

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	iii
ملخص	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES ABRÉVIATIONS	x
LISTE DES ÉQUATIONS	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
PARTIE A : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	4
CHAPITRE I : FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES.....	5
Introduction.....	6
I- Les sources de fibres.....	6
1- Descriptif de la fibre végétale	6
2- Classification des fibres végétales.....	6
3- Composition chimique et structure de la cellule végétale	7
3-1- Cellulose	7
3-2- Hémicellulose	8
3-3- Lignine.....	9
3-4- Extractibles.....	10
II-Etude bibliographique des fibres végétales utilisées	11
1- Plantes vivaces.....	11
1-1-Agave (<i>Agave Americana L.</i>)	11
1-2-Typha (<i>Typha Latifolia</i>)	13
1-3-Pennisetum (<i>Pennisetum Alopecoroïdes</i>).....	14
1-4-Halfa (<i>Stipa Tenacissima</i>)	15
1-5-Jonc (<i>Juncus effusus</i>).....	18
1-6-Diss (<i>Ampelodesmos Mauritanius</i>)	19
1-7-Lin (<i>Linum usitatissimum</i>).....	20
2- Pâtes commerciales (Kraft et TMP) à partir d'épinette noire	22
III-Propriétés physiques et mécaniques des fibres végétales	23
1- Propriétés physiques	23
2- Propriétés mécaniques.....	23
IV-Méthodes d'extraction des fibres végétales et leurs effets sur les fibres	25
1- Méthodes d'extraction	25
2- Blanchiment.....	26
3- Effet du processus sur les propriétés des fibres.....	27
Conclusion.....	28

CHAPITRE II : PAPIER.....	40
Introduction.....	41
I-Production et consommation du papier.....	41
II-Procédés de fabrication du papier.....	43
III-Spécificités des fibres issues des plantes dans la fabrication du papier.....	46
IV-Propriétés du papier.....	48
1- Propriétés structurales.....	48
2- Propriétés optiques.....	48
3- Propriétés de surface.....	49
4- Propriétés mécaniques.....	49
5- Propriétés diélectriques.....	50
V-Conséquences des procédés papetiers sur les propriétés du papier.....	51
Conclusion.....	53
CHAPITRE III : COMPOSITES EPOXY RENFORCÉS PAR LES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES	58
Introduction.....	59
I-Constituants des matériaux composites à base de fibres lignocellulosiques.....	59
1- Matrice.....	60
2- Renfort : fibres cellulosiques.....	61
3- Interface fibre/matrice: notion d'adhérence.....	63
II-Facteurs affectant les performances de composites à base de fibres lignocellulosiques.....	64
1- Composition chimique des fibres.....	64
2- Stabilité thermique du composite.....	65
3- Effet de la teneur de fibres.....	65
4- Effet de la longueur et du facteur de forme des fibres.....	67
5- Défauts le long de fibres : dislocations, entortillements et microcompressions.....	68
6- Orientation des fibres.....	69
7- Rôle de l'interface fibre/matrice.....	70
III-Nouveaux défis et opportunités.....	71
Conclusion.....	72
PARTIE B : MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	76
CHAPITRE I : PRÉPARATION DU PAPIER ET DES COMPOSITES.....	77
I-Extraction des fibres cellulosiques.....	78
1- Matières premières.....	78
2- Procédé d'extraction des fibres cellulosiques marocaines.....	79
3- Pâtes Kraft commerciales.....	80
4- Pâtes thermomécaniques commerciales.....	81
II-Préparation des feuilles de papier.....	81
III-Elaboration des composites.....	82

1- Matière première.....	82
2- Réalisation des mats.....	83
3- Préparation des composites.....	84
CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ANALYSE DES MATÉRIAUX ÉLABORÉS.....	88
I-Caractérisation des pâtes cellulósiques	89
1- Morphologie des fibres.....	89
2- Rétention d'eau des fibres cellulósiques	89
3- Détermination de cristallinité des fibres par RX.....	90
II-Caractérisation des feuilles de papier	91
1- Tests non destructifs.....	92
1-1- <i>Siccité</i>	92
1-2- <i>Epaisseur et grammage des formettes</i>	92
1-3- <i>Mesure de porosité</i>	93
1-4- <i>Mesure de rugosité</i>	93
1-5- <i>Test de propriétés optiques</i>	93
2- Tests destructifs.....	95
2-1- <i>Taux de cendres</i>	95
2-2- <i>Test de traction</i>	96
2-3- <i>Test de déchirure</i>	96
3- Microscopie électronique à balayage des feuilles (MEB).....	97
4- Mesure de l'angle de contact.....	97
5- Mesures diélectriques.....	100
III-Caractérisation des composites.....	102
1- Caractérisation des mats	102
2- Caractérisation des composites.....	102
2-1- <i>Essais de traction</i>	102
2-2- <i>Etude microscopique</i>	103
PARTIE C : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	108
CHAPITRE I : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU PAPIER ISSU DES PLANTES VIVACES ET DES PÂTES COMMERCIALES.....	109
Introduction	110
I-Caractérisation des pâtes de fibres végétales et les fibres commerciales	110
1- Distribution et morphologie des fibres issues des différentes espèces	110
2- Rétention d'eau des fibres cellulósiques (VRE).....	116
3- Cristallinité des fibres cellulósiques par diffraction des rayons X.....	118
II-Propriétés du papier issu des fibres végétales et des pâtes commerciales	123
1- Propriétés physiques du papier.....	123
2- Propriétés mécaniques du papier	127
3- Propriétés de surface du papier.....	130
4- Propriétés diélectriques du papier.....	134
4-1- <i>Propriétés diélectriques du papier non chargé</i>	135
4-2- <i>Propriétés diélectriques du papier chargé</i>	137

Conclusion.....	144
CHAPITRE II: ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRACTION DE COMPOSITES RENFORCÉS PAR LES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES.....	151
Introduction.....	152
I-Propriétés des pâtes et des mats.....	152
II-Propriétés de traction des composites.....	155
Conclusion.....	160
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	166

LISTE DES ABRÉVIATIONS

TMP	Pâte thermomécanique
c-PAM	Polyacrylamide cationique
PP	Polypropylène
PLA	Acide polylactique
PSP	Polystyrylpyridine
PC	Polycarbonate
PTFE	Polytétrafluoroéthène
Gly	Glycérine
EG	Ethylène glycol
PG	Propylène glycol
BN	α -Bromonaphtalène
B	Blancheur
S	Coefficient de diffusion
K	Coefficient d'absorption
L*	Luminance
a*	Indice rouge-vert
b*	Indice bleu-jaune
VRE	Valeur de rétention d'eau
RH	Humidité relative
V _{crit}	Volume critique des fibres
l _c	Longueur critique des fibres
D _{hkl}	Dimension de cristallites dans la direction perpendiculaire au plan cristallographique (hkl)
d _{hkl}	Distance réticulaire
I ₀₀₂	Intensité de diffraction par le plan (002)
I _{am}	Intensité de diffraction de la partie amorphe
χ_c	Indice de cristallinité
β	Largeur à mi-hauteur de la raie
LW	Longueurs moyennes pondérées en longueur
γ^p	Composante polaire de l'énergie de surface
γ^d	Composante dispersive de l'énergie de surface

γ^{AB}	Contribution des interactions Acide-Base
γ^{LW}	Contribution des forces de London-van der Waals (LW)
γ^-	Paramètre donneur d'électrons
γ^+	Paramètre accepteur d'électrons
γ_s	Energie libre de la surface du solide
γ_{sl}	Energie libre interfaciale solide/liquide
γ_l	Tension de surface du liquide
θ	Angle de contact formé entre la goutte liquide et la surface solide
ϵ'	Constante diélectrique
ϵ''	Facteur de perte
Tan δ	Facteur de dissipation
TEA	Tensile energy absorption
MEB	Microscopie électronique à balayage
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
MFA	Microscope et force atomique
CDB	Calorimétrie différentielle à balayage
DRX	Diffraction des rayons X
FQA	Fiber Quality Analyser
DP	Degré de polymérisation
PPS	Parker Print Surf
ATPPC	Association Technique des Pâtes et Papiers du Canada
Tappi	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
ASTM	American Society for Testing and Materials

LISTE DES ÉQUATIONS

$B = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\left(\frac{k}{s}\right)^2 + 2\left(\frac{k}{s}\right)}$	Equation 1 4848
$V_{crit} = \frac{\sigma_m - \sigma_m^*}{\sigma_f - \sigma_m^*}$	Equation 2 66
$\sigma'_c = \sigma'_f V_f + \sigma'_m V_m$	Equation 3 666
$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_y}$	Equation 4 688
$VRE (g/g) = \frac{W_H - W_S}{W_S}$	Equation 5 9090
$\chi_c (\%) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100$	Equation 6 90
$D_{\perp hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$	Equation 7 91
$n\lambda = 2d \sin \theta$	Equation 8 91
$Siccité (\%) = \frac{(W_{1'} - W_{2'})}{(W_1 - W_2)} \times 100$	Equation 9 92
$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$	Equation 10 95
$TC = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1}$	Equation 11 95
$TC(sec) = \frac{TC \times 100}{100 - H}$	Equation 12 966
$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$	Equation 13 988
$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$	Equation 14 99
$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$	Equation 15 999
$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$	Equation 16 99
$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D}$	Equation 17 100
$\epsilon' = \frac{C \cdot t}{A \cdot \epsilon_0}$	Equation 18 101
$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$	Equation 19 102
$\gamma_s^d = \frac{\gamma_{\alpha BN}(1 + \cos \theta)^2}{4}$	Equation 20 133

LISTE DES FIGURES

PARTIE A : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Fibres lignocellulosiques

Figure 1 : Structure de la cellulose	8
Figure 2 : Motifs élémentaires de la lignine	9
Figure 3 : Arrangement spatial des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine dans les parois cellulaires de la biomasse lignocellulosique	10
Figure 4 : La plante Agave Americana L.	12
Figure 5 : La plante Typha Latifolia	13
Figure 6 : La plante Pennisetum Alopecuroides	14
Figure 7 : La plante Stipa Tenacissima	16
Figure 8 : La plante Juncus Effusus	18
Figure 9 : La plante Ampelodesmos Mauritanicus	20
Figure 10 : La plante Linum usitatissimum	21
Figure 11 : Pâte Kraft et TMP à partir d'épinette noire (Picea Mariana)	22

Chapitre II : Papier

Figure 1 : Consommation mondiale des fibres pour papier, 1980–2020	42
Figure 2 : Production marocaine du papier	43
Figure 3 : Formation de liaisons hydrogènes entre les fibres : A) fibres raffinées dans l'eau, B) fibres raffinées séchées	46
Figure 4 : Cellules à partir du bois conifère (a), bois de feuillus (b) et la plante annuelle Alfa (c)	47
Figure 5 : Image MEB de surface de papier	49
Figure 6 : Effet de l'humidité sur différentes propriétés mécaniques du papier avec 50% RH comme référence	53

Chapitre III : Composites époxy renforcés par les fibres lignocellulosiques

Figure 1 : Les différents types d'architecture de renforts	62
Figure 2 : Illustration des quatre étapes de la déformation des fibres, de la matrice et du composite. Stade I : déformation élastique des fibres et de la matrice; stade II: déformation élastique des fibres et plastique de la matrice; stade III: déformation plastique des fibres et de la matrice; stade IV: rupture des fibres et de la matrice ..	67
Figure 3 : Une carte de contour de l'ordre de frange partielle dans une matrice époxy autour d'une dislocation de la fibre dans un composite sous tension	69
Figure 4 : Orientation de fibres au cours de la fabrication: (a) distribution initiale aléatoire, (b) rotation durant le flux de cisaillement et (c) alignement durant le flux d'allongement	69
Figure 5 : Illustration schématique de la zone liée (à gauche) où la contrainte est transférée dans le papier et (à droite) l'interface fibre-matrice où la contrainte est transférée dans les composites à fibres courtes	71

PARTIE B : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Chapitre I : Préparation du papier et des composites

Figure 1 : Plantes marocaines récoltées dans la région de Kelaa Sraghna sur le bord d'Oued Lakhdar	78
Figure 2 : Pâte Kraft et TMP (Thermomécanique).....	79
Figure 3 : Structure pérovskite des particules ferroélectriques	79
Figure 4 : Protocole d'extraction des fibres cellulosiques pour les plantes marocaines	80
Figure 5 : Méthode de fabrication du papier selon la méthode standard Tappi 205 sp-954	82
Figure 6 : Fibres de Lin commerciales (Tex 5000)	82
Figure 7 : Méthode de fabrication du renfort	84
Figure 8 : Exemple de mat de fibres : (a) fibres de Jonc et (b) fibres de Lin	84
Figure 9 : Protocole de préparation des composites.....	85

Chapitre II : Techniques d'analyse des matériaux élaborés

Figure 1 : Dispositif FQA HiRes (Fiber Quality Analyser)	89
Figure 2 : Schéma du protocole de mesure de la VRE selon la norme Tappi UM-256	90
Figure 3 : Permascope à sonde externe Phynix Surfex Pro S pour la mesure d'épaisseur	92
Figure 4 : Appareil PPS (Parker Print Surf) pour la mesure de la porosité et la rugosité du papier	93
Figure 5 : Spectrophotomètre Technidyne ColorTouch PC Model ISO	94
Figure 6 : Appareil de type Instron 4201 pour le test de traction.....	96
Figure 7 : Déchiromètre à balancier de type ProTear Elmendorf Tearing Tester pour le test de déchirure	97
Figure 8 : Angle de contact entre liquide-solide.....	98
Figure 9 : Tensiomètre Krüss DSA1 (Software for Drop Shape Analysis) pour la mesure de l'angle de contact	100
Figure 10 : Impédancemètre « Agilent 4294A » utilisé pour les mesures diélectriques	101

PARTIE C : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre I : Etude des propriétés du papier issu des plantes vivaces et des pâtes commerciales

Figure 1 : Distribution de forme pour la pâte Agave.....	111
Figure 2 : Distribution de forme pour la pâte Halfa	111
Figure 3 : Distribution de forme pour la pâte Jonc.....	111
Figure 4 : Distribution de forme pour la pâte Typha.....	111
Figure 5 : Distribution de forme pour la pâte Pennisetum	112
Figure 6 : Distribution de forme pour la pâte Diss	112
Figure 7 : Distribution de forme pour la pâte Kraft.....	112
Figure 8 : Distribution de forme pour la pâte TMP.....	112
Figure 9 : Distribution morphologique des fibres des différentes plantes.....	115

Figure 10 : Relation de linéarité entre l'indice curl et l'indice kink pour les différentes fibres	116
Figure 11 : Rétention d'eau pour les différentes espèces	117
Figure 12 : Spectres RX des différentes fibres végétales	120
Figure 13 : Spectres RX pour les pâtes commerciales (Kraft et TMP)	121
Figure 14 : Indice de cristallinité des différentes fibres par ordre croissant et la taille des cristallites correspondante à chaque espèce	122
Figure 15 : Propriétés de texture pour les différentes fibres.....	124
Figure 16 : Images MEB (x500) du papier issu des différentes fibres marocaines.....	125
Figure 17 : Images MEB (x500) du papier Kraft et TMP	126
Figure 18 : Distribution par ordre croissant de la blancheur et de l'opacité des différents papiers	127
Figure 19 : Distribution des grandeurs mécaniques des différents papiers	128
Figure 20 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps pour les différentes sondes	131
Figure 21 : Evolution de l'angle de contact d'une sonde sur le support papier	132
Figure 22 : Evolution de la constante diélectrique et du facteur de perte en fonction de la fréquence pour les différents papiers issus des différentes fibres	135
Figure 23 : Evolution du module de Young des formettes issues de la fibre du Pennisetum lors de l'incorporation de différents pourcentages de particules ferroélectriques (BaTiO ₃ et SrTiO ₃).....	138
Figure 24 : Images MEB (x50) du papier Pennisetum chargé par (a) 37.9% SrTiO ₃ et (b) 32.1% BaTiO ₃	138
Figure 25 : Comparaison de l'évolution de la constante diélectrique et le facteur de perte en fonction de la fréquence pour quelques papiers non chargés et d'autres chargés par SrTiO ₃	139
Figure 26 : Mauvaise dispersion des particules SrTiO ₃ dans le cas du (a) Jonc (38.4%) et (b) Kraft (33.2%) ; grossissement x50.....	140
Figure 27 : Comparaison de l'évolution de la constante diélectrique et le facteur de perte en fonction de la fréquence pour quelques papiers non chargés et d'autres chargés par BaTiO ₃	141
Figure 28 : Variation de la permittivité du papier du Pennisetum avec la teneur en particules céramiques, SrTiO ₃ et BaTiO ₃ , en fonction de la fréquence.....	142
Figure 29 : Agglomérats de particules BaTiO ₃ empêchant la formation de dipôles	142
Figure 30 : Facteur de perte du papier chargé par les deux céramiques pour les différents pourcentages.....	144

Chapitre II : Etude des propriétés de traction de composites renforcés par les fibres lignocellulosiques

Figure 1 : Distribution de forme pour les fibres du Lin.....	153
Figure 2 : Images MEB (x500) des mats de différentes fibres.....	154
Figure 3 : a) Courbes contrainte-déformation, b) module de Young (MPa) et c) résistance à la traction (MPa) des différents composites	156

Figure 4 : Images MEB (x250) des surfaces fracturées de composites de plantes vivaces ;
grossissement x250 158

Figure 5 : Images MEB (x250) des surfaces fracturées du composite de Lin..... 159

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE A : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Fibres lignocellulosiques

Tableau 1 : Composition chimique (% massique) de quelques fibres végétales.....	11
Tableau 2 : Propriétés physiques et mécaniques de différentes fibres végétales	25

Chapitre II : Papier

Tableau 1 : Les principales caractéristiques des pâtes mécaniques et chimiques	45
--	----

Chapitre III : Composites époxy renforcés par les fibres lignocellulosiques

Tableau 1 : Comparatif des propriétés des matrices thermoplastiques et thermodurcissables	61
Tableau 2 : Performance mécaniques de composites époxy renforcés par des fibres lignocellulosiques	70

PARTIE B : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Chapitre II : Techniques d'analyse des matériaux élaborés

Tableau 1 : Composantes polaires et dispersives des différentes sondes utilisées pour les mesures de l'angle de contact	99
---	----

PARTIE C : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre I : Etude des propriétés du papier issu des plantes vivaces et des pâtes commerciales

Tableau 1 : Distribution de formes des fibres issues des différentes espèces	113
Tableau 2 : Degré de cristallinité et la taille de cristallites des différentes fibres	121
Tableau 3 : Propriétés de texture du papier issu des différentes espèces	123
Tableau 4 : Propriétés optiques des différents types de papier.....	126
Tableau 5 : Propriétés mécaniques du papier issu des différentes espèces	127
Tableau 6 : Porosité et rugosité des formettes après calandrage	130
Tableau 7 : Cosinus des angles θ ($^{\circ}$) des sondes avec les formettes	133
Tableau 8 : Composantes dispersives des différents papiers.....	133
Tableau 9 : Calcul avec système à deux équations en utilisant le glycérol et l'éthylène glycol comme sonde et l'énergie γ^{AB}	134
Tableau 10 : Constante diélectrique, facteur de pertes et taux de cristallinité	136
Tableau 11 : Taux de céramique/porosité du papier.....	143

Chapitre II : Etude des propriétés de traction de composites renforcés par les fibres lignocellulosiques

Tableau 1 : Caractéristiques des pâtes et des mats	152
Tableau 2 : Propriétés de traction des composites.....	157

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La fibre lignocellulosique, renouvelable et très abondante, a attiré depuis des années l'attention de plusieurs équipes de recherches à travers le monde pour des applications industrielles diverses : textiles techniques, pâtes et papiers, biocomposites, bioéthanol et activités de construction. Ces fibres ont été cultivées, transformées, et utilisées dans différentes zones climatiques du monde depuis environ 5000 avant J.C. La production mondiale annuelle des fibres végétales est de l'ordre de 4 milliards de tonnes. Le bois représente 68,5% de la consommation totale mondiale de fibres et il continuera d'être une source importante de fibres végétales.

Il existe beaucoup de similitudes dans les caractéristiques physiques et chimiques des fibres lignocellulosiques provenant des végétaux. Cependant, chaque type de fibre possède son propre et unique composition chimique, sa structure anatomique et ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Aussi, avant l'utilisation d'une fibre naturelle, il est essentiel de connaître ses caractéristiques ainsi que les facteurs influant sa performance.

L'intérêt pour les fibres végétales, aujourd'hui, est manifeste. En effet, il suffit de regarder le nombre croissant de publications concernant l'utilisation des fibres naturelles ou modifiées, dans différentes applications industrielles surtout dans les deux domaines : composites et papier.

La consommation du papier dans le monde a augmenté de 50% durant les dernières décennies. Pour répondre aux inquiétudes concernant la déforestation, les industriels et les scientifiques cherchent d'autres sources de fibres autres que le bois. Le choix s'est porté essentiellement sur les plantes annuelles ou pérennes. Cette évolution s'est accompagnée, aussi, d'un développement technologique propre. Actuellement, dans les pays en développement, environ 60% des fibres celluloses, proviennent de matières premières non ligneuses telles que la bagasse, la paille de céréales, le bambou, les roseaux, l'alfa, le jute, le lin, le sisal. Ces fibres végétales, de sources botaniques multiples, partagent **la cellulose** comme composante structurelle biologique fondamentale.

Aujourd'hui, en plus de leur utilisation dans l'industrie papetière, ces fibres sont utilisées comme renfort dans les matériaux composites. Ces derniers connaissent depuis la fin du siècle dernier un développement croissant et ceci en raison des restrictions environnementales.

Nous nous sommes intéressés, dans le cadre d'une collaboration entre l'Université du Québec à Trois-Rivières et l'Université Cadi Ayyad, à étudier les potentialités de fibres issues de plantes, poussant sur le sol marocain, dans le domaine du papier et des composites.

Les différentes plantes locales marocaines utilisées dans cette étude sont : Halfa, Typha, Pennisetum, Agave, Diss et Jonc. Des fibres commerciales (Kraft et TMP), issues du bois tendre ont été prises comme références afin de comparer les performances et l'apport comme renforts dans les biocomposites: pour l'industrie papetière et les matériaux composites.

Nous avons jugé qu'il est plus clair de présenter notre travail sous la forme suivante :

Une première partie constituée de trois chapitres portera sur une étude bibliographique sur les fibres lignocellulosiques ainsi qu'une brève description des plantes vivaces utilisées dans notre étude. Une synthèse bibliographique sur les procédés de préparation des pâtes à papier à partir de fibres végétales et leurs effets sur les propriétés du papier sera l'objet du deuxième chapitre. Dans le troisième chapitre, la relation entre les propriétés des constituants du composite et les performances qui en résultent, va être également examinée.

La deuxième partie comportera l'ensemble des méthodes et matériels utilisés dans les différentes parties expérimentales de ce travail : (i) l'isolement et (ii) la caractérisation des fibres lignocellulosiques (FQA), (iii) les procédés de préparation (formette anglaise) et (iv) de caractérisation de nos matériaux, papier et composite (rétention d'eau, épaisseur, grammage, porosité, rugosité, humidité, blancheur, opacité, CIEL Lab, DRX, MEB, test de déchirure, test de traction).

La dernière partie sera consacrée à la discussion des différents résultats obtenus de l'extraction des fibres lignocellulosiques jusqu'à la préparation du papier et du composite.

Enfin une conclusion générale et des perspectives achèveront l'étude.

PARTIE A

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- ✳ **Fibres lignocellulosiques**
- ✳ **Papier**
- ✳ **Composites époxy renforcés par les fibres lignocellulosiques**

CHAPITRE I

Fibres lignocellulosiques

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter la relation entre la structure et les propriétés des fibres végétales afin de mieux comprendre leur comportement dans les applications envisagées dans les domaines des pâtes et papier ainsi que celui des matériaux composites.

Indépendamment des variations anatomiques propres à chaque espèce, les fibres végétales de sources botaniques multiples, partagent la cellulose comme composante commune [1]. La performance d'une fibre dans une application bien précise dépend de plusieurs facteurs : (i) sa composition chimique (source), (ii) ses propriétés de surface, (iii) ses dimensions et la présence ou l'absence de courbures et d'entortillements (traitement). Ces facteurs affectent la performance d'une fibre dans une application donnée [2].

I- Les sources de fibres

1- Descriptif de la fibre végétale

Les fibres végétales naturelles sont des parois cellulaires ayant une structure fibrillaire, constituées essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine en plus de composés en faibles proportions à savoir les cires, les lipides, les matières minérales et les composés solubles dans l'eau [3]. Les proportions de ces différents constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante [4-6]. Cependant, la plupart des propriétés de la plante végétale sont régies par les trois composantes polymériques principales (**cellulose, hémicellulose et lignine**) [7]. Compte tenu de ces trois principaux constituants organiques, les fibres végétales sont donc collectivement dénommées fibres lignocellulosiques, matériels lignocellulosiques, ou simplement lignocellulose. Aussi, un des grands défis dans l'utilisation industrielle des matières lignocellulosiques est de comprendre la composition très variable et les attributs résultants de différences entre les espèces, ainsi que la variation souvent considérable entre les individus d'une espèce et même au sein de plantes individuelles [1].

2- Classification des fibres végétales

La classification des fibres végétales est assez complexe. Selon la littérature, les fibres végétales peuvent être classées en trois catégories selon [8]:

- L'origine des fibres : de tige (kéraf, jute, lin, ramie, etc.), de feuilles (sisal, abaca, paille de graminées, etc.), de fruits (noix de coco) ou de graines (coton, kapok, etc.).

- La longueur des fibres : qui est fonction du procédé technologique utilisé pour son extraction. La plupart des fibres libériennes et les fibres issues de feuilles, considérées comme fibres longues, présentent des longueurs supérieures à 120-150mm. En revanche, les fibres ayant une longueur de fibres comprise entre 20 et 60mm, par exemple le coton, sont considérées comme étant des fibres courtes-discontinues.
- Les critères fonctionnels : (i) les fibres de faible rigidité, généralement issues de plantes annuelles pauvres en lignine (coton, chanvre, jute, lin), se caractérisent par un toucher doux ; (ii) les fibres plus grossières présentant une rigidité en torsion et en flexion plus importante, sont plus dures et se caractérisent par une teneur en lignine plus importante. Des exemples typiques sont le bois, le sisal et l'abaca.

Malgré ces justifications, les classifications de fibres restent quelque peu arbitraires bien que souvent sont assez utiles.

3- Composition chimique et structure de la cellule végétale

La composition chimique varie d'une plante à une autre et dans les différentes parties de la même plante [2], selon le degré de maturité de la plante [4, 5, 9], la géomorphologie de cette dernière [5, 9] et l'organe de provenance de la fibre. Aussi, la composition chimique ainsi que la structure des fibres sont assez compliquées.

La fibre végétale est un matériau composite conçu par la nature. La plupart, à l'exception de coton, sont composées de cellulose, hémicellulose, lignine, cires et certains composés solubles dans l'eau, où la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont les principaux constituants [10].

3-1- Cellulose

Dès 1838, Anselme Payen établit que la composante principale de la plupart des fibres végétales se caractérise par une structure chimique unique nommée « cellulose ». La nature macromoléculaire de la cellulose a été démontrée vers les années 1930. Par la suite, il a été montré que la cellulose est un polymère de motifs glucidiques. La cellulose est composée d'unités de D-anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$. Toutefois, le motif répétitif de base de la cellulose est le dimère « cellobiose » qui comprend deux unités de glucose liées par la liaison $\beta(1\rightarrow4)$ [11]. Une structure typique de cellulose est représentée sur la figure 1.

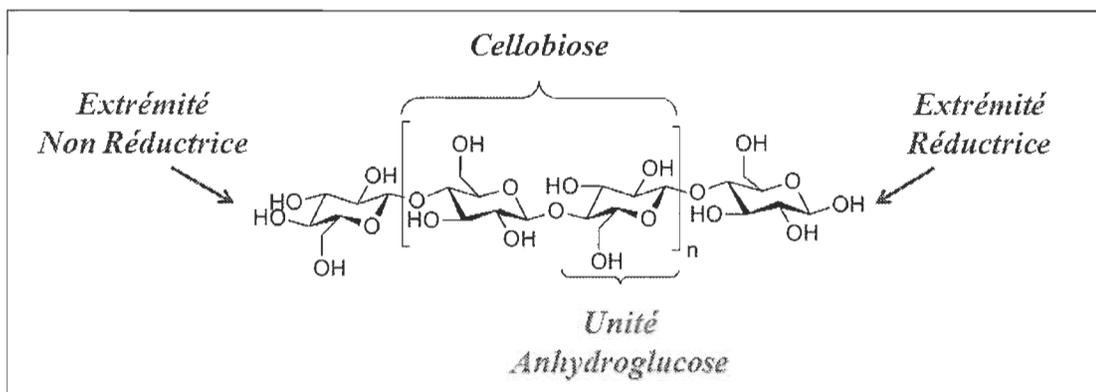


Figure 1 : Structure de la cellulose [12].

La manière dont les unités de glucose sont liées dans le polymère linéaire détermine les propriétés de la cellulose [3]. La cellulose, qui se compose de milliers d'unités de glucose, peut s'empiler pour établir des formes cristallines avec des liaisons hydrogènes intramoléculaires fournissant un polymère stable avec une haute résistance à la traction. Les groupements hydroxyles et leur habilité à former des liaisons hydrogènes jouent un rôle majeur dans l'orientation du réseau cristallin et gouvernent les propriétés physiques de la cellulose [13]. En plus des régions ordonnées ou cristallines de la cellulose, il existe d'autres régions moins ordonnées, ou régions amorphes. Ces différences peuvent avoir une influence énorme sur les caractéristiques et les fonctionnalités de la fibre [3].

3-2- Hémicellulose

Après la cellulose, l'hémicellulose est considérée comme étant le glucide le plus abondant dans les parois cellulaires des plantes. L'hémicellulose est composée d'une association de groupes de polysaccharides très hétérogènes, différant en structure et en composition en fonction de leurs origines. Des polysaccharides non cellulosiques tels que les glucanes ($C_6H_{12}O_6$)_n, les mannanes ($C_6H_{12}O_6$)_n, les galactanes ($C_6H_{12}O_6$)_n, les arabinanes ($C_5H_{10}O_5$)_n et les xylandes ($C_5H_{10}O_5$)_n représentent l'hémicellulose [3].

Les hémicelluloses, non linéaires, sont associées aux pectines, aux constituants aromatiques et à la cellulose dans les parois cellulaires des plantes [3]. Elles représentent la matrice support pour les microfibrilles de cellulose. Contrairement à la cellulose, les chaînes d'hémicellulose sont ramifiées et beaucoup moins longues (DP=50-300) par rapport à la cellulose [13].

3-3- *Lignine*

La lignine est un copolymère tridimensionnel complexe constitué de composés aromatiques et aliphatiques à très haut poids moléculaire. Elle est constituée de trois unités différentes de type phénylopropane à savoir les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure 2) [3]. C'est un matériau amorphe et hydrophobe de nature. Sa chimie n'a pas encore été précisément établie, mais la plupart de ses groupes fonctionnels et les unités structurales de la macromolécule ont été identifiés. Elle est caractérisée par la forte teneur en carbone mais une faible teneur en hydrogène [13].

La lignine confère la résistance et la rigidité aux parois cellulaires en plus d'une protection contre les agents pathogènes microbiens. La teneur de la lignine dans les plantes est très variée étant donné qu'elle dépend souvent de la méthode d'analyse. Les lignines sont intimement associées à l'hémicellulose et la cellulose dans les parois cellulaires des plantes (Figure 3) [3]. Elle joue le rôle d'agent incrusté dans la matrice cellulose/hémicellulose, pour cette raison, la lignine est souvent dénommée l'adhésif de la paroi cellulaire végétale [2].

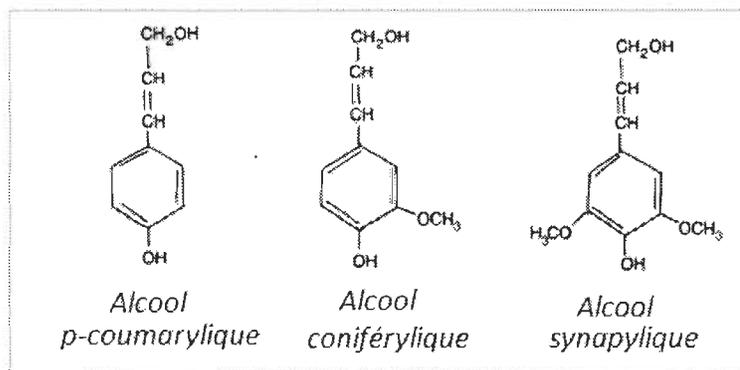


Figure 2 : Motifs élémentaires de la lignine [5].

La figure 3 donne une illustration de l'association des trois composants (cellulose, hémicellulose et lignine) d'une fibre.

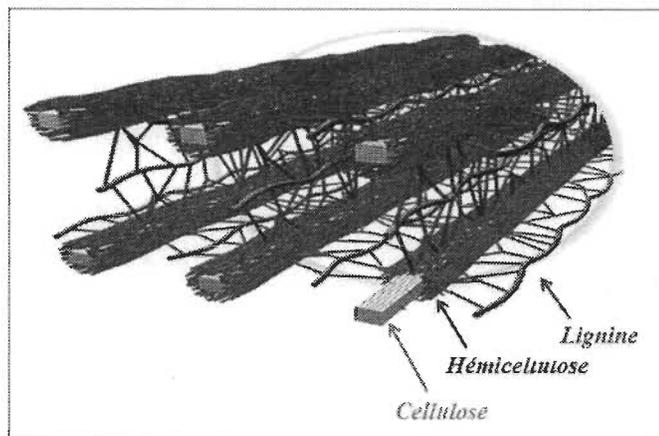


Figure 3 : Arrangement spatial des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine dans les parois cellulaires de la biomasse lignocellulosique [14].

En plus de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, les parois cellulaires des plantes contiennent d'autres molécules organiques comme les protéines, les tanins, les pectines, les cires, les composés aromatiques et les glucides de faible poids moléculaire.

3-4- Extractibles

Ces matériaux sont considérés comme non structuraux, autrement dit, bien que présents au sein de la paroi cellulaire, ils ne forment pas la structure fondamentale de la paroi comme la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Néanmoins, ils ont un effet considérable sur les matériaux lignocellulosiques. Ces substances chimiques naturelles peuvent être enlevées ou extraites de la matière végétale à l'aide d'un traitement chimique relativement doux, étant donné qu'ils sont généralement solubles dans l'eau et/ou solvants organiques, d'où leur dénomination. La composition en extractibles varie en fonction de l'essence considérée et influe sur la couleur et l'odeur [1]. Le tableau 1 présente la composition chimique de quelques fibres végétales.

Tableau 1 : Composition chimique (% massique) de quelques fibres végétales ^[15-25].

Fibres	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Cendres
Agave americana	71.7; 68.4	22.2; 15.7	6.1; 4.9	-
Typha (Pati)	36.8	33.8	16.2	3.5
Pennisetum purpureum Schum	38.5; 45.6	35.1; 21.5	22.7; 17.7	9.8; 4.2
Halfa (Stipa tenacissima)	46.1; 47.6	22.1; 22.2	22.3; 17.7	3.7; 5.1
Diss (Ampelodesmos mauritanicus)	44.1	27	16.8	3.1
Jonc (Juncus acutus)	42.4	31.4	20.7	3.9
Lin (Linum usitatissimum)	60-81	14-18.6	2-3	5
Cotton (Gossypium spp.)	82.7-92	2-5.7	0.5-1	0.8-2
Jute (Corchorus capsularis)	51-72	12-20.4	5-13	0.5-2
Chanvre (Cannabis sativa L.)	70-78	17.9-22	3.7-5	0.8
Kenaf (Hibiscus cannabinus)	43-57	21	15-19	2-5
Ramie (Boehmeria nivea Gaud)	68.6-76	13.1-15	0.6-1	-
Bois conifères	40-45	7-14	26-34	<1
Bois feuillus	38-49	19-26	23-30	<1

II-Etude bibliographique des fibres végétales utilisées

1- Plantes vivaces

1-1- Agave (Agave Americana L.)

L'Agave americana L. est une plante monocotylédone, qui appartient à la classe Amaryllidaceae, appartenant à la famille Agavaceae. Cette plante est originaire d'Amérique centrale et du Mexique. Elle a été introduite en Europe et en Afrique par les espagnols. Puis, elle a grandi naturellement, en particulier dans les régions arides, dans les pays méditerranéens, l'Inde et le Pakistan [26]. Les feuilles de la plante de l'Agave sont épaisses, de couleur grise-bleue, avec des épines pointues sur les bords et une longueur qui peut atteindre jusqu'à 2.30m et 0.25m de largeur (Figure 4) [27]. Jusqu'aux années 1960, elle a été utilisée par les populations locales en Afrique du Nord pour fabriquer des cordes et des ficelles à des fins agricoles [26, 28].

Depuis 1998, les fibres de cette plante ont fait l'objet de nombreuses recherches et semblaient être intéressantes en raison de leurs propriétés mécaniques et physiques. Ces fibres cellulosiques naturelles ont été caractérisées par une forte hydrophilie, une faible densité, une haute ténacité et une grande extensibilité en comparaison avec d'autres fibres textiles [29]. Des études antérieures de propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Agave americana L. ont montré que cette fibre a un potentiel très intéressant dans le domaine du textile [29, 30], et c'est un candidat prometteur comme renfort de matériaux composites [31]. Une autre étude détaillée sur l'extraction et la caractérisation des fibres d'Agave Americana menée récemment

par Hulle et al. (2015) [32] a montré le potentiel de cette plante dans des applications techniques telles que les matériaux composites, la fabrication du papier, les textiles et géotextiles, etc.

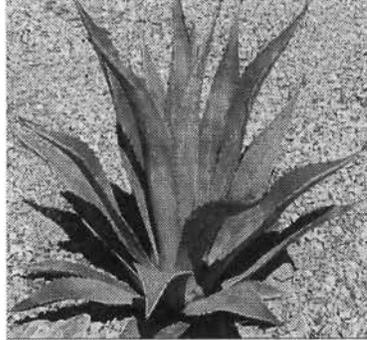


Figure 4 : La plante Agave Americana L.

Jaouadi et al. (2011) [33] ont évalué le potentiel de cette plante dans le domaine du papier en étudiant l'effet des conditions de préparation de la pâte cellulosique sur les propriétés du papier issu de ces fibres et déterminer ainsi les conditions d'extraction optimales pour l'obtention de propriétés physiques et mécaniques acceptables. Une étude menée par Idarraga et al. (1999) [34] sur les fibres d'Agave bleue a montré l'utilité des déchets résiduels lors de la production du Tequila dans la production de pâte à papier en utilisant deux procédés : chimique et biochimique. Les pâtes chimiques, issues du procédé chimique, se prêtent à la réalisation de mélange avec des pâtes kraft de résineux pour la production d'un papier de qualité de publication. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques, des fibres d'Agave americana, dépendent principalement du procédé d'extraction des fibres, du traitement, des déformations et de la nature de la matrice (lignine) liée aux fibres élémentaires [15, 26-28, 35, 36].

Le traitement des fibres permet d'améliorer l'adhérence des fibres aux résines utilisées comme matrice. Ainsi, le traitement alcalin favorise l'adhésion des fibres lignocellulosiques aux résines époxy [36]. Les propriétés mécaniques, de biocomposites, avec des matrices comme du polystyrène [37] et des polyesters [38] sont nettement améliorées. Obi Reddy et al. (2013) [15] ont attribué cette amélioration à une augmentation de la résistance à la traction, une réduction de la quantité d'eau absorbée et une augmentation du taux de cristallinité suite au traitement alcalin subit par les fibres d'Agave. Satyanarayana et al. (2013) [39] en travaillant sur les fibres de l'Agave bleue, ont rapporté que les propriétés de traction des biocomposites étaient comparables à d'autres fibres lignocellulosiques.

Il est intéressant de noter que, quoique les fibres de l'Agave americana L. aient certaines caractéristiques en commun avec d'autres fibres lignocellulosiques [28, 31], leurs propriétés n'ont pas encore été entièrement décrites.

1-2- Typha (Typha Latifolia)

Les massettes ou Typha, également appelées quenouilles, sont des plantes monocotylédones appartenant à la famille « typhaceae » se trouvent généralement dans les régions où il y a un stock d'eau, les marais, les rivières et les lacs, et aussi dans les terres incultes (Figure 5). Cette plante vivace, pérenne et renouvelable, est utile dans certains cas, comme le cas des eaux usées provenant de l'industrie chimique où elle purifie l'eau nocive. Ces plantes sont typiquement de 1 à 7m de long avec des feuilles spongieuses d'environ un pouce de largeur. Le Typha est actuellement utilisé principalement dans les activités artisanales. Son potentiel comme source économique est encore sous-utilisé par rapport aux autres fibres naturelles [40].



Figure 5 : La plante Typha Latifolia.

Jahan et al. (2007) [17] ont mené des études sur le Typha récolté à partir de la région du Nord et de l'Est du Bangladesh et ayant subi un traitement alcalin destiné pour la production des pâtes à papier. Ils ont confirmé que le Thypha est caractérisé par un grand pourcentage d'extractibles et de pentosanes, et peu élevé de la lignine et de la cellulose. En vertu des sévères conditions de cuisson et de traitement alcalin (température et concentration en alcali élevées), les propriétés mécaniques des pâtes ont été détériorées. Seo et Lee (2011) [41] ont rapporté que l'addition de fibres de Typha à la pâte de papier à partir de fibres de bois pour ajuster l'opacité s'avère efficace. Un traitement alcalin par la soude-anthraquinone des fibres de Typha résulte en un papier avec une longueur à la rupture et une opacité meilleures comparant aux fibres d'Eucalyptus [42].

Une autre étude a été menée par Bajwa et al. (2015) [43] pour évaluer l'application du Typha comme matière première pour la fabrication de panneaux composites commerciaux. Les fibres de Typha améliorent les propriétés mécaniques et de surface des panneaux isolants [44-46]. D'autre part, le Typha améliore les propriétés des composites à base de résines polyester partiellement biodégradables en variant la teneur en fibres [40]. Les résultats ont révélé une amélioration de propriétés mécaniques suite à l'augmentation de la teneur en fibres. Les propriétés physiques du biocomposite de nanocellulose de Typha ont été également exploitées [47]. Les performances acoustiques de composites de fibres de Typha mélangées avec du polypropylène sont rapportées par Moghaddam et al. (2015) [48]. Selon les résultats, les fibres de Typha pourraient être un choix acceptable pour les applications destinées pour la réduction du bruit. Malgré toutes ces études, la plante de Typha n'a pas encore suscité beaucoup d'intérêt pour la production de matériaux composites [44].

1-3- Pennisetum (Pennisetum Alopecoroides)

Le Pennisetum ou l'herbe aux écouvillons (Figure 6) fait partie de la famille des graminées (Poacea) et originaire de l'Afrique (1913). Il y a des siècles, la plante a été introduite au Sud d'Amérique, d'Asie et d'Australie comme fourrage pour le bétail. Il pousse en touffes denses le long des lacs et des rivières atteignant une hauteur jusqu'à 3m. La plante est d'une couleur jaunâtre avec des tiges d'environ 25mm de diamètre, et des feuilles de l'ordre de 0.6 à 0.9m de long et environ 25mm de large. Bien que le Pennisetum soit disponible en abondance dans la nature et soit renouvelable, son potentiel économique par rapport aux autres fibres naturelles est encore sous-utilisé [49].



Figure 6 : La plante Pennisetum Alopecuroides.

Dans la littérature on trouve suffisamment d'études [50-52] qui déterminent la composition chimique et qui caractérisent la structure de cette plante. Son potentiel dans le

domaine de production des pâtes et papiers est évalué par plusieurs chercheurs [18, 53, 54] en déterminant les caractéristiques morphologiques, chimiques et optiques ainsi que les propriétés mécaniques des pâtes préparées à partir de cette plante. Il a été montré qu'un traitement des fibres au bisulfite conduit à l'obtention de pâtes avec un coefficient de diffusion de lumière élevé. En outre, les pâtes du Pennisetum sont caractérisées par un indice d'éclatement, une longueur à la rupture, une résistance à la traction et un indice TEA (énergie nécessaire pour la rupture de la feuille de papier) élevés. Les études menées sur la plante du Pennisetum appuient son emploi comme alternative pour la production du papier.

Cette plante étant disponible en abondance dans la nature et l'extraction de sa fibre étant simple et moins chère, la rend appropriée pour la préparation de composites pour les structures légères. Les propriétés de traction de composites polyesters renforcés par les fibres du Pennisetum avec et sans traitements chimiques ont été signalées par Rao et al. (2007) [49]. Une étude comparable a été menée par Kommula et al. (2013, 2014) [55, 56] sur les composites à base de fibres de Pennisetum et résine époxy. Il a été constaté que le composite présente d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance chimique. Les auteurs prévoient que ces fibres seront appropriées pour une utilisation comme renforcement dans des composites de fibres naturelles. Le même résultat a été obtenu par Rao et al. (2007) [49]. Ils ont également constaté que le module de traction de tous les composites augmente avec le pourcentage en volume de fibres. Ramanaiah et al. (2012) [57] ont étudié la variation de la conductivité et la capacité thermique spécifique de composite polyester renforcé par les fibres du Pennisetum. Les résultats ont révélé que la conductivité et la capacité thermique du composite diminuent avec l'augmentation de la teneur en fibres alors qu'une tendance tout à fait inverse a été observée pour le comportement du composite par rapport à la température.

1-4- Halfa (*Stipa Tenacissima*)

La plante est une graminée et membre de la famille des herbes (Figure 7). Grâce à la faible consommation d'eau, l'Halfa est endémique dans la région méditerranée d'ouest, une région plutôt sèche [20]. Elle occupe une superficie de 3.200.000 ha au Maroc, dans l'oriental principalement [58]. Les fibres de l'Halfa se caractérisent par des parois épaisses et une faible longueur (moins de 3mm), avec une longueur moyenne de 1.5mm. Le diamètre de la fibre varie d'une moyenne d'environ 0.012mm, ce qui donne un facteur de forme d'environ 125 [20].



Figure 7 : La plante Stipa Tenacissima.

L’Halfa est considérée comme l’une des plantes annuelles les plus intéressantes pour la production de fibres pour la fabrication du papier et elle a déjà été utilisée dans de telles applications pendant quatre décennies [59]. L’Halfa raffine assez rapidement, ce qui donne de faibles propriétés de résistance, mais elle conserve son volume, sa perméabilité à l’air et son excellente opacité. Sa faible longueur de fibre fournit à la feuille une bonne formation, une douceur et une excellente opacité. Une propriété particulière de cette pâte est sa capacité à produire une feuille avec une bonne stabilité dimensionnelle [20]. La bonne formation, la flexibilité, la douceur et les caractéristiques optiques de cette pâte la rendent appropriée pour tous les grades de papiers fins. Sa capacité à créer une stabilité dimensionnelle trouve usage dans le papier peint. La pâte se caractérise également par une faible conductivité, ce qui trouve une application dans le domaine électrique [20]. Elle a été étudiée du point de vue composition chimique, évolution de la structure avec le cycle biologique, possibilité d’élaboration de composites, modification de surface par traitements physico-chimiques, greffage, blanchiment et réalisation de papier avec étude de l’impact des diverses actions subies par cette fibre.

Une étude bien détaillée sur la structure, la composition chimique et les caractéristiques morphologiques de la fibre de l’Halfa ont été décrites par les chercheurs Nadji et al. (2006) et Akchiche et Messaoud (2007) [59, 60]. En outre, les caractéristiques morphologiques (longueur, largeur et la grossièreté) des fibres de l’Halfa sont analysées par rapport aux conditions de croissance et la biologie végétale [61]. L’analyse a montré que toutes les caractéristiques étudiées varient considérablement avec le site, la saison, et le niveau de la feuille.

Plusieurs études se sont consacrées à l’exploitation de la fibre de l’Halfa dans le domaine de production des pâtes et papier en évaluant l’impact des diverses actions subies par

cette fibre sur les propriétés du papier final. Bouiri et Amrani (2011) [20] ont évalué l'effet de l'opération de blanchiment et le raffinage sur les propriétés de papiers à base de l'Halfa algérienne. L'étude a montré qu'un prétraitement acide des fibres de l'Halfa permet d'éliminer la lignine beaucoup plus facilement que dans le cas des fibres non traitées, en plus, ils ont constaté que les propriétés mécaniques de la pâte n'ont pas été trop réduites par le processus de blanchiment. Une étude similaire menée par Marrakchi et al. (2011) [21] a montré que les opérations de raffinage et de blanchiment sont accompagnées par un changement de l'état de surface et une modification morphologique des fibres ce qui affecte les propriétés du papier. Quant aux propriétés mécaniques, elles sont nettement améliorées par le processus de raffinage. En ce sens, il a été montré que le comportement de la pâte de l'Halfa est proche de celui de l'eucalyptus qui peut être lié au faible raccourcissement de fibres au cours du raffinage.

Les propriétés mécaniques intéressantes des fibres de l'Halfa montrent qu'ils peuvent présenter une alternative intéressante pour le renforcement de différentes matrices polymères [62-70]. L'étude des propriétés morphologiques, physiques et mécaniques, a montré que les fibres de l'Halfa présentent des propriétés prometteuses pour l'utilisation comme renfort dans les matériaux composites [71]. Son potentiel comme renfort dans des composites nécessite la compréhension de sa microstructure, ses propriétés mécaniques, un contrôle adéquat de l'extraction de la fibre ainsi que le procédé de transformation. Pour ce but, Hanana et al. (2015) [72] ont étudié l'effet du traitement enzymatique sur la morphologie, la composition chimique et les propriétés mécaniques des fibres de l'Halfa. Les résultats ont montré que la composition chimique est corrélée avec les propriétés mécaniques des fibres.

La performance finale d'un matériau composite dépend fortement de la qualité de l'interface fibre-matrice, de nombreuses études ont été intéressées par les problèmes d'interface entre les fibres de l'Halfa et certaines matrices polymères [64, 65, 73]. Par exemple, Rokbi et al. (2011) [73] ont étudié l'influence de la concentration et la durée du traitement alcalin des fibres sur le comportement mécanique des composites polyesters renforcés par les fibres longues de l'Halfa. Ils ont trouvé que le traitement avec une concentration de NaOH à 10% permet d'améliorer efficacement la qualité de l'interface fibre-matrice et ne dégrade pas la fibre pendant le processus de traitement. D'autres travaux de recherche ont montré que le traitement par le styrène est parmi les traitements de surface les plus appropriés pour les fibres de l'Halfa [64, 65]. Dans un travail similaire, Arrakhiz et al. (2012) [66] ont analysé l'effet de trois traitements chimiques sur la surface de la fibre et son

impact sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites polypropylènes renforcés par les fibres de l'Halfa. Ils ont constaté que le traitement d'estérification améliore considérablement le module de Young tandis que la meilleure stabilité thermique est obtenue en utilisant des fibres éthérifiées. Une observation par MEB de la morphologie et la qualité de l'interface fibres Halfa-matrice polypropylène a montré que le traitement alcalin permet une amélioration du module de Young comparant à la matrice pure [74]. El-Abbassi et al. (2015) [75] ont aussi montré que le traitement alcalin joue un rôle majeur dans l'amélioration de l'interface fibre-matrice. En outre, une analyse récente des propriétés thermiques et mécaniques de nouveaux biocomposites à base des fibres de l'Halfa, traitées et non traitées, en relation avec leur morphologie a été effectuée par Borchani et al. (2015) [76]. Les résultats ont montré que le traitement alcalin conduit à une stabilité thermique, une augmentation de la cristallinité, une régularité de la surface et une amélioration de la rigidité et de la résistance du biopolymère.

