3	-3.13	1.00	0.50	-6.28	2.44 *
b11	13.79	1.19	0.91	15.11	0.435 **
b22	-26.67	1.19	0.93	-28.63	0.122 **
b33	1.39	1.20	0.86	1.62	24.7
b12	-4.49	1.11	1.17	-3.85	6.1
b13	23.20	1.11	1.29	18.01	0.307 **
b23	3.34	1.11	1.30	2.56	12.4

**Tableau des résidus : réponse Y7 : Rendement de précipitation de mucilage ( $T_{M \text{ extrait}}$ )**

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	34.11	33.14	0.97	0.972	0.333	1.19	0.08	0.07
2	33.20	33.14	0.05	0.054	0.333	0.07	0.00	0.00
3	32.12	33.14	-1.03	-1.026	0.333	-1.26	-0.08	0.08
4	30.76	43.77	-13.02	-13.022	0.750	-26.04	-3.18	203.49
5	6.38	2.22	4.16	4.166	0.750	8.33	0.56	20.83
6	9.79	9.22	0.56	0.562	0.750	1.12	0.07	0.38
7	63.10	50.08	13.02	13.022	0.750	26.04	3.18	203.49
8	23.75	27.91	-4.16	-4.166	0.750	-8.33	-0.56	20.83
9	28.05	28.61	-0.56	-0.562	0.750	-1.12	-0.07	0.38
10	45.93	37.07	8.85	8.856	0.750	17.71	1.41	94.12
11	8.95	22.53	-13.58	-13.585	0.750	-27.17	-3.76	221.45
12	33.48	28.75	4.73	4.728	0.750	9.46	0.65	26.83
13	45.60	32.02	13.58	13.585	0.750	27.17	3.76	221.45
14	44.01	52.87	-8.85	-8.856	0.750	-17.71	-1.41	94.12
15	14.13	18.85	-4.73	-4.728	0.750	-9.46	-0.65	26.83

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y8 : Indice de pureté en polysaccharide dans le mucilage précipité ( $I_{S/P}$  mucilage)**

Ecart Type de la réponse	0.172
R2	0.654
R2A	0.030
R2 pred	N.D.
PRESS	165.685
Nombre de degrés de liberté	2

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	1.307		0.099	13.15	0.573 **
b1	-0.340	1.00	0.086	-3.95	5.9
b2	0.107	1.00	0.087	1.24	34.2
b3	1.274	1.00	0.086	14.83	0.452 **
b11	-0.648	1.19	0.157	-4.12	5.4
b22	0.475	1.19	0.160	2.96	9.8
b33	0.479	1.20	0.148	3.23	8.4
b12	0.942	1.11	0.201	4.69	4.25 *
b13	-3.920	1.11	0.222	-17.68	0.318 **
b23	2.116	1.11	0.224	9.45	1.10 *

**Tableau des résidus : réponse Y8 : Indice de pureté en polysaccharide dans le mucilage précipité ( $I_{S/P}$  mucilage)**

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	1.116	1.307	-0.191	-1.110	0.333	-1.359	-0.145	0.092
2	1.355	1.307	0.048	0.279	0.333	0.342	0.036	0.006
3	1.450	1.307	0.143	0.831	0.333	1.018	0.109	0.052
4	1.229	0.319	0.910	5.286	0.750	10.571	1.366	33.525
5	1.751	1.820	-0.069	-0.399	0.750	-0.799	-0.085	0.192
6	0.658	1.352	-0.694	-4.032	0.750	-8.064	-0.953	19.508
7	0.089	0.999	-0.910	-5.286	0.750	-10.571	-1.366	33.525
8	2.044	1.975	0.069	0.399	0.750	0.799	0.085	0.192
9	1.522	0.828	0.694	4.032	0.750	8.064	0.953	19.508
10	0.592	1.433	-0.841	-4.886	0.750	-9.772	-1.222	28.649
11	6.314	4.710	1.604	9.317	0.750	18.635	18.412	104.179
12	1.011	1.774	-0.763	-4.431	0.750	-8.863	-1.073	23.565
13	0.622	2.225	-1.603	-9.317	0.750	-18.635	-18.412	104.179
14	0.468	-0.373	0.841	4.886	0.750	9.772	1.222	28.649
13	0.575	-0.188	0.763	4.431	0.750	8.863	1.073	23.565

*Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y9 : Indice de pureté des galactomannanes (I<sub>G</sub>)*

Ecart Type de la réponse	0.003
R2	0.822
R2A	0.501
R2 pred	N.D.
PRESS	1.418
Nombre de degrés de liberté	2

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	0.906		0.002	593.12	< 0.01 ***
b1	0.138	1.00	0.001	104.51	< 0.01 ***
b2	-0.136	1.00	0.001	-101.51	< 0.01 ***
b3	0.076	1.00	0.001	57.46	0.0303 ***
b11	-0.397	1.19	0.002	-164.37	< 0.01 ***
b22	-0.072	1.19	0.002	-29.12	0.118 **
b33	0.010	1.20	0.002	4.25	5.1
b12	0.132	1.11	0.003	42.71	0.0548 ***
b13	-0.136	1.11	0.003	-40.04	0.0623 ***
b23	0.191	1.11	0.003	55.43	0.0325 ***

*Tableau des résidus : réponse Y9 : Indice de pureté des galactomannanes (I<sub>G</sub>)*

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	0.907	0.906	0.001	0.378	0.333	0.463	0.008	0.011
2	0.903	0.906	-0.003	-1.134	0.333	-1.389	-0.025	0.096
3	0.908	0.906	0.002	0.756	0.333	0.926	0.016	0.043
4	0.790	0.647	0.143	53.954	0.750	107.909	6.764	3493.296
5	0.702	0.763	-0.061	-23.179	0.750	-46.357	-0.904	644.701
6	0.547	0.512	0.035	13.200	0.750	26.401	0.483	209.101
7	0.228	0.371	-0.143	-53.954	0.750	-107.909	-6.764	3493.296
8	0.919	0.858	0.061	23.179	0.750	46.357	0.904	644.701
9	0.848	0.883	-0.035	-13.200	0.750	-26.401	-0.483	209.101
10	0.826	0.907	-0.081	-30.776	0.750	-61.552	-1.307	1136.577
11	0.951	0.843	0.108	40.754	0.750	81.508	2.101	1993.068
12	0.913	0.939	-0.026	-9.978	0.750	-19.957	-0.360	119.479
13	0.827	0.935	-0.108	-40.754	0.750	-81.508	-2.101	1993.068
14	0.804	0.723	0.081	30.776	0.750	61.552	1.307	1136.577
13	0.687	0.660	0.026	9.978	0.750	19.957	0.360	119.479





---

## Références

---

- Abdillahi, H., Chabrat, E., Rouilly, A., et Rigal, L. (2013). Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly (lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. *Industrial Crops and Products*, 50, 104-111.
- Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, I. U. H., Jawaid, M., Zaidon, A., Hermawan, D., & Hadi, Y. S. (2012). Bamboo fibre reinforced biocomposites: a review. *Materials & Design*, 42, 353-368.
- Acqualys (2014) *Comparatifs des principaux isolants naturels durables*. <http://www.acqualys.fr/page/comparatifs-des-principaux-isolants-naturels-durables>
- Adapa, P., Tabil, L., et Schoenau, G. (2011). Grinding performance and physical properties of non-treated and steam exploded barley, canola, oat and wheat straw. *Biomass and bioenergy*, 35(1), 549-561.
- ADEME – Agrice. (1998). Lin Fibre. *Etude Agricole (AGRICulture pour la Chimie et l'Energie)*. <http://www.saneco.com/IMG/pdf/lin.pdf> (dernier accès: Mars 2014)
- ADEME – ITCF. (1998). Phragmites. *Etude Agricole (AGRICulture pour la Chimie et l'Energie)*. <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=29871&p1=00&p2=08&ref=12441> (dernier accès: Mars 2014)
- Agreste (2014) *Service de la statistique et de la prospective du Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt*. <https://stats.agriculture.gouv.fr/disar/> (dernier accès: Mars 2014)
- Akramova, A. S., Umarov, A. U., & Markman, A. L. (1968). The oil of the seeds of *Robinia pseudacacia* and *Melilotus officinalis*. *Chemistry of Natural Compounds*, 4(5), 265-265.
- Alamanou, S., & Doxastakis, G. (1995). Thermoreversible size selective swelling polymers as a means of purification and concentration of lupin seed proteins (*Lupinus albus* ssp. *Graecus*). *Food hydrocolloids*, 9(2), 103-109.
- Alamanou, S., & Doxastakis, G. (1997). Effect of wet extraction methods on the emulsifying and foaming properties of lupin seed protein isolates (*Lupinus albus* ssp. *Graecus*). *Food hydrocolloids*, 11(4), 409-413.
- Allen, K. W. (1996). Papyrus—some ancient problems in bonding. *International journal of adhesion and adhesives*, 16(1), 47-51.
- Alsaeed, T., Yousif, B. F., et Ku, H. (2013). The potential of using date palm fibres as reinforcement for polymeric composites. *Materials & Design*, 43, 177-184.
- Alstad, A. D., H. H. Casper and L. J Johnson. (1985). Vitamin K treatment of sweetclover poisoning in calves. *Journal of the American Veterinary Medical Association* 187(7): 729-731.
- Alves Fidelis, M. E., Pereira, T. V. C., Gomes, O. D. F. M., de Andrade Silva, F., et Toledo Filho, R. D. (2013). The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, 2(2), 149-157.
- Amada, S., Ichikawa, Y., Munekata, T., Nagase, Y., et Shimizu, H. (1997). Fiber texture and mechanical graded structure of bamboo. *Composites Part B: Engineering*, 28(1), 13-20.
- Amonsou, E. O., Taylor, J., & Minnaar, A. (2013). Adhesive potential of marama bean protein. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 41, 171-176.
- Amonsou, E. O., Taylor, J., Beukes, M., & Minnaar, A. (2012). Composition of marama bean protein. *Food Chemistry*, 130(3), 638-643.

- Angelini, L. G., Lazzeri, A., Levita, G., Fontanelli, D., et Bozzi, C. (2000). Ramie (*Boehmeria nivea* L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*, 11(2), 145-161.
- Anonyme (2012) *Éco-matériaux et isolation*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Anonyme (2013) *Magazine d'Informations municipales de Saint Etienne de Montluc* (83). <http://www.st-etienne-montluc.net/userfiles/Site2010/Mag2013-10.pdf> (dernier accès: octobre 2014)
- Anonyme (2014b) *Document d'orientations générales - Syndicat mixte du Schéma de cohérence territoriale de la métropole Nantes Saint-Nazaire*. [http://www.nantessaintnazaire.fr/web/images/editeur/WEB\\_DOG.pdf](http://www.nantessaintnazaire.fr/web/images/editeur/WEB_DOG.pdf) (dernier accès: octobre 2014)
- Anonyme (2014a) Les composites : des matériaux d'avenir Partie 2 : Marché et évolutions, Rapport du projet IVB Interreg « +Composites », <http://www.pluscomposites.eu/sites/default/files/Chronique%20technique%20-%20Partie%202-%20-%20Marche%CC%81%20et%20e%CC%81%20evolutions%20-%20Franc%CC%A7ais.pdf> (dernier accès: Mars 2014)
- Antonielli, M., Pasqualini, S., Batini, P., Ederli, L., Massacci, A., & Loreto, F. (2002). Physiological and anatomical characterisation of *Phragmites australis* leaves. *Aquatic Botany*, 72(1), 55-66.
- Armstrong W.P. (2010) Plant Fibers - *Fibers For Paper, Cordage & Textiles* <http://waynesword.palomar.edu/traug99.htm>
- Ashby, M. F., Jones, D. R. H., et Brechet, Y. 1991. *Matériaux*. Dunod
- Aubréville, A. (1963). Classification des formes biologiques des plantes vasculaires en milieu tropical. *Adansonia*, 3(2), 221-226.
- Ayhllon-Meixueiro, F., Vaca-Garcia, C., & Silvestre, F. (2000). Biodegradable films from isolate of sunflower (*Helianthus annuus*) proteins. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(7), 3032-3036.
- Bahlouli N. (2014) *Cours Matériaux Composites DESS Mécanique avancée et Stratégie industrielle - IPST -Université Louis Pasteur* [http://starp.free.fr/TIPE/ressources\\_tipe/Bo%EEte%20%E0%20id%E9e/Mat%E9riaux/compo sites/cours%20%20mat%20comp%20nadia%20bahouli.pdf](http://starp.free.fr/TIPE/ressources_tipe/Bo%EEte%20%E0%20id%E9e/Mat%E9riaux/compo sites/cours%20%20mat%20comp%20nadia%20bahouli.pdf) (dernier accès: Mars 2014)
- Bakeer, B., Taha, I., El-Mously, H., et Shehata, S. A. (2013). On the characterisation of structure and properties of sorghum stalks. *Ain Shams Engineering Journal*, 4(2), 265-271.
- Baldrige D.E., and R.G. Lohmiller, (1990). Montana Interagency Plant Materials. *Handbook for Forage Production, Conservation, Reclamation, and Wildlife* (Vol. 69): Montana State University, Extension Service.
- Baley, C. (2002). Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(7), 939-948.
- Baley, C. (2004). *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Ballerini, D., et Monot, F. (2006). La transformation de la biomasse lignocellulosique par voie biochimique. In *Les biocarburants; état des lieux, perspectives et enjeux du développement*. Edition TECHNIP, IFP Publications, 262-309.
- Barakat, A., de Vries, H., et Rouau, X. (2013). Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresource technology*, 134, 362-373.
- Barbary, O.M., Al-Sohaimy, S.A., El-Saadani, M.A. & Zeitoun, A.M.A. (2009). Extraction, composition and physicochemical properties of flaxseed mucilage. *Journal of Advance Agricultural Research*, 14 (3) , 605-620

