



Caractérisation et valorisation de fibres de chanvre issues de sols et de matériels délaissés : cas du traitement par explosion à la vapeur

Thibaud Sauvageon

► To cite this version:

Thibaud Sauvageon. Caractérisation et valorisation de fibres de chanvre issues de sols et de matériels délaissés : cas du traitement par explosion à la vapeur. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0211 . tel-01923937

HAL Id: tel-01923937

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01923937>

Submitted on 28 Nov 2019

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

COLLEGIUM SCIENCES
ET TECHNOLOGIES



Université de Lorraine

Faculté des Sciences et Technologies

École doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement

Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le MATériau Bois EA 4370 UL-FST

THÈSE

présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres

par **Thibaud SAUVAGEON**

CARACTÉRISATION ET VALORISATION DE FIBRES DE CHANVRE ISSUES DE SOLS ET DE MATÉRIELS DÉLAISSÉS – CAS DU TRAITEMENT PAR EXPLOSION A LA VAPEUR

Soutenance prévue le lundi 27 novembre 2017

Composition du jury :

Rapporteurs :

Jean-Yves DRÉAN

Professeur, Université de Haute-Alsace

Johnny BEAUGRAND

Chargé de recherches HDR, INRA de Nantes

Examineurs :

Marie-Odile SIMONNOT

Professeur, Université de Lorraine

Nicolas BROSSE

Professeur, Université de Lorraine - Directeur de thèse

Invitée :

Isabelle ZIEGLER-DEVIN

Maître de conférences, Université de Lorraine

Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le MATériau Bois (LERMAB)

Faculté des Sciences et Technologies

Boulevard des Aiguillettes – BP 70239

54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex - France

« Tous les ennuis que nous vaut la vie moderne sont dus à ce qu'il y a de divorce entre *la nature* et *nous*. »

— Isaac Asimov

REMERCIEMENTS

Avant d'entrer dans le vif du sujet, je tiens à *remercier* celles et ceux qui m'ont accompagné tout au long de ma thèse et m'ont permis de vivre cette aventure passionnante de trois ans.

Mes travaux de thèse ont été menés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (**LERMAB**) dans le cadre du **projet LORVER**, financé par la **Région Lorraine** et le Fonds Européen de Développement Economique Régional (**FEDER**). Je remercie donc en premier lieu les organismes ayant permis matériellement la réalisation de ce travail de recherche.

Ma gratitude va également aux **rapporteurs** et autres **membres du jury** qui m'ont fait l'honneur de me lire, de rapporter et d'examiner mes travaux.

Mes remerciements les plus chaleureux vont sans l'ombre d'un doute à **Nicolas Brosse**, pour la direction de cette thèse. Merci d'abord pour la pertinence et la justesse de tes conseils scientifiques et techniques. Ils m'ont été très précieux. Outre tes indéniables qualités professionnelles, j'admire tes qualités humaines. Merci pour ta bienveillance, ta disponibilité, ton humilité, ton enthousiasme, et pour la confiance que tu as très vite su m'accorder. Ton inaltérable bonne humeur est contagieuse et travailler avec toi a été un réel plaisir.

Qui dit « thèse » dit « vie de laboratoire ». Au-delà de l'enrichissement que peut apporter cette vie de labo, se sentir à l'aise sur son lieu de travail est primordial pour mener à bien le dur labeur qu'est une thèse. Je remercie donc tous ceux, permanents et oiseaux de passage, qui ont su égayer par leur présence mon séjour au **LERMAB**.

Merci **Isabelle Ziegler-Devin** et **Laurent Chrusciel** pour votre investissement et votre jovialité. J'adresse un merci tout particulier à **François Gambier**, qui a guidé mes premiers et derniers pas au LERMAB et chez nos cousins Québécois. Merci à mon acolyte **Zahra Menana** pour cette cohabitation complice et infaillible.

Merci aussi bien-sûr aux thésards, post-docs, stagiaires et amis de l'équipe dont les chemins ont par bonheur croisé le mien (de A à Z : **Azza, Bénédicte, Clémentine, Elyse, Ichrak, Jérémy, Jingjing, Joël, Mahdi, Marwa, Matthieu, Morad, Paola, Pigloute** (aussi connue sous le nom d'**Aurélia**), **Rodolphe, Sébastien, Solafa, Thomas et Thomas, Virginie, Warda, Wissem, Zineb...**).

Merci à **Manu Martin** et **Nico Houssement** pour vos dépannages à répétition (qui ont bien failli me coûter un doigt...). **Corinne Courtehoux**, merci aussi pour ta générosité, ta bienveillance et ta gentillesse.

Après le noyau dur du laboratoire, je veux maintenant adresser mes remerciements à tous les acteurs (et satellites) du **projet LORVER** avec qui j'ai eu la chance de collaborer.

Merci à **Sophie Guimont**, chef d'orchestre de LORVER, pour ton efficacité dans la coordination du projet.

Merci à tous les membres du **CETELOR**, qui a un peu été ma deuxième maison après le LERMAB... Merci particulièrement à **César Segovia** pour l'accueil attentionné que tu m'as régulièrement réservé dans les locaux du CETELOR. Tes conseils ont toujours été généreux et désintéressés. J'ai bien conscience du temps que tu m'as consacré et je te remercie pour ces beaux moments d'amitié passés en France et au Chili. Grand merci également à **Laurence Jeanmichel, Séverine Claudon, Juliette Lion** et **David Bienaimé**.

Mes travaux n'auraient pas non plus été possibles sans les compagnons de terrain du **LIEC** et du **LSE**. Merci donc à **Damien Blaudez, Catherine Sirguez, Geoffroy Séré, Robin Dagois, Quentin Vincent...** Tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de me vider la tête loin du labo à désherber, creuser, pelleter, prélever, semer...

Merci aux collègues du **LRGP**, spécialement à **Sandrine Hoppe**. Merci de m'avoir offert la possibilité de manipuler dans ton labo, sous tes conseils avisés. Merci aussi à **Jérémy Rodrigues** pour ta disponibilité et ta réactivité même après ta thèse. Merci à **Mathilde Guilpain** pour ton aide sur l'ICP.

Merci à **Julien Ruelle** pour ton accueil souriant et les moments que tu m'as consacrés à l'**INRA de Champenoux**.

Merci à **Fabienne Quilès** pour m'avoir ouvert les portes du **LCPME** et pour le temps et les conseils que tu as su partager.

