



HAL
open science

Matériaux et composites lignocellulosiques à base de ressources agricoles

Bernard B. Monties

► **To cite this version:**

Bernard B. Monties. Matériaux et composites lignocellulosiques à base de ressources agricoles. 1999, 64 p. hal-02840140

HAL Id: hal-02840140

<https://hal.inrae.fr/hal-02840140>

Submitted on 7 Jun 2020

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

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

MATERIAUX ET COMPOSITES
LIGNOCELLULOSIQUES
A BASE DE
RESSOURCES AGRICOLES

Document INRA à diffusion interne et limitée,

Bernard MONTIES

Directeur de Recherches, INRA ; Professeur consultant, INA-P.G.

Décembre 1999

Laboratoire de chimie biologique (INRA, INA P-G), Thiverval-Grignon
et, Equipe de biochimie des macromolécules végétales (UPBP, INRA) Reims.

PRESENTATION

Le présent fascicule regroupe des éléments de cours donnés jusqu'en 1999, à l'Institut National Agronomique.

Réalisé à partir de montages préparés pour des rétroprojections, il est organisé en 5 chapitres :

- 1 : usage des fibres végétales, pages : 2 à 7,
- 2 : isolement des fibres " : 8 à 12,
- 3 : organisation des lignocelluloses " : 13 à 32,
- 4 : matériaux lignocellulosiques " : 33 à 45,
- 5 : composites lignocellulosiques " : 46 à 58.

A la suite de cette présentation, et pour chacun de ces chapitres, une page de commentaire, I à V, résume les données et propose, parfois au fil des pages citées, des conclusions et perspectives.

L'objectif de cette forme de présentation est en effet de fournir matière à réflexion et de provoquer des réactions concernant les programmes et activités de recherches sur les matériaux lignocellulosiques produits à partir de ressources végétales et coproduits agricoles.

Ce document fait suite à la réunion organisée à Reims en Juillet 1998 par l'INRA, sur les parois lignocellulosiques. Il ne concerne pas en priorité les ressources types, agricoles ou forestières, mais plutôt, leur commune mesure "générique", les systèmes lignocellulosiques et les mécanismes moléculaires qui déterminent leurs propriétés. Bien moins systématiquement étudiées que les ressources protéiques, amylacées ou, plus "purement" polyosidiques que sont les parois des fruits et légumes par exemples, les parois végétales lignocellulosiques des feuilles, des tiges et des fruits représentent d'énormes tonnages de produits, qui sont "réduits" à être des déchets, faute de savoir les fractionner spécifiquement. Ces parois sont pourtant riches en potentialités technico-économiques comme en témoigne l'essor de l'industrie papetière fondé sur le fractionnement des bois. Cependant les "autres" parois restent encore à valoriser, faute en particulier de connaissances macromoléculaires de base ; elles sont donc sous utilisées sinon perdues!

L'accent est donc mis dans ce fascicule sur les matériaux, en termes de biochimie, en vue de stimuler à la fois les possibilités de valorisation de ces ressources négligées et de réduire à la source des l'accumulation de tels déchets. C'est donc aussi pour cette raison que ne sont pas abordés ici, les aspects de déterminismes génétiques et écophysologiques de leur biosynthèse

La finalité est donc, ici, de présenter quelques connaissances en matière de chimie et physico-chimie macromoléculaire et de diversité biologique des lignocelluloses en tant que matériaux ; elles sont intéressantes en ces termes mais aussi pour permettre et/ou pour renforcer, avec précaution, des programmes de biotechnologie, par exemple.

1 : USAGE DES FIBRES VEGETALES

Les fibres cellulosiques d'origine végétale les plus utilisées depuis le début de ce siècle en Europe, sont extraites des bois, elles servent à produire diverses "sortes" de papiers et cartons (P 3 et 34). Leur consommation progresse, depuis des dizaines d'années de quelque pour cent /an en moyenne, et cela pour tous les usages écriture, emballage/sanitaires et industriels.

6/

2/

La production de fibres textiles, traditionnellement très importante à régressé avec l'essor des fibres, polymères, de synthèse, mais elle se maintient fermement cependant du fait de qualités spécifiques, dans le cas des lins et chanvres en France.

Les contraintes de coût des fibres de synthèse, de réduction des déchets "à la source", de gestion durable des ressources et de l'environnement conduisent donc actuellement, à réenvisager l'usage des fibres agricoles, dans tous les matériaux traditionnels ou non. Pour le moment, la production de ces matériaux n'a pas dépassé le stade recherche au niveau pilote, P 3 et 7

2/2/

•/A/

L'utilisation de ces très diverses "fibres" végétales, est possible en mélanges avec des fibres de bois et cela, dans des matrices de synthèse organiques et/ou minérales; ainsi, s'offre en cette fin de siècle, des possibilité originales de productions de matériaux performants, dotés de qualités spécifiques, renouvelables et recyclables éventuellement, comme les papiers-cartons, et surtout, *in fine*, biodégradables.: P 4

La variabilité naturelle de ces "matières fibreuse" agricoles complexes est encore mal connue et expliquée. Cette variabilité détermine à la fois, la diversité des possibilités d'usage et les particularités qui en limitent, pour le moment leurs associations et/ou substitutions aux fibres et matrices de synthèse.: P 5 et 6

diverses/

Dans le cas des pailles et des sons par exemples, qui sont mobilisables en quantités importantes, ces "sortes" d'utilisation, sous forme fibreuses, sont susceptibles de contribuer au maintien d'une agriculture durablement protectrice de l'environnement par valorisation de coproduits agricoles. et de réduction de l'accumulation globale des déchets : P 6

2 : ISOLEMENT DES FIBRES

Les fibres végétales sont le plus souvent, isolées de tissus végétaux matures et donc systématiquement protégés par des incrustations et dépôts de lignines.

Comme cependant la lignification des agroressources est plus réduite que celle des différents bois, et que leur structure est aussi en général, plus poreuse et fragile, des procédés industriels spécifiques ont pu être découverts et mis en oeuvre, pour préparer, avec de bons rendements, des fibres et matrices "non-bois".

Ces procédés pilotes sont adaptables à petites échelles régionales avec de faibles contraintes de pollution. Ils ont été optimisés le plus souvent sur des bases empiriques par extrapolation de technologie "bois". De ce fait, ils ne permettraient pas des avantages technico-économiques suffisants, par référence aux procédés bois-papiers et par synthèse pétrochimique existants. Une présentation critique plus détaillée n'est pas possible ici, P 9/

Le cas du Lin est intéressant à commenter, celui du Chanvre le serait autant ici, parce que ces deux plantes produisent des "fibres" très résistantes, très longues et très faiblement lignifiées (voir p 16 à 18). Ces particularités expliquent certainement leur emploi textile, après rouissage, depuis la plus haute antiquité et actuellement, sans que soit compris les déterminismes biologiques de leur originalité et de leur variabilité!

Des tentatives d'incorporation de telles fibres, en particulier la fraction plus courte, sont réalisées en mettant en oeuvre des critères empiriques de sélection des produits ainsi que de conduite des procédés de fractionnement, P 10 à 11.

Les performances mécaniques des composites obtenus, supportent bien la comparaison avec les matériaux homologues à base de fibres de verre, P 12, renforçant aussi l'intérêt accordé aux composites P 56 et 57.

3 : ORGANISATION DES LIGNOCELLULOSES

x/ L'une des difficultés majeures, d'étude et donc de valorisation des fibres végétales agricoles ou non, résulte de l'existence de nombreux niveaux d'organisation interpénétrés : ils vont des échelles macroscopiques à celui des nanomatériaux. Leur mise en place dépend des conditions génétiques et éco-physiologiques de développement des tissus de soutien et parfois aussi conducteurs, dans la plante entière. Ils sont encore mal connus et très peu étudiés **P 14 et 15.**

C'est dans cette perspective, que l'originalité du fractionnement des faisceaux, des fibres élémentaires et du "ciment" pecto-ligneux des Lins ainsi que celle des "fibres" d'entre-noeuds de Paille et celle du Son sont envisagés, **P 16 à 20.**

de ces / x/ Une seconde difficulté majeure d'étude et de valorisation des fibres réside dans la variabilité "biologique" du niveau de l'organisation supramoléculaire des fibres cellulosiques, de leurs associations non covalentes avec diverse hémicelluloses et enfin de la formation ultime, en fin de maturation, des complexes lignines-polyosides, qui "vérouillent" finalement, toutes ces matières fibreuse.

, (ci) / Pour les celluloses, elle est donc envisagée en termes d'allomorphes et de zones désorganisées, vues surtout par RMN du solide, **P 21 à 25**

• Pour les hémicelluloses, elle est envisagée en terme de complexes entre xylanes et cellulose. **P26 et 27**

• / Pour les lignines, elle est enfin envisagée en termes de formation biologique puis physico-chimique *in vivo*, de ces divers complexes lignine polyosides, **P 28 à 32.**

Visant le fractionnement de ressources d'origine agricole, et par comparaison aux ressources bois de conifères et de feuillus, (dont la diversité commence elle aussi à être sérieusement prise en compte ...au moins dans les centres techniques européens en vue d'amélioration des produits et procédés), on peut affirmer que les difficultés de valorisation rencontrées résultent surtout d'une prise en compte, encore trop partielle, de la diversité de ces spécificité "organisationnelles".

Connaissance /

MATERIAUX LIGNO-CELLULOSIQUES

Les papiers constituent un modèle exemplaire de matériau fibreux d'origine végétale dont les performances ont été et sont encore adaptés selon les époques, en réponse aux besoins et demandes socio-économiques.

Ces résultats spectaculaires n'ont été obtenus que grâce à des actions de recherche et de développement ciblées sur les matières premières, sur les procédés de fractionnement, sur la mise en forme des produits (les "sortes") et, de plus en plus, sur leurs cycles de vie.

Ces performances spécifiques variées, **P 34**, sont par exemple, affectées par la formation de la feuille à partir des fibres, en suspension aqueuse dans les "machines à papier en continu", et dont l'invention par L.-N. Robert ne remonte que à 1799! Ces machines sont gigantesques en taille et donc coût (plusieurs milliards de FF). Le procédé nécessite l'activation, en surface, des "fibres" (raffinage des fibrilles) encore empirique mais très sophistiqué, **P35 et 36**. Il en résulte par exemple, les propriétés anisotropes des papiers qui diffèrent selon les bois d'origine et qui ont été mises en corrélation avec l'existence de domaines désordonnés supramoléculaires, à la surface et dans la masse, de "la fibre" de cellulose, **P 37 à 39**.

Dans les cas des papiers à base de pailles (Blé, Riz) et dans celui des fibres textiles du Lin, qui sont aussi différemment prétraitées par des voies chimiques et/ou biologiques (maturité de récolte, rouissage..), les variations et différences de performances sont explicables en terme d'effets respectifs des niveaux d'organisation, **P 40 à 44**, en particulier d'interaction physico-chimiques aux interfaces, **P 45**.

À ajouter p. alimentarité emb.

5 : COMPOSITES LIGNOCELLULOSIQUES

Les papiers et cartons, qui associent actuellement différents types de fibres et de matrices, peuvent être considérés comme des "composites", puisque ils constituent des "assemblages dont les performances nouvelles sont différentes de celles des éléments qui les forment".

Pendant ici, sous le titre courant, de composites lignocellulosiques, ce sont surtout les assemblages entre matériaux 'synthétiques' (d'origine surtout pétrochimiques) et 'naturels' (issus de fractionnements d'agro-ressources) qui sont envisagés.

La diversité des performances de tels composites, entre par exemple des "fibres" de paille et de lin et des "matrices" de type polyester ou polyéthylène, est clairement décrite dans la bibliographie; elle démontre clairement l'existence d'intéressantes possibilités de développement futurs, **P 47 à 50.**

L'interprétation fine et les tentatives d'extrapolation de ces résultats, est cependant rendue le plus souvent impossible faute de prise en compte des particularités biologiques des fibres et de la biochimie supramoléculaire des celluloses, hémicelluloses et lignines, qui en découle.

Limitant les exemples à ces matières fibreuses, l'existence d'effets de compatibilisation, après fonctionnalisation chimique et/ou mélange de fractions lignocellulosiques compatibles est envisagée ici, **P 51 à 55.**

Les performances des matériaux lignocellulosiques déjà réalisés ainsi que les avantages et les limites mises en évidence dans ces conditions, confirment bien l'existence d'avantages potentiels des matériaux fibreux d'origine agricole. C'est en termes de gestion durable des matériaux et des déchets par nos sociétés que ces avantages sont à considérer. Davantage de connaissance sur les relations entre la diversité des arrangements macromoléculaires et les performances des produits sont indispensables pour les concrétiser, **P 56 à 58.**

à Grignon , le 24 Décembre 1999.

V

USAGE DES PLANTES A FIBRES EN EUROPE

USAGE DES PLANTES A FIBRES EN EUROPE

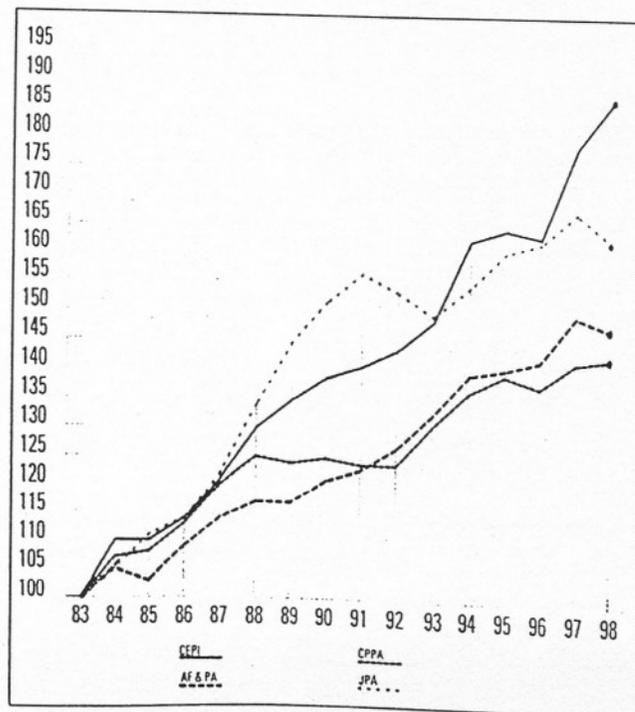
(1994 ,C.E. : DG XII , doc:EUR 16101)

DOMAINES D'INTERET

- | | |
|--|-----------|
| 1 : MATERIAUX COMPOSITES | : MC |
| fibres (structurée) dans diverses matrices (amorphe) | |
| matrice organique : polymères de synthèse | : PMC |
| matrice inorganique : ciment,platre,... | : IMC |
| 2 : TEXTILES | : TE |
| tissés : vêtements et revêtements techniques, | |
| 3 : PATES et PAPIERS | : PP |
| impression, écriture, emballages et supports : cartons | |
| ~ : <i>pour mémoire</i> : | |
| filtres, membranes,... | |
| et | |
| (bio)-dégradation ultime : | : Energie |

Croissance mondiale indexée de la production de papier -carton (production de la C.E. en 1993 : 42 millions de tonnes)

Base 100 = 1983. Pour 1998, résultats du premier semestre.