- Barbosa-Cánovas, G. V., Fontana Jr, A. J., Schmidt, S. J., & Labuza, T. P. (Eds.). (2008). *Water activity in foods: fundamentals and applications* (Vol. 13). John Wiley & Sons.
- Bary-Lenger, A., Pierson, J., Poncelet, J., & David, C. (1999). Chapitre 7 – La fabrication de produits en bois reconstitués. In : *Transformation, utilisation et industries du bois en Europe*. Editions du Perron. 331-394
- Batra, S. K., et Lewin, M. (2007). Other long vegetable fibers: abaca, banana, sisal, henequen, flax, ramie, hemp, sunn, and coir. In *Handbook of Fiber Chemistry, Third Edition*. Taylor and Francis Group, Boca Raton. 453-520
- Beg, M. D. H., & Pickering, K. L. (2006). Fiber pretreatment and its effects on wood fiber reinforced polypropylene composites. *Materials and Manufacturing processes*, 21(3), 303-307.
- Benahmed, H., Dulphy, J.P., Dudilieu, M., Jailler, M., Jamot, J., Bousquet, H., And L'hotelier, L. (1985). Note sur la valeur azotée de fourrages pauvres traités par l'urée ou l'ammoniac. *Ann. Zootech*, 34(3), 335-346.
- Benson, M. E., H. H. Casper and L. J. Johnson. (1981). Occurrence and range of dicumarol concentrations in sweetclover. *American journal of veterinary research* 42(11): 2014-2015.
- Berthelot C. (2004). *Le roseau. Zones Humides Infos* (43) [www.snppn.com/IMG/pdf/ZHI\\_43.pdf](http://www.snppn.com/IMG/pdf/ZHI_43.pdf) (dernier accès: Mars 2014)
- Berthold, J., Rinaudo, M., et Salmeñ, L. (1996). Association of water to polar groups; estimations by an adsorption model for ligno-cellulosic materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 112(2), 117-129.
- Berzelius, J. J., & Valerius, J. B. (1838). *Traité de chimie* (Vol. 1). Adolphe Wahlen et Cie.
- Besle, J. M., et Jouany, J. P. (1990). La biomasse pariétale des fourrages et sa valorisation par les herbivores. *Inra Productions Animales*, 3(1), 39-50.
- Bessadok, A., Langevin, D., Gouanvé, F., Chappey, C., Roudesli, S., et Marais, S. (2009). Study of water sorption on modified Agave fibres. *Carbohydrate Polymers*, 76(1), 74-85.
- Bewa H. (2007) Marche actuel des bioproduits industriels et des biocarburants et évolutions prévisibles à échéance 2015 / 2030, *Etude ALCIMED pour l'ADEME*, avril
- Beyene, S., & Burdisso, R. A. (1997). A new hybrid passive-active noise absorption system. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 101(3), 1512-1515.
- Biagiotti, J., Puglia, D., et Kenny, J. M. (2004). A review on natural fibre-based composites-part I: structure, processing and properties of vegetable fibres. *Journal of Natural Fibers*, 1(2), 37-68.
- Bilba, K., Savastano Junior, H., et Ghavami, K. (2013). Treatments of non-wood plant fibres used as reinforcement in composite materials. *Materials Research*, 16(4), 903-923.
- Binetruy C. (2014). *Estimation des propriétés mécaniques des polymères renforcés*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Bitra, V. S., Womac, A. R., Chevanan, N., Miu, P. I., Igathinathane, C., Sokhansanj, S., et Smith, D. R. (2009a). Direct mechanical energy measures of hammer mill comminution of switchgrass, wheat straw, and corn stover and analysis of their particle size distributions. *Powder Technology*, 193(1), 32-45.
- Bitra, V. S., Womac, A. R., Igathinathane, C., Miu, P. I., Yang, Y. T., Smith, D. R., Chevanan, N., et Sokhansanj, S. (2009b). Direct measures of mechanical energy for knife mill size reduction of switchgrass, wheat straw, and corn stover. *Bioresource technology*, 100(24), 6578-6585.
- Bitra, V. S., Womac, A. R., Yang, Y. T., Igathinathane, C., Miu, P. I., Chevanan, N., et Sokhansanj, S. (2009c). Knife mill operating factors effect on switchgrass particle size distributions. *Bioresource technology*, 100(21), 5176-5188.

- Blakley, B. R. (1985). Moldy sweetclover (dicoumarol) poisoning in Saskatchewan cattle. *The Canadian Veterinary Journal* 26(11): 357.
- Blazy, P., Jdid, E. A., et Yvon, J. (2006a). Fragmentation: Technologie. Ed. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, (J3051).
- Blazy, P., Jdid, E. A., et Yvon, J. (2007). Fragmentation Applications aux substances industrielles. Ed. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, (J3053).
- Blazy, P., Yvon, J., et Jdid, E. A. (1992). Fragmentation: Généralités. Théorie. Ed. *Techniques De l'ingénieur. Génie des procédés*, 4, A5050-1.
- Blazy, P., Yvon, J., et Jdid, E. A. (2006b). *Fragmentation: Aspects Théoriques*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Bledzki, A. K., Mamun, A. A., et Volk, J. (2010). Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: the effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Composites Science and Technology*, 70(5), 840-846.
- Bodros, E., et Baley, C. (2008). Study of the tensile properties of stinging nettle fibres (*Urtica dioica*). *Materials Letters*, 62(14), 2143-2145.
- Bonnet, M. C., De Laat, J., et Dore, M. (1989). Etude des sous-produits d'ozonation de la lignine et de glucides en milieu aqueux. *Environmental Technology*, 10(6), 577-590.
- Booth, I., Harwood, R. J., Wyatt, J. L., et Grishanov, S. (2004). A comparative study of the characteristics of fibre-flax (*Linum usitatissimum*). *Industrial Crops and Products*, 20(1), 89-95.
- Bories, S., Mojtabi, A., Prat, M., & Quintard, M. (1995). *Transferts de chaleur dans les milieux poreux*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Bos, H. L., Van Den Oever, M. J. A., et Peters, O. C. J. J. (2002). Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 37(8), 1683-1692.
- Bouajila, J., Limare, A., Joly, C., et Dole, P. (2005). Lignin plasticization to improve binderless fiberboard mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, 45(6), 809-816.
- Bouloc, P. (2006). *Le chanvre industriel: production et utilisations*. France Agricole Editions.
- Bourmaud, A., & Baley, C. (2007). Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 1034-1045.
- Bourmaud, A., Morvan, C., Bouali, A., Placet, V., Perré, P., et Baley, C. (2013). Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Industrial Crops and Products*, 44, 343-351.
- Bouvier, J. M., et Guyomard, P. (1997). *Method and installation for continuous extraction of a liquid contained in a raw material*. French Patent PCT/FR97/00696, assigned to Cleextral.
- Brandsæter, L. O., H. Heggen, H. Riley, E. Stubhaug and T. M. Henriksen. (2008). Winter survival, biomass accumulation and N mineralization of winter annual and biennial legumes sown at various times of year in Northern Temperate Regions. *European journal of agronomy* 28(3): 437-448.
- Brebu, M., et Vasile, C. (2010). Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(9), 353.
- Breton A. (2013) *Potentialité de la biomasse végétale pour le traitement des eaux usées domestiques : développement d'un procédé de biofiltration pour l'assainissement non collectif*. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique, Toulouse, France.
- Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Williams, A., et Waldron, D. J. (2010). An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. *Fuel*, 89(12), 3911-3918.

- Brink, M., Achigan-Dako, E. G., et Chauvet, M. (2012). Plantes à fibres. *Ressources végétales de l'Afrique tropicale* (16).
- Bruce, D.M., R.N. Hobson, R.P. White and J. Hobson. (2001). Stripping of leaves and flower heads to improve the harvesting of hemp fibre. *Journal of Agricultural Engineering Research* 78(1):43-50.
- Buchala, A. J., et Meier, H. (1972). Hemicelluloses from the stalk of *Cyperus papyrus*. *Phytochemistry*, 11(11), 3275-3278.
- Buranov, A. U., et Mazza, G. (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial crops and products*, 28(3), 237-259.
- Cacace JE, Mazza G (2007) Pressurized low polarity water extraction of biologically active compounds from plant products. In: Shi J (ed) *Functional Food Ingredients and Nutraceuticals: Processing Technologies*. Taylor and Francis Group, Boca Raton, Etats-Unis, 135-155.
- Callaway, J. C. (2004). Hempseed as a nutritional resource: an overview. *Euphytica*, 140(1-2), 65-72.
- Campbell, N. A., & Reece, J. B. (2004). *Biologie*, 2e édit. De Boeck Université, Bruxelles.
- Cantero, G., Arbelaiz, A., Llano-Ponte, R., & Mondragon, I. (2003). Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1247-1254.
- Cao, Y., Shibata, S., et Fukumoto, I. (2006). Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites part A: Applied science and Manufacturing*, 37(3), 423-429.
- Carneiro, O. S., Caldeira, G., et Covas, J. A. (1999). Flow patterns in twin-screw extruders. *Journal of Materials Processing Technology*, 92, 309-315.
- Carr, A. J., Munro, P. A., & Campanella, O. H. (2002). Effect of added monovalent or divalent cations on the rheology of sodium caseinate solutions. *International dairy journal*, 12(6), 487-492.
- Carvalho, M. A., Calil Júnior, C., Savastano Junior, H., Tubino, R., & Carvalho, M. T. (2008). Microstructure and mechanical properties of gypsum composites reinforced with recycled cellulose pulp. *Materials Research*, 11(4), 391-397.
- Cave, I. D. (1968). The anisotropic elasticity of the plant cell wall. *Wood science and technology*, 2(4), 268-278.
- Célérier, J. (1935). Le raphia à Madagascar. In *Annales de Géographie* (Vol. 44, No. 252, pp. 662-663). Société de géographie.
- Celhay, C. (2013). *Fractionnement de coproduits de pin maritime (Pinus pinaster) et de peuplier (Populus tremula) pour l'obtention d'extraits polyphénoliques à activité antioxydante: procédé d'extraction aqueuse en extracteur bi-vis et étude des conditions subcritiques*. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique, Toulouse, Sciences des Procédés : Sciences des Agroressources.
- Celhay, C., Mathieu, C. E., Candy, L., Vilarem, G., et Rigal, L. (2014). Aqueous extraction of polyphenols and antiradicals from wood by-products by a twin-screw extractor: Feasibility study. *Comptes Rendus Chimie*, 17(3), 204-211.
- CETIOM. (2011). Guide de culture chanvre industriel. *Note technique du CETIOM (Centre technique des oléagineux)* [http://www.cetiom.fr/fileadmin/cetiom/kiosque/chanvre/brochure\\_chanvre\\_2011.pdf](http://www.cetiom.fr/fileadmin/cetiom/kiosque/chanvre/brochure_chanvre_2011.pdf) (dernier accès: Mars 2014)
- Ceylan, Ö., L. Van Landuyt, F. Meulewaeter and K. De Clerck. (2012). Moisture sorption in developing cotton fibres. *Cellulose* 19(5): 1517-1526.



- Chaabane, F. B., et Marchal, R. (2013). Upgrading the Hemicellulosic Fraction of Biomass into Biofuel. *Oil & Gas Science and Technology—Revue d'IFP Energies nouvelles*, 68(4), 663-680.
- Chabrat, E., Abdillahi, H., Rouilly, A., et Rigal, L. (2012). Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly (lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 238-246.
- Charlet, K., Jernot, J. P., Eve, S., Gomina, M., et Bréard, J. (2010). Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils. *Carbohydrate Polymers*, 82(1), 54-61.
- Charlet, K., Jernot, J. P., Gomina, M., Bréard, J., Morvan, C., et Baley, C. (2009). Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties. *Composites Science and Technology*, 69(9), 1399-1403.
- Charmet, J. C. (2000). *Mécanique du solide et des matériaux—Élasticité-Plasticité-Rupture*. [http://vinci.pmmh.espci.fr/fr/Enseignement/Archives/MecaSol/Cours/Mecasol\\_0.pdf](http://vinci.pmmh.espci.fr/fr/Enseignement/Archives/MecaSol/Cours/Mecasol_0.pdf) (dernier accès: Mars 2014)
- Cheeke, P. R. and L. R. Shull. (1985). *Natural toxicants in feeds and poisonous plants*. AVI Publishing Company, Inc., Westport, Conn., USA.
- Chen, Y., Liu, J., et Gratton, J. L. (2004). Engineering Perspectives of the Hemp Plant, Harvesting and Processing. *Journal of Industrial Hemp*, 9(2), 23-39.
- Chevalier, A. (1932). Nouvelles recherches sur les Palmiers du genre *Raphia* (Suite et fin). *Revue de botanique appliquée et d'agriculture coloniale*, 12(127), 198-213.
- Choi, C. H., Um, B. H., et Oh, K. K. (2013). The influence of screw configuration on the pretreatment performance of a continuous twin screw-driven reactor (CTSR). *Bioresource technology*, 132, 49-56.
- CNRTL (2014) *Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales*. <http://www.cnrtl.fr/>
- Cognard, P. (2002). Collage des matériaux: Mécanismes. Classification des colles. Ed. *Techniques de l'ingénieur. L'Entreprise industrielle*, 4(BM7615), BM7615-1.
- Colas, D. (2012). *Etude de la bioraffinerie des plantes vertes: Application au fractionnement des protéines de luzerne par extrusion bi-vis et chromatographie hydrophobe*. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique, Toulouse, Sciences des Agroressources.
- Colas, D., Doumeng, C., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2013). Green crop fractionation by twin-screw extrusion: Influence of the screw profile on alfalfa (*Medicago sativa*) dehydration and protein extraction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 72, 1-9.
- Combette P (2004) Pâte à papier à partir de linters de coton : un procédé incontournable. In *CLEXTRUSION 12* Clextral
- Coops, H., et Van der Velde, G. (1996). Effects of waves on helophyte stands: mechanical characteristics of stems of *Phragmites australis* and *Scirpus lacustris*. *Aquatic Botany*, 53(3), 175-185.
- Cousins, W. J. (1976). Elastic modulus of lignin as related to moisture content. *Wood science and technology*, 10(1), 9-17.
- Cousins, W. J. (1978). Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content. *Wood science and technology*, 12(3), 161-167.
- Critchfield, H. J. (1951). *Phormium tenax*—New Zealand's native hard fiber. *Economic Botany*, 5(2), 172-184.
- Crowson, R. J., & Folkes, M. J. (1980). Rheology of short glass fiber reinforced thermoplastics and its application to injection molding. II. The effect of material parameters. *Polymer Engineering & Science*, 20(14), 934-940.