*1-5- Jonc (*Juncus effusus*)*

Juncus effusus, le Jonc épars, Jonc spiralé, Jonc tortueux ou encore Jonc diffus, est une plante droite avec une pointe épineuse qui forme une touffe vivace jusqu'à 2m de hauteur (Figure 8). C'est une espèce de plantes herbacées à fleurs de la famille Juncaceae qui grandit dans les zones humides. Elle se développe en Europe occidentale et méridionale, en Afrique du Nord et en Amérique du Sud [77]. Traditionnellement, cette biomasse a été employée par les artisans et pour autant que nous sachions, il y a une seule publication qui a rapporté l'utilisation de cette plante comme matière première pour la fabrication du papier [23]. Donc l'exploitation de cette plante pour cette application unique, devrait créer beaucoup d'intérêt pour la recherche.

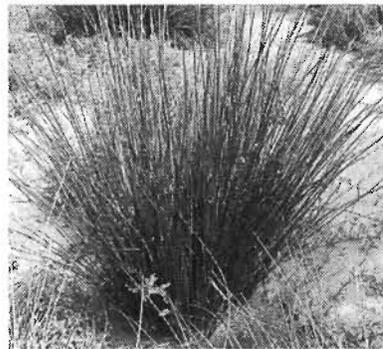


Figure 8 : La plante *Juncus Effusus*.

El Ghali et al. (2012) [77] ont optimisé un procédé d'extraction et de blanchiment en faisant varier : la concentration de soude et du peroxyde d'hydrogène, le temps de traitement et la température. La structure chimique et la morphologie de la surface des fibres ont été caractérisées par différentes techniques à savoir : IRTF, MEB, MFA, CDB (DSC), énergie de surface, diamètre, densité et teneur en lignine. Dans le domaine de la production des pâtes à papier, El Sayed (2004) [23] a réussi à préparer une pâte à papier à partir des fibres de Jonc en utilisant le procédé Milox (réactifs : acide peroxyformique, acide formique et acide peroxyformique) avec des propriétés physiques et chimiques acceptables comparant aux d'autres méthodes classiques (soude, soude/anthraquinone (AQ), kraft et kraft-AQ). Les résultats ont montré que les différents paramètres de réduction des fibres en pâte tels que le temps, la température et la concentration des réactifs chimiques présentent un effet considérable sur la délignification et la qualité de la pâte à papier. Cette étude a mis en évidence le potentiel des tiges de Jonc comme matière première de production de pâte à papier tout en utilisant des procédés de blanchiment et de mise en pâte respectueux à l'environnement.

Les fibres du Jonc n'ont pas encore attiré l'attention des chercheurs pour la production de composites, notre étude sera probablement, à notre connaissance, la première à traiter les propriétés de traction de composites à base de fibres de Jonc et de résine époxy.

1-6- *Diss (Ampelodesmos Mauritanius)*

Ampelodesmos mauritanicus, aussi appelé *ampelodesmos* de Mauritanie, *ampelodesmos* tenace ou *Diss*, est une espèce de plantes de la famille des Poaceae (Figure 9). Le *Diss* est une herbe très répandue dans l'Afrique du Nord et les régions sèches de la Grèce à l'Espagne. C'est une plante sauvage avec des feuilles simples qui préfère un emplacement ensoleillé et pousse mieux dans un sol sableux ou caillouteux, les sols limoneux et les sols argilo-sableux qui sont modérément humides. Les feuilles sont linéaires et se développent à une hauteur d'environ 3m [22]. Cette herbe est utilisée dans la réalisation des habitations anciennes en raison de ses qualités mécaniques et hydriques [78].



Figure 9 : La plante Ampelodesmos Mauritanicus.

Quelques articles, d'après nos recherches bibliographiques, ont été consacrés à cette plante. Le potentiel de cette fibre dans le domaine de production des pâtes à papier ou bien le domaine des matériaux composites reste encore non dévoilé. L'utilisation du Diss dans des composites à matrice cimentaire a été initiée pour la première fois par Merzoud et Habita (2008) [79]. Une seconde étude a été consacrée à l'utilisation de cette plante comme renfort après un traitement hydro-thermique [78]. L'utilisation d'une telle plante fibreuse dans une pâte cimentaire présente un bon pouvoir adhérent avec le ciment et offre une résistance à la traction très intéressante, qui font de ce matériau léger un excellent remplissage pour les structures soumises aux efforts sismiques. Une étude similaire sur le comportement mécanique et hydrique des composites à matrice cimentaire et argileuse à base de Diss a été présentée par Fertikh et al. (2012) [80], pour enchaîner par la suite sur d'autres travaux concernant le comportement mécanique des composites à base de fibres de Diss dans des matrices d'argile et/ou de chaux afin d'étudier l'effet d'incompatibilité fibres-matrices sur les propriétés finales du composite [81]. Les essais de flexion trois points et de compression ont montré que les composites ont un comportement très ductile, suite à la présence des fibres de Diss qui jouent réellement le rôle de renfort pour le composite. Récemment, les performances physico-chimiques et les propriétés mécaniques de cette fibre ont été étudiées [22].

1-7- Lin (Linum usitatissimum)

Le Lin est une plante annuelle pérenne qui est cultivée en climat tempéré, tant pour ses fibres et son huile de lin. Le Lin appartient à la famille des lénacées. C'est une plante annuelle dont la tige est de 0.5 à 1.25m de hauteur pour un diamètre de 1.6 à 3.2mm. Le Lin présente une longueur moyenne de fibre de 33mm et un diamètre de fibre moyen de 19 μ m (Figure 10) [25].



Figure 10 : La plante *Linum usitatissimum*.

Le Lin est une des plus anciennes fibres cultivées dans le monde. Il est plus souvent utilisé dans les marchés de textiles à valeur ajoutée plus élevée. Les caractéristiques de cette fibre ainsi que son potentiel dans le domaine de pâte et papier ont été étudiés par plusieurs chercheurs [82-87]. Le Lin est connu par son utilisation pour la fabrication des papiers de spécialité comme le papier d'édition, de légère impression, d'écriture, le papier condenseur, la monnaie et le papier à cigarette [88].

De nos jours, il est largement utilisé dans le domaine des composites [89]. Les propriétés mécaniques des composites époxy renforcés par les fibres de Lin unidirectionnelles sont étudiées en fonction de la teneur en fibres. Il a été montré que les propriétés des composites sont inférieures à celles de la fibre toute seule. Diverses études sur les composites Lin/polypropylène ont été publiées. Ces études portent sur de nombreuses variables différentes, y compris: comparaison entre NMT (mat thermoplastique en fibres naturelles) et GMT (mat thermoplastique en fibres de verre) [90], l'effet du traitement de fibres sur les propriétés thermiques et de cristallisation [91], l'influence du traitement de surface sur l'interface [92], la comparaison de l'effet des matrices (PP et PLA) sur les propriétés des composites [93], l'effet des paramètres de transformation [94] et l'influence des méthodes de traitement [95]. Buttler (2005) [96] a présenté la faisabilité de l'utilisation de composites de fibres de Lin dans l'industrie de la carrosserie et des bus. L'effet de la modification biotechnique de la fibre sur les propriétés des composites époxy renforcés par les fibres de Lin [97], le comportement à la rupture et la ténacité [98] ainsi que l'influence du traitement alcalin de la fibre sur les composites unidirectionnels [99], ont été également étudiés. Les composites Lin/polyester ont été évalués pour la dégradation thermique et la résistance au feu [100], en plus de l'effet de traitements chimiques sur les propriétés de surface et l'adhérence [101], ainsi que sur l'absorption de l'eau et les propriétés mécaniques [102]. Un examen présentant un

résumé des développements récents de la fibre de Lin et ses composites [103] révèle que les composites de Lin ont le potentiel d'être les prochaines générations de matériaux pour l'application structurelle dans l'infrastructure, l'industrie automobile et les applications grand public. Les futurs travaux sur les composites de Lin devraient être axés sur la compréhension de l'évaluation environnementale, la durabilité et l'amélioration des propriétés mécaniques et la résistance à l'humidité [104].

2- Pâtes commerciales (Kraft et TMP) à partir d'épinette noire

L'épinette noire ou épicéa noir ou sapinette noire (*Picea Mariana*), est une espèce de conifère commune au nord-est des États-Unis et surtout au Canada. C'est une des près de 40 espèces d'épicéas, et l'une des plus résistantes aux climats rudes de l'arctique. L'épinette noire se caractérise par une croissance lente et un port pyramidal touffu, ayant un tronc droit avec peu de cône et de branches tombantes avec des pointes retroussées (Figure 11). Pour une bonne partie de sa gamme il est en moyenne de 5-15m de hauteur avec un diamètre de tronc de l'ordre de 15-50cm, à l'échéance, des spécimens occasionnels peuvent atteindre 30m de hauteur et 60cm de diamètre [105].

L'épinette noire est l'une des espèces les plus communes de la forêt boréale de l'est du Canada et est économiquement importante étant donné son utilisation pour la production de papier et de bois d'œuvre [106, 107]. Le potentiel des conifères dans la fabrication du papier revient à la longueur relativement élevée des fibres comparant à celle des feuillus [108]. Différents travaux ont étudié cette espèce du point de vue anatomie, caractéristiques physico-chimiques et mécaniques, possibilité d'élaboration de composites, modification de surface par traitements physico-chimiques, greffage, blanchiment et réalisation de papier [109-131].

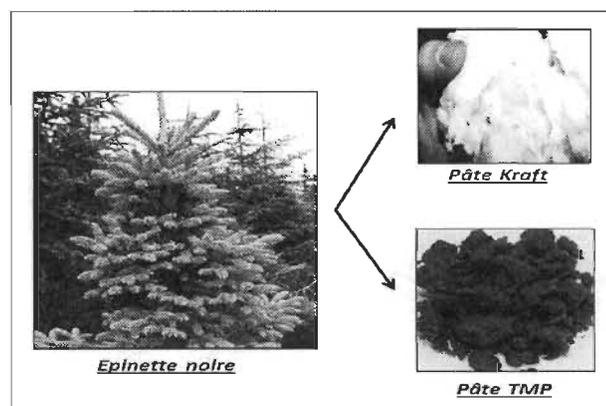


Figure 11 : Pâte Kraft et TMP à partir d'épinette noire (*Picea Mariana*).

III-Propriétés physiques et mécaniques des fibres végétales

1- Propriétés physiques

Les propriétés physiques des fibres sont d'une importance cruciale dans la détermination du potentiel des fibres dans différentes applications industrielles. Comme décrit précédemment, les propriétés physiques des fibres telles que la résistance, les dimensions, la structure, la cristallinité et la variabilité des fibres sont les paramètres essentiels à prendre en considération lors de l'utilisation des fibres dans une application donnée pour la production d'un matériau de haute performance [132]. En effet, les dimensions des fibres telles que : la longueur, la largeur, le facteur de forme (longueur/largeur), l'épaisseur et la densité, sont importantes pour comparer les différents types de fibres naturelles.

La plupart des fibres végétales présentent une densité maximale de 1.5g/cm^3 et une porosité élevée. La variabilité de l'épaisseur de la paroi cellulaire [133] découle de celle de la porosité des fibrilles (diamètre du lumen/diamètre total de la fibre). Celle-ci qui détermine le caractère hygrophile de la fibre végétale [134] peut diverger dans de larges proportions. Par exemple le Lin a une porosité de 6.8%, et la fibre de palmier, une porosité de 10% alors que celle du coton peut être supérieure à 90% [135]. Bledzki et al. (2002) [2], affirment que le degré d'ouverture d'un matériau fibreux est d'impact majeur sur les propriétés du matériau, vis-à-vis des aspects mécaniques, physiques et chimiques. Le degré d'ouverture dépend de facteurs tels que le nombre de fibres par unité de poids, la longueur, l'épaisseur et la ramification des fibres.

2- Propriétés mécaniques

Les fibres naturelles présentent des propriétés mécaniques très variables suite à leur forme physique et composition chimique, conférant ainsi à chaque type de fibre une utilisation bien spécifique. Il est à noter que les fibres subissent généralement des déformations de traction, de compression, de flexion, de torsion, de cisaillement, dans la plante elle-même ou en cours d'utilisation. Les propriétés physiques telles que la morphologie, la régularité ou l'irrégularité le long et le travers de l'axe principal, le taux d'humidité, le degré de cristallinité et la composition chimique présentent un effet remarquable sur les propriétés mécaniques des fibres végétales [136]. Comme on l'a avancé précédemment, les fibres végétales sont des composites de nature avec les microfibrilles de cellulose comme renfort dans une matrice de lignine et d'hémicellulose [137]. La grande variabilité constitutive

et anatomique de la fibre végétale implique une variabilité de leurs propriétés mécaniques [138].

En effet, si la faible masse volumique des fibres lignocellulosiques confère à ces matériaux des propriétés mécaniques spécifiques intéressantes, selon Lilholt et Lawther [139], les fibres longues ont des contraintes en traction plus faibles que les fibres courtes, du fait que les premières ont de plus grandes chances de contenir des défauts de formation. De plus, la taille des fibres, et principalement le facteur de forme, influence les propriétés mécaniques des matériaux [140, 141]. En outre, un faible angle fibrillaire, un faible diamètre de fibre et un facteur de forme élevé conduisent à des propriétés mécaniques élevées [142-144]. En général, la résistance à la traction et le module de Young de fibres végétales augmentent avec la teneur en cellulose des fibres, alors que l'orientation des microfibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la fibre détermine la rigidité des fibres. Les fibres végétales sont plus ductiles si les microfibrilles présentent une orientation spirale par rapport à l'axe de la fibre. Les fibres sont moins flexibles et plus rigides avec une résistance à la traction plus importante si les microfibrilles sont orientées parallèlement à l'axe de fibres [13]. En raison de la faible densité et la résistance relativement bonne des fibres végétales, celles-ci sont privilégiées comme renforts dans plusieurs applications [145].

Les fibres végétales peuvent également développer des défauts structuraux suite aux différents stress que peut subir la plante au cours des différentes étapes de sa vie, à titre d'exemple les teillages et les entortillements (plis) qui peuvent se former lors du processus de transformation, ce qui affecte considérablement la rigidité et la résistance du produit final [135, 137, 139, 146]. En outre, les fibres naturelles sont hydrophiles par nature et contiennent une teneur substantielle d'humidité qui affecte les propriétés mécaniques. La teneur en humidité des fibres naturelles pourrait être liée aux volumes de pores dans les fibres, l'humidité relative, la composition chimique et la cristallinité des fibres. De façon générale, une teneur en cellulose, une humidité relative et un volume de pore élevés en plus d'une faible cristallinité des fibres ont tendance à causer des teneurs en humidité élevées [145]. Quelques propriétés physiques et mécaniques de différentes fibres végétales sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés physiques et mécaniques de différentes fibres végétales [22, 24, 25, 48, 49, 147].

Fibres	Densité (g/cm ³)	Longueur (mm)	Diamètre (µm)	Elongation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)
Agave	1.3-1.5	0.8-8	100-300	2-2.9	507-855	9-28
Typha	1.25	80	66.7	1.7	450	27
Pennisetum	0.82	0.7	70-400	2.5	185	7.4
Halfa	1.4	0.2-3.3	6-22	1.5-2.4	134-247	13-21.5
Diss	0.89	-	-	1.7	149	9.3
Lin	1.38	10-65	5-38	1.2-3	343-1035	27-80
Cotton	1.21	15-56	12-35	2-10	287-597	5.5-12.6
Jute	1.23	0.8-6	5-25	1.5-3.1	187-773	3-55
Chanvre	1.35	5-55	10-51	1.6-4.5	580-1110	3-90
Kenaf	1.2	1.4-11	12-36	2.7-6.9	295-930	22-53
Bagasse	1.2	0.8-2.8	10-34	0.9	20-290	2.7-17
Ramie	1.44	40-250	18-80	2-4	400-938	44-128
Bois (épinette)	0.46-1.5	2.7-4.6	32-43	-	112-1000	11- 40
Bois (bouleau)	0.67-1.5	0.7-3	20-40	-	300-1500	30-80

IV-Méthodes d'extraction des fibres végétales et leurs effets sur les fibres

1- Méthodes d'extraction

La préparation de la pâte est la première étape de la fabrication du papier. Elle consiste à récupérer les fibres cellulosiques contenues dans le végétal [148]. Les techniques de fabrication de la pâte peuvent être classées en tant que mécaniques (incluant thermomécaniques), chimico-mécaniques ou entièrement chimiques.

Actuellement, la mise en pâte par le procédé chimique représente 75% de la production mondiale de la pâte [149].

Le processus mécanique consiste à séparer les fibres les unes des autres par l'énergie mécanique appliquée à la matrice de bois provoquant la rupture progressive des liens entre les fibres et la libération des faisceaux et des fragments de fibres. C'est ce mélange de fibres qui confère à la pâte mécanique ses propriétés d'impression propices. Dans la mise en pâte mécanique, l'objectif est de maintenir la partie principale de la lignine pour atteindre un rendement élevé avec des propriétés de résistance et de blancheur acceptables. Ces pâtes présentent une faible résistance au vieillissement qui se traduit par une tendance à se décolorer. Les principaux procédés sont la mise en pâte sous pression (PGW), la mise en pâte

thermomécanique (TMP), ou la mise en pâte chimico-thermomécanique (CTMP). Les pâtes thermomécaniques, consistent à utiliser la vapeur à haute température avant le raffinage ; cela adoucit la lignine inter-fibre et provoque une élimination partielle des couches extérieures des fibres, améliorant ainsi les liaisons inter-fibres. Le processus chimico-mécanique implique l'abrasion mécanique et l'utilisation de produits chimiques. Le procédé permet d'utiliser moins d'énergie mécanique et adoucit la pâte avec du sulfite de sodium, du carbonate de sodium ou bien l'hydroxyde de sodium. Les pâtes mécaniques sont moins résistantes que les pâtes chimiques, mais moins chères à produire (environ 50% des coûts de la pâte chimique) et présentent généralement un rendement de 85 à 95%. Cette pâte est utilisée dans le papier journal et d'autres qualités de papier à faible coût où elle contribue à la masse, à l'opacité et à la compressibilité [148].

Les pâtes chimiques sont réalisées le plus souvent en utilisant les procédés au sulfite et le procédé Kraft (sulfate), ce dernier est le plus utilisé pour la mise en pâte chimique. Dans le procédé Kraft, les réactifs chimiques sont l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le sulfure de sodium (Na₂S). La pâte Kraft possède des propriétés supérieures de résistance en comparaison à la pâte sulfite. Le procédé Kraft produit une variété de pâtes utilisées principalement pour les papiers et cartons d'emballage de haute résistance. Le procédé au sulfite utilise différents produits chimiques pour attaquer et éliminer la lignine. Il est caractérisé par sa flexibilité élevée par rapport au procédé Kraft, étant donné qu'il peut être réalisé seulement avec une liqueur de cuisson fortement alcaline. Les principaux procédés de mise en pâte au sulfite sont l'acide (bi)sulfite, le bisulfite (bisulfite de magnésium), le sulfite neutre (NSSC) et le sulfite alcalin. En principe, la gamme entière de pH peut être utilisée pour la préparation de la pâte sulfite en changeant la dose et les réactifs chimiques. Ainsi, l'utilisation de la pâte sulfite permet la production de divers types et qualités de pâtes pour un large éventail d'applications [148].

2- Blanchiment

La pâte mécanique peut être utilisée sans blanchiment pour la préparation du papier journal où une faible blancheur est acceptable. Cependant, pour la plupart des papiers pour impression et pour certaines qualités d'emballage, la pâte doit être blanchie. Pour les pâtes mécaniques blanchies, une grande proportion de lignine est retenue dans la pâte mais décolorée par les peroxydes et les hydrosulfites.

Dans le cas de pâtes chimiques, l'objectif de blanchiment est d'éliminer la petite fraction de la lignine restante après la cuisson. L'oxygène, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, l'acide peracétique, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore, le chlore et d'autres réactifs chimiques sont utilisés pour transformer la lignine en une forme alcali soluble. Un alcali tel que l'hydroxyde de sodium, est nécessaire dans le processus de blanchiment afin d'extraire la forme alcali soluble de la lignine. Dans les usines modernes, l'oxygène est normalement utilisé dans la première étape de blanchiment. La tendance est d'éviter l'utilisation de tout type de produits chimiques chlorés et employer un procédé sans chlore (TCF) [148].

Après la mise en pâte et le procédé de blanchiment, la pâte est soumise à une grande variété de processus afin d'éliminer les impuretés, et recycler toute liqueur résiduelle de cuisson par l'intermédiaire du processus de lavage de la pâte [148]. A la fin des deux processus la fibre cellulosique devient différente: de nouveaux groupes fonctionnels sont ajoutés, les régions amorphes sont élargies et quelques proportions de lignine et d'hémicellulose restent toujours présentes. Des fragments de lignine peuvent être présents dans l'eau aussi; un résultat involontaire de ces changements peut inclure des particules à caractère anionique [150].

3- Effet du processus sur les propriétés des fibres

Le procédé de séparation de la fibre détermine sensiblement la qualité de la fibre et ses propriétés mécaniques. Les procédures optimales de rouissage biologiques ou chimiques entraînent une séparation de fibres du noyau ligneux meilleure et plus facile et, par conséquent, réduisent la charge mécanique sur les fibres. Les charges mécaniques qui affectent les propriétés mécaniques des fibres sont exercées pendant les étapes de rupture, de teillage et de peignage, surtout pendant le procédé mécanique. En effet, le surmenage mécanique des fibres pendant les étapes de séparation peut se traduire par la formation d'entortillements et des épissures qui abaissent considérablement les propriétés mécaniques (résistance à la traction et à la compression) des fibres. En outre, le rouissage mécanique résulte en fibres beaucoup plus courtes, qui, dans des cas extrêmes, pourrait être défavorable pour un traitement ultérieur [13].

Au-delà des propriétés mécaniques, la procédure de rouissage choisie affecte également la morphologie des fibres, la composition et les propriétés de surface ainsi que le

comportement d'absorption d'eau [13]. Non seulement l'apparence des fibres, mais aussi le degré de désintégration, la finesse et la quantité de composants non cellulosiques de la plante dépendent du processus de séparation de fibres. Ces propriétés peuvent être ajustées dans une large gamme par le processus d'isolation des fibres. Il a été montré que plus le degré de désintégration et de finesse sont grands, plus la surface spécifique est importante. L'absorption de l'eau de certaines fibres de Lin sous différentes humidités relatives a été également étudiée. Il a été montré que les fibres de Lin obtenues par le processus mécanique absorbent plus d'eau (MC=43%) que celles obtenues par le procédé biologique (MC=27%). Cependant, les fibres de Lin provenant du procédé de séparation Duralin (procédé physique de séparation) absorbent beaucoup moins d'eau (MC=19%). Au cours de ce dernier processus, les composantes cellulosiques des fibres libériennes sont dépolymérisées en oligomères de faibles poids moléculaire qui réagissent lors d'une étape de durcissement comme une résine résistante à l'eau [13].

Conclusion

Les fibres lignocellulosiques peuvent être obtenues à partir de différentes espèces végétales. Les proportions des différents constituants et leurs arrangements dans l'espace diffèrent d'une espèce à une autre. Ceci exige, au préalable, des études de surface et de microstructure avant usage de ces matériaux comme éléments de structure ou de renfort. Les fibres que nous avons étudiées, pour quelques-unes d'entre elles, ont déjà fait l'objet de caractérisation sur le plan de quelques propriétés. Elles seront, pour nous, des données de références.

Le chapitre suivant présentera une synthèse sur la préparation du papier et l'effet des différents procédés d'extraction, de raffinage et de blanchiment des fibres sur les propriétés finales du papier.

Références bibliographiques

1. Stokke, D.D., Wu, Q. et Han, G. (2013). Wood and natural fibers composites: An overview. In D.D. Stokke, Q. Wu et G. Han, *Introduction to Wood and Natural Fiber Composites*, (p. 1-18). Edition John Wiley & Sons.
2. Bledzki, A.K., Sperber, V.E. et Faruk, O. (2002). *Natural and wood fibre reinforcement in polymers*. (Rapport 152, volume 13, numéro 8). iSmithers Rapra Publishing.
3. Akin, D.E. (2010). Chemistry of plant fibers. In J. Müssig, *Industrial applications of natural fibres: structure, properties and technical applications*, (p.13-22). UK: John Wiley & Sons (1^{ère} édition).
4. Neto, C.P., Seca, A., Fradinho, D., Coimbra, M.A., Domingues, F., Evtuguin, D., Silvestre, A., Cavaleiro, J.A.S. (1996). Chemical composition and structural features of the macromolecular components of *Hibiscus cannabinus* grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, 5, 189-196.
5. Nishimura, N., Izumi, A. et Kuroda, K. (2002). Structural characterization of kenaf lignin: differences among kenaf varieties. *Industrial Crops and Products*, 15, 115–122.
6. Ververis, 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, 245–254.
7. Ndazi, B., Tesha, J.V. et Bisanda, E.T.N. (2006). Some opportunities and challenges of producing bio-composites from non-wood residues. *Journal of Materials Science*, 41, 6984-6990.
8. Batra, S.K. (2006). Other long vegetable fibers: abaca, banana, sisal, henequen, flax, ramie, hemp, sunn and coir. In M. Lewin, *Handbook of Fiber Chemistry*, (p.453-520). USA: CRC Press, Taylor and Francis (3^{ème} édition).
9. Morrison III, W.H., Akin, D.E., Archibald, D.D., Dodd, R.B. et Raymer, P.L. (1999). Chemical and instrumental characterization of maturing kenaf core and bast. *Industrial Crops and Products*, 10, 21–34.
10. Bledzki, A.K. et Gassan, J. (1999). *Composites reinforced with cellulose-based fibres*. *Progress in Polymer Science*, 24, 221-274.
11. Wertz, J.-L., Bédué, O. et Mercier, J.P. (2010). Introduction. In *Cellulose Science and Technology*, (p. 21-32). EPFL Press (1^{ère} édition), Taylor and Francis group, Boca Raton.
12. Olsson, C. et Westman, G. (2013). Direct dissolution of cellulose: background, means and applications. In T. van de Ven and L. Godbout, *Cellulose-Fundamental Aspects*, (p. 143-178). InTech publisher.
13. Bismarck, A., Mishra, U. et Lampke, T. (2005). Plant fibers as reinforcement for green composites. In A.K. Mohanty, M. Misra et L.T. Drzal, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, (p. 37-108). CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton.
14. Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J.P. et Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*, 15, p. 550-583. Doi: 10.1039/c2gc36364j

15. Obi Reddy K., Reddy K.R.N., Zhang J., Zhang, J. et Rajulu, A.V. (2013). Effect of Alkali Treatment on the Properties of Century Fiber. *Journal of Natural Fibers*, 10(3), 282-296. Doi: 10.1080/15440478.2013.800812
16. Mylsamy, K. et Rajendran, I. (2011). Influence of fibre length on the wear behaviour of chopped Agave americana fibre reinforced epoxy composites. *Tribology Letters*, 44, 75–80. Doi: 10.1007/s11249-011-9829-z
17. Jahan, M.S, Islam, M.K, Chowdhury, D.A.N, Moeiz, S.M.I, Arman, U. (2007). Pulping and papermaking properties of pati (Typha). *Industrial Crops and Products*, 26, 259-264. Doi:10.1016/j.indcrop.2007.03.014
18. Madakadze, I.C., Masamyu, T.M., Radiotis, T., Li, J. et 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.
19. Huang, Y.F., Chen, W.R., Chiueh, P.T., Kuan, W.H. et Lo, S.L. (2012). Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum. *Bioresource Technology*, 123, 1–7.
20. Bouiri, B. et Amrani, M. (2011). Production of dissolving grade pulp from Alfa. *Bioresources*, 5(1), 291-302.
21. Marrakchi, Z., Khiari, R., Oueslati, H., Mauret, E. et Mhenni, F. (2011). Pulping and papermaking properties of Tunisian Alfa stems (Stipa tenacissima)-Effects of refining process. *Industrial Crops and Products*, 34, 1572– 1582.
22. Bourahli, M.E.H. et Osmani, H. (2013). Chemical and Mechanical Properties of Diss (Ampelodesmos mauritanicus) Fibers. *Journal of Natural Fibers*, 10(3), 219-232. Doi:10.1080/15440478.2012.761115
23. El Sayed, E.S.A. (2004). Evaluation of Samaar morr (Juncus acutus) as raw material for paper. *Journal of scientific and industrial research*, 63, 163-171.
24. Biagiotti, J., Puglia, D. et Kenny, J. M. (2004). A Review on Natural Fibre-Based Composites-Part I. *Journal of Natural Fibers*, 1(2), 37-68. Doi: 10.1300/J395v01n02_04
25. Rowell, R.M. (2008). Natural fibers: Types and properties. In K.L. Pickerin, *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, (p. 3-66). Elsevier, CRC Press (1ère édition), New York.
26. Msahli, S., Jaouadi, M., Sakli, F. et Drean, J.-Y. (2015). Study of the mechanical properties of fibers extracted from tunisian Agave americana L. *Journal of Natural Fibers*, 12, 552-560. Doi: 10.1080/15440478.2014.984046
27. Bezazi, A., Belaadi, A., Bouchak, M., Scarpa, F. et Boba, K. (2014). Novel extraction techniques, chemical and mechanical characterization of Agave americana L. natural fibres. *Composites: Part B*, 66, 194-203. Doi :10.1016/j.compositesb.2014.05.014
28. El Oudiani, A., Chaabouni, Y., Msahli, S. et Sakli, F. (2009). Physico-chemical characterisation and tensile mechanical properties of Agave Americana L. fibres. *The Journal of The Textile Institute*, 100(5), 430-439. Doi: 10.1080/00405000701863350
29. Msahli, S., Sakli, F., et Drean, J.Y. (2006). Study of textile potential of fibers extracted from tunisian Agave americana L. *Autex Research Journal*, 6(1), 9-13.
30. Udeani, Nkemdilim, A. (2011). Extraction and textile qualities of fibers from some xerophytic plants. *Asian Journal of Textile*, 1, 35-41.

31. Chaabouni, Y. (2005). Caractérisation de la microstructure de la fibre d'Agave americana L., contribution à l'étude de composites renforcés par des fibres d'Agave. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France.
32. Hulle, A., Kadole, P. et Katkar, P. (2015). Agave Americana leaf fibers. *Fibers*, 3, 64-75. Doi:10.3390/fib3010064
33. Jaouadi, M., Msahli, S. et Sakli, F. (2011). A study of the physical and mechanical properties of paper made from Agave americana L. fibers. *Materials and Manufacturing Processes*, 26(4), 567-572.
34. Idarraga, G., Ramos, J., Zuniga, V., Sahin, T. et Young, R.A. (1999). Pulp and paper from blue Agave waste from tequila production. *Journal of Africultural and Food Chemistry*, 47, 4450-4455
35. Sghaier, A.E.O.B., Chaabouni, Y., Msahli, S. et Sakli, F. (2012). Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated Agave americana L. fiber. *Industrial Crops and Products*, 36, 257-266.
36. Mylsamy, K. et Rajendran, I. (2011). Influence of alkali treatment and fibre length on mechanical properties of short Agave fibre reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, 32, 4629-4640.
37. Singha, A.S. et Rana, R.K. (2013). Preparation and properties of agave fiber-reinforced polystyrene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26, 513-526.
38. Bessadok, A., Marais, S., Roudesli, S., Lixon, C. et Métayer, M. (2008). Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39: 29-45.
39. Satyanarayana, K.G., Flores-Sahagun, T.H.S., Dos Santos, L.P., Dos. Santos, J., Mazzaro, I. et Mikowski, A. (2013). Characterization of blue Agave bagasse fibers of Mexico. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 45, 153-161.
40. Ramanaiah, K., Prasad, A.V.R et Reddy, K.H.C. (2011). Mechanical properties and thermal conductivity of typha angustifolia natural fiber-reinforced polyester composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 16(7), 496-503. Doi: 10.1080/1023666X.2011.598528
41. Seo, Y.B. et Lee, M.W. (2011). Use of non-wood fibres (from cattails and red algae) and their effects on paper opacity. *Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*, 64(5), 445-449.
42. Kim, W.-J., Lee, S.-E. et Seo, Y.-B. (2010). Sugar extraction by pretreatment and soda pulping from cattail (typhaceae), 2-pulping characteristics. *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*, 42(3), 14-21.
43. Bajwa, D.S., Sitz, E.D., Bajwa, S.G. et Barnick, A.R. (2015). Evaluation of cattail (Typha spp.) for manufacturing composite panels. *Industrial Crops and Products*, 75B, 195-199.
44. 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, 683-689.
45. Luakanphanaphana, T., Chotikapraphana, S. et Jarusombati, S. (2012). A Study of Physical, Mechanical and Thermal Properties for Thermal Insulation from Narrow-leaved Cattail Fibers. *APCBEE Procedia*, 1, 46-52.

46. Krus, M., Theuerkorn, W., GroBkinsky, T., Kunzel, H. (2014). New sustainable and insulating building material made of cattail. *Full papers-NSB*, 156, 1252-1260.
47. Van Hai, L., Son, H.N. et Seo, Y.B. (2015). Physical and bio-composite properties of nanocrystalline cellulose from wood, cotton linters, cattail, and red algae. *Cellulose*, 22, 1789-1798. Doi: 10.1007/s10570-015-0633-z
48. Moghaddam, M.K, Safi, S., Hassanzadeh, S. et Mortazavi, S.M. (2015). Sound absorption characteristics of needle-punched sustainable Typha /polypropylene non-woven. *The Journal of The Textile Institute*, 1-19. Doi: 10.1080/00405000.2015.1016346
49. Rao, K.M.M., Prasad, A.V.R, Babu, M.N.V.R., Rao, K.M. et Gupta, A.V.S.S.K.S. (2007). Tensile properties of elephant grass fiber reinforced polyester composites. *Journal of Material Science*, 42:3266–3272. Doi: 10.1007/s10853-006-0657-8
50. Xie, X.M., Zhang, X.Q., Dong, Z.X. et Guo, H.R. (2011). Dynamic changes of lignin contents of MT-1 elephant grass and its closely related cultivars. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1732-1738.
51. Prinsen, P., Gutiérrez, A. et Del Río, J. (2012). Lipophilic extractives from the cortex and pith of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schumach.) stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(25), 6408-6417.
52. Del Río, J.C., Prinsen, P., Rencoret, J., Nieto, L., Jiménez-Barbero, J., Ralph, J., Martínez, A.T. et Gutiérrez, A. (2012). Structural characterization of the lignin in the cortex and pith of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(14), 3619-3634.
53. Thykesson, M., Sjöberg, L.-A. et Ahlgren, P. (1998). Paper properties of grass and straw pulps. *Industrial Crops and Products*, 7, 351-362.
54. Gomes, F.J.B, Colodette, J.L., Burnet, A., Batalha, L.A.R. et Barbosa, B.M. (2013). Potentiel of Elephant grass for pulping. *BioResources*, 8(3), 4359-4379.
55. Kommula, V.P., Obi Reddy, K., Shukla, M., Marwala, T. et Rajulu, A.V. (2013). Physico-chemical, tensile, and thermal characterization of Napier grass (native African) fiber strands. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 18(4), 303-314. Doi:10.1080/1023666X.2013.784935
56. Kommula, V.P., Obi Reddy, K., Shukla, M., Marwala, T. et Rajulu, A.V. (2014). Mechanical properties, water absorption, and chemical resistance of Napier grass fiber strand–reinforced epoxy resin composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(8), 693-708. Doi: 10.1080/1023666X.2014.954186
57. Ramanaiah, K., Prasad, A.V.R. et Reddy, K.H.C. (2012). Thermo physical properties of elephant grass fiber-reinforced polyester composites. *Materials Letters*, 89, 156-158
58. Portail de l'agriculture marocaine (2002). L'Alfa: Importance écologique et socio-économique. *Terre et Vie*, 61-62, 1-3.
59. Nadji, H., Salon, M.-C.B., Bruzzése, C., Benaboura, A., Belgacem, M.N. (2006). Chemical composition and pulp properties of alfa. *Cellulose Chemistry and Technology*, 40(1-2), 45-52.
60. Akchiche, O., Messaoud B.K. (2007). Esparto grass (*Stipa tenacissima* L.), raw material of papermaking. First part. *Chemistry of plant raw materials*, 4(C), 25-30.

61. Belkhir, S., Koubaa, A., Khadhri, A., Ksontini, M. et Smiti, S. (2012). Variations in the morphological characteristics of *Stipa tenacissima* fiber: The case of Tunisia. *Industrial Crops and Products*, 37, 200-206.
62. Ben Brahim, S. et Ben Cheikh, R. (2007). Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite. *Composites Science and Technology*, 67, 140–147.
63. Paiva, M.C., Ammar, I., Campos, A.R., Cheikh, R.B. et Cunha, A.M. (2007). Alfa fibres: mechanical, morphological and interfacial characterization. *Composites Science and Technology*, 67, 1132-1138.
64. Bessadok, A., Marais, S., Gouanvé, F., Colasse, L., Zimmerlin, I., Roudesli, S., et Métayer, M. (2007). Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Composites Science and Technology*, 67, 685-697.
65. Bessadok, A., Roudesli, S., Marais, S., Follain, N. et Lebrun, L. (2009). Alfa fibres for unsaturated polyester composites reinforcement: effects of chemical treatments on mechanical and permeation properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, 184-195.
66. Arrakhiz, F.Z., Elachaby, M., Bouhfida, R., Vaudreuil, S., Essassi, M. et Qaiss, A. (2012). Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Materials and Design*, 35, 318-322.
67. Marrakchi, Z., Oueslati, H., Belgacem, M.N., Mhenni, F. et Mauret, E. (2012). Biocomposites based on polycaprolactone reinforced with Alfa fibre mats. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43, 742-747.
68. Hamza, S., Saad, H., Charrier, B., Ayed, N. et Charrier-El Bouhtoury, F. (2013). Physico-chemical characterization of Tunisian plant fibers and its utilization as reinforcement for plaster based composites. *Industrial Crops and Products*, 49, 357-365.
69. Mounir, J., Béchir, W., Slah, M. et Mohamed, B. (2014). Characterization of mechanical extracted Alfa fibres. *International Journal of Fiber and Textile Research*, 4(1), 1-4.
70. Helaili, S. et Chafra, M. (2014). Anisotropic visco-elastic properties identification of a natural biodegradable Alfa fiber composite. *Journal of Composite Materials*, 48(13), 1645-1658.
71. Ghali, L., Zidi, M. et Roudesli, S. (2006). Physical and mechanical characterization of technical Esparto (Alfa) fibers. *Journal of Applied Sciences*, 6(11), 2450-2455.
72. Hanana, S., Elloumi, A., Placet, V., Tounsi, H., Belghith, H. et Bradai, C. (2015). An efficient enzymatic-based process for the extraction of high-mechanical properties Alfa fibres. *Industrial Crops and Products*, 70, 190-200.
73. Rokbi, M., Osmani, H., Imad, A. et Benseddig, N. (2011). Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fibre-reinforced polyester composite. *Procedia Engineering*, 10, 2092-2097.
74. Mechakra, H., Nour, A., Lecheb, S. et Chellil, A. (2015). Mechanical characterizations of composite material with short Alfa fibers reinforcement. *Composite Structures*, 124, 152-162.

75. El-Abbassi, F.E, Assarar, M., Ayad, R. et Lamdouar, N. (2015). Effect of alkali treatment on Alfa fibre as reinforcement for polypropylene based eco-composites: Mechanical behaviour and water ageing. *Composite Structures*, 133, 451-457.
76. Borchani, K.E., Carrot, C. et Jaziri, M. (2015). Biocomposites of Alfa fibers dispersed in the Mater-Bi type bioplastic: morphology, mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 78, 371-379.
77. El Ghali, A., Ben Marzoug, I., Baouab, M.H.V. et Roudesli, M.S. (2012). Separation and characterization of new cellulosic fibres from *Juncus acutus* plant. *Bioresources*, 7(2), 2002-2018.
78. Merzoud, M., Habita, M.F. et Gouasmia, A. (2009). Influence d'un traitement hygrothermique sur les caractéristiques physico-mécaniques de composites cimentaire à base de Diss, (p.229-236). In *1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries (ENSET)*, Oran (Algeria), Octobre 12-14.
79. Merzoud, M. et Habita, M.F. (2008). Elaboration de composite cimentaire à base de Diss (*Ampelodesma Mauritanica*). *Afrique Science*, 4(2), 231-245.
80. Fertikh, S., Merzoud, M., Habita, M.F. et Benazzouk, A. (2011). Comportement mécanique et hydrique des composites à matrice cimentaire et argileuse à base de diss «*Ampelodesma mauritanica*» (p. 188-196). In *29^{ème} Rencontres Universitaires de Génie Civil*, Tlemcen, 31 Mai.
81. Fertikh, S., Merzoud, M., Bounadja, M., Ghania, A. et Benazzouk, A. (2012). Caractéristiques mécaniques des composites à base de fibres de diss dans différentes matrices, (p. 1-9). In *20^{ème} Rencontres Universitaires de Génie Civil*, Chambéry, 6-8 Juin.
82. Khristova, P., Tomkinson, J., Valchev, I., Dimitrov, I. et Lloyd Jones, G. (2002). Totally chlorine-free bleaching of flax pulp. *Bioresource Technology*, 85, 79-85.
83. Sain, M., Fortier, D. et Lampron, E. (2002). Chemi-refiner mechanical pulping of flax shives: refining energy and fiber properties. *Bioresource Technology*, 81(3), 193-200.
84. Fillat, U. et Roncero, M.B. (2009). Effect of process parameters in laccase-mediator system delignification of flax pulp: Part I. Pulp properties. *Chemical Engineering Journal*, 152, 322-329.
85. Fillat, U., Pepio, M., Vidal, T et Roncero, M.B. (2010). Flax fibers as a raw material: how to bleach efficiently a non-woody plant to obtain high-quality pulp. *Biomass and Bioenergy*, 34, 1896-1905.
86. Denisova, M.N., Budaeva, V.V. et Pavlov, I.N. (2015). Pulps isolated from *Miscanthus*, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate. *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(2), 202-205. Doi: 10.1007/s11814-014-0371-1
87. Waszkowiak, K. et Barthe, V.J. (2015). Characterization of a partially purified extract from Flax (*linum usitatissimum* L.) seed. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92, 1183-1194. Doi: 10.1007/s11746-015-2676-6
88. Papadopoulou, E., Bikiaris, D., Chrysfafis, K., Wladyka-Przybylak, M., Wesolek, D., Mankowski, J., Kolodziej, J., Baraniecki, P., Bujnowicz, K. et Gronberg, V. (2015). Value-added industrial products from bast fiber crops. *Industrial Crops and Products*, 68, 116-125.

89. Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P. et Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552–1596.
90. Oksman, K. (2000). Mechanical properties of natural fibre mat reinforced thermoplastic. *Applied Composite Materials*, 7, 403-414.
91. Arbelaz, A., Fernandez, B., Ramos, J.A. et Mondragon I. (2006). Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: effect of treatments. *Thermochimica Acta*, 440, 111-121.
92. Duhovic, M., Horbach, S. et Bhattacharyya, D. (2009). Improving the interface strength in flax fibre poly(lactic) acid composites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3, 188-198.
93. Di Landro, L. et Lorenzi, W. (2009). Static and dynamic properties of thermoplastic matrix/natural fiber composites-PLA/flax/hemp/kenaf. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3, 238-244.
94. Van de Velde, K. et Kiekens, P. (2003). Effect of material and process parameters on the mechanical properties of unidirectional and multidirectional flax/polypropylene composites. *Composite Structures*, 62:443-448.
95. Harriette, L.B., Müssig, J. et van den Oever, M.J.A. (2006). Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1591-1604.
96. Buttlar, H.B. (2005). Natural fibre reinforced construction materials for SMC applications, (p. 1-24). *In Conference RIKO*, Hannover, 10 Novembre.
97. Stuart, T., Liu, Q., Hughes, M., McCall, R.D., Sharma, H.S.S. et Norton, A. (2006). Structural biocomposites from flax-Part I: Effect of bio-technical fibre modification on composite properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 393-404.
98. Liu, Q. et Hughes, M. (2008). The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 1644-1652.
99. Van de Weyenberg, I., Chi Truong, T., Vangrimde, B. et Verpoest, I. (2006). Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1368-1376.
100. Manfredi, L.B., Rodriguez, E.S., Wladyka-Przybylak, M. et Vázquez, A. (2006). Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 255-261.
101. Baley, C., Busnel, F., Grohens, Y. et Sire, O. (2006). Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1626-1637.
102. Alix, S., Philippe, E., Bessadok, A., Lebrun, L., Morvan, C. et Marais, S. (2009). Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. *Bioresource Technology*, 100, 4742-4749.
103. Yan, L., Chouw, N. et Jayaraman, K. (2014). Flax fibre and its composites-A review. *Composites Part B: Engineering*, 56, 296–317.

104. Lebrun, G., Couture, A. et Laperrière, L. (2013). Tensile and impregnation behavior of unidirectional hemp/paper/epoxy and flax/paper/epoxy composites. *Composite Structures*, 103, 151-160.
105. Farjon, A. (2010). Taxonomic treatment of Geneva and species. In *A Handbook of the World's Conifers*, (p. 582). Brill (Volume 1), Leiden-Boston.
106. Gagnon, R. et Morin, H. (2001). Les forêts d'épinettes noires du Québec: dynamique, perturbations et biodiversité. *Le Naturaliste Canadien*, 125(3), 26-35.
107. Krause, C. et Morin, H. (2005). Adventive root development in mature black spruce and balsam fir in the boreal forests of Quebec, Canada. *Canadian Journal of Forest Research*, 35, 2642-2654.
108. Roberts, J.C. (1996). The material of paper. In *The Chemistry of Paper*, (p. 8-25). The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
109. Biermann C.J. (1996). Softwood Anatomy. In *Handbook of Pulping and Papermaking*, (p. 541-582). Academic Press (2^{ème} édition).
110. Kilic, M. et Celebi, G. (2006). Compression, cleavage, and shear resistance of composite construction materials produced from softwoods and hardwoods. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3673-3678. Doi: 10.1002/app.24153
111. Maijala, P., Kleen, M., Westin, C., Poppius-Levlin, K., Herranen, K., Lehto, J.H., Reponen, P., Mäentausta, O., Mettälä, A. et Hatakka, A. (2008). Biomechanical pulping of softwood with enzymes and white-rot fungus *Physisporinus rivulosus*. *Enzyme and Microbial Technology*, 43(2), 169-177.
112. Bouafif, H. (2009). Effets des caractéristiques intrinsèques des fibres de bois et des procédés de mise en forme sur la performance des matériaux composites bois/thermoplastique. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, Canada.
113. Dutt, D., Upadhyay, J.S., Singh, B. et Tyagi, C.H. (2009). Studies on Hibiscus cannabinus and Hibiscus sabdariffa as an alternative pulp blend for softwood: an optimization of kraft delignification process. *Industrial Crops and Products*, 29(1), 16-26.
114. Kautto, J., Saukkonen, E. et Henricson, K. (2010). Digestibility and paper making properties of prehydrolyzed softwood chips. *Bioresources*, 5(4), 2502-2519.
115. He, Z., Ni, Y. et Zhou, Y. (2010). Presence of hardwood chips and its impact on pulp strength properties in the production of bleached softwood kraft pulp. *Bioresources*, 5(4), 2625-2639.
116. Mocchiutti, P., Galvan, M.V., Inalbon, M.C. et Zanuttini, M.A. (2011). Improvement of paper properties of recycled unbleached softwood Kraft pulps by Poly(allylamine hydrochloride). *Bioresources*, 6(1), 570-583.
117. Azhar, S., Wang, Y., Lawoko, M., Henriksson, G. et Lindström, M.E. (2011). Extraction of polymers from enzyme-treated softwood. *Bioresources*, 6(4), 4606-4614.
118. Popescu, M.-C., Totolin, M., Tibirna, C.M., Sdrobis, A., Stevanovic, T. et Vasile, C. (2011). Grafting of softwood kraft pulps fibers with fatty acids under cold plasma conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(2), 326-335.
119. Lopez, J.P., Méndez, J.A., Espinach, F.X., Julian, F., Mutjé, P. et Vilaseca, F. (2012). Tensile strength characteristics of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers from softwood. *Bioresources*, 7(3), 3188-3200.

120. Del Rio, L.F., Chandra, R.P. et Saddler, J.N. (2012). Fibre size does not appear to influence the ease of enzymatic hydrolysis of organosolv-pretreated softwoods. *Bioresource Technology*, 107, 235-242.
121. Ghosh, A., Roux, G.L. (2012). Optimal fibre development and energy saving during refining of high kappa softwood chemical pulp for kraft linerboard products in a fully closed mill. *In Paper Conference 2012: Growing the Future - Co-located with Control Systems*, volume 1, (p. 619-630). New Orleans, 22-25 Avril.
122. Xu, S., Song, Z., Qian, X. et Shen, J. (2013). Introducing carboxyl and aldehyde groups to softwood-derived cellulosic fibers by laccase/TEMPO-catalyzed oxidation. *Cellulose*, 20, 2371-2378. Doi : 10.1007/s10570-013-9985-4
123. Nordström, Y., Norberg, I., Sjöholm, E. et Drougge, R. (2013). A new softening agent for melt spinning of softwood kraft lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(3), 1274-1279. Doi: 10.1002/app.38795
124. Afra, E., Yousefi, H., Hadilam, M.M. et Nishino, T. (2013). Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 725-730.
125. Wong, K.K., Gamage, N., Setunge, S., Pannirselvam, M. (2014). Thermal behaviour of hardwood and softwood composites. *Advanced Materials Research*, 905, 220-225.
126. Hazarika, A., Maji, T.K. (2014). Properties of softwood polymer composites impregnated with nanoparticles and melamine formaldehyde furfuryl alcohol copolymer. *Polymer Engineering and Science*, 54(5), 1019-1029.
127. Diab, M., Curtil, D., El-shinnawy, N., Hassan, M.L., Zeid, I.F. et Mauret, E. (2015). Biobased polymers and cationic microfibrillated cellulose as retention and drainage aids in papermaking: Comparison between softwood and bagasse pulps. *Industrial Crops and Products*, 72, 34-45.
128. Li, J., Zhang, H., Duan, C., Liu, Y. et Ni, Y. (2015). Enhancing hemicelluloses removal from a softwood sulfite pulp. *Bioresource Technology*, 192, 11-16.
129. Gao, W., Xiang, Z., Chen, K., Yang, R. et Yang, F. (2015). Effect of depth beating on the fiber properties and enzymatic saccharification efficiency of softwood kraft pulp. *Carbohydrate Polymers*, 127, 400-406.
130. Bledzki, A.K., Franciszczak, P., Osman, Z., Elbadawi, M. (2015). Polypropylene biocomposites reinforced with softwood, abaca, jute, and kenaf fibers. *Industrial Crops and Products*, 70, 91-99.
131. Zhang, J., Chen, Y., Sewell, P., Brook, M.A. (2015). Utilization of softwood lignin as both crosslinker and reinforcing agent in silicone elastomers. *Green Chemistry*, 17(3), 1811-1819.
132. Dungani, R., Khalil, H.P.S.A., Sumardi, I., Suhaya, Y., Sulistyawati, E., Islam, Md.N, Suraya, N.L.M. et Aprilia .A.S. (2014). Non-wood renewable materials: properties improvement and its application. *In K.R. Hakeem, M. Jawaid et U. Rashid, Biomass and Bioenergy: Applications*, (p. 1-30). Springer, London.
133. Ververis, 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, 245-254.