La Papeterie n° 223 Novembre 1998

USAGE DES PLANTES A FIBRES EN EUROPE

(1994 ,C.E. : DG XII , doc:EUR 16101)

PRINCIPALES PLANTES CONCERNEES :

	FAMILLE (Espèce)	ORIGINE
Dicotylédones		
Lin (flax)	Linacée (Linum)	tige
Chanvre (hemp)	Moracée (Cannabis)	tige
Kenaf (id)	Malvacée (Hibiscus)	tige
Coton (id)	Malvacée (Gossipum)	graine
Ramie (id)	Urticacée (Boemeria)	tige
Monocotyledones		
Blé (wheat)	Graminée (Triticum)	tige (s.l. :entrenoeds)
Bambou (id)	Graminée (Bambusa)	tige (id)
Miscanthus (id)	Graminée (Miscanthus)	tige (id)
Alfa,sparte (esparto)	Graminée (Stipa)	tige (id)
Sisal (id)	Liliacée (Agave)	feuille
Coco (coir)	Palmée (Cocos)	Fruit

USAGE DES PLANTES A FIBRES EN EUROPE

(1994 ,C.E. : DG XII , doc:EUR 16101)

CRITERES DE QUALITE DES FIBRES VEGETALES:
(nombre total de réponses)

	USAGES				
	MC	PMC	IMC	TE	PP
<i>réponses</i>	24	23	11	17	32
P:Resistance/ traction	18	12	5	8	15
P:Elasticité	15	16	6	11	8
P:Deformation	12	10	4	10	18
P:Densité	7	11	4	7	14
P:Absorbtion de l'eau	10	5	5	9	11
C:Adhésion (surface)	9	14	5	3	3
C:Fibrillation (surf+mas)	3	3	2	5	10
M:Longeur (diamètere)	16	7	17	15	26
M:Finesse (souplesse)	6	7	5	15	14
G:Durabilité	9	8	7	6	7
G:Degradabilité	8	8	6	6	11
G:Pureté	7	9	9	12	19
Propriétés : P :physique, C :Chimique, M :Morphologique et G :Globale					

USAGE DES PLANTES A FIBRES EN EUROPE

(1994 ,C.E. : DG XII , doc:EUR 16101)

DEFAUTS CARACTERISTIQUES DES FIBRES VEGETALES:
(nombre total de réponses)

	USAGES				
	MC	PMC	IMC	TE	PP
<i>réponses</i>	30	23	15	20	38
Constance lots (inter)	6	3	1	4	2
Constance lots (intra)	6	3	2	3	4
Prix	6	2	4	5	14
Disponibilité	3	0	3	3	10
Prise en humidité	7	7	7	1	3
Prop.mécaniques	3	5	2	2	4
Pureté chimque	1	1	2	1	2
Resist.thermique	5	3	3	1	1
Biodégradabilité	2	1	2	2	2
Durabilité	8	1	3	0	0
Environnement	1	0	0	1	3

ECONOMIE DES MENAGES FRANCAIS EN 1997-8

Productions, consommations moyennes par an
(données ADEME, IFEN , CPEN)

	individuel (kg/pers)	Total (millions de tonnes)
CONSOMMATION		
ALIMENTS		
legumes	40	
céréales	30	
TOTAL	# 350	20
PAPIERS-CARTONS		
écriture	90	
emballage	85	
TOTAL	175	9 (dont 4 vierge)
DECHETS, COPRODUITS		
*AGRICULTURE	7.000	420
effl.elevage	4.600	
films plast.	1.000	
pailles div.	910	
agro-indust.	660	
*INDUSTRIE	2.500	150
*MUNICIPAUX	500	30
pap.-carton(emb)	#100	#7,8
mat. putrescible	#100	
* TOTAL	10.000	600
PAILLES (Blé)		
grain (recolte)	400	25
paille (# prod)	400	25
(récolté)	300	
(enfouie)	100	
(mobilisable)	80	5 (dont 0,2 en reg. C.A.)

ISOLEMENT DE FIBRES LIGNO-CELLULOSIQUES

ISOLEMENT DE FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

PROCEDES COURANTS D'ISOLEMENT DE FIBRES A PARTIR DE MATIERES VEGETALES NON-BOIS

Fondement : faible lignification de lignocelluloses très poreuses

1 : DELIGNIFICATIONS ORGANOSOLVES :

Exemple : procédé REPAP (U S A),
Solvolyse par des mélanges éthanol-eau catalysé (Ac.,Alc);
séparation des fractions non fibres (lignines, hémicellulosiques,...);
fibres cellulosiques relativement bien délignifiées.

2 : EXTRUSION BI-VIS :

Exemple : procédé de Choudens- C.T.P. (France),
Plastification et extrusion chimico-thermo-mécanique
production de pâte à haut-rendement
fibres cellulosique pratiquement pas délignifiées.

3 : EXPLOSION VAPEUR :

Exemple : procédé Rowel- STAKE..(UK),
Explosion sous pression de vapeur d'eau surchauffée;
séparation de fractions non fibres (lignines, hémicellulosiques,...);
fibres cellulosiques partiellement délignifiées.

ISOLEMENT DE FIBRES LIGNO-CELLULOSIQUES

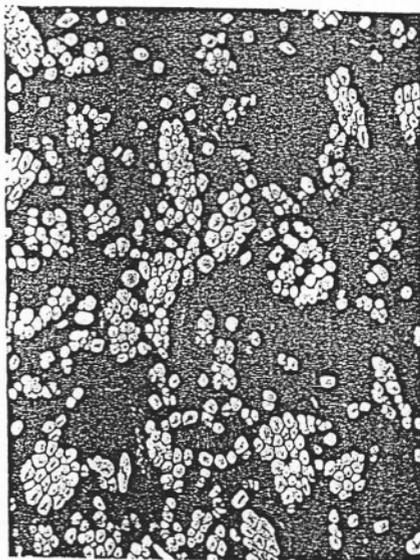
PREPARATION DE FIBRES DE LIN PAR EXPLOSION VAPEUR :

(d'après KESSLER et al.1998, Biomass and Bioenergie,14, 237-249)

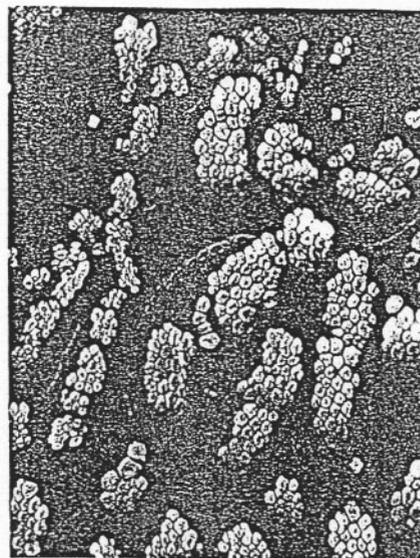
Objectif : traitement , par explosion de sévérité contrôlée , de Lins rouis à terre, en vue d'un rendement maximum en fibres (brins courts) de qualité non-textile.

A : sections transversales des fibres

LIN ROUI



LIN NON ROUI

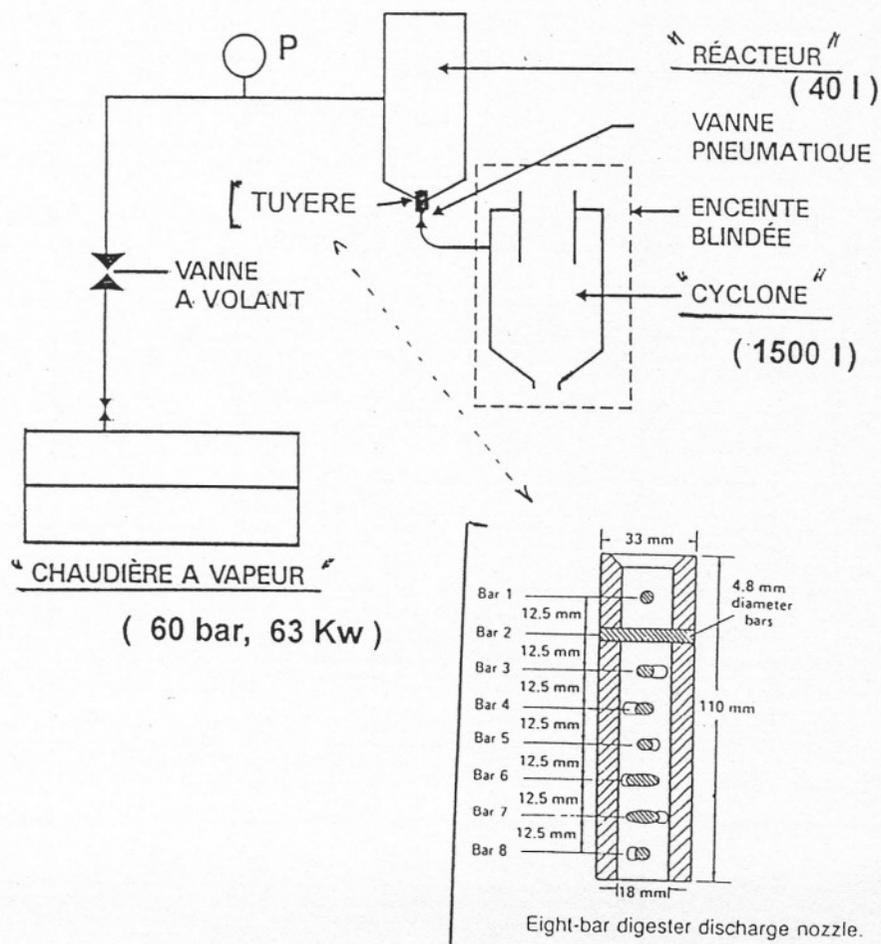


ISOLEMENT DE FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

PROCEDE EXPLOSION VAPEUR :

Principaux éléments d'un réacteur pilote pour le pulpage et le fractionnement des ressources végétales,

Schéma du pilote CTP d'explosion à la vapeur : réacteur de 40 litres traitant 4 à 5 kg de copeaux secs et cyclone de 1500 litres pour la séparation-récupération des gaz, liquides et solides dont les fibres, d'après des procédés CTP (France) et CSIRO (Australie)



ISOLEMENT DE FIBRES LIGNO-CELLULOSIQUES

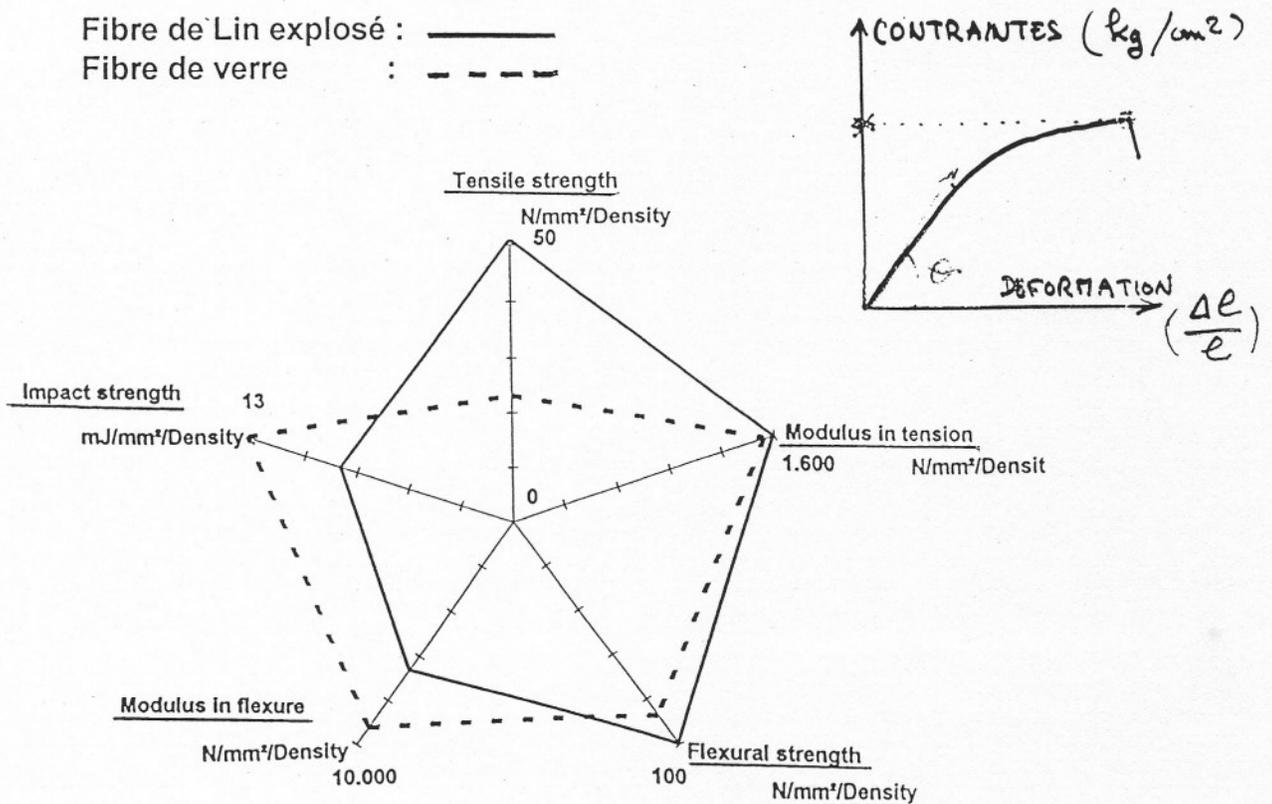
PREPARATION DE FIBRES DE LIN PAR EXPLOSION VAPEUR :

(d'après KESSLER et al. 1998, Biomass and Bioenergie, 14, 237-249)

Objectif : traitement , par explosion de sévérité contrôlée , de Lins rouis à terre, en vue d'un rendement maximum en fibres (brins courts) de qualité non-textile.