Merci à **Pierre Dumont** et **Marion Peyrouse**, de l'**INSA Lyon**, pour votre collaboration sur l'élaboration de matériaux composites.

Je remercie chaleureusement les personnes avec qui j'ai pu travailler quelques jours, semaines, ou mois à l'étranger et qui m'ont apporté une vision internationale de la recherche :

Merci à **Jean-Michel Lavoie** et toute l'équipe de la **CRIEC-B**, à Sherbrooke (Canada). Merci de m'avoir donné cette opportunité de toucher pour la première fois à l'explosion à la vapeur. Cette expérience outre-Atlantique a été riche tant professionnellement que personnellement.

Merci à **William Gacitúa** de l'**Université du Bío-Bío**, à Concepción (Chili). Merci pour la facilité et la confiance avec lesquelles vous avez mis votre matériel à ma disposition. Merci aussi à **Jorge Chávez** pour ta disponibilité et ton aide dans mes manip.

Merci à **Alex Berg** et à l'équipe de l'**UDT**, à Concepción (Chili), pour l'accueil que vous m'avez réservé lors de mon séjour au Chili.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance aux experts de différents domaines qui ont accepté de me conseiller et de m'offrir de leur temps en participant notamment à mon comité de thèse : **Laurent Bedel**, **François Desanlis**, **Stéphane Molina** et **Jean-Yves Dréan**.

Merci à **Emmanuel Fredon** de m'avoir proposé quelques heures d'enseignement à l'**ENSTIB** chaque année. Et merci aussi au camarade **Clément L'Hostis** qui a animé ces mêmes TP et avec qui la communication a toujours été aisée malgré la distance.

Outre mes travaux de thèse, ces trois années auront été riches en expériences de médiation scientifique.

Un énorme merci à **Catherine Flauder et Etienne Haouy**, du **Service Culture Scientifique et Technique (CST)** de l'Université de Lorraine. Travailler avec vous sur la conception de l'exposition itinérante « *Ça déboîte !* » a été pour moi extrêmement stimulant et riche en enseignements. Cette mission à vos côtés a été une bonne bouffée d'oxygène au milieu de ma thèse.

Merci aussi à **Pascale Frey-Klett** pour ton accompagnement dans l'*Expérimentarium*, et pour communiquer avec passion ton goût de la médiation scientifique.

Merci aux **lycéens** pour le prix que vous m'avez décerné lors de la finale régionale 2017 du concours *Ma Thèse en 180 Secondes*. Merci aussi à la fine équipe de finalistes.

Merci encore au passionné et passionnant **Pierre-Emmanuel Bertrand** (alias **PEB**). Merci pour ta curiosité, ton enthousiasme et ton regard décalé sur le monde des sciences.

Enfin, je ne saurais conclure mes remerciements sans terminer par l'essentiel.

J'aurai d'abord une pensée émue pour **Michel Genthon** et **Hélène Chosson**, qui, par leurs méthodes peu ordinaires, ont su aiguïser la curiosité de l'enfant que j'étais.

Merci à mes deux relecteurs de la Valloire et du Bronx, **Raphaël Normand** et **Evan Haun**, qui, malgré la distance et leurs emplois du temps chargés, m'ont fait l'amitié de me relire.

Merci aux amis « **Miercolitos** » pour ces moments conviviaux, souvent festifs, parfois musicaux, qui m'ont permis de garder un pied au soleil en dépit de la grisaille des hivers nancéiens.

Merci aux amis de longue date qui me sont restés fidèles et intimes malgré la distance et le temps qui passe.

Merci infiniment à toute ma famille et belle-famille pour m'avoir mené et soutenu jusque-là. Je pense tout particulièrement à **mes parents**, à qui je dois tout. Jarcieu est (et restera) toujours mon petit coin de paradis.

Enfin, merci à **Marianita** d'avoir traversé l'Atlantique pour moi et de t'être lancée les yeux fermés dans cette audacieuse aventure. Merci pour ta confiance, ton soutien et ta tendresse...

COMMUNICATIONS EN RELATION AVEC LA THESE

Article publié dans un journal à comité de lecture :

- Sauvageon, T., Lavoie, J. M., Segovia, C., & Brosse, N., 2017. Toward the cottonization of hemp fibers by steam explosion—Part 1: defibration and morphological characterization. *Textile Research Journal*.
<https://doi.org/10.1177/004051751769764>

Communications en congrès :

- Sauvageon, T., Segovia, C., Lavoie J.M., & Brosse, N. Steam explosion treatment on technical hemp fibers (*Cannabis sativa* L.). **Poster** présenté lors du congrès international « Biorefinery for Food, Fuels and Materials », 15-17 juin 2015, Montpellier.
- Sauvageon, T., Brosse, N. Steam explosion treatment on hemp (*Cannabis sativa* L.) for fibers production. **Conférencier invité** lors du workshop international « Fibre Quality – MultiHemp », 18 janvier 2016, Lille.
- Sauvageon, T., Hoppe, S., Segovia, C., Brosse, N. L'explosion à la vapeur comme traitement des fibres de chanvre (*Cannabis sativa* L.) pour la production de matériaux composites. **Poster** présenté lors du 4^{ème} colloque « Fibres naturelles et polymères », 15 septembre 2016, Troyes.
- Sauvageon, T., Hoppe, S., Segovia, C., Brosse, N. Steam explosion as a treatment of hemp fibers (*Cannabis sativa* L.) for production of composite materials. **Communication orale** lors du 13^{ème} congrès international « Biocomp 2016 – Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium », 13-15 novembre 2016, Concepción (Chili).
- Sauvageon, T., Segovia, C., Lavoie, J.M., Brosse, N. Cotonisation de fibres de chanvre (*Cannabis sativa* L.) par explosion à la vapeur – Défibrage et caractérisation morphologique. **Communication orale** lors du 3^{ème} séminaire du GDR SYMBIOSE, 29 mai – 1^{er} juin 2017, Montpellier.
- Sauvageon, T., Segovia, C., Brosse, N. Valorisation de fibres de chanvre issues de sols délaissés par explosion à la vapeur. **Prix du meilleur poster** dans la catégorie « Le Génie des Procédés pour répondre aux enjeux environnementaux du XXI^{ème} siècle » lors du 16^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 11-13 juillet 2017, Nancy.