134. Robertson, J.A., De Monredon, F.D., Dysseler, P., Guillon, F., Amado, R. et Thibault, J.F. (2000). Hydration Properties of Dietary Fibre and Resistant Starch: A European Collaborative Study. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 33, 72-79.
135. Charlet, K., Morvan, C., Bréard, J., Jernot, J.-P. et Gomina, M. (2006). Etude morphologique d'un composite naturel : La fibre de lin. *Revue des Composites et Matériaux Avancés*, 3, 309-344.
136. Al-Oqla, F.M., Alothman, O.Y., Jawaid, M., Sapuan, S.M. et Es-Saheb, M.H. (2014). Processing and properties of Date Palm fibers and its composites. In K.R. Hakeem, M. Jawaid et U. Rashid, *Biomass and Bioenergy: Processing and Properties*, (p. 1-26). Springer, Switzerland.
137. Bessy, M.P., Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L.A. et Thomas, S. (2013). Plant fiber-based composites. In V.K. Thakur, *Green Composites from Natural Resources*, (p. 95-124). CRC Press, Taylor and Francis.
138. Rials, T.G. et Wolcott, M.P. (1997). Physical and mechanical of agro-based fibers. In R.M. Rowell, R.A. Young et J. Rowell, *Paper and composites from agro-based resources*, (p.63-82). Lewis publishers, Boca Raton, USA.
139. Lilholt, H. et Lawther, J.M. (2000). Natural organic fibres. In A. Kelly and C.Zweben, *Comprehensive Composite Materials*, (p. 303-325). Elsevier Science (1^{ère} édition).
140. Sanadi, A.R, Caulfield, D.F., Jacobson, R.E et Rowell, R.M. (1995). Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: Mechanical properties of Kenaf fiber polypropylene composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(5), 1889-1896.
141. Stark, N.M. et Rowlands, R.E. (2003). Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Journal of Wood Fiber Science*, 35(2), 167-174.
142. Mohanty, A.K., Misra, M. et Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277(1), 1-24.
143. Gassan, J., Chate, A. et Bledzki, A.K. (2001). Calculation of elastic properties of natural fibers. *Journal of Materials Science*, 36(15), 3715-3720.
144. Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P. et Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552-1596.
145. Ramamoorthy, S.K., Skrifvars, M. et Persson, A. (2015). A review of natural fibers used in biocomposites: plant, animal and regenerated cellulose fibers. *Polymer Reviews*, 55(1), 107-162. Doi: 10.1080/15583724.2014.971124
146. Thygesen, A., Madsen, B., Bjerre, A.B. et Lilholt, H. (2011). Cellulosic fibres: Effect of processing on fibre bundle strength. *Journal of Natural Fibres*, 8, 161-175.
147. Monteiro, S.N., Perissé, F., Lopes, D., Barbosa, A.P., Bevitori, A.B., Da Silva, I.L.L.O. et Da Costa, L.L. (2011). Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials-An Overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42A, 2963-297. Doi: 10.1007/s11661-011-0789-6
148. Bajpai, P. (2012). Brief Description of the Pulp and Paper Making Process. In *Biotechnology for Pulp and Paper Processing* (p. 7-14). Springer Science+Business Media, LLC.

149. Passas, R. (2012). Natural fibres for paper and packaging. In R.M. Kozlowski, *Handbook of natural fibres: Processing and Applications* (p. 367-400). Woodhead Publishing Series in Textiles, Elsevier Science.
150. Hagiopol, C. et Johnston, J.W. (2011). From wood to paper: A general view of the papemaking process. In *Chemistry of Modern Papermaking*, (p. 5-50). CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton.

CHAPITRE II

Papier

Introduction

Malgré le développement des moyens de communication, le papier demeure un outil fondamental de communication. Il n'a cessé d'évoluer depuis son invention. Les hommes travaillent en permanence à son amélioration et élaborent toujours de nouveaux matériaux dans le but de répondre aux attentes des consommateurs. Il a donc fallu trouver des matières premières capables de produire un tel matériau avec un faible coût et aux caractéristiques toujours améliorées.

La papeterie est une industrie qui consomme diverses matières premières dont les fibres lignocellulosiques constituent l'ossature du matériau obtenu, le papier. La consommation de ce dernier dans le monde a augmenté de 50% au cours de la dernière décennie, et la croissance quantitative de la production de papier a été accompagnée d'une demande de nouvelles sources et d'un développement technologique en réponse aux défis écologiques [1].

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les procédés de préparation du papier à partir de fibres végétales et leurs effets sur les propriétés du matériau obtenu, le papier.

I-Production et consommation du papier

L'industrie des pâtes et des papiers est très diversifiée en termes de : produits, matières premières, qualité des produits, filières de distribution et utilisations finales. Malgré la baisse continue en Amérique du Nord et en Europe, la production mondiale du papier et du carton a progressé de 0.8% pour atteindre un nouveau record de 403 millions de tonnes en 2013. Il a été prévu que la production mondiale de la pâte et du papier passera à 500 millions de tonnes à l'horizon de 2020 (Figure 1) [2].

Globalement la consommation de papier a connu une croissance moyenne de 1.7% chaque année au cours de la dernière décennie. La consommation devrait croître à un taux annuel de 2.4% au cours des cinq prochaines années, suite à la demande des marchés émergents. Le papier recyclé représente environ 55-60% de la production mondiale. En termes de production de pâte à papier, les États-Unis sont restés le premier pays producteur dans le monde de pâte à papier avec 49.4 millions de tonnes en 2013. Le Canada se tenait le deuxième avec une production atteignant 17.3 millions de tonnes, suivie de la Chine avec 17.1

millions de tonnes. Le Brésil, a plus que doublé la production de pâte dans les deux dernières décennies, dépassant les pays tels que la Suède, la Finlande et la Russie [2].

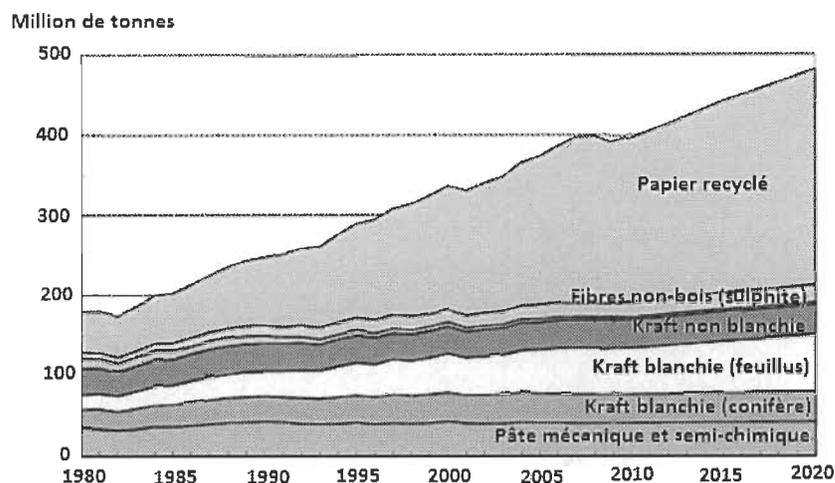


Figure 1: Consommation mondiale des fibres pour papier, 1980–2020 [3].

Le marché marocain du papier et du carton étant encore un marché de niche, il existe peu de statistiques sur le secteur. Le secteur de l'industrie du papier et du carton au Maroc comptait en 2011 environ 62 entreprises. Celles-ci réalisaient une production totale de 230 000 tonnes de papier et carton. Parmi toutes les entreprises opérant dans le secteur, seule « Cellulose du Maroc » fabrique de la pâte à papier. Le volume produit au niveau national est réalisé par cinq groupes d'unités de production. Il s'agit en l'occurrence de CMCP (Compagnie Marocaine des Cartons et des Papiers) Kénitra, Med paper, GPC (Gharb Papier et Carton), Lex papier et SIPAT (Société Industrielle des Papiers Tissus) (Figure 2). Le reste, sont des unités qui s'occupent de la fabrication de divers articles en papier et carton [4].

Seules deux unités sont exportatrices : Cellulose du Maroc et le groupe CMCP. Ces deux entreprises dominent l'industrie du papier/carton et assurent à elles seules près de 45% de la production totale du secteur. Les vieux papiers constituent, avec les pâtes importées, leur principale source de matière de base pour la production de papiers. La consommation totale de vieux papiers est estimée à 135 000 tonnes [4].

La consommation marocaine en papier est actuellement très faible en comparaison avec celle des pays développés. En effet, elle ne dépasse pas 15Kg/an/habitant tandis qu'elle

atteint les 150Kg/an/habitant pour la plupart des pays européens et 250Kg/an/habitant pour les Etats-Unis.

Malgré la faiblesse de la consommation, les industries papetières ne couvrent que 50% des besoins au niveau national, le reste est entièrement satisfait par les importations.

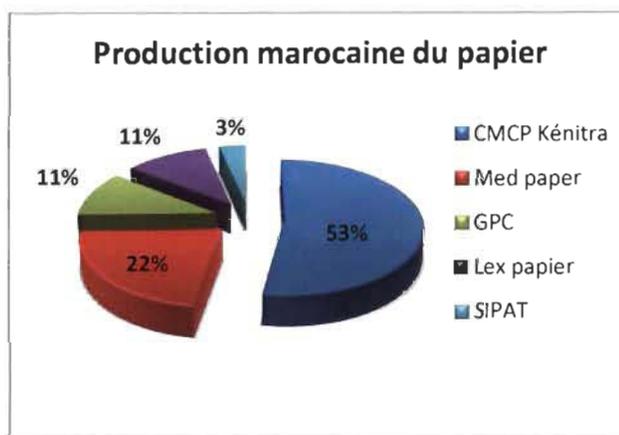


Figure 2 : Production marocaine du papier [4].

Le Maroc souffre d'un manque de ressources primaires à savoir le bois. Avec seulement 13% de surface couverte d'arbres, le pays n'est pas un pays à vocation forestière. Notre pays reste dépendant de l'extérieur surtout en matière de papiers spéciaux et d'autres papiers tels que le papier couché. En outre, il n'existe pas d'institut ou de formation spécifique au secteur du papier/carton au Maroc. Ce déficit empêche tout développement technique local, ce qui oriente les industriels vers les entreprises européennes [4].

II-Procédés de fabrication du papier

Le papier peut être défini comme une feuille ou un tissu continu composé essentiellement de fibres ou éléments de fibres qui sont généralement d'origine végétale. Les autres éléments sont généralement des matières non fibreuses : charges minérales, collophanes, résines synthétiques, amidon, latex, colorants,... Elles peuvent être fixées sur les fibres, incorporées dans la masse fibreuse ou déposées à la surface du papier pour lui conférer des propriétés supplémentaires [5].

Les fibres obtenues à partir des deux procédés de mise en pâte (mécanique et chimique) diffèrent vis-à-vis de l'aspect physique. La teneur élevée en lignine dans les pâtes mécaniques les rend très sensibles au jaunissement, en particulier lorsqu'elles sont exposées à

la lumière, et une fois le papier vieillit il devient cassant. Les fibres issues de pâtes mécaniques sont plus courtes, plus rigides et tubulaires, tandis que les fibres de pâtes chimiques sont souples et flexibles. Les feuilles composées par ces deux types de fibres montrent des différences distinctes [6].

Les fibres rigides issues de pâtes mécaniques ont moins de liens entre elles et forment des feuilles de faible densité, en d'autres termes un volume spécifique élevé, offrant de nombreuses surfaces pour que la lumière soit réfléchi et diffusée. La teneur en particules fines est beaucoup plus élevée pour les pâtes mécaniques. Les particules fines contribuent à une meilleure liaison et dans une certaine mesure améliore la résistance du papier. Elles contribuent également à la capacité de diffusion de la lumière [6]. Etant donné que les surfaces des fibres de pâte mécanique sont constituées en partie de la lignine avec moins de groupes OH, il y a moins de possibilités que les liaisons hydrogènes se développent. Ceci est l'une des raisons pour lesquelles les pâtes mécaniques présentent un faible indice de traction [7]. Parmi les pâtes mécaniques, la pâte chimico-thermomécanique (CTMP) a la plus grande proportion de fibres longues et la plus faible teneur en fines. En conséquence, elle confère des propriétés de résistance mais possède la plus faible capacité de diffusion de la lumière. Les résultats indiquent que les feuilles de papier réalisées à partir des pâtes thermomécaniques, présentent des densités et des propriétés mécaniques faibles mais une porosité élevée [6].

Les fibres de la pâte chimique sont en mesure de se conformer à d'autres fibres et la surface liée est beaucoup plus grande. Elles forment des feuilles de haute densité avec des fines remplissant les vides et contribuant à une meilleure liaison. Les pâtes chimiques donnent un papier avec de bonnes propriétés de résistance. En règle générale, les pâtes chimiques sont utilisées pour leurs qualités de résistance alors que les pâtes mécaniques offrent une bonne opacité et imprimabilité. Les deux principaux procédés de préparation de la pâte chimique, kraft et sulfite, aboutissent à une pâte de caractère peu différent. L'avantage de la pâte kraft est son excellente résistance, invaincue par toute autre pâte, tandis que le procédé au sulfite, produit une pâte blanche facile à blanchir et à raffiner [6]. Le tableau 1 présente un récapitulatif des principales caractéristiques des deux pâtes.

Tableau 1 : Les principales caractéristiques des pâtes mécaniques et chimiques ^[6].

Propriétés	Pâte chimique	Pâte mécanique
Rendement (%)	40-55	90-95
Teneur en lignine (%)	0-3	20-28
Caractéristiques de fibres	Longues, résistantes, flexibles	Courtes, fragiles, rigides
Densité du papier	élevée	faible
Porosité du papier	faible	élevée
Teneur en fines (%)	5-15	20-30
Résistance du papier	élevée	faible
Diffusion de lumière	faible	élevée
Jaunissement et vieillissement	faibles	élevés

Le principe de fabrication du papier a très peu évolué depuis son invention. À partir d'une suspension aqueuse de fibres cellulosiques, une feuille est formée sur une toile par égouttage : ce matelas fibreux est ensuite pressé et séché afin d'éliminer l'eau en excès. La fabrication du papier consiste donc à mettre en contact des fibres papetières avec de l'eau, pour favoriser la création de liaisons hydrogènes et ensuite extraire cette eau de manière à stabiliser les propriétés de solidité du réseau fibreux. Ces liaisons entre fibres vont apporter les principales qualités du matériau papier qui vont se matérialiser au cours des différentes phases de consolidation de la feuille qui sont le pressage puis le séchage [5].

Au fur et à mesure que l'eau est éliminée de la feuille, les fibres qui se trouvent côte à côte ont tendance à venir en contact les unes avec les autres et des liaisons hydrogènes peuvent se développer entre les surfaces de la cellulose. Théoriquement, plusieurs types de liaisons pourraient se former pendant la fabrication de la feuille : enchevêtrement mécanique de fibres, liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogènes ou liaisons par les forces de Van der Waals. La théorie la plus acceptée est celle des liaisons hydrogènes. Elles prennent naissance entre les groupements hydroxyles, à la surface des fibres et des fibrilles (Figure 3) [5].

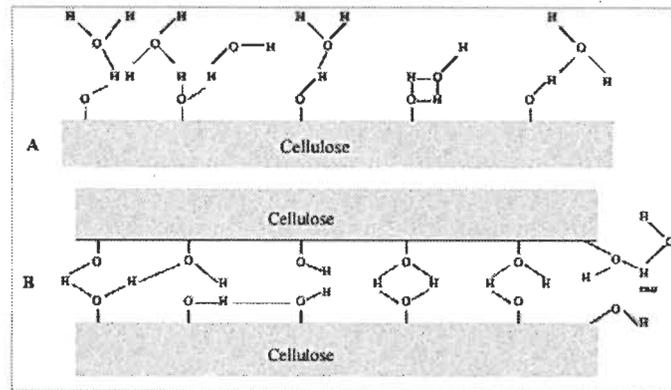


Figure 3 : Formation de liaisons hydrogènes entre les fibres : A) fibres raffinées dans l'eau, B) fibres raffinées séchées [8].

Des charges peuvent être ajoutées dans le but d'améliorer la blancheur et l'opacité ou bien réduire le coût de production. Les charges les plus communes sont le carbonate de calcium, le talc, le kaolin et le dioxyde de titane. En outre, d'autres additifs chimiques sont mélangés dans la pâte afin de faciliter la production du papier comme les agents de rétention, les aides d'égouttage ou bien pour contrôler la prolifération des bio-organismes [9].

III-Spécificités des fibres issues des plantes dans la fabrication du papier

Les fibres non issues du bois ont un regain d'intérêt en raison de la hausse progressive des coûts du bois et la disposition croissante de résidus agricoles [9]. L'avantage majeur de ces plantes comme source de fibre est leur croissance annuelle rapide comparée aux bois [10].

Il y a une grande variation dans les caractéristiques chimiques et physiques des fibres non issues du bois par rapport aux fibres du bois. La composition chimique de ces matériaux est généralement caractérisée par des teneurs élevées en silicium, en nutriments et en hémicellulose en plus d'une faible teneur en lignine comparée aux fibres du bois. En général, ces fibres sont caractérisées par une courte longueur de fibre, une haute teneur en fines et une faible densité apparente. La grande quantité de fines et la faible longueur de la fibre ($\leq 2\text{mm}$) affectent surtout les propriétés de drainage de la pâte [10]. Beaucoup de fibres non ligneuses sont similaires aux fibres courtes de feuillus, tandis que d'autres sont si longues qu'elles doivent être raccourcies pour la fabrication du papier. En général, le diamètre de ces fibres est faible, ce qui entraîne une faible grosseur de la fibre extraite de ces plantes (Figure 4). Suite à ces dimensions, les fibres non issues du bois présentent un potentiel considérable pour la préparation du papier. En effet, du point de vue technique et qualité, tout grade de papier peut

être produit en utilisant la combinaison appropriée de fibres végétales non ligneuses, éventuellement mélangées avec des fibres de bois, dans le but de réduire la quantité de produits chimiques nécessaires à la fabrication de la pâte tout en diminuant le temps de mise en pâte et ainsi économiser de l'énergie [9].

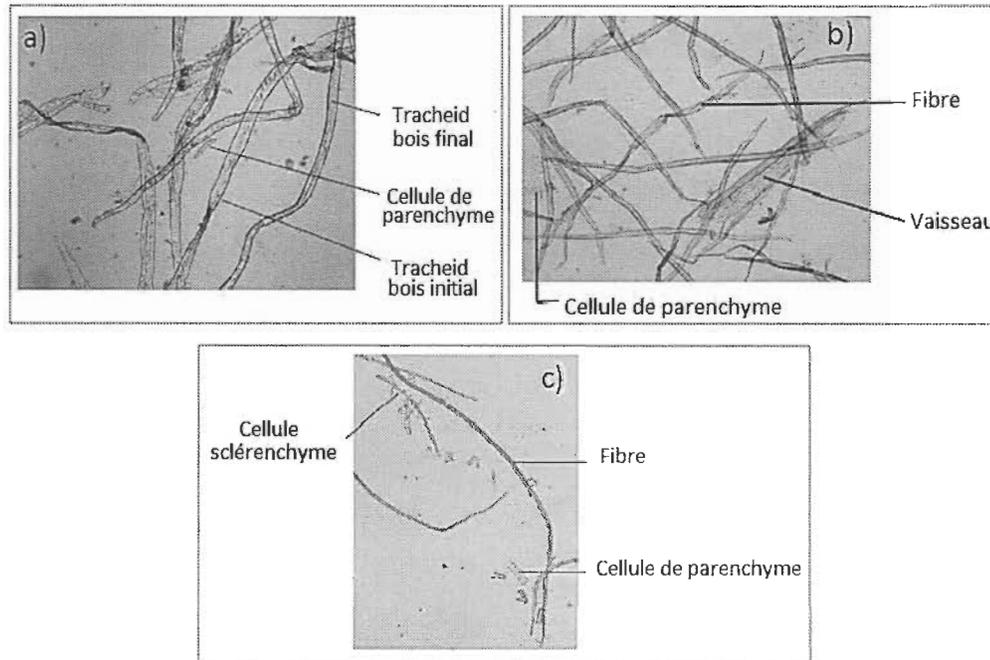


Figure 4 : Cellules à partir du bois conifère (a), bois de feuillus (b) et la plante annuelle Alfa (c) [9].

D'une façon générale, la mise en pâte de fibres non issues du bois est plus facile comparant aux fibres du bois. Ces fibres contiennent une faible teneur en lignine et nécessitent donc moins de produits chimiques lors de la cuisson et donnent lieu à une blancheur élevée. Les fibres non ligneuses sont généralement mises en pâte en utilisant la soude ainsi que le procédé au sulfite et au sulfate [9]. Toutefois, certaines substances minérales contenues dans la composition de ces fibres, y compris K, Ca, Mn, Cu, Pb et Fe, peuvent avoir des effets négatifs sur les différentes étapes de fabrication de pâtes à papier, en particulier le processus de blanchiment. Les métaux peuvent interférer au cours du blanchiment avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou l'ozone (O_3). En outre, le blanchiment est accompagné par la formation d'acide oxalique, celui-ci réagit avec le calcium pour former de l'oxalate de calcium, qui se dépose facilement.

Il est à noter que les caractéristiques physiques et chimiques spécifiques des fibres non ligneuses jouent un rôle essentiel dans les aspects techniques impliqués dans la production du papier. D'autre part, les questions techniques impliquées sont liées aux contextes économiques, environnementaux et éthiques, et vice versa [10].

IV-Propriétés du papier

Après la détermination du processus, il est nécessaire de choisir les matières premières adéquates afin d'obtenir un réseau fibreux approprié. Les fibres et les additifs doivent être définis selon leurs caractéristiques morphologiques, physiques et chimiques. Les caractéristiques du papier peuvent être divisées en quatre catégories : structurales, mécaniques, optiques et physico-chimiques [9].

1- Propriétés structurales

Le grammage et l'épaisseur sont souvent des grandeurs utilisées pour la comparaison de différents papiers. Elles permettent de calculer le volume massique, qui est une bonne indication sur la structure du réseau fibreux [9]. En règle générale, une densité élevée indique de bonnes liaisons entre les fibres dans la feuille [11]. L'espace non occupé dans la feuille par les fibres est également intéressant, à savoir le volume d'air dans la feuille ou sa porosité (perméabilité à l'air) [11]. Bien que la perméabilité dépende de l'épaisseur et de la structure de la feuille, elle peut fournir des informations sur la densité et l'étanchéité de la surface [12].

2- Propriétés optiques

Les principales caractéristiques optiques sont la couleur, la blancheur, l'opacité et la fluorescence. La coloration du papier s'effectue par addition de colorant pendant le mélange des composants ou bien à la surface du papier à l'aide d'une presse encolleuse. La couleur est caractérisée par les coordonnées chromatiques du système CIE L*a*b*. La plupart des papiers ne sont pas teintés, en particulier pour l'impression où la blancheur est un critère important pour obtenir de bons tirages. La blancheur (B) est la réflexion de la lumière à 457nm et selon Kubelka-Munk (Equation 1), elle est fonction du coefficient de diffusion (S) et le coefficient d'absorption (K) du papier [9].

$$B = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\left(\frac{k}{s}\right)^2 + 2\left(\frac{k}{s}\right)} \quad \text{Equation 1}$$

La blancheur des fibres est améliorée par les opérations de blanchiment [11]. Les pâtes blanchies peuvent atteindre une blancheur comprise entre 85 et 90% [9].

3- Propriétés de surface

La surface du papier (Figure 5) peut être analysée non seulement en fonction de son aspect physico-chimique comme l'énergie de surface, mais aussi en fonction de sa rugosité [9]. La mesure de rugosité permet de quantifier les irrégularités de surface du papier [11]. Ces paramètres ont une influence sur la perméabilité et la pénétration de liquides. Ceci est d'une grande importance dans l'imprimabilité du papier, cette dernière étant liée aux propriétés de surface du papier [9].

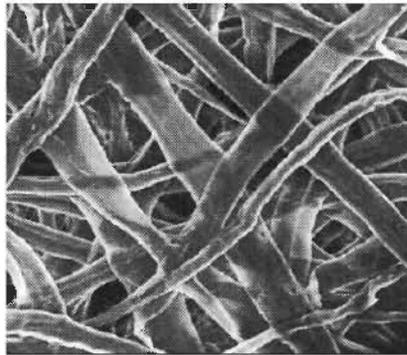


Figure 5 : Image MEB de surface de papier [13].

4- Propriétés mécaniques

L'essai de traction est le test de résistance le plus commun pour le papier. A partir des courbes de traction, la longueur à la rupture et le module de Young peuvent être déterminés. Hoffman-Jacobsen (1925) a introduit l'idée de distinguer entre la résistance du réseau fibreux et la résistance intrinsèque de la fibre. Ceci est connu comme la résistance à la traction zéro-span. Ce test est largement discuté dans la littérature en étudiant l'effet de l'orientation des fibres, de la longueur des fibres, de la liaison entre les fibres et des irrégularités de fibres sur la résistance du papier. D'autre part, la résistance à la déchirure est fonction de la longueur de la fibre, la longueur à la rupture de la fibre, la densité de la feuille, mais également de la rigidité et la formation de la feuille. El-Hosseiny et Anderson (1999) ont montré que pour un papier orienté de façon aléatoire, la résistance à l'éclatement est une fonction de l'indice de traction, la direction d'étirage de l'échantillon, la longueur pondérée et la grosseur de la fibre

[9]. La résistance du papier est également un paramètre important pour l'imprimabilité afin d'éviter la destruction du matelas fibreux au cours de l'impression [11].

5- Propriétés diélectriques

La réponse diélectrique totale d'un matériau résulte d'une somme vectorielle de tous les moments dipolaires existant dans le système [15]. Dans le cas des fibres cellulosiques, la polarisation moléculaire peut être attribuée aux groupements hydroxyles et hydroxyméthyles, ainsi que les molécules d'eau et les ions [14]. Les propriétés diélectriques de la plupart des matériaux dépendent de la fréquence du champ électrique appliqué, la température, la teneur en eau, la densité, la composition et la structure du matériau [16].

Un bon diélectrique doit avoir une constante diélectrique (ϵ') élevée et une tangente d'angle de pertes ($tg\delta$) faible, conditions que le papier seul ne peut pas remplir [17]. Entre les armatures d'un condensateur, la formation de chaînes de dipôles exige moins d'espaces vides et une surface lisse. Avec une structure fibreuse et une porosité élevée, le contact intime avec les armatures du condensateur et le papier seul est très faible. Aussi, les mesures diélectriques sur un échantillon papier sont très délicates. Les études ont montré que le papier a une faible constante diélectrique par rapport à la cellulose pure. Cette dernière varie de 6 à 8.1 tandis que celle du papier ne dépasse pas 4 [18].

La permittivité du papier peut être améliorée par l'incorporation de micro-céramiques à constante diélectrique élevée comme charges, par exemple, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, niobate de plomb magnésium (PMN), titanate de plomb magnésium niobate de plomb (PMN-PT) et $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [19]. Plusieurs couples de matrice polymérique/ $BaTiO_3$ ont été étudiés [20-23]. Pour ces composites des taux de charges élevés sont généralement nécessaires afin d'atteindre des valeurs de permittivité assez élevées pour les applications industrielles. Malheureusement dès qu'on atteint le seuil de 40% de charge, la réalisation de films minces devient délicate et ceci les disqualifie pour l'application comme condensateurs diélectriques intégrés [24]. C'est ainsi que plusieurs combinaisons fibres lignocellulosiques/matrices polymériques, ont été explorées dans l'espoir de trouver un composite ayant des propriétés intéressantes. On cherche une certaine synergie entre les propriétés de la matrice et les charges pour améliorer certaines performances comme la résistance des matériaux, l'isolation électrique et phonique en plus des propriétés diélectriques [25].

Les propriétés diélectriques du papier peuvent être également améliorées par l'addition de fibres appropriées. L'ajout de fibres synthétiques (polyacrylique) a diminué la tangente de l'angle de pertes diélectriques et a amélioré les propriétés mécaniques. Ce type de papier a été utilisé comme isolant électrique pour les câbles ayant une faible perméabilité [17].

Ces dernières années, des laboratoires se sont intéressés aux propriétés électriques du papier élaboré à partir des pulpes de résidus agricoles et imprégné d'huile de Lin (papiers issus de paille de riz, de tiges de coton et de bagasse). Ces matériaux ont montré des propriétés diélectriques intéressantes. Ceci a motivé les chercheurs et ont multiplié les études, sur les propriétés électriques du papier, à partir de matières premières abondantes et moins coûteuses [18].

V-Conséquences des procédés papetiers sur les propriétés du papier

Plusieurs facteurs, modulables, ont des conséquences sur les propriétés du papier : la densité, l'orientation des fibres, la porosité, le taux de fines, l'énergie de surface des fibres, le pouvoir d'absorption, la présence ou l'absence de courbures et d'entortillements, la nature des additifs,...

Plus le réseau fibreux est formé uniformément, plus les propriétés de la feuille sont meilleures, du point de vue mécanique et à l'égard de l'imprimabilité. L'orientation des fibres peut être contrôlée dans le procédé de formation. Elle influe sur toutes les propriétés physiques du papier [26], comme la résistance à l'éclatement et à la traction [27].

Une densité élevée indique un meilleur bondage de fibres. Il s'est avéré que la densité de la feuille augmente avec le raffinage et le pressage humide. Les fibres raffinées sont plus souples et se lient facilement à d'autres fibres ce qui conduit à un réseau plus dense. Une feuille de papier à partir de fibres raffinées, présente beaucoup plus de résistance mécanique, une haute densité, une faible opacité, une surface lisse et une formation plus régulière [28]. D'autre part, un grammage élevé est souhaitable pour certains produits qui requièrent une absorbance et une opacité élevées [29].

Le pouvoir d'absorption est essentiellement une propriété intrinsèque de la feuille et il n'est pas affecté par le degré de consolidation de la feuille. En revanche, le pouvoir de diffusion est fortement influencé par la structure de la feuille. Surfaces et interfaces ne diffusent la lumière que si la distance entre les deux surfaces est supérieure à la moitié de la

longueur d'onde de la lumière [30]. Cependant, l'opacité découle de la diffusion de la lumière des surfaces libres dans la feuille, les surfaces des couches de revêtement, les surfaces de fibres et la surface des charges. Industriellement, les charges manufacturées, telles que le carbonate de calcium précipité (PCC), présentent une surface spécifique élevée pour améliorer l'opacité [13].

La pénétration de liquides dans le réseau fibreux est régit par plusieurs paramètres. La porosité, le taux de cristallinité, la longueur, la courbure, les entortillements, la conformabilité, les modes de formations et le pourcentage des fines influent sur la topographie et l'amplitude de la rugosité de la surface des formettes. Ces caractéristiques ont une influence considérable sur l'énergie de surface et par conséquent sur le mouillage et bien sûr l'adhésion [31-37]. La rugosité affecte énormément le mouillage ou le non mouillage d'un système, confirmé expérimentalement par les travaux de Wink et Van den Akker (1958) [31]. En somme, une goutte d'un liquide déposée sur une surface solide aura un angle de contact à l'équilibre tributaire de l'état de la topographie de la surface et sa composition. Lars (2000) [38] et Suvarnakich (2008) [39] ont montré que la diminution de l'angle de contact, sans diminution du volume de la goutte, est due à un étalement de la goutte et non à une absorption. L'augmentation du taux de fines, de haute énergie de surface et contenant plus de lignine hydrophobe, fait diminuer l'angle de contact [36, 40]. En outre, la rugosité augmente l'angle de contact par la présence de bulles d'air hydrophobes [35, 41, 42].

D'autre part, la nature hygroscopique des fibres influence considérablement le comportement du papier suite au changement de la teneur en humidité. Cette dernière diminue lorsque la température augmente ou avec une diminution de l'humidité relative. Les fibres cellulosiques absorbent l'eau suivant deux mécanismes: (i) l'eau libre s'infiltré dans les pores entre les fibres et dans l'espace intra-fibre dans le lumen, (ii) l'eau liée reste coller aux pores des parois des fibres ou bien chimiquement aux groupements hydroxylés et carboxylés de la fibre. Par conséquent, la composition chimique affecte considérablement le gonflement des fibres. En effet, la cellulose et l'hémicelluloses contiennent plus de groupements OH que la lignine. En outre, le groupement devrait être libre pour la fixation des molécules d'eau, ce qui est moins vrai pour la cellulose cristalline que la cellulose semi-cristalline. D'ailleurs, à température ambiante, la teneur en humidité de saturation est caractéristiquement de 10% en lignine, 30% en cellulose et 80% en hémicellulose [13]. Le caractère hygroscopique du papier signifie beaucoup pour les propriétés mécaniques du papier puisque toutes ses propriétés sont influencées, de diverses manières, par la teneur en humidité.

La figure 6 montre le principal changement pour certaines propriétés du papier à différentes humidités relatives avec 50% RH comme référence [44].

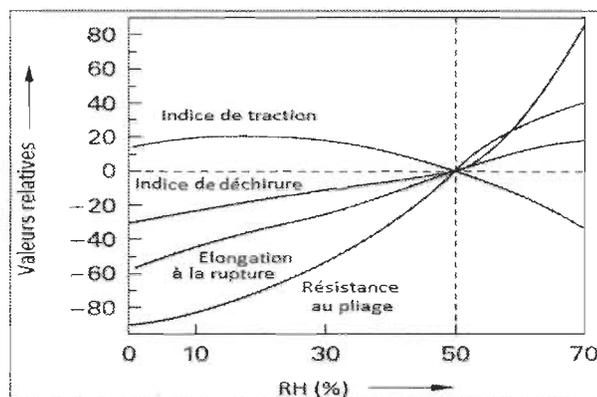


Figure 6 : Effet de l'humidité sur différentes propriétés mécaniques du papier avec 50% RH comme référence [44].

La teneur en humidité affecte également les mesures diélectriques du papier. L'influence de l'humidité sur l'intensité de relaxation devrait être interprétée par deux effets. D'une part, l'eau liée augmente les moments dipolaires des unités mobiles, et par conséquent, la polarisabilité de la chaîne cellulosique. D'autre part, l'eau pénètre dans la structure fibreuse, causant un gonflement de la cellulose et augmentant la mobilité de beaucoup de segments de chaîne en réduisant l'obstacle spatial [15]. L'eau provenant des environnements humides élevés diffuse dans le matériau et augmente la conduction ionique [45]. En outre, le cycle de vie du transformateur est lié au vieillissement des isolants qui se manifeste par une dépolymérisation des chaînes cellulosiques favorisée essentiellement par la présence de l'oxygène, l'humidité et la variation de température [46].

Conclusion

Le papier est caractérisé par une hétérogénéité qui découle de plusieurs paramètres à savoir : l'état de surface, la densité, la longueur des fibres, les interactions entre les fibres, la composition chimique des fibres,... ce qui complique son étude. D'ailleurs, les différents processus de préparation des pâtes cellulosiques et du papier affectent considérablement les propriétés finales de ce matériau. En effet, chaque application a ses propres exigences spécifiques. La sélection des propriétés de la fibre et le type de processus pour la préparation d'un papier avec des propriétés bien précises, doivent être optimisés et ceci demande beaucoup de travail et de recherche.

Reste que l'industrie papetière présente plusieurs impacts environnementaux et sociaux négatifs. Les usines de pâtes et papiers représentent une source importante de rejets polluants très différents quant à leurs quantités et caractéristiques. Les impacts environnementaux les plus significatifs résultent des processus de mise en pâte et le procédé de blanchiment : certains polluants sont émis dans l'air, d'autres sont rejetés dans les eaux usées et les déchets solides sont ainsi générés.

Le chapitre suivant présentera une synthèse bibliographique sur les matériaux composites à base de fibres cellulosiques en développant les différents paramètres qui contrôlent la performance de ces matériaux.

Références bibliographiques

1. Lopez, F., Diaz, M.J., Eugenio, M.E., Ariza, J., Rodriguez, A. et Jimenez, L. (2003). Optimization of hydrogen peroxide in totally chlorine free bleaching of cellulose pulp from olive three residues. *Bioresources Technology*, 87, 255-261.
2. Bajpai, P. (2015). General Background. In *Green chemistry and sustainability in pulp and paper industry* (p. 1-10). Springer International Publishing Switzerland.
3. Kuusisto, I. (2010). Pulp and paper markets after the economic crisis. In *China Paper Technical Conference*, Shanghai, China, Septembre 14.
4. Conseil National du Commerce Extérieur (CNCE) (2014). *Etude sectorielle: emballage en papier 2014*. Consultable sur le site : www.cnce.org.ma
5. Hagiopol, C. et Johnston, J.W. (2011). From wood to paper: A general view of the papemaking process. In *Chemistry of Modern Papermaking*, (p. 5-50). CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton.
6. Brännvall, E. et Annergren, G. (2009). Pulp characterization. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Pulping chemistry and technology* (p. 429-459). Walter de Gruyter, Berlin.
7. Wahlström, T. (2009). Developpement of paper properties during drying. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper products physics and technology* (p. 69-107). Walter de Gruyter, Berlin.
8. Stinga, N.C. (2008). *Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux cellulosiques barrières à l'eau, aux graisses et aux gaz*. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble, France.
9. Passas, R. (2012). Natural fibres for paper and packaging. In R.M. Kozlowski, *Handbook of natural fibres: Processing and Applications* (p. 367-400). Woodhead Publishing Series in Textiles, Elsevier Science.
10. Sridach, W. (2010). The environmentally benign pulping process of non-wood fibers. *Suranaree Journal of Science Technology*, 17(2), 105-123.
11. Brännvall, E. (2009). Overview of pulp and paper processes. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Pulping chemistry and technology* (p. 1-11). Walter de Gruyter, Berlin.
12. Bristow, A. (2009). The surface of paper. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper products physics and technology* (p. 209-232). Walter de Gruyter, Berlin.
13. Alava, M. et Niskanen, K. (2006). The physics of paper. *Reports on Progress in Physics*, 69, 669-723. doi:10.1088/0034-4885/69/3/R03
14. Morsy, F.A. (2005). Dielectric properties of coated paper and the effect of various soluble thickeners. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44(3), 351-362. doi: 10.1081/PTE-200048249
15. Einfeldt, J. et Kwasniewski, A. (2002). Characterization of different types of cellulose by dielectric spectroscopy. *Cellulose*, 9, 225-238.

16. Lizhi, H., Toyoda, K. et Ihara, I. (2008). Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition. *Journal of Food Engineering*, 88, 151-158.
17. El-Saied, H., El-Meligya, M.G., Mohamed, S.H. et Abd El-Mongy, S. (2012). Electrical insulated paper from cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 90, 147-151.
18. Fahmy, T., El-Meligy, M., Mobark, F. (2008). Introducing deinked old newsprint as a new resource of electrical purposes paper. *Carbohydrate Polymers*, 74, 442-444.
19. Huang, X., Xie, L., Jiang, P., Wang, G. et Liu, F. (2009). Electrical, thermophysical and micromechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer composites with surface modified BaTiO₃ nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 245407-245416. Doi: 10.1088/0022-3727/42/24/245407
20. Xie, S.H., Zhu, B.K., Wei, X.Z., Xu, Z.K. et Xu, Y.Y. (2005). Polyimide/BaTiO₃ composites with controllable dielectric properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, 1152-1157. Doi:10.1016/j.compositesa.2004.12.010
21. Devaraju, N.G., Kim, E.S. et Lee, B.I. (2005). The synthesis and dielectric study of BaTiO₃/polyimide nanocomposite films. *Microelectronic Engineering*, 82, 71-83. Doi:10.1016/j.mee.2005.06.003
22. Wang, S.F., Wang, Y.R., Cheng, K.C. et Hsaio, Y.P. (2009). Characteristics of polyimide/barium titanate composite films. *Ceramics International*, 35, 265-268. Doi:10.1016/j.ceramint.2007.10.004
23. Dang, Z.M., Xia, Y.J., Zha, J.W., Yuan, J.K. et Bai, J. (2011). Preparation and dielectric properties of surface modified TiO₂/silicone rubber nanocomposites. *Materials Letters*, 65, 3430-3432. Doi:10.1016/j.matlet.2011.07.056
24. Popielarz, R. et Chiang, C.K. (2007). Polymer composites with the dielectric constant comparable to that of barium titanate ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 139, 48-54.
25. Saba, N., Tahir, P.Md. et Jawaid, M. (2014). A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled, polymer hybrid composites. *Polymer*, 6, 2247-2273. Doi: 10.3390/polym6082247
26. Fellers, C. (2009). The structure of paper and its modeling. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper products physics and technology* (p. 1-24). Walter de Gruyter, Berlin.
27. Fellers, C. (2009). Paper physics. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper products physics and technology* (p. 25-67). Walter de Gruyter, Berlin.
28. Roberts, J.C. (1996). The Paper Formation Process. In *The Chemistry of Paper* (p. 69-88). The royal society of chemistry, UK.
29. Brännvall, E. et Annergren, G. (2009). Pulp characterization. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Pulping chemistry and technology* (p. 429-459). Walter de Gruyter, Berlin.
30. Bristow, A. (2009). Optical properties of pulp and paper. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper products physics and technology*, (p. 145-167). Walter de Gruyter, Berlin.

31. Wink, W.A., Van den Akker, J.A. (1958). A new apparatus and procedure for determining the surface receptivity and roughness of paper as these relate to liquid film applications. *Tappi*, 40, 528-536.
32. Hoyland, R.W. et Field, R. (1976). A review of the transudation of water into paper-part 2: the cellulose-water relationship, wetting and cutting angles. *Paper Technology and Industry*, 17(6), 216-219.
33. Sedef, A.-K. (1997). *The influence of fiber swelling on paper wetting*. Thèse de doctorat, B.S. Ankara University, Turquie.
34. Bico, J., Thiele, U. et Quéré, D. (2002). Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206, 41-46.
35. Nosonovsky, M. et Bhushan, B. (2008). Lotus effect: roughness-induced superhydrophobicity. In B. Bhushan et H. Fuchs, *Applied Scanning Probe Methods XIII: Biomimetics and Industrial Applications (Volume VII)* (p. 1-40). Springer Science and Business Media, Berlin.
36. Negar Mirvakili, M. (2012). *Superhydrophobic fibre networks loaded with functionalized fillers*. Thèse de master, University of British Columbia, Vancouver.
37. Yasumura, P.K. et Park, S.W. (2012). In *The influence of different levels of paper roughness in the spreading of water drops*. The 45th ABTCP International Pulp and Paper Congress and VII IberoAmerican Congress on Pulp and Paper Research (p. 1-11), October 9-11, Sao Paulo, Brazil.
38. Wägberg, L. (2000). Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibers-A review. *Nordic pulp and paper Research Journal*, 15(5), 586-597.
39. Suvarnakich, K., Enomae, T. et Isogai, A. (2008). Relationships between macroscopic paper structure and water-absorption behavior. *Japan Tappi Journal*, 62(3), 83-90.
40. Vaino, A.K. et Paulapuro, H. (2007). Interfibre bonding and fibre segment activation in paper. *BioResources*, 2(3), 442-458.
41. Marmur, A. (2006). Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *The Royal Society of Chemistry, Soft Matter*, 2, 12-17.
42. Quéré, D. (2008). Wetting and roughness. *The Annual Review of Materials Research*, 38, 71-99.
43. Kuo, D.-H., Chang, C.-C., Su, T.-Y., Wang, W.-K. et Lin, B.-Y. (2004). Dielectric properties of three ceramic/epoxy composites. *Materials Chemistry and Physics*, 85, 201-206.
44. Fellers, C. (2009). The interaction of paper with water vapour. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper products physics and technology* (p. 109-143). Walter de Gruyter, Berlin.
45. Dutt, D., Singh, V., Ray, A.K. et Mukherjee, S. (2003). Development of Specialty Papers is an Art: Electrical Insulation Paper from Indigenous Raw Materials-Part IX. *Journal of scientific and industrial research*, 62, 1145-1151.
46. Fofana, I., Borsi, H. et Gockenbach, E. (2001). In *Results on aging of cellulose paper under selective conditions*. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (p. 205-208), October 14-17, Kitchener, Ontario.

CHAPITRE III

Composites époxy renforcés par les fibres lignocellulosiques

Introduction

Les biocomposites connaissent depuis la fin du siècle dernier un développement croissant et ceci en raison des restrictions environnementales [1]. Les composites renforcés par des fibres naturelles ont été utilisés par l'homme depuis le début de la civilisation, comme source d'énergie, et en tant que matériau pour construire des abris, des vêtements, des outils, etc. Dans l'Égypte ancienne, il y a 3000 ans, les gens utilisaient la paille comme composant de renforcement de briques à base de boue pour la construction des murs d'habitat [2].

Les composites polymères à base de fibres naturelles tendent à remplacer les composites synthétiques dans diverses applications. Leur flexibilité durant le traitement, leur rigidité spécifique, leur disponibilité, leur biodégradabilité et leur faible coût les rendent attrayant pour les fabricants [1, 3-12]. On peut citer, à titre d'exemple, le cas de l'Audi A3 où le panneau latéral est remplacé par un composite à base de fibres de Chanvre et la résine époxy associée avec l'acrylonitrile-butadiène-styrène [13]. En plus de l'industrie automobile, les biocomposites ont été également utilisés dans le bâtiment et l'industrie de construction, l'aérospatiale, les meubles, l'emballage, l'industrie maritime, et d'autres [2, 9-11].

Les inconvénients majeurs que présentent les fibres naturelles pour certaines applications industrielles sont leur nature polaire et hydrophilie élevées ainsi que leur faible stabilité thermique [6-9, 14, 15]. Ces problèmes conduisent souvent à un transfert inefficace de contrainte à l'interface du composite et provoquent ainsi la perte en résistance et le vieillissement prématuré du matériau [9, 12]. Pour remédier à ces limitations, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés des fibres de renfort, telles que les traitements chimiques (blanchiment, acétylation, déparaffinage), le greffage chimique en modifiant la surface de la fibre, l'introduction d'agents de couplage, les traitements physiques (traitement plasma froid, traitement corona), etc. [8, 15-17].

Le présent chapitre va élucider la relation entre les propriétés des constituants du composite et les performances qui en résultent, tout en décrivant les différents facteurs qui affectent la résistance du matériau final.

I-Constituants des matériaux composites à base de fibres lignocellulosiques

Les composites peuvent être définis comme des matériaux qui se composent de deux phases (ou plus) chimiquement et physiquement différentes séparées par une interface

distincte. Les différents constituants sont combinés judicieusement pour obtenir un système ayant des propriétés structurales ou fonctionnelles plus intéressantes et irréalisables par l'un des constituants tout seul [18, 19]. La phase continue est nommée « matrice » et l'autre composante est connue sous le nom de « charge » ou « renfort ». En général, les fibres de renfort sont les constituants portants de charge tandis que la matrice maintient les fibres dans la position et l'orientation souhaitées et agit comme un moyen de transfert de charge [12, 14, 19-21]. La structure et la nature de ces trois phases, leur configuration et leur interaction, ainsi que leur proportion dans le matériau déterminent les performances du composite [22].

1- Matrice

Les matrices polymères sont des matériaux viscoélastiques et se caractérisent en général par une rigidité relativement faible. La résistance et la rigidité des composites proviennent principalement des fibres de renforcement [23]. La matrice apporte une contribution significative à la performance mécanique dans le cas des nanocomposites et des composites de fibres discontinues [7, 24]. Il existe deux grandes classes de polymères utilisés comme matrice : les thermodurcissables et les thermoplastiques.

De nos jours, les thermodurcissables sont les résines les plus utilisées pour des applications structurales étant donné qu'elles ont tendance à être plus résistantes aux solvants et aux environnements corrosifs en plus de la stabilité thermique comparant aux thermoplastiques [23]. Les fibres sont immergées dans ces résines avant le début de la réaction de polymérisation. Étant donné que la viscosité du polymère lors de l'incorporation des fibres est très faible, il est possible d'obtenir un bon mouillage entre les fibres et la matrice sans l'aide d'une température élevée ni pression [9, 19, 20, 25]. Différentes tailles et types de fibres lignocellulosiques peuvent être utilisés pour la production de composites thermodurcissables à savoir les fibres longues et courtes, les fibres tissées et mat de fibres non tissées, ainsi que les renforts sous forme de particules [26]. En outre, ces résines peuvent être modifiées chimiquement pour assurer la compatibilité du procédé de fabrication avec les propriétés désirées [7]. Un comparatif entre les deux types de matrices est présenté dans le tableau 1.

Tableau 1 : Comparatif des propriétés des matrices thermoplastiques et thermodurcissables [25].

Résine		Densité (g/cm ³)	Module de Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)
Thermoplastique	Nylon	1.1	1.3-3.5	55-90
	PSP	1.3-1.4	3.4	80
	PC	1.2	2.1-3.5	55-70
	PTFE	2.1-2.3	--	10-35
Thermodurcissable	Epoxy	1.2-1.4	2.5-5	50-110
	Phénolique	1.2-1.4	2.7-4.1	35-60
	Polyester	1.1-1.4	1.6-4.1	35-95

Dans le cas des résines thermoplastiques, les molécules individuelles et linéaires dans la structure chimique sont maintenues par de faibles liaisons secondaires (forces intermoléculaires), telles que les liaisons de van der Waals et les liaisons hydrogènes. Sous l'effet de la température et de la pression, ces liaisons intermoléculaires sont temporairement rompues et les molécules peuvent être déplacées les unes par rapport aux autres, lors du refroidissement, les molécules se figent dans leurs nouvelles positions et la restauration des liaisons secondaires ait lieu résultant en une nouvelle forme solide. Ainsi, un polymère thermoplastique peut être ramolli par la chaleur et refaçonné autant de fois que désiré [20].

2- Renfort : fibres cellulosiques

Plus d'un type de renfort peut être utilisé dans un composite afin d'obtenir les propriétés recherchées, en formant un composite combiné (Figure 1). La plupart des renforts possèdent un facteur de forme (longueur/diamètre) considérable d'où leur utilisation comme renfort pour des applications industrielles structurelles et non structurelles [25].

Les fibres (courtes ou longues) ou les tissus de fibres peuvent être utilisés directement autant que renforcement dans une matrice. L'architecture a un impact majeur sur les propriétés mécaniques du renfort et du composite résultant. Elle influence également le procédé de fabrication de matériaux composites. L'architecture du renfort est divisée en trois types spécifiquement les mats, les unidirectionnels (UD) et les tissés (Figure 1) [10].

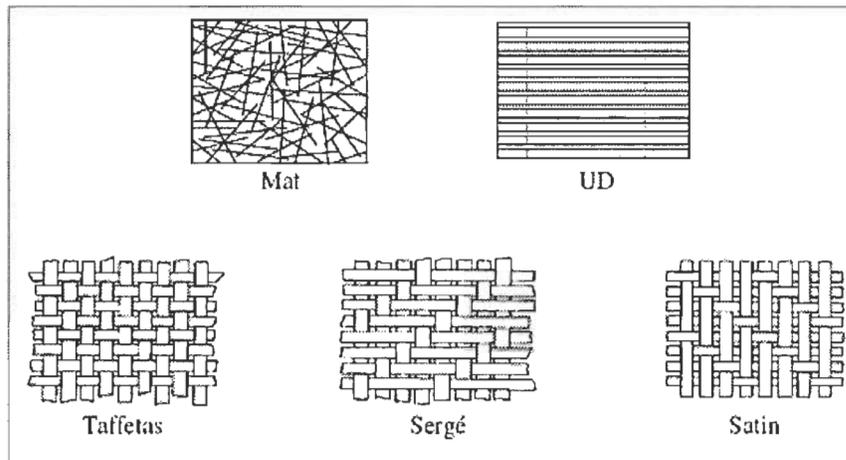


Figure 1 : Les différents types d'architecture de renforts [28].

Les mats pour lesquels les fibres sont aléatoirement dispersées dans le plan du renfort, sont faciles à mettre en œuvre et permettent de mouler des géométries complexes [28]. En outre, ils peuvent être produits en utilisant une grande variété de sources végétales, y compris celles constituées de fibres courtes. L'un des principaux problèmes de mats aléatoires est qu'ils ne présentent pas une direction de contrainte préférentielle et sont incapables de produire des composites à haute résistance. Dans la production de composites, ce défaut mécanique est manifesté par la porosité relativement élevée qui existe au sein des structures de fibres naturelles. Cela peut non seulement conduire à une discontinuité dans la fibre, mais augmente également la propension de vides dans les composites. Les mats de fibres orientées aléatoirement ont tendance à avoir une porosité plus élevée que les renforts tissés ou alignés ; ceci limite considérablement la fraction volumique des fibres de renfort dans les mats, et par ailleurs, la plupart de leurs propriétés mécaniques sont restreintes par rapport aux renforts tissés [26].

Dans le cas *des unidirectionnels (UD)*, les fibres sont toutes orientées dans la même direction et confèrent de très bonnes propriétés mécaniques axiales (sens des fibres). Dans la pratique, les UD sont assez difficiles à mettre en œuvre et doivent être placés judicieusement car ils ne procurent aucune résistance dans le sens de la trame (direction perpendiculaire aux fibres) [28].