F : diagramme comparatif des performances de composites ,

Fibre de Lin explosé : ———
 Fibre de verre : - - - - -

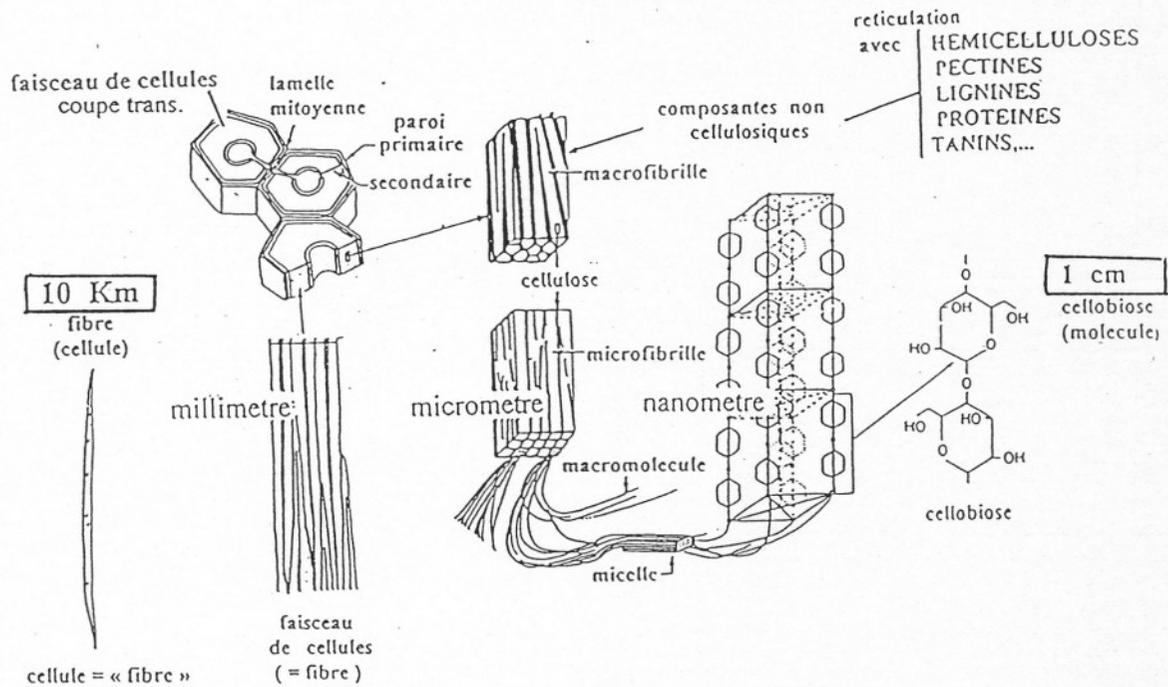


MATERIAUX LIGNO-CELLULOSIQUES

Organisation

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité subcellulaire : de la fibre au monomère,



d'après C.ESAU 1977 Anatomy of seed plants

DEFINITIONS, d'après C. ESAU : Anatomy of seed plants , 1977.

PAROIS PRIMAIRE ET SECONDAIRE :

(*primary , secondary cell wall*)

Primaire : formée pendant que la cellule augmente de taille.

Secondaire : formée après l'arrêt de l'augmentation de surface.

TISSUS DE SOUTIEN :

(*supporting tissue*)

définit les tissus ayant des parois plus ou moins épaisses qui confèrent de la résistance aux organes végétaux,

~ tissus de type primaire : **collenchyme**,

~ tissus de type secondaire : **sclérenchyme**.

Cellules des collenchymes et sclerenchymes :

(*collenchyma and sclerenchyma cells*)

de forme diverses dont des **fibres** allongées, à paroi secondaire :

lignifiée, en général dans le cas des sclérenchymes,

non lignifiée, dans celui des collenchymes.

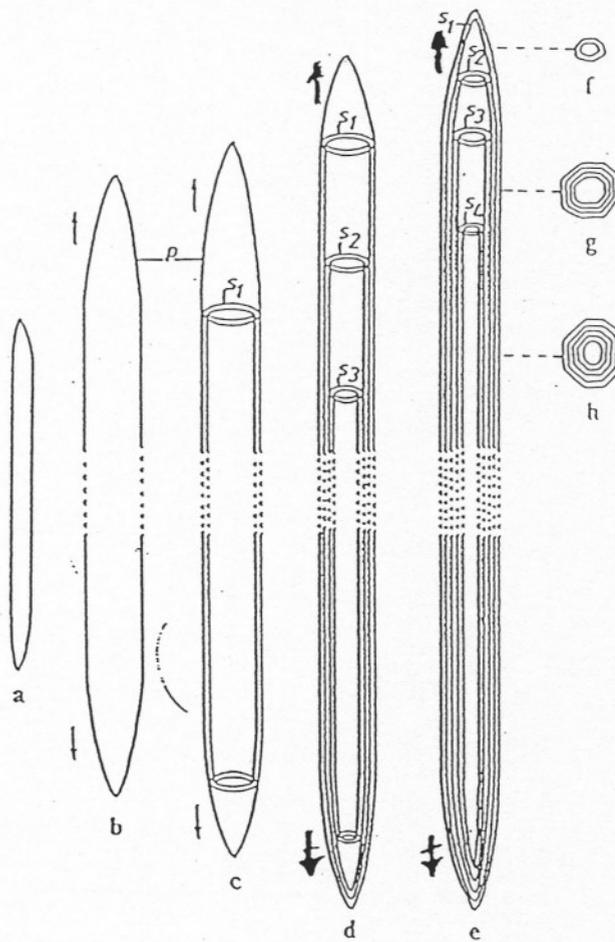
XYLEME ET PHLOEME :

(*xylem ,phloem*)

tissus conducteurs ,à vaisseaux, mais ayant aussi des fonctions de soutien, par des **faisceaux de fibres**

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

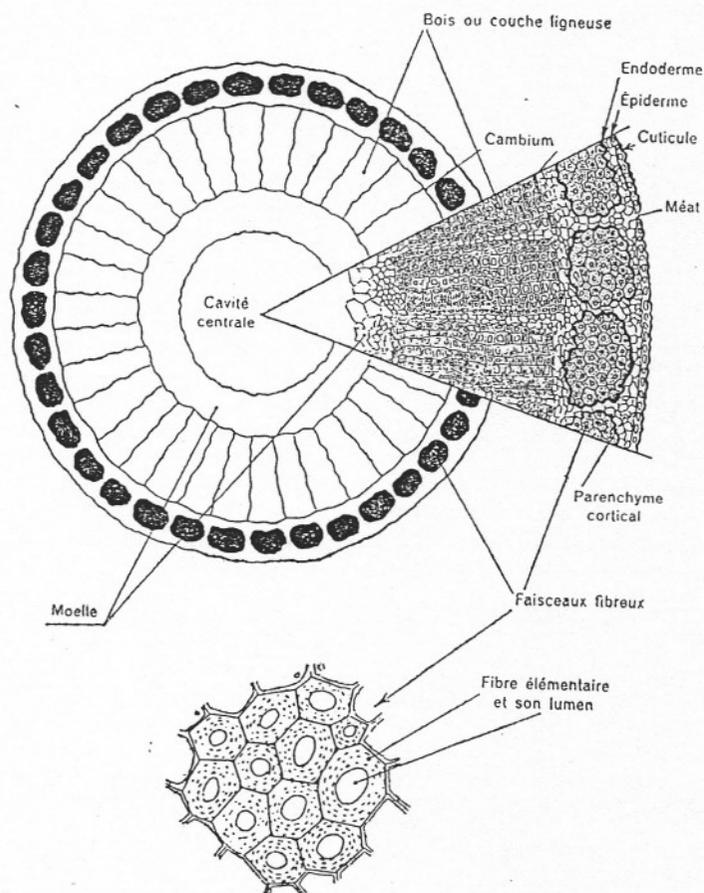
Niveaux de complexité cellulaire : la «fibre», croissance et
différentiation des parois cellulaires du phloème primaire
TIGE de LIN



d'après R BUVAT 1989 Ontogeny, cell differentiation,
and structure of vascular plants

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

: Niveaux de complexité supracellulaire : ... et la fibre technique.

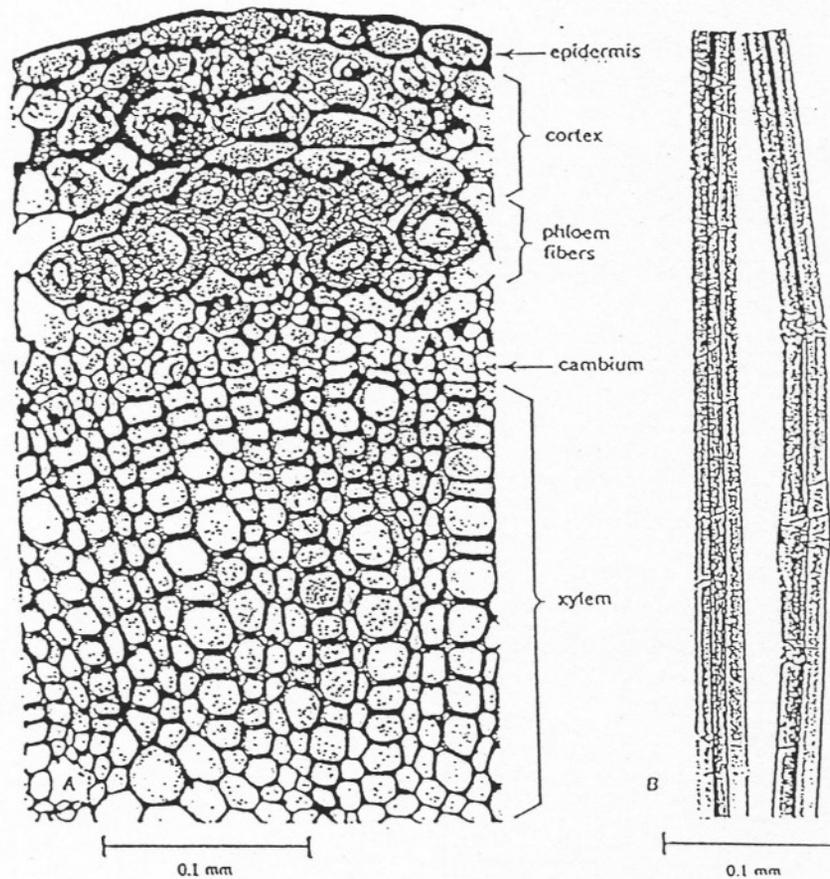


d'après J. LOURD ,1964 , Le Lin « Que sais je ? - 1108 »

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité supracellulaire : depuis la « fibre »...

polyosides TIGES de LIN, JUTE, ... polyphénols

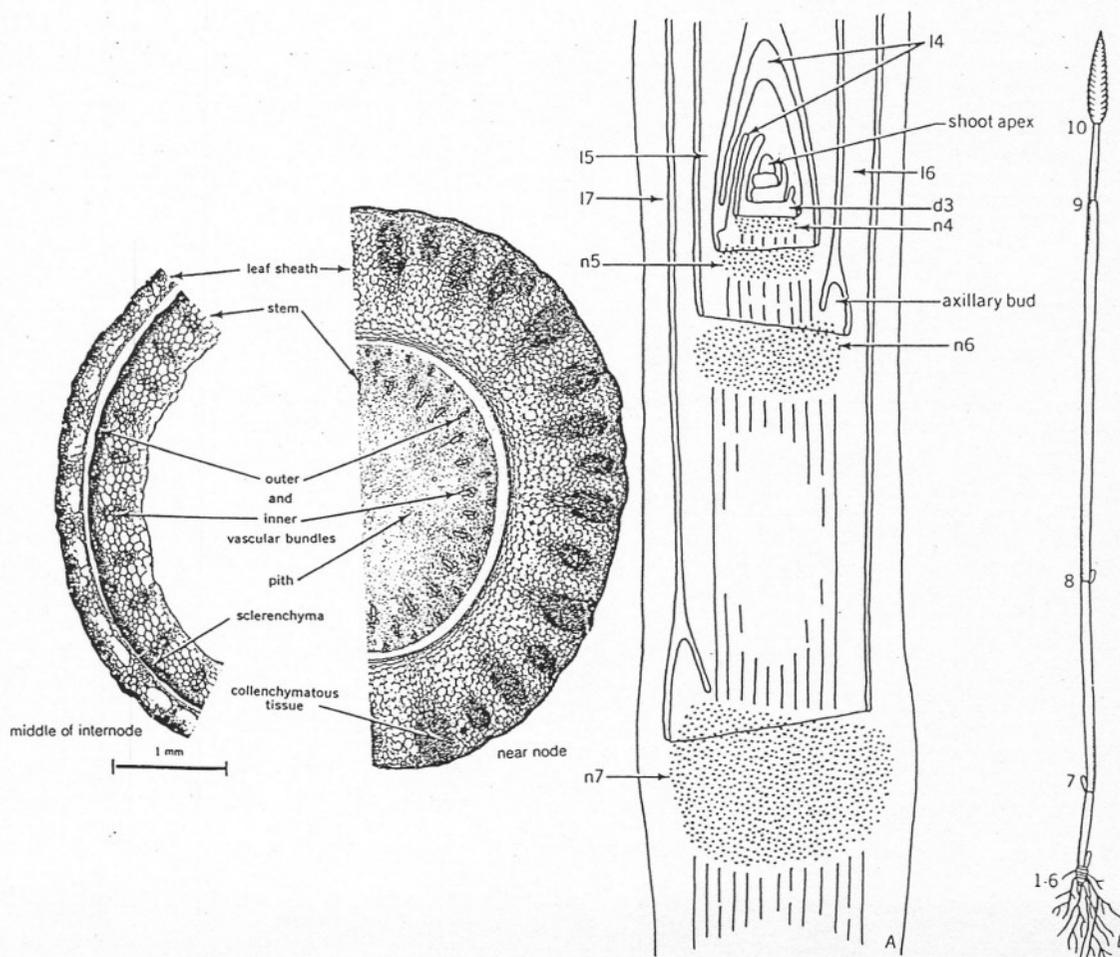


d'après C.ESAU 1977 Anatomy of seed plants

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexite supracellulaire :... l'organe.

morphologie et anatomie tissulaire de la tige du Blé
d'après ESAU, 1977.



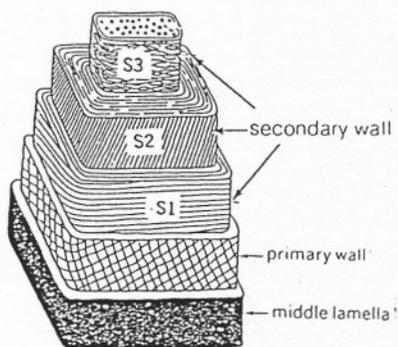
MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité cellulaire : ... l'organe .