- Crowson, R. J., Folkes, M. J., & Bright, P. F. (1980). Rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics and its application to injection molding I. Fiber motion and viscosity measurement. *Polymer Engineering & Science*, 20(14), 925-933.
- Cui, W., Mazza, G., & Biliaderis, C. G. (1994). Chemical structure, molecular size distributions, and rheological properties of flaxseed gum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(9), 1891-1895.
- Da Costa, L. L., Loiola, R. L., et Monteiro, S. N. (2010). Diameter dependence of tensile strength by Weibull analysis: Part I bamboo fiber. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 15(2), 110-116.
- Dally, J. W., et Carrillo, D. H. (1969). Fatigue behavior of glass-fiber fortified thermoplastics. *Polymer Engineering & Science*, 9(6), 434-444.
- Dalmay, P., Smith, A., Chotard, T., Sahay-Turner, P., Gloaguen, V., & Krausz, P. (2010). Properties of cellulosic fibre reinforced plaster: influence of hemp or flax fibres on the properties of set gypsum. *Journal of materials science*, 45(3), 793-803.
- Dambroth, M. and R. Seehuber. (1988). *Flax: breeding, cultivation and processing*. Eugen Ulmer.
- Danckaert, J. (1994). *L'isolation thermique industrielle*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Danielsson, C. E. (1949). Seed globulins of the Gramineae and Leguminosae. *Biochemical Journal*, 44(4), 387.
- David A. (2012) *Regards sur Saint Etienne de Mont-Luc autrefois*. IDA Editions
- David, J. (2006). *Les plantes des marais et des eaux douces*. Editions Jean-Paul Gisserot.
- Davies, G. W. (1980). Fibre measurements of some aquatic species with a view to new sources of papermaking fibre. *Aquatic Botany*, 8, 381-383.
- Day, A., Ruel, K., Neutelings, G., Crônier, D., David, H., Hawkins, S., & Chabbert, B. (2005). Lignification in the flax stem: evidence for an unusual lignin in bast fibers. *Planta*, 222(2), 234-245.
- De Choudens, C., Angelier, R., et Lombardo, G. (1987). Pâtes chimico-mécaniques blanchies obtenues par le procédé «bi-vis»: caractéristiques et utilisations. *Revue-ATIP*, 41(2), 63-68.
- De Choudens, C., et Angelier, R. (1990). Les pâtes chimicothermomécaniques blanchies obtenues avec le procédé bi-vis. *Revue-ATIP*, (3), 137-146.
- de Mucciarelli, S. I., de Arellano, M. L., de Pedernera, M. M., Cid, J. A., & Guardia, C. E. (1984). Obtaining flour and protein concentrate from seeds of *Melilotus albus*. Study of the protein quality. *Archivos latinoamericanos de nutricion*, 34(1), 94-108.
- Decourtye, A., J. L. Bernard, P. Lecompte, and B. Vaissière. (2006). Pour une gestion de l'aménagement rural, alliée des abeilles. *Santé de l'Abeille* (215) : 363-373. [www.spmf.fr/enligne/decourtye\\_integral\\_14\\_06.pdf](http://www.spmf.fr/enligne/decourtye_integral_14_06.pdf) (dernier accès: Mars 2014)
- Defoirdt, N., Biswas, S., Vriese, L. D., Tran, L. Q. N., Acker, J. V., Ahsan, Q., Gorbatikha L., Van Vuurea A., et Verpoest, I. (2010). Assessment of the tensile properties of coir, bamboo and jute fibre. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 41(5), 588-595.
- Deguillémont D., Dupayage L., Righi N. (2009). Marché et enjeux d'aujourd'hui et de demain pour les agro-ressources - *Journée Agro-ressources & Matériaux Textiles de l'IFTH (Institut Français du Textile et de l'Habillement)* <http://www.enfa.fr/physique-chimie/wp-content/uploads/2010/03/march%C3%A9-et-enjeux.pdf> (dernier accès: Décembre 2014)
- Derbyshire, E., Wright, D. J., & Boulter, D. (1976). Legumin and vicilin, storage proteins of legume seeds. *Phytochemistry*, 15(1), 3-24.
- Didderen, I., Destain, J., et Thonart, P. (2008). *Le bioéthanol de seconde génération: la production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique*. Presses agronomiques de Gembloux.

- Dittenber, D. B., & GangaRao, H. V. (2012). Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(8), 1419-1429.
- Dufaure, C., Leyris, J., Rigal, L., et Mouloungui, Z. (1999a). A twin-screw extruder for oil extraction: I. Direct expression of oleic sunflower seeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(9), 1073-1079.
- Dufaure, C., Mouloungui, Z., et Rigal, L. (1999b). A twin-screw extruder for oil extraction: II. Alcohol extraction of oleic sunflower seeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(9), 1081-1086.
- Dujardin, N. (2014). Un matériau biosource de choix: les fibres naturelles. Caractérisations et applications. *25èmes Journées Scientifiques de l'Environnement-L'économie verte en question*, (01).
- Duke, J. A. (1981). *Handbook of legumes of world economic importance*. Plenum Press. New York and London
- Dulphy, J. P., Komar, A., Zwaenepoel, P., L'hotelier, L., Bousquet, H., Jailler, M., Jamot, J., et Dudilieu, M. (1984b). Effets comparés des traitements à l'ammoniac et à la soude sur la valeur alimentaire des fourrages pauvres. *Ann. Zootech*, 33(3), 321-342.
- Dulphy, J. P., Zwaenepoel, P., Komar, A., Aboulfaraj, S., Dudilieu, M., Jamot, J., Bousquet, H., et L'hotelier, L. (1984a). Valeur alimentaire des foins traités par l'ammoniac. *Ann. Zootech*, 33(2), 187-200.
- Dumas C, Saul C., Bender O. (2007) Apport en protéines : consommation, qualité, besoins et recommandations - Rapport de l'AFSSA. <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/var/storage/rapports-publics/084000425/0000.pdf> (dernier accès: Mars 2014)
- Dupeyre, D., et Vignon, M. R. (1998). Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. *Biomass and Bioenergy*, 14(3), 251-260.
- Duranti, M., Consonni, A., Magni, C., Sessa, F., & Scarafoni, A. (2008). The major proteins of lupin seed: characterisation and molecular properties for use as functional and nutraceutical ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 624-633.
- Durot, N., Gaudard, F., et Kurek, B. (2003). The unmasking of lignin structures in wheat straw by alkali. *Phytochemistry*, 63(5), 617-623.
- Eastman, P. A. K., Dengler, N. G., & Peterson, C. A. (1988). Suberized bundle sheaths in grasses (Poaceae) of different photosynthetic types I. Anatomy, ultrastructure and histochemistry. *Protoplasma*, 142(2-3), 92-111.
- Eaton-Mordas, C. A., & Moore, K. G. (1978). Seed glycoproteins of *Lupinus angustifolius*. *Phytochemistry*, 17(4), 619-621.
- Ebringerova, A., Hromadkova, Z., et Heinze, T. (2005). Hemicellulose. In *Polysaccharides I*. Springer Berlin Heidelberg, 1-67
- EFSA. (2009). Bee mortality and bee surveillance in Europe, *Rapport scientifiques soumis à l'EFSA* (European Food Safety Authority). <http://www.efsa.europa.eu/en/supporting/doc/27e.pdf> (dernier accès: Mars 2014)
- Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar S., Gindl W., S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi, A. N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A. S. Benight, A. Bismarck, L. A. Berglund et Peijs, T. (2010). Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45(1), 1-33.

- Eichhorn, S., Hearle, J. W. S., Jaffe, M., et Kikutani, T. (Eds.). (2009). *Handbook of Textile Fibre Structure: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres* (Vol. 2). Elsevier.
- Einhorn-Stoll, U., Prinz, C., et Drusch, S. (2014). Influence of Storage on the Water Binding of Pectin: Determination by DSC. in *Gums and Stabilisers for the Food Industry 17: The Changing Face of Food Manufacture: The Role of Hydrocolloids*, 346, 147.
- El-Wakil, N. A., Abou-Zeid, R. E., Fahmy, Y., & Mohamed, A. Y. (2007). Modified wheat gluten as a binder in particleboard made from reed. *Journal of applied polymer science*, 106(6), 3592-3599.
- Engloner, A. I. (2009). Structure, growth dynamics and biomass of reed (*Phragmites australis*) – A review. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 204(5), 331-346.
- Ennos, A. R. (1993). The mechanics of the flower stem of the sedge *Carex acutiformis*. *Annals of Botany*, 72(2), 123-127.
- Epstein, E. (1994). The anomaly of silicon in plant biology. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 91(1), 11-17.
- Ernst et Young. (2005). Etude de marché des nouvelles utilisations des fibres végétales. *Note de synthèse pour Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie* (France)
- Estuarium (2009) Inventaire de la Flore intercommunale - Vallée de la Loire à l'aval de Nantes. *Rapport d'ESTUARIUM*.
- Etienne A. (1965). Extraction solide-liquide. Ed. *Techniques de l'Ingénieur*
- Evans P.M. (2001). *Melilotus alba*: the preferred forage legume for autumn and spring/summer production on saline soils in SW Victoria. in *Australian Society of Agronomy Conferences Proceedings of 10th Agronomy Conference*, Concurrent Session 3, 1130-1300, Tuesday 30 January Managing Soil Problems: Salinity, Acidity, [www.regional.org.au/au/asa/2001/3/b/evans.htm](http://www.regional.org.au/au/asa/2001/3/b/evans.htm) (dernier accès: Décembre 2014)
- Evans, L. S., Kahn-Jetter, Z., Marks, C., et Harmony, K. R. (2007). Mechanical properties and anatomical components of stems of 42 grass species. *The Journal of the Torrey Botanical Society*, 134(4), 458-467.
- Evans, P.M. and G.A. Kearney. (2003). *Melilotus albus* (Medik) is productive and persistent on saline soils of neutral to alkaline reaction in the high rainfall zone of south-west Victoria. *Australian Journal of Experimental Agriculture* 43: 349-355.
- Evon, P., (2008). *Nouveau procédé de bioraffinage du tournesol plante entière par fractionnement thermo-mécanochimique en extrudeur bi-vis: étude de l'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme du raffinat en agromatériaux par thermomoulage*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Evon, P., Amalia Kartika, I., Cerny, M., et Rigal, L. (2013a). Extraction of oil from jatropha seeds using a twin-screw extruder: Feasibility study. *Industrial Crops and Products*, 47, 33-42.
- Evon, P., Vandenbossche, V., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2007). Direct extraction of oil from sunflower seeds by twin-screw extruder according to an aqueous extraction process: feasibility study and influence of operating conditions. *Industrial crops and products*, 26(3), 351-359.
- Evon, P., Vandenbossche, V., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2009). Aqueous extraction of residual oil from sunflower press cake using a twin-screw extruder: feasibility study. *Industrial Crops and Products*, 29(2), 455-465.
- Evon, P., Vandenbossche, V., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2010). Thermo-mechanical behaviour of the raffinate resulting from the aqueous extraction of sunflower whole plant in twin-screw extruder: manufacturing of biodegradable agromaterials by thermo-pressing. *Advanced Materials Research*, 112, 63-72.

- Evon, P., Vandebossche, V., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2013b). The thermo-mechano-chemical fractionation of sunflower whole plant in twin-screw extruder, an opportunity for its biorefinery. [http://oatao.univ-toulouse.fr/11958/1/Evon\\_11958.pdf](http://oatao.univ-toulouse.fr/11958/1/Evon_11958.pdf) (dernier accès: Décembre 2014)
- Ewanick, S., et Bura, R. (2010). Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Bioalcohol production*. CRC Press
- Fahmy, Y., El-Wakil, N. A., El-Gendy, A. A., Abou-Zeid, R. E., & Youssef, M. A. (2010). Plant proteins as binders in cellulosic paper composites. *International journal of biological macromolecules*, 47(1), 82-85.
- FAO. (2008). Land and Plant Nutrition Management Service. *Article de l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture* (FAO). <http://www.fao.org/ag/agl/agll/spush> (dernier accès: Novembre 2014)
- FAOstat (2014). *Service de la statistique de l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture*. <http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx> (dernier accès: Novembre 2014)
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552-1596.
- Favre, J. P. (1992). Interface dans les composites fibreux. Ed. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, (A7765), A7765-1.
- Faye, M. (2010). *Nouveau procédé de fractionnement de la graine de Neem (Azadirachta Indica A. Jussi) sénégalais: production d'un bio-pesticide d'huile et de tourteau*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Fedeniuk, R. W., & Biliaderis, C. G. (1994). Composition and physicochemical properties of linseed (*Linum usitatissimum* L.) mucilage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(2), 240-247.
- Fekri, N., Khayami, M., Heidari, R., & Jamee, R. (2008). Chemical Analysis of Flaxseed, Sweet Basil, Dragon Head and Quince Seed Mucilages. *Research Journal of Biological Sciences*, 3(2), 166-170.
- Fengel, D., et Wegener, G. (Eds.). (1983). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter.
- Fernández, J., Curt, M. D., et Aguado, P. L. (2006). Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses. *Industrial Crops and Products*, 24(3), 222-229.
- Fernando, D. (2007). *Ultrastructural characterization (morphological and topochemical) of wood pulp fibres: effects of mechanical and kraft processes*. Thèse de Doctorat, Department of Forest Products, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå.
- Finell, M. (2003). *The use of reed canary-grass (Phalaris arundinacea) as a short fibre raw material for the pulp and paper industry* (Vol. 424). Thèse de Doctorat, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå.
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., et Kellogg, D. (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62(2), 331-349.
- Flieder, F., Delange, E., Duval, A., et Leroy, M. (2001). Papyrus: The need for analysis. *Restaurator*, 22(2), 84-106.
- Flores, J. A., Pastor, J. J., Martinez-Gabarron, A., Gimeno-Blanes, F. J., Rodríguez-Guisado, I., et Frutos, M. J. (2011). Arundo donax chipboard based on urea-formaldehyde resin using under 4mm particles size meets the standard criteria for indoor use. *Industrial Crops and Products*, 34(3), 1538-1542.
- Frame J. (2005). *Melilotus albus Medik.* Article de l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO).