Actions de médiation scientifique en rapport avec la thèse :

- Participation au **Speed Searching** de la Nuit des Chercheurs. Metz, 2015.
- Participation au **congrès** sur la médiation scientifique « Science and You ». Nancy, 2015.
- Pilotage scientifique et conception de **l'exposition itinérante** « Ça déboîte ! » en collaboration avec l'Université de Lorraine et le Laboratoire d'Excellence ARBRE. Mission doctorale de 32 jours répartis sur un an. Nancy, 2015/16.
- Participation aux **reportages** « Fibres de chanvre : l'or vert pousse en Lorraine » et « La ruée vers LORVER ». Média internet Webullition, 2015/16.
- Conception et animation d'**ateliers** en milieu scolaire (CM1-CM2) dans le cadre de *l'Expérimentarium*. Le Tholly, 2016.
- Finale régionale (Lorraine) du **concours Ma Thèse en 180 Secondes** et Prix des Lycéens. Nancy, 2017.
- **Conférence vulgarisée** dans le cadre des soirées « Prétexte » organisées par l'association étudiante Phi-Sciences. Nancy, 2017.
- Conception et animation d'**ateliers** à destination des détenus du centre pénitentiaire de Nancy-Maxéville. Maxéville, 2017.
- Collaboration avec le **webzine** Esperluette pour l'article « The versatility of the 'troublemaker' cannabis plant », 2017.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	v
COMMUNICATIONS EN RELATION AVEC LA THESE	ix
TABLE DES MATIERES.....	xi
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xvii
AVANT-PROPOS	xix
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1	5
1. Le chanvre.....	7
1.1. Histoire du chanvre et de ses usages.....	7
1.2. Culture du chanvre	10
1.3. Morphologie générale du chanvre	11
1.3.1. La tige	11
1.3.2. Le chènevis	13
1.3.3. Les feuilles	14
1.3.4. Les fleurs.....	15
1.3.5. Les racines	15
1.4. Valorisation actuelle du chanvre	16
1.4.1. La fibre	16
1.4.2. La chènevotte	18
1.4.3. Le chènevis	18
1.5. De la plante à la fibre	18
1.5.1. Le rouissage	19
1.5.2. Séparation mécanique de la paille	20
1.6. Propriétés de la fibre de chanvre	22
1.6.1. Caractérisation morphologique.....	22
1.6.2. Caractérisation chimique.....	25
1.6.3. Caractérisation mécanique.....	34
1.7. Chanvre et métaux lourds	38
2. L'explosion à la vapeur	41

2.1.	Histoire du procédé.....	41
2.2.	Principe et description de la technique	43
2.2.1.	Phase de vapocraquage	44
2.2.2.	Phase de décompression explosive	46
2.3.	Paramètres déterminants et coefficient de sévérité	46
2.4.	Etat de l'art des procédés existants	48
2.4.1.	Procédé Masonite	49
2.4.2.	Procédé Asplund	49
2.4.3.	Procédé Stake	50
2.4.4.	Procédé IOTECH	51
2.4.5.	Procédé SIROPULPER	52
2.5.	L'explosion à la vapeur appliquée à la production de fibres industrielles.....	54
2.5.1.	Modifications morphologiques.....	54
2.5.2.	Modifications chimiques.....	57
2.5.3.	Modifications mécaniques.....	63
2.5.4.	Autres modifications des fibres	63
2.5.5.	Rendement du procédé	64
3.	Matériaux produits à partir de fibres de chanvre	67
3.1.	Matériaux composites.....	67
3.1.1.	Généralités sur les agro-composites.....	68
3.1.2.	Applications et enjeux.....	73
3.1.3.	Propriétés des composites PP-fibres de chanvre	74
3.1.4.	Caractéristiques recherchées pour la fibre.....	82
3.1.5.	Intérêt de l'explosion à la vapeur dans la production de matériaux composites	83
3.2.	Matériaux textiles	84
3.2.1.	Généralités sur les textiles	84
3.2.2.	Applications et enjeux.....	85
3.2.3.	Caractéristiques recherchées pour la fibre.....	88
3.2.4.	Intérêt de l'explosion à la vapeur dans la production de textiles	89
4.	Friches industrielles et Technosols	91
4.1.	Impact des activités humaines sur les sols	91

4.2. Les Technosols	92
4.3. Dynamique des métaux dans les sols	93
4.4. Sols pollués et plantes	94
Conclusions de la synthèse bibliographique et démarche de la thèse	97
CHAPITRE 2	99
1. Traitement des fibres de chanvre par explosion à la vapeur et caractérisations.....	100
1.1. Description du réacteur utilisé	100
1.2. Fibres.....	100
1.3. Traitement	101
1.3.1. Coupe.....	101
1.3.2. Imprégnation	101
1.3.3. Explosion.....	102
1.3.4. Séchage.....	102
1.3.5. Cardage.....	102
1.4. Caractérisations	103
1.4.1. Caractérisations morphologiques des fibres.....	103
1.4.2. Caractérisations chimiques	108
1.4.3. Caractérisations mécaniques	114
1.5. Plan d'expériences	116
2. Applications et éléments sur une possible industrialisation	118
2.1. Applications	118
2.1.1. Matériaux textiles.....	118
2.1.2. Matériaux composites	123
2.2. Eléments sur une possible industrialisation	130
2.2.1. Optimisation du temps d'imprégnation	130
2.2.2. Bilan de matière	131
2.2.3. Consommation d'eau	132
2.2.4. Consommation énergétique.....	133
3. Fibres issues de Technosols	135
3.1. Parcelles expérimentales de Jeandelaincourt	135
3.1.1.1. Composition des parcelles Lorver	135