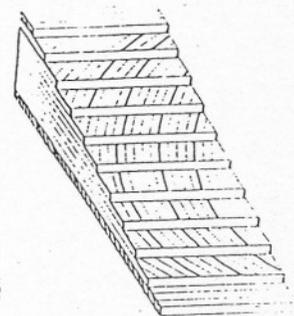
différentiation des parois cellulaires



Caryopsis of wheat (*Triticum*)
thick lignified cross cells



layers microfibrillar organization



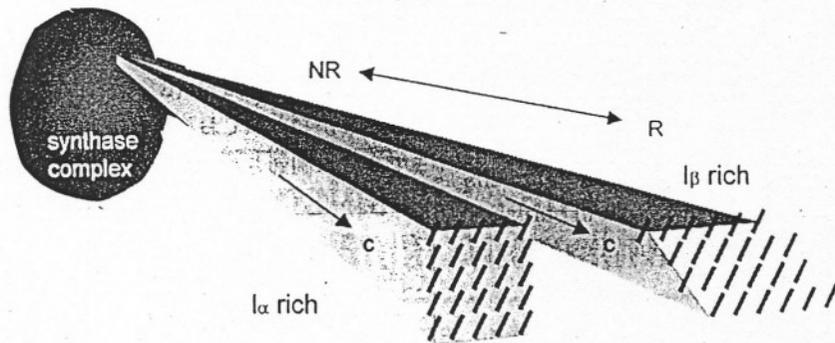
'helicoidal' patterns
After Neville *et al.* (1976).

from K Esau, 1977 Anatomy of seed plants

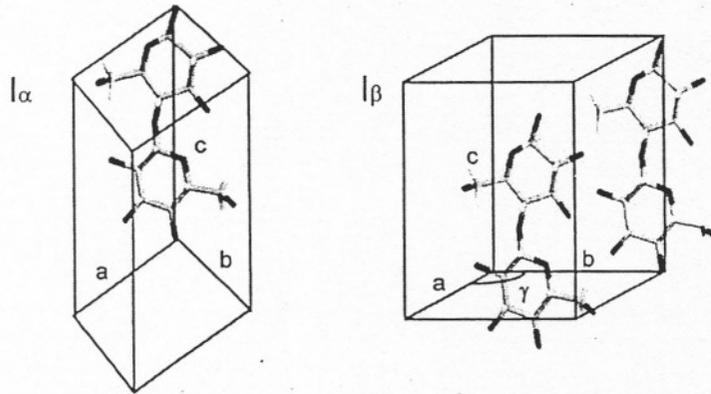
MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

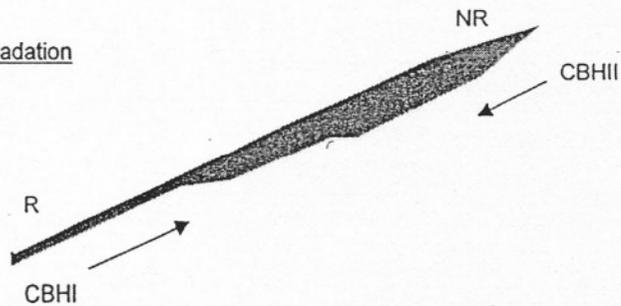
Fibrilles celluloses :
allomorphes cristallins et modes de bio dégradation enzymatique
(d'après Sugiyama et al.1999, Trends in glycoscie. and Glycotechnol.11, 23)



Crystalline allomorphs



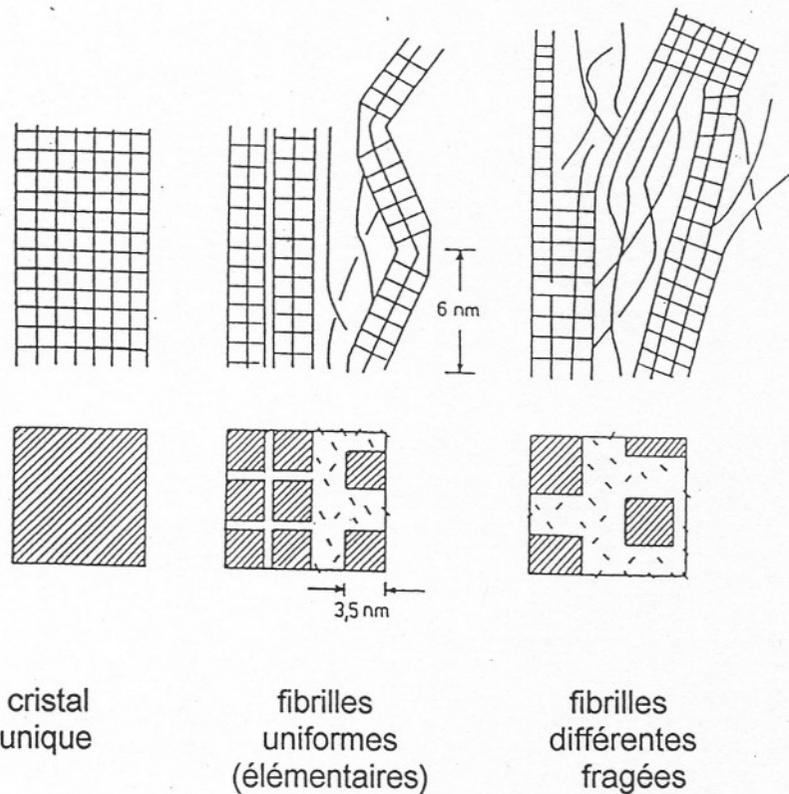
degradation



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

Fibrilles cellulosiques :
modèles hypothétiques actuels de structure interne
(d'après Fink et al. 1995, Cellulose 2, 51)

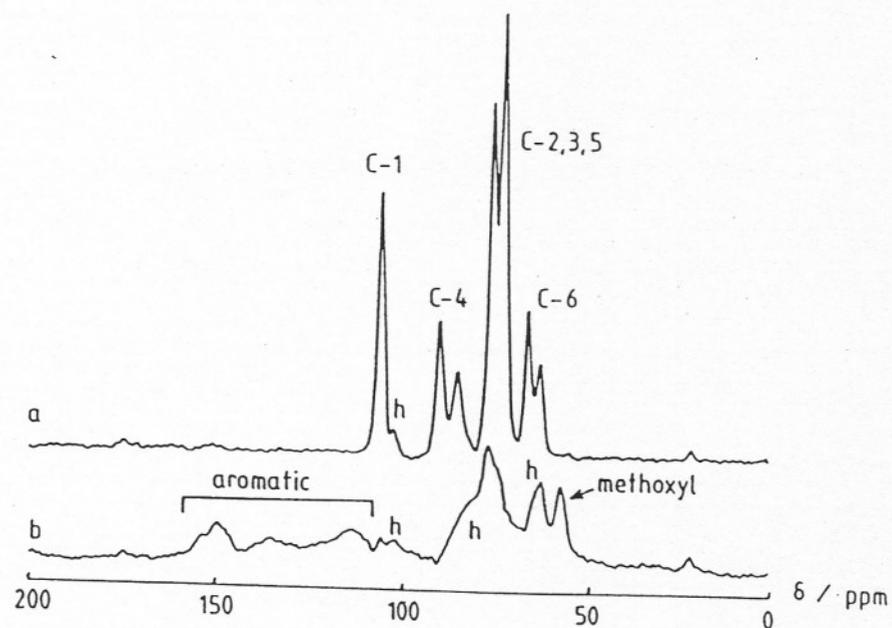


MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

Fibrilles cellulosesques :

variabilité biologique des formes allomorphes par RMN C13 /solide
(d'après Newmann 1994, J Wood Chem. Techn.14, 451)



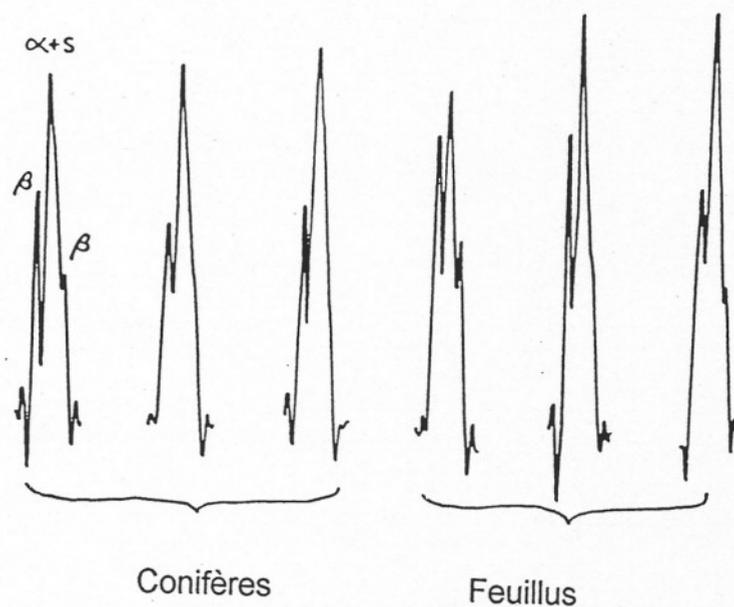
Spectre résolu en 3 composantes : cell. , hémicell. et lignine.

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

Fibrilles cellulosiques :

variabilité biologique des formes allomorphes par RMN C13 /solide
(d'après Newmann 1994, J Wood Chem. Techn.14, 451)

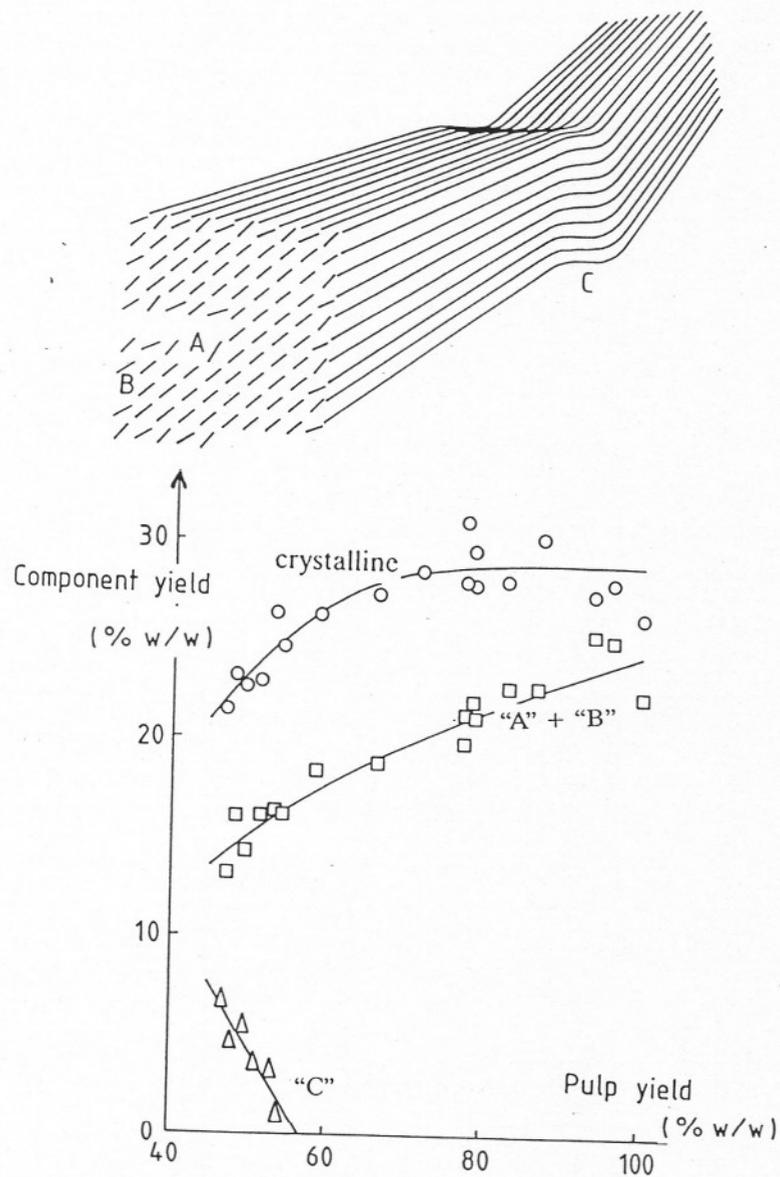


Signaux C 1 de surface et de chaines interne de types α et β .

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

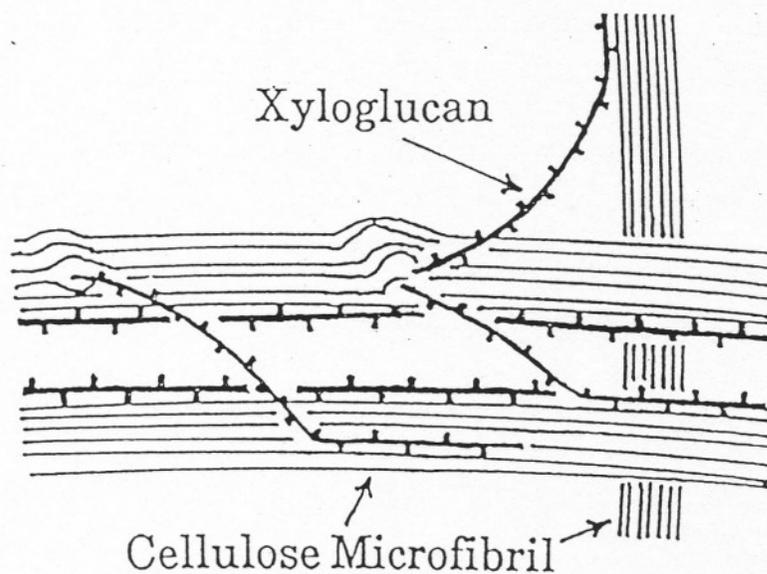
Fibrilles celluloses :
domaines désordonnés vus par RMN C13 à l'état solide (pâtes à papier)
(d'après Newmann et al 1993, Holzforschung 47, 234)



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

Interactions fibre cellulosique : xylane, modèle de HAYASCHI (1989) :
propriétés in situ et in vitro