- <http://www.fao.org/ag/agp/AGPC/doc/Gbase/data/pf000488.htm> (dernier accès: Novembre 2014)
- FranceAgriMer. (2013). Réflexion stratégique sur les perspectives de la filière apicole à l'horizon 2025. *Rapport stratégique de l'office national agricole française des produits de l'agriculture et de la mer* FranceAgriMer. [http://www.franceagrimer.fr/content/download/30092/267546/file/Plan\\_strategique\\_filiere\\_apiculture.pdf](http://www.franceagrimer.fr/content/download/30092/267546/file/Plan_strategique_filiere_apiculture.pdf) (dernier accès: Janvier 2015)
- FranceAgriMer. (2014). Grandes cultures - Cultures textiles - La filière en bref. *Rapport technique de l'office national agricole française des produits de l'agriculture et de la mer* FranceAgriMer. <http://www.franceagrimer.fr/filiere-grandes-cultures/Cultures-textiles/La-filiere-en-bref> (dernier accès: Janvier 2015)
- Franceschi, E., Luciano, G., Carosi, F., Cornara, L., et Montanari, C. (2004). Thermal and microscope analysis as a tool in the characterisation of ancient papyri. *Thermochimica acta*, 418(1), 39-45.
- Franck, R. R. (Ed.). (2005). *Bast and other plant fibres*. Elsevier.
- François M. (2014). Matériaux non métalliques - partie 3 : Composites. *Cours de l'IUT de Cachan - université Paris-Sud 11* <http://www.fast.u-psud.fr/~francois/SDM/Composites.pdf> (dernier accès: Août 2014)
- Franzén, R. (1986) General and selective upgrading of mechanical pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 1(3). 4-13
- Gallenmüller, F., Müller, U., Rowe, N., et Speck, T. (2001). The Growth Form of Croton pullei (*Euphorbiaceae*) Functional Morphology and Biomechanics of a Neotropical Liana. *Plant Biology*, 3(1), 50-61.
- Gamon, G., Evon, P., et Rigal, L. (2013). Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly (lactic acid) based biocomposites. *Industrial Crops and Products*, 46, 173-185.
- Gañán, P., Zuluaga, R., Restrepo, A., Labidi, J., et Mondragon, I. (2008). Plantain fibre bundles isolated from Colombian agro-industrial residues. *Bioresource technology*, 99(3), 486-491.
- Gao, J. (2014). *Modelling latency removal in mechanical pulping processes*. Thèse de Doctorat, Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, Vancouver
- Gay D. *Matériaux composites* (5ème édition). Hermes Science - Paris - Lavoisier, 2005.
- Gebresamuel, N., & Gebre-Mariam, T. (2011). Comparative Physico-Chemical Characterization of the Mucilages of Two Cactus Pears (*Opuntia Spp.*) Obtained from Mekelle, Northern Ethiopia. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 3(01), 79.
- Genre, L. (2011). *Matériaux composites et structures composites*. [http://www.si.ens-cachan.fr/accueil\\_V2.php?page=affiche\\_ressource&id=165](http://www.si.ens-cachan.fr/accueil_V2.php?page=affiche_ressource&id=165) (dernier accès: Août 2014)
- Geneau, C., Rouilly, A., Silvestre, F., et Rigal, L. (2004), Manufacturing process of injection-molded agromaterial from sunflower oil cake. *Proceedings of the 16th International Sunflower Conference*, Fargo, ND, USA, 799-804
- Geneau-Sbartaï, C. (2006). *Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion bi-vis et injection moulage de tourteau de tournesol*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Geneau-Sbartaï, C., Leyris, J., Silvestre, F., & Rigal, L. (2008). Sunflower cake as a natural composite: composition and plastic properties. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(23), 11198-11208.
- Geng, X., Zhang, S. Y., et Deng, J. (2006). Alkaline treatment of black spruce bark for the manufacture of binderless fiberboard. *Journal of wood chemistry and technology*, 26(4), 313-324.

- Genin, G. (1936). La caséine comme matière première pour l'industrie chimique. *Le Lait*, 16(160), 1083-1086.
- Génin, G. (1937). La production mondiale de caséine. *Le Lait*, 17(166), 605-608.
- Génin, G. (1954). La dissolution de la caséine lors de la préparation des colles. *Le Lait*, 34(333-334), 156-162.
- Génin, G. (1965). La préparation d'une caséine de faible viscosité. *Le Lait*, 45(443-444), 173-178.
- George, J., Janardhan, R., Anand, J. S., Bhagawan, S. S., & Thomas, S. (1996). Melt rheological behaviour of short pineapple fibre reinforced low density polyethylene composites. *Polymer*, 37(24), 5421-5431.
- Ghalehno, M. D., Madhoushi, M., Tabarsa, T., et Nazerian, M. (2011). The manufacture of particleboards using mixture of reed (surface layer) and commercial species (middle layer). *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(3), 341-344.
- Ghorbani, Z., Masoumi, A. A., et Hemmat, A. (2010). Specific energy consumption for reducing the size of alfalfa chops using a hammer mill. *Biosystems engineering*, 105(1), 34-40.
- Gibson, L. J. (2012). The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *Journal of the Royal Society Interface*, 9(76), 2749-2766.
- Gil, M., et Arauzo, I. (2014). Hammer mill operating and biomass physical conditions effects on particle size distribution of solid pulverized biofuels. *Fuel Processing Technology*, 127, 80-87.
- Gil, M., Ramos, I., Arauzo, I., et Román, J. (2009). Characterization of a biomass milling pilot plant. In *17th European biomass conference* (447-454).
- Gill, H. S. (2010). Evaluating the efficacy of tryptophan fluorescence and absorbance as a selection tool for identifying protein crystals. *Acta Crystallographica Section F: Structural Biology and Crystallization Communications*, 66(3), 364-372.
- Gírio, F. M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L. C., Marques, S., et Bogel-Lukasik, R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Bioresource technology*, 101(13), 4775-4800.
- Godin, B., Agneessens, R., Gofflot, S., Lamaudière, S., Sinnaeve, G., Gerin, P. A., et Delcarte, J. (2011). Revue bibliographique sur les méthodes d'analyse des polysaccharides structuraux des biomasses lignocellulosiques. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 15(1)
- Gominho, J., Lourenço, A., Curt, M., Fernández, J., et Pereira, H. (2009). Characterization of hairs and pappi from *Cynara cardunculus* capitula and their suitability for paper production. *Industrial crops and Products*, 29(1), 116-125.
- Goplen B.P. et Gross A.T.H. (1984) *Le mélilot dans l'ouest du Canada*. Agriculture Canada, Ottawa
- Gornet, L. (2008). *Généralités sur les matériaux composites*. <https://hal.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/470296/filename/MatComposites.pdf> (dernier accès: Août 2014)
- Gorski, D., Hill, J., Engstrand, P., et Johansson, L. (2010). Review: Reduction of energy consumption in TMP refining through mechanical pre-treatment of wood chips. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 25(2), 156-161.
- Green, B. E., Milanova, R., & Logie, J. (2010). *High temperature extraction using alkaline solution of sodium bicarbonate to remove mucilage; concentration; isoelectric precipitation; crushing to recover oil and leave meal; egg white substitutes; feeds, foods, nutritional supplements, cosmetics*. U.S. Patent No. 7,842,330. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Gröndahl, M., Eriksson, L., et Gatenholm, P. (2004). Material properties of plasticized hardwood xylans for potential application as oxygen barrier films. *Biomacromolecules*, 5(4), 1528-1535.
- Guimarães, E. F., Mautone, L., et Brandão, M. (1988). Weeds as textile plants. *Informe Agropecuario*, 13(150), 43-48.

- Gulewicz, P., Martínez-Villaluenga, C., Frias, J., Ciesiołka, D., Gulewicz, K., & Vidal-Valverde, C. (2008). Effect of germination on the protein fraction composition of different lupin seeds. *Food chemistry*, 107(2), 830-844.
- Guo, R., Azaiez, J., & Bellehumeur, C. (2005). Rheology of fiber filled polymer melts: Role of fiber-fiber interactions and polymer-fiber coupling. *Polymer Engineering & Science*, 45(3), 385-399.
- Gupta, A. K., & Bose, S. (1986). Structure of the d-galacto-d-mannan isolated from the seeds of *Melilotus indica* All. *Carbohydrate research*, 153(1), 69-77.
- Gupta, A. K., & Grasdalen, H. (1988). A d-galacto-d-mannan from *Melilotus officinalis* seeds. *Carbohydrate research*, 173(1), 159-168.
- Guyomard P (1994) *Étude de faisabilité d'un extrudeur bi-vis en pressage-extrusion de graines oléagineuses*. Thèse de Doctorat, Université Technologique de Compiègne.
- Habrant, A.; Gaillard, C.; Ralet, M-C.; Lairez, D. et Cathala, B. (2009). Relation between chemical structure and supramolecular organization of synthetic lignin-pectin particles. *Biomacromolecules*, 10, 3151-3156.
- Halleux, R. (2010) Les adhésifs dans les recettes de l'Antiquité et du Moyen Âge. In *Bibliologia*. 269-274
- Han, J. S. (1998). Properties of nonwood fibers. In *Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting*. 3-12
- Hansen, N. M., et Plackett, D. (2008). Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review. *Biomacromolecules*, 9(6), 1493-1505.
- Hansink, J. D. (2000). An introduction to abrasives for protective coating removal operations. *Journal of Protective Coatings & Linings*, 17(4).
- Harche, M., Chadli, R., et Catesson, A. M. (1990). Diversity of cellulose microfibril arrangement in the cell walls of *Lygeum spartum* leaves. *Annals of botany*, 65(1), 79-86.
- Harris, N., & Chrispeels, M. J. (1975). Histochemical and biochemical observations on storage protein metabolism and protein body autolysis in cotyledons of germinating mung beans. *Plant physiology*, 56(2), 292-299.
- Harris, W., et Woodcock-Sharp, M. T. U. A. (2000). Extraction, content, strength, and extension of Phormium variety fibres prepared for traditional Maori weaving. *New Zealand Journal of Botany*, 38(3), 469-487.
- Haskins, F. A., and H. J. Gorz.. (1961). Reappraisal of the Relationship Between Free and Bound Coumarin in *Melilotus*. *Crop Science* 1(5): 320-323.
- Haug, I. J., Draget, K. I., & Smidsrød, O. (2004). Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin. *Food Hydrocolloids*, 18(2), 203-213.
- He, L., et Terashima, N. (1991). Formation and Structure of Lignin in Monocotyledons IV. Deposition Process and Structural Diversity of the Lignin in the CellWall of Sugarcane and Rice Plant Studied by Ultraviolet Microscopic Spectroscopy. *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 45(3), 191-198.
- Hearle, J. W. S. (1963). The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 7(4), 1207-1223.
- Hill, C. A. (2007). *Wood modification: chemical, thermal and other processes* (Vol. 5). John Wiley & Sons.
- Hill, C., & Hughes, M. (2010). Natural fibre reinforced composites opportunities and challenges. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 4(2), 148-158.

- Ho, M. P., Wang, H., Lee, J. H., Ho, C. K., Lau, K. T., Leng, J., & Hui, D. (2012). Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3549-3562.
- Hobson, R. N., Hepworth, D. G., et Bruce, D. M. (2001). PH—Postharvest Technology: Quality of Fibre Separated from Unretted Hemp Stems by Decortication. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 78(2), 153-158.
- Hoermann, H., & Schlebusch, H. (1971). Reversible and irreversible denaturation of collagen fibers. *Biochemistry*, 10(6), 932-937.
- Holmgren, S. K., Taylor, K. M., Bretscher, L. E., & Raines, R. T. (1998). Code for collagen's stability deciphered., 392(6677), 666-666 *Nature*.
- Hopp, T. P., & Woods, K. R. (1981). Prediction of protein antigenic determinants from amino acid sequences. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78(6), 3824-3828.
- Hoque, M., Sokhansanj, S., Naimi, L., Bi, X., Lim, J., et Womac, A. R. (2007). Review and analysis of performance and productivity of size reduction equipment for fibrous materials. In *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting Paper* (No. 076164).
- Huber, T., Müssig, J., Curnow, O., Pang, S., Bickerton, S., et Staiger, M. P. (2012). A critical review of all-cellulose composites. *Journal of Materials Science*, 47(3), 1171-1186.
- Hughes, M. (2012). Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites. *Journal of materials science*, 47(2), 599-609.
- Hull, W. Q., & Bangert, W. G. (1952). Animal glue. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(10), 2275-2284.
- Humbert, J. (2008). *Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir de tourteau de tournesol: étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Humbert, J., Makoumbou, U., Rigal, L., Chelle, R., Rouilly, A., & Geneau Sbartaï, C. (2010). *Matériau plastique composite sous la forme de granulats issus de matières protéiques végétales et son procédé de fabrication*. French Patent FR, 2(940), 297.
- Imam, S. H., Bilbao-Sainz, C., Chiou, B. S., Glenn, G. M., & Orts, W. J. (2013). Biobased adhesives, gums, emulsions, and binders: current trends and future prospects. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(18-19), 1972-1997.
- Indran, S., Edwin Raj, R., et Sreenivasan, V. S. (2014). Characterization of new natural cellulosic fiber from *Cissus quadrangularis* root. *Carbohydrate Polymers*, 110, 423-429.
- InfoClimat (2014). Relevés 1961-1990 - Nantes, Loire-Atlantique - Normale et records. Base de données du Centre Météo UQAM <http://www.infoclimat.fr/climatologie-07222-nantes-atlantique.html> (dernier accès: Octobre 2014)
- Innovative Technology for Panel Manufacture from Fiberised Agriwaste (1999-2001), Innovation project IN2-0551I. *Rapport interne d'avancement*. WoodChem Europe S.A.
- Inventaire National du Patrimoine Naturel (2014). FR5200621 - *Estuaire de la Loire. Site de la directive "Habitats, faune, flore"* - <http://inpn.mnhn.fr/site/natura2000/FR5200621> (dernier accès: Décembre 2014)
- Irvine, G. M. (1985). The significance of the glass transition of lignin in thermomechanical pulping. *Wood science and technology*, 19(2), 139-149.
- Isaac, A., Sket, F., Driemeier, C., et Rocha, G. J. M. (2013). 3D imaging of sugarcane bagasse using X-ray microtomography. *Industrial Crops and Products*, 49, 790-793.