Les tissus où les mèches de fibres sont le plus souvent orientés suivant deux directions orthogonales privilégiées : une direction de chaîne et de trame. Les mèches de fibres sont tissées suivant différentes séquences : taffetas, sergé, satin.

En résumé, les performances mécaniques des composites sont principalement dominées par celles des fibres. Les types de renforcement sont bien choisis pour obtenir des matériaux faciles à mettre en œuvre, résistants et adaptés aux contraintes mécaniques que subiront lors de leurs utilisations [28].

3- Interface fibre/matrice: notion d'adhérence

Les propriétés des matériaux composites sont déterminées par les constituants, la fibre et la matrice, et dans de nombreux cas, par l'interface fibre-matrice. L'interface est définie comme une région à deux dimensions entre la fibre et la matrice ayant une épaisseur nulle. Les propriétés de l'interface sont intermédiaires entre celles de la fibre et de la matrice. Les molécules de la matrice peuvent être ancrées à la surface fibreuse, par réaction chimique ou adsorption, qui détermine la force d'adhérence interfaciale. Dans certains cas, l'interface peut être composée d'un constituant supplémentaire, tel qu'un agent de liaison ou une couche intermédiaire entre les deux composants du composite [29].

Deux grands problèmes concernant l'interface sont ses dimensions physiques et sa rugosité ainsi que son rôle dans la promotion d'une liaison ou d'interactions chimiques entre la fibre et la matrice. L'interface fibre/matrice dans un composite de fibres continues transfère une charge extérieure appliquée aux fibres proches de la surface et continue de fibre en fibre par l'intermédiaire de la matrice et l'interface [29]. Si l'interface est faible, la répartition de la charge effective n'est pas atteinte et les propriétés mécaniques du composite sont altérées. Ainsi l'adhérence entre les fibres et la matrice est un facteur majeur dans la détermination de la réponse de l'interface et son intégrité sous contrainte [5, 29].

Les fibres naturelles sont aptes à être modifiées suite à la présence des groupes hydroxyles de la cellulose et de la lignine. Les caractéristiques de surface telles que le mouillage, l'adhérence, la tension de surface, la rugosité et la porosité peuvent être améliorées par modifications. Le blanchiment chimique des fibres peut conduire à des changements majeurs dans la rugosité de la surface des fibres. Ces irrégularités de surface jouent un rôle important dans l'accrochage mécanique avec la matrice à l'interface. Les forces de van der Waals, les interactions dipôle-dipôle et les liaisons hydrogènes déterminent également l'ampleur de l'adhérence dans ce cas [29].

Une gamme de techniques de production de composites à base de matrices therm durcissables est disponible pour réaliser le produit fini désiré [7]. Les principaux

critères de sélection du processus approprié pour la fabrication du composite inclut la géométrie désirée du produit final, les performances requises, le coût et la facilité de fabrication [19]. Les composites thermodurcissables sont préparés par des techniques de conception séquentielles simples telles que la méthode hand lay-up (moulage manuel), la pulvérisation, le moulage par compression ou par transfert de résine, et le moulage en sac sous pression [8].

II-Facteurs affectant les performances de composites à base de fibres lignocellulosiques

Il est difficile de prévoir les propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres naturelles en raison de la variété du procédé d'extraction, la composition chimique et la forme de fibres, la résistance des fibres et leur capacité à adhérer avec la matrice polymère [7]. Selon John et Thomas (2008), les principaux effets d'ajout de fibres de renfort sur les propriétés mécaniques des composites se manifestent par une amélioration du module et de la résistance, une amélioration de la résistance au fluage, une dureté accrue et une amélioration substantielle de la résistance à la coupure, à la déchirure et à la perforation. Cependant, une diminution de l'élongation à la rupture est observée [5].

La performance des composites renforcés de fibres végétales repose sur certains paramètres : la structure, les défauts, les dimensions des cellules, les propriétés physiques, les propriétés chimiques, l'angle microfibrillaire, l'orientation des fibres, la résistance des fibres, la fraction des fibres (volume/poids) ainsi que l'interaction fibre/matrice [2, 5, 9].

Les paramètres suivants sont les principaux facteurs à prendre en considération lors de la fabrication de matériaux composites [19].

1- Composition chimique des fibres

La teneur en cellulose détermine la résistance et la rigidité des fibrilles, tandis que la présence d'hémicelluloses dans les fibres permet le contrôle des propriétés d'absorption d'humidité, la dégradation thermique et la biodégradation, puisqu'elles présentent moins de résistance. D'autre part, la lignine est thermiquement stable, mais responsable de la dégradation par les UV [11, 25].

2- Stabilité thermique du composite

Fondamentalement, les procédés de fabrication peuvent être limités en raison de la faible stabilité thermique des fibres, et limite donc l'utilisation des composites renforcés de fibres végétales pour des applications à basse température [8].

Les fibres végétales commencent à se dégrader à environ 240°C, la lignine commence à une température d'environ 200°C, l'hémicellulose à une température entre 120 et 260°C tandis que la cellulose se dégrade à des températures plus élevées (280-380°C). La stabilité thermique peut être améliorée en éliminant une certaine proportion d'hémicelluloses et de lignine par différents traitements chimiques ou physiques. La dégradation de la fibre végétale est une question importante dans le développement de matériaux composites à la fois dans la fabrication et l'utilisation des composites [9, 19].

Les principaux changements qui influencent les matériaux composites sont la dilatation et la dégradation thermique. Les fibres présentent un coefficient de dilatation thermique négatif tout au long leurs longueurs; cependant, les coefficients de dilatation thermique positifs élevés, ont été estimés dans les directions transversales. Les études ont montré que le module de Young longitudinal dépasse le module transversal [8].

3- Effet de la teneur de fibres

Wambua et al. (2003), Bos (2004) et Bos et al. (2006) ont étudié l'importance et l'effet de la fraction volumique sur la résistance à la traction des composites de fibres naturelles. Ils ont rapporté que l'augmentation de la fraction pondérale de fibres induit une augmentation de la résistance à la traction. Nishino (2004) conclut que le module des matériaux composites augmente avec la fraction volumique des fibres, mais seulement jusqu'à un certain pourcentage. Lorsque ce seuil est atteint, une réduction spectaculaire des propriétés du composite est observée [30]. Il a été également signalé que l'addition des fibres au-delà de $0.5V_f$, conduit à un mouillage insuffisant de fibres entraînant un mauvais transfert de contrainte [11, 31].

Le volume critique (V_{crit}) est un paramètre important, puisqu'il correspond à la fraction volumique critique des fibres au-dessus de laquelle celles-ci commencent à renforcer la matrice, plutôt que de l'affaiblir. Le V_{crit} des fibres peut être calculé à partir de l'équation suivante:

$$V_{crit} = \frac{\sigma_m - \sigma_m^*}{\sigma_f - \sigma_m^*} \quad \text{Equation 2}$$

Où σ_m est la résistance à la traction de la matrice, σ_f est la résistance à la traction de la fibre et σ_m^* est la charge exercée sur la matrice à une contrainte donnée où σ_f est atteinte.

Ismail et al. (1997), ont étudié l'effet de la taille et la teneur en charge sur les caractéristiques des fibres. Lorsque la teneur en fibres, sous forme de particules, est élevée, on assiste à une réduction de la résistance à la traction et une augmentation de l'élongation à la rupture. Il a été également observé une hausse évidente dans l'allongement, la résistance à la déchirure, le module de traction et la dureté suite à l'incorporation d'une teneur élevée de particules de bois [9]. Srinivasa et Bharath (2011) ont également montré que la fraction de fibre influence aussi la dureté, les propriétés de traction et la résistance au choc des composites tandis que la résistance à la flexion et la résistance au cisaillement inter-laminaire sont fortement influencées par l'espace vide présent dans le composite [1, 8, 32] et voit leur valeur diminuer suite à une teneur élevée en fibres. Ceci est le résultat d'une faible adhérence fibre/matrice et une augmentation de la porosité [11, 31]. La présence d'un pourcentage élevé en fibres cause une augmentation de la viscosité de la résine, créant ainsi des bulles d'air ou des pores piégés au cours du mélange de fibres dans la matrice polymère, et par ailleurs, augmente la probabilité d'absorption d'eau [33]. Cela conduit à une diminution de la dureté du composite puisque le gonflement de la fibre peut conduire à des micro-fissures dans la matrice à caractère fragile [1, 33].

La variation des propriétés du composite avec la teneur en fibres peut être prédite en utilisant la règle des mélanges, qui implique l'extrapolation des propriétés de la matrice et des fibres en une fraction volumique de fibres de 0 à 1. Pour toutes les valeurs de déformation, la contrainte dans le composite est donnée par une simple règle de mélange pondérée par la fraction volumique de chaque constituant, via:

$$\sigma'_c = \sigma'_f V_f + \sigma'_m V_m \quad \text{Equation 3}$$

Où σ' représente la valeur de contrainte de chaque composant à une valeur de déformation, et V est notamment la fraction volumique de chaque composant du matériau composite. Les indices c , f et m correspondent respectivement au composite, aux fibres et à la matrice. De cette manière, le composite présente des propriétés de résistance entre celles du renfort et celles de la matrice (Figure 2) [21].

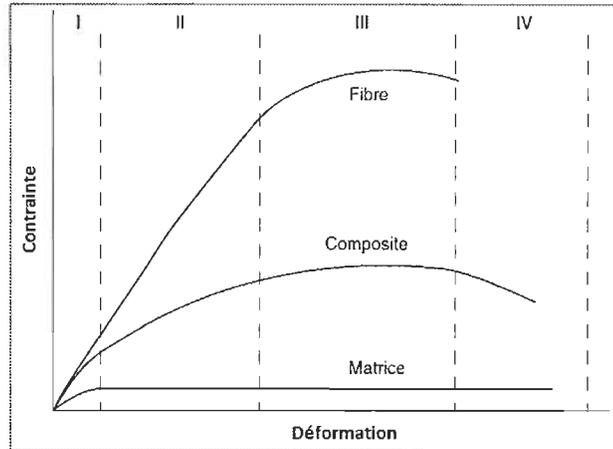


Figure 2 : Illustration des quatre étapes de la déformation des fibres, de la matrice et du composite. *Stade I* : déformation élastique des fibres et de la matrice; *stade II*: déformation élastique des fibres et plastique de la matrice; *stade III*: déformation plastique des fibres et de la matrice; *stade IV*: rupture des fibres et de la matrice [21].

4- Effet de la longueur et du facteur de forme des fibres

La longueur et la géométrie des fibres jouent un rôle décisif dans les composites. Habituellement, la plupart des propriétés mécaniques d'une fibre peuvent être améliorées en augmentant le facteur de forme [1]. Une spécificité de fibres de cellulose est leur flexibilité par rapport aux fibres de verre permettant d'avoir le facteur de forme souhaitable et qui peut être maintenu même après le processus de transformation, celui-ci est aux alentours de 100-200 pour les composites à haute performance à fibres courtes [21]. Toutefois, des matières lignocellulosiques sont principalement utilisées comme fibres courtes discontinues et sont broyées en fines particules avec des rapports d'aspect (facteurs de forme) relativement faibles. Ces charges augmentent généralement la rigidité des composites, mais la résistance reste généralement inférieure à celle de la matrice vierge [9, 21].

Fu et al. (1999) ont également rapporté qu'une longueur importante de fibres augmente leur énergie de détachement et améliore ainsi l'énergie d'impact. Pour des fibres longues, la dispersion est meilleure, en raison du faible nombre de fibres. Cela conduit à moins de fibres empilées, et donc moins de possibilité d'agglomération dans la matrice. Par conséquent, chaque fibre pourrait interagir avec la matrice de manière plus efficace. L'intensification de contrainte est réduite, ce qui conduit à retarder la craquelure. Dans ce cas, la matrice va absorber la forte énergie de déformation d'impact, et par ailleurs l'amélioration de la résistance au choc du composite [4]. Cependant, des résultats différents ont été obtenus

par Garkhail et al. (2000) sur les composites Lin/PP. Leurs résultats ont montré que la résistance au choc augmente avec la longueur des fibres jusqu'à un certain seuil, longueur critique (l_c).

Une relation a été proposée par Cox [21, 34] pour relier le facteur de forme critique de la fibre, l_c/d , à la contrainte interfaciale de cisaillement, τ_y , via :

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_y} \quad \text{Equation 4}$$

Où, σ_{fu} est la résistance ultime en traction de la fibre.

5- Défauts le long de fibres : dislocations, entortillements et microcompressions

En dépit des excellentes propriétés mécaniques et le potentiel des fibres végétales démontrés théoriquement, les composites renforcés par ces fibres ne reflètent pas, en général, les propriétés attendues. En partie, ceci peut être attribué aux caractéristiques fonctionnelles et aux défauts qui affectent les propriétés des fibres. La structure de fibres végétales est extrêmement hétérogène et possède certaines caractéristiques anatomiques telles que des cavités (ouvertures dans la paroi cellulaire qui facilitent la circulation de l'eau dans la plante), ainsi que des défauts, qui affectent les propriétés de la fibre [35].

Dans les composites renforcés par des fibres de chanvre, Eichhorn et al. (2000) ont montré en utilisant la spectroscopie Raman, que les entortillements donnent lieu à des concentrations de contraintes dans une matrice d'époxy lorsque les fibres défectueuses ont été utilisées comme renforcement (Figure 3). Hughes et al. (2007), ont montré que les défauts ont pour effet de «segmenter» les fibres de telle sorte qu'elles agissent comme une série de fibres plus courtes jointes par les défauts; la modification du degré d'adhérence interfaciale affecte la déformation du composite à laquelle le décollement interfaciale ait lieu, ce qui modifie la limite d'élasticité [35].

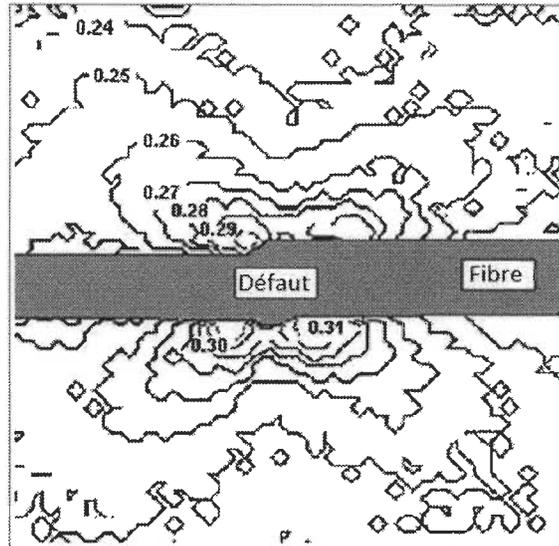


Figure 3 : Une carte de contour de l'ordre de frange partielle dans une matrice époxy autour d'une dislocation de la fibre dans un composite sous tension [35].

6- Orientation des fibres

L'orientation des fibres est un paramètre important qui influence le comportement mécanique des matériaux composites à fibres courtes. En raison de l'anisotropie dans les composites renforcés de fibres naturelles, certaines propriétés sont modifiées suite à l'orientation de la fibre (Tableau 2). Pendant la fabrication des composites à fibres courtes, une orientation continue et progressive des fibres individuelles se produit (Figure 4). Ce changement est lié aux caractéristiques géométriques des fibrilles, les propriétés viscoélastiques de la matrice et la variation de la forme produite au cours de la fabrication. Dans ces opérations, le polymère fondu subit à la fois un flux d'allongement et de cisaillement. Les fibres adoptent une orientation particulière dans le processus de fabrication, qui est responsable d'une plus grande rigidité dans la direction parallèle au flux [5, 21].

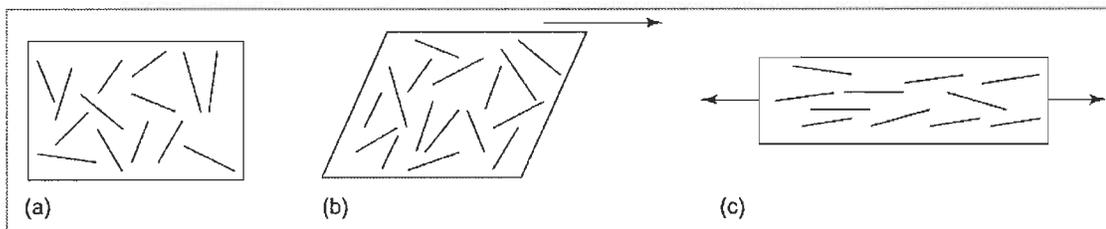


Figure 4 : Orientation de fibres au cours de la fabrication: (a) distribution initiale aléatoire, (b) rotation durant le flux de cisaillement et (c) alignement durant le flux d'allongement [21].

Tableau 2 : Performance mécaniques de composites époxy renforcés par des fibres lignocellulosiques [26].

Composite	Traction		Flexion	
	Résistance (MPa)	Module (MPa)	Résistance (MPa)	Module (MPa)
Fibres UD-Polyester	45-143	4-17	63-280	4-41
Mat aléatoire-polyester	18-92	2-7	50-155	4-5
Fibres UD -époxy	65-535	6-16	84-324	5-24
Mat aléatoire-époxy	49-59	60-11	77-180	2-8

En fonction de l'orientation de la fibre dans la matrice, trois types de renforcement peuvent être obtenus. Tout d'abord, les composites fibreux alignés longitudinalement se caractérisent généralement par une résistance à la traction élevée, mais une faible résistance à la compression suite au flambage. En second lieu, les fibres orientées dans la direction transversale supportent des contraintes de traction très faibles, qui sont inférieures à la résistance de la matrice. Enfin, les composites de fibres courtes orientées de façon aléatoire, dans ce cas la prédiction des propriétés mécaniques est beaucoup plus difficile, en raison de la dispersion, l'orientation et la complexité de la répartition de la charge le long de l'interface fibre-matrice [19].

7- Rôle de l'interface fibre/matrice

Il est bien connu que la rupture des liaisons fibre-fibre est un mécanisme dominant dans la rupture du papier sous contrainte de traction. En conséquence, il existe deux mécanismes contribuant au transfert de contrainte dans les matériaux composites renforcés de fibres cellululosiques : les liaisons fibre-fibre et l'interface fibre-matrice, comme le montre la Figure 5. La connaissance de leur importance relative pour les propriétés mécaniques est primordiale pour la poursuite du développement de nouveaux matériaux composites [36].

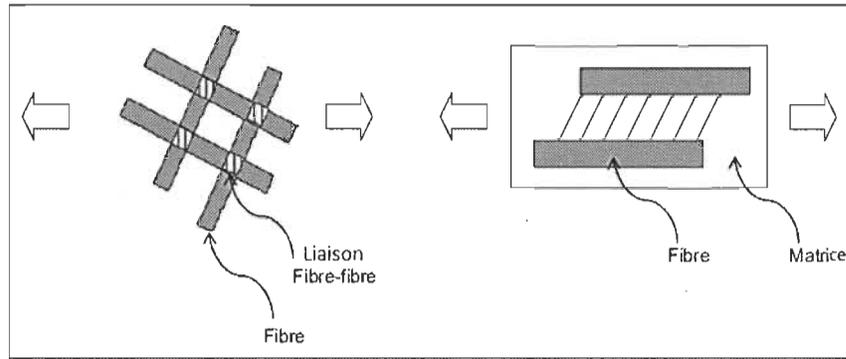


Figure 5 : Illustration schématique de la zone liée (à gauche) où la contrainte est transférée dans le papier et (à droite) l'interface fibre-matrice où la contrainte est transférée dans les composites à fibres courtes [36].

Sreekala et al. (2000) [36] ont montré que la résistance d'un composite à base de fibres cellulosiques est très sensible à l'interface fibre-matrice. Une interface trop forte conduit à une fragilisation et une rupture prématurée, tandis qu'une interface trop faible conduit à une faible résistance en raison du transfert de contrainte inefficace aux fibres qui jouent le rôle de support de charge. Dans la région intermédiaire, une interface optimale a été identifiée, ce qui conduit à une amélioration considérable de la résistance à la traction. Les conséquences d'une interface fragile dans les composites à base de bois ont été rapportées par Almgren et al. (2008). L'étude suggère que l'affaiblissement de l'interface conduit à la redistribution de la charge des fibres rigides dans la matrice faible, montrant l'importance d'une interface fibre-matrice efficace. Comme la charge est principalement transférée des fibres à la matrice plutôt que directement de fibre en fibre, des efforts doivent être fournis pour renforcer les mécanismes de transfert de contrainte d'interface dans les matériaux composites solides. En résumé, on peut dire que dans un système composite, la dureté est une fonction complexe de la matrice, des fibres et de l'interphase, ainsi que la géométrie du renfort [36].

III-Nouveaux défis et opportunités

Pour promouvoir le développement de matériaux composites, les questions suivantes doivent être résolues: réduire le prix des matériaux composites tout en assurant la qualité; développer de hautes performances, en particulier les matériaux composites multifonctionnels; améliorer l'efficacité de leur application; développer de nouveaux types de processus de moulage; promouvoir davantage le champ d'application des matériaux composites [22].

Dans le contexte de matériaux respectueux de l'environnement, le recyclage des composites est l'un des problèmes majeurs. La recyclabilité des matériaux composites conduira à des produits rentables et en même temps c'est une solution tangible pour la diminution des quantités accrues de déchets. Les composites verts peuvent remplacer tous les homologues dangereux et les déchets qui en résultent. En outre, l'analyse du cycle de vie doit être effectuée pour tous les matériaux nouvellement synthétisés et donc la biodégradabilité peut être déterminée à l'avance. Cela nous aidera à sélectionner des matériaux acceptables et respectueux de l'environnement [18].

Etant donné que l'interface joue un rôle significatif dans l'amélioration des propriétés du matériau, de nouvelles techniques de caractérisation de l'interface apportera de nouvelles opportunités. En plus, une surveillance de la morphologie des composites au cours de la transformation est un autre domaine qui nécessite beaucoup d'attention des chercheurs. En effet, les applications des composites micro-fibrillaires ont créés beaucoup d'intérêt dans la recherche en raison de leurs propriétés particulières. Par ailleurs, les matériaux composites ayant une durabilité à long terme à des fins perpétuelles sont souhaitables et rentables [18].

Conclusion

Les progrès réalisés dans le développement de matériaux plus avancés et des techniques de fabrication de composites ont donné lieu à une discipline d'ingénierie reconnue et respectée, fournissant des solutions pour les applications conventionnelles et difficiles.

De nombreuses études ont examiné et souligné l'importance de l'interface, l'influence de différents types de modifications de surface et les types de matrices, ainsi que les procédés de fabrication et les performances des matériaux composites qui en résultent.

Les progrès obtenus jusqu'à maintenant dans ce domaine ont permis l'application des composites polymères renforcés de fibres lignocellulosiques dans de nombreux secteurs et plus particulièrement dans l'industrie automobile.

Références bibliographiques

1. Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.-P. et Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596.
2. Thakur, V.K., Thakur, M.K., Gupta, R.K., Prasanth, R. et Kessler, M.R. (2013). Green Composites: An Introduction. In V.K. Thakur, *Green Composites from Natural Resources* (p. 1-10). CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton.
3. Cheung, H.-Y., Ho, M.-P., Lau, K.-T., Cardona, F. et Hui, D. (2009). Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. *Composites: Part B*, 40, 655-663.
4. Wong, K.J., Nirmal, U. et Lim, B.K. (2010). Impact behavior of short and continuous fiber-reinforced polyester composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(23), 3463-3474.
5. Da Rosa zavareze, E. et Da Dias, A.R.G. (2012). Relation between structural anisotropy in natural fibres and mechanical properties in composites. In M.J. John, S. Thomas, *Natural Polymers: Composites* (p. 63-85). Royal Society of Chemistry, UK.
6. Qaiss, A.E.K., Bouhfid, R. et Essabir, H. (2014). Natural fibers reinforced polymeric matrix: thermal, mechanical and interfacial properties. In K.R. Hakeem, M. Jawaid, U. Rashi, *Biomass and Bioenergy: Processing and Properties* (p. 225-245). Springer international publishing Switzerland.
7. Kumar, S. (2014). Review on erosive wear performance of natural fiber reinforced thermoset polymer-matrix composites. In R. Kumar, *Polymer-matrix Composites: Types, Applications, and Performance* (p. 269-287), Nova Science Publishers, Hauppauge, New York, USA.
8. Jacobs, V. (2014). Long-term durability of fibre-reinforced composites for automotive applications. In R. Kumar, *Polymer-matrix Composites: Types, Applications, and Performance* (p. 241-268). Nova Science Publishers, Hauppauge, New York, USA.
9. Mohammed, L., Ansari, M.N.M., Pua, G., Jawaid, M. et Saiful Islam, M. (2015). A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1-15. Doi : 10.1155/2015/243947
10. Ramamoorthy, S.K., Skrifvars, M. et Persson, A. (2015). A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. *Polymer Reviews*, 55(1), 107-162. Doi: 10.1080/15583724.2014.971124
11. Anbukarasi, K. et Kalaiselvam, S. (2015). Study of effect of fibre volume and dimension on mechanical, thermal, and water absorption behaviour of luffa reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, 66, 321-330.
12. Jauhari, N., Mishra, R. et Thakur, H. (2015). Natural Fibre Reinforced Composite Laminates-A Review. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5), 2868-2877. Doi:10.1016/j.matpr.2015.07.304
13. Shalwan A. et Yousif B.F. (2013). In state of art: mechanical and tribological behavior of polymeric composites based on natural fibers. *Material and Design*, 48, 14-24.
14. Thakur, V.K. et Thakur, M.K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 109, 102-117.

15. Miao, C. et Hamad, W.Y. (2013). Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, 20, 2221-2262. Doi: 10.1007/s10570-013-0007-3
16. John, M.J., Francis, B., Varughese, K.T. et Thomas, S. (2008). Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Composites: Part A: Applied science and manufacturing*, 39(2), 352-363.
17. Awal, A., Ghosh, S.B. et Sain, M. (2009). Development and morphological characterization of wood pulp reinforced biocomposite fibers. *Journal of Materials Science*, 44, 2876-2881. Doi: 10.1007/s10853-009-3380-4
18. Jose, J.P., Malhotra, S.K., Thomas, S., Joseph, K., Goda, K. et Sreekala, M.S. (2012). Advances in polymer composites: Macro and microcomposites-State of art, new challenges, and opportunities. In S. Thomas, K. Joseph, S.K. Malhotra, K. Goda, M.S. Sreekala, *Polymer Composites: Macro- and Microcomposites* (p. 1-16). John Wiley & Sons, Germany.
19. Philip, B.M., Abraham, E., Beepa, B., Pothan, L.A. et Thomas, S. (2013). Plant fiber-based composites. In V.K. Thakur, *Green Composites from Natural Resources* (p. 95-124). CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton.
20. Rana, A.K. et Bandyopadhyay, S. (2013). Development and Applications of Biocomposites from Renewable Resources. In V.K. Thakur, A.S. Singha, *Biomass-based Biocomposites* (p. 11-46). iSmithers Rapra Publishing, UK.
21. Dufresne, A. (2013). Cellulose-Based Composites and Nanocomposites. In S. Ebnesaïjad, *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications* (p.153-169). William Andrew, Elsevier, UK.
22. Wang, R., Zheng, S. et George Zheng, Y. (2011). Introduction to polymer matrix composites. In R. Wang, S. Zheng and Y. George Zheng, *Polymer Matrix Composites and Technology* (p. 1-25). Science Press with Woodhead Publishing in Materials, Beijing.
23. Zweben, C. (2015). Composite materials. In M. Kutz, *Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Engineering Mechanics* (p. 401-437). John Wiley & Sons, Inc. New Jersey.
24. Biron, M. (2013). Composites. In *Thermosets and Composites : Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis* (p. 299-473), Elsevier.
25. Furtado, S.C.R., Silva, A.J., Alves, C., Peis, L., Freitas, M. et Ferrao, P. (2012). Natural fibre composites: Automotive applications. In M.J. John, S. Thomas, *Natural Polymers: Composites* (p. 118-139). Royal Society of Chemistry, UK.
26. Fuqua, M.A., Huo, S. et Ulven, C.A. (2012). Natural Fiber Reinforced Composites. *Polymer Reviews*, 52, 259-320. doi: 10.1080/15583724.2012.705409
27. Sbiai, A. (2011). *Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres*. Thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
28. Perrot, Y. (2006). *Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance-Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, France.

29. Medeiros, E.S., Mattoso, L.H.C., Sreekumar, P.A. et Joseph, K. (2009). Role of interface in lignocellulosic fiber reinforced polymer composites. In S. Thomas, L.A. Pothan, *Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: From Macro to Nanoscale* (p. 270-314). Old city publishing & Archives contemporaines, Philadelphia, USA.
30. Njuguna, J. et Nassiopoulos, E. (2013). Natural Plant Fibre Biocomposites for Structural Vehicle Components. In V.K. Thakur, A.S. Singha, *Biomass-based Biocomposites* (p. 167-192). iSmithers Rapra Publishing, UK.
31. Joseph, K., Varghese, S., Kalaprasad, G., Thomas, S., Prasannakumari, L., Koshy, P. et Pavithran, C. (1996). Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre reinforced polymer composites. *European Polymer Journal*, 32(10), 1243-1250. Doi: 10.1016/S0014-3057(96)00051-1
32. Bledzki, A.K. et Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress in Polymer Science*, 24, 221-274.
33. Alamri, H., Alhuthali, A. et Low, I.M. (2010). Mechanical properties and moisture absorption behaviour of cellulose-fibre reinforced polymer composites. In F. Willems, P. Moens, *Green Composites: Properties, Design, and Life Cycle Assessment* (p. 175-196). Nova Science Publishers, New York, USA.
34. Fu, S.-Y., Lauke, B. et Mai, Y.-W. (2009). Major factors affecting the performance of short fibre reinforced polymers. In *Science and Engineering of Short Fibre Reinforced Polymer Composites* (p. 29-58). Woodhead publishing limited, UK.
35. Hughes, M. (2012). Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 47, 599-609. Doi: 10.1007/s10853-011-6025-3
36. Almgren, K.M., Gamstedt, E.K., Nygard, P., Malmberg, F., Lindblad, J. et Lindström, M. (2009). Role of fibre-fibre and fibre-matrix adhesion in stress transfer in composites made from resin-impregnated papersheets. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29, 551-557.

PARTIE B

MATÉRIELS ET MÉTHODES

- ✿ **Préparation du papier et des composites**
- ✿ **Techniques d'analyse des matériaux élaborés**

CHAPITRE I

Préparation du papier et des composites

I-Extraction des fibres cellulósiques

1- Matières premières

Fibres : six plantes ont fait l'objet de cette étude. Il s'agit du : l'Halfa (*Stipa Tenacissima*), le Diss (*Ampelodesmos Mauritanicus*), l'Agave (*Agave Americana*), le Pennisetum (*Pennisetum Alopecoroides*), le Typha (*Typha Latifolia*) et le Jonc (*Juncus Effucus*) (Figure 1(a-f)) en plus de deux pâtes commerciales, la pâte Kraft et la pâte thermomécanique (TMP) extraites à partir d'épinette noire (*Picea Mariana*) blanchie (Figure 2), fournies respectivement par Kruger Inc.-Wayagamack et Kruger Inc.-Trois-Rivières, Québec, Canada. Les plantes marocaines ont été récoltées en automne dans la région de Kelaa Sraghna sur le bord d'Oued Lakhdar et conservées dans une pièce à température ambiante.

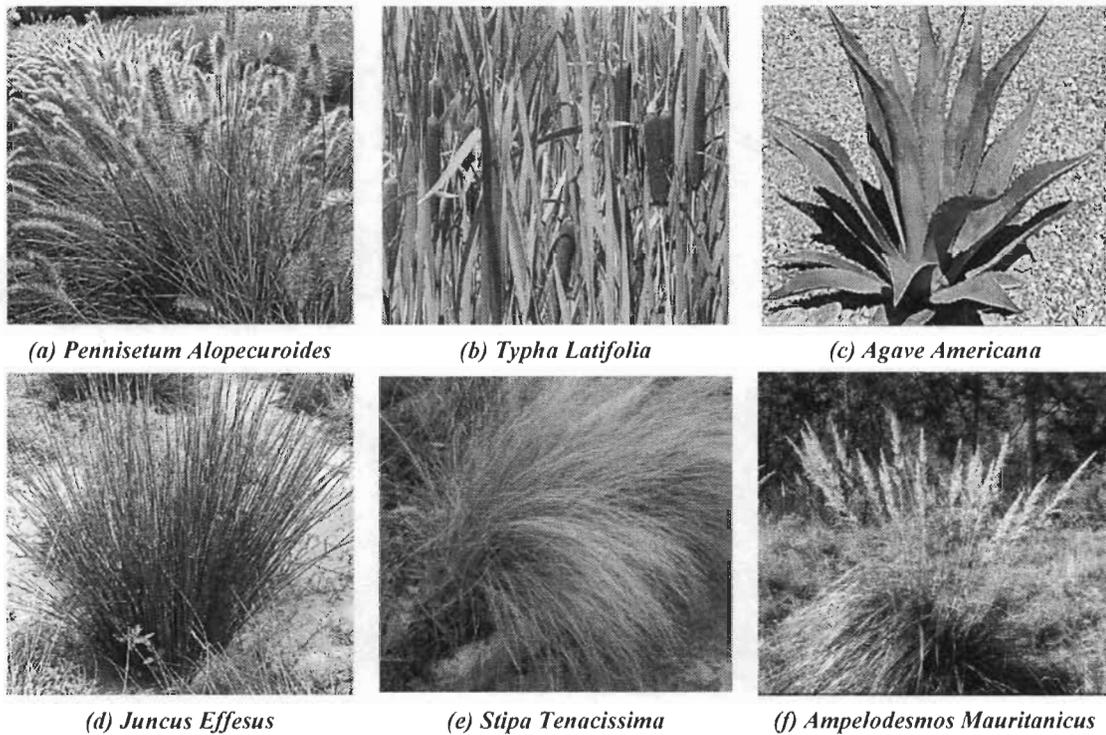


Figure 1 : Plantes marocaines récoltées dans la région de Kelaa Sraghna sur le bord d'Oued Lakhdar.

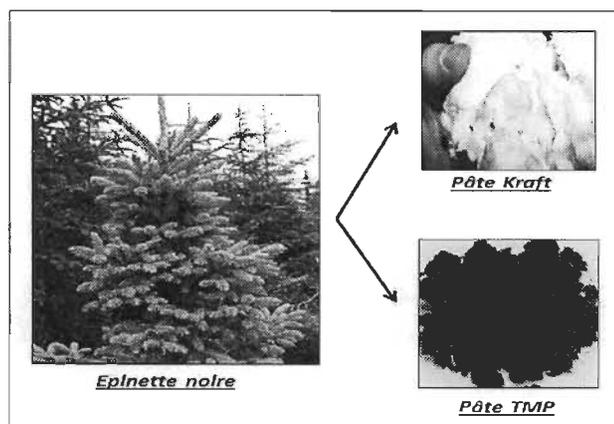


Figure 2 : Pâte Kraft et TMP (Thermomécanique).

Céramiques : nous avons utilisé deux types de céramiques, réputées être de bons diélectriques, à savoir les titanates de Baryum (BaTiO_3) et de Strontium (SrTiO_3) ayant une structure pérovskite (Figure 3) et des constantes diélectriques respectivement de l'ordre de 150 et 300. Ces particules sont introduites à des pourcentages massiques, avec les fibres, à raison de 10 ; 20 ; 30 et 40%. Les particules céramiques sont de taille nanométrique (<100nm) fournies par Sigma-Aldrich Canada Corporation.

L'agent de rétention : pour retenir les particules ferroélectriques dans le réseau fibreux, nous avons utilisé un polyacrylamide cationique (cPAM), Percol 292, fourni par la société Ciba Specialty Chemicals avec une faible masse molaire et une taille de grains inférieure à $1400\mu\text{m}$. La quantité d'agent de rétention ajoutée au mélange céramique/fibre est de l'ordre de 12mg.

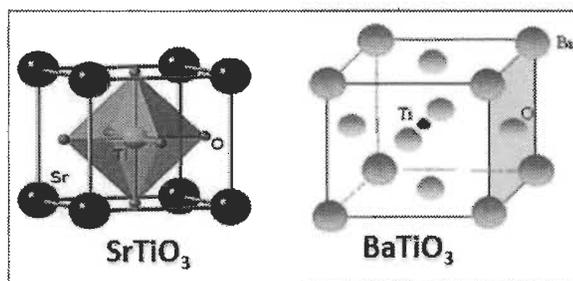


Figure 3 : Structure pérovskite des particules ferroélectriques.

2- Procédé d'extraction des fibres cellulosiques marocaines

Un procédé identique d'extraction des fibres a été utilisé pour l'ensemble des plantes.

Les plantes récoltées, découpées en petits morceaux et lavées par de l'eau distillée, sont ensuite broyées finement à l'aide d'un broyeur à couteau (Moulinex) puis séchées dans une étuve à 60°C jusqu'à poids constant.

Les fibres, sèches, subissent dans un premier temps un traitement alcalin par la soude (NaOH, 2%) à 80°C pendant 4h pour une élimination des substances lipidiques et phénoliques (pigments, cires, graisses ...) et une extraction préliminaire des hémicelluloses.

L'élimination de la lignine (blanchiment) et le reste des hémicelluloses, est obtenue par action de l'eau oxygénée H₂O₂ à 2% et à pH = 11 sous agitation mécanique. Le mélange est agité à 80°C pendant 8h et l'opération peut être répétée jusqu'à ce que les fibres de cellulose deviennent blanches. Les fibres blanchies sont ensuite lavées abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre et séchées dans une étuve à 60°C. La figure 4 résume les différentes étapes d'extraction de la cellulose des différentes plantes marocaines.

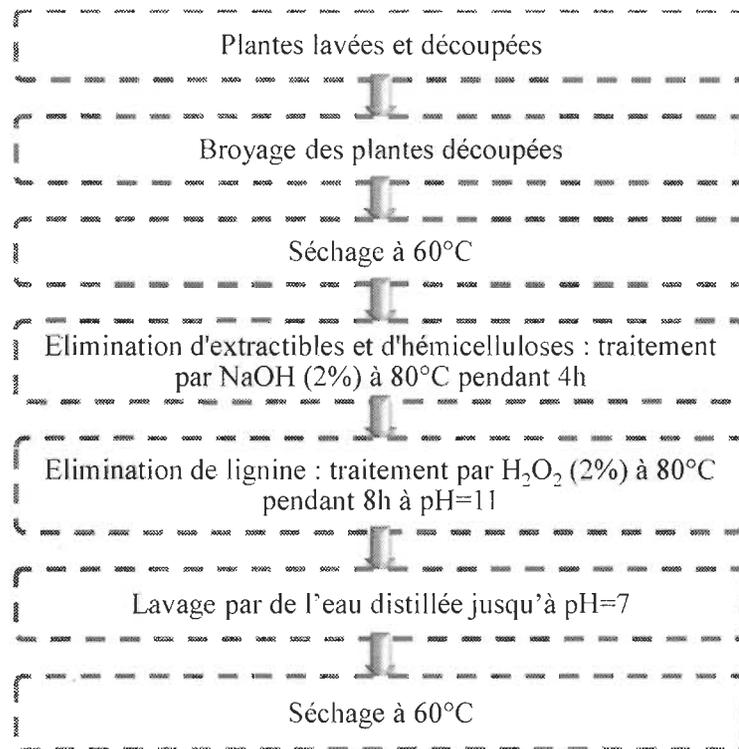


Figure 4 : *Protocole d'extraction des fibres cellulosiques pour les plantes marocaines.*

3- Pâtes Kraft commerciales

Le procédé au sulfate de sodium ou procédé kraft est le plus utilisé dans le monde pour de nombreuses matières lignocellulosiques (bois, plantes annuelles). Il est basé sur

l'utilisation de soude (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S). Le traitement chimique se fait à 170-175°C pendant une durée de 2 à 5h dépendant de la matière première employée. La cuisson est réalisée dans un réacteur vertical où les copeaux descendent par gravité et rencontrent les diverses liqueurs de cuisson. Le sulfure de sodium est préparé directement à partir du sulfate de sodium Na₂SO₄. Lors de la cuisson, le sulfure de sodium est hydrolysé en soude, en NaHS et en H₂S. Les différents composés soufrés présents réagissent avec la lignine pour donner des thiolignines plus facilement solubles. La soude joue aussi un rôle de délignification qui s'associe à celui du sulfure et de ses dérivés [1].

4- Pâtes thermomécaniques commerciales

Les propriétés mécaniques des pâtes peuvent être améliorées en soumettant les copeaux, avant le traitement mécanique, à un traitement thermique par la vapeur à une température supérieure à 100°C (généralement comprise entre 110 et 130°C) et en réalisant le premier stade dit de défibrage sous pression (2 à 3bar). La pâte est grossière avec de nombreuses bûchettes et nécessite donc un deuxième traitement mécanique appelé raffinage. Ce dernier est effectué sous pression ou à pression atmosphérique [1].

II-Préparation des feuilles de papier

Les feuilles de papier d'un grammage de 60g/m² et 16cm de diamètre sont élaborées à partir des différentes fibres marocaines et les deux pâtes commerciales (Kraft et TMP).

Dans un premier temps, les fibres de la pâte sont introduites dans le raffineur (avec les céramiques et l'agent de rétention dans le cas des feuilles chargées) dans de l'eau distillée puis désintégrée (Figure 5). Cela permet d'avoir une meilleure défibrillation des fibres et une surface de contact développée. Le mélange est par la suite introduit dans une formette anglaise (Figure 5), qui sert à confectionner les feuilles destinées aux essais. Les feuilles ont été préparées selon la méthode standard Tappi T205 sp-954 [2].

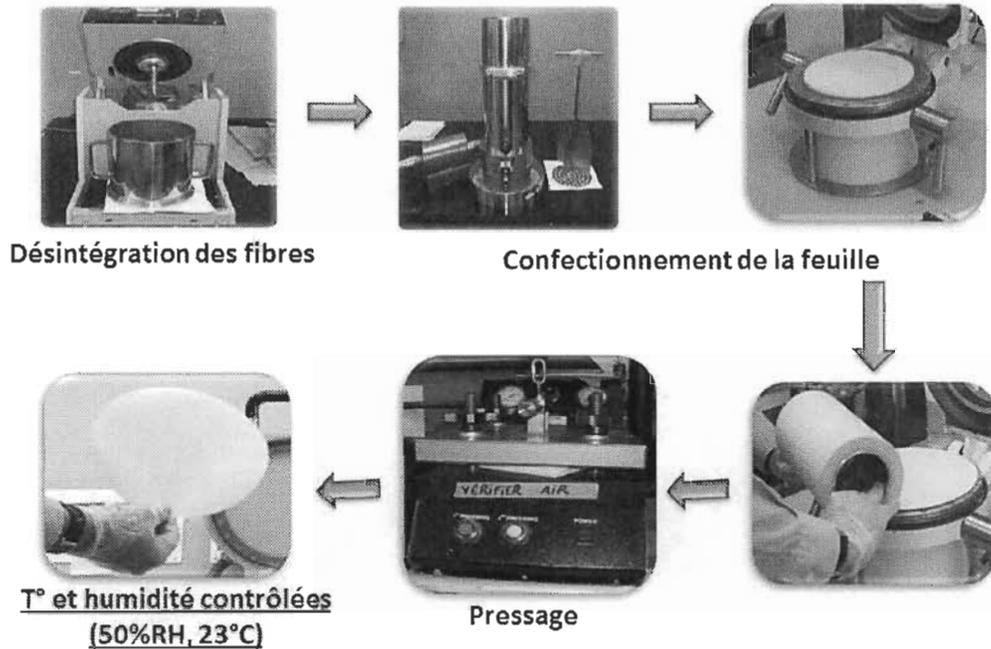


Figure 5 : *Méthode de fabrication du papier selon la méthode standard Tappi 205 sp-954.*

Dès que les feuilles sont prêtes, on les passe entre buvards puis on les presse pour les déshydrater. Avant de réaliser les tests physiques sur les feuilles, celles-ci sont stockées une nuit dans la pièce à température et humidité contrôlées (23°C, 50% RH).

III-Elaboration des composites

1- Matière première

Quatre plantes marocaines ont été utilisées pour l'élaboration des composites à savoir : l'Agave, le Pennisetum, le Typha et le Jonc (Figure 1). En plus des fibres de Lin commerciales (Tex 5000) (Figure 6) fournies par la société Safilin Inc. (Szczytno, Poland).

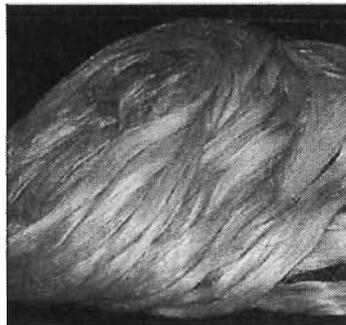


Figure 6 : *Fibres de Lin commerciales (Tex 5000).*

La résine époxy « Adtech™ 820 » et le durcisseur « Adtech™ 824 » sont fournis par la société Adtech plastic systems-Axon-Etats Unis. Le mélange est utilisé comme matrice pour la préparation des plaques de composite avec un rapport en poids résine/durcisseur de l'ordre de 5:1.

2- Réalisation des mats

Les mats ont été fabriqués en utilisant des équipements de laboratoire, couramment utilisés dans la recherche sur les pâtes et papiers, composés d'une formette dynamique, d'une presse-feuille et d'un sèche-feuille (Figure 7) selon la méthode utilisée par Lebrun et al. [3]. Tout d'abord, une feuille de papier humide est préparée en utilisant la formette dynamique. Avec cet équipement, une couche de papier mince et humide est obtenue par pulvérisation d'une quantité contrôlée de la pâte (en suspension dans de l'eau) à l'intérieur d'un tambour rotatif contenant un milieu poreux retenant la pâte à l'intérieur du tambour. La couche de papier humide est ensuite pressée sous différentes pressions (1, 2 et 3MPa) pour extraire davantage l'eau à partir de la feuille humide. La presse de la feuille se compose d'un rouleau de pression et un papier absorbant entre lesquels la couche de papier est comprimée en plusieurs étapes, en augmentant graduellement la pression. Des feuilles de papier de 70g/m^2 , ont été finalement séchées à 100°C avec un sèche-feuille pendant environ 10min. Les feuilles sont par la suite découpées en mats avec des dimensions de $30\text{cm}\times 15\text{cm}$. Un exemple d'échantillons est représenté sur la figure 8.

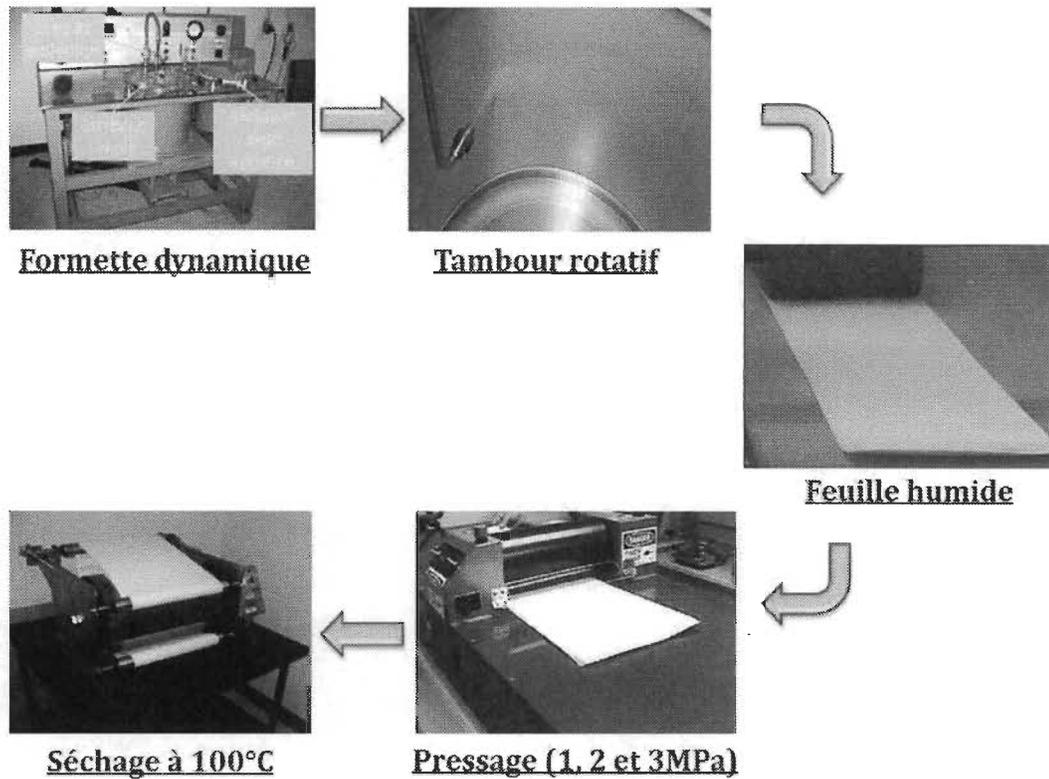


Figure 7 : Méthode de fabrication du renfort.

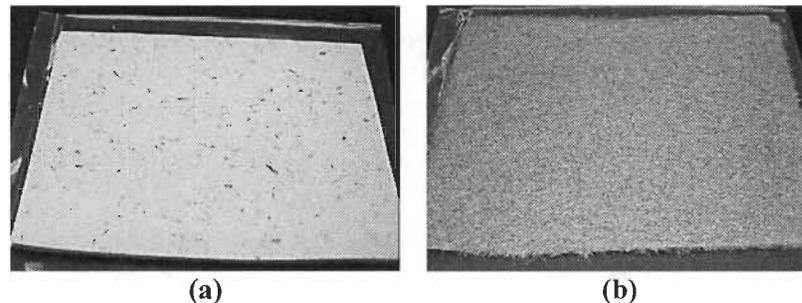


Figure 8 : Exemple de mat de fibres : (a) fibres de Jonc et (b) fibres de Lin.

3- Préparation des composites

Nos matériaux composites sont préparés par une combinaison de la méthode hand lay-up et le moulage par compression [4-20]. Dans un premier temps, les mats sont imprégnés dans la résine époxy mélangée avec le durcisseur pendant 20min, chaque composite se compose de superposition de 10 mats. Le volume de fibres présente 40% du volume total du composite. Les mats pré-imprégnés de résine sont insérés entre deux feuilles de silicone, pour

faciliter le démoulage du composite après la cuisson, puis compressés entre deux plaques de métal dans un four. La cuisson sous compression des composites se fait dans un premier temps à une température de 80°C pendant 30min puis à 140°C pendant 2h. La pression exercée entre les plaques métalliques est ajustée à 10metric tons ($\approx 100\text{KPa}$) pour obtenir un composite avec une épaisseur de l'ordre de 2.5mm. Une fois la plaque est refroidie, le composite est découpé en éprouvettes de dimension de l'ordre de 25cmx2.5cmx2.5mm à l'aide d'une machine électrique à grande vitesse (Figure 9).