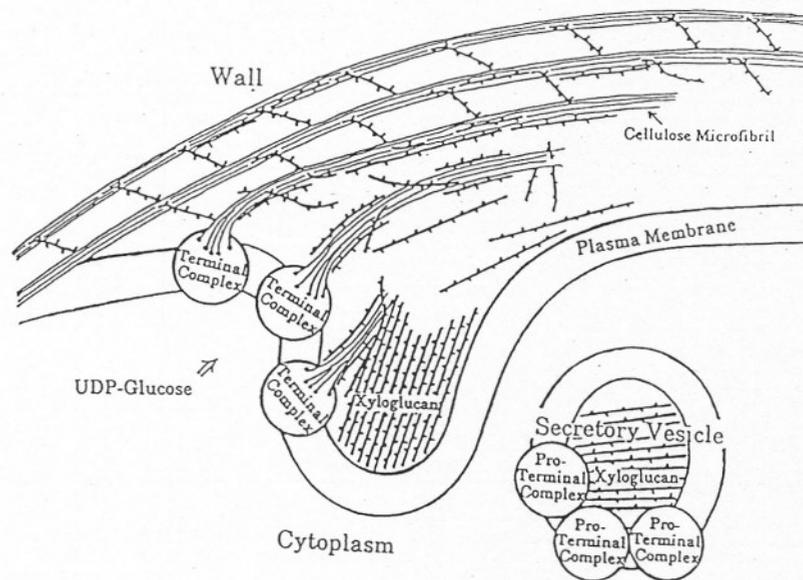


Binding levels	complex formed	
	in vitro	in vivo
Capacity	low	high
xyloglucan content	5%	41%
Interconnection	mild	strong
solvent required for dissociation	4% KOH	24% KOH

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

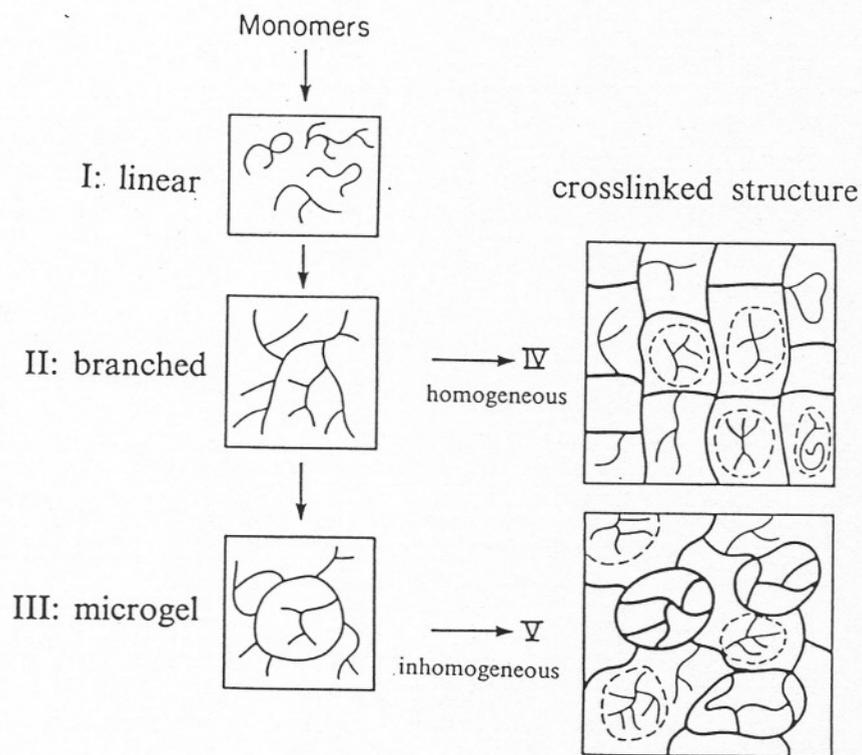
Interactions fibre cellulosique : xylane, modèle de HAYASCHI (1989) :
biosynthèse d'allomorphes et de complexes C.X.



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

Complexes lignines : polyosides



d'après Monties, B., 1985. Recent advances on lignin inhomogeneity. In: C.F. van Sumere and P.J. Lea
The Biochemistry of Plant Phenolics. Annu. Proc. Phytochem. Soc. Eur., Vol. 25, p. 161-183.

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

Complexes lignines : polyosides

ASPECTS BIOLOGIQUES DE LA LIGNIFICATION

les TROIS phases successives de la biosynthèse des lignines

Enzymatique (réseau métabolique) :

- 1 - SYNTHÈSE DES MONOMÈRES,

Enzymatique (non spécifique des substrats) :

- 2 - FORMATION OXYDASIQUE DE RADICAUX

Non enzymatique :

- 3 - POLYMERISATION RADICALE,

puis

ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES

assemblage avec les polyosides et constituants pariétaux,

fonction :1: de la réactivité spécifique des (oligo)lignols,

:2: des conditions de milieu réactionnel,

par

interactions covalentes ou non (solvatations)

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

Complexes lignines : polyosides

SELF-ASSEMBLY IN NATURAL AND UNNATURAL SYSTEMS

PHILIPS D. and STODDART J.F. 1996 Angew. Chem.Ed.35-1154.

NEED : creation of nanometer-scale devices ,

NEW APPROACH TO CHEMICAL SYNTHESIS :

A - COVALENT POLYMERISATION :

REPETITIVE REACTION OF A SINGLE SIMPLE MONOMER ;
limit : control of non covalent interactions in the products.

B - SELF-ORGANISATION (NON COVALENT POLYMERIZATION)

AGGREGATION OF IDENTICAL (MACROMOLECULES ;
limit : indirect thermodynamic control of the final products.

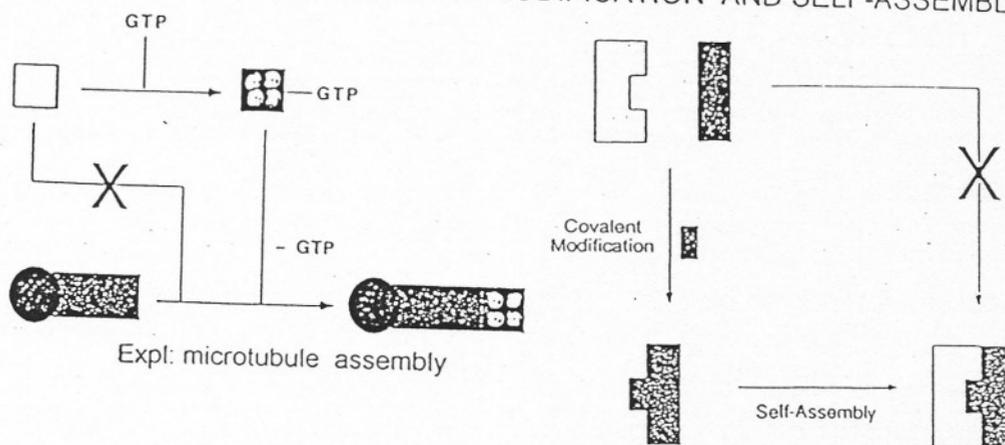
C - SELF-ASSEMBLY

COMBINATION OF SYNTHESIS AND AGGREGATION OF BUILDING BLOCKS ;
limit : noncovalent bonding interactions stabilizing the products.

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

STRUCTURE GENERATION BY MODIFICATION AND SELF-ASSEMBLY

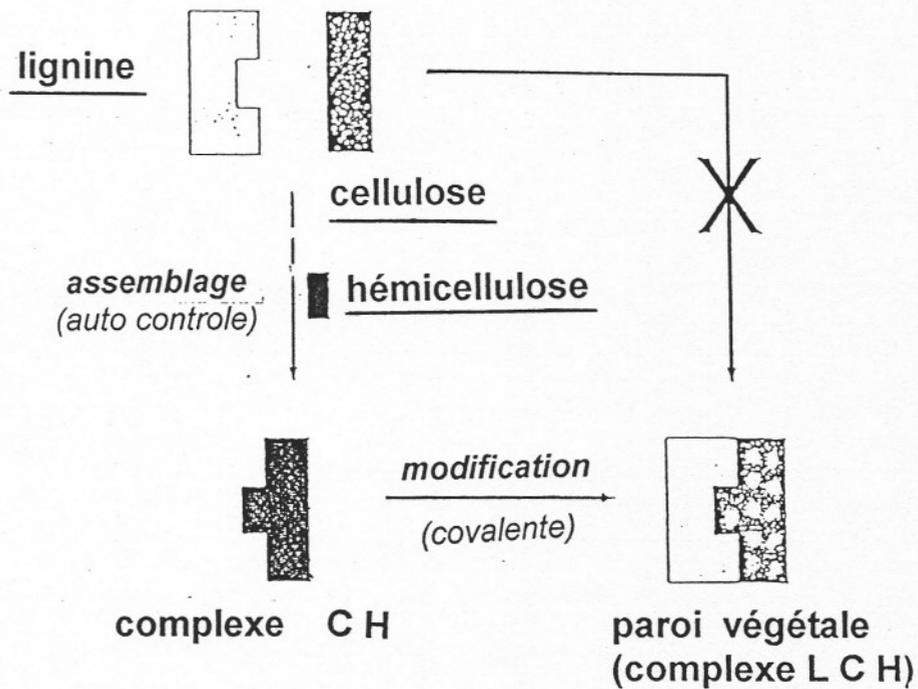


PHILLIPS D. and STODDART J.F. 1996 Angew. Chem. Ed. 35-1154

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Niveaux de complexité : de la paroi au monomère

Complexes lignines : polyosides (d'après Monties et al. 1999, in prep.)



MATERIAUX LIGNO-CELLULOSIQUES
performances et leur variabilité

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

(performances et leur variabilite)

PAPIERS-CARTONS EN TANT QUE MATERIAUX :

Caractéristiques des principales "sortes" de papiers

	Papier Impression Ecriture	Papier Emballage	Carton plat	Papiers pour ondulé	
				Couverture	Cannelure
Charge de rupture	□	□□□			
Allongement	□	□□□			
Eclatement	□	□□□		□□□	
Déchirement	□	□□□			
Résistance à l'arrachage de surface	□□□	□	□□		
Rigidité	□	□□	□□□		
Délamination (cohésion interne)	□□		□□□		
résistance à l'écrasement à plat					□□□
résistance à l'écrasement circulaire ..				□□□	□□□

- indique qu'il s'agit d'une caractéristique essentielle
 □□ indique qu'il s'agit d'une caractéristique importante
 □ indique qu'il s'agit d'une caractéristique secondaire,
 avec toutefois un minimum
 aucun signe indique qu'il s'agit d'une caractéristique secondaire que l'on ne mesure
 généralement pas sur cette sorte.

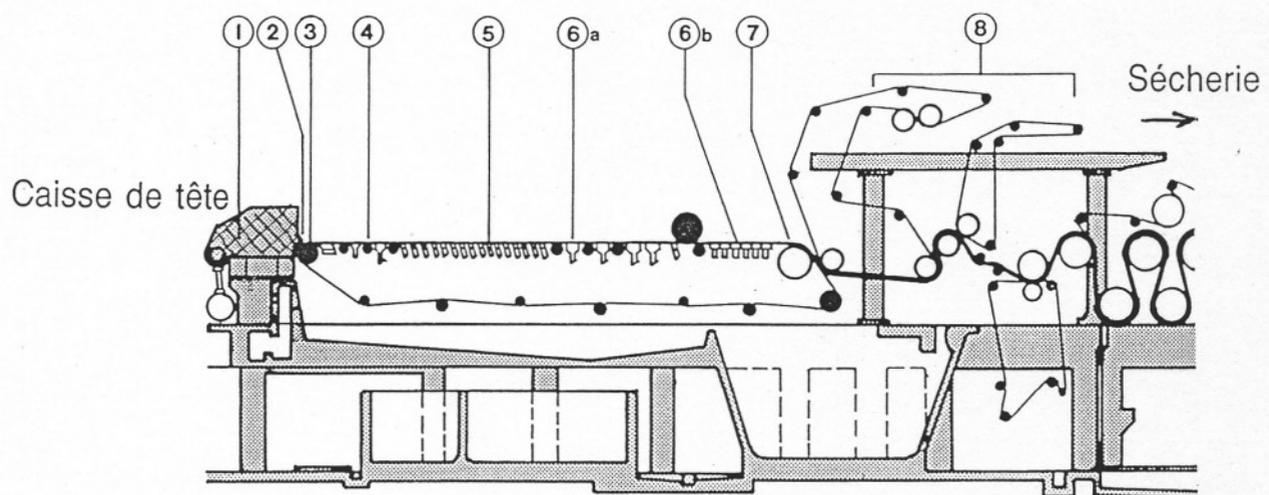
(d'après de Choudens ., 1992)

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

(performances et leur variabilité)

LA MACHINE A PAPIER (Doc. CTP)

LES CAUSES DE LA SOLIDITE DU MATELAS FIBREUX



- | | |
|--------------------|------------------------|
| 1. Caisse de tête | 6a. Caisnes humides |
| 2. Lèvres | 6b. Caisnes aspirantes |
| 3. Rouleau de tête | 7. Cylindre aspirant |
| 4. Pontuseaux | 8. Section des presses |
| 5. Foils | 9. Sécherie |

(d'après de Choudens ., 1992)

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

(performances et leur variabilite)

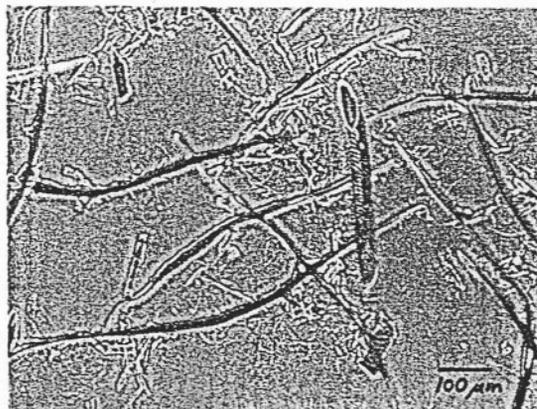
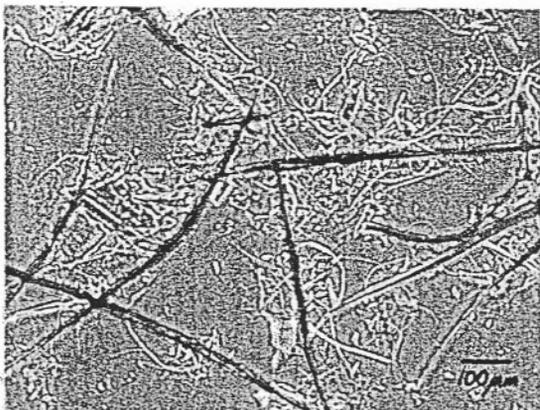
Caractéristiques de surface : fibrillation et raffinage :

(d'après Cisneros et al.1996, J.Pulp Paper Sci, 21 , J178,J184)

Fibres de pâte de Peuplier , vues en contraste de phase :