3.1.2. Récolte 2015	136
3.1.3. Dosage des métaux dans la plante	136
3.2. Culture en chambre phytotronique	138
3.2.1. Mise en place	138
3.2.2. Caractérisations	143
3.3. Explosion à la vapeur et métaux lourds	146
3.3.1. Fibres.....	146
3.3.2. Traitement	146
3.3.3. Dosage des métaux.....	146
CHAPITRE 3.....	147
1. Traitement des fibres de chanvre par explosion à la vapeur et caractérisations	149
1.1. Caractérisations morphologiques	151
1.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	151
1.1.2. Diamètres des fibres	153
1.1.3. Taux de défibrage	158
1.1.4. Longueurs des fibres	160
1.2. Caractérisations chimiques	163
1.2.1. Taux de lignine de Klason.....	163
1.2.2. Composition en sucres des fibres	166
1.2.3. Spectroscopie Infra-Rouge (IR) en réflectance totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflectance)	169
1.2.4. Cristallinité de la cellulose	174
1.2.5. Phase liquide issue de l'explosion.....	177
1.3. Caractérisation mécanique	179
2. Applications dans le domaine des matériaux textiles et composites	183
2.1. Matériaux composites.....	183
2.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	183
2.1.2. Influence du type de fibres sur les propriétés mécaniques du matériau	185
2.1.3. Influence de la fraction de fibres sur les propriétés mécaniques du matériau	188
2.2. Matériaux textiles	191

2.2.1.	Caractérisations morphologiques	191
2.2.2.	Caractérisations chimiques	198
2.2.3.	Eléments sur une possible industrialisation.....	201
3.	Fibres issues de Technosols : cas des parcelles LORVER	213
3.1.	Parcelles expérimentales de Jeandelaincourt	213
3.1.1.	Biomasse récoltée	213
3.1.2.	Impact du sol sur le taux de métaux dans la plante.....	213
3.2.	Culture en chambre phytotronique.....	216
3.2.1.	Caractérisation des sols.....	216
3.2.2.	Caractérisation morphologique de la plante.....	217
3.2.3.	Caractérisation de la biomasse	219
3.3.	Explosion à la vapeur et métaux lourds.....	225
	CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	229
	TABLE DES FIGURES	233
	LISTE DES TABLEAUX.....	241
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	245
	ANNEXES	I
	ANNEXE 1 – Tables d’assignation FTIR.....	III
	ANNEXE 2 – Comparaison réacteurs CRIEC-B/LERMAB.....	V
	ANNEXE 3 – Diamètres des fibres – Première campagne d’essais.....	VII
	ANNEXE 4 – Corrélation écart-type/IU	IX
	ANNEXE 5 – Images prises à la loupe binoculaire	XI
	ANNEXE 6 – Images MEB de fibres lors d’essais d’optimisation du temps d’imprégnation	XIII
	ANNEXE 7 – Bonus	XVII

LISTE DES ABREVIATIONS

Organismes et laboratoires

CETELOR : Centre d'Essais Textile Lorrain (Université de Lorraine)

CETIOM : Centre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains

CIRAD : Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement

CRIEC-B : Chaire de Recherche Industrielle sur l'Ethanol Cellulosique et les Biocommodités (Université de Sherbrooke)

ENSTIB : Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois (Université de Lorraine)

FEDER : Fonds Européen de Développement Economique Régional

GISFI : Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique

INSA : Institut National des Sciences Appliquées

INSEE : Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques

ISO : Organisation International de Normalisation

LCPME : Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement

LERMAB : Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (Université de Lorraine)

LSE : Laboratoire Sols et Environnements (Université de Lorraine)

LIEC : Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (Université de Lorraine)

LPMT : Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles

LRGP : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Université de Lorraine)

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques

ONEMA : Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques

ONU : Organisation des Nations Unies

TAPPI : Association Technique de l'Industrie des Pâtes et Papiers (Technical Association of the Pulp and Paper Industry)

UDT : Unidad de Desarrollo Tecnológico (Unité de Développement Technologique) (Université de Concepción)

Unités

°C : degrés Celsius

GPa : gigapascal

ha : hectare

J : Joule

kg : kilogramme

kWh : kilowattheure

mL : millilitre

MPa : mégapascal

t : tonne

tr/min : tours par minute

Grandeurs

CEC : Capacité d'échange cationique
COT : Carbone Organique Total
Cp(l) : Capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide (J/kg/°C)
Cp(v) : Capacité thermique massique à pression constante de la vapeur d'eau (J/kg/°C)
CS : Coefficient de Sévérité
DBO : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène
H : Humidité
Hv : Enthalpie d'évaporation de l'eau (J/kg)
IU : Indice d'Uniformité
m : masse
MES : Matières en suspension
Q : chaleur (J)
T : température (°C)
t : temps

Sucres simples et acides uroniques

Ara : arabinose
Gal : galactose
GalUA : acide galacturonique
Glc : glucose

Man : mannose
Rha : rhamnose
Xyl : xylose

Éléments et produits chimiques

CaCO₃ : carbonate de calcium
Cd : cadmium
CH₃COOH : acide acétique
Cu : cuivre
H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée)
H₂SO₄ : acide sulfurique
HNO₃ : acide nitrique
K : potassium
Mn : manganèse
N : azote
Na₂CO₃ : carbonate de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium (ou soude)
Ni : Nickel
O₂ : dioxygène
P : phosphore
Pb : plomb
PP : polypropylène
SEBS-g-MA : anhydride maléique greffé (styrène-éthylène/butylène-styrène)
THC : tétrahydrocannabinol
Zn : zinc
ZnSe : sélénure de zinc

Autres

AAS : Atomic Absorption Spectrometry
ATR : Attenuated Total Reflectance
BPSS : Bayesian Positive Source Separation
CEC : Capacité d'Echange Cationique
COT : Carbone Organique Totale
DBO : Demande Chimique en Oxygène
DCO : Demande Biologique en Oxygène
FB : Fibres Brutes
FE : Fibres Explosées

FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy
HPLC : High Pressure Liquid Chromatography
ICP : Inductively Coupled Plasma
IR : Infra-Rouge
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MES : Matières En Suspension

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du **projet LORVER** (www.lorver.org). L'objectif de ce projet pluridisciplinaire a été défini comme « **la création d'une filière de production de biomasse non alimentaire par valorisation de sites dégradés et de sous-produits industriels** ». Initié en 2011, LORVER regroupe un consortium de 4 entreprises et 5 laboratoires dans le but de lever les verrous scientifiques et techniques limitant actuellement une requalification durable des friches industrielles, tout en permettant une production de biomasse à usage industriel.

Afin d'organiser les différentes actions à mener, les tâches ont été divisées en 5 lots, présentés en Figure 1. Un de ces cinq axes, auquel le LERMAB est associé, concerne la **valorisation de la biomasse** (Lot 4).