- Ishak, M. R., Sapuan, S. M., Leman, Z., Rahman, M. Z. A., Anwar, U. M. K., et Siregar, J. P. (2013). Sugar palm (*Arenga pinnata*): Its fibres, polymers and composites. *Carbohydrate polymers*, 91(2), 699-710.
- Isnard, S., et Rowe, N. P. (2008). Mechanical role of the leaf sheath in rattans. *New Phytologist*, 177(3), 643-652.
- Isnard, S., Speck, T., et Rowe, N. P. (2003). Mechanical architecture and development in Clematis: implications for canalised evolution of growth forms. *New Phytologist*, 158(3), 543-559.
- Isobe, S., Zuber, F., Uemura, K., et Noguchi, A. (1992). A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seeds. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(9), 884-889.
- Jacquet, N., Vanderghem, C., Blecker, C., and Paquot, M. (2010). La steam explosion : Application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 14(S2), 561-566
- Jančík, F., Koukolová, V., Kubelková, P., & Čermák, B. (2009). Effects of grass species on ruminal degradability of silages and prediction of dry matter effective degradability. *Czech Journal of Animal Science*, 54(7), 315-323.
- Jarvis, M. C. (2011). Plant cell walls: supramolecular assemblies. *Food Hydrocolloids*, 25(2), 257-262.
- John, M. J., Thomas, S., et Clark, J. H. (Eds.). (2012). *Natural Polymers: Composites* (Vol. 1). Royal Society of Chemistry.
- Jorda, J. (2003). *Étude du procédé d'extraction alcaline et de purification des pectines de pulpe de betterave: étude des propriétés chimiques et physico-chimiques*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Juan, J. (2008). Travail mécanique du bois Opérations de transformation sans outil tranchant. Ed. *Techniques de l'ingénieur*. Génie mécanique, (BM7407).
- Kaack, K., Schwarz, K. U., et Brander, P. E. (2003). Variation in morphology, anatomy and chemistry of stems of *Miscanthus* genotypes differing in mechanical properties. *Industrial Crops and Products*, 17(2), 131-142.
- Kabir, M. M., Wang, H., Aravinthan, T., Cardona, F., & Lau, K. T. (2011). Effects of natural fibre surface on composite properties: a review. In *Proceedings of the 1st International Postgraduate Conference on Engineering, Designing and Developing the Built Environment for Sustainable Wellbeing* (eddB2011). Queensland University of Technology. 94-99
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883-2892.
- Kaddami, H., Dufresne, A., Khelifi, B., Bendahou, A., Taourirte, M., Raihane, M., Issartel N., Sautereau, H., Gérard, J-F., Sami, N. (2006). Short palm tree fibers–Thermoset matrices composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1413-1422.
- Kadja, K., Banna, M., Atcholi, K. E., & Sanda, K. (2011). Utilization of Bone Adhesive to Produce Particleboards from Stems of Cotton Plant at the Pressing Temperature of 140° C. *American Journal of Applied Sciences*, 8(4), 318.
- Kadla, J. F., et Gilbert, R. D. (2000). Cellulose structure: A review. *Cellulose chemistry and technology*, 34(3-4), 197-216.
- Kalaprasad, G., Mathew, G., Pavithran, C., & Thomas, S. (2003). Melt rheological behavior of intimately mixed short sisal–glass hybrid fiber-reinforced low-density polyethylene composites. I. Untreated fibers. *Journal of applied polymer science*, 89(2), 432-442.



- Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., et Nassiopoulos, E. (2011). Cellulose-based bio-and nanocomposites: a review. *International Journal of Polymer Science*, 2011.
- Kamath, M. G., Bhat, G. S., Parikh, D. V., et Mueller, D. (2005). Cotton fiber nonwovens for automotive composites. *International Nonwovens Journal*, 14(1), 34-40.
- Karnis, A. (1993). Latency in mechanical pulp fibres. *Paperi ja puu*, 75(7), 505-511.
- Karnis, A. (1994). The mechanism of fibre development in mechanical pulping. *Journal of pulp and paper science*, 20(10), J280-J288.
- Kartika, I. A. (2005). *Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol: expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Kartika, I. A. (2008). Methyl ester extraction of sunflower oil in a twin screw extruder. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, 18(1).
- Kartika, I. A., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2005). Oil extraction of oleic sunflower seeds by twin screw extruder: influence of screw configuration and operating conditions. *Industrial Crops and Products*, 22(3), 207-222.
- Kartika, I. A., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2006). Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: screw configuration and operating condition effects. *Bioresource technology*, 97(18), 2302-2310.
- Kartika, I. A., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2010). Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 297-304.
- Kartika, I. A., Yani, M., Ariono, D., Evon, P., et Rigal, L. (2012). In Situ Transesterification of Oil-Containing *Jatropha curcas* Seeds to Produce Biodiesel Fuel. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, 11(1), 41-49.
- Kartika, I. A., Yani, M., Ariono, D., Evon, P., et Rigal, L. (2013). Biodiesel production from *jatropha* seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. *Fuel*, 106, 111-117.
- Kartika, I., Geneau, C., Pontalier, P.Y., Silvestre, F., Rigal, L. (2004). Twin screw extrusion: a single step for three treatments of sunflower seeds. *Proceedings of the 16th International Sunflower Conference*, Fargo, ND, USA
- Karunanithy, C., et Muthukumarappan, K. (2010). Application of response surface methodology to optimize the alkali concentration, corn stover particle size and extruder parameters for maximum sugar recovery. *Biofuel*, 10, 978-953.
- Keating, G. J., and R. O'kenedy. (1997). The chemistry and occurrence of coumarins. In *Coumarins: biology, applications and mode of action*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.
- Keenan, T. R. (1994). Gelatin. In: *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & Sons Ltd., New York. 436-448
- Kelly, A., et Tyson, A. W. (1965). Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(6), 329-350.
- Kempe, A., Sommer, M., et Neinhuis, C. (2013). A Comparative Analysis of the Mechanical Role of Leaf Sheaths of *Poaceae*, *Juncaceae*, and *Cyperaceae*. *Journal of Botany*, 2013.
- Kessler, R. W., Becker, U., Kohler, R., et Goth, B. (1998). Steam explosion of flax—a superior technique for upgrading fibre value. *Biomass and Bioenergy*, 14(3), 237-249.
- Kim, T. H., et Lee, Y. Y. (2006). Fractionation of corn stover by hot-water and aqueous ammonia treatment. *Bioresource Technology*, 97(2), 224-232.

- Kim, T. H., Kim, J. S., Sunwoo, C., et Lee, Y. Y. (2003). Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia. *Bioresource Technology*, 90(1), 39-47.
- King, M. (2003). Phormium tenax (Agavaceae) leaf anatomy effects on fibre extraction by the Maori haro method. *New Zealand Journal of Botany*, 41(3), 571-578.
- Klarsfeld S., De Ponte F. (2002) *Conductivité thermique des isolants*. Ed. Techniques Ingénieur
- Klarsfeld S., Langlais C. (2004a) *Isolation thermique à température ambiante. Classification des isolants*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Klarsfeld S., Langlais C. (2004b) *Isolation thermique à température ambiante. Transferts de chaleur*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Klebesadel L. J. (1992). Extreme Northern Acclimatization in Biennial Yellow Sweetclover (*Melilotus officinalis*) at the Arctic Circle. *Agricultural and Forestry Experiment Station Bulletin 89*. <https://scholarworks.alaska.edu/bitstream/handle/11122/1292/Bulletin89.pdf?sequence=1> (dernier accès: Décembre 2014)
- Köbbing, J. F., Thevs, N., & Zerbe, S. (2013). The utilisation of reed (*Phragmites australis*) – a review. *Mires Peat*, 13, 1-14.
- Kohler, R., R. Alex, R Brielmann, B, Ausperger. (2006). A new kinetic model for water sorption isotherms of cellulosic materials. *Macromolecular Symposia* 244(1): 89-96.
- Kokta, B., et Ahmed, A. (1998). Steam explosion pulping. *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*, 191-214.
- Konnerth, J., Hahn, G., & Gindl, W. (2009). Feasibility of particle board production using bone glue. *European Journal of Wood and Wood Products*, 67(2), 243-245.
- Konopska, L. (1978). Proteins of aleurone grains in germinating seeds of *Pisum sativum* L. *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*.
- Konopska, L. (1984). Proteins of aleurone grains isolated from cotyledons of *Lupinus luteus* L. *Biologia plantarum*, 26(5), 378-383.
- Koocheki, A., Taherian, A. R., Razavi, S. M., & Bostan, A. (2009). Response surface methodology for optimization of extraction yield, viscosity, hue and emulsion stability of mucilage extracted from *Lepidium perfoliatum* seeds. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2369-2379.
- Koshijima, T., et Watanabe, T. (2003). *Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues*. Springer.
- Kosny, J. et Desjaarlais, A.O. (1994) Wooden-concrete: a new way to improve thermal performance of concrete and masonry walls and recycle waste wood. In : *Proceedings of the 19th National Passive Solar Conference*, San Jose, California, 177-184.
- Kozlov, P. V., & Burdygina, G. I. (1983). The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification. *Polymer*, 24(6), 651-666.
- Kriker, A., Debicki, G., Bali, A., Khenfer, M. M., et Chabannet, M. (2005). Mechanical properties of date palm fibres and concrete reinforced with date palm fibres in hot-dry climate. *Cement and Concrete Composites*, 27(5), 554-564.
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N., & Trada, M. (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 42(4), 856-873.
- Kudakasseril Kurian, J., Raveendran Nair, G., Hussain, A., et Vijaya Raghavan, G. S. (2013). Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 205-219.
- Kumar, R., Choudhary, V., Mishra, S., Varma, I. K., & Mattiason, B. (2002). Adhesives and plastics based on soy protein products. *Industrial crops and products*, 16(3), 155-172.

- Kymäläinen, H. R., & Pasila, A. (2008). Equilibrium moisture content of flax/linseed and fibre hemp straw fractions. *Agricultural and Food Science*, 9(4), 259-268.
- Kymäläinen, H. R., et Sjöberg, A. M. (2008). Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations. *Building and environment*, 43(7), 1261-1269.
- Kyte, J., & Doolittle, R. F. (1982). A simple method for displaying the hydrophobic character of a protein. *Journal of molecular biology*, 157(1), 105-132.
- Lacaze-Dufaure, C. (1998). *Fractionnement du tournesol oléique: expression et transformations chimiques des triglycérides de graines en esters lubrifiants et adjuvants en réacteur conventionnel et réacteur bi-vis*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Lacaze-Dufaure, C., Mouloungui, Z., Leyris, Z., Rigal, L., Gaset, A., et Silvestre, F. (1996). *Procédé et dispositif pour la fabrication d'ester d'acides gras à partir de graines oleagineuses*. Brevet Français FR 2 747, 128.
- Lachenal, D.(2006) Economie durable en papeterie : la technologie bi-vis y contribue. *Congrès Scientifique International. 50 ans d'extrusion bi-vis chez Clextral*, 207-222.
- Lamsal, B., Yoo, J., Brijwani, K., et Alavi, S. (2010). Extrusion as a thermo-mechanical pre-treatment for lignocellulosic ethanol. *Biomass and Bioenergy*, 34(12), 1703-1710.
- Laurichesse, S., et Avérous, L. (2013). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7), 1266-1290.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., et Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 90(2), 735-764.
- Le Bail J. (2009) Inventaire floristique réalisé sur la Communauté de Commune Coeur d'Estuaire - *Conservatoire Bontanique National de Brest*
- Le Guern C., Coulon A., avec la collaboration de Baudouin V., Lotram Y., Montferrand M., Schroetter J-M., Béchenec F. (2009). Cartographie de l'aléa retrait-gonflement des sols argileux dans le département de Loire-Atlantique, *Rapport BRGM/RP-56818-FR*. <http://www.argiles.fr/Files/AleaRG44.pdf> (dernier accès: Octobre 2014)
- Lequart, C., Nuzillard, J. M., Kurek, B., et Debeire, P. (1999). Hydrolysis of wheat bran and straw by an endoxylanase: production and structural characterization of cinnamoyl-oligosaccharides. *Carbohydrate research*, 319(1), 102-111.
- Leyris, J. (1998). *Valorisation du tourteau de tournesol: Etude, procédé et modélisation de l'extraction des protéines- Exploitation de leurs propriétés fonctionnelles en vue de l'obtention d'agromatériaux*. These de Doctorat. INP, Toulouse, France
- Li, G., Yu, Y., Zhao, Z., Li, J., & Li, C. (2003). Properties study of cotton stalk fiber/gypsum composite. *Cement and Concrete Research*, 33(1), 43-46.
- Linton, J. H., B. P. Goplen, J. M. Bell, and L. B. Jaques. (1963) Dicoumarol studies. II. The prothrombin time response of sheep to various levels of contamination in low coumarin sweetclover varieties. *Canadian Journal of Animal Science* 43(2): 353-360.
- Lo, T. Y., Cui, H. Z., Tang, P. W. C., et Leung, H. C. (2008). Strength analysis of bamboo by microscopic investigation of bamboo fibre. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1532-1535.
- Lotti, G. (1964) Analytical characteristics of Leguminosae seed oils. *La Ricerca scientifica. Parte II : Rendiconti. Sezione B, Biologica*, 47, 503-10
- Lucintel, 2011, *Opportunities in Natural Fiber Composites*. <http://www.lucintel.com/LucintelBrief/PotentialofNaturalfibercomposites-Final.pdf> (dernier accès: Août 2014)