A : thermomécanique,

B : chimicothermomécanique

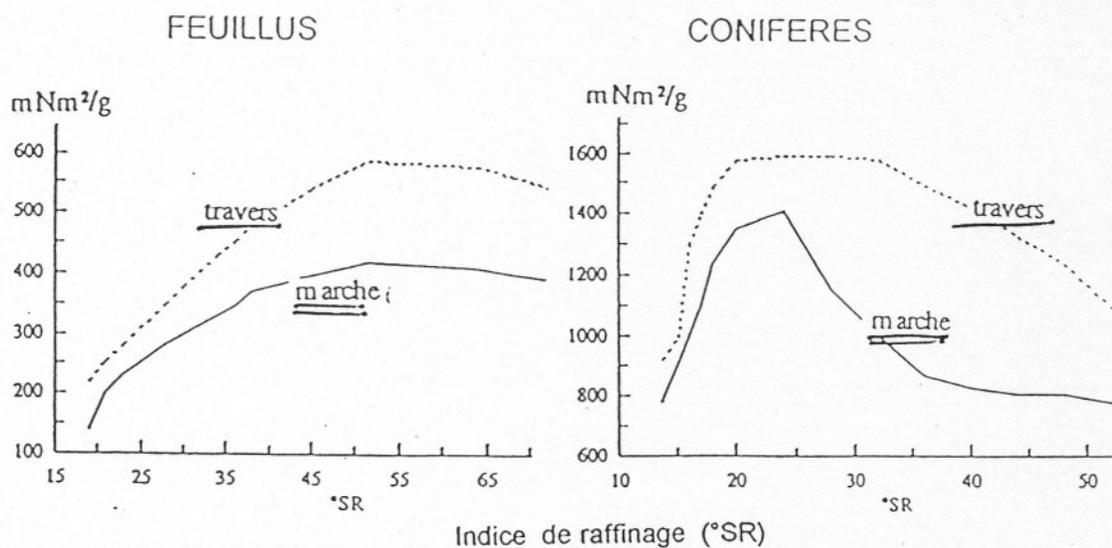


MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (performances et leur variabilité)

RESISTANCE AU DECHIREMENT DES PATES A PAPIER

d'après CAUCHAUX A. et al, 1995, Cell.Chem.Technol.29,45-54 et svt

Variation de l'indice de déchirement de pâtes kraft blanchies, selon le sens du papier

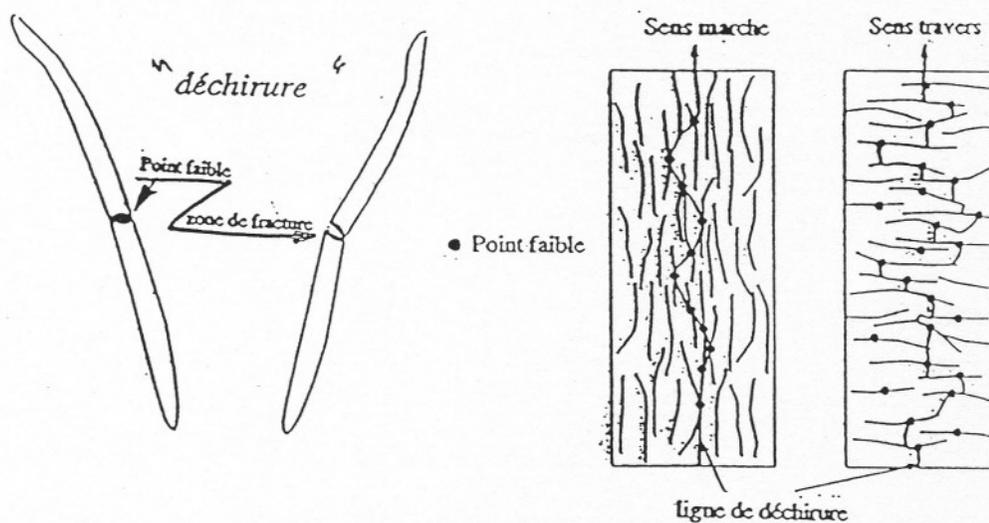


MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (performances et leur variabilité)

RESISTANCE AU DECHIREMENT DES PATES A PAPIER

d'après CAUCHAUX A. et al, 1995, *Cell. Chem. Technol.* 29, 45-54 et svl

Mécanisme de déchirement suivant une ligne de déchirure, selon le sens du papier

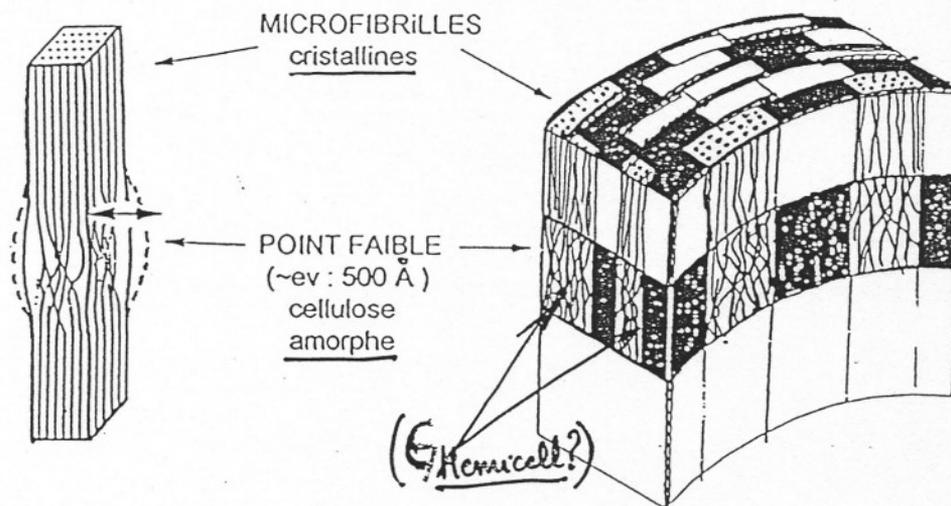


MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (performances et leur variabilité)

RESISTANCE AU DECHIREMENT DES PATES A PAPIER

d'après CAUCHAUX A. et al, 1995, Cell.Chem.Technol.29,45-54 et svt

Modèle des points de faiblesse de fibre cellulosique par désorganisation de la structure cristalline des microfibrilles ordonnées selon KERR et GORING (1975)..



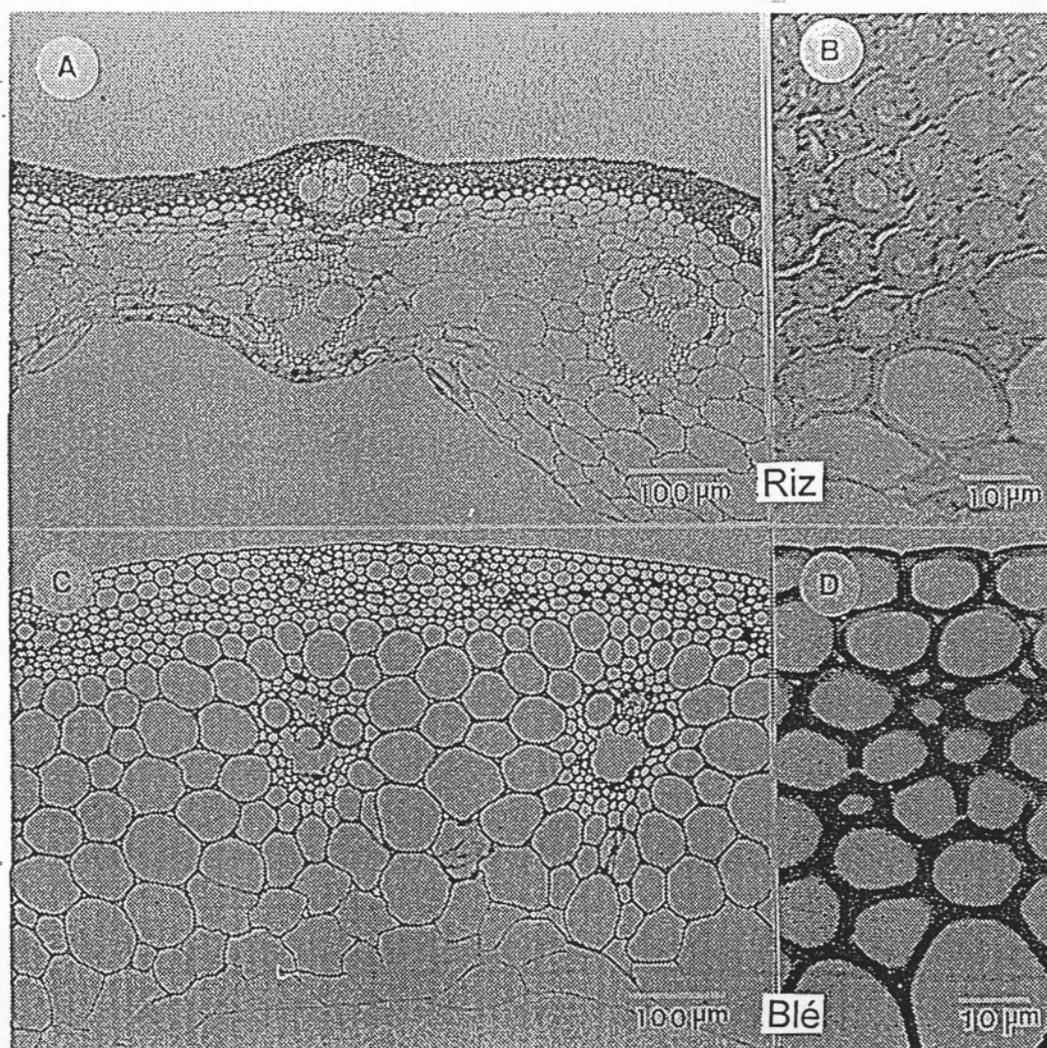
MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

(performances et leur variabilité)

Differences de qualite papetiere entre les fibres de Blé et de Riz,
d'après JIN et al. 1988 Mok. Gakk. 34, 923-928.

Pates à la soude (NaOH 10%, 100°, 6h) défibrées et classées : fibres du Blé plus rigides que celles du Riz avec des indices de déchirure plus faible et de résistance à la pliure plus grande

A : morphologie tissulaire des pailles :



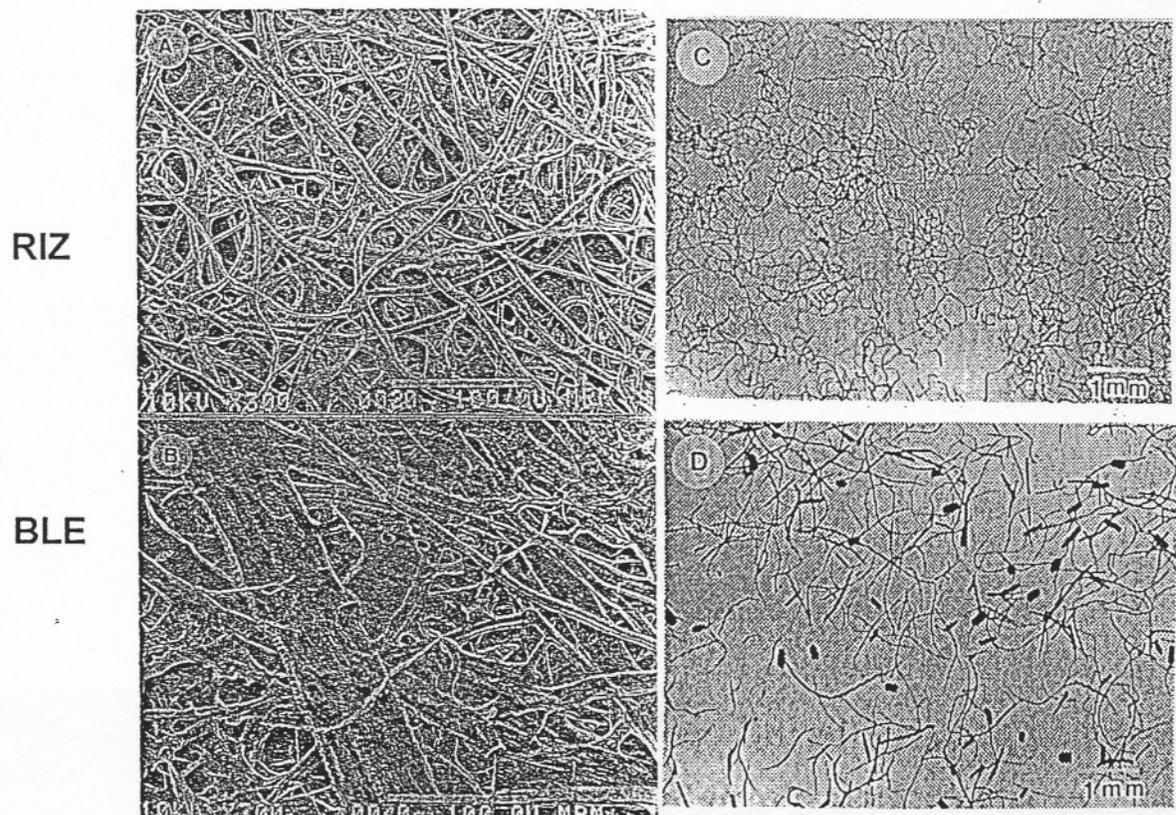
MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

(performances et leur variabilité)

Differences de qualite papetiere entre les fibres de Blé et de Riz,
d'après JIN et al. 1988 Mok. Gakk. 34, 923-928.