Quatre espèces végétales sont étudiées dans le cadre du programme :

- le peuplier (*Populus sp.*), pour son potentiel de production de biomasse énergétique
- le tabouret des bois (*Noccaea caerulescens*), pour son aptitude à l'hyperaccumulation des métaux
- **le chanvre** (*Cannabis sativa L.*) et l'ortie (*Urtica sp.*), pour leur potentiel de production de fibres à usage industriel

Trois voies de valorisation de la biomasse ont été retenues :

- production d'énergie et de charbon (biochar) par pyrolyse
- extraction d'éléments d'intérêt économique (métaux)
- **élaboration de produits et matériaux fibreux**

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit entrent donc dans le lot 4 « Valorisation de la biomasse », sous-tâche 4.2 « Valorisation des fibres végétales » et s'intéressent plus précisément à l'élaboration de produits et matériaux fibreux à partir de fibres de chanvre.



Figure 1 : Schéma de fonctionnement du projet LORVER

INTRODUCTION GENERALE

Cultivé depuis plusieurs millénaires pour ses fibres, le chanvre a peu à peu disparu de nos paysages. Pourtant, cette plante fibreuse pourrait bien avoir un rôle économique à jouer dans les années à venir. A l'heure où les questions écologiques ont pris une importance historique, **substituer les produits pétrosourcés par des matières biosourcées et renouvelables s'est imposé comme une réelle nécessité**. L'importance de privilégier les productions locales et les circuits courts est également devenue une idée sur laquelle la société ne reviendra plus. **Le chanvre** comme matière première industrielle semble être **un bon candidat** au remplacement de certaines matières pétrosourcées. En effet, sa culture est peu exigeante et la totalité de ses parties aériennes peut être valorisée. Porté par la très importante *industrie automobile*, le secteur des *matériaux composites* est maintenant en plein essor et a des besoins de plus en plus importants en fibres végétales utilisées comme renforts. *L'industrie textile*, après avoir boudé les fibres végétales au profit des fibres synthétiques (nylon, polyester...), se tourne également de nouveau vers le chanvre.

Si un marché potentiel existe, pourquoi les fibres de chanvre ne sont-elles pas déjà abondamment utilisées dans l'industrie ? Contrairement aux fibres synthétiques ou au coton, les fibres de chanvre sont grossières et difficiles à individualiser. **Elles peinent alors à être compétitives dans des secteurs de pointe**, et les matériaux produits à partir de celles-ci n'ont qu'une faible valeur marchande (textiles grossiers, papier...). Or, le coût de l'équipement de récolte est encore très élevé et ne permet pas un investissement agricole individuel. Il doit être amorti sur au moins 250 hectares de cultures annuelles (Bertucelli, 2015). Dans ce contexte, il est compréhensible que les agriculteurs soient frileux à l'idée d'investir dans une production de chanvre.

Il est donc aujourd'hui nécessaire de trouver des solutions permettant d'améliorer les propriétés des fibres de chanvre au point de pouvoir concurrencer les fibres synthétiques et le coton sur des marchés à plus haute valeur ajoutée (composites de qualité, textiles fins...). Lever ce verrou technologique répond à une demande unanime des producteurs de chanvre (potentiels et actuels) et des industriels. Le développement d'un procédé de traitement efficace, bon marché et respectueux de l'environnement pourrait alors marquer le début d'un nouvel essor de la filière du chanvre en France et en Europe.

Un procédé ancien, mais lui-aussi longtemps mis de côté, pourrait permettre de répondre à cette problématique : **l'explosion à la vapeur d'eau**. Développée dans les années 1930 en Allemagne, l'explosion à la vapeur a été utilisée dans plusieurs secteurs industriels : production de panneaux de particules, de bioéthanol, fractionnement de coproduits agricoles (paille de céréales) pour l'alimentation animale... Cependant, malgré l'histoire relativement ancienne de ce procédé, l'application de l'explosion à la vapeur comme traitement de fibres de chanvre pour des applications industrielles a fait l'objet de très peu d'études récentes. Ce traitement induit des *modifications morphologiques, chimiques et mécaniques* des fibres. Or, ces processus de transformation sont assez mal connus et très peu de laboratoires possèdent les équipements nécessaires à cette étude. Comprendre ces mécanismes pourrait permettre d'**appréhender au mieux le procédé, d'optimiser ses paramètres** et, dans le cas où son efficacité serait avérée, d'**envisager un passage à l'échelle industrielle**.

Outre les divers avantages économiques et environnementaux que pourrait générer l'application de l'explosion à la vapeur aux fibres de chanvre, cette association matière/procédé pourrait bien répondre à un enjeu encore plus vaste : **la réhabilitation de sols délaissés**. En effet, si des fibres issues de sols pollués revêtaient, une fois traitées, les mêmes qualités que des fibres agricoles classiques, cela pourrait laisser entrevoir une possible utilisation de friches industrielles comme zones de

production de fibres industrielles. Des fibres de chanvre pourraient ainsi être cultivées sur ces friches sans interférer avec le marché de l'agriculture alimentaire, **ce qui répondrait en partie aux problématiques actuelles de la gestion de nos anciens sols industriels jusqu'alors inexploitable.**

Dans un premier temps, un point sera fait sur l'état actuel des connaissances relatives au sujet. Des éléments bibliographiques seront ainsi présentés sur le chanvre, l'explosion à la vapeur, certains matériaux fibreux et les Technosols.

Des essais ont été menés dans le but de :

- 1) comprendre et d'optimiser le procédé de traitement par explosion à la vapeur appliqué aux fibres de chanvre
- 2) étudier la faisabilité d'une industrialisation de ce procédé
- 3) étudier l'impact des sols sur la qualité des fibres afin de pouvoir envisager une culture de chanvre sur des friches industrielles. Les matériels et méthodes utilisés dans ces travaux seront décrits dans une deuxième partie.

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus seront commentés et discutés au cours d'une troisième et dernière partie, ce qui permettra à l'issue de ce mémoire de tirer les conclusions générales qui s'imposent et de proposer des perspectives à cette étude.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L'ART

1. LE CHANVRE

Le **chanvre** est une plante annuelle, angiosperme dicotylédone de l'ordre des Rosales et qui appartient à la famille des Cannabacées (Masset, 2008). Le genre *Cannabis* est l'unique genre de cette famille. Il est associé à une unique espèce (*Cannabis sativa* L) regroupant trois sous-espèces (Bouloc, 2006) :

- *Cannabis ruderalis*, forme dite sauvage
- *Cannabis indica* L., aussi appelé « chanvre indien », caractérisé par son taux élevé en tétrahydrocannabinol (THC), composé psychotrope
- *Cannabis sativa*, correspondant au chanvre industriel.