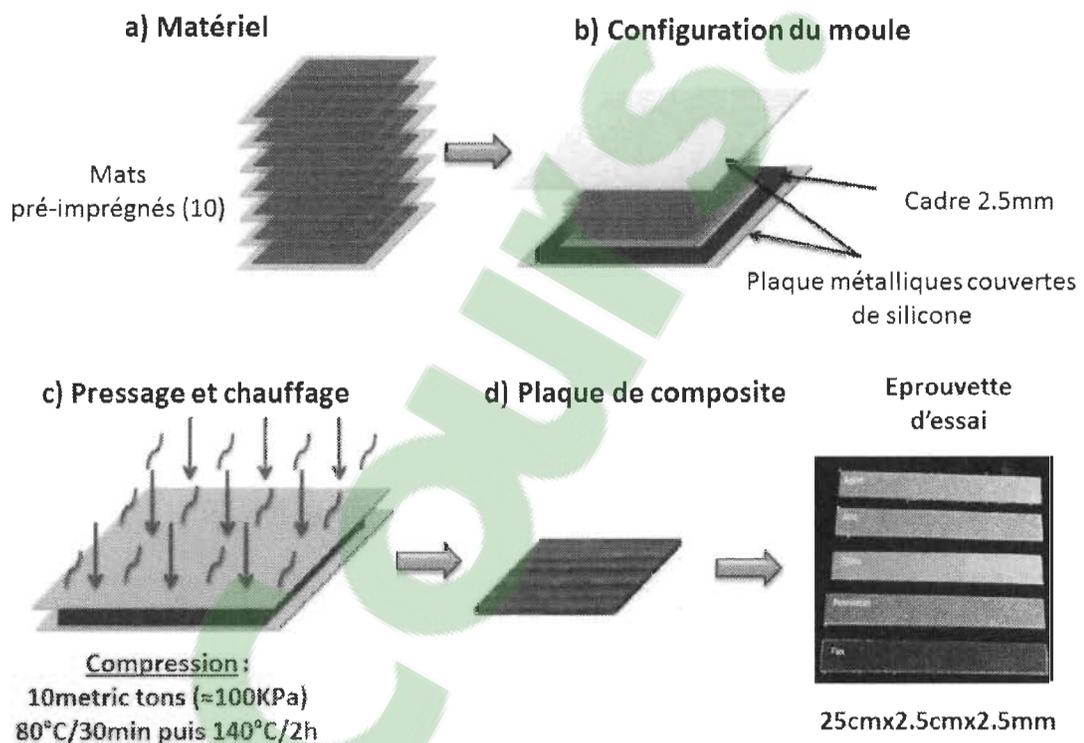


Figure 9 : Protocol de préparation des composites.

Références bibliographiques

- 1- Petit-Conil, M. (1999). Procédés papetiers : Fabrication des pâtes. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J 6 900, 1-12.
- 2- Tappi Test method T205 sp-954 (1995). Préparation des formettes de pâte destinées aux essais physiques. *Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI)*.
- 3- Lebrun, G., Couture, A. et Laperrière, L. (2013). Tensile and impregnation behavior of unidirectional hemp/paper/epoxy and flax/paper/epoxy composites. *Composite Structures* 103, 151-160.
- 4- Hepworth, D.G., Bruce, D.M., Vincent, J.F.V. et Jeronimidis, G. (2000). The manufacture and mechanical testing of thermosetting natural fibre composites. *Journal of Materials Science*, 35,293-298.
- 5- Singha, A.S. et Rana, R.K (2013). Fabrication of polystyrene/agave particle biocomposites using compression molding technique: evaluation of flammability, biodegradability, mechanical and thermal behavior. *Bulletin of Materials Science*, 36(7), 1207-1216.
- 6- Mysamy, K. et Rajendran, I. (2011). Influence of Fibre Length on the Wear Behaviour of Chopped Agave americana Fibre Reinforced Epoxy Composites. *Tribology Letters*, 44, 75-80. doi : 10.1007/s11249-011-9829-z
- 7- Kommula, V.P., Obi Reddy, K., Shukla, M., Marwala, T. et Varada Rajulu, A. (2014). Mechanical properties, water absorption, and chemical resistance of napier grass fiber strand–reinforced epoxy resin composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(8), 693-708. Doi: 10.1080/1023666X.2014.954186
- 8- Rao, K.M.M., Ratna Prasad, A.V., Ranga Babu, M.N.V., Mohan Rao, K. et Gupta, A.V.S.S.K.S. (2007). Tensile properties of elephant grass fiber reinforced polyester composites. *Journal of Materials Science*, 42, 3266-3272. doi: 10.1007/s10853-006-0657-8
- 9- Ramanaiah, K., Ratna Prasad, A.V. et Reddy, K.H.C. (2012). Thermo physical properties of elephant grass fiber-reinforced polyester composites. *Materials Letters*, 89, 156-158.
- 10- Ramanaiah, K., Ratna Prasad, A.V. et Reddy, K.H.C. (2011). Mechanical properties and thermal conductivity of typha angustifolia natural fiber–reinforced polyester composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 16(7), 496-503. Doi: 10.1080/1023666X.2011.598528
- 11- Kitamura, T., Ito, K., Teramura, S., Zhang, Z. et Hamada, H. (2014). Application of multilayered paper processing to hybrid random natural fiber mat. *Energy Procedia*, 56, 247-254. Doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.155
- 12- Marsyahyo, E., Jamasri, Rochardjo, H.S.B. et Soekrisno (2009). Preliminary investigation on bulletproof panels made from ramie fiber reinforced composites for NIJ Level II, IIA, and IV. *Journal of Indian Textile*, 39, 13-26.
- 13- Mahjoub, R., Yatim, J.M., Mohd Sam, A.R. et Raftari, M. (2014). Characteristics of continuous unidirectional kenaf fiber reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, 64, 640-649.

- 14- Assarar, M., Scida, D., El Mahi, A., Poilâne, C. et Ayad, R. **(2011)**. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: flax-fibres and glass-fibres. *Materials and Design*, 32(2), 788-795.
- 15- De Rosa, I.M., Santulli, C. et Sarasini, F. **(2010)**. Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional untreated Phormium tenax leaf fibers. *Materials and Design*, 31, 2397-2405.
- 16- Alavudeen, A., Rajini, N., Karthikeyan, S., Thiruchitrambalam, M. et Venkateshwaren, N. **(2015)**. Mechanical properties of banana/kenaf fiber-reinforced hybrid polyester composites: Effect of woven fabric and random orientation. *Materials and Design*, 66, 246-257.
- 17- Ramesh, M., Sri Ananda Atreya, T., Aswin, U.S., Eashwar, H. et Deepa, C. **(2014)**. Processing and mechanical property evaluation of banana fiber reinforced polymer composites. *Procedia Engineering*, 97, 563-572. Doi: 10.1016/j.proeng.2014.12.284
- 18- Sastra, H.Y., Siregar, J.P., Sapuan, S.M. et Hamdan, M.M. **(2006)**. Tensile properties of arenga pinnata fiber-reinforced epoxy composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1), 149-155.
- 19- Hojo, T., Xu, Z., Yang, Y. et Hamada, H. **(2014)**. Tensile properties of bamboo, jute and kenaf, mat-reinforced composite. *Energy Procedia*, 56, 72-79. Doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.133.
- 20- Jawaid, M., Abdul Khalil, H.P.S. et Abu Bakar, A. **(2011)**. Woven hybrid composites: Tensile and flexural properties of oil palm woven jute fibres based epoxy composites. *Materials Science and Engineering A*, 528, 5190-5195.

CHAPITRE II

Techniques d'analyse des matériaux élaborés

I- Caractérisation des pâtes cellulósiques

1- Morphologie des fibres

Afin de pouvoir classifier les fibres en solution dans la pâte en fonction de leur longueur, largeur et déformation, chaque échantillon de pâte a été soumis à une analyse de qualité des fibres. La longueur et la distribution des fibres cellulósiques des différentes pâtes ont été déterminées par l'appareil « FQA HiRes » (Fiber Quality Analyser) (OpTest, Hawkesbury, Canada) (Figure 1) selon la norme B.4P de l'ATPPC [1].

L'analyse des différents échantillons par FQA permet d'obtenir des graphes de distribution du taux des différentes fibres considérées dans un échantillon quelconque en fonction de la catégorie de la longueur de fibre. Ces graphes permettent d'observer le profil de longueur (**Length Histogram**), la distribution des courbures (**Curl Histogram**) et la distribution d'entortillements (coudes) (**Kink Histogram**) des fibres contenues dans un échantillon de pâte.



Figure 1 : Dispositif FQA HiRes (Fiber Quality Analyser).

2- Rétention d'eau des fibres cellulósiques

La valeur de rétention d'eau (*VRE*) est une propriété qui permet de quantifier la capacité d'absorption d'eau par les fibres. Il s'agit d'un indice de la disponibilité de groupements OH et de l'état d'abîmement des fibres causé par l'hornification. La *VRE* fut mesurée selon la méthode TAPPI UM256 [2] (Figure 2). Une suspension de pâte contenant 1.5g de fibres mélangées avec 200ml d'eau est placée dans un contenant muni d'un tamis au fond fut centrifugée à l'aide d'une Centrifugeuse Multifuge X3FR–Thermo Scientific à une vitesse de 3000G pendant 15min de façon à former un bloc de pâte. Ce dernier est ensuite pesé immédiatement pour éviter l'évaporation. Par la suite, le bloc fut séché à 105°C et pesé.

Les fibres sont remouillées et l'opération est répétée trois fois. La valeur VRE tend à diminuer quand les fibres sont séchées et remouillées. La VRE est calculée en tenant compte de la quantité d'eau retenue par les fibres après la centrifugation, selon l'équation:

$$VRE (g/g) = \frac{W_H - W_S}{W_S} \quad \text{Equation 5}$$

Où : W_H est le poids de l'échantillon humide (après centrifugation) (g) et W_S le poids de l'échantillon sec (g).

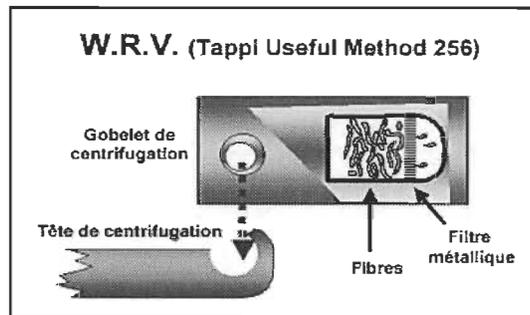


Figure 2 : Schéma du protocole de mesure de la VRE selon la norme Tappi UM-256.

3- Détermination de cristallinité des fibres par RX

Les fibres ont fait l'objet d'une caractérisation par diffraction RX en utilisant un diffractomètre de type Bruker AXS-D8 Advance équipé d'une radiation $CuK\alpha$ ($CuK\alpha_1 : \lambda_1 = 1.5406\text{\AA}$, $CuK\alpha_2 : \lambda_2 = 1.5444\text{\AA}$) dans l'intervalle $5-60^\circ 2\theta$ avec un saut de 0.05° et une vitesse de $1^\circ/\text{min}$ sous une tension de 30kV et un courant de l'ordre de 30mA . L'analyse des données a été effectuée à l'aide du logiciel PANalytical X'Pert HighScore.

Ces tests vont nous permettre de déterminer le taux de cristallinité des différentes fibres cellulosiques et ainsi faire une analogie entre les résultats trouvés et la réponse diélectrique des matériaux élaborés. L'indice de cristallinité, qui est adaptée seulement à la cellulose cristalline I, a été évalué selon la méthode de Ségel [3] en utilisant l'expression suivante :

$$\chi_c (\%) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Equation 6}$$

Où I_{002} est l'intensité de diffraction par le plan (002) à un angle 2θ entre 22° et 23° , et I_{am} est l'intensité de diffraction de la partie amorphe, qui est prise à un angle 2θ angle entre 18° et 19° où l'intensité est minimale. $I_{(002)}$ représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors

que $I_{(am)}$ représente seulement la partie amorphe. Cette méthode suppose que la contribution de la partie amorphe soit la même à 18° qu'à 22.7° .

La diffraction des rayons X peuvent aussi nous fournir des informations sur la taille des cristallites des différentes fibres. Le diamètre des cristallites perpendiculaires au plan (hkl) est calculé à partir de la largeur intégrale à mi-hauteur (β) du pic à 22° selon l'équation Scherrer (1918) :

$$D_{\perp hkl} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{Equation 7}$$

Où : D_{hkl} est la dimension des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan cristallographique hkl; β est la largeur de la raie (en radians) à mi-hauteur ; θ est l'angle de Bragg au sommet de la raie (en radians) ; λ est la longueur d'onde du rayonnement (1.5406Å) et K est une constante de l'ordre de 0.9 [4, 5].

L'élargissement mesuré peut être corrigé de l'élargissement instrumental par :

$$(\beta)^2 = (\beta_{\text{mesuré sur le diffractogramme}})^2 - (\beta_{\text{instrumental}})^2$$

Dans la pratique, l'intensité est souvent quelque peu favorisée au détriment de la résolution expérimentale ce qui conduit à un élargissement instrumental typique de l'ordre de 0.07° (2θ) = 0.07 ($\pi/180$) rad.

La distance réticulaire, d_{hkl} , a été déterminée pour chaque profil en utilisant l'équation de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equation 8}$$

Où : n est un entier (=1), λ est la longueur d'onde des rayons X (1.5406Å), θ est l'angle de diffraction ($2\theta = X_c$), et d est la distance réticulaire [5].

II- Caractérisation des feuilles de papier

Les tests spécifiques au papier ont été effectués dans un environnement à humidité et à température contrôlée selon les normes de l'Association Technique des Pâtes et Papiers du Canada (ATPPC).

Deux types de tests sont effectués:

- **Tests non destructifs** : siccité, épaisseur, porosité, rugosité et propriétés optiques ;
- **Tests destructifs** : déchirement, traction, éclatement, détermination du taux de cendres.

En plus des tests effectués, nous avons: (i) mesuré l'énergie de surface de nos échantillons par la technique d'angle de contact, (ii) étudié les propriétés diélectriques du papier chargé par les céramiques ferroélectriques et (iii) caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) les différents papiers.

1- Tests non destructifs

1-1- Siccité

La détermination de la masse sèche est réalisée selon la norme standard A.2 de l'ATPPC [6]. C'est la quantité d'eau présente dans le papier. Un échantillon de 1g de papier est pesé, avec précision, dans une bouteille tarée. Cette dernière, est introduite dans un four pendant une heure à 105°C. La siccité des échantillons est calculée selon l'équation de perte de poids suivante:

$$\text{Siccité (\%)} = \frac{(W_1 - W_2)}{(W_1 - W_2')} \times 100 \quad \text{Equation 9}$$

Où W_1 : poids de la bouteille avec la pâte humide, W_2 : poids de la bouteille tarée; W_1' est le poids de la bouteille avec la pâte sèche après son introduction dans le four, W_2' est le poids de la bouteille tarée après son introduction dans le four. Les valeurs usuelles sont situées entre 4 et 7%.

1-2- Epaisseur et grammage des formettes

L'épaisseur des différents échantillons est mesurée à l'aide d'un permascopie à sonde externe de type Phynix Surfex Pro S (Figure 3) permettant une mesure rapide et précise. L'épaisseur est exprimée en μm . Le grammage est la masse par unité de surface, exprimé en gramme par mètre carré (g/m^2). Cette mesure a été réalisée selon la norme D.3 de l'ATPPC [7].



Figure 3 : Permascopie à sonde externe Phynix Surfex Pro S pour la mesure d'épaisseur.

1-3- Mesure de porosité

La porosité des feuilles a été mesurée à l'aide d'un appareil PPS (Parker Print Surf) (Figure 4) selon la norme D.31P de l'ATPPC [8]. Le test de porosité sert à calculer le volume d'air qui passe à travers une feuille à chaque minute, sous une pression de 1960kPa, et elle est exprimée en ml/min. La porosité est l'un des facteurs les plus importants qui permettent d'évaluer la surface du papier et qui informent, en conséquence, sur l'état d'enchevêtrement des fibres et donc la densité du papier.

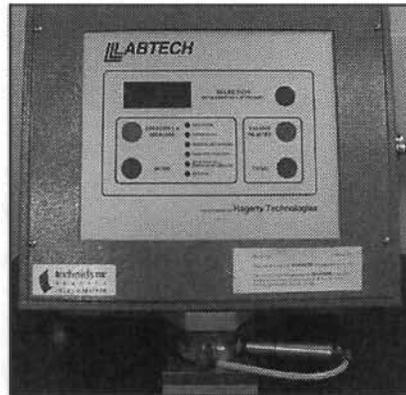


Figure 4 : Appareil PPS (Parker Print Surf) pour la mesure de la porosité et la rugosité du papier.

1-4- Mesure de rugosité

La rugosité est aussi un paramètre important définissant la surface du papier, c'est le contraire du lissé. On la détermine par des méthodes de mesure de profil de surface, micro-contour test,... Le test de rugosité est effectué selon la méthode PPS, suivant la norme D.31P de l'ATPPC [8], qui permet de quantifier un écoulement d'air entre la surface du papier et une surface métallique (Figure 4) à une pression de 980kPa. Le résultat du test est exprimé comme une moyenne des profils de surface en micromètres (μm).

1-5- Test de propriétés optiques

Les propriétés optiques des feuilles de papier sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre Technidyne ColorTouch PC Model ISO (Figure 5) conformément aux normes de l'Association Technique des Pâtes et Papiers du Canada (ATPPC).

Les propriétés évaluées sont :

⇒ La blancheur ISO et l'opacité ;

- ⇒ Les couleurs (espace colorimétrique CIE Lab) à savoir : luminosité L^* , indice vert-rouge a^* et l'indice bleu-jaune b^* ;
- ⇒ Les coefficients de Kubelka-Munk : absorption K et diffusion S de la lumière.

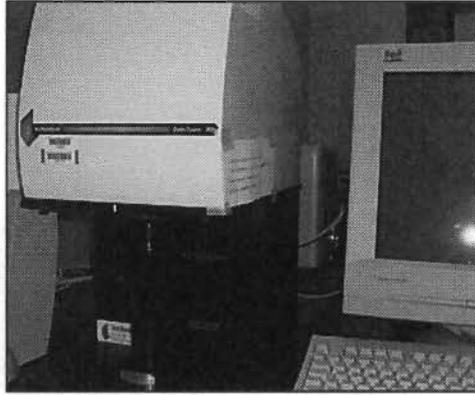


Figure 5 : Spectrophotomètre Technidyne ColorTouch PC Model ISO.

La blancheur est le pourcentage de la lumière réfléchiée à la normale de la surface du papier par rapport à un diffuseur parfait (100%). Une longueur d'onde de 457nm est utilisée, car elle permet de faire coïncider les mesures avec la perception des échantillons, sur une liasse de feuilles assez épaisse pour être opaque. Les mesures sont effectuées selon la norme E.1 de l'ATPPC [9]. L'opacité est une mesure liée à la quantité de lumière qui est transmise. Elle est l'opposé de la transparence. Pour ceci, on mesure la réflexion, R_0 , d'une feuille de papier sur un fond noir, ce dernier a pour fonction d'absorber la lumière transmise. Par la suite, on détermine la réflexion R_∞ correspondante à une pile de feuilles. L'opacité est donc le rapport en pourcentage entre R_0 et R_∞ . Les mesures ont été effectuées à une longueur d'onde de 545nm selon la norme E.2 de l'ATPPC [10]. Le coefficient de diffusion (S) correspond à la fraction du flux de lumière qui est rétro-diffusée au cours de la traversée d'une couche infinitésimale du matériau. Le coefficient d'absorption (K) correspond, quant à lui, à la fraction du flux lumineux qui est absorbée [11]. Les deux paramètres sont déterminés par l'appareil en déduisant la valeur du coefficient de l'absorption et la diffusion à partir des mesures de l'opacité.

L'influence du coefficient de diffusion et d'absorption sur les propriétés optiques du papier peut être liée à la réflectance selon le modèle de Stokes [12] et le modèle de Kubelka-Munk [13]. Cette dernière approche peut être exprimée selon la formule suivante [14] :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Equation 10}$$

Avec : K : coefficient d'absorption, S : coefficient de diffusion et R_{∞} : réflectance mesurée à partir d'une feuille infiniment épaisse.

CIE Lab est un modèle de représentation des couleurs développé par la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), en 1976. Ce modèle de couleur a été créé comme un modèle absolu, indépendant du matériel, pour servir comme référence théorique. Ce modèle complet est utilisé pour décrire toute la gamme de couleurs visible par l'œil humain. Il découple la luminance L de la chrominance (a et b) porteuse de l'information couleur. Chaque couleur de cet espace est décrite par trois critères physiologiques [15]:

- 1- La composante L est la luminance, qui varie de 0 (noir) à 100% (blanc).
- 2- La composante a représente la gamme de l'axe rouge (-127) à vert (128) en passant par le blanc (0) si la luminance vaut 100%
- 3- La composante b représente la gamme de l'axe jaune (-127) à bleu (128) en passant par le blanc (0) si la luminance vaut 100%

La mesure des paramètres de l'espace colorimétrique CIE Lab a été effectuée selon la norme E.5 de l'ATPPC [16].

2- Tests destructifs

2-1- Taux de cendres

La détermination des taux de cendres de nos papiers fabriqués en mélangeant les fibres et les céramiques à des pourcentages précis, va nous permettre de déterminer le taux de céramique effectivement introduit dans chaque feuille. Le pourcentage des cendres est calculé à partir de la masse du résidu après incinération. L'échantillon est calciné dans un four à moufle à la température de 525°C pendant 3h pour une masse de fibres de 1g. Après refroidissement, l'échantillon est de nouveau pesé. Le test est effectué selon la norme G.11 de l'ATPPC [17].

Le taux de cendres (TC), de l'échantillon analysé, exprimé en pourcentage massique est donné par la formule :

$$TC = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \quad \text{Equation 11}$$

Où : M_1 est la masse de la nacelle en grammes, M_2 est la masse de la nacelle et de l'échantillon en grammes, M_3 est la masse de la nacelle plus les cendres, en grammes.

Si H est l'humidité de l'échantillon sec à l'air, le taux de cendres sur sec TC (sec) est donné par la formule :

$$TC(sec) = \frac{TC \times 100}{100 - H} \quad \text{Equation 12}$$

2-2- Test de traction

La résistance des feuilles à la rupture a été testée sur une machine de type Instron 4201 (Figure 6), suivant la méthode standard D.34 de l'ATPPC [18]. Cette grandeur exprime la tension maximale que peut supporter la feuille avant de se rompre. Pour cela, des bandellettes de 10cm par 1.5cm ont été préalablement découpées puis étirées par l'appareil jusqu'à rupture de l'échantillon. L'essai de traction permet d'obtenir plusieurs paramètres, tels le module d'élasticité (MPa), la charge au point maximal (kg), l'élongation au point maximal (%), l'énergie à la rupture (g.cm) et le plus intéressant d'entre eux est le « Tensile Energy Absorption » ou l'absorption d'énergie de traction (g/cm).

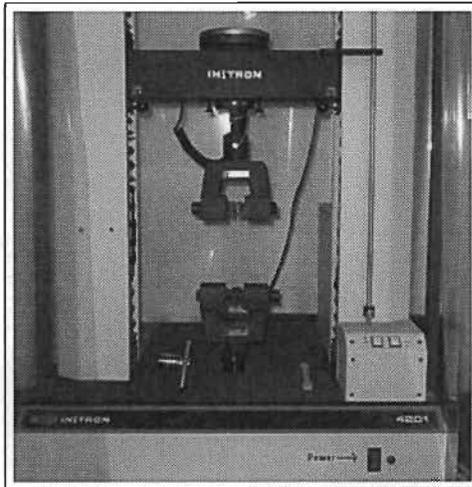


Figure 6 : Appareil de type Instron 4201 pour le test de traction.

2-3- Test de déchirure

La résistance à la déchirure caractérise l'aptitude des feuilles de papier à résister à la déchirure. En d'autre terme, elle désigne la force moyenne nécessaire exercée pour poursuivre le déchirement amorcé par une entaille initiale. Un pendule de 200g.f est adapté aux papiers de faible grammage. Ce test a été réalisé par un déchiromètre à balancier de type ProTear

Elmendorf Tearing Tester (Figure 7) selon la norme D.9 de l'ATPPC [19]. La résistance à la déchirure est exprimée en grammes force (gf) ou en milli-newtons (mN).

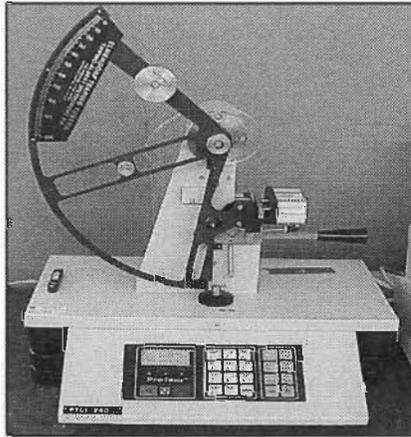


Figure 7 : Déchiromètre à balancier de type ProTear Elmendorf Tearing Tester pour le test de déchirure.

3- Microscopie électronique à balayage des feuilles (MEB)

Afin d'analyser la surface de nos échantillons et mieux élucider les interactions existantes au sein du réseau fibreux, on a eu recours à la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique donne une idée sur la morphologie de la surface du matériau. En outre, cette microscopie a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives de l'état de surface d'une grande utilité [20]. Les observations ont été effectuées à l'aide de l'appareil Jeol JSM-5500 avec une tension d'accélération de 15kV. Avant l'analyse, les échantillons ont été recouverts d'un dépôt d'or dans le but d'augmenter leur conductivité.

4- Mesure de l'angle de contact

L'angle de contact représente l'aptitude d'un liquide à s'étaler par mouillabilité sur une surface. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide et leurs composantes polaire et apolaire, ce qui permet de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface [21].

Les méthodes d'angle de contact et la goutte tombante sont considérées comme les plus convenables pour la détermination de l'énergie de surface des feuilles de papier. Elles

sont simples, rapides et basées sur des équations faciles à utiliser pour le calcul de l'énergie de surface et ses composantes [22-25].

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres (Figure 8) :

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{sl}
- La tension interfaciale solide-vapeur γ_s
- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_l

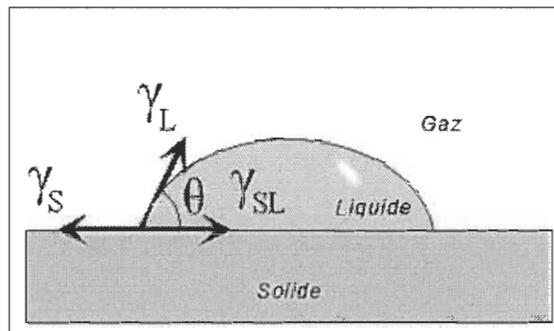


Figure 8 : Angle de contact entre liquide-solide.

Le papier, matériau polaire, rugueux, poreux, et fortement hydroxylé, présente des forces d'interactions dues aux liaisons hydrogènes. Nous présentons le modèle de Good-van Oss-Chaudhry (GvOC), qui tient compte des propriétés acide-base, très utilisé pour ce genre de matériaux. L'énergie de surface d'un matériau est donnée par l'équation de Young (Equation 13) [22-25]. Cette dernière relie l'angle de contact entre un liquide et la surface d'un solide à l'équilibre (Figure 8).

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad \text{Equation 13}$$

Où : γ_s est l'énergie libre de la surface du solide, γ_{sl} est l'énergie libre interfaciale solide/liquide, γ_l est la tension de surface du liquide et θ est l'angle de contact formé entre la goutte liquide et la surface solide.

Le modèle de Young n'est applicable que pour des surfaces solides lisses, non poreuses et faiblement polaires. Comme la plupart des matériaux ne remplissent pas ces conditions, plusieurs modèles ont vu le jour pour déterminer l'énergie de surface de solides ayant différentes topographies et compositions chimiques de surface. Le modèle, qui a eu le plus de succès, qui tient compte de l'établissement des liaisons hydrogènes entre deux surfaces en présence, est celui GvOC [26-30]. Ils l'ont élaboré pendant qu'ils essayent de

faire le lien d'une manière précise entre les composantes de l'énergie de surface et la nature chimique des groupements présents dans le matériau. Pour la composante polaire γ^p , ils utilisent γ^{AB} qui tient compte des interactions Acide-Base et pour la partie non polaire (dispersion) le symbole γ^{LW} où LW décrit toutes les forces de London-van der Waals.

Ainsi, l'énergie de surface peut être décrite comme :

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad \text{Equation 14}$$

La partie polaire tient compte des interactions acide-base, le terme γ^{AB} est une combinaison entre un donneur (γ^-) et un accepteur (γ^+) d'électrons. La tension interfaciale entre le solide et le liquide peut être définie par :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad \text{Equation 15}$$

La combinaison de cette équation avec celle de Young donne l'équation 16:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad \text{Equation 16}$$

L'approche acide-base est considérée être la plus fiable pour la détermination de l'énergie de surface et ses composantes par plusieurs auteurs [31-33].

Quatre liquides ont été utilisés comme sondes à savoir: l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol et le α -bromonaphtalène. Les valeurs respectives de la tension de surface totale et ses composantes dispersives et polaires ont été calculées dans des études ultérieures [34-37] avec le même équipement, en utilisant la méthode de la goutte pendante [38]. Les liquides utilisés dans ce travail sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composantes polaires et dispersives des différentes sondes utilisées pour les mesures de l'angle de contact.

Sonde	(mN/m) γ_L	γ^d	γ^p	γ_L^+	γ_L^-	γ_L^{AB}	γ_L^{LW}
Glycérine (Gly)	64.0	37.0	26.4	3.92	57.4	30.0	34.0
Ethylène glycol (EG)	48.0	30.9	17.4	1.92	47.0	19.0	29.0
Propylène glycol (PG)	35.4	26.4	9.0	-	-	-	-
α -Bromonaphtalène (BN)	44.4	44.0	0.0	0.0	0.0	0.0	44.4

La vitesse d'absorption d'un liquide par les feuilles de papier va nous donner des informations sur les interactions fibres-fibres et l'affinité solvant-fibre. Un calandrage à 80°C et sous une pression de 450PSI des feuilles de papier a été effectué avant les mesures de

l'angle de contact. Trois mesures par feuille analysée sont effectuées et la moyenne des analyses est déterminée en mN/m.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre Krüss DSA1 (Software for Drop Shape Analysis) (Figures 9). L'appareil est constitué d'une caméra CCD, d'un porte-échantillon à déplacement horizontal, un porte-seringue à déplacement vertical et horizontal et une source de lumière diffuse. L'échantillon solide est collé sur le porte-échantillon de façon à ce que la surface soit la plus plane possible. Un volume de 3 μ l d'un liquide de référence est déposé sur la surface grâce à la micro-seringue. Ensuite, une source de lumière éclaire la goutte, qui est digitalisée par une caméra CCD reliée à un ordinateur. Finalement, un logiciel détermine l'angle de contact.

L'image de la goutte, assimilée à une calotte sphérique est acquise par la caméra traitée par un programme spécifique déterminant la valeur de l'angle de contact en appliquant l'équation :

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D} \quad \text{Equation 17}$$

Où : θ est l'angle de contact, h est la hauteur de la goutte et D est la longueur de la base de la goutte.

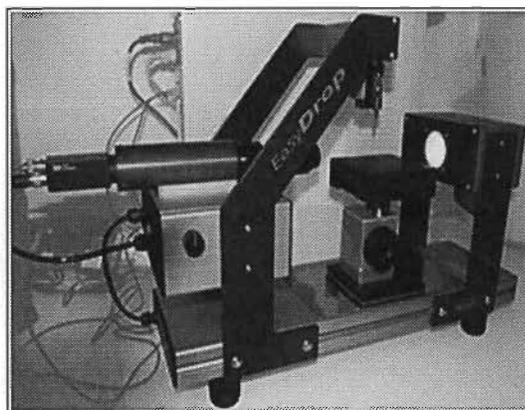


Figure 9 : Tensiomètre Krüss DSA1 (Software for Drop Shape Analysis) pour la mesure de l'angle de contact.

5- Mesures diélectriques

Les mesures diélectriques de nos échantillons chargés par les particules ferroélectriques (BaTiO₃ et SrTiO₃) ont été effectuées à l'aide d'un impédancemètre « Agilent 4294A » en utilisant une cellule « Agilent 16451B » permettant la mesure directe, sans

métallisation des échantillons (Figure 10) [39]. Les mesures ont été effectuées à température ambiante (25°C) sous une tension de 1V avec un balayage de fréquence allant de 40Hz à 10MHz. Avant d'effectuer les mesures diélectriques, les échantillons ont été séchés dans une étuve à 100°C afin d'éliminer l'eau résiduelle dans les feuilles de papier. Les échantillons destinés pour les mesures ont un rayon de 2.5mm et une épaisseur d'environ 180µm. Les mesures diélectriques permettent de déterminer la permittivité diélectrique et le facteur de perte du matériau.

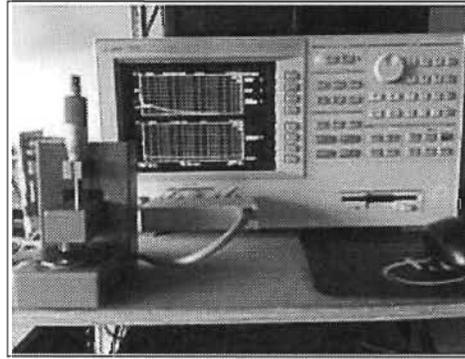


Figure 10 : Impédancemètre « Agilent 4294A » utilisé pour les mesures diélectriques.

La constante diélectrique (ϵ') représente l'aptitude d'un matériau à se polariser et à stocker des charges suite à l'application d'un champ électrique externe à travers deux plaques parallèles agissant comme un condensateur [40]. Les propriétés diélectriques d'un matériau dépendent de la polarisabilité de ses constituants contribué principalement par des polarisations interfaciales, dipôlares, atomiques et électroniques [41-46]. Le papier est de nature hétérogène et donc la polarisation interfaciale a une influence supérieure sur les propriétés diélectriques à très basses fréquences. La présence de groupements polaires dans la fibre naturelle (groupement OH de la cellulose et de l'eau) et les céramiques contribuent à la polarisation. Les polarisations atomiques et électroniques n'affectent pas la constante diélectrique [41]. La constante diélectrique est exprimée par l'équation suivante :

$$\epsilon' = \frac{C.t}{A.\epsilon_0} \quad \text{Equation 18}$$

Où : C représente la capacitance, t est l'épaisseur de l'échantillon, A est la surface de la coupe transversale de l'échantillon et ϵ_0 signifie la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$).

Etant donné que les paramètres dimensionnels sont considérés comme constants (l'épaisseur et la température), l'erreur de mesure de la constante diélectrique (ϵ_r) n'est autre que l'erreur de mesure de la capacité (C_p), qui est d'environ 5%.

La perte électrique ou la quantité d'énergie dissipée par le matériau isolant lorsque la tension est appliquée au circuit peut être représentée au moyen d'un facteur de dissipation, qui peut être exprimé par l'équation suivante [47]:

$$\text{Tan } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Equation 19}$$

Où : ϵ' est la constante diélectrique, ϵ'' est le facteur de perte et $\text{Tan}\delta$ est le facteur de dissipation.

III-Caractérisation des composites

1- Caractérisation des mats

Des mesures de porosité et de rugosité des mats ont été effectuées dans un environnement à température et humidité contrôlée selon la norme D.31P de l'ATPPC [8] à l'aide de l'appareil Parker Print Surf (PPS) (Figure 4). En outre, la surface des mats de fibres a fait l'objet d'une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant l'instrument Joel JSM JSM-5500 afin de mieux illustrer l'état des différentes fibres dans le réseau fibreux.

2- Caractérisation des composites

2-1- Essais de traction

Les éprouvettes ont été testées à l'aide d'un appareil « Instron LM-U150 » monté avec une cellule de 150kN de charge calibrée dans l'intervalle de 0 à 10kN pour la précision des mesures de traction. Un extensomètre de 25mm a été utilisé pour mesurer la déformation. Les tests de traction ont été effectués selon la norme ASTM D3039 [48]. Seuls les échantillons qui sont en accord avec la norme ont été maintenus pour les calculs, en s'assurant d'avoir le nombre minimal de coupons requis par la norme. Dans notre cas on a pris cinq bonnes mesures pour l'étude des propriétés de traction de nos matériaux. Avant de réaliser les essais de traction, les éprouvettes sont conditionnées dans un four à 60°C.

2-2- Etude microscopique

L'observation des faciès de rupture suite aux essais de traction a été faite par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide de l'instrument « Jeol JSM-5500 ». Les échantillons ont été métallisés afin de les rendre conducteurs avant l'observation par MEB.

Références bibliographiques

- 1- PAPTAC standard testing method B.4P (2011). Fibre Length of Pulp and Paper by Automated Optical Analyzer Using Polarized Light. *Pulp and Paper Technical Association of Canada*. Consulté sur le site: <http://standards.globalspec.com/std/1311573/paptac-b-4p>, le 02/10/2015.
- 2- Tappi Useful Method UM-256 (2011). Water retention value. *Technical association of the pulp and paper industry (TAPPI)*. Consulté sur le site: <http://www.terastandard.com/uploads/preview/TAPPI/TDOUYDAAAAAAAAA-1378567648.pdf>, le 02/10/2015.
- 3- Segal, L., Creely, L., Martin, A.E. et Conrad, C.M., (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786-794.
- 4- Davidson, T.C., Newman, R.H., et Ryan, M.J. (2004). Variations in the fiber repeat between samples of cellulose I from different sources. *Carbohydrate Research*, 339, 2889-2893.
- 5- El Oudiani, A., Chaabouni, Y., Msahli, S. et Sakli, F. (2012). Mercerization of Agave americana L. fibers. *The Journal of The Textile Institute*, 103(5), 565-574. Doi: 10.1080/00405000.2011.590010
- 6- PAPTAC A.2 (2006). Air-dry weight determination of wood pulp. *PAPTAC standard testing method*. Consulté sur le site : <http://standards.globalspec.com/std/1168589/paptac-a-2>, le 02/10/2015.
- 7- PAPTAC D.3 (2011). Grammage of paper and paperboard. *PAPTAC standard testing method*. Consulté sur le site: <http://standards.globalspec.com/std/1410644/paptac-d-3>, le 02/10/2015.
- 8- PAPTAC D.31P (1997). Roughness/Porosity of paper "Print-surf method". *PAPTAC standard testing method*. Consulté sur le site: <http://standards.globalspec.com/std/927705/paptac-d-31p>, le 02/10/2015.
- 9- PAPTAC E.1 (1990). Brightness of pulp, paper and paperboard. *PAPTAC standard testing method*. Consultable sur le site: <http://standards.globalspec.com/std/586526/paptac-e-1>, le 02/10/2015.
- 10- PAPTAC E.2 (2011). Opacity of paper. *PAPTAC standard testing method*. Consulté sur le site : <http://standards.globalspec.com/std/1357289/paptac-e-2>, le 02/10/2015.
- 11- Savoye, L. (2011). *Réduction de l'impact environnemental du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France.
- 12- Scallan, A.M. (1985). An alternative approach to the Kubelka-Lunk theory. *Journal of pulp and paper science*, 11(3), 80-84.
- 13- Akker, V.d. (1949). Scattering and absorption of light in paper and other diffusing media. *Tappi*, 32(11), 498-501.
- 14- Ragauskas, A.J. (1995). Brightness properties of pulp and paper. In T.E. Connors et S. Banerjee, *Surface Analysis of Paper*, (p. 109-118). CRC Press, New York.

- 15- Ainouz, S. (2006). Analyse et traitement des images codées en polarisation. Signal and Image processing. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, France.
- 16- PAPTAC E.5 (2011). Pulp, paper and paperboard - colour measurement with a diffuse/zero geometry tristimulus reflectometer (illuminant c, 2° observer). *PAPTAC standard testing method*. Consulté sur le site: <http://standards.globalpec.com/std/1364809/paptac-e-5>, le 02/10/2015.
- 17- PAPTAC G.11 (2013). Ash in wood, pulp, paper and paperboard by ignition at 525°C. *PAPTAC standard testing method*. Consulté sur le site: <http://standards.globalpec.com/std/1616033/paptac-g-10>, le 02/10/2015.
- 18- PAPTAC D.34 (2011). Tensile breaking properties of paper and paperboard (constant rate of elongation method). *PAPTAC standard testing method*. Consulté sur le site: <http://standards.globalpec.com/std/1400322/paptac-d-34>, le 02/10/2015.
- 19- PAPTAC D.9 (1993). Internal tearing resistance of paper, paperboard and pulp handsheets. *PAPTAC standard testing method*. Consulté sur le site: <http://standards.globalpec.com/std/662388/paptac-d-9>, le 02/10/2015.
- 20- Cornet, A. et Deville, J.-P. (1998). Méthodes d'analyse de l'ingénieur des surfaces. In A. Cornet et J.-P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, (p. 163-242), EDP Sciences, France.
- 21- Courbin, L. et Stone, H.A. (2007). Your wetting day. *Physics Today*, 60(2), 84-85.
- 22- Briggs, D., Rance, D.G. et Briscoe, B.J. (1996). Surface Properties. In G. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo et P. Sigwalt, *The Synthesis, Characterisation, Reactions and Applications of Polymers, Comprehensive Polymer Science*, (p. 707-732). Pergamon Press, Oxford, England.
- 23- Chibowski, E. (2003). Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Advances in Colloid Interface Science*, 103, 149-172.
- 24- Shen W., Filonanko Y., Truong Y., Parker I.H., Brack N., Pigram P. et Liesegang J. (2000). Contact angle measurement and surface energetics of sized and unsized paper. *Colloids and Surfaces A*, 173(1-3), 117-126. doi: 10.1016/S0927-7757(00)00454-4
- 25- Chibowski, E. et Perea-Carpio R. (2002). Problems of contact angle and solid surface free energy determination. *Advances in Colloid Interface Science*, 98, 245-264.
- 26- van Oss, C.J., Good, R.J. et Chaudhury, M.K. (1986). The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111, 378-390.
- 27- van Oss, C.J., Chaudhury, M.K. et R.J. Good. (1988). Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir*, 4(4), 884-891.
- 28- van Oss, C.J., Chaudhury, M.K. et R.J. Good. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Reviews*, 88, 927-941.
- 29- van Oss, C.J., Giese, R.F. et Good, R.J. (1990). Reevaluation of the surface tension components and parameters of polyacetylene from contact angles of liquids. *Langmuir*, 6(11), 1711-1713.
- 30- van Oss, C.J. (1990). Mechanisms of conditions for repulsive van der Waals, repulsive hydrogen interactions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 11, 491-502
- 31- Gardner, D.J. (1996). Application of the Lifshitz-van der Waals acide-base approach to determine wood surface tension components. *Wood and Fiber Science*, 28(4), 422-428.

- 32- Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A. et Tschegg, S. (2001). A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 181(1-3), 279-287.
- 33- Walinder, M.E.P. et Gardner, D.J. (2002). Acide-base characterization of wood and selected thermoplastics. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(12), 1625-1649.
- 34- Moutinho, I., Figueiredo, M.M. et Ferreira, P.J. (2007). Evaluating the surface laboratory made paper sheet by angle contact measurements. *Tappi Journal*, 6(6), 26-32.
- 35- Wu, W. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: colloid and surface phenomena. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 446-452.
- 36- Lee, L.-H. (2000). Adhesion and surface hydrogen bond components for polymers and biomaterials. In L.P. Demajo, D.S. Rimai et L.H. Sharpe, *Fundamentals of Adhesion and Interfaces*, (p. 1-18). Gordon and Breach Science Publishers, Singapore.
- 37- Hansen, C.M. (2007). The future. In C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, (p. 321-344). CRC Press, New York.
- 38- Roe, R.J., Bachetta, V.L. et Wong, P.M. (1967). Refinement of pendent drop method for the measurement of surface tension of viscous liquid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 71, 4190-4193.
- 39- Agilent Technologies (2008). Agilent 16451B Dielectric test fixture- operation and service manual. *Agilent Technologies*, Hyogo, Japan. Consulté sur le site: http://www3.nd.edu/~nano/facilities/at_man_Agilent16451B_DielectricTestFixture.pdf, le 02/10/2015.
- 40- Gejo, G., Kuruvilla, J., Nagarajan, E.R., Tomlal Jose, E. et George, K.C. (2013). Dielectric behaviour of PP/jute yarn commingled composites: Effect of fibre content, chemical treatments, temperature and moisture. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 47, 12-21
- 41- Jose, T.L., Thomas, P.C., George, K.C., Jayanarayanan, K. et Joseph, K. (2010). Impact, tear, and dielectric properties of cotton/polypropylene commingled composites. *The Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(12):1861-1874.
- 42- Fraga, A.N., Frulloni, E., Osa, O., Kenny, J.M. et Vazquez, A. (2006). Relationship between water absorption and dielectric behaviour of natural fibre composite materials. *Polymer Testing*, 25(2), 181-187.
- 43- Mehta, N.M. et Parsania, P.H. (2006). Fabrication and evaluation of some mechanical and electrical properties of jute-biomass based hybrid composites. *The Journal of Applied Polymer Science*, 100, 1754-1758.
- 44- Pethrick, R.A. et Hayward, D. (2002). Real time dielectric relaxation studies of dynamic polymeric systems. *Progress in Polymer Science*, 27, 1983-2017.
- 45- Chand, N. et Jain, D. (2005). Effect of sisal fibre orientation on electrical properties of sisal fibre reinforced epoxy composites. *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, 594-602.

- 46- Boinard, E., Pethrick, R.A. (2000). The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetheretherketone exposed to water and brine. *Polymer*, 41, 1063-1076.
- 47- Haseena, A.P., Unnikrishnan, G. et Kalaprasad, G. (2007). Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites. *Composite Interfaces*, 14(7-9), 763-786. Doi: 10.1163/156855407782106582.
- 48- ASTM D3039 (2000). Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. *American Society for Testing and Materials Standards*, 105-116. Consulté sur le site: <http://file.yizimg.com/175706/2012061422194947.pdf>, le 02/10/2015.

PARTIE C

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

- * Etude des propriétés du papier issu des plantes vivaces et des pâtes commerciales**
- * Etude des propriétés de traction de composites renforcés par les fibres lignocellulosiques**

CHAPITRE I

Etude des propriétés du papier issu des plantes vivaces et des pâtes commerciales

Introduction

Dans cette étude, nous avons à comparer et discuter les résultats des propriétés de surface, de texture, des propriétés mécaniques et diélectriques des feuilles de papier préparées à partir de différentes pâtes issues de plantes marocaines pérennes en plus de celles produites à partir de deux pâtes commerciales à savoir la pâte Kraft et TMP ayant servies de référence. Nous avons adopté le même procédé d'extraction des fibres à partir des différentes plantes utilisées dans ce travail. Aussi, un protocole identique a été employé pour la réalisation des échantillons de papier, la méthode standard Tappi T205 sp-954. Les pâtes utilisées dans la réalisation des formettes ont été analysées du point de vue morphologie de fibres. Le papier est étudié sur le plan rugosité, porosité, énergie de surface, essais mécaniques, essais diélectriques et microscopie électronique à balayage.

I- Caractérisation des pâtes de fibres végétales et les fibres commerciales

1- Distribution et morphologie des fibres issues des différentes espèces

Tout au long de la transformation des plantes en feuille de papier, les fibres cellulosiques sont soumises à des traitements physico-chimiques de grande intensité, leur morphologie s'en trouve inévitablement modifiée. Les conséquences sur les fibres vont se traduire par une diminution de la taille des fibres et apparition de fines. En outre, la création de courbures et d'entortillements au cours des différents traitements vont affecter différemment les fibres selon la nature de la plante [1]. Ces transformations affectent le comportement du produit final qui est le papier. Un des enjeux au fil de la fabrication de la pâte et du papier est de limiter les effets néfastes des procédés sur la morphologie au profit des effets positifs. L'analyse morphologique des fibres apparaît ainsi d'une utilité majeure.

La distribution moyenne des fibres a été mesurée par l'appareil FQA. Les graphes obtenus, Figures 1-8, représentent la longueur moyenne des fibres (*Length Histogram*), la distribution de courbures (*Curl Histogram*) et d'entortillements (coudes) (*Kink Histogram*) qui apparaissent le long des fibres.

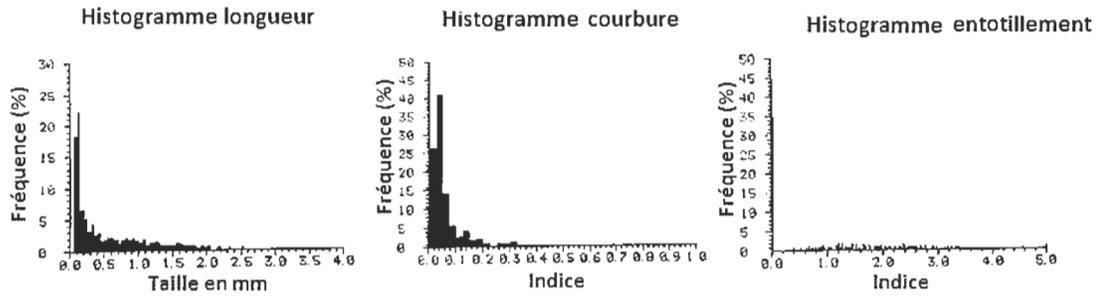


Figure 1 : Distribution de forme pour la pâte Agave.

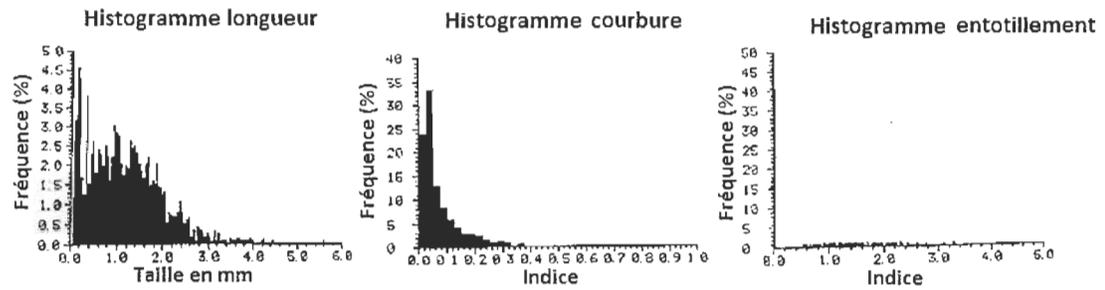


Figure 2 : Distribution de forme pour la pâte Halfa.

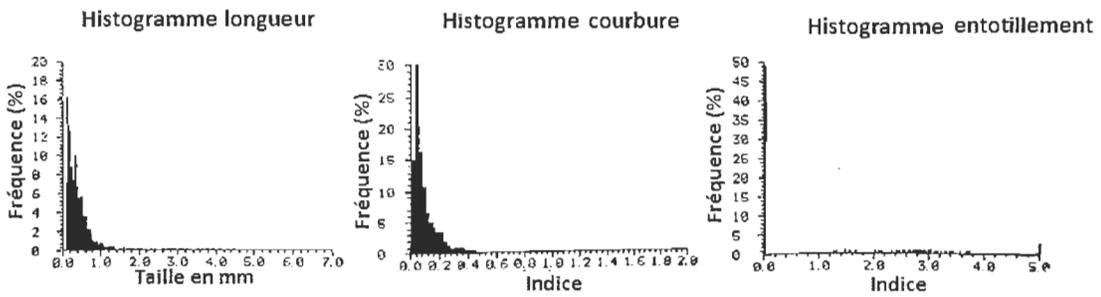


Figure 3 : Distribution de forme pour la pâte Jonc.

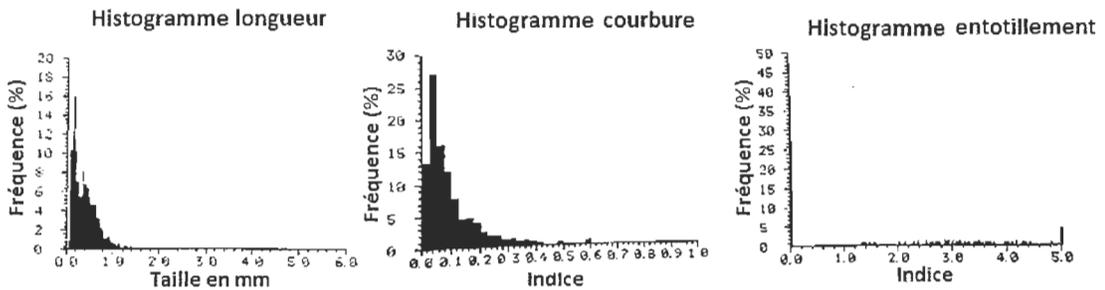


Figure 4 : Distribution de forme pour la pâte Typha.