Pâtes à la soude (NaOH 10%, 100°, 6h) défibrées et classées : fibres du Blé plus rigides que celles du Riz avec des indices de déchirure plus faible et de résistance à la pliure plus grande

B : forme des « fibres de cellulose » des pâtes de paille de Blé et Riz, vues par microscopie



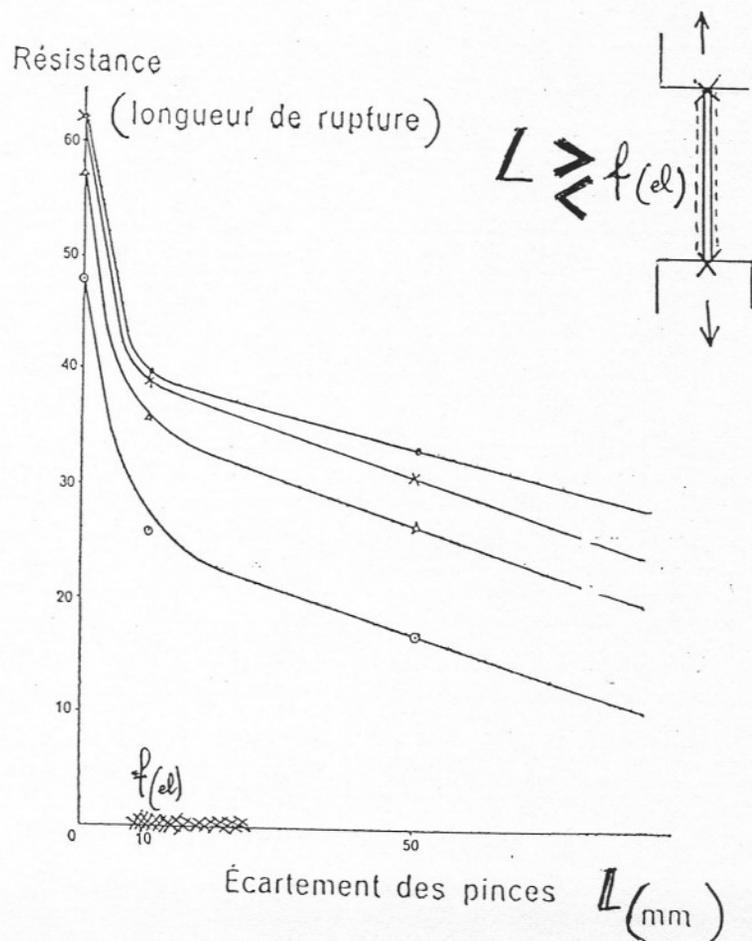
MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

(performances et leur variabilité)

RESISTANCE A LA RUPTURE DE FIBRES DE LIN

d'après J. LOURD, 1964, Le Lin « Que sais je ? - 1108 »

RÉSISTANCE FONCTION : DES CONDITIONS DE MESURE ,



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

(performances et leur variabilité)

RESISTANCE A LA RUPTURE DE FIBRES DE LIN

d'après J. LOURD ,1964 , Le Lin « Que sais je ? - 1108 »

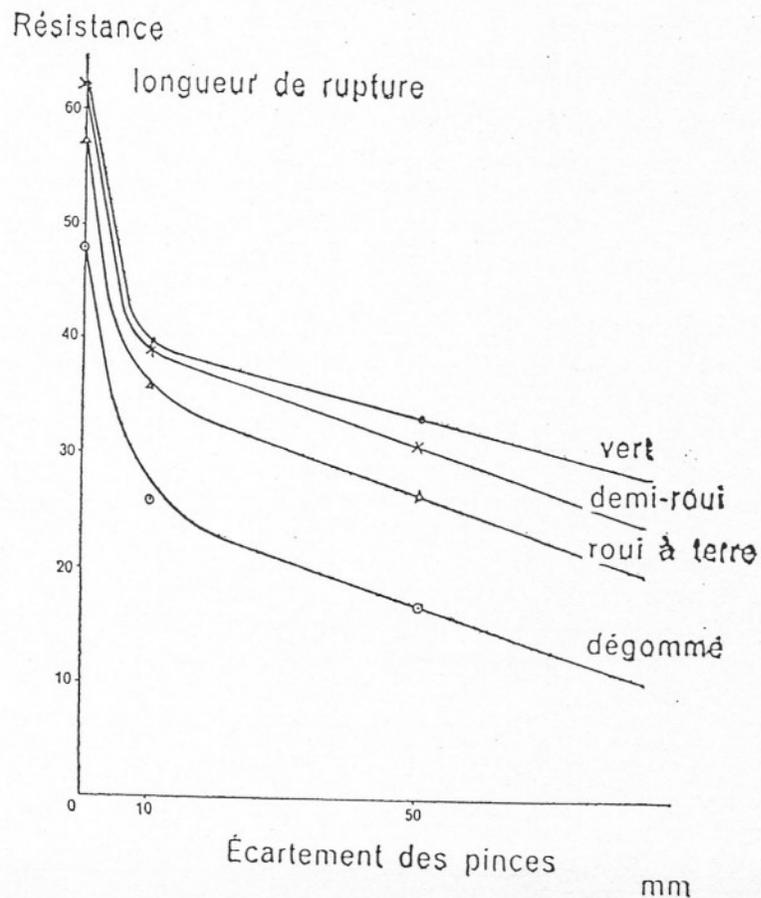
RESISTANCE FONCTION : DES MODES D'EXTRACTION :

ROUISSAGE : décollement microbiologique du bois et des faisceaux de fibres avec subdivision,

TEILLAGE : séparation du bois après rouissage, donnant les « fibres rouies »,

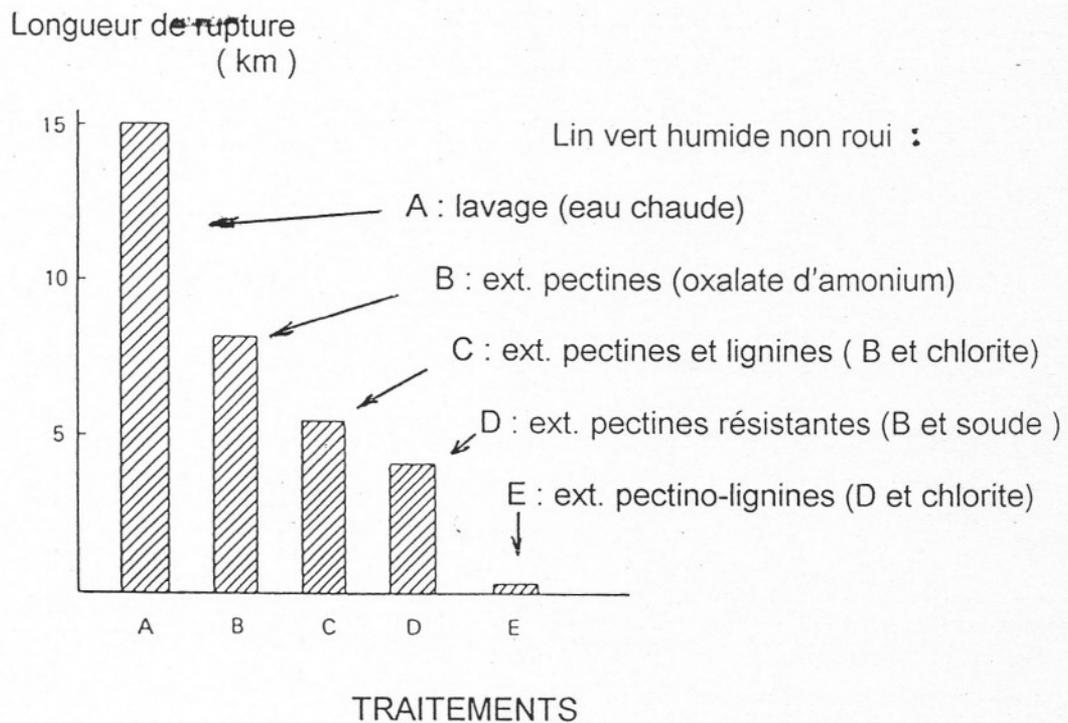
TEILLAGE EN VERT : séparation du bois avant rouissage,

DEGOMMAGE : traitement chimique divisant les faisceaux et affinant les fibres.



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (performances et leur variabilité)

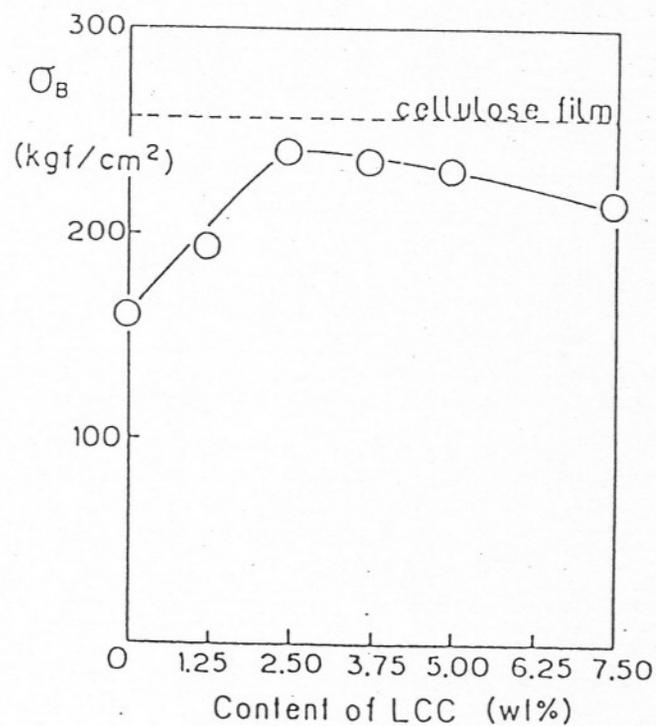
QUALITE MECANIQUE DES FIBRES (LIN) ET PRETRAITEMENT :
d'après LINDBERG G. 1948, Experintia, 4 ,476-477.



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (performances et leur variabilité)

(d'après Takase et al. 1989 in Wood Proc. and Util.)

Effet compatibilisant des complexes lignine-polyosides sur la résistance à la traction de films *ex sol.* de cellulose (pâte à dissoudre) et lignine.



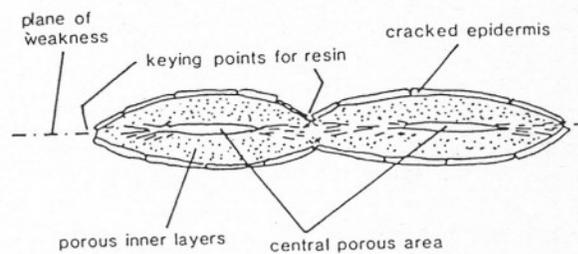
MATERIAUX COMPOSITES
LIGNO-CELLULOSIQUES

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (Composites)

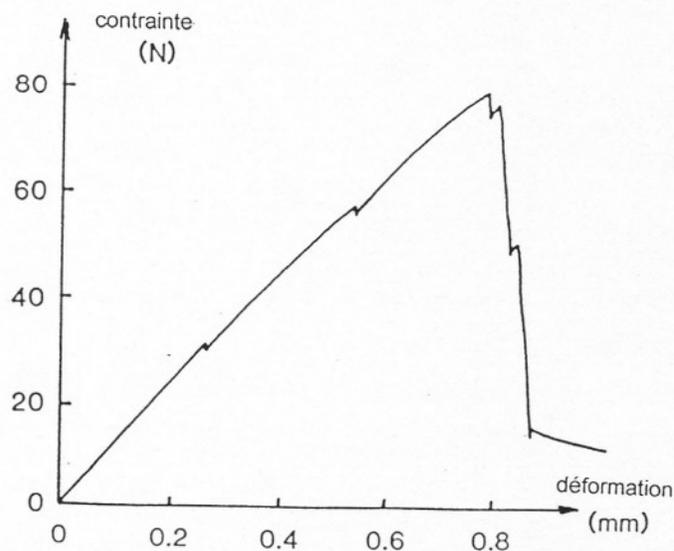
Composites polyester renforcé de paille (de Blé ?)

(d'après WHITE et al.1983 J.Mat Sci.18, 1549-1556.)

Fibres (fragments de tige aplatis) mélangées à la résine et pressées (18h/5MNm) en multicouche (résine-mélange alterné)



A : courbe contrainte-déformation pour un mélange à 40% masse de fibres,



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (Composites)

Composites polyester renforcé de paille (de Blé ?)

(d'après WHITE et al.1983 J.Mat Sci.18, 1549-1556.)

Fibres (fragments de tige aplatis) mélangées à la résine et pressées (18h/5MNm) en multicouche (résine-mélange alterné)

B : Modules d'élasticité et force de rupture des composites,

Produit	Essai en flexion			en traction	
	% masse	M.élasticité (GN m ²)	F. rupture (MN m ²)	M élasticité (MN m ²)	% Volume
Fibre non broyée	100	9,3 (1,7)	43,1 (5,6)		
Fibre broyée	100	8,1 (0,35)	36,2 (3,1)		
Résine P.E.	0	4,4	32	3,3	0
Mélange composite	10	2,7	25	4,2	21
#	20	4,7	40	4,7	37
#	30	4,9	47	5,6	50
#	40,en vrac	5,5	53	8,2	61
#	40,alignés	7,3	56	8,0	61
#	50	6,2	34	-	70

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (Composites)

Composites polypropylène-paille de Blé ou -fibre de Lin

(d'après HORNSBY et .al.1998 J.Mat Sci. 32,1009-1015 et 443-449)

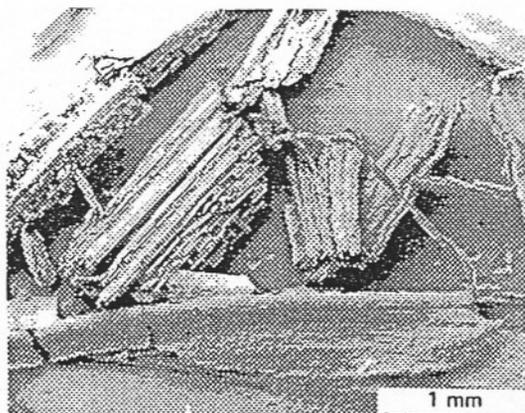
Composite formé par cuisson-extrusion bi-vis de polypropylène et de «fibres»,

soit : fragments de paille de Blé hachée (l.moy. = 2,5 mm),

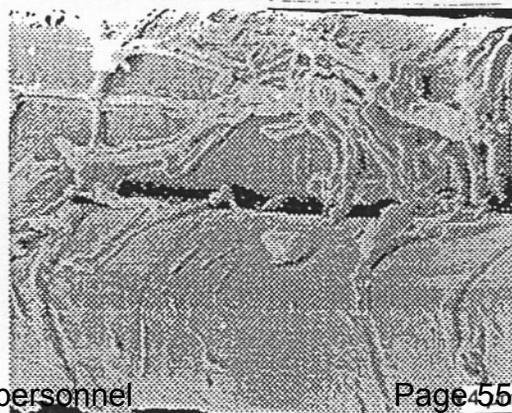
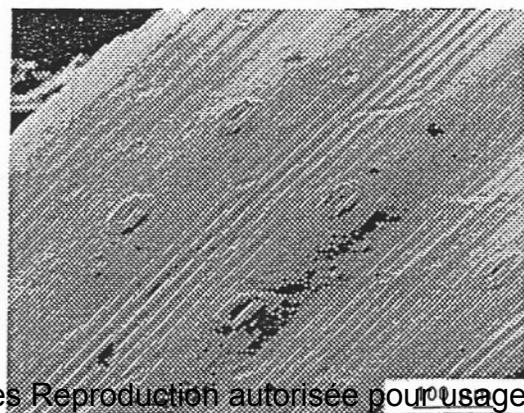
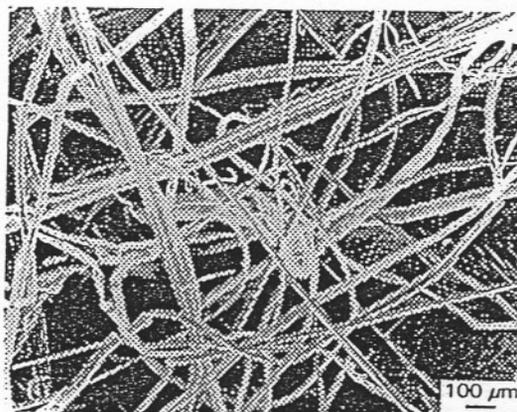
soit : fibre technique (L.moy = 5 cm)de Lin roui, décortiqué et pulpe bi-vis.