- Ma, Y., & Bliss, F. A. (1978). Seed proteins of common bean. *Crop Science*, 18(3), 431-437.
- Maddaloni, J. (1986). Forage production on saline and alkaline soils in the humid region of Argentina. *Reclamation and Revegetation Research* 5: 11-16.
- Madson, B. A. (1951). Winter covercrops. *Circular 174. Agricultural Extension Service*, College of Agriculture, University of California, Bekeley. <http://archive.org/details/wintercovercrops174mads>
- Magro, C. (1995). *Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bi-vis*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse .
- Mal, T. K., & Narine, L. (2004). The biology of Canadian weeds. 129. *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. *Canadian Journal of Plant Science*, 84(1), 365-396.
- Mancera, C., El Mansouri, N. E., Vilaseca Morera, F., Ferrando, F., et Salvado, J. (2011). The effect of lignin as a natural adhesive on the physico-mechanical properties of *Vitis vinifera* fiberboards. *BioResources*, 2011, vol. 6 (3), 2851-2860.
- Manfredi, L. B., E. S. Rodríguez, M., Wladyka-Przybylak, and A. Vázquez. (2006). Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability* 91(2): 255-261
- Mantanis, G., et Berns, J. (2001). Strawboards bonded with urea formaldehyde resins. In *35th International Particleboard. Composite Materials Symposium Proceedings*.137-144. Washington State University: Pullman, WA.
- Mantanis, G., Nakos, P., Berns, J., et Rigal, L. (2000). Turning agricultural straw residues into value-added composite products: a new environmentally friendly technology. In *Proceedings of the 5th international conference on environmental pollution*. 840-848.
- Maréchal, P., (2001). *Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis : obtention d'agromatériaux*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse.
- Marechal, P., Jorda, J., Pontalier, P. Y., et Rigal, L. (2004). Twin screw extrusion and ultrafiltration for xylan production from wheat straw and bran. In *ACS Symposium Series* (864), 38-51. Washington, DC; American Chemical Society; 1999.
- Marechal, V., et Rigal, L. (1999). Characterization of by-products of sunflower culture—commercial applications for stalks and heads. *Industrial Crops and Products*, 10(3), 185-200.
- Marín, M., Millán, B., et Kahn, F. (2012). Anatomy and physicochemical properties of the chambira fiber. *Revista Peruana de Biología*, 19(1), 3-9.
- Markessini, E. V., Mouratidis, P., Roffael, E., et Rigal, L. (2003). *Method for production of lignocellulosic composite materials*. U.S. Patent No. 20,030,041,965. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Markessini, E., Roffael, E., et Rigal, L. (1997). Panels from annual plant fibers bonded with urea-formaldehyde resins. In *Proceedings 31th International Particleboard/Composite Materials Symposium, Pullman* (pp. 147-160).
- Martín-Sampedro, R., Eugenio, M. E., García, J. C., Lopez, F., Villar, J. C., et Diaz, M. J. (2012). Steam explosion and enzymatic pre-treatments as an approach to improve the enzymatic hydrolysis of Eucalyptus globulus. *Biomass and Bioenergy*, 42, 97-106.
- Martinschitz, K. J., Boesecke, P., Garvey, C. J., Gindl, W., et Keckes, J. (2008). Changes in microfibril angle in cyclically deformed dry coir fibers studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 43(1), 350-356.
- Marzoug, I. B., Sakli, F., et Roudesli, S. (2010). Separation of ultimate and technical esparto grass fibres: comparison between extraction methods. *The Journal of the Textile Institute*, 101(12), 1050-1056.

- Mazza, G., & Biliaderis, C. G. (1989). Functional properties of flax seed mucilage. *Journal of Food Science*, 54(5), 1302-1305.
- McLeod, E. J. (1982). *Feed the Soil*. Organic Agriculture Research Institute, Graton, California
- Meirhaeghe, C. (2011). Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. *Rapport ADEME - FRD*  
<http://www2.ademe.fr/servlet/getBin?name=B4A303ECBD385246C06EBD00058433A61301996531677.pdf> (dernier accès: janvier 2015)
- Météo France. (2014). Relevés météorologiques moyens de la station Météo France « Nantes Bouguenais ». *Base de données de Météo France*  
<http://www.meteofrance.com/climat/france/nantes/44020001/normales> (dernier accès: Octobre 2014)
- Meyer D. (2005). *Sweetclover - Production and Management*. *Rapport technique du NDSU* (North Dakota State University). <http://www.ag.ndsu.edu/pubs/plantsci/hay/r862.pdf> (dernier accès: Mars 2014)
- Miao, M., et Finn, N. (2008). Conversion of natural fibres into structural composites. *Journal of Textile Engineering*, 54(6), 165-177.
- Migneault, S., Koubaa, A., Riedl, B., Nadjji, H., Deng, J., et Zhang, S. Y. T. (2011). Binderless fiberboard made from primary and secondary pulp and paper sludge. *Wood and Fiber Science*, 43(2), 180-193.
- Moe, O. A., Miller, S. E., & Iwen, M. H. (1947). Investigation of the Reserve Carbohydrates of Leguminous Seeds. I. Periodate Oxidation1. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2621-2625.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., et Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., et Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 96(6), 673-686.
- Mosse, J. (1990). Nitrogen-to-protein conversion factor for ten cereals and six legumes or oilseeds. A reappraisal of its definition and determination. Variation according to species and to seed protein content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38(1), 18-24.
- Mukhopadhyay, S., Figueiro, R., Arpaç, Y., et Şentürk, Ü. (2008). Banana fibers—variability and fracture behaviour. *Cellulose*, 31, 3-61.
- Mulholland, S. C., et Rapp Jr, G. (1992). A morphological classification of grass silica-bodies. In *Phytolith systematics*. Springer US, 65-89
- Münder, F., Füll, C., et Hempel, H. (2004). Advanced decortication technology for unretted bast fibres. *Journal of Natural Fibers*, 1(1), 49-65.
- Nair, R. M., A. Whittal, D. K. Revell, K. Dowling, S. Hughes, A. D. Craig, G. C. Auricht. (2006). Effect of defoliation stress on 2-hydroxy cinnamic acid content at different growth stages in *Melilotus albus*. *Animal Production Science* 46(12): 1601-1603.
- N'Diaye, S. (1996) *Fractionnement de la matière végétale : mise au point d'un procédé thermo-mécanochimique et modélisation du fonctionnement du réacteur bi-vis*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse.
- N'Diaye, S., et Rigal, L. (2000). Factors influencing the alkaline extraction of poplar hemicelluloses in a twin-screw reactor: correlation with specific mechanical energy and residence time distribution of the liquid phase. *Bioresource technology*, 75(1), 13-18.
- N'Diaye, S., et Rigal, L. (2009). Pulping of fibre sorghum in a twin screw extruder (extrudeur bi-vis). *Journal de la Société ouest-africaine de chimie*, (27), 55-65.



- N'Diaye, S., Rigal, L., Goyette, C., et Vidal, P. F. (1997). Extraction of Hemicelluloses from Poplar Using a Twin-Screw Reactor: Influence of the Main Factors. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion Springer Netherlands*. 756-764.
- N'Diaye, S., Rigal, L., Larocque, P., et Vidal, P. F. (1996). Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor: A feasibility study. *Bioresource technology*, 57(1), 61-67.
- Nononene, A. (2009). *Élaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse.
- Nononene, A. Y., Koba, K., Sanda, K., & Rigal, L. (2014). Composition chimique et propriétés adhésives d'extraits d'organes tannifères de quelques plantes du Togo pour l'agglomération de particules de tige de kénaf (*Hibiscus cannabinus* L.). *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 37, 49-55.
- Niklas, K. J. (1995). Plant height and the properties of some herbaceous stems. *Annals of Botany*, 75(2), 133-142.
- Nishino, T., Hirao, K., et Kotera, M. (2007). Papyrus reinforced poly (L-lactic acid) composite. *Advanced composite materials*, 16(4), 259-267.
- Nishiyama, Y. (2009). Structure and properties of the cellulose microfibril. *Journal of wood science*, 55(4), 241-249.
- Noel, T. R., Parker, R., Ring, S. G., et Tatham, A. S. (1995). The glass-transition behaviour of wheat gluten proteins. *International journal of biological macromolecules*, 17(2), 81-85.
- Obasi, H. C. (2013). Properties of Raphia Palm Interspersed Fibre Filled High Density Polyethylene. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013.
- O'Brien, T. P., & McCully, M. E. (1981). The study of plant structure. principles and selected methods. *Terमारcarphi Pty Ltd., Australia.: The study of plant structure*.
- O'Dogherty, M. J., Huber, J. A., Dyson, J., et Marshall, C. J. (1995). A study of the physical and mechanical properties of wheat straw. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 62(2), 133-142.
- Ogier, J. C., Leygue, J. P., Ballerini, D., Pourquoi, J., et Rigal, L. (1999). Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Oil & Gas Science and Technology*, 54(1), 67-94.
- Ogle, D.G., J. Cane, F. Fink, L. St. John, M. Stannard and T. Dring. (2007). Plants for pollinators in the Intermountain West. Technical Note N°2. *Natural Resources Conservation Service*. Idaho. US Department of Agriculture.
- Onésippe, C., Passe-Coutrin, N., Toro, F., Delvasto, S., Bilba, K., et Arsène, M. A. (2010). Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites: thermal considerations. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(4), 549-556.
- Oomah, B. D., Kenaschuk, E. O., Cui, W., & Mazza, G. (1995). Variation in the composition of water-soluble polysaccharides in flaxseed. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(6), 1484-1488.
- Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F., & Rigal, L. (2002). Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate. *Polymer*, 43(20), 5417-5425.
- Orliac, O., Silvestre, F., Rouilly, A., & Rigal, L. (2003). Rheological studies, production, and characterization of injection-molded plastics from sunflower protein isolate. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(8), 1674-1680.

- Ortuño, T. G., Rodríguez, J. A., García, M. T. F., García, M. F. V., et García, C. E. F. (2011). Evaluation of the physical and mechanical properties of particleboard made from giant reed (*Arundo donax* L.). *BioResources*, 6(1), 477-486.
- Osborne, T.B. (1984). *The vegetable proteins*. 2nd Edition, Ed. Longmans, Green and Co, London, 56-67
- Owen, A., & Danzing, R. (1993). The history and treatment of the papyrus collection at the Brooklyn Museum. *The Book & Paper Group annual*, 12, 36-43.
- Owen, M. J., et Howe, R. J. (1972). The accumulation of damage in a glass-reinforced plastic under tensile and fatigue loading. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5(9), 1637.
- Pagesy C., Klimenko G. et Portier L. (2012) Promenade au fil de l'eau au Marais Audubon. *Rapport d'étude Licence professionnelle Aménagement du Paysage*. <http://www.gallerand.fr/marais-audubon.pdf> (dernier accès: Octobre 2014)
- Pan, X., Gilkes, N., Kadla, J., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara, K., Xie, D., Lam, D., et Saddler, J. (2006). Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: Optimization of process yields. *Biotechnology and Bioengineering*, 94(5), 851-861.
- Pandey, M. P., et Kim, C. S. (2011). Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chemical Engineering & Technology*, 34(1), 29-41.
- Panshin, A. J., et Zeeuw, C. D. (1970). *Textbook of wood technology vol 1*, 3rd edition. McGraw-Hill Book Co..
- Papirer, E. (1981a). Grinding of chrysotile in hydrocarbons, alcohol, and water. *Clays and Clay Minerals*, 29, 161-170.
- Papirer, E., Donnet, J. B., et Roland, P. (1981b). Comminution of Asbestos: Role of the Liquids Used as Grinding Aids. *Tribology Series*, 7, 449-458.
- Papirer, E., Eckhardt, A., Muller, F., et Yvon, J. (1990). Grinding of muscovite: influence of the grinding medium. *Journal of materials science*, 25(12), 5109-5117.
- Paquot, M., Aguedo, M., & Combo, A. M. M. (2011). Les oligosaccharides pectiques: production et applications possibles. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 15(1), 153-164.
- Parameswaran, N., et Liese, W. (1976). On the fine structure of bamboo fibres. *Wood Science and Technology*, 10(4), 231-246.
- Paridah, M. T., Basher, A. B., SaifulAzry, S., et Ahmed, Z. (2011). Retting process of some bast plant fibres and its effect on fibre quality: A review. *BioResources*, 6(4), 5260-5281.
- Park, J., Meng, J., Lim, K. H., Rojas, O. J., et Park, S. (2013). Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 199-206.
- Parvin, S. (2011). *Separation of Fibre and Core from Decorticated Hemp*. Thèse de Master en science, University of Manitoba, Canada.
- Patel, M., et Narayan, R. (2005). How sustainable are biopolymers and biobased products. *Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites*, Taylor & Francis.
- Pearson, C. L. (2003). Animal glues and adhesives. In *Handbook of adhesive technology*, revised and expanded. CRC Press. 479-494.
- Pelaez-Samaniego, M. R., Yadama, V., Lowell, E., et Espinoza-Herrera, R. (2013). A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties. *Wood Science and Technology*, 47(6), 1285-1319.
- Perrier de la Bathie, H. (1931). Le Raphia de Madagascar. *Revue de botanique appliquée et d'agriculture coloniale*, 11(113), 4-17.