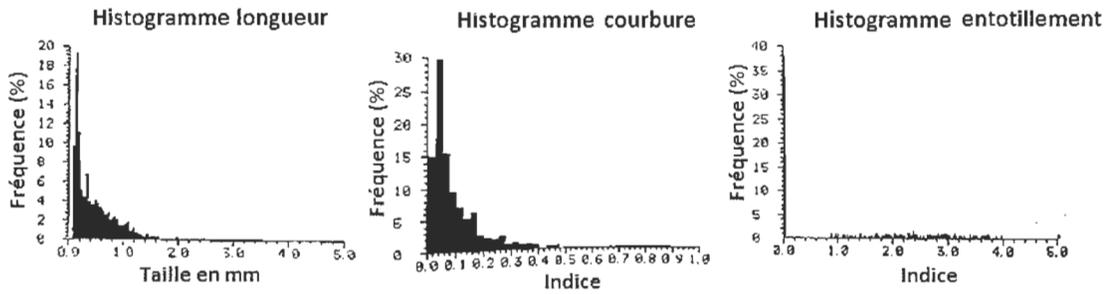


Figure 5 : Distribution de forme pour la pâte Pennisetum.

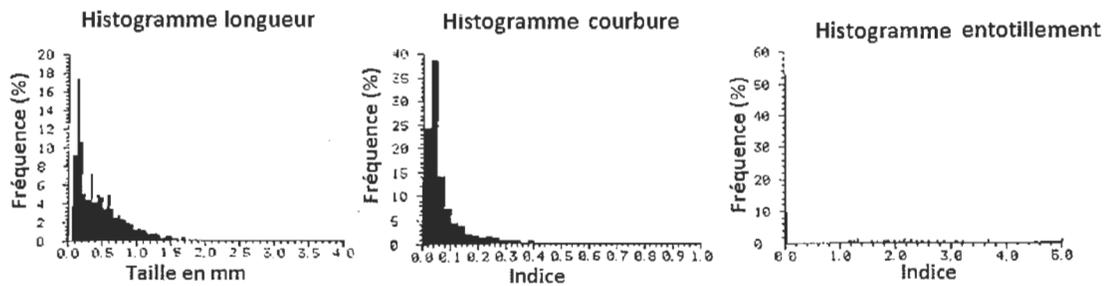


Figure 6 : Distribution de forme pour la pâte Diss.

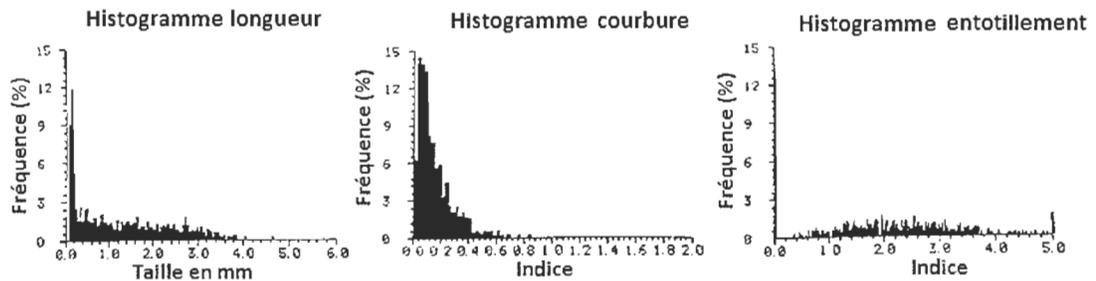


Figure 7 : Distribution de forme pour la pâte Kraft.

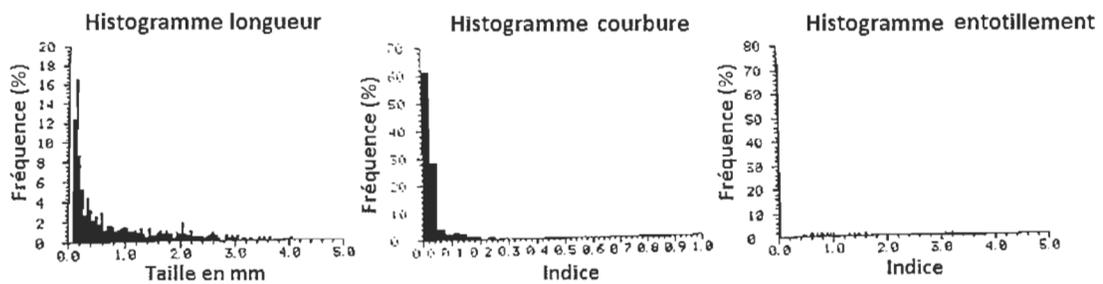


Figure 8 : Distribution de forme pour la pâte TMP.

Les valeurs moyennes des différentes grandeurs (teneur en fines, longueur moyenne des fibres (Mean length), indice de courbure moyen (Mean Curl), et indice d'entortillement moyen (Mean Kink)) sont regroupées dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1 : Distribution de formes des fibres issues des différentes espèces.

Caractéristiques de la fibre		Agave	Penn	Typha	Jonc	Diss	Halfa	Kraft	TMP
Teneur en fines (%)	Arithmétique	46.55	39.74	36.21	36.17	37.00	36.67	25.73	37.48
	Longueur pondérée	10.11	11.81	12.56	14.17	11.11	13.56	2.49	5.89
Longueur moyenne (mm)	Arithmétique	0.517	0.436	0.366	0.352	0.433	1.15	1.21	0.774
	Longueur pondérée	1.153	0.793	0.617	0.584	0.747	1.69	2.17	1.775
	Poids pondéré	1.621	1.192	1.139	1.050	1.089	2.10	2.64	2.409
Moyenne de Courbures	Arithmétique	0.056	0.092	0.099	0.090	0.065	0.077	0.155	0.033
	Longueur pondérée	0.059	0.102	0.100	0.097	0.074	0.091	0.166	0.034
Moyenne d'entortillements	Indice d'entortillement/mm	1.08	1.61	1.68	1.47	1.13	1.04	2.04	0.44
	Angle total d'entortillement	23.0	29.2	25.9	23.3	19.5	28.6	70.6	9.7
	Entortillements/mm	0.47	0.56	0.40	0.33	0.42	0.55	0.90	0.18

A l'instar des fibres lignocellulosiques, l'examen des figures de 1 à 8 et les valeurs du tableau 1, montrent que nos fibres présentent des pourcentages variables en fines (entre 25 et 46) accompagnés par une forte population de faibles longueurs en plus de la présence de courbures et d'entortillements le long des fibres. Les teneurs en fines ainsi que les longueurs moyennes pondérées (LW) des fibres des différentes plantes, sont proches des valeurs trouvées par d'autres auteurs ayant travaillé sur des plantes annuelles et pérennes [2-4]. Ces valeurs sont influencées par la période de récolte, la nature de la plante et par l'histoire de traitement pour l'extraction des fibres et le blanchiment [5]. Au cours du traitement des fibres, elles vont adopter des configurations et des conformations différentes à cause de nouvelles fonctions et de nouveaux environnements générés.

Cette analyse morphologique est utile puisqu'elle permet de déterminer les pourcentages des particules fines, celles-ci ayant des effets considérables sur les propriétés du papier à savoir : (i) le drainage [6], (ii) la densité des feuilles de papier, puisque l'augmentation de la teneur en particules fines et la grande surface de contact contribuerait à améliorer l'adhérence, conduisant à des feuilles plus denses; (iii) les propriétés optiques, vu que les fibres de courte taille et la grande quantité de particules fines fournissent une base pour un remplissage des vides existants, ce qui pourrait influencer l'opacité des feuilles [7]; et (iv) les propriétés mécaniques du papier puisque les fines influencent la cohésion des feuilles de papier. En effet, leur adjonction à une formulation de pâte à papier peut générer un produit ayant les caractéristiques requises. Les travaux de Ferreira et al. (1999) [8], Seth (2003) [9] ainsi que Serviö et Nurminen (2004) [10] montrent l'effet des fines sur les propriétés

mécaniques et optiques du papier en optimisant ce pourcentage selon les caractéristiques du produit désiré.

On peut dire donc qu'à partir de l'analyse de la morphologie des fibres on peut prévoir et même contrôler les propriétés du produit final.

Les déformations de fibres, indices de courbures et d'entortillements (curl et kink), jouent un rôle important dans les propriétés du papier. Elles peuvent réduire les forces de fibres individuelles, mais restent importantes pour promouvoir les propriétés d'absorption de lumière en masse de la feuille de papier. Elles améliorent la porosité du papier, la souplesse et l'absorption d'eau. Joutsimo (2004) [11] a affirmé que les déformations de la fibre ne réduisent pas sa résistance. Or, Nyholm et al. (2001) [12] ont suggéré que le degré de déformation influence la résistance et le gonflement de la fibre. Un grand nombre de dislocations peut réduire le module d'élasticité et la résistance de la fibre et par conséquent, une diminution de la résistance à la traction, de la résistance à la déchirure et du module d'élasticité du papier. En outre, Wathén (2006) [13] a déclaré que la courbure de la fibre affecte l'organisation des fibrilles dans la paroi cellulaire tandis que la résistance du papier est affligée par le nombre d'entortillements. D'autre part, les courbures semblent affecter surtout la résistance à la traction du papier et dans une certaine mesure l'allongement de la feuille de papier. Toutefois, elles contribuent à l'amélioration de la résistance à la traction dans la direction Z du papier [14].

A partir des analyses FQA, nous avons tracé des histogrammes regroupant les grandeurs de toutes les pâtes (teneurs en fines, longueurs pondérées, indices curl et kink). Ceci, nous a permis d'avoir une vision globale comparative de toutes les fibres obtenues (Figure 9).

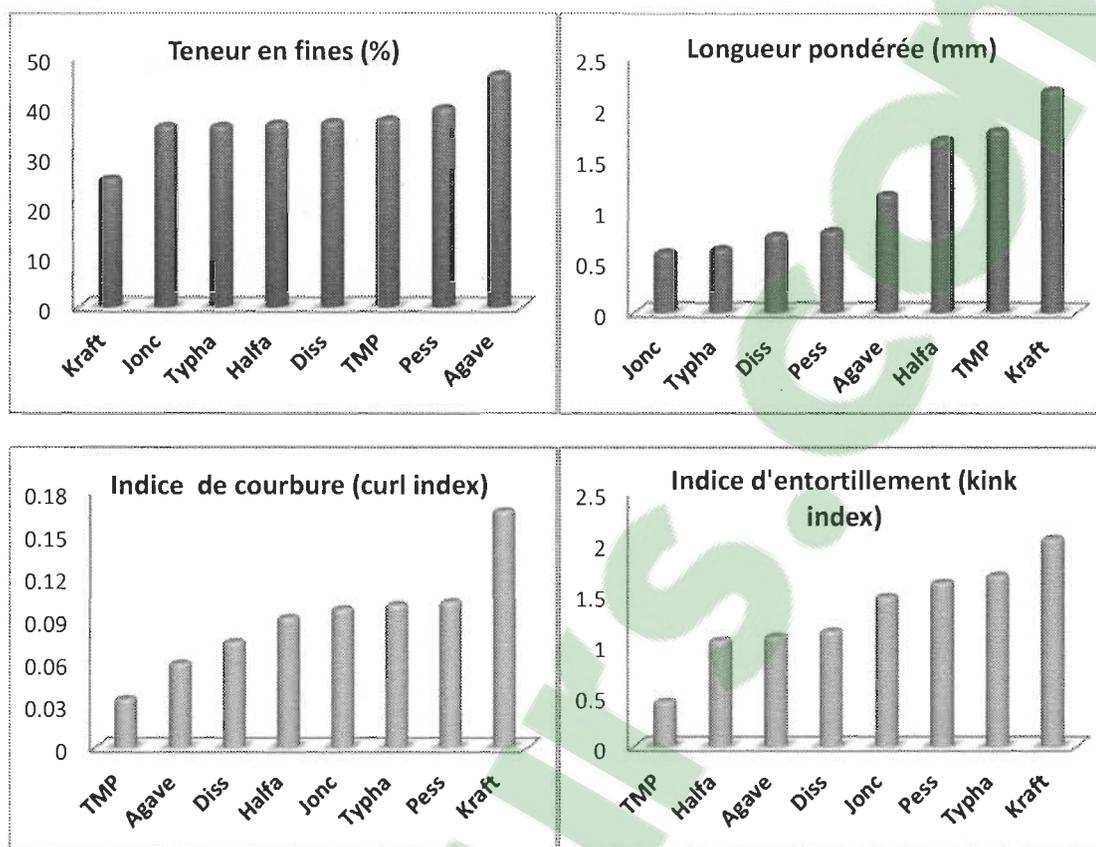


Figure 9 : Distribution morphologique des fibres des différentes plantes.

Les valeurs de la teneur en fines de nos fibres sont presque identiques et similaires à celles de la pâte TMP ($\approx 37\%$) à l'exception des fibres d'Agave qui contiennent un pourcentage élevé en fines (46%), tandis que la pâte Kraft représente la teneur en fine la plus faible (25%). Comme il est montré par les figures 1-8 et le tableau 1, la pâte Kraft et TMP représente une longueur moyenne en poids des fibres plus élevée, respectivement 2.17mm et 1.78mm, comparé à nos fibres (valeurs entre 0.58mm et 1.69mm). On déduit que les fibres issues de nos plantes sont des fibres courtes par rapport aux fibres de la pâte Kraft et la pâte TMP. Ceci est confirmé par les graphes de distribution de la longueur (Length histogram) de la pâte Kraft et TMP qui présentent une population de fibres ayant des longueurs s'étalant jusqu'à 4.4mm pour Kraft et 3.6mm pour TMP.

En outre, on voit bien que l'indice de courbure et d'entortillement des fibres ainsi que leurs angles d'entortillements (kink angle) (entre 19° et 29°) sont proches et les valeurs trouvées pour nos fibres se situent entre celles de TMP et celles de Kraft (0.034 (TMP) < indice de courbure (fibres) < 0.166 (Kraft) ; 0.44 (TMP) < indice d'entortillement (fibres) <

2.04 (Kraft) ; 9.7° (TMP) < angles d'entortillement (fibres) < 70.6° (Kraft)). Ce qui montre que le procédé utilisé génère des fibres de déformations plus au moins comparables et maitrisables. D'autre part, on a remarqué une certaine relation de linéarité entre l'indice de courbure et l'indice d'entortillement (Figure 10) ; plus la fibre est déformée en courbure plus elle sera candidate à un éventuel coude. Cette relation ne dépend quasiment pas de la longueur des fibres.

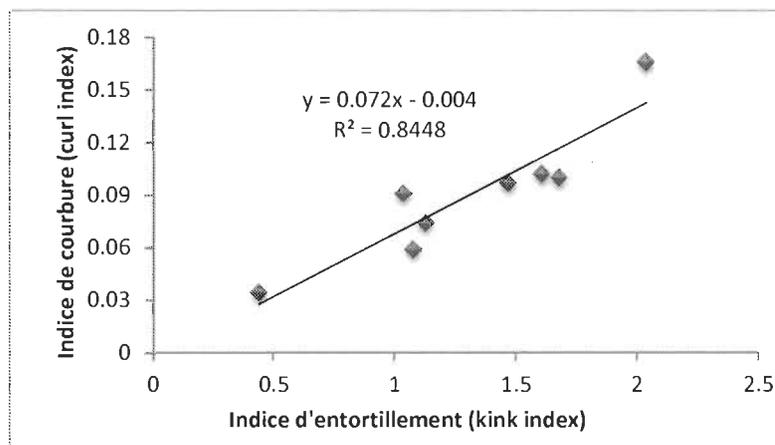


Figure 10 : Relation de linéarité entre l'indice curl et l'indice kink pour les différentes fibres.

Il ressort de ces résultats que les procédés adoptés pour la préparation des fibres ont engendré des fibres de longueurs et de formes différentes qui dépendent de la plante d'origine. Ceci va amplement affecter les propriétés du papier final.

2- Rétention d'eau des fibres cellulosiques (VRE)

La force humide est une propriété papetière importante pour des applications cibles comme les papiers filtres, les papiers tissu et les papiers à haute absorbance. L'absorption d'eau est en relation directe avec la capacité des fibres d'établir des liaisons chimiques entre elles, du moment que le principe est le même dans les deux cas : la disponibilité de groupements hydroxyles. La capacité des fibres à retenir l'eau est étroitement liée à leur composition chimique, aux traitements mécaniques appliqués et aux conditions de séchage. Par exemple, la présence de matériaux hydrophobes, tels que la lignine, réduisent la valeur VRE, tandis que les matériaux hydrophiles, tels que l'hémicellulose, l'augmentent. D'autre part, le processus de raffinage modifie la structure de la fibre en créant une fibrillation interne et externe, améliorant ainsi la capacité des fibres à retenir de l'eau [15]. Les délaminations,

causées par le procédé du raffinage, représentent des caractéristiques spécifiques qui contribuent en grande partie à la rétention d'eau par la formation de larges pores d'une largeur d'environ 20nm entre les lamelles [16]. Le procédé de séchage, quant à lui, provoque à l'opposé du raffinage, une hornification, un phénomène partiellement réversible qui diminue la VRE de fibres sèches [17]. L'hornification est donc un concept qui caractérise la perte de la capacité d'absorption de la paroi cellulaire.

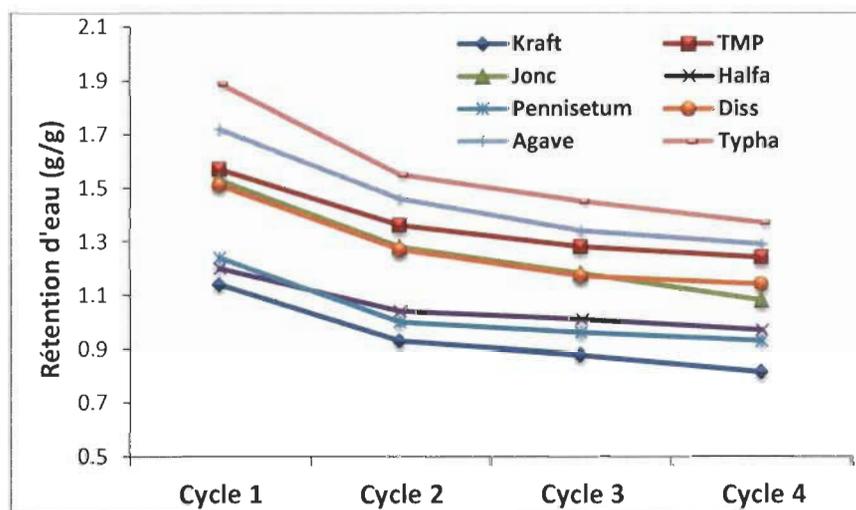


Figure 11 : Rétention d'eau pour les différentes espèces.

Comme on peut le voir d'après la figure 11, la capacité à retenir de l'eau diffère d'une plante à l'autre. Toutefois, le même comportement est observé pour les différentes fibres. La capacité à retenir l'eau diminue avec le nombre de cycle indépendamment du type de la plante. Ce résultat est appuyé par Jayme (1944), qui a remarqué la réduction de la rétention d'eau après le séchage, et le fait que cette propriété ne pouvait pas être rétablie après la remise en pâte. L'hornification des fibres atteint un niveau stable après le deuxième cycle de séchage ce qui explique la chute de la capacité de rétention d'eau [18].

Le mécanisme expliquant ce phénomène fut suggéré par plusieurs auteurs dans la littérature. La paroi cellulaire de la fibre possède plusieurs lamelles de fibrilles de cellulose, ainsi que des microfibrilles libérées par l'action du raffinage. Pendant le séchage, les molécules d'eau accrochées dans les lamelles sont enlevées par la chaleur, et les forces de tension de surface finissent par les rapprocher, jusqu'à ce que les liaisons hydrogènes s'établissent et les lamelles adhèrent les unes aux autres. Les microfibrilles se réorganisent et le résultat est une nouvelle structure cohérente. Si les parties adhérentes sont suffisamment

similaires en termes de topographie de surface, les liaisons seront très solides et une structure cristalline peut se former, ce qui restreint la réabsorption d'eau lors de la remise en pâte. Le résultat est alors une paroi «blindée», avec peu de groupes hydroxyles disponibles [19, 20].

D'autre part, il a été montré que les traitements chimiques ou mécaniques que subissent les fibres affectent différemment la capacité de rétention. Scallan et Tigerstrom (1992) [21] attribuent l'intensité de l'hornification à la présence de la lignine et des hémicelluloses et à la formation d'un gel dans les interstices des parois cellulaires. Les procédés de cuisson chimiques enlèvent la lignine et les hémicelluloses des parois cellulaires et ces espaces sont ainsi occupés par les molécules d'eau une fois les fibres sont en suspension [22]. Lors du séchage, l'eau est enlevée à son tour et le mécanisme d'hornification prend place. Dans les procédés mécaniques, tous les composants ligno-hémicellulosiques reste en place et empêche le contact et la liaison des groupements hydroxyles des lamelles adjacentes pendant le séchage. Les pâtes Kraft blanchies subissent donc plus intensément les effets de l'hornification [23]. Ceci confirme le résultat obtenu par les deux pâtes Kraft et TMP ; cette dernière représente une capacité de rétention de l'eau plus importante comparant à la pâte Kraft.

En outre, d'après la figure 11, on remarque que toutes les fibres présentent une capacité d'absorption d'eau supérieure à celle de la pâte Kraft, parce que ces fibres possèdent une teneur en fines plus élevée que la pâte Kraft. La présence de petits éléments, dont les fines, a un effet sur les valeurs de rétention d'eau. Ce type d'éléments possède une surface spécifique élevée, ce qui influe sur les propriétés d'égouttage et donc sur la capacité de rétention d'eau de la pâte. Les fines ont une capacité d'hydratation élevée : une étude a démontré que les fines peuvent atteindre une valeur de gonflement deux fois plus élevée que celle de la fibre d'origine. Elles peuvent être saturées facilement par les molécules d'eau, ce qui augmente les valeurs de VRE de la pâte [24].

D'une manière générale, la rétention d'eau des fibres dépend de plusieurs paramètres à savoir la morphologie et la structure de la plante, la composition chimique des fibres, la teneur en fines et les traitements et le processus de préparation de la pâte cellulosique.

3- Cristallinité des fibres cellulosiques par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des renseignements sur la structure interne d'un matériau ou d'un cristal : c'est-à-dire sur sa cristallinité. Les diffractions des

rayons X nous ont servi pour la détermination du degré de cristallinité (ou indice de cristallinité), estimé en mesurant l'intensité du pic de diffraction moyenne et la contribution de la phase amorphe, pour les différentes fibres. De nombreuses études utilisent la méthode Ségal pour estimer l'indice de cristallinité des fibres naturelles. Cet indice, χ_c , est déterminé en utilisant les intensités des raies (002) ($I_{(002)}$, $2\theta = 22.7^\circ$), et (110) ($I_{(am)}$, $2\theta = 18^\circ$). $I_{(002)}$ représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que $I_{(am)}$ représente seulement la partie amorphe. Cette méthode suppose que la contribution de la partie amorphe soit la même à 18° qu'à 22.7° . Les diffractogrammes RX et le degré de cristallinité pour chaque fibre sont reportés dans le tableau 2 et les figures 12-13.

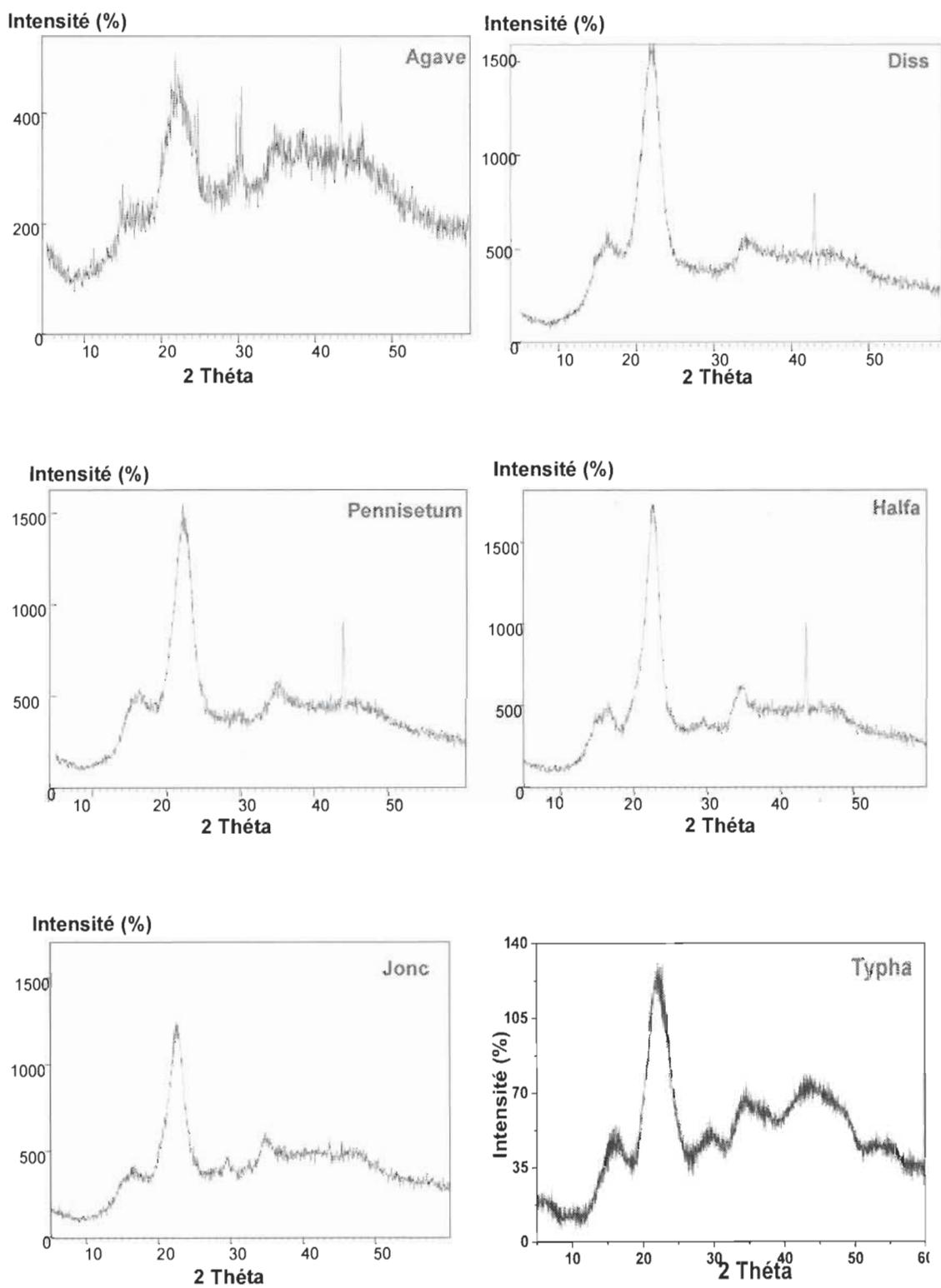


Figure 12 : Spectres RX des différentes fibres végétales.

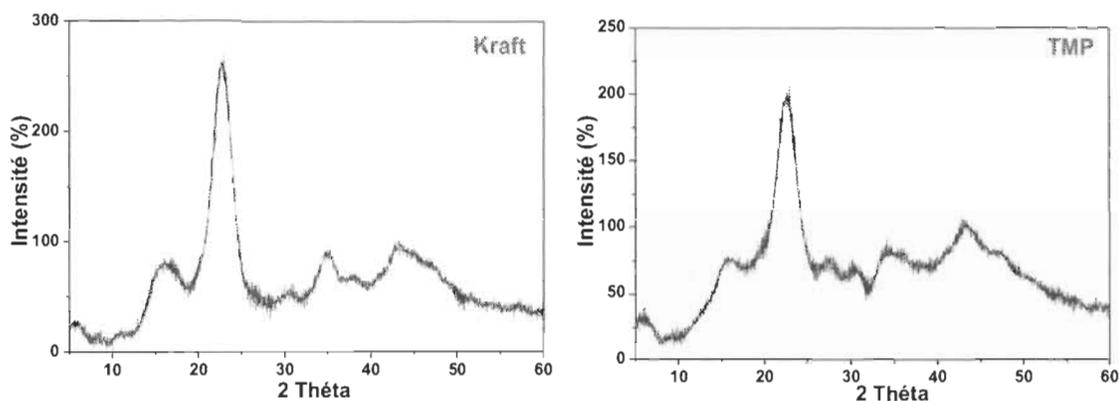


Figure 13 : Spectres RX pour les pâtes commerciales (Kraft et TMP).

Tableau 2 : Degré de cristallinité et la taille de cristallites des différentes fibres ^[25, 26].

Fibres	I_{am}	I_{002}	χ_c (%)	β_{002} (radians)	$\text{Cos } \theta$ (radians)	D_{002} (nm)	d_{002} (Å)
Agave	284.84	509.09	44.05	0.0698	0.9816	2.02	1.47
Diss	607.14	1589.29	61.8	0.0480	0.9808	2.95	1.50
Typha	58.82	162.74	63.85	0.0524	0.9808	2.70	1.50
Pennisetum	543.85	1543.85	64.77	0.0524	0.9833	2.69	1.40
Jonc	436.36	1600	72.73	0.0436	0.9808	3.24	1.50
Halfa	441.17	1725.49	74.43	0.0436	0.9799	3.24	1.54
TMP	93.15	227.39	59.04	0.0349	0.9799	4.06	1.54
Kraft	89.47	291.22	69.27	0.0349	0.9799	4.06	1.54

D'après les figures des diffractions RX on voit bien que les différentes fibres présentent des diffractogrammes à peu près similaires mais avec des intensités de pics différentes. Les fibres issues des différentes espèces présentent des degrés de cristallinité variant selon la nature de la plante et l'effet de blanchiment sur chaque type de fibre. En effet, il a été montré que la cristallinité de la cellulose est fonction de la source et de la structure morphologique de la plante, de la composition chimique des fibres et leur degré de dégradation suite au broyage, du raffinage ou de tout autre traitement chimique [27].

Par diffraction des rayons X nous avons pu obtenir une estimation de la cristallinité de la cellulose des différentes espèces. Les diffractogrammes des fibres (Figures 12 et 13) montrent une tendance assez similaire aux quatre pics caractéristiques de la cellulose native (cellulose I) retrouvés par plusieurs chercheurs [25, 26, 30-36]. Les pics à 15.5° et 16.5° correspondent aux plans équatoriaux principaux indexés (101) et (10 $\bar{1}$) dans la maille monoclinique. Le pic à 22° correspond au plan équatorial principal indexé (002) dans la

maille monoclinique tandis que le pic à 35° correspond au plan équatorial principal indexé (004) dans la maille monoclinique. Par ailleurs, le pic qui apparaît vers 43° correspond à la présence de sels minéraux comme NaCl. Lorsque la teneur en cellulose cristalline est élevée, les deux pics à 15.5° et 16.5° sont plus prononcés, mais lorsque la fibre contient de grandes quantités de matériau amorphe (par exemple la lignine, les hémicelluloses, les pectines, la cellulose amorphe), ces deux pics sont confondus et apparaissent comme un seul pic large [33, 34, 37]. Les spectres ont révélé que le traitement (NaOH/H₂O₂) adopté pour le blanchiment des fibres a faiblement affecté la nature cristalline des fibres de cellulose de type I.

D'autre part, les diffractogrammes permettent aussi de remonter à la taille des cristallites (D_{hkl}) dans chaque plan et la distance réticulaire (d_{hkl}) en utilisant respectivement l'équation Scherrer et l'équation de Bragg (Equations 7 et 8 ; Partie B-Chapitre II). Il a été montré que plus la dimension de cristallites est faible, plus les pics de diffraction sont plus larges [38]. Par ailleurs, Liu et al. (2012) [35] ont signalé que l'obtention de pics étroits reflète une dimension de cristallites et un degré de cristallinité élevés. Ceci est confirmé par les résultats obtenus, tel qu'on remarque que les fibres avec des degrés de cristallinité élevés ($\geq 60\%$), présentent des pics étroits. En revanche, les fibres de l'Agave avec une cristallinité plus faible (44%) montrent des pics plus larges et un diamètre de cristallites plus faible (Figures 12 et 13 ; Tableau 2). La figure 14 représente l'indice de cristallinité (χ_c) des différentes fibres par ordre croissant et la taille des cristallites ($D_{(002)}$) propre à chaque espèce.

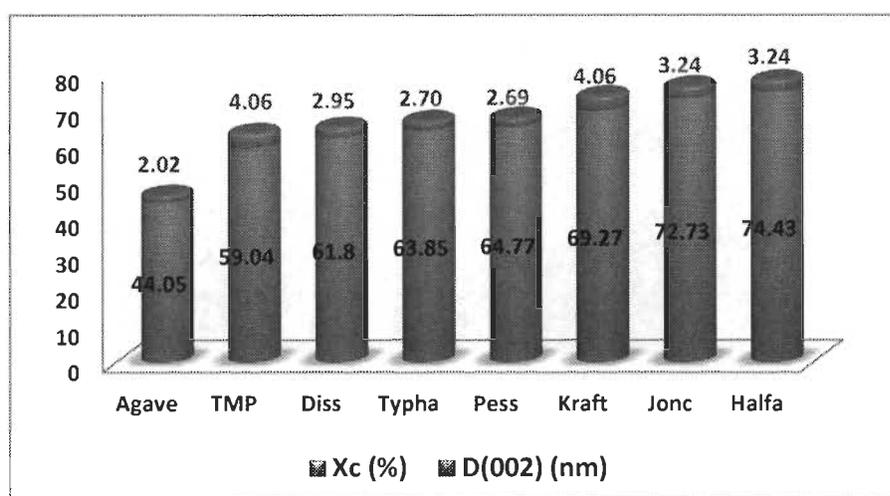


Figure 14 : Indice de cristallinité des différentes fibres par ordre croissant et la taille des cristallites correspondante à chaque espèce.

Dans une certaine mesure, la cristallinité de la cellulose reflète les propriétés physiques et chimiques de la fibre. D'une manière générale, la résistance à la traction, la rigidité, la densité relative et la stabilité dimensionnelle augmentent avec la cristallinité de la cellulose. Par conséquent, la détermination de la cristallinité de la cellulose permet de comprendre la décomposition de la fibre à partir de la structure [39].

II-Propriétés du papier issu des fibres végétales et des pâtes commerciales

1- Propriétés physiques du papier

Au cours de la préparation des feuilles de papier, les fibres sont soumises à divers traitements chimiques et mécaniques. Par conséquent, des modifications importantes de la configuration et la conformation des fibres, la composition chimique des fibres, la teneur en fines, la formation, la densité et la porosité de la feuille, vont avoir lieu. Tous ces facteurs vont influencer à leur tour la topographie et l'amplitude de la rugosité de la surface des formettes. La cohésion et la consolidation de la feuille sont donc le résultat de plusieurs paramètres. Les propriétés de texture des différentes feuilles de papier sont consignées dans le tableau 3 et la figure 15.

Tableau 3 : Propriétés de texture du papier issu des différentes espèces.

Fibres	Agave	Typha	Pennisetum	Jonc	Halfa	Diss	Kraft	TMP
Epaisseur (μm)	61.13	56.6	58.3	61.10	65.37	53.94	45.1	65.33
Grammage (g/m^2)	61.5	58.5	61.0	60.5	59	60	61.5	59
Volume spécifique (cm^3/g)	0.99	0.97	0.96	1.01	1.11	0.90	0.73	1.11
Siccité (%)	3.21	3.73	6.66	4.01	5.44	3.31	3.53	4.17
Teneur en fines (%)	46.55	36.21	39.74	36.17	36.67	37.00	25.73	37.50
Porosité (ml/min)	7636	2145	12309	12899	47918	11622	11338	5764
Rugosité (μm)	10.93	8.67	8.52	10.31	12.39	8.40	8.17	9.19

Au vu des résultats obtenus, on voit bien que même si nos pâtes ont subis le même traitement nos papiers présentent des propriétés différentes, en fonction de la plante d'origine. Les feuilles de papier ont un grammage d'environ $60\text{g}/\text{m}^2$ et une siccité acceptable sachant que la norme se situe entre 4 et 7%. Comme prévu, les feuilles de papier fabriquées ont une surface rugueuse et une structure poreuse quelques soient les fibres d'origines. Les échantillons sont également hétérogènes, comme le montrent les valeurs élevées de rugosité et

de porosité. Les différences entre les feuilles peuvent s'expliquer principalement par la distribution des tailles des fibres du point de vue : longueur et épaisseur.

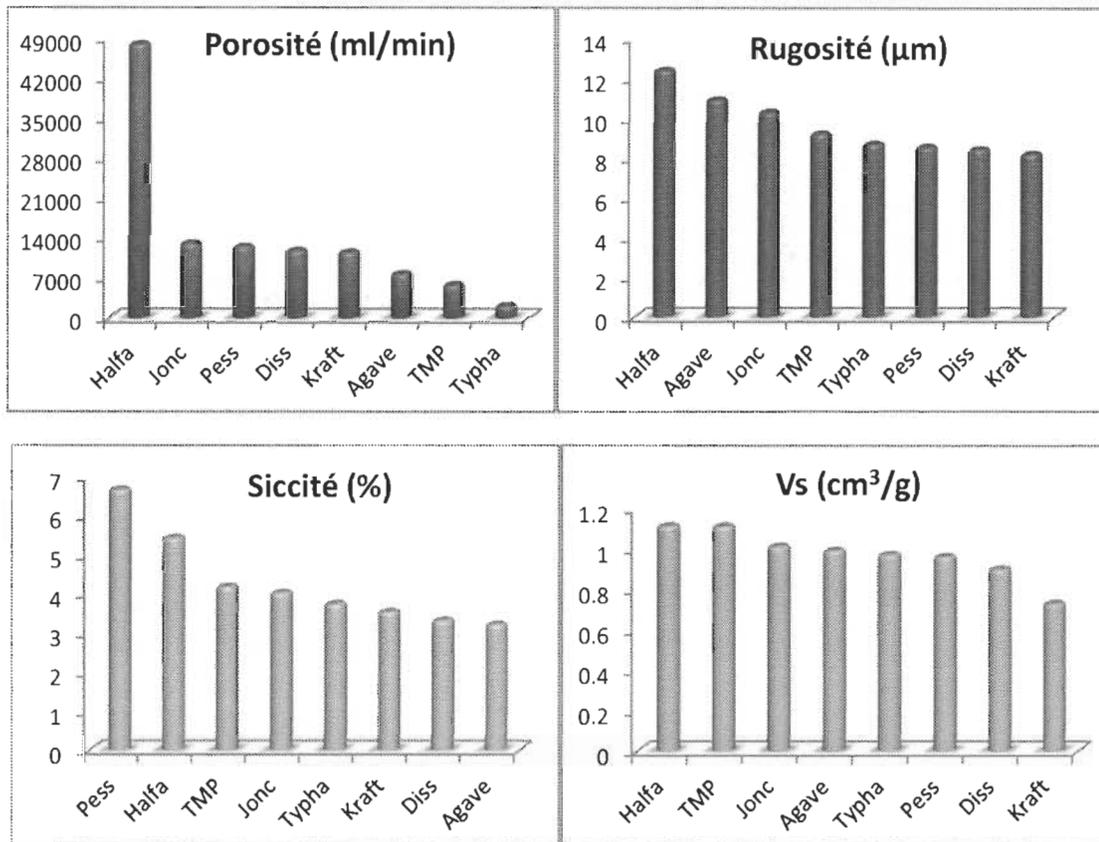


Figure 15 : Propriétés de texture pour les différentes fibres.

D'autre part, l'examen des images prises par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figures 16. et 17), montrent des fibres peu endommagées avec un état d'enchevêtrement et de l'espace vide qui confirment la porosité et la rugosité élevées de nos échantillons. En outre, on voit bien que le papier obtenu à partir des fibres de l'Halfa présente beaucoup d'espace vide confirmant sa porosité très élevée comparé aux autres types de papier. Par ailleurs, on remarque une différence de forme de fibres telle qu'on observe : des fibres rectilignes, d'autres aplaties, la présence de courbures et d'entortillements en fonction de la plante d'origine. Ceci, conduit à une hétérogénéité de propriétés du papier résultant.

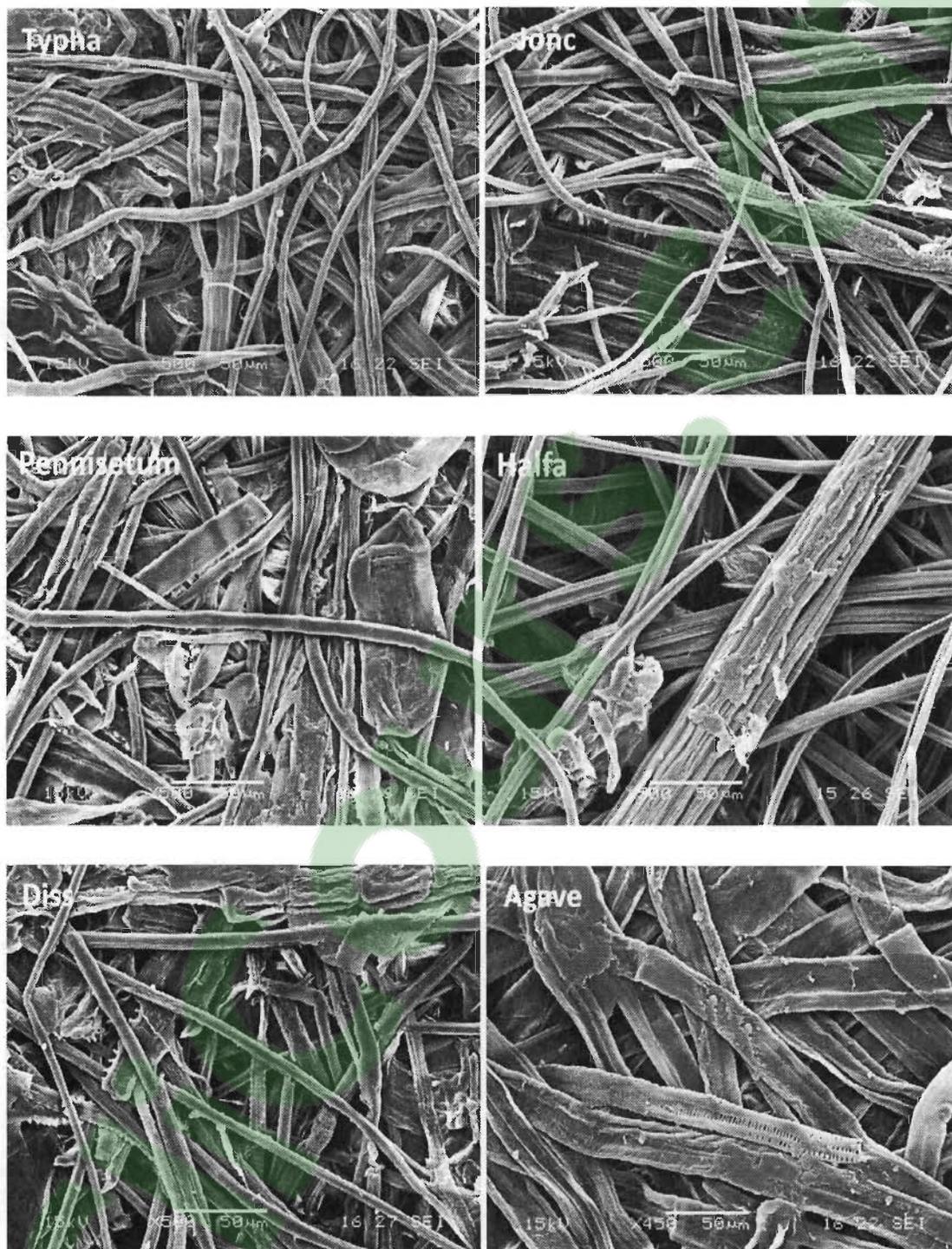


Figure 16 : Images MEB (x500) du papier issu des différentes fibres marocaines.

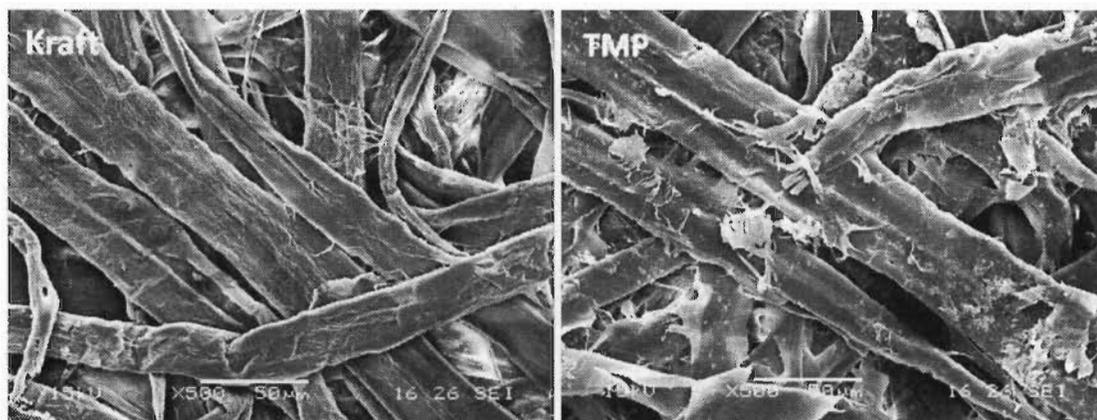


Figure 17 : Images MEB (x500) du papier Kraft et TMP.

Nous devons mentionner que, d'une part, le processus de préparation de papier va grandement déterminer les propriétés optiques finales du papier, et d'autre part, ces propriétés peuvent être facilement améliorées par divers traitements de blanchiment. D'après les résultats consignés dans le tableau 4, on voit bien que nos papiers possèdent des propriétés optiques comparables à celles du papier Kraft. Les feuilles fabriquées présentent une blancheur importante ce qui confirme la faible teneur en lignine et donc l'efficacité du procédé adopté pour le blanchiment. En revanche, le papier issu de la pâte TMP montre une blancheur plus faible comparé à nos papiers et au papier Kraft, certainement liée à la grande teneur en lignine dans la pâte TMP. En outre, on note que l'opacité de nos papiers est élevée, ceci peut être lié à la grande compacité des feuilles suite à l'élimination de la lignine et la grande quantité de particules fines. En effet, une augmentation de la teneur en particules fines et la grande surface de contact des fibres contribuerait à améliorer l'adhérence des fibres, conduisant à des feuilles plus denses. D'ailleurs, la grande quantité de particules fines fournit également une base pour un remplissage des vides existants, ce qui pourrait aussi contribuer à l'opacité de la feuille [7, 40].

Tableau 4 : Propriétés optiques des différents types de papier.

Fibres	Agave	Typha	Penn	Jonc	Halfa	Diss	Kraft	TMP	
Teneur en fines (%)	46.55	36.21	39.74	36.17	36.67	37.00	25.73	37.50	
Blancheur ISO (%)	78.20	76.04	79.20	76.99	70.48	81.45	82.99	67.18	
Opacité ISO (%)	71.55	80.94	79.25	84.28	78.06	79.66	79.04	92.04	
Coefficient de diffusion	1.42	2.23	2.14	2.77	1.79	2.26	2.22	3.28	
Coefficient d'absorption	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.03	0.03	0.11	
Coordonnés	L*	91.56	92.88	93.36	93.78	91.33	93.91	94.03	90.26
	a*	-0.46	-1.59	-1.11	-1.64	-1.35	-1.2	-0.68	-1.26
	b*	1.31	5.72	3.87	6.44	7.32	3.0	1.93	8.75

Des histogrammes représentant les propriétés de blancheur et d'opacité pour les différents types de papier sont reportés dans la figure 18.

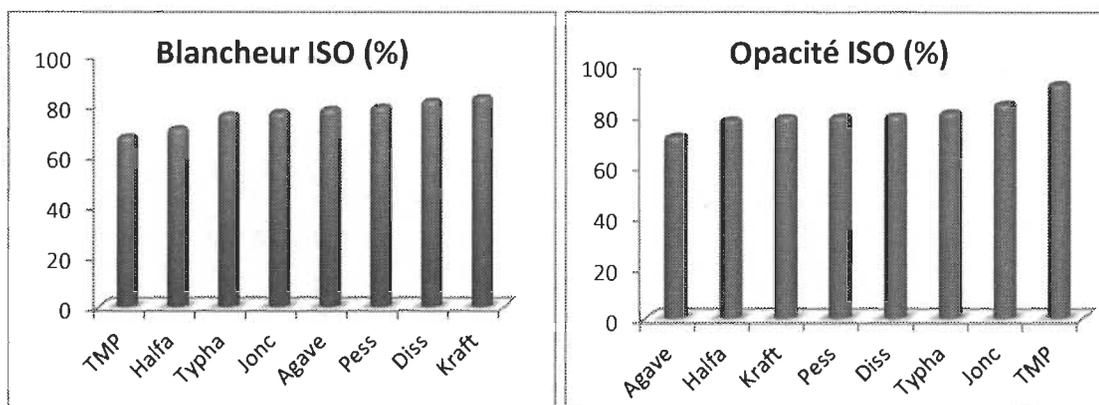


Figure 18 : Distribution par ordre croissant de la blancheur et de l'opacité des différents papiers.

2- Propriétés mécaniques du papier

Suite à l'hétérogénéité de nos papiers vue la longueur et la morphologie des fibres, le pourcentage en fines, la porosité des feuilles, et les différents traitements adoptés pour la préparation de la pâte, la réponse aux tests mécaniques sera une résultante de plusieurs paramètres et donc fonction de chaque plante. Les résultats des tests de traction et de déchirure sont reportés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Propriétés mécaniques du papier issu des différentes espèces.

Fibres	Longueur pondérée (mm)	Elongation à la rupture (%)	Absorption d'énergie de traction (g/cm)	Module de Young (MPa)	Résistance à la déchirure (gf)
Agave	1.153	2.54±0.82	12.48±4.02	715.45±66.66	29.87±5.14
Typha	0.617	1.30±0.10	14.31±1.88	1532.78±80.41	31.73±6.21
Pennisetum	0.793	0.71±0.15	3.36±1.07	1089.13±60.89	12.27±0.92
Jonc	0.584	0.72±0.07	2.48±0.35	754.92±23.63	13.33±0.92
Halfa	1.69	0.92±0.11	1.87±0.30	339.06±26.18	24.0±1.13
Diss	0.747	0.69±0.11	3.67±0.76	1283.69±83.36	14.4±2.77
Kraft	2.17	1.47±0.23	13.05±3.24	1312.13±60.80	58.13±7.56
TMP	1.775	1.47±0.21	14.65±3.29	1194.45±43.15	27.73±0.92

Les grandeurs diffèrent d'une plante à l'autre. Comme le mode d'extraction et de blanchiment sont les mêmes, nous pouvons attribuer ces écarts principalement à : la longueur

des fibres et leur conformabilité, le taux de fines, la présence des entortillements et de courbures, l'état de surface, la formabilité et le mode de formation. La réponse résulte donc, de la conjugaison de ces différents paramètres. La présence, par exemple, d'un taux de fines élevé va remplir les espaces vides entre les fibres et va donc : (i) jouer le rôle de plastifiants en diminuant le module de Young et (ii) diminuer la porosité ainsi que la rugosité en comblant les espaces vides [9, 10, 41-44].

Le comportement de nos formettes vis-à-vis des essais de traction et du test de déchirure est illustré dans la figure 19.