Jadis beaucoup utilisées, les fibres de chanvre ont aujourd'hui été délaissées au profit du coton et des fibres synthétiques. Pourtant, elles présentent de **bonnes caractéristiques** pour des applications dans le domaine des matériaux et leur utilisation représente désormais **un véritable enjeu**.

1.1. HISTOIRE DU CHANVRE ET DE SES USAGES

Originaire d'Asie centrale, le chanvre est la plante textile dont la culture par l'homme est la plus ancienne. Les premiers témoignages de son utilisation remontent au Néolithique, il y a presque 7000 ans, en Chine (Matango Proaño, 2005). La plante a ensuite voyagé au gré des migrations humaines et s'est répandue en Europe (migration des Scythes), en Afrique (conquêtes arabes) puis en Amérique (conquête espagnole) (Bouloc, 2006). D'abord utilisé à des fins **thérapeutiques** et **alimentaires**, on commence à cultiver le chanvre pour la **confection de vêtements et de cordages** à partir de 1500 ans avant notre ère (Matango Proaño, 2005).

Le chanvre connaît ensuite un très fort développement entre le Moyen-Âge et le XIX^e siècle, avec **un âge d'or** à l'époque de la marine à voile (du XVI^e au XIX^e siècle). L'industrie navale a alors des besoins considérables en fibres de chanvre, avec lesquelles elle confectionne cordages et voiles de navires. La confection d'un vaisseau de 74 canons nécessitait par exemple 84 tonnes de cordages devant être fréquemment renouvelés (Masset, 2008). Colbert, ministre de Louis XIV, crée même la

Corderie royale de Rochefort en 1666, et la production de chanvre en France atteindra une surface record de **176 000 hectares** en 1840 (Bouloc, 2006).



Figure 2 : Culture et travail du chanvre. Source : Encyclopédie de Diderot et D'Alembert, Volume 1, 1762-1772

Mais on n'arrête pas le progrès... L'apparition du métier à tisser le coton et de la machine à vapeur dans la marine aura peu à peu raison de l'usage du chanvre dans l'industrie. **Sa production s'effondre durant la deuxième moitié du XIXe siècle.**

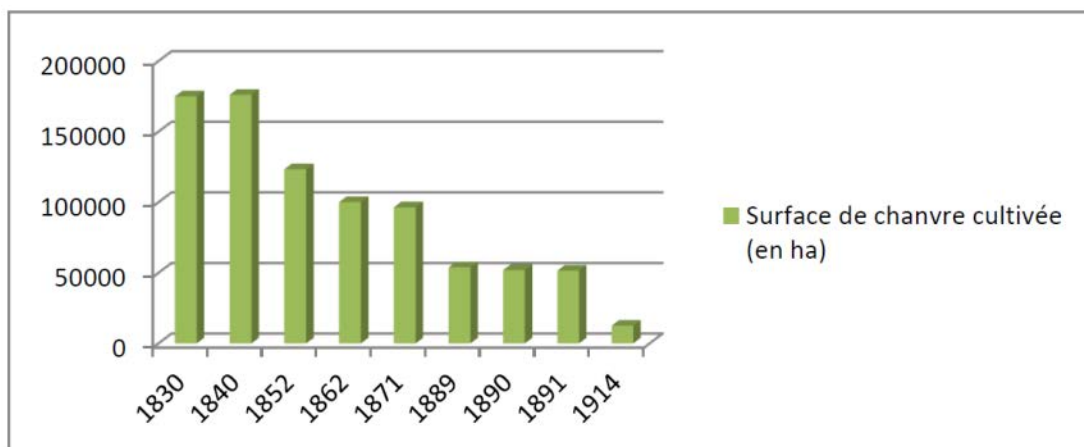
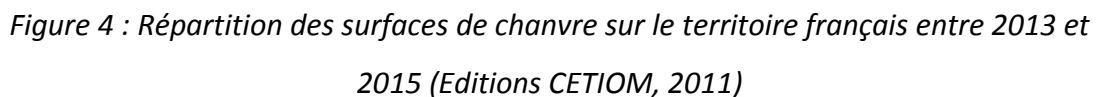


Figure 3 : Surface de chanvre cultivée (en hectares) en fonction de l'année (de 1830 à 1914). (D'après Bouloc (2006))

Aujourd'hui, **entre 10 000 et 15 000 hectares** sont cultivés annuellement en **France** et la production devrait croître dans les années à venir (*Chanvre industriel*, 2011).



1.2. CULTURE DU CHANVRE

Le chanvre est une plante capable d'une **bonne adaptation face à des conditions difficiles** (Struik et al., 2000). S'il croît sur des terres au pH relativement neutre (entre 6 et 8), il est capable de pousser à différentes altitudes et ses besoins en eau sont relativement modestes (450 mm/an), ce qui rend son arrosage inutile (Bouloc, 2006). En Europe, il ne nécessite pas l'emploi de pesticides et il consomme assez peu d'engrais (80 à 110 kg d'azote par hectare) (Ringuette, 2011).

Le chanvre est une plante annuelle. Il est généralement **semé entre fin mars et début mai** pour être **récolté entre août et septembre**. Le temps de croissance pour obtenir des fibres de qualité optimale dépend essentiellement du climat (ensoleillement et arrosage). Les différentes phases de croissance du chanvre sont représentées en Figure 5.