- Petit-Conil, M. (1999). *Procédés papetiers: Fabrication des pâtes*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Petropavlovskii, G. A., et Kotel'nikova, N. E. (1979). Microcrystalline cellulose (review). *Khimiia drevesiny*, 3-21
- Peyrat, E., (2000) *Nouveau composite biodégradable obtenu à partir de maïs plante entière : étude du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis et de la mise en forme par injection-moulage*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse.
- Pillin, I., A. Kervoelen, A. Bourmaud, J. Goimard, N. Montrelay and C. Baley. (2011). Could oleaginous flax fibres be used as reinforcement for polymers?. *Industrial Crops and Products* 34(3): 1556-1563.
- Pizzi, A. (2006). Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(8), 829-846.
- Pizzi, A., & Mittal, K. L. (2011). Part 3: Environnement-Friendly Adhésives. In *Wood adhesives*. CRC Press. 288-380
- Placet, V., Bouali, A., Garcin, C., Cote, J. M., et Perré, P. (2011). Suivi par DRX des réarrangements microstructuraux induits par sollicitations mécaniques dans les fibres végétales tirées du chanvre. *20ème Congrès Français de Mécanique*, Besançon, France.
- Poon, C. S., Yu, A. T., et Jaillon, L. (2004). Reducing building waste at construction sites in Hong Kong. *Construction Management and Economics*, 22(5), 461-470.
- PPRN (2014) Prévention des risques naturels - Atlas des zones inondables de l'Estuaire de la Loire. Les services de l'État en Loire-Atlantique. <http://www.loire-atlantique.gouv.fr/Politiques-publiques/Risques-naturels-et-technologiques/Prevention-des-risques-naturels/Atlas-des-zones-inondables/Atlas-des-zones-inondables-de-l-Estuaire-de-la-Loire> (dernier accès: Octobre 2014)
- Prachayawarakorn, J., Sangnitidej, P., et Boonpasith, P. (2010). Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. *Carbohydrate Polymers*, 81(2), 425-433.
- Prajapati, V. D., Jani, G. K., Moradiya, N. G., Randeria, N. P., Nagar, B. J., Naikwadi, N. N., & Variya, B. C. (2013). Galactomannan: a versatile biodegradable seed polysaccharide. *International journal of biological macromolecules*, 60, 83-92.
- Prat R., Mosiniak M. et Vonarx V. (2005) Les fruits - Le coton : une capsule. <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/Fruits/coton.htm> (dernier accès: Août 2014)
- Prat, L. (1998). *Modélisation d'un réacteur thermo-mécano-chimique bi-vis utilisé en fractionnement de la matière végétale*. These de Doctorat. INP, Toulouse, France.
- Prat, L., Guiraud, P., Rigal, L., et Gourdon, C. (1999a). Solid-liquid reactive extraction with raw plant substrate. In *Proceedings of the Second European Congress of Chemical Engineering (ECCE2)*, Montpellier, France.
- Prat, L., Guiraud, P., Rigal, L., et Gourdon, C. (1999b). Two phase residence time distribution in a modified twin screw extruder. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38(1), 73-83.
- Prat, L., Guiraud, P., Rigal, L., et Gourdon, C. (2002). A one dimensional model for the prediction of extraction yields in a two phases modified twin-screw extruder. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41(9), 743-751.
- Pude, R., Treseler, C., Trettin, R., et Noga, G. (2005). Suitability of Miscanthus genotypes for lightweight concrete. *Bodenkultur-Wien And Munchen-*, 56(1/4), 61.
- Qi, C., Yadama, V., Guo, K., et Wolcott, M. P. (2013). Thermal conductivity of sorghum and sorghum-thermoplastic composite panels. *Industrial Crops and Products*, 45, 455-460.

- Qin Y. (2014) Global Fibres Overview. In Synthetic Fibres Raw Materials Committee Meeting, APIC 2014 [http://www.apic2014.com/download/SF%204%20-APIC2014\\_Global%20Fibers%20Overview.pdf](http://www.apic2014.com/download/SF%204%20-APIC2014_Global%20Fibers%20Overview.pdf) (dernier accès: Décembre 2014)
- Ramezani, H., Shahdab, S., & Nouri, A. (2012). Study on effects of wood fiber content on physical, mechanical, and acoustical properties of wood-fiber-filled gypsum composites. *Materials Research*, 15(2), 236-241.
- Ray, A. K., Das, S. K., Mondal, S., et Ramachandrarao, P. (2004). Microstructural characterization of bamboo. *Journal of materials science*, 39(3), 1055-1060.
- Raynal-Ioualalen, R. (1996). *Procédé de fractionnement des sons de blé. Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylanes*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Rees, D. A. (1972). Polysaccharide gels. A molecular view. *Chemistry and Industry*, 19, 630-636.
- Reis, D., Vian, B., et Bajon, C. (2006). *Le monde des fibres*. Belin.
- Repellin, V., Govin, A., Rolland, M., et Guyonnet, R. (2010). Energy requirement for fine grinding of torrefied wood. *Biomass and bioenergy*, 34(7), 923-930
- RFCP (2014) Réseau Français de la Construction Paille <http://rfcp.fr/informations-techniques/> (dernier accès: Janvier 2015)
- Rich, P. M. (1987). Mechanical structure of the stem of arborescent palms. *Botanical Gazette*, 42-50.
- Richter BE, Jones BA, Ezzell JL, Porter NL, Avdalovic N, Pohl C (1996) Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. *Anal Chem* 68 (6):1033-1039.
- Rigal, L. (1996). Technologie d'extrusion bi-vis et fractionnement de la matière végétale. *Congrès Scientifique International. 40 ans d'extrusion bi-vis chez Clextral*, 26-33.
- Rigal, L. (2000). Twin-screw technology, a new tool for fractionation, and thermo-mechano-chemical conversion of the agroressources. In *Proceedings of the first World Conference on Biomass for Energy and Industry*.
- Rigal, L., Ioualalen, R., Gaset, A., (1998) *Method for obtaining a starch free bran extract, a refined product and material resulting from this method*. Patent WO1998031713A1
- Rigal, L., Peyrat, E., Pluquet, V., & Gaset, A. (2001). *Vegetable material from cereal plants and process for making the same*. U.S. Patent No. 6,207,196. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Rigal, L., Peyrat, E., Pluquet, V., Gaset, A., (1999) *Matériau à base de matière issue de plantes céréalières et procédé d'obtention*. Brevet Européen EP 0,989,228.
- Robert, D., & Roland, J. C. (1989). *Biologie végétale: caractéristiques et stratégie évolutive des plantes* (Vol. 1). Doin Editions.
- Rogers, M. E., T. D. Colmer, K. Frost, D. Henry, D. Cornwall, E. Hulm, J. Deretic, S. R. Hughes and A. D. Craig. (2008). Diversity in the genus *Melilotus* for tolerance to salinity and waterlogging. *Plant Soil* 304: 89-101
- Rollin, J. A., Zhu, Z., Sathitsuksanoh, N., et Zhang, Y. H. P. (2011). Increasing cellulose accessibility is more important than removing lignin: A comparison of cellulose solvent-based lignocellulose fractionation and soaking in aqueous ammonia. *Biotechnology and bioengineering*, 108(1), 22-30.
- Rouilly, A. (2002). *Nouveaux agro-matériaux composites à matrice protéique ou polysaccharidique: étude du fractionnement, de la transformation et de la mise en forme par extrusion et par injection-moulage de la pulpe de betterave et du tourteau de tournesol*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Rouilly, A., & Rigal, L. (2002). Agro-materials: a bibliographic review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42(4), 441-479.

- Rouilly, A., Geneau-Sbartai, C., et Rigal, L. (2009). Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. III. Study of extruded films improvement with various plasticizers and cross-linkers. *Bioresource technology*, 100(12), 3076-3081.
- Rouilly, A., Jorda, J., et Rigal, L. (2006b). Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process. *Carbohydrate polymers*, 66(1), 81-87.
- Rouilly, A., Jorda, J., et Rigal, L. (2006c). Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP. *Carbohydrate polymers*, 66(1), 117-125.
- Rouilly, A., Mériaux, A., Geneau, C., Silvestre, F., & Rigal, L. (2006). Film extrusion of sunflower protein isolate. *Polymer Engineering & Science*, 46(11), 1635-1640.
- Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., et Rigal, L. (2006a). New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. *Bioresource technology*, 97(4), 553-561.
- Rouilly, A., Peyrat, E., Orliac, J., Jorda, J., Silvestre, F., et Rigal, L. (2004). New agro-materials from raw agricultural by-products. In *Proceeding of 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Rome, Italy.
- Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L., Caruel, H., Paux, E., Silvestre, J., et Morard, P. (2000). Utilisation de tourteau de tournesol pour la fabrication de pots de repiquage biodégradables. In *15th International Sunflower Conference*, B-59.
- Rowe, N., Isnard, S., et Speck, T. (2004). Diversity of mechanical architectures in climbing plants: an evolutionary perspective. *Journal of Plant Growth Regulation*, 23(2), 108-128.
- Rowell, R. M. (1995). A new generation of composite materials from agro-based fiber. In *Polymers and Other Advanced Material*. Springer US. 659-665
- Rowell, R. M., Han J. S. et Bisen S. S. (1996). Changes in Fiber properties during the growing season. In Chemical composition. In *Paper and composites from agro-based resources*. CRC press.
- Rozman, H. D., Tay, G. S., Kumar, R. N., Abusamah, A., Ismail, H., et Mohd Ishak, Z. A. (2001). Polypropylene-oil palm empty fruit bunch-glass fibre hybrid composites: a preliminary study on the flexural and tensile properties. *European Polymer Journal*, 37(6), 1283-1291.
- Rüggeberg, M., Burgert, I., et Speck, T. (2009). Structural and mechanical design of tissue interfaces in the giant reed *Arundo donax*. *Journal of The Royal Society Interface*
- SAGE (2009). *Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux de l'estuaire de la Loire*. Arrêté préfectoral. [http://www.sage-estuaire-loire.org/files/documents/Annexes\\_1-5\\_PAGD.pdf](http://www.sage-estuaire-loire.org/files/documents/Annexes_1-5_PAGD.pdf) (dernier accès: Octobre 2014)
- Salmén, L. (2004). Micromechanical understanding of the cell-wall structure. *Comptes Rendus Biologies*, 327(9), 873-880.
- Satiat-Jeunemaitre, B., & Hawes, C. R. (Eds.). (2001). *Plant Cell Biology: A Practical Approach*. Oxford University Press.
- Satyanarayana, K. G., Kulkarni, A. G., et Rohatgi, P. K. (1981). Structure and properties of coir fibres. In *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences*, 4(4), 419-436.
- Satyanarayana, K. G., Pillai, C. K. S., Sukumaran, K., Pillai, S. G. K., Rohatgi, P. K., et Vijayan, K. (1982). Structure property studies of fibres from various parts of the coconut tree. *Journal of materials science*, 17(8), 2453-2462.
- Satyanarayana, K. G., Sukumaran, K., Mukherjee, P. S., Pavithran, C., et Pillai, S. G. K. (1990). Natural fibre-polymer composites. *Cement and Concrete composites*, 12(2), 117-136.



- Saura-Calixto, F., Cañellas, J., & Garcia-Raso, J. (1983). Determination of hemicellulose, cellulose and lignin contents of dietary fibre and crude fibre of several seed hulls. *Data Comparison. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 177(3), 200-202.
- Sauvant, D., Perez, J. M., & Tran, G. (2002). *Tables de composition et de valeur nutritive des matières premières destinées aux animaux d'élevage (porcs, volailles, bovins, ovins, caprins, lapins, chevaux, poissons)*. INRA Editions
- Schaller, J., Brackhage, C., Gessner, M. O., Bäuker, E., & Gert Dudel, E. (2012). Silicon supply modifies C: N: P stoichiometry and growth of *Phragmites australis*. *Plant Biology*, 14(2), 392-396.
- Schell, D. J., et Harwood, C. (1994). Milling of lignocellulosic biomass. *Applied Biochemistry and biotechnology*, 45(1), 159-168.
- Schulgasser, K., et Witztum, A. (1997). On the strength of herbaceous vascular plant stems. *Annals of Botany*, 80(1), 35-44.
- Scora, P. E., et Scora, R. W. (1991). Some observations on the nature of Papyrus bonding. *Journal of Ethnobiology*, 11, 193-202.
- Senturk-Ozer, S., H. Gevgilili and D. M. Kalyon (2011). "Biomass pretreatment strategies via control of rheological behavior of biomass suspensions and reactive twin screw extrusion processing." *Bioresource Technology*, 102(19):9068-9075.
- Sfiligoj Smole, M., Hribernik, S., Kleinschek, K. S., et Kreže, T. (2013). Plant Fibres for Textile and Technical Applications. *INTECH Open Access Publisher*. <http://dx.doi.org/10.5772/52372> (dernier accès: Septembre 2014)
- Shang, L., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Sanadi, A. R., Barsberg, S., Thomsen, T., Steltea W., et Henriksen, U. B. (2012). Changes of chemical and mechanical behavior of torrefied wheat straw. *Biomass and Bioenergy*, 40, 63-70.
- Shewry, P. R., Napier, J. A., & Tatham, A. S. (1995). Seed storage proteins: structures and biosynthesis. *The plant cell*, 7(7), 945.
- Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., Zhang, L. & Tian, W. (2008). The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers*, 74(4), 763-770.
- Silvestre, F., Rigal, L., Leyris, J., et Gaset, A. (1999). *Colle à l'eau à base d'extrait protéique végétal et procédé de préparation*. Brevet EP, 997513.
- Singh, M., & Garg, M. (1994). Gypsum-based fibre-reinforced composites: an alternative to timber. *Construction and Building Materials*, 8(3), 155-160.
- Siró, I., et Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.
- Skutch, A. F. (1927). Anatomy of leaf of banana, *Musa sapientum* L. var. Hort. Gros Michel. *Botanical Gazette*, 337-391.
- Sparrow S. D., V. L. Cochran, E. B. Sparrow. (1993). Herbage yield and nitrogen accumulation by seven legume crops on acid and neutral soils in a subarctic environment. *Canadian Journal of Plant Science* 73(4): 1037-1045.
- Speranza, A., Calzoni, G. L., et Tastemain, C. (2005). *Atlas de la structure des plantes. Guide de l'anatomie microscopique des plantes vasculaire en 285 photos*. Belin
- Sriti, J., K. Msaada, T. Talou, M. Faye, I. A. Kartika and B. Marzouk (2012). Extraction of coriander oil by twin-screw extruder: Screw configuration and operating conditions effect. *Industrial Crops and Products*, 40(0):355-360.