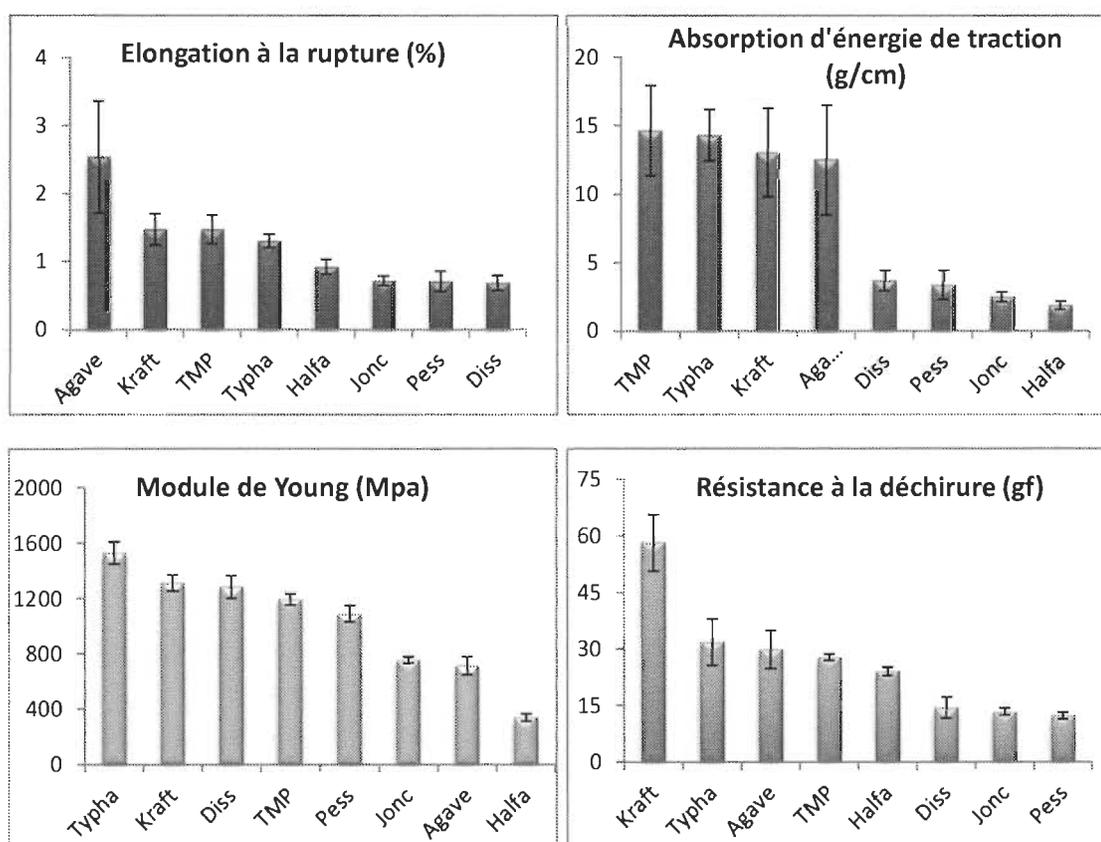


Figure 19 : Distribution des grandeurs mécaniques des différents papiers.

On peut voir d'après les résultats trouvés que nos papiers présentent des propriétés mécaniques prometteuses pour la fabrication du papier. Le papier issu des fibres du Pennisetum et du Diss présentent des modules de Young comparables au papier Kraft et TMP, tandis que la résistance du papier des fibres du Typha dépasse celle du papier issu des deux pâtes commerciales. Par ailleurs, le papier de fibres d'Agave montre une elongation à la

rupture supérieure à celle des autres types de papier y compris ceux préparés à partir des pâtes commerciales. Le papier de fibres de l'Halfa possède un module de Young faible suite à la porosité très élevée du réseau fibreux et donc les faibles interactions fibre-fibre, tandis que le papier issu des fibres Typha présente le module le plus élevé étant moins poreux. En effet, la résistance du papier est tributaire des liaisons inter-fibres, celles-ci influencées par la flexibilité des fibres et la quantité de fines [45]. D'autre part, les chercheurs sont en accord que les déformations de fibres jouent un rôle important dans les propriétés du papier. Nyholm et al. (2001) [12] ont suggéré que le degré de déformation influence la résistance et le gonflement de la fibre. D'autre part, les courbures semblent affecter surtout la résistance à la traction du papier et dans une certaine mesure l'allongement de la feuille de papier [14].

Il est bien établi que la résistance à la déchirure est fonction de la longueur de la fibre, la densité de la feuille, mais également la rigidité et la formation de la feuille. D'autre part, il a été montré que pour un papier orienté de façon aléatoire, la résistance à l'éclatement et à la traction sont fonction de la longueur pondérée et la grosseur de la fibre [46]. Ceci est confirmé par les résultats obtenus puisqu'on remarque que le papier Kraft possède la résistance à la déchirure la plus élevée suite à la longueur élevée des fibres (2.17mm) suivi des papiers issus de Typha, d'Agave et de l'Halfa qui sont à peu près comparables au papier TMP. En outre, les formettes issues de la pâte d'Agave et de l'Halfa ont résisté plus que les formettes des pâtes du Diss, du Pennisetum et du Jonc même si ces dernières ont plus d'entortillements et de courbures. Cela montre que, les entortillements et les courbures ainsi que le pourcentage en fines ont moins d'effet sur la résistance à la déchirure que la longueur des fibres. Cette absence d'effet est bien illustrée entre les papiers du Diss et du Pennisetum; ces deux fibres ont la même distribution en longueur et une différence en déformation et malgré cela, elles ont le même profil de résistance à la déchirure.

Nous avons pu à partir de plantes pérennes fabriquer du papier avec des propriétés physico-chimiques et mécaniques encourageantes. Il est tout à fait logique de trouver une telle diversité de réponses, étant donné que le papier est un matériau complexe dont les propriétés finales dépendent de plusieurs paramètres qui sont fonction de la nature de la plante et les différents traitements et processus adoptés depuis la récolte de la plante jusqu'à l'obtention du produit final, le papier. Dans ce sens, plusieurs études ont été consacrées pour l'évaluation de la dépendance entre les caractéristiques du réseau fibreux et les propriétés qui en résultent.

3- ***Propriétés de surface du papier***

L'angle de contact est l'un des outils les plus utilisés pour évaluer l'énergie de surface des feuilles de papier. Cependant les résultats obtenus doivent être traités avec précaution, car les mesures sont significativement influencées par les caractéristiques des liquides et des surfaces examinées. Les feuilles de papier sont loin d'être homogènes, la rugosité et la porosité de surface sont deux paramètres à considérer lors de l'analyse et l'interprétation des données sur l'énergie de surface évaluée à partir des mesures de l'angle de contact. En effet les feuilles de papier sont très difficiles à étudier étant donné que leur porosité et leur rugosité sont élevées, même après calandrage (Tableau 6).

Tableau 6 : Porosité et rugosité des formettes après calandrage.

Fibres	Agave	Diss	Halfa	Jonc	Pennisetum	Typha	Kraft	TMP
Porosité (ml/min)	3339	4621	17 535	6346	6047	508	2786	1353
Rugosité (µm)	6.29	4.10	6.92	4.94	4.38	3.85	3.19	3.94

En outre, la défibrillation a comme conséquence une augmentation de la surface de contact des fibres. Avec l'apparition de groupements hydroxyles, donneurs de liaisons hydrogènes, les surfaces des feuilles de papier formulées vont être très énergiques vis-à-vis des sondes hydroxylées. Ainsi, les mesures d'angles de mouillage seront très difficiles sur ce type de surface. En effet, la vitesse d'absorption, va être très grande nécessitant un système de mesure ultra rapide. La vitesse d'absorption d'un liquide par les feuilles de papier va nous informer sur les interactions fibres-fibres et l'affinité solvant-fibre.

L'évolution de l'angle de contact, de chaque sonde, en fonction du temps pour chaque formette est représentée sur la figure 20 :

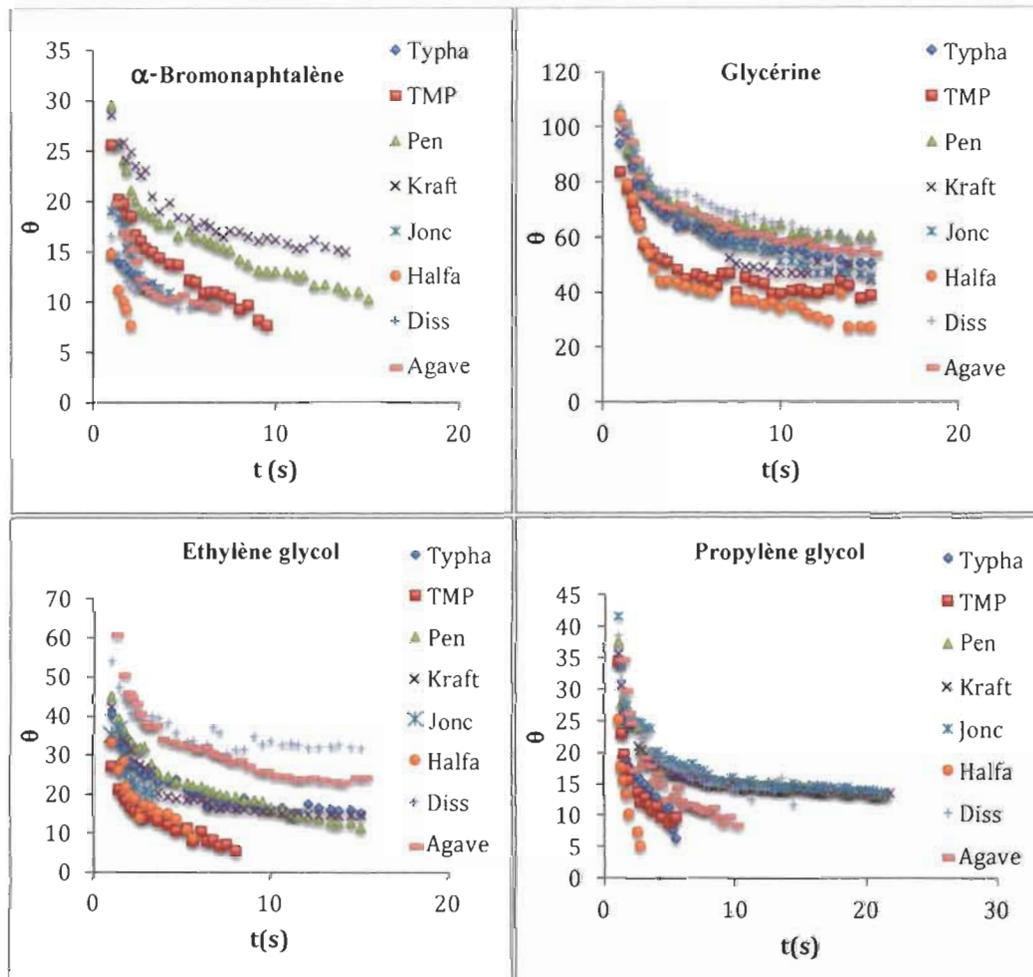


Figure 20 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps pour les différentes sondes.

L'angle de contact, dans l'ensemble, décroît en fonction du temps pour tous les échantillons. Ce comportement peut être expliqué si on tient compte des changements que notre papier va subir dès le contact avec le solvant utilisé :

- Une première étape : une absorption d'une partie du liquide qui entraîne une diminution de l'angle de contact ;
- Puis étalement de la goutte par suite d'une solvataion des fibres en dessous de la partie solvatée.

L'évolution de l'angle θ en fonction du temps, pour chaque sonde, et ceci pour toutes les formettes, est composée de deux segments décroissants. Le premier (0-3s) avec une pente rapide alors que pour le deuxième (au-delà de 3s), elle est beaucoup plus douce. On est loin de l'état d'équilibre pour choisir l'angle nous permettant de déterminer l'énergie de surface du

matériau. Alors quel est l'angle qu'il faut prendre en considération pour déterminer l'énergie de surface ? Souvent le problème rencontré est l'estimation de l'angle de contact entre le matériau et la sonde. Faut-il prendre l'angle à l'extrapolation, du premier segment, quand il tend vers zéro, c'est-à-dire au moment où la goutte touche la surface du support papier ? Ou considérer le point d'intersection entre les deux segments de droites ? La figure 21, illustre une explication du phénomène qui se produit depuis le dépôt de la microgoutte jusqu'à sa disparition.

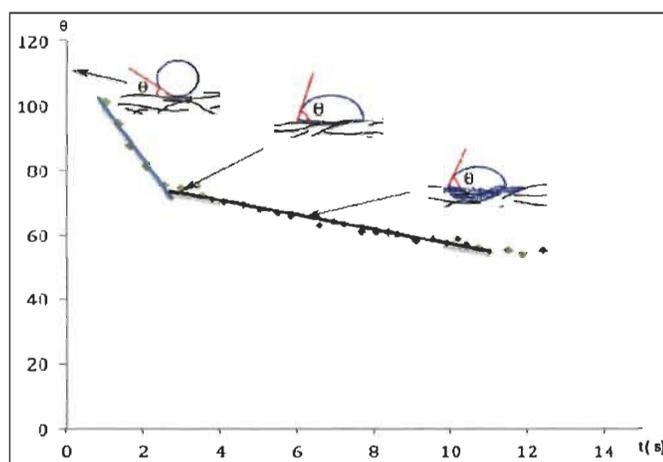


Figure 21 : Evolution de l'angle de contact d'une sonde sur le support papier.

La première extrapolation va nous donner la valeur de l'angle formé entre la goutte et la surface du solide au temps t égale à zéro. La sonde n'est en réalité en contact qu'avec de l'air et des molécules d'eau, adsorbées et absorbées, sur les fibres très hydrophiles. A ce stade, la forme de la goutte au niveau de la surface, c'est-à-dire, la valeur de l'angle, va dépendre également de l'affinité de la sonde vis-à-vis des molécules d'eau et de la viscosité de la sonde. Autrement dit, il n'y a pas de contact entre la sonde et les fibres lignocellulosiques. Aussi, nous estimons qu'il ne faut pas considérer cet angle, qui ne correspond pas à un mouillage des fibres par les sondes.

La diffusion des molécules d'eau vers celles de la sonde et ces dernières vers les molécules d'eau est rapide. Cet échange va se poursuivre jusqu'au contact intime entre les molécules de la sonde avec les groupements hydroxyles qui tapissent les fibres. C'est à ce stade, nous estimons, qu'il faut choisir l'angle de contact sonde/fibre. Par la suite, les molécules de la sonde vont continuer à tapisser en s'adsorbant sur les surfaces des fibres et à migrer à l'intérieur du réseau fibreux en solvant les fibres. En somme, l'angle qu'on doit

considérer est celui qui correspond juste au contact intime sonde/surface des fibres sans qu'il y ait pénétration du liquide dans les pores. La vitesse de mouillabilité d'une surface par un liquide est une bonne indication sur les interactions entre la surface et le liquide (eau, revêtement, colle) [47-52].

Les valeurs des cosinus relevées des angles de contact, au point d'intersection des deux droites, des différentes sondes sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Cosinus des angles θ (°) des sondes avec les formettes.

Sonde	Agave	Diss	Halfa	Jonc	Pennisetum	Typha	TMP	Kraft	TMP
Gly	0.73	0.62	0.72	0.76	0.35	0.86	0.64	0.64	0.64
EG	0.84	0.84	0.98	0.95	0.92	0.97	0.99	0.81	0.99
PG	0.95	0.95	0.98	0.95	0.94	0.98	0.97	0.95	0.97
α -BN	0.98	0.98	0.99	0.97	0.96	0.98	0.98	0.97	0.98

Nous avons utilisé l' α -bromonaphtalène et l'équation 20 pour calculer la partie dispersive des différentes formettes. Le tableau 8 regroupe les valeurs calculées des composantes dispersives des différents papiers. On a obtenu une valeur moyenne de 43mN/m. C'est la valeur trouvée par différents chercheurs [53].

$$\gamma_s^d = \frac{\gamma_{\alpha BN}(1+\cos\theta)^2}{4} \quad \text{Equation 20}$$

Tableau 8 : Composantes dispersives des différents papiers.

Plante	Agave	Diss	Halfa	Jonc	Typha	Pennisetum	TMP	Kraft
γ_s^d (mN/m)	43.52	43.52	43.52	43.08	43.96	42.64	43.52	42.64

Pour déterminer la partie polaire, les forces de liaisons hydrogènes, nous avons utilisé trois polyols capables de mouiller les fibres. La partie polaire est déterminée par l'équation de vOCG (Equation 16) [54, 55].

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_s^-\gamma_L^+} \quad \text{Equation 16}$$

Tableau 9 : Calcul avec système à deux équations en utilisant le glycérol et l'éthylène glycol comme sonde et l'énergie γ^{AB} .

Fibres	γ^- (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^{AB} (mN/m)	γ_t (mN/m)
Agave	338	0.5	26	69
Diss	107.74	0.85	19.10	62.10
Halfa	93.51	2.37	29.78	72.78
Jonc	198.81	0.30	15.51	58.51
Typha	416.98	0.45	27.36	70.36
Pennisetum	176.09	35.76	158.71	201.71
TMP	10.05	8.41	18.39	61.39
Kraft	192.1	0.01	2.49	45.49

Les valeurs des énergies calculées sont très correctes (comparables avec celles de la littérature) sauf celles de Kraft et du Pennisetum [7, 53, 56-58].

L'énergie de surface de nos papiers va nous être utile par la suite pour l'étude de la mouillabilité de nos mats de renfort par la résine époxy lors de la confection des composites.

4- Propriétés diélectriques du papier

Les propriétés diélectriques de la plupart des matériaux dépendent de la fréquence du champ électrique appliqué, de la température, de la teneur en humidité, de la densité, de la composition et de la structure du matériau [59].

Quelques considérations pourraient être utiles dans ce contexte : la spectroscopie diélectrique est une méthode dynamique qui distingue différentes unités moléculaires d'un système par rapport à leur dynamique d'orientation. La condition préalable pour ce diagnostic est que le système contient des unités moléculaires mobiles ayant un moment dipolaire permanent (sites dipolaires) ou qu'il existe des charges mobiles libres qui créent des charges aux interfaces. Néanmoins, la réponse diélectrique totale d'un matériau résulte d'une somme vectorielle de tous les moments dipolaires existant dans le système. Il faut également s'attendre à ce que les propriétés diélectriques et dynamiques soient particulièrement sensibles aux interactions des différents constituants du matériau et leur structure spatiale interne. En particulier, les effets structurels semblent dominer largement la réponse diélectrique dans la gamme basse fréquence et basse température. D'autre part, la structure fibreuse complexe de la cellulose représente un système hiérarchique de différents niveaux d'échelle et une sensibilité marquée à l'humidité résiduelle dans l'échantillon. Les deux effets compliquent

grandement l'interprétation des spectres diélectriques expérimentaux. En outre, l'état d'un échantillon de cellulose est influencé par son procédé de préparation, à partir de l'isolement jusqu'à la fixation finale de l'échantillon entre les plaques du condensateur. Il n'est pas surprenant que la réponse diélectrique des matériaux cellulosiques ait donné lieu à des controverses dans le passé [60].

4-1- Propriétés diélectriques du papier non chargé

La variation de la constante diélectrique avec la fréquence pourrait être employée pour élucider quel type de contribution est présent. La contribution de polarisation d'orientation est principalement perceptible dans la région des basses fréquences jusqu'à 1010 Hertz (Figure 22). Pour les polarisations électronique et ionique, elles se produisent toujours au-dessus de 1013 Hertz. Depuis, on observe des valeurs plus élevées de la constante diélectrique dans les régions basses fréquences dans lesquelles la contribution de polarisation de charges spatiales est prédominante [61].

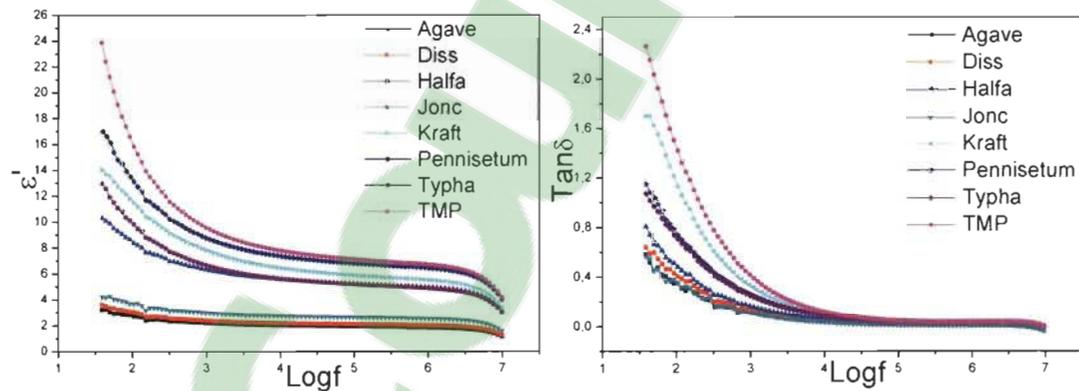


Figure 22 : Evolution de la constante diélectrique et du facteur de perte en fonction de la fréquence pour les différents papiers issus des différentes fibres.

La diminution de la constante diélectrique avec la fréquence observée dans la figure 22 est due essentiellement à la faible contribution de la polarisation d'orientation aux hautes fréquences. À basses fréquences, l'orientation complète de la molécule est possible tandis qu'à de moyennes fréquences il y a seulement peu de temps pour l'orientation. Toutefois, à hautes fréquences, l'orientation des molécules devient impossible [62].

Le facteur de perte (ϵ'') est une expression du facteur de puissance moyenne sur une période donnée, et est employé dans l'industrie énergétique pour exprimer les pertes par transmission et distribution [63]. Les deux facteurs principaux qui contribuent au facteur de

dissipation ($\tan\delta$) sont la polarisation de dipôle et la conductance ionique [64]. On constate d'après la figure 22 que les valeurs du facteur de dissipation sont élevées dans la région de basse fréquence et ceci pour toutes les fibres. La diminution du facteur de dissipation avec la fréquence indique que celui-ci est également dépendant de la polarisation des groupements situés au niveau des surfaces des fibres et des charges qui est minimale à de très hautes fréquences [65].

La cristallinité est aussi un paramètre à ne pas négliger dans l'interprétation des résultats diélectriques. Tel qu'il a été montré qu'une diminution de l'indice de cristallinité est accompagnée d'une augmentation de la constante diélectrique, ce qui confirme les résultats obtenus par certains chercheurs [66]. Ils ont attribué ce comportement à une liberté relative de l'orientation des groupements hydroxyles en C₆ de la chaîne cellulosique sous l'action du champ électrique des zones amorphes. Les zones cristallines étant caractérisées par des interactions fortes où les groupements hydroxyles, fortement liés, seront moins prêts à s'orienter. Dans les régions désordonnées, les polarisations moléculaires ou dipolaires seront aussi influencées par la proximité et la configuration des molécules adjacentes. La diminution de la cristallinité favorisera le désordre, les molécules sont moins liées, et donc une orientation plus importante [67].

Tableau 10 : Constante diélectrique, facteur de pertes et taux de cristallinité.

Fibres	ϵ' (f=100Hz)	ϵ'' (f=100Hz)	Taux de cristallinité (%)
Agave	2.77	0.99	44.05
Halfa	8.41	4.11	74.43
Jonc	3.73	1.35	72.73
Pennisetum	13.15	9.83	64.77
Typha	9.85	7.04	63.85
Diss	3.11	1.28	61.8
Kraft	11.53	13.14	69.27
TMP	15.84	22.61	59.04

On constate, d'après le tableau 10, que la cristallinité de nos échantillons n'affecte pas vraiment la constante diélectrique du papier, il n'y a pas une relation claire entre les deux grandeurs. L'Agave par exemple a le plus faible taux de cristallinité et a la plus faible constante diélectrique. C'est le contraire de ce qui a été trouvé par Dawy et Nada (2003) [66]. Ceci est prévisible, le papier est un matériau qui ne se prête pas aux mesures diélectriques. Les résultats dépendent de plusieurs paramètres comme nous l'avons signalé.

4-2- Propriétés diélectriques du papier chargé

Du papier chargé par des nanoparticules céramiques ferroélectriques (BaTiO_3 et SrTiO_3) a été réalisé à partir des fibres de chaque plante et deux pâtes commerciales (Kraft et TMP). L'ajout du polyacrylamide cationique (Percol 292), agent de rétention, s'est avéré nécessaire pour la rétention des particules céramiques dans le matelas fibreux et l'amélioration de la dispersion des particules du titanate de strontium. Les grandeurs mesurées montrent qu'il y a une forte interdépendance entre : les comportements mécaniques, les propriétés diélectriques, l'état de surface, la porosité, le pourcentage des fines, la forme, la conformabilité et la formation des feuilles.

En plus de leur effet sur les propriétés diélectriques, les particules ferroélectriques affectent également les propriétés mécaniques du papier. Comme le montre la figure 23 (cas de la fibre du *Penisetum*), l'incorporation des deux céramiques (BaTiO_3 et SrTiO_3) entraîne une chute des propriétés mécaniques de toutes les formettes. La diminution du module de Young a la même allure pour les deux céramiques. Cependant, on peut remarquer que la chute avec les charges titanates de strontium est beaucoup plus rapide. Ceci indique que les particules introduites diminuent les interactions fibre-fibre responsables de la solidité du réseau. L'examen des photos prises par MEB (Figure 24), montre que les particules céramiques sont plus dispersées dans le cas du SrTiO_3 alors que dans le cas du BaTiO_3 beaucoup de particules restent sous formes d'agglomérats sur la surface des fibres. La diminution donc des interactions fibre-fibre va être plus importante dans le cas du titanate de strontium au dépend des interactions fibre/charge. L'augmentation de la porosité, avec l'incorporation des charges, est aussi une confirmation de ce que nous venons d'avancer. Les titanates de strontium entraînent une diminution des propriétés mécaniques et une augmentation de la porosité beaucoup plus importante.

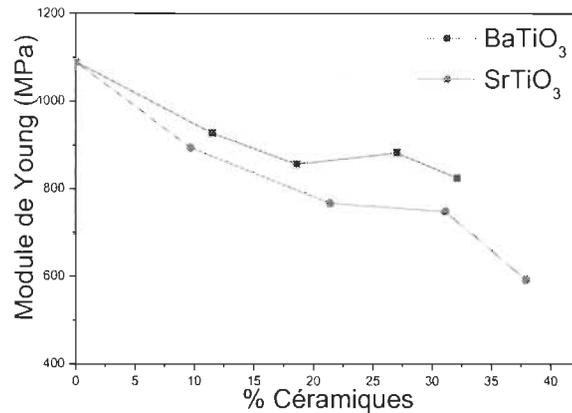


Figure 23 : Evolution du module de Young des formettes issues de la fibre du *Pennisetum* lors de l'incorporation de différents pourcentages de particules ferroélectriques ($BaTiO_3$ et $SrTiO_3$).

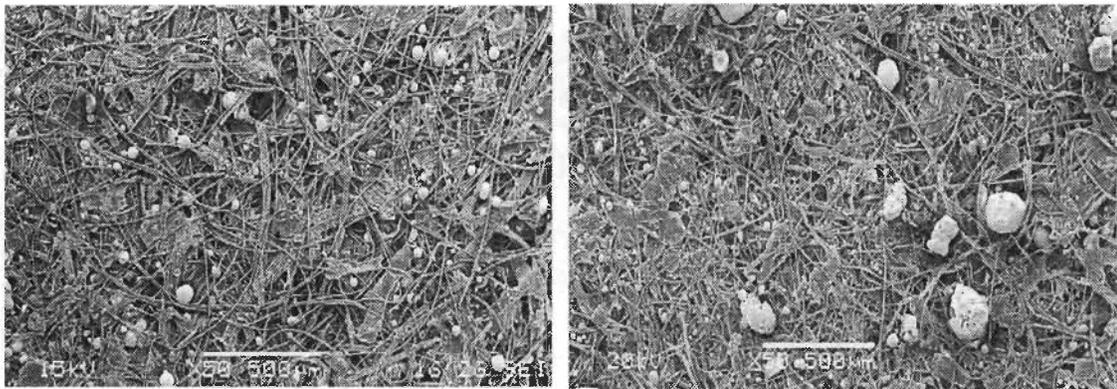


Figure 24 : Images MEB (x50) du papier *Pennisetum* chargé par (a) 37.9% $SrTiO_3$ et (b) 32.1% $BaTiO_3$.

Comme on l'a cité auparavant, les valeurs de la constante diélectrique (ϵ') dépendent principalement des contributions des polarisations d'interface, d'orientation atomiques et électroniques dans le matériau. En raison des différences de conductivité ou de polarisations des fibres et des charges, la polarisation interfaciale se produit. Cette orientation des polarisations interfaciales dépend aussi de la concentration de charges dans le réseau fibreux. Nous avons obtenu des réponses différentes avec les deux céramiques. Dans le cas du papier chargé par $SrTiO_3$, l'augmentation significative de ϵ' suite à l'augmentation de la quantité de charge (Figures 25 et 27) a été attribuée à l'augmentation de l'orientation et des polarisations interfaciales résultant de la présence de groupes polaires des particules ferroélectriques $SrTiO_3$.

Il est également constaté que, pour un pourcentage de charge donné, ϵ' et ϵ'' présentent des valeurs élevées à des fréquences plus faibles (Figures 25 et 27) en raison de la diminution de la polarisation d'orientation avec la fréquence. L'orientation complète des molécules n'est possible qu'à des fréquences plus basses et la polarisation d'orientation exige plus de temps pour atteindre la valeur de champ d'équilibre statique par rapport aux polarisations électroniques et atomiques. Par conséquent, plus la fréquence augmente, plus ϵ' et ϵ'' diminuent, en raison du décalage dans l'orientation de la polarisation [68].

Un aspect remarquable des données est que la distance maximale de perte diélectrique diminue, dans la plupart des cas, avec l'augmentation du pourcentage de charge (Figures 25 et 27). Cette observation indique qu'à mesure que le taux de charge augmente, la contribution des dipôles orientables et les entités polaires est d'autant plus faible suite à l'effet « entrave » des nanoparticules. Même résultat a été trouvé dans des études menées par Huang et al. (2009) en utilisant BaTiO₃ comme charge [69].

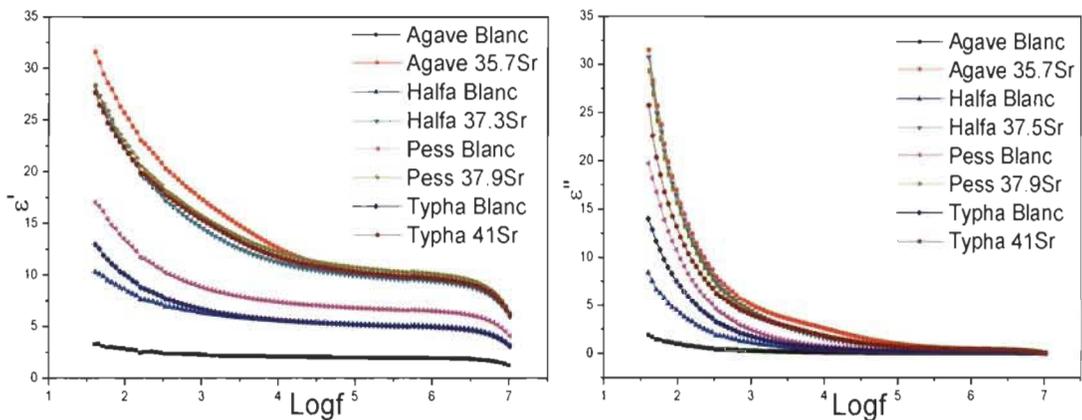


Figure 25 : Comparaison de l'évolution de la constante diélectrique et le facteur de perte en fonction de la fréquence pour quelques papiers non chargés et d'autres chargés par SrTiO₃.

L'amélioration significative de la constante diélectrique du papier chargé avec SrTiO₃ (Figure 28a) est attribuée à la permittivité élevée de SrTiO₃ (300) et à la bonne dispersibilité des particules (Figure 24a). Nous pouvons relever des valeurs de ϵ' dépassant parfois 21 pour certaines fibres (Agave, Halfa, Pennisetum, Typha et TMP) alors qu'un papier isolant typique ne dépasse pas généralement 4 [70-72]. La bonne dispersion des particules SrTiO₃ dans le réseau fibreux et l'excellente adhérence interfaciale entre les fibres et les nanoparticules SrTiO₃ sont les facteurs influant sur les propriétés diélectriques du matériau [69].

L'examen des images MEB des composites, réalisées avec cette céramique, montre une bonne dispersion des particules dans le réseau fibreux (Figure 24a). Une distribution fine et isotrope des particules céramiques va se traduire par une sorte de percolation et par la suite une augmentation de la constante diélectrique. Ceci est d'ailleurs confirmé par les réponses que nous avons obtenues avec nos échantillons. L'amélioration de ϵ' pourra être attribuée à la création de macro-dipôles : particules céramiques/fibres/H₂O (Figure 29). En effet, la présence des groupes hydroxyles sur les différentes surfaces des deux constituants (fibre/charge), en plus de l'eau adsorbée sur elles, vont créer des chaînes de dipôles liées par des liaisons hydrogènes. L'augmentation du nombre de contact fibre/particule va entraîner certainement une augmentation du nombre de dipôles dans le matériau.

En plus de la bonne dispersion des particules SrTiO₃ dans le réseau fibreux et l'excellente adhérence interfaciale entre les fibres et les nanoparticules SrTiO₃, il a été montré que la dispersion de nanoparticules et l'adhérence interfaciale sont des facteurs clés qui déterminent la rigidité diélectrique du matériau [69]. D'autre part, l'excellente adhérence interfaciale peut aussi diminuer la possibilité de produire des vides et des pores, ce qui peut augmenter la chance d'initier une rupture diélectrique. Les résultats expérimentaux et de simulation ont confirmé que la résistance à la rupture diélectrique est liée au vide introduit dans le processus de préparation de l'échantillon [69, 73].

Les différentes formettes accusent une augmentation significative en fonction du taux de charge excepté les fibres des deux plantes : Kraft et Jonc (Figure 26). L'examen des images MEB de ces deux formettes, montre la présence d'agglomérats et des zones ne présentant que très peu de particules (Figure 26).



Figure 26 : Mauvaise dispersion des particules SrTiO₃ dans le cas du (a) Jonc (38.4%) et (b) Kraft (33.2%) ; grossissement x50.

L'effet de la céramique $BaTiO_3$, est beaucoup moins important que $SrTiO_3$ (Figure 28b). L'examen des images MEB des échantillons chargés avec cette céramique montre des agglomérats de particules adsorbées sur les surfaces des fibres (Figure 24b). La mauvaise dispersion des particules atténue la probabilité de formation des chaînes dipôles dans le diélectrique entre les deux plaques (Figure 29). En outre, les particules ferroélectriques $BaTiO_3$ possèdent une constante diélectrique (150) bien inférieure à celle de $SrTiO_3$ (300) ce qui explique l'amélioration de la constante diélectrique du papier dans le cas de $SrTiO_3$.

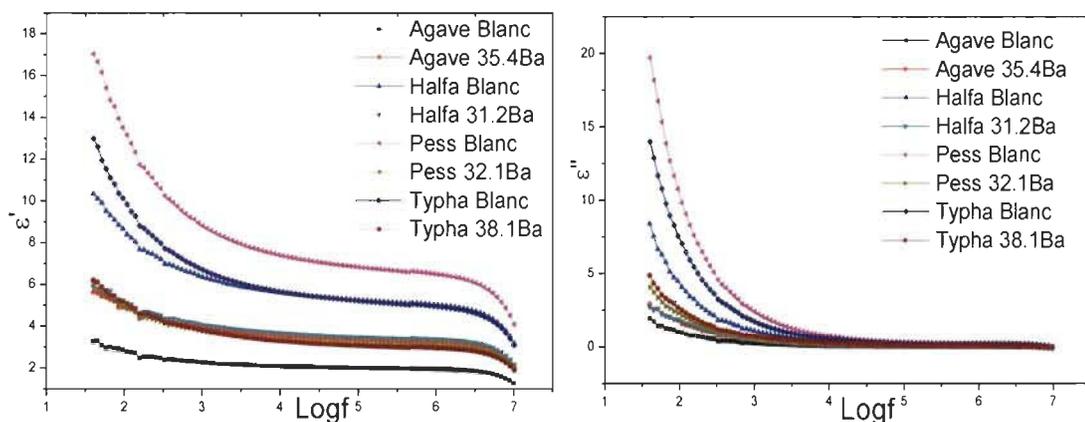


Figure 27 : Comparaison de l'évolution de la constante diélectrique et le facteur de perte en fonction de la fréquence pour quelques papiers non chargés et d'autres chargés par $BaTiO_3$.

Nous avons essayé de trouver une explication quant à la variation de la réponse de nos formettes à la sollicitation électrique. Plusieurs facteurs, entre autres, doivent être pris en considération : (i) les fibres avec des entortillements et des courbures vont générer des surfaces très accidentées, (ii) la porosité n'est pas la même pour toutes les formettes et (iii) la dispersion des particules n'est pas la même pour les deux céramiques. Par conséquent, la formation de chaînes de dipôles et leurs contacts intimes avec les armatures du condensateur seront aléatoires [60].

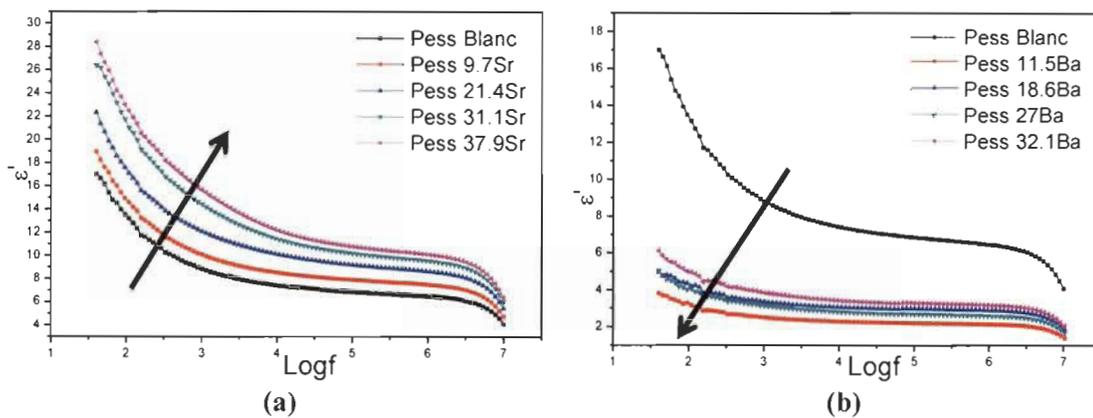


Figure 28 : Variation de la permittivité du papier du Pennisetum avec la teneur en particules céramiques, SrTiO_3 et BaTiO_3 , en fonction de la fréquence.

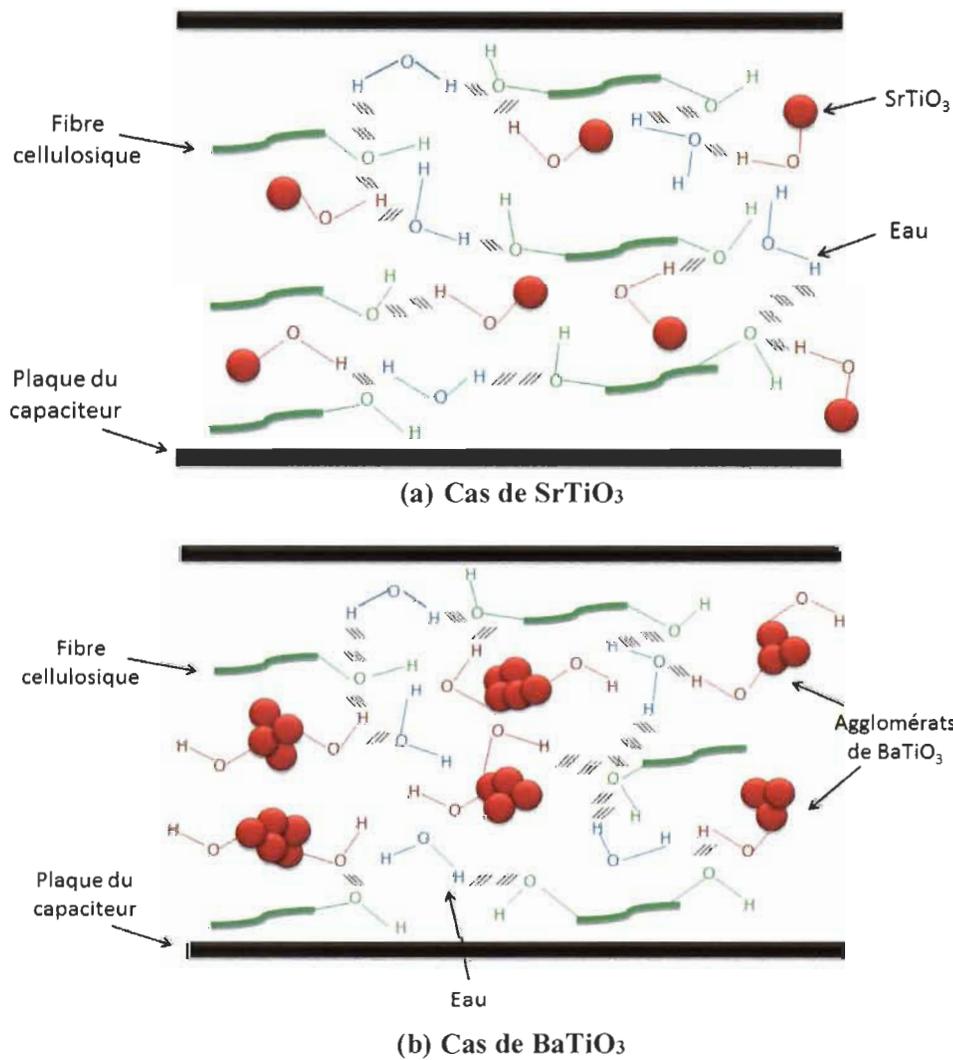


Figure 29 : Agglomérats de particules BaTiO_3 empêchant la formation de dipôles.

Nous avons porté dans le tableau 11 les porosités de toutes les formettes. On peut constater que l'introduction des particules céramiques (SrTiO_3 et BaTiO_3) se traduit par une augmentation de la porosité. Les particules en se plaçant sur les surfaces des fibres vont diminuer par endroit le contact fibre-fibre. Les agglomérats de particules moins dispersées, cas du BaTiO_3 , vont créer par endroit des espaces vides volumineux empêchant par la suite les contacts fibre-fibre et fibre-particule. Une bonne dispersion des nanoparticules dans le réseau va favoriser plus d'interaction fibre-particule. Ceci est confirmé par les réponses diélectriques des différentes formettes. Le papier avec des titanates de strontium donne un matériau ayant des constantes diélectriques élevées. Ceci est dû à la formation de chaînes de dipôles entre les deux armatures du condensateur.

Tableau 11 : Taux de céramique/porosité du papier.

Fibres	% SrTiO ₃ / Porositéx10 ⁻³				%BaTiO ₃ / Porositéx10 ⁻³			
Agave	15.3/6.2	20.4/11.4	27.7/11.6	35.7/11.6	12.6/8.1	18.7/9.2	29.5/10.0	35.4/11.6
Halfa	11.3/26.9	19.8/33.6	24.7/25.7	37.3/26.7	9.2/36.4	18.2/29.1	24.1/26.3	31.2/22.7
Pess	9.7/12.9	21.4/13.15	31.1/13.3	37.9/13.4	11.5/13.8	18.6/13.6	27.0/14.2	32.1/13.5
Jonc	7.9/14.3	21.5/13.13	28.6/13.5	38.4/15.1	10.2/12.8	20.1/13.6	27.3/14.3	37.6/14.0
Typha	9.8/1.4	21.7/2.1	24.5/3.9	41.0/4.5	11.8/1.1	22.2/1.7	22.7/1.9	38.1/2.5
Diss	11.87/13.2	19.66/14.0	29.69/13.4	33.23/13.7	12.01/13.0	20.0/13.3	27.65/13.1	32.15/13.1
Kraft	7.7/13.5	17.9/13.3	27.5//13.5	33.2/14.2	8.5/13.9	15.5/13.1	22.8/14.0	30.5/13.2
TMP	11.8/10.2	19.9/10.2	27.1/11.7	31.4/11.5	7.5/7.5	19.4/8.1	27.1/8.4	33.0/6.4

En ce qui concerne le facteur de perte, l'effet de l'introduction des deux céramiques diffère. Pour les titanates de strontium, comme le montre la figure 30a, on a une augmentation des pertes, par rapport au blanc, avec la concentration. Ceci confirme ce que nous avons avancé quant à la distribution des particules et la formation de macro-dipôles. Par contre avec BaTiO_3 (Figure 30b), par rapport au formette sans céramique, on a une diminution des pertes. Ceci ne peut être attribué qu'à la rupture des chaînes macro-dipôles et création de l'espace vide dans le matériau. Les agglomérats présents dans le réseau vont empêcher le contact fibre-fibre.

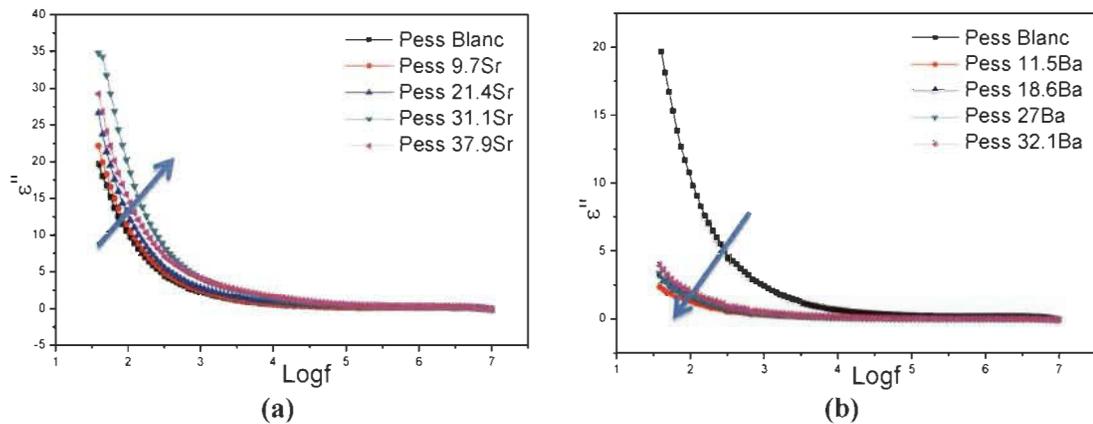


Figure 30 : Facteur de perte du papier chargé par les deux céramiques pour les différents pourcentages.

On peut dire d’après les résultats obtenus que la dispersion et la rétention des particules de SrTiO₃ avec le polyacrylamide cationique (cPAM) s’est avérée plus efficace comme l’ont montré les images MEB et les propriétés diélectriques. La réponse diélectrique, les images MEB, la dispersion des particules et la porosité nous ont permis d’expliquer l’amélioration de la constante diélectrique dans le cas du titanate de strontium.

Conclusion

Les différentes sollicitations effectuées sur nos formettes révèlent l’hétérogénéité de nos matériaux, ce qui explique l’obtention d’un papier ayant des propriétés physiques et mécaniques différentes.

Il ressort des résultats que chaque fibre a conféré des propriétés bien spécifiques au papier résultant. Le papier obtenu à partir des fibres de l’Halfa (rigides et non conformables) présente beaucoup d’espace vide confirmant sa porosité très élevée et un faible module de Young. Le papier issu des fibres du Pennisetum et du Diss présente des modules de Young comparables au papier Kraft et TMP, tandis que la résistance du papier des fibres du Typha, étant moins poreux, dépasse celle du papier issu des deux pâtes commerciales. Les papiers issus de fibres de Typha, d’Agave et de l’Halfa présentent une résistance à la déchirure élevée suite à la longueur des fibres qui est importante comparée aux autres fibres.

Les mesures de l’angle de contact par les différentes sondes ont révélé que nos matériaux se caractérisent par des surfaces hautement énergiques.

D'autre part, les propriétés diélectriques du papier, préparé à partir des différentes fibres seules ou chargées par les particules ferroélectriques (BaTiO_3 and SrTiO_3), sont fonction de la dispersion et la rétention des particules céramiques. Il s'est avéré que la dispersion et la rétention des particules de SrTiO_3 avec le polyacrylamide cationique (cPAM) s'est avérée plus efficace engendrant des propriétés diélectriques meilleures comparées à BaTiO_3 . On trouve une forte interdépendance entre: le comportement mécanique, les propriétés diélectriques, la rugosité de surface, la porosité, le pourcentage de fines, la forme et la conformabilité des fibres ainsi que la formation de la feuille. Ceci, explique aussi les écarts obtenus dans les résultats.

Références bibliographiques

- 1- Seth, R.S. (2006). The importance of fibre straightness for pulp strength. *Pulp and Paper Canada*, 107(1), 34-42.
- 2- Madakadze, I.C., Radiotis, T., Li, J., Goel, K. et Smith, D.L. (1999). Kraft pulping characteristics and pulp properties of warm season grasses. *Bioresource Technology*, 69, 75-85.
- 3- Madakadze, I.C., Masamvu, T.M., Radiotis, T., Li, J. et 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.
- 4- Ai, J. et Tschirner, U. (2010). Fiber length and pulping characteristics of switchgrass, alfalfa stems, hybrid poplar and willow biomasses. *Bioresource Technology*, 101, 215-221.
- 5- Belkhir, S., Koubaa, A., Khadhri, A., Ksontini, M. et Smiti, S. (2012). Variations in the morphological characteristics of *Stipa tenacissima* fiber: The case of Tunisia. *Industrial Crops and Products*, 37, 200-206.
- 6- Höglund, H. (2009). Mechanical pulping. In M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Pulping Chemistry and Technology* (p. 57-90). Walter de Gruyter GmbH & Co., Berlin.
- 7- Chaiarekij, S., Apirakchaiskul, A., Suvarnakich, K. et Kiatkamjornwong, S. (2011). Kapok I: Characteristics of kapok fiber as a potential pulp source for papermaking. *BioResources*, 7(1), 475-488.
- 8- Ferreira, P.J., Matos, S. et Figueiredo, M.M. (1999). Size characterization of fibres and fines in hardwood kraft pulps. *Particle and Particle Systems Characterization*, 16, 20-24.
- 9- Seth, R.S. (2003). The measurement and significance of fines. *Pulp and Paper Canada*, 104(2), 47-50.
- 10- Sirviö, J. et Nurminen, I. (2004). Systematic changes in paper properties caused by fines. *Pulp and Paper Canada*, 105(8), 193-196.
- 11- Joutsimo, O. (2004). *Effect of mechanical treatment on softwood kraft fibre properties*. Thèse de doctorat, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- 12- Nyholm, K., Ander, P., Bardage, S. et Daniel, G. (2001). Dislocations in pulp fibres-their origin, characteristics and importance-a review. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 16(4), 376-384.
- 13- Wathén, R. (2006). *Studies on fiber strength and its effect on paper properties*. Thèse de doctorat, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- 14- Zeng, X., Retulainen, E., Heinemann, S. et Fu, S. (2012). Fibre deformations induced by different mechanical treatments and their effect on zero-span strength. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 27(2), 335-342.
- 15- Vainio, A.K. et Paulapuro, H. (2007). Interfiber bonding and fiber segment activation in paper. *BioResources* 3(2), 442-458. Doi: 10.15376/biores.3.2.442-458

- 16- Topgaard, D. et Söderman, O. (2002). Changes of cellulose fiber wall structure during drying investigated using NMR self-diffusion and relaxation experiments. *Cellulose*, 9, 138-147.
- 17- Fernandes Diniz, J.M.B., Gil, M.H. et Castro, J.A.A.M. (2004). Hornification-Its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Science and Technology*, 37(6), 489- 494. Doi: 10.1007/s00226-003-0216-2
- 18- Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A. et Chabot, B. (2015). The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers. *BioResources*, 10(3), 4375-4390.
- 19- Garg, M. et Singh, S.P. (2006). Reasons of strength loss in recycled pulp. *Appita Journal*, 59(4), 274-279.
- 20- Siroka, B., Manian, A.P., Noisternig, M.F., Henniges, U., Kostic, M., Potthast, A., Griesser, U.J. et Bechtold, T. (2012). Wash-dry cycle induced changes in low-ordered parts of regenerated cellulosic fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 396-407.
- 21- Scallan, AM. et Tigerstrom, AC. (1992). Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres. *Journal of Pulp and Paper Science*, 18(5), 188-192.
- 22- Duchesne, I. et Daniel, G. (2000). Changes in surface ultrastructure of Norway spruce fibres during kraft pulping-visualisation by field emission-SEM. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 15(1), 54-61.
- 23- Cao, B., Tschirner, U. et Ramaswamy, S. (1998). Impact of pulp chemical composition on recycling. *Tappi Journal*, 81(12), 119-127.
- 24- Laivins, G. et Scallan, A. (1996). The Influence of Drying and Beating on the Swelling of Fines. *Journal of Pulp and Paper Science*, 22(5), 1178-1184.
- 25- Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A.B. et Stahl, K. (2005). On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 12, 563-576. Doi: 10.1007/s10570-005-9001-8
- 26- Awada, H., Elchinger, P.-H., Faugeras, P.-A., Zerrouki, C., Montplaisir, D., Brouillette, F. et Zerrouki, R. Chemical modification of kraft cellulose fibres: influence of pretreatment on paper properties. *BioResources*, 10(2), 2044-2056.
- 27- Foner, H.A. et Adan, N. (1983). The characterization of papers by X-ray diffraction (XRD): measurement of cellulose crystallinity and determination of mineral composition. *Journal of the Forensic Science Society*, 23, 313-321.
- 28- Sotton, M., Arniaud, A.M. et Rabourdin, C. (1978). Etude par diffractométrie des rayons X des paramètres de cristallinité et de désordre dans les fibres textiles. *Bulletin Scientifique ITF*, 7(27), 265-290.
- 29- Khalifa, B.A., Abdel-Zaher, N. et Shoukr, F.S. (1991). Crystalline character of native and chemically treated Saudi Arabian cotton fibers. *Textile Research Journal*, 61(10), 602-608.
- 30- Davidson, T.C., Newman, R.H. et Ryan, M.J. (2004). Variations in the fiber repeat between samples of cellulose I from different sources. *Carbohydrate Research*, 339, 2889-2893.
- 31- Ouajai, S. et Shanks, R.A. (2005). Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polymer Degradation and Stability*, 89, 327-335.