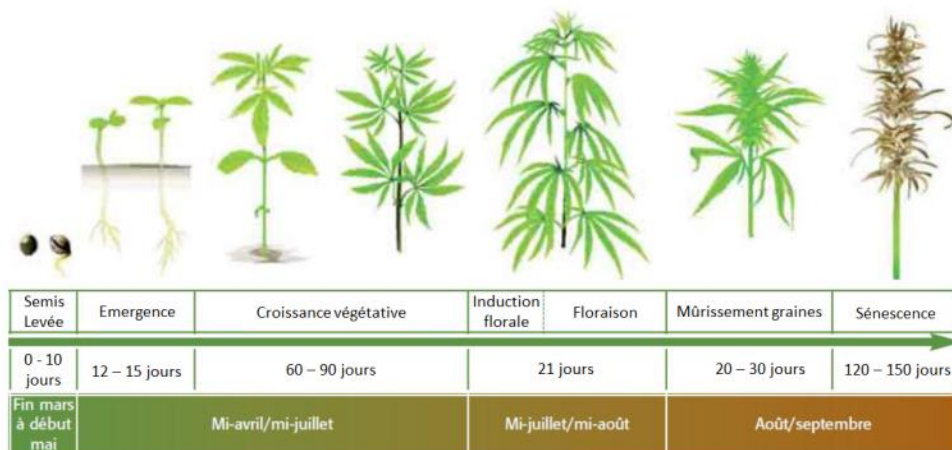


Figure 5 : Phases de croissance du chanvre (*“Le Chanvre Industriel - Guide technique,”* 2007)

Pickering et al. (2007) ont montré que pour obtenir des fibres de bonne qualité pour la confection de composites, **le temps de croissance optimal se situe autour de 114 jours**. Mediavilla et al. (2001) ont quant eux obtenu le meilleur rendement en fibres lors d'une récolte après **124 jours** de croissance. La Figure 6 montre la hauteur de la culture en fonction du temps de croissance.

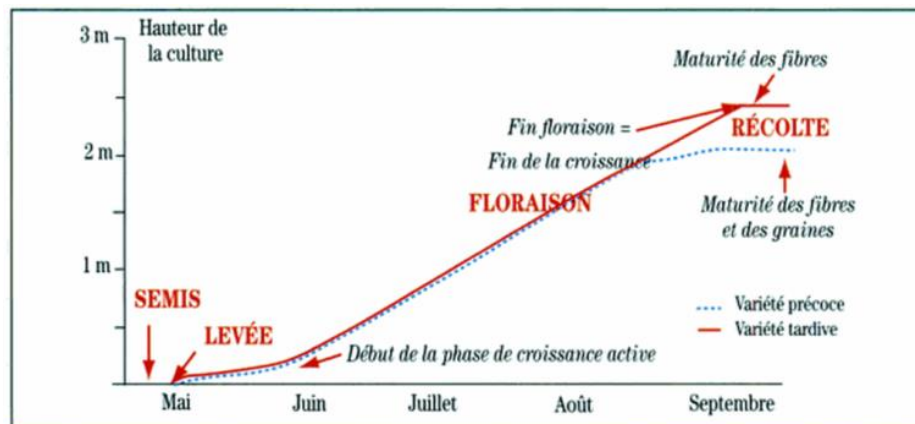


Figure 6 : Croissance du chanvre, exemple d'un semis début mai pour une variété précoce et une variété tardive (Bouloc, 2006)

La **densité de semis** est un paramètre important à prendre en compte pour obtenir des fibres de bonne qualité et un bon rendement. D'après Bouloc (2006), la production de fibres atteint 90 % de son potentiel (environ 35 % de la masse totale de la plante), à partir d'une densité de **200 plants par mètre carré** (soit une densité de semis de 45 à 50 kg/ha). Au-delà de 200 plants par mètre carré, le taux de fibres continue de croître avec la densité, mais dans une moindre mesure (1 à 5 % supplémentaires) (Bouloc, 2006).

1.3. MORPHOLOGIE GENERALE DU CHANVRE

1.3.1. LA TIGE

Le chanvre est une plante monopodiale, c'est-à-dire que sa croissance se fait suivant son méristème apical caulinaire. La tige croît donc en hauteur et des branches ramifient le long de cette tige principale. Les tiges de chanvre peuvent atteindre **une hauteur de 2 à 4 mètres**, pour un **diamètre compris entre 1 et 3 cm** (Bouloc, 2006). La base de la tige est lisse et devient cannelée en se rapprochant de l'apex (parties jeunes de la tige). La tige se décompose en entre-nœuds de longueur variable, cela étant dû à une croissance dite intercalaire (Gorenflot and De Foucault, 2005). La morphologie de la tige est fortement variable. Elle peut varier en fonction de la qualité du sol de

culture, du climat, mais aussi de la densité de semis. Une **densité de semis élevée** permettra d'obtenir des **tiges fines et hautes**, alors qu'une **densité faible** favorisera une **plus forte croissance en diamètre** (Amaducci et al., 2008; Struik et al., 2000).

La tige de chanvre est composée de deux constituants valorisables : **la chènevotte** et **les fibres**. L'ensemble est usuellement appelé « **paille** » dans le domaine des chanvriers (producteurs de chanvre).

- 1) **La chènevotte**, aussi appelée « bois de chanvre », se trouve au centre de la tige. Elle confère à la plante sa rigidité et lui permet de se maintenir, malgré le faible diamètre de la tige et la hauteur atteinte élevée. La chènevotte est constituée de fibres courtes dont la composition ressemble à celle du bois. (44 % de cellulose, 18 % d'hémicelluloses, 28 % de lignine, 5-8 % d'extractibles). (Vignon et al., 1995)
- 2) **Les fibres**, aussi appelées « fibres libériennes », se trouvent à la périphérie de la chènevotte. Ces fibres sont plus longues que les cellules végétales de la chènevotte et leur composition chimique est différente. Leur taux de cellulose est plus élevé (plus de 70 %) et leur taux de lignine beaucoup plus bas (environ 5 %) (voir paragraphe 1.6, « Propriétés de la fibre de chanvre », p 22).

La Figure 7 présente une coupe transversale d'une tige de chanvre, permettant l'observation de la disposition de la chènevotte et des fibres au sein de la tige.

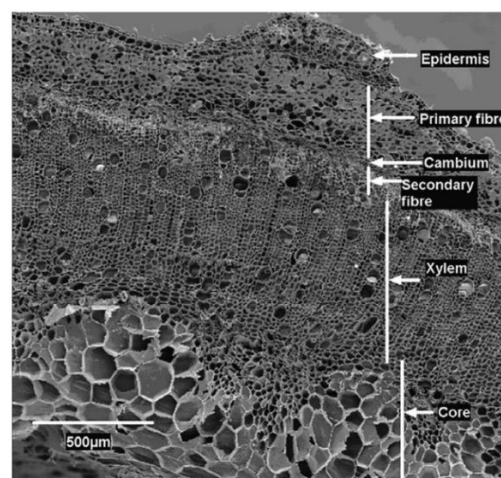


Figure 7 : Coupe transversale d'une tige de chanvre vue au Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Mutjé et al., 2007)

Le terme de « **fibre** » peut revêtir de nombreux sens, selon l'utilisation et le contexte que l'on en fait. C'est pourquoi sa définition doit être précise et cela mérite de s'y arrêter :

Lorsque l'on parle de « fibres de chanvre », on se réfère en général aux **fibres libériennes** dont il est question dans ce même paragraphe. Les « fibres de chanvre » se trouvent en périphérie de la chènevotte et peuvent être séparées de celle-ci selon des méthodes connues et utilisées depuis des siècles (voir paragraphe 1.5 « De la plante à la fibre », p 18).