- Srivastava, M., & Kapoor, V. P. (2005). Seed galactomannans: an overview. *Chemistry & Biodiversity*, 2(3), 295-317.
- Standley, L. A. (1987). Anatomical studies of *Carex cuchumatanensis*, *C. decidua*, and *C. hermannh* (*Cyperaceae*) and comparisons with north American taxa of the *C. acuta complex*. *Brittonia*, 39(1), 11-19.
- Stevens, C. (2010). *Industrial applications of natural fibres: structure, properties and technical applications* (Vol. 10). J. Müssig (Ed.). John Wiley & Sons.
- Stevenson, G. (1969). An agronomic and taxonomic review of the genus *Melilotus* Mill.. *Canadian Journal of Plant Science* 49(1): 1-20.
- Stoker, J. R. and D. M. Bellis. (1962). The biosynthesis of coumarin in *Melilotus alba*. *Journal of Biological Chemistry* 237(7): 2303-2305.
- Struik, P. C., S. Amaducci, M. J. Bullard, N. C. Stutterheim, G. Venturi and H. T. H. Cromack. (2000). Agronomy of fibre hemp (*Cannabis sativa* L.) in Europe. *Industrial Crops and Products* 11: 107-18.
- Sule, I. (2012). *Torrefaction Behaviour of Agricultural Biomass*. Thèse de Master en science. Université de Guelph, Ontario, Canada
- Summerscales, J., Dissanayake, N. P., Virk, A. S., et Hall, W. (2010a). A review of bast fibres and their composites. Part 1–Fibres as reinforcements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1329-1335.
- Summerscales, J., Dissanayake, N., Virk, A., & Hall, W. (2010b). A review of bast fibres and their composites. Part 2–Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1336-1344.
- Sun, X. F., Xu, F., Sun, R. C., Geng, Z. C., Fowler, P., et Baird, M. S. (2005). Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, 60(1), 15-26.
- Tabil, L., Adapa, P., et Kashaninejad, M. (2011). Biomass feedstock pre-processing–part 1: pre-treatment. Biofuel’s engineering process technology. *INTECH Open Access Publisher*. [http://cdn.intechopen.com/pdfs/17491/InTech-Biomass\\_feedstock\\_pre\\_processing\\_part\\_1\\_pre\\_treatment.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/17491/InTech-Biomass_feedstock_pre_processing_part_1_pre_treatment.pdf) (dernier accès: Septembre 2014)
- Temmerman, M. (2011). Energie nécessaire au broyage de la biomasse et des produits densifiés. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 15 (2), 349-360.
- Thomas, R. (2011). *Anatomie comparée des palmiers-Identification assistée par ordinateur, applications en paléobotanique et en archéobotanique*. Thèse de Doctorat, Museum national d'histoire naturelle-MNHN PARIS.
- Thomas, S., Paul, S. A., Pothan, L. A., et Deepa, B. (2011). Natural fibres: structure, properties and applications. In *Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites*. Springer Berlin Heidelberg. 3-42
- Thring R., Chornet E., Qverend R., (1990). Recovery of a solvolytic lignin: effects of spent liquor/acid volume ratio, acid concentration and temperature. *Biomass* 23, 289–305
- Tondi, G., Wieland, S., Wimmer, T., Schnabel, T., & Petutschnigg, A. (2012). Starch-sugar synergy in wood adhesion science: basic studies and particleboard production. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(1-3), 271-278.
- Trindade, W. G., Hoareau, W., Megiatto, J. D., Razera, I. A. T., Castellan, A., et Frollini, E. (2005). Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. *Biomacromolecules*, 6(5), 2485-2496.

- Tröger, F., Wegener, G., et Seemann, C. (1998). Miscanthus and flax as raw material for reinforced particleboards. *Industrial Crops and Products*, 8(2), 113-121.
- Turkington, R.A., P.B. Cavers and E. Empel. (1978). The biology of Canadian weeds : 29. *Melilotus alba* Desr. and *M. officinalis* (L.) Lam. *Canadian Journal of Plant Science* 58(2): 523-537.
- Umemura, K., Ueda, T., & Kawai, S. (2012a). Characterization of wood-based molding bonded with citric acid. *Journal of wood science*, 58(1), 38-45.
- Umemura, K., Ueda, T., Munawar, S. S., & Kawai, S. (2012b). Application of citric acid as natural adhesive for wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(4), 1991-1996.
- Vallade, J. (1999). Morphogénèse et biologie de la reproduction des angiospermes. In *Structure et développement de la plante*. Paris: DunodCop. 1999.
- Vallette, P., et Choudens, C. D. (1989). *Le bois, la pâte, le papier*. Centre technique de l'industrie des papiers, cartons et celluloses. Grenoble. France
- Van Dam, J. E., van den Oever, M. J., Teunissen, W., Keijsers, E. R., et Peralta, A. G. (2004). Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk: Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. *Industrial Crops and Products*, 19(3), 207-216.
- Van Zuilichem, D. J., Kuiper, E., Stolp, W., et Jager, T. (1999). Mixing effects of constituting elements of mixing screws in single and twin screw extruders. *Powder Technology*, 106(3), 147-159.
- Vandenbossche, V., Doumeng, C., et Rigal, L. (2014). Thermomechanical and Thermo-mechano-chemical Pretreatment of Wheat Straw using a Twin-screw Extruder. *BioResources*, 9(1), 1519-1538.
- Vandenbossche-Marechal, V., (1998). *Fractionnement des tiges et capitules de tournesol : hydrodistillation d'une huile essentielle odorante, extraction et modification chimique de pectines et mise en forme d'agromatériaux biodégradables*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Varner, J. E., et Lin, L. S. (1989). Plant cell wall architecture. *Cell*, 56(2), 231-239.
- Vasilakis, K., & Doxastakis, G. (1999). The rheology of lupin seed (*Lupinus albus* ssp. *graecus*) protein isolate films at the corn oil–water interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 12(3), 331-337.
- Vaz, C. M., de Graaf, L. A., & Mulder, W. J. (2003). Adhesives, Coatings, and Bioplastics from Protein Sources. *Biopolymers Online*. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600035.bpol8014/full> (dernier accès: Novembre 2014)
- Venkateshwaran, N., et Elayaperumal, A. (2010). Banana fiber reinforced polymer composites-a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. DOI: 10.1177/0731684409360578 (dernier accès: Septembre 2014)
- Ververis, C., Georghiou, K., Christodoulakis, N., Santas, P., et Santas, R. (2004). Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products*, 19(3), 245-254.
- Vidal Jr, B. C., Dien, B. S., Ting, K. C., et Singh, V. (2011). Influence of feedstock particle size on lignocellulose conversion—a review. *Applied biochemistry and biotechnology*, 164(8), 1405-1421.
- Vignon, M. R., Dupeyre, D., et Garcia-Jaldon, C. (1996). Morphological characterization of steam-exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites. *Bioresource Technology*, 58(2), 203-215.
- Wai, N. N., Nanko, H., et Murakami, K. (1985). A morphological study on the behavior of bamboo pulp fibers in the beating process. *Wood science and technology*, 19(3), 211-222.

- Walsh, M., et Jones, M. (Eds.). (2013). *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Routledge.
- Wanasundara, P. K. J. P. D., & Shahidi, F. (1997). Removal of flaxseed mucilage by chemical and enzymatic treatments. *Food chemistry*, 59(1), 47-55.
- Wang, J., Zhu, J., Lin, Q., Li, X., Teng, N., Li, Z., Li, B., Zhang, A. et Lin, J. (2006). Effects of stem structure and cell wall components on bending strength in wheat. *Chinese Science Bulletin*, 51(7), 815-823.
- Wang, N., Yu, J., Chang, P. R., & Ma, X. (2007). Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly (lactic acid) Blends. *Starch-Stärke*, 59(9), 409-417.
- Wang, N., Zhang, X., Han, N., & Bai, S. (2009). Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 76(1), 68-73.
- Warr, J., Michaud, P., Picton, L., Muller, G., Courtois, B., Ralainirina, R., & Courtois, J. (2003). Large-scale purification of water-soluble polysaccharides from flaxseed mucilage, and isolation of a new anionic polymer. *Chromatographia*, 58(5-6), 331-335.
- Wasserman, B. P., Wen, L. F., et Chan, K. Y. (1992). Molecular transformations of starch and protein during twin-screw extrusion processing of cornmeal. *Food Extrusion Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, 325-333.
- Westenbroek, A. P. H. (2000a). Chapter 1 - General Introduction. In *Extrusion pulping of natural fibres*. Universiteit Twente.
- Westenbroek, A. P. H. (2000b). Chapter 6. Extrusion pulping; relations between process conditions and pulp quality. In *Extrusion pulping of natural fibres*. Universiteit Twente.
- White, N. M., et Ansell, M. P. (1983). Straw-reinforced polyester composites. *Journal of Materials Science*, 18(5), 1549-1556.
- Wielage, B., Lampke, T., Marx, G., Nestler, K., et Starke, D. (1999). Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene. *Thermochimica Acta*, 337(1), 169-177.
- Wikipedia (2014) *Kapock*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Kapok>
- Wisur, H., L. A. Sjöberg, and P. Ahlgren. (1993). Selecting a potential Swedish fibre crop: fibres and fines in different crops as an indication of their usefulness in pulp and paper production. *Industrial crops and products* 2(1): 39-45.
- Wrobel, C., Coulman, B. E., et Smith, D. L. (2009). The potential use of reed canarygrass (*Phalaris arundinacea* L.) as a biofuel crop. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B—Soil and Plant Science*, 59(1), 1-18.
- Wuzella, G., Mahendran, A. R., Bätge, T., Jury, S., et Kandelbauer, A. (2011). Novel, binder-free fiber reinforced composites based on a renewable resource from the reed-like plant *Typha* sp. *Industrial Crops and Products*, 33(3), 683-689.
- Xie, L., Liu, J., et Du, A. (2012). Effect of hot-pressing factors on binderless fiberboard properties. In *Biobase Material Science and Engineering (BMSE)*, 2012 International Conference, 8-11.
- Xie, Y., Hill, C. A., Jalaludin, Z., Curling, S. F., Anandjiwala, R. D., Norton, A. J., & Newman, G. (2011). The dynamic water vapour sorption behaviour of natural fibres and kinetic analysis using the parallel exponential kinetics model. *Journal of Materials Science*, 46(2), 479-489.
- Xu F. (2010). Structure, ultrastructure and Chemical composition. In *Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: Chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose*. Elsevier, Amsterdam (2010)

- Yan H., Cao Z., et Guo W. (1996a). Studies on Bonding Mechanism of Dry process Binderless Fiberboard Part I. Chemical Changes and Effects in Binderless Fiberboard Manufacture. *China Wood Industry*, 4.
- Yan H., Cao Z., et Guo W. (1996b). Studies on Bonding Mechanism of Dry process Binderless Fiberboard Part II. FTIR Study of Binderless Fiberboard [J]. *China Wood Industry*, 5.
- Yan, L., N. Chouh and K. Jayaraman. (2014). Flax fibre and its composites—A review. *Composites Part B: Engineering* 56: 296-317.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), 1781-1788.
- Yao, F., Q. Wu, Y. Lei, W. Guo and Y. Xu. (2008). Thermal decomposition kinetics of natural fibres: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* 93(1): 90-98
- Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W., et Xu, Y. (2008). Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 90-98.
- Yoshida, S., Ohnishi, Y., & Kitagishi, K. (1962). Histochemistry of silicon in rice plant: II. Localization of silicon within rice tissues. *Soil Science and Plant Nutrition*, 8(1), 36-41.
- Yu, H., Liu, R., Shen, D., Jiang, Y., et Huang, Y. (2005). Study on morphology and orientation of cellulose in the vascular bundle of wheat straw. *Polymer*, 46(15), 5689-5694.
- Zedler, J. B., & Kercher, S. (2004). Causes and consequences of invasive plants in wetlands: opportunities, opportunists, and outcomes. *Critical Reviews in Plant sciences*, 23(5), 431-452.
- Zeitoun, R. (2011). *Procédés de fractionnement de la matière végétale: application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé*. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse
- Zeitoun, R., Pontalier, P. Y., Marechal, P., et Rigal, L. (2010). Twin-screw extrusion for hemicellulose recovery: Influence on extract purity and purification performance. *Bioresource technology*, 101(23), 9348-9354.
- Zhai, S., Li, D., Pan, B., Sugiyama, J., et Itoh, T. (2012). Tensile strength of windmill palm (*Trachycarpus fortunei*) fiber bundles and its structural implications. *Journal of Materials Science*, 47(2), 949-959.
- Zheng, J., et Rehmann, L. (2014). Extrusion Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *International journal of molecular sciences*, 15(10), 18967-18984.
- Zimniewska, M., Wladyka-Przybylak, M., et Mankowski, J. (2011). Cellulosic bast fibers, their structure and properties suitable for composite applications. In *Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites*. Springer Berlin Heidelberg. 97-119
- Ziolkowska, A. (2012). Laws of flaxseed mucilage extraction. *Food hydrocolloids*, 26(1), 197-204.
- Zou, L., Jin, H., Lu, W. Y., et Li, X. (2009). Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers. *Materials Science and Engineering: C*, 29(4), 1375-1379.
- Zykwinska, A.W.; Ralet, M-C.J.; Garnier, C.D. et Thibault, J-F.J. (2005). Evidence for in vitro binding of pectin side chains to cellulose. *Plant physiology*, 139, 397-407.