Morphologie globale des diverse « fibres » de Blé et deLin

BLE



LIN



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (Composites)

Composites polypropylène-paille de Blé ou -fibre de Lin
(d'après HORNSBY et .al.1998 J.Mat Sci. 32,1009-1015 et 443-449)

Composite formé par cuisson-extrusion bi-vis de polypropylène et de «fibres sèches», fragments de paille de Blé ou fibre technique de Lin, entre 155 et 185 °C (#70 s) puis thermo-formage

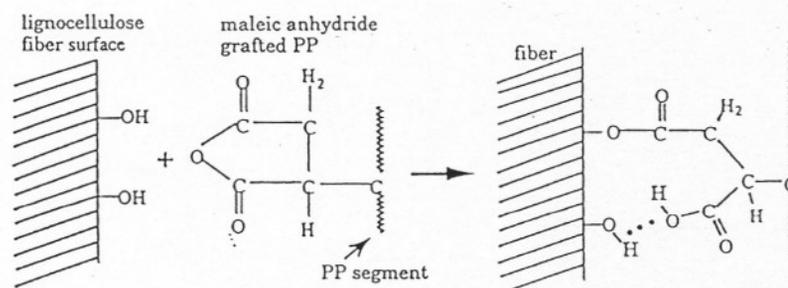
Propriétés mécaniques des composites propylène-lin ou -blé :

Essai / Composite	Tension			Flexion (GPa)	Impact (kJ m)
	Module.élast. (Mgpa)	Energ.rupture (Mpa)	Déformation. (%)		
moyenne (dev. standard)					
PP seul	1,18 (0,08)	32,91 (0,09)	125 (31)	1,2 (0,01)	2,46 (0,26)
PP-Lin (*)	3,41 (0,33)	36,44 (0,18)	4,9 (0,1)	3,01 (0,03)	3,63 (0,22)
PP- Blé (*)	2,63 (1,03)	29,68 (0,17)	3,6 (0,1)	2,35 (0,04)	2,22 (0,39)
PP-verre	4,15 (0,29)	35,23 (0,16)	9,5 (1,0)	4,09 (0,18)	2,63 (0,16)
(*) : module accru fortement par ajout de PP-anhydride maléique avec le LIN et diminué avec le BLE.					

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (COMPOSITES)

Renforcement de polypropylène(PP) par des fibres de Kenaf
compatibilisées par fonctionnalisation au PP-anhydride maleique,
(d'après SANADI et al. 1994 *Plastics Eng.*50,27)

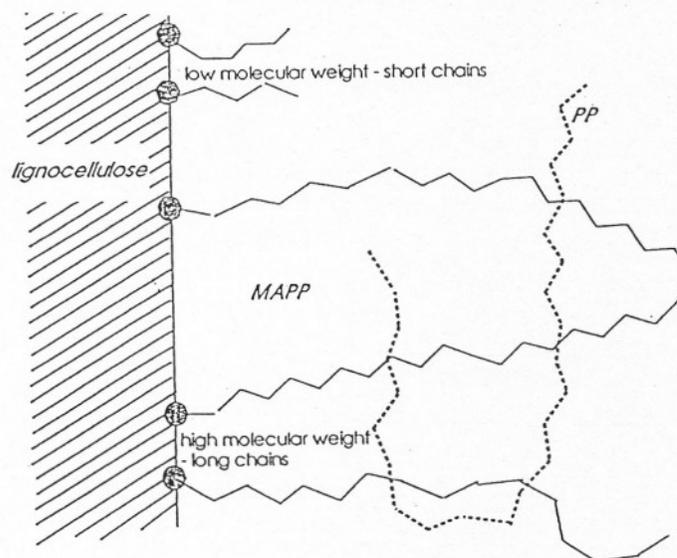
réaction d'activation par le PPAM,



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (COMPOSITES)

Renforcement de polypropylene(PP) par des fibres de Kenaf
compatibilisées par fonctionnalisation au PP-anhydride maleique,
(d'après SANADI et al. 1994 *Plastics Eng.*50,27)

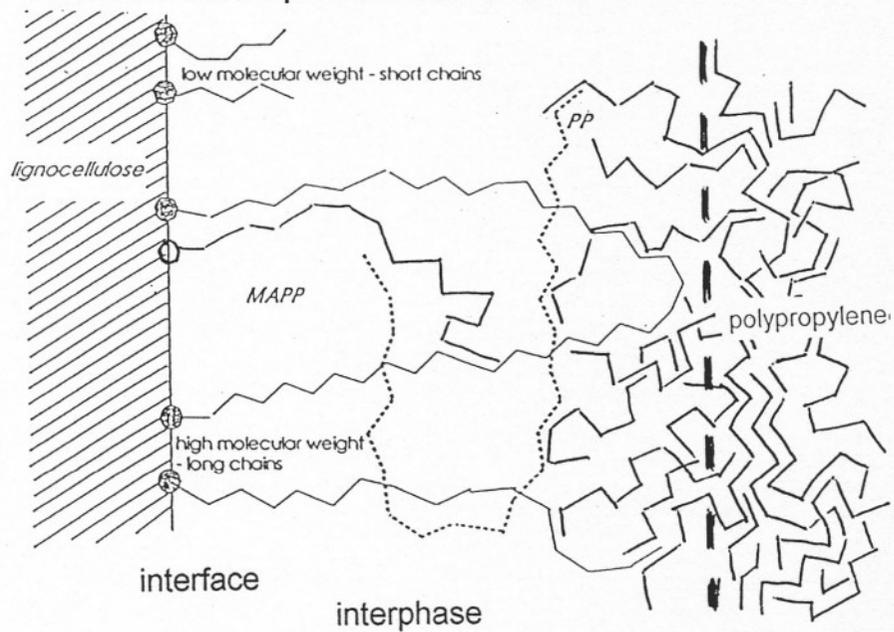
modèle d'interactions fibre activée - PP,



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (COMPOSITES)

Renforcement de polypropylène(PP) par des fibres de Kenaf
compatibilisées par fonctionnalisation au PP-anhydride maleique,
(d'après SANADI et al. 1994 *Plastics Eng.* 50,27)

: modèle d'interphase fibre activée - PP



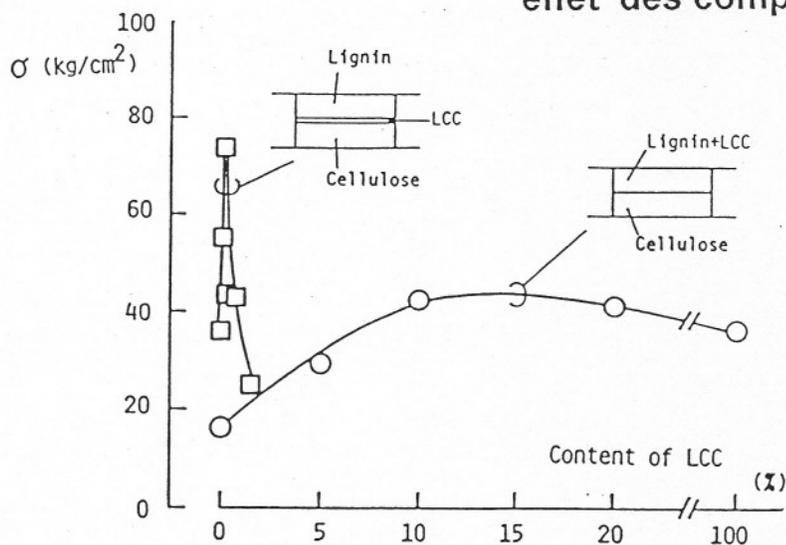
composite : $1 \times 1 = 1$ ou $3 \# 1$
(mélange : $1 + 1 = 2$)

ADHESION ET MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (COMPOSITES)

FORCES DE LIAISONS INTERFACIALES ENTRE CONSTITUANTS LIGNOCELLULOSIQUES (d'après Shigematsu et al. 1994 Mok.Gakk.40,718.)

Caractérisation par l'intensité de force interlaminaire d'arrachement en tension, de multi-couches de cellulose, de lignines et complexes lignine-polyosides.:

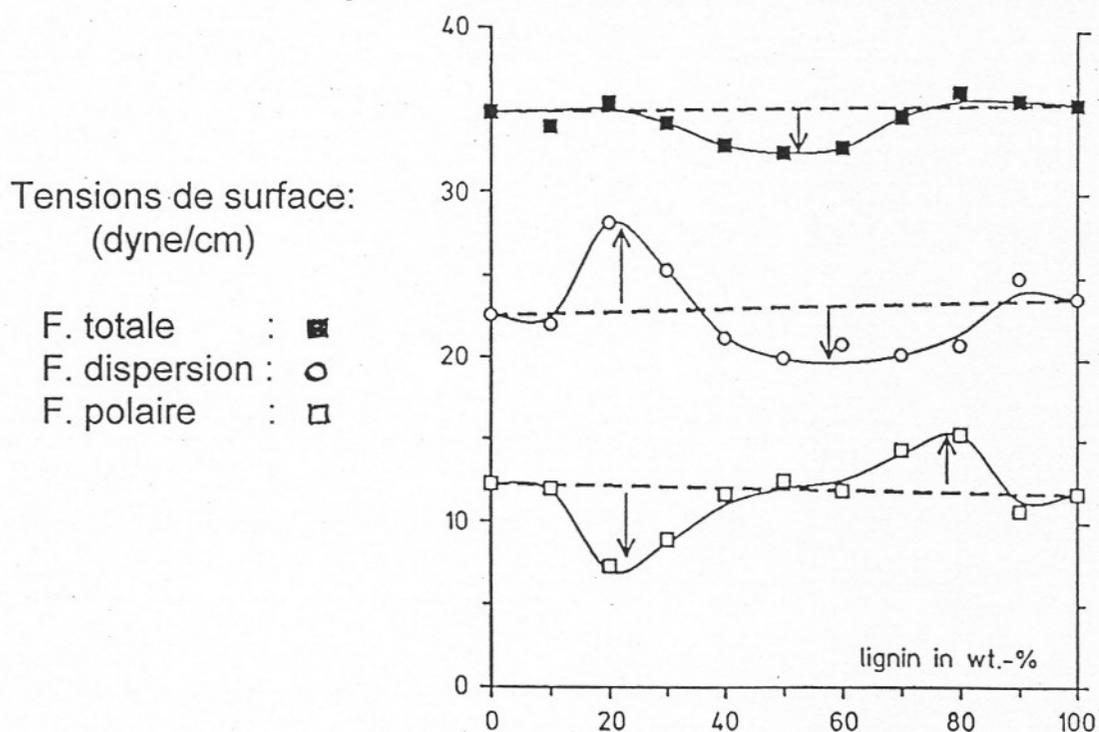
effet des complexes



ADHESION ET MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (COMPOSITES)

EFFETS DE SEPARATION DE PHASE DANS DES MELANGES
HEMICELLULOSES -LIGNINES (d'après Shigematsu et al.1996Macrom.Chem.Phys.197,177)

Caractérisation d'hystérésis par différence des angles de contact de gouttes de liquide, en surface du mélange, pour deux orientations du plan support-inclinable.:
composantes de la tension de surface des mélange-solides



MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (COMPOSITES)

Renforcement de polypropylene(PP) par des fibres de Kenaf(FK)
compatibilisées par fonctionalisation au PP-anhydride maleique,
(d'après SANADI et al. 1994 *Plastics Eng.*50,27)

performances d'un composite 50 FK-48,5PP-1,5PPMA,

Property	Filler/Reinforcement			
	None	Kenaf	Glass	Mica
% filler by weight	0	50	40	40
% filler by volume	0.	40	19	18
Tensile modulus, GPa	1.7	7.2	9	7.6
Tensile strength, MPa	33	62	110	39
Elongation at break, %	»10	2.2	2.5	2.3
Flexural strength, MPa	41	88	131	62
Flexural modulus, GPa	1.43	6.9	6.2	6.9
Notched Izod impact, J/m	24	32	107	27
Specific gravity	0.9	1.07	1.23	1.26
Water absorption, %/24 hr	0.02	0.95	0.06	0.03

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (COMPOSITES)

Renforcement de polypropylène(PP) par des fibres de Kenaf(FK)
compatibilisées par fonctionnalisation au PP-anhydride maléique,
(d'après SANADI et al. 1994 *Plastics Eng.* 50,27)

revendications en faveur des fibres[#] :

Advantages

- Low cost
- Renewable
- Low densities
- Nonabrasive
- Biodegradable
- Low energy consumption
- High specific properties

Disadvantages

- High moisture absorption
- Poor microbial resistance

avec lignine OK!

: variabilité de la composition ligno-cell. non discutée,

les Parois Végétales Lignocellulosiques,

sont des

« **MATERIAUX** », (biomatériaux... ,
agromatériaux... ,
nanomatériaux...)

uniques par leurs qualités spécifiques
(performances biologiques, biodégradables, renouvelables),

ce ne sont donc pas seulement

des « **POLYMERES POUR EMBALLAGES** »
(naturels, manipulés génétiquement ou de synthèse: chimie)
ou

des « **SOURCES DE MATIERES DE BASE** »
(fibres cellulosiques, polymères, ... = bulding blocks)

ce sont aussi

- 1: des « **PRODUITS ET COPRODUITS VARIABLES** »,
(à cultiver, récolter et stocker en préservant les qualités),
- 2: des « **SYSTEMES MOLECULAIRES ORGANISES** »,
(à désorganiser et réorganiser de façon douce et spécifique),
- 3: des « **MACROMOLECULES AUX INTERFACES** »,
(à fonctionaliser et mettre en place comme nanostructures),
- 4: des « **BIOPRODUITS *in fine* BIODEGRADABLES** »
(à recycler par les sols via une agriculture durable);

DANS CES 4 PERSPECTIVES,
LEURS TYPES ET MODALITES LIGNIFICATION
SONT
DES FACTEURS DETERMINANTS MAJEURS,
MAL CONNUS, ET DONC A MIEUX ETUDIER
POUR
LES VALORISER