- 32- Tserki, V., Zafeiropoulos, N.E., Simon, F. et Panayiotou, C. (2005). A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites: Part A*, 36, 1110-1118.
- 33- El Oudiani, A., Chaabouni, Y., Msahli, S. et Sakli, F. (2009). Physico-chemical characterisation and tensile mechanical properties of Agave Americana L. fibres. *The Journal of The Textile Institute*, 100(5), 430-439. Doi: 10.1080/00405000701863350
- 34- El Oudiani, A., Chaabouni, Y., Msahli, S. et Sakli, F. (2012). Mercerization of Agave americana L. fibers. *The Journal of The Textile Institute*, 103(5), 565-574. Doi: 10.1080/00405000.2011.590010
- 35- Liu, Y., Thibodeaux, D., Gamble, G., Bauer, P. et VanDerveer, D. (2012). Comparative investigation of fourier transform infrared (ft-ir) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) in the determination of cotton fiber crystallinity. *Applied Spectroscopy*, 66(8), 983-986.
- 36- Hajlane, A., Kaddami, H., Joffe, R. et Wallström, L. (2013). Design and characterization of cellulose fibers with hierarchical structure for polymer reinforcement. *Cellulose*, 20, 2765-2778. Doi : 10.1007/s10570-013-0044-y
- 37- Perel, J. (1990). An X-ray study of regain-dependent deformations in cotton crystallites. *The Journal of The Textile Institute*, 81, 241-244.
- 38- Helbert, W., Sugiyama, J., Ishihara, M. et Yamanaka, S. (1997). Characterization of native crystalline cellulose in the cell walls of Oomycota. *Journal of Biotechnology*, 57, 29-37.
- 39- Chen, Y., Wan, J., Zhang, X, Ma, Y. et Wang, Y. (2012). Effect of beating on recycled properties of unbleached eucalyptus cellulose fiber. *Carbohydrate Polymers*, 87, 730-736.
- 40- Gellerstedt, G. (2009). Chemistry of Chemical Pulping. In M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Pulping Chemistry and Technology* (p. 91-120). Walter de Gruyter GmbH & Co., Berlin.
- 41- Görres, J. et Amiri, R., Wood, J.R. et Karnis, A. (1996). Mechanical pulp fines and sheet structure. *Journal of Pulp and Paper Science*, 22(12), 491-496.
- 42- Fernandez, E.O. et Young, R.A. (1994). An explanation for the deviation from linearity in properties of blends of mechanical and chemical pulps. *Tappi Journal*, 77(3), 221-223.
- 43- Deyong, Y. (1996). Drainage aids for bleached wheat straw. In *3rd International Proceeding: non-wood fiber pulping and papermaking conference*, (p. 441-450), Beijing, China.
- 44- Tschirner, U., Ramaswamy, S. et Goel, A. (2003). Effect of cereal straw fibre addition to papermaking furnish. *Pulp and Paper Canada*, 104(10), 26-29.
- 45- Brännvall, E. et Annergren, G. (2009). Pulp characterization. In G. Henriksson, G. Gellerstedt, M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Pulping chemistry and technology* (p. 429-459). Walter de Gruyter, Berlin.
- 46- Passas, R. (2012). Natural fibres for paper and packaging. In R.M. Kozlowski, *Handbook of natural fibres: Processing and Applications* (p. 367-400). Woodhead Publishing Series in Textiles, Elsevier Science.
- 47- Gray, V.R. (1962). The wettability of wood. *Forest Products Journal*, 12, 452-461.

- 48- Elbez, G. (1978). Study of wettability of wood. *Holzforschung*, 32(3), 82-92.
- 49- Gardner, D.J. (1996). Application of the Lifshitz-van der Waals acide-base approach to determine wood surface tension components. *Wood and Fiber Science*, 28(4), 422-428.
- 50- Gindl, M., Reiterer, A., Sinn, G. et Stanzl-Tschegg, S.E. (2004). Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. *Holz als Roh-und Werstoff*, 62(4), 273-280.
- 51- Baldan, A. (2012). Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 38(7), 95-116.
- 52- Rathke, J. et Sinn, G. (2013). Evaluating the wettability of MUF resins and pMDI on two different OSB raw materials. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71(3), 335-342.
- 53- Qin, Z., Gao, Q, Zhang, S. et Li, J. (2014). Surface free energy and dynamic wettability of differently machined poplar woods. *Bioresources*, 9(2), 3088-3103.
- 54- van Oss, C.J., Chaudhury, M.I.C. et Good, R.J. (1988). Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir*, 4(4), 884-891.
- 55- van Oss, C.J., Giese, R.F. et Good, R.J. (1990). Reevaluation of the surface tension components and parameters of polyacetylene from contact angles of liquids. *Langmuir*, 6(11), 1711-1713.
- 56- Liukkonen, A. (1997). Contact angle of water on paper components: sessile drops versus environmental scanning electron microscope measurements. *Scanning*, 19, 411-415.
- 57- Moutinho, I., Figueiredo, M. et Ferreira, P. (2007). Evaluating the surface energy of laboratory made paper sheets by contact angle measurements. *Tappi Journal*, 6(6), 26-32.
- 58- Saraiva, M.S., Gamelas, J.A.F., Mendes de Sousa, A.P., Reis, B.M., Amaral, J.L. et Ferreira, P.J. (2010). A new approach for the modification of paper surface properties using polyoxometalates. *Materials*, 3, 201-215. doi:10.3390/ma3010201
- 59- Lizhi, H., Toyoda, K. et Ihara, I. (2008). Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition. *Journal of Food Engineering*, 88,151-158.
- 60- Einfeldt, J. et Kwasniewski, A. (2002). Characterization of different types of cellulose by dielectric spectroscopy. *Cellulose*, 9, 225-238.
- 61- El-Saied, H., El-Meligya, M.G., Mohamed, S.H. et Abd El-Mongy, S. (2012). Electrical insulated paper from cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 90, 147-151.
- 62- Jacob, M., Varughese, K.T. et Thomas, S. (2006). Dielectric characteristics of sisal-oil palm hybrid biofibre reinforced natural rubber biocomposites. *Journal of Materials Science*, 41, 5538-5547.
- 63- Sreekumar, P.A., Saiter, J.M, Joseph, K., Unnikrishnan, G. et Thomas, S. (2012). Electrical properties of short sisal fiber reinforced polyester composites fabricated by resin transfer molding. *Composites: Part A*, 43, 507-511.
- 64- Chand, N. et Jain, D. (2005). Effect of sisal fibre orientation on electrical properties of sisal fibre reinforced epoxy composites. *Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing*, 36 (5), 594-602.

- 65- George, G., Joseph, K., Nagarajan, E.R., Tomlal Jose, E. et George, K.C. (2013). Dielectric behaviour of PP/jute yarn commingled composites: Effect of fibre content, chemical treatments, temperature and moisture. *Composites: Part A : Applied Science and Manufacturing*, 47,12-21.
- 66- Nada, A.M.A., Dawy, M. et Salama, A.H. (2004). Dielectric properties and AC-conductivity of cellulose polyethylene glycol blends. *Materials Chemistry and Physics*, 84(2-3), 205-215.
- 67- Selim, I.Z, Basta, H., Mansour, O.Y. et Atwa, A.I. (1994). Hydroxyethyl Cellulose II: IR spectra and their relation with the dielectric properties of hydroxyethyl celluloses. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 33(2), 161-174.
- 68- Birley, A.W., Hayworth, B. et Batchelor, J. (1992). *Physics of plastics: processing, properties and materials engineering*. New York: Hanser Publishers.
- 69- Huang, X.Y., Ma, Z.S., Wang, Y.Q., Jiang, P.K., Yin, Y. et Li, Z. (2009). Polyethylene/aluminum nanocomposites: improvement of dielectric strength by nanoparticle surface modification. *Journal Applied Polymer Science*, 113, 3577-3584.
- 70- Simula, S., Ikäläinen, S., Niskanen, K., Varpula, T., Seppä, H. et Paukku, A. (1999). Measurement of the Dielectric Properties of Paper. *Journal of Imaging Science and Technology*, 43(5), 472-477.
- 71- Baum, G.A. (2002). Electrical Properties: I. In J. Borch, M.B. Lyne, R.E. Mark, C.C.J. Habeger, *Handbook of physical testing of paper: Theory*, (p. 333-359). Marcel Dekker, New York.
- 72- Fahmy, T., El-Meligy, M. et Mobark, F. (2008). Introducing deinked old newsprint as a new resource of electrical purposes paper. *Carbohydrate Polymers*, 74, 442-444.
- 73- Anderson, R.A., Lagasse, R.R., Russick, E.M. et Schroeder, J.L. (2002). Effects of void size and gas content on electrical breakdown in lightweight, mechanically compliant, void-filled dielectrics. *Journal of Applied Physics*, 91, 3205-3212.

CHAPITRE II

Etude des propriétés de traction de composites renforcés par les fibres lignocellulosiques

Introduction

Des fibres végétales (l'Agave, le Pennisetum, le Typha et le Jonc) et des fibres de Lin commerciales (Tex 5000) ont été utilisées comme renforcement pour des composites à base de résine époxy (Adtech™ 820). Nos matériaux ont été élaborés par une combinaison de la méthode hand lay-up (moulage manuel) et le moulage par compression. Les tests de traction ont été effectués selon la méthode standard ASTM D3039 et une étude comparative entre les différents types de composites a été élaborée.

I-Propriétés des pâtes et des mats

La même procédure d'extraction des fibres a été utilisée pour les différentes fibres de plantes. La teneur en fines et la longueur des différentes fibres sont déterminées par FQA (Fiber Quality Analysis) comme précédemment, ces analyses vont nous permettre de prédire les comportements des mats [1-4]. Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau 1 et la figure 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des pâtes et des mats.

Caractéristiques		Agave	Pennisetum	Typha	Jonc	Lin
Teneur en fines (%)	Arithmétique	34.45	38.64	34.65	34.13	35.07
	Longueur pondérée	5.51	10.41	10.84	10.59	3.17
Longueur moyenne (mm)	Arithmétique	0.749	0.473	0.400	0.430	1.330
	Longueur pondérée	1.502	0.897	0.670	0.806	3.340
	Poids pondéré	2.101	1.487	1.063	1.410	4.280
Moyenne de courbures	Arithmétique	0.071	0.068	0.079	0.059	0.098
	Longueur pondérée	0.078	0.075	0.083	0.064	0.105
Moyenne d'entortillements	Indice d'entortillement	1.22	1.37	1.47	1.19	0.79
	Angle total d'entortillement	29.5	24.5	22.7	19.1	28.2
	Entortillements/mm	0.60	0.55	0.44	0.38	0.35
Porosité (10 mats) (ml/min)		141	4 059	9 874	3863	13404
Rugosité des mats (µm)		15.04	10.58	12.33	12.22	14.87

Nos résultats, caractéristiques des pâtes, sont proches de ceux obtenus par Madakadze et al. (1998, 1999, 2010) [5-7]. La longueur moyenne pondérée des fibres ainsi que les pourcentages des fines sont fonction de la plante étudiée. Nos plantes, avec un procédé d'extraction soude/péroxyde d'hydrogène, génèrent, elles-aussi, des pâtes contenant un

pourcentage élevé en fines et des fibres avec des longueurs moyennes pondérées entre 0.67 et 1.5mm.

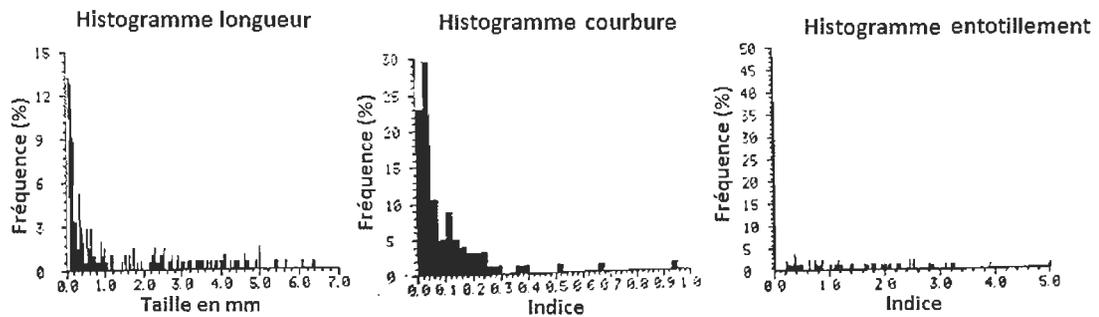


Figure 1 : Distribution de forme pour les fibres du Lin.

Les figures 2 (a-e) sont des images MEB de nos mats. Les fibres, isolées par notre procédé, présentent des entortillements et des courbures. Par contre, les fibres de Lin (commerciales), sont plus rectilignes et sont moins accidentées. Les fibres ont des formes qui diffèrent d'une plante à l'autre et sont reliées par des fibrilles. La présence d'espaces vides est en bon accord avec la valeur de la porosité. La faible porosité de la formette issue des fibres de l'Agave est due à la forme des fibres enrubannées et aplaties.

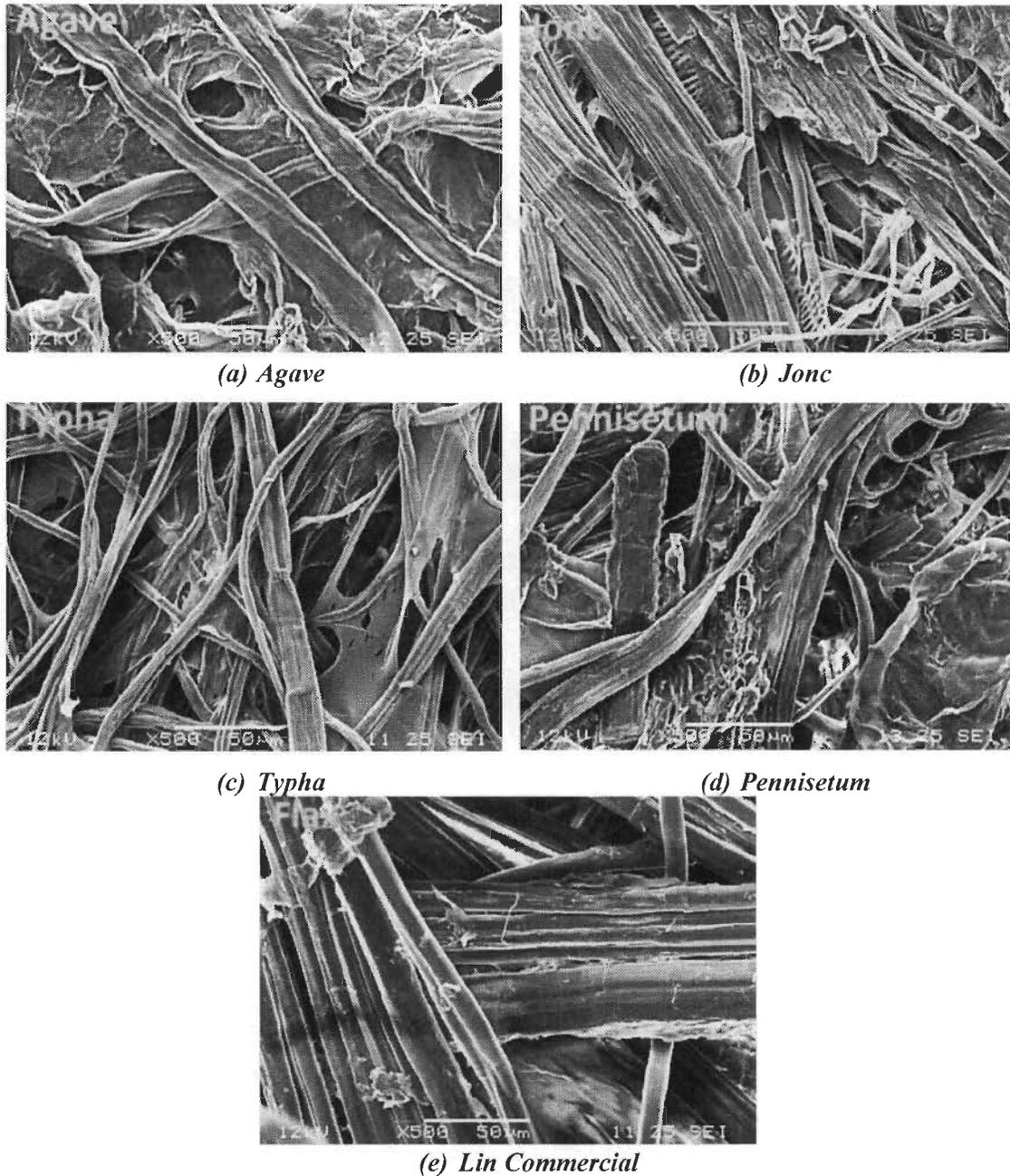


Figure 2 : Images MEB (x500) des mats de différentes fibres.

Lors de la formation du mat, la disposition des différents éléments du renfort va dépendre à la fois de la forme, du taux de fines, de la présence ou de l'absence de courbures et d'entortillements. En conséquence, vu la nature accidentée de nos renforts, on aura une orientation des différents éléments d'une manière aléatoire. Cette dispersion irrégulière du renfort dans la matrice conduit à un mauvais tassement et de l'espace vide à cause des entortillements et des courbures. L'hydrophilie des surfaces des fibres et la présence de l'air

vont défavoriser la mouillabilité du renfort fibreux. La présence de liaisons hydrogènes et la non compatibilité partielle des deux partenaires fait qu'une agglomération de fibres se produit. La viscosité de la résine, relativement élevée, va aussi réduire sa diffusion à travers le renforcement. Les entortillements, les courbures, les fibres non mouillées (individuelles et sous forme d'amas) et la présence de l'espace vide, tous ces éléments vont contribuer à la baisse de la résistance à la contrainte de traction du matériau composite [8-11]. Les fibres marocaines, blanchies par un traitement oxydant (NaOH/H₂O₂), vont être par conséquent très hydrophiles et seront moins mouillées par la résine époxy (hydrophobe). Ceci est confirmé par l'énergie de surface des différentes fibres (Partie C-Chapitre I), celles-ci présentent une hydrophilie élevée ($\gamma(\text{Agave})=69$; $\gamma(\text{Jonc})=58.5$; $\gamma(\text{Typha})=70.36$) comparant aux fibres de Lin commerciales hydrophobes ($\theta_{\text{eau}}=54.3^\circ$) [12].

II-Propriétés de traction des composites

La cuisson de l'ensemble hétérogène (air/résine/fibre) génère un réseau tridimensionnel avec beaucoup d'imperfections (mauvaise adhésion, poches d'air, amas de fibres) qui vont être des points de faiblesse du matériau composite lors de la sollicitation. La rupture se produit avec une faible déformation de l'éprouvette au niveau des discontinuités. La faible déformation à la rupture de la matrice a été observée par d'autres chercheurs [13-19].

Les essais de traction sont les plus utilisés pour mettre en évidence les caractéristiques de chacun des partenaires du composite et la contribution de chacun dans la résistance à une sollicitation quelconque. Les réponses du matériau permettent de déterminer et d'expliquer le comportement du matériau vis-à-vis des différentes sollicitations, telles que les essais de traction, de flexion, de compression, de déchirure et d'impact. On peut déterminer les effets : du module des fibres, de la longueur et l'orientation des fibres, de l'adhérence interfaciale fibre/matrice, de la teneur en fibres et s'il y a une synergie entre le renfort et la matrice [20, 21].

De nos jours des choses sont bien établies. On sait par exemple que : (i) la superposition des différentes composantes en composite hybride laminé influence les propriétés mécaniques du composite [22] ; (ii) la résistance à la traction sera plus élevée lorsque le matériau à haute résistance est utilisé comme élément principal ; (iii) la rupture à la traction d'un composite hybride dépend principalement de la contrainte à la rupture et du module des fibres de renforcement [23-25] ; (iv) la résine, aussi, joue un rôle important

puisqu'elle transfère la charge à travers le composite ; et (v) pour une bonne performance de composite, la résine doit non seulement présenter de bonnes propriétés mécaniques, mais doit aussi avoir une adhérence élevée vis-à-vis de la fibre de renforcement [10].

Les réponses de nos composites à la traction, contrainte-déformation, sont illustrées dans la Figure 3a. Les courbes montrent que nos matériaux composites présentent un comportement fragile. Le domaine d'élasticité est très réduit ; il se situe vers les faibles déformations. La réponse de nos composites a la même allure mais les pentes des deux zones élastiques diffèrent. Lorsque la contrainte devient importante, le matériau se rompt (cassure) (Figure 3a). Le pourcentage de déformation, avant la rupture, reste faible. Ceci indique qu'on est en présence de matériau où les forces de liaisons entre la résine et le renfort sont très importantes. D'après les courbes de la figure 3a, le composite à base de fibres de Lin est plus résistant, suivi dans l'ordre décroissant, des matériaux à base du Pennisetum, du Typha, du Jonc et en dernier du composite à base d'Agave. L'introduction du renfort se traduit par une augmentation du module de Young et une réduction du pourcentage de déformation par rapport à la résine seule.

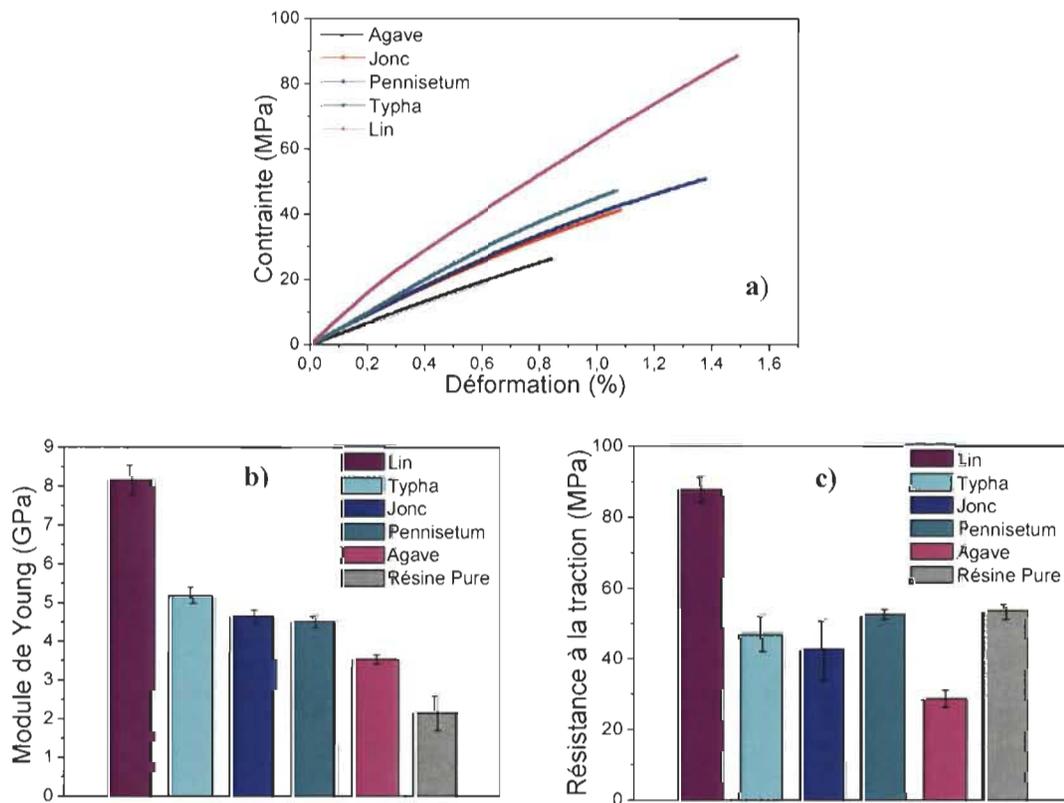


Figure 3 : a) Courbes contrainte-déformation, b) module de Young (MPa) et c) résistance à la traction (MPa) des différents composites.

L'amélioration de la raideur de la résine époxy par l'addition des charges rigides, est due certainement à la réduction de la mobilité des chaînes polymériques (époxy) les unes par rapport aux autres. Le passage du pourcentage de l'élongation à la rupture de 2.00% pour la résine seule à des valeurs inférieures traduit cet état. Les groupements hydroxyles au niveau de la surface des fibres vont réagir avec les fonctions époxy pour donner des fonctions éthers ou se lier par des liaisons hydrogènes avec les fonctions hydroxyles qui vont être créées suite à la cuisson du composite. Le module des composites, mesuré à de très petites déformations, dépend de l'adhérence interfaciale de la résine avec le renfort [26-27]. L'adhérence nécessite un mouillage du renfort par la résine. Ceci ne peut se produire que si les composantes des forces des deux partenaires sont proches. La résine époxy, ayant un caractère hydrophobe plus marqué par rapport aux fibres utilisées comme renforts, va plus ou moins mouiller les surfaces de ces dernières. Ceci va se traduire par une réduction de la résistance des composites (Figure 3). On a une propagation rapide de craquelures à travers les imperfections distribuées dans la masse du composite provoquant ainsi sa rupture à faible contrainte [28]. Les petites différences observées sont attribuables aux caractéristiques de nos mats : taux de fines, porosité, présence d'entortillements et de courbures, taux de cristallinité et hydrophilie.

Nos matériaux présentent une certaine hétérogénéité et par conséquent auront des réponses aux forces de tractions différentes. On constate que les courbes de traction présentent deux zones (contrainte-déformation) différentes à l'instar de Baley et al. (2012) [29] et Poilâne et al. (2014) [30] qui ont eux aussi travaillé sur des composites Lin/époxy. Ils attribuent respectivement la première partie à une réorientation du renfort alors que la seconde à une phase élastique.

Tableau 2 : Propriétés de traction des composites.

Fibres	Module de Young \pm DS* (GPa)	Résistance à la traction \pm DS (MPa)	Elongation à la rupture \pm DS (%)
Résine pure	2.13 \pm 0.45	53.00 \pm 9.50	2.00
Agave	3.51 \pm 0.11	28.32 \pm 2.47	0.86 \pm 0.09
Pennisetum	4.48 \pm 0.16	51.95 \pm 1.33	1.46 \pm 0.08
Jonc	4.62 \pm 0.16	42.12 \pm 8.51	1.06 \pm 0.22
Typha	5.18 \pm 0.22	46.72 \pm 5.20	1.08 \pm 0.19
Lin	8.15 \pm 0.38	87.66 \pm 3.66	1.48 \pm 0.07

*DS : Déviation standard (écart-type).

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'illustrer et de répondre à un certain nombre de questions classiques : (i) la fracture s'est-elle produite au

niveau de la matrice, (ii) au niveau du renfort, (iii) au niveau de l'interface (problème de mouillage : hydrophile/hydrophobe) ?

La dispersion de fibres est clairement visible dans les images MEB présentées par les figures 4 et 5. On assiste à une orientation aléatoire et une agglomération de fibres ce qui réduit la résistance à la traction suite au transfert non-uniforme de contrainte [28]. L'espace vide et les bulles d'air sont clairement visibles, comme indiqué dans les images. Le décollement et le détachement des fibres de la matrice est visible ce qui prouve qu'il y a une mauvaise adhérence fibre/matrice. Tous les éléments sont réunis pour affaiblir la résistance de nos composites : mauvaise adhérence fibre/matrice, dispersion et orientation des fibres aléatoires, agglomération de fibres, fibres accidentées et présence d'espaces vides [10].

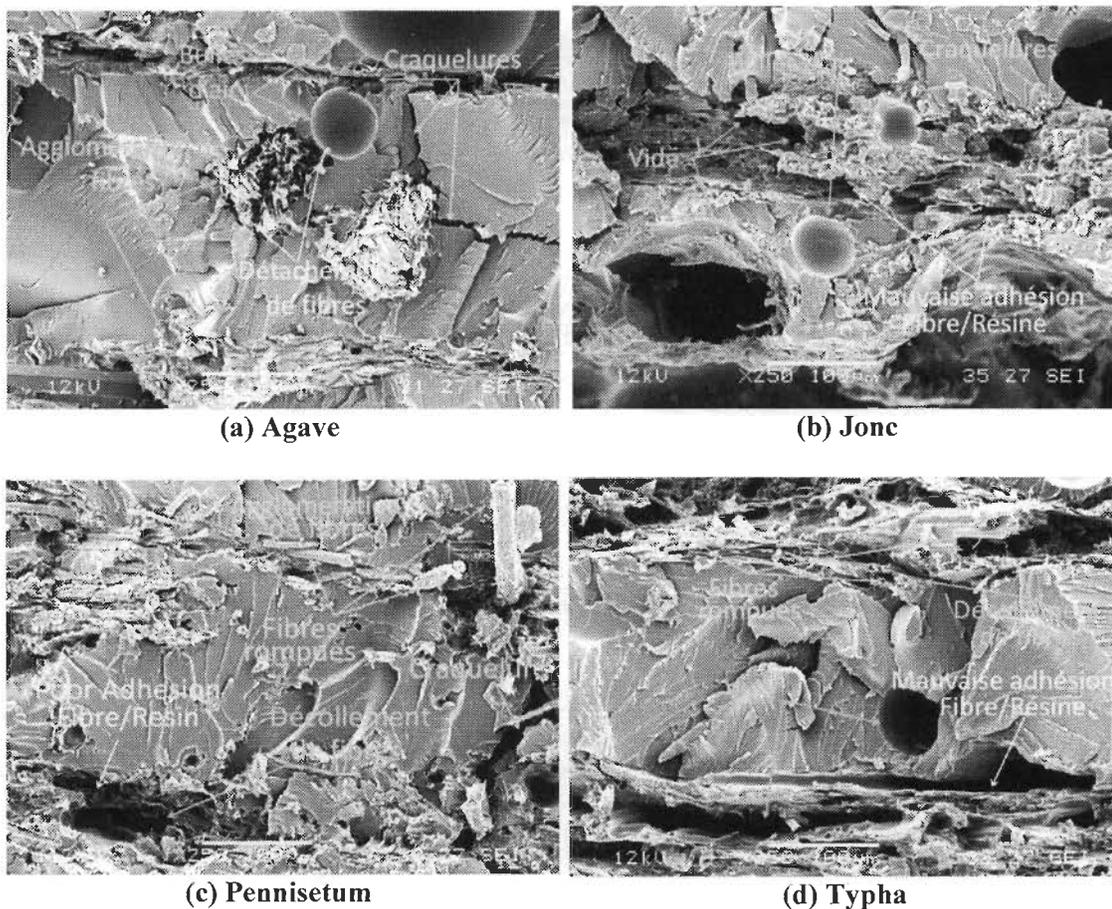


Figure 4 : Images MEB (x250) des surfaces fracturées de composites de plantes vivaces ; grossissement x250.

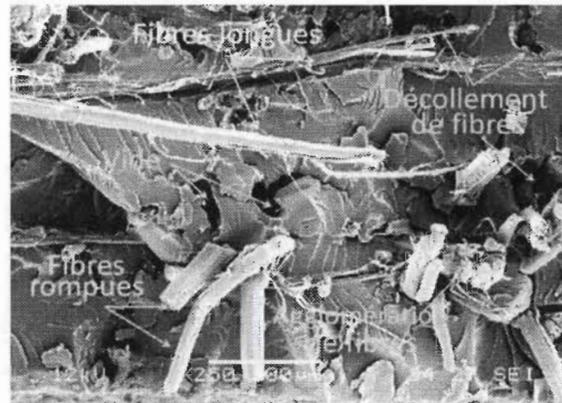


Figure 5 : Images MEB (x250) des surfaces fracturées du composite de Lin.

La réponse du composite fibre de Lin/résine est meilleure comme il est montré dans la figure 3, pour cette raison l'amélioration du module de Young et de la résistance à la traction lors de l'incorporation des fibres de Lin est le résultat d'une meilleure mouillabilité par la résine en comparaison avec les autres fibres suite à la porosité élevée des mats (Tableau 1) ainsi que la longueur des fibres qui est plus importante par rapport aux autres fibres. Il a été trouvé que la résistance du composite ne peut être améliorée par l'addition de fibres courtes [31]. L'aptitude des interfaces pour transférer les contraintes de la matrice à la fibre joue un rôle important dans la détermination des propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres [32]. D'après plusieurs études [13, 33-36], il a été également démontré que les propriétés mécaniques, telles que le module et la résistance à la traction, sont influencées par la longueur et l'orientation des fibres de renforcement. Une longueur de fibre critique est nécessaire pour le transfert efficace de contrainte entre les fibres et la matrice, ce qui dépend à son tour des caractéristiques spécifiques du système fibre-matrice, et donc de la qualité de l'interface fibre-matrice [14].

Jayabal et Natarajan (2010) [37] ont observé une amélioration de la résistance à la traction et à la flexion suite à l'utilisation de fibres longues de Coco. Thomason et al. (1996) [38] ont rapporté une amélioration de propriétés pour les composites de polypropylène renforcés par les fibres de verre; la résistance augmente avec la longueur des fibres. En outre, lorsque la fibre de Sisal est transformée en papier, certaines fibres sont réduites à de très faibles longueurs, ce qui ne peut pas jouer un rôle efficace du point de vue résistance. Dans ce cas, Garkhail et al. (2000) [39] ont reportés que les fibres sont inefficaces puisqu'elles ne contribuent pas à la résistance du matériau. Pour ceci, ils ont utilisé un facteur d'efficacité de la longueur des fibres dans l'équation qui régit la rigidité du composite, qui est introduit par

Cox (1952) [40] pour évaluer la longueur de la fibre critique pour un rendement efficace. En raison de l'inefficacité des fibres de renfort, les composites élaborés à partir du papier de Sisal présentent moins de résistance à la traction. Bien que ces fibres courtes inefficaces ne contribuent pas à la résistance à la traction, elles permettent le remplissage des espaces vides et des lacunes existants entre les fibres et ainsi améliorent la densité, qui se manifeste par une amélioration du module [41]. La diminution de la résistance à la traction peut également être attribuée au fait que seule une petite partie des fibres est orientée dans la direction de sollicitation agissant ainsi en tant que défauts éventuels. Ceci peut être une conséquence du processus de fabrication qui conduit à une distribution non uniforme des fibres dans le composite, ce qui entraîne par conséquent, des zones riches en résine et une agglomération de fibres, les deux sont au détriment de la résistance du composite [14].

Jayaraman (2003) [42] a montré que les fibres et la matrice doivent être fortement liées pour que le composite présente un support de sollicitation efficace. La faible compatibilité cause des interactions faibles qui conduisent à une porosité élevée et la présence de fibres nues sous forme d'amas, en plus de l'eau adsorbée et la dégradation thermique au cours de la cuisson qui vont former des gaz responsables de poches d'air (Figure 4). Ceci va affaiblir le composite [43].

Conclusion

Les résultats obtenus ont montré une amélioration du module de Young tandis que la résistance à la traction diminue par rapport à la résine pure, à l'exception des matériaux préparés à partir des fibres de Lin. En outre, il a été constaté que les composites à base de Lin présentent des propriétés meilleures que les autres composites. Ceci peut être expliqué par le fait que les mats de Lin contiennent des fibres plus longues et présentent une meilleure perméabilité à la résine (porosité élevée) et donc une meilleure mouillabilité. Les images MEB de surfaces fracturées montrent clairement une mauvaise adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice, de l'espace vide, des craquelures et des zones de détachement de fibres ce qui explique la chute de la résistance à la traction.

Il sera donc préférable d'envisager un traitement chimique de fibres (greffage de groupements fonctionnels sur la chaîne de cellulose) afin d'améliorer l'affinité entre les fibres hydrophiles et la résine hydrophobe et donc obtenir un matériau plus résistant. D'autre part, il

faudra mieux essayer des fibres de renforcement plus longues pour avoir plus de contribution à la résistance à la traction.

Références bibliographiques

- 1- Bentley, R.G., Scudamore, P. et Jack, J.S. (1994). A comparison between fiber length measurement methods. *Pulp and Paper Canada*, 95(4), 41-45.
- 2- Seth, R.S., Jang, H.F., Chan, B.K. et Wu, C.B. (1997). Transverse dimensions of wood pulp fibres and their implications for end use. In C.F. Baker, *The Fundamentals of Papermaking Materials: Transactions of the Eleventh Fundamental Research Symposium in Held at Cambridge*, (p. 473-503).
- 3- Seth, R.S. (2003). The measurement and significance of fines. *Pulp and Paper Canada*, 104(2), 47-50.
- 4- Sirviö, J. et Nurminen, I. (2004). Systematic changes in paper properties caused by fines. *Pulp and Paper Canada*, 105(8), 193-196.
- 5- Madakadze, I.C., Coulman, B.E., McElroy, A.R., Stewart, K.A. et Smith, D.L. (1998) Evaluation of selected warm-season grasses for biomass production in areas with short growing season. *Bioresource Technology*, 65, 1-12.
- 6- Madakadze, I.C., Radiotis, T., Li, J., Goel, K. et Smith, D.L. (1999). Kraft pulping characteristics and pulp properties of warm season grasses. *Bioresource Technology*, 69, 75–85.
- 7- Madakadze, I.C., Masamvu, T.M., Radiotis, T., Li, J. et 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.
- 8- Wambua, P., Ivens, J. et Verpoest, I. (2003). Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, 63(9), 1259-1264.
- 9- Sastra, H.Y., Siregar, J.P., Sapuan, S.M. et Hamdan, M.M. (2006). Tensile Properties of *Arenga pinnata* Fiber-Reinforced Epoxy Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1), 149-155. Doi: 10.1080/03602550500374038
- 10- Gopinath, A., Senthil Kumar, M. et Elayaperumal, A. (2014). Experimental investigations on mechanical properties of jute fiber reinforced composites with polyester and epoxy resin matrices. *Procedia Engineering*, 97, 2052-2063. Doi: 10.1016/j.proeng.2014.12.448
- 11- Fiore, V., Scalici, T., Di Bella, G. et Valenza, A. (2015). A review on basalt fibre and its composites. *Composites Part B*, 74, 74-94. Doi:10.1016/j.compositesb.2014.12.034
- 12- El Boustani, M., Brouillette, F., Lebrun, G. et Belfkira, A. (2015). Solvent-free acetylation of lignocellulosic fibers at room temperature: Effect on fiber structure and surface properties. *Journal of applied polymer science*, 132(29), 42247-42254. Doi: 10.1002/app.42247
- 13- Pothan, L.A., Thomas, S. et Neelakantan, N.R. (1997). Short banana fiber reinforced polyester composites: mechanical, failure and aging characteristics. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 16(8), 744-765.
- 14- De Rosa, I.M., Santulli, C. et Sarasini, F. (2010). Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional

- untreated Phormium tenax leaf fibers. *Materials and Design*, 31, 2397-2405. Doi:10.1016/j.matdes.2009.11.059
- 15- Elbadry, E.A., Aly-Hassan, M.S. et Hamada, H. (2012). Mechanical properties of natural jute fabric/jutemat fiber reinforced polymermatrix hybrid composites. *Advances in Mechanical Engineering*, 2012, 1-12. Doi:10.1155/2012/354547
 - 16- Rueda, L., Saralegui, A., Fernandez d'Arlas, B., Zhou, Q., Berglund, L.A., Corcuera, M.A., Mondragon, I. et Eceiza, A. (2013). Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. *Carbohydrate Polymers*, 92, 751-757. Doi:10.1016/j.carbpol.2012.09.093
 - 17- Kitamura, T., Ito, K., Teramura, S., Zhang, Z. et Hamada, H. (2014). Application of multilayered paper processing to hybrid random natural fiber mat. *Energy Procedia*, 56, 247-254.
 - 18- Fortunati, E., Luzi, F., Puglia, D., Dominici, F., Santulli, C., Kenny, J.M. et Torre, L. (2014). Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Phormium tenax leaves. *European Polymer Journal*, 56, 77-91. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.03.030
 - 19- Hai, L.V., Son, H.N et Seo, Y.B. (2015). Physical and bio-composite properties of nanocrystalline cellulose from wood, cotton linters, cattail, and red algae. *Cellulose*, 22, 1789-1798. Doi: 10.1007/s10570-015-0633-z
 - 20- Munikenche Gowda, T., Naidu, A.C.B. et Chhaya, R. (1999). Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(3), 277-284.
 - 21- Mahjoub, R., Yatim, J.M., Mohd Sam, A.R. et Raftari, M. (2014). Characteristics of continuous unidirectional kenaf fiber reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, 64, 640-649. Doi:10.1016/j.matdes.2014.08.010
 - 22- Park, R. et Jang, J. (1998). Stacking sequence effect of Aramid-UHMPE hybrid composites by Flexural test method. *Polymer Testing*, 16(6), 549-562.
 - 23- Sreekala, M.S., George, J., Kumaran, M.G. et Thomas, S. (2002). The mechanical performance of hybrid phenol-formaldehyde-based composites reinforced with glass and oil palm fibres. *Composites Science and Technology*, 62, 339-353.
 - 24- De Medeiros, E.S., Agnelli, J.A.M., Joseph, K., De Carvalho, L.H. et Mattoso, L.H.C. (2005). *Polymer Composites*, 26, 1-11.
 - 25- Jawaid, M., Abdul Khalil, H.P.S. et Abu Bakar, A. (2011). Woven hybrid composites: Tensile and flexural properties of oil palm-woven jute. *Materials Science and Engineering A*, 528, 5190-5195. Doi:10.1016/j.msea.2011.03.047
 - 26- Danyadi, L., Renner, K., Szabo, Z., Nagy, G., Moczo, J. et Pukanszky, B. (2006). Wood flour filled PP composites: adhesion, deformation, failure. *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 967-974.
 - 27- Renner, K., Moczo, J. et Pukanszky, B. (2009). Deformation and failure of PP composites reinforced with lignocellulosic fibers: effect of inherent strength of the particles. *Composites Science and Technology*, 69, 1653-1659.
 - 28- Alavudeen, A., Rajini, N., Karthikeyan, S., Thiruchitrabalam, M. et Venkateshwaren, N. (2015). Mechanical properties of banana/kenaf fiber-reinforced hybrid polyester

- composites: Effect of woven fabric and random orientation. *Materials and Design*, 66, 246-257. Doi:10.1016/j.matdes.2014.10.067
- 29- Baley, C., Le Duigou, A., Bourmaud, A. et Davies, P. (2012). Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Composites Part A*, 43(8), 1226-1233. doi:10.1016/j.compositesa.2012.03.005.
- 30- Poilâne, C., Cherif, Z.E., Richard, F., Vivet, A. et Ben Doudou, B. (2014). Polymer reinforced by flax fibers as a viscoelastoplastic material. *Composite Structures*, 112, 100-112.
- 31- Fu, S.Y., Lauke, B. et May, Y.W. (2009). Strength of short fiber reinforced polymers. In S.-Y. Fu, B. Lauke et Y.M. May, *Science and Engineering of Short Fibre Reinforced Polymer Composites*, (p. 80-118). CRC Press LLC, Washington, DC, USA.
- 32- Thwe, M.M. et Liao, K. (2003). Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites Science and Technology*, 63(3-4), 375-387.
- 33- Fu, S.Y. et Lauke, B. (1996). Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 56(10), 1179-1190.
- 34- Uma Devi, L., Bhagawan, S.S. et Thomas, S. (1997). Mechanical properties of pineapple leaf fiber-reinforced polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(9), 1739-1748.
- 35- Gañán, P. et Mondragon, I. (2004). Fique fiber-reinforced polyester composites: effects of fiber surface treatments on mechanical behaviour. *Journal of Materials Science*, 39(9), 3121-3128.
- 36- Al-Kaabi, K., Al-Khanbashi, A. et Hammami, A. (2005). Date palm fibers as polymeric matrix reinforcement: DPF/polyester composite properties. *Polymer Composites*, 26(5), 604-613.
- 37- Jayabal, S. et Natarajan, U. (2010). Effect of fibre length and fibre content on the mechanical properties of coir fibre/polyester composites. *Journal of Metallurgy and Materials Science*, 52, 341-350.
- 38- Thomason, J.L., Vlug, M.A., Schipper, G. et Krikor, H.G.L.T. (1996). Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: Part 3. Strength and strain at failure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 27, 1075-1084.
- 39- Garkhail, S.K., Heijenrath, R.W.H. et Peijs, T. (2000). Mechanical properties of natural-fibre-matreinforced thermoplastic based on flax fibres and polypropylene. *Applied Composite Materials*, 7, 351-372.
- 40- Cox, H.L. (1952). The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, 3, 72.
- 41- Hashmi, S.A.R., Naik, A., Chand, N., Sharma, J. et Sharma, P. (2011). Development of environment friendly hybrid layered sisal-glass-epoxy composites. *Composite Interfaces*, 18, 671-683. Doi:10.1163/156855412X626252
- 42- Jayaraman, K. (2003). Manufacturing sisal-propylene composite with minimum fiber degradation. *Journal Composite Science and Technology*, 63(3-4), 367-374.

- 43- Fiore, V., Scalici, T., Vitale, G. et Valenza, A. (2014). Static and dynamic mechanical properties of Arundo Donax fillers-epoxy composites. *Materials and Design*, 57, 456-464. Doi:10.1016/j.matdes.2014.01.025

Clicours.com

CONCLUSION GÉNÉRALE **ET PERSPECTIVES**

Cette étude a mis en évidence le potentiel des plantes annuelles comme source de matière première dans l'industrie papetière et le secteur des composites. Nous avons pu à partir de plantes vivaces élaborer des matériaux avec des propriétés physico-chimiques et mécaniques encourageantes.

A l'instar des fibres lignocellulosiques, l'analyse morphologique a montré que nos fibres présentent des pourcentages en fines variables accompagnés par une forte population de faibles longueurs présentant des courbures et des entortillements le long des fibres. Les propriétés du papier, issu de ces pâtes, sont fonction de plusieurs paramètres. Le drainage, la densité des feuilles de papier, les propriétés optiques, la présence des particules fines affectent considérablement les propriétés mécaniques du papier puisque les fines influencent la cohésion des formettes.

L'analyse par diffraction des RX a montré que les fibres issues des différentes espèces présentent des degrés de cristallinité variant selon la nature de la plante et l'effet de blanchiment sur chaque type de fibre.

Comme prévu, les feuilles de papier fabriquées sont poreuses et ont une surface rugueuse. Les écarts de grandeurs entre les feuilles de papier sont attribuables aux taux de fines, longueur et épaisseur des fibres. Les images prises par microscopie électronique à balayage (MEB), montrent des fibres peu endommagées avec un état d'enchevêtrement et de l'espace vide qui confirment la porosité et la rugosité élevées de nos échantillons.

Les réponses aux tests mécaniques sont une résultante de plusieurs paramètres : la longueur des fibres et leur conformabilité, le taux de fines, la présence d'entortillements et de courbures, l'état de surface, la formabilité et le mode de formation.

Les mesures d'angle de contact sur ce genre de matériaux se sont avérées extrêmement difficiles et complexes. En effet, les surfaces des feuilles de papier formulées sont très énergiques vis-à-vis des sondes hydroxylées suite à l'apparition de groupements hydroxyles, donneurs de liaisons hydrogènes. En outre, les feuilles de papier sont loin d'être homogènes, leur rugosité et leur porosité élevées sont deux paramètres qui compliquent l'analyse et l'interprétation des données de l'énergie de surface.

Les propriétés diélectriques du papier préparé à partir des différentes fibres et chargé par les particules ferroélectriques (BaTiO_3 and SrTiO_3) ont été évaluées. On peut dire d'après les résultats obtenus que la dispersion et la rétention des particules de SrTiO_3 avec le

polyacrylamide cationique (cPAM) s'est avérée plus efficace comme l'ont montré les images MEB et les propriétés diélectriques. La réponse diélectrique, les images MEB, la dispersion des particules et la porosité nous ont permis d'expliquer l'amélioration de la constante diélectrique dans le cas du titanate de strontium.

Il est tout à fait logique de trouver une telle diversité de réponses, étant donné que le papier est un matériau complexe dont les propriétés finales dépendent de plusieurs paramètres qui sont fonction de la nature de la plante et des différents traitements et processus adoptés depuis la récolte de la plante jusqu'à l'obtention du produit final, le papier.

L'incorporation de fibres lignocellulosiques, comme renfort, dans la matrice époxy a conduit à une amélioration du module de Young tandis que la résistance à la traction a diminué, par rapport aux matériaux renforcés par les fibres de Lin. Les composites à base de Lin présentent des propriétés meilleures que les autres composites suite à la longueur élevée des fibres et la bonne mouillabilité avec la résine. Les images MEB de surfaces fracturées montrent clairement une mauvaise adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice, de l'espace vide, des craquelures et des zones de détachement de fibres ce qui explique la diminution de la résistance à la traction.

Il sera donc préférable d'envisager un traitement chimique de fibres afin d'améliorer l'affinité entre les fibres hydrophiles et la résine hydrophobe et donc obtenir un matériau plus résistant. D'autre part, il faudra mieux essayer des fibres de renforcement plus longues pour avoir plus de contribution à la résistance à la traction.

Des essais de libérations contrôlées de principes actifs par des matrices lignocellulosiques, dans notre laboratoire, ont été fructueux. Aussi, nous envisageons de poursuivre ce travail qui ne manque pas d'intérêt sur plusieurs plans, en particulier dans le domaine pharmaceutique.

RÉSUMÉ

L'utilisation de substances lignocellulosiques non issues du bois, telles que les plantes vivaces, pour la production de papiers et matériaux demeure une alternative pour réduire la consommation de bois, voire de nouvelles applications. Depuis une trentaine d'années, les plantes annuelles semblent être redécouvertes. Avec ce regain d'intérêt et les enjeux industriels induits, étudier la pertinence d'utiliser ces plantes vivaces comme ossature dans le papier et en tant que renfort dans les composites, est un investissement judicieux sur l'avenir.

A ce titre, ce travail a porté sur : (i) l'extraction de fibres lignocellulosiques à partir de plantes vivaces poussant sur le sol marocain, (ii) la réalisation de formettes à partir de ces fibres et d'autres pâtes commerciales, (iii) la réalisation de matériaux composites avec les différentes formettes et (iv) l'évaluation des propriétés des feuilles obtenues à savoir : les propriétés mécaniques, optiques, diélectriques et les propriétés texturales.

Les résultats obtenus concordent avec ceux trouvés par différents auteurs. Nos plantes fournissent des pâtes riches en fines et des fibres courtes. Les propriétés de leurs formettes et celles obtenues par mélange avec des pâtes commerciales montrent qu'on peut les utiliser comme appoint dans la fabrication du papier. Les réponses aux différentes sollicitations sont fonction de la plante et de son histoire depuis la récolte jusqu'au produit final. Il y a une forte interdépendance entre le comportement mécanique, les propriétés diélectriques, la finition de surface, la porosité, le pourcentage de fines, la forme et la conformabilité des fibres ainsi que la formation de la feuille ou du renfort.