Ces « fibres de chanvre » sont en réalité composées de « **faisceaux de fibres** », ou « **fibres techniques** », elles-mêmes constituées de « **fibres unitaires** » (entre 10 et 30 par faisceau). Ces fibres unitaires sont les cellules végétales du chanvre. La description des fibres de chanvre sera détaillée dans le paragraphe 1.6 « Propriétés de la fibre de chanvre », p 22.

Les rendements en paille de chanvre sont compris entre 4 et 7 t/ha sur des zones à faibles potentiels et peuvent monter jusqu'à 15 t/ha pour des zones plus fertiles (terres profondes et bonnes réserves d'eau) (Bouloc, 2006).

1.3.2. LE CHENEVIS

Les **graines de chanvre** peuvent être désignées sous le nom de **chènevis**. Plus la densité de semis est faible, plus le rendement en chènevis sera élevé. Le chanvre n'est pas spécifiquement une culture destinée à la production d'huile, mais les rendements de certaines variétés permettent une exploitation industrielle des graines. Un hectare de chanvre génère entre 0,7 et 1,3 tonnes de chènevis. (Bertucelli, 2015; Desanlis, 2010)

Les graines de chanvre sont de forme ovoïde ou sphérique et mesurent généralement de 3 à 5 mm de diamètre (voir Figure 8). Chaque graine renferme deux cotylédons riches en substances de réserve (protéines, huile).



Figure 8 : Graines de chanvre, ou chènevis ; Source : <http://it.dictionnaire.education/fr/chenevis>

1.3.3. LES FEUILLES

Connues de tous, les **feuilles de chanvre** peuvent atteindre 15 centimètres de long. Elles sont palmées, composées, lancéolées avec les bords dentés et le bout pointu (voir Figure 9). Les feuilles présentent de 3 à 15 folioles (en général entre 7 et 9) et s'insèrent sur la tige selon une disposition opposée tous les 10 à 30 centimètres (Bouloc, 2006).



Figure 9 : Feuille de chanvre. Source : <https://cannabistraininguniversity.com>

1.3.4. LES FLEURS

Le chanvre étant une plante dioïque, ses **fleurs** sont différentes s'il s'agit d'un pied mâle ou d'un pied femelle. Les inflorescences mâles sont organisées en grappes plus ou moins lâches disposées au sommet de la tige sous forme de panicule comportant de rares feuilles. L'appareil reproducteur femelle forme à l'apex de la tige une cyme regroupant plusieurs épis situés à l'embranchement de feuilles nombreuses.

Les inflorescences des pieds mâle et femelle sont présentées en Figure 10.

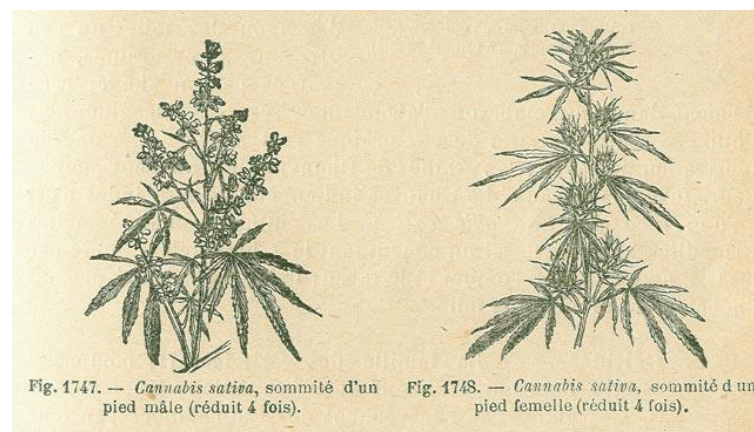


Figure 10 : Inflorescence d'un pied mâle et d'un pied femelle (Bonnier and Du Sablon, 1923)

1.3.5. LES RACINES

Le chanvre possède **un système racinaire très développé** regroupé autour d'une racine pivotante pouvant atteindre 2 mètres de profondeur (voir Figure 11). Cependant, les racines secondaires, qui constituent la majeure partie de la masse racinaire, occupent une hauteur de sol de 10 à 60 centimètres.

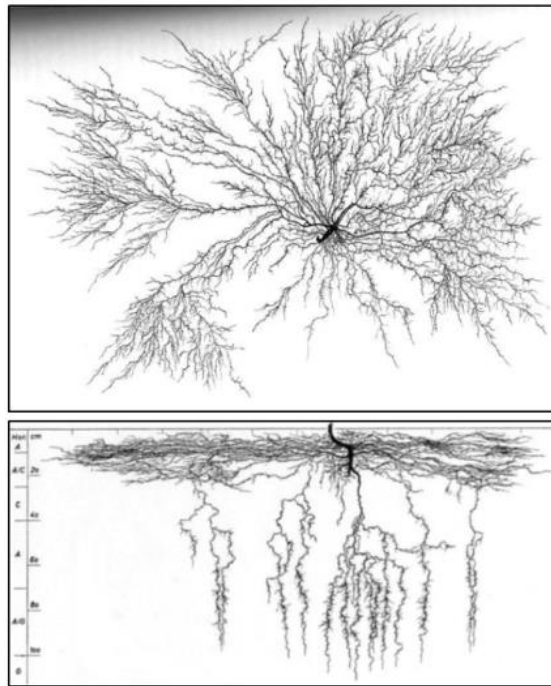


Figure 11 : Système racinaire du chanvre (Photo : Lore Kutschera)

En moyenne, la masse des racines représente de 8 à 9 % de la masse totale de la plante (Bouloc, 2006).

1.4. VALORISATION ACTUELLE DU CHANVRE

Actuellement, le chanvre est principalement cultivé pour trois de ses constituants : **la fibre, la chènevotte et le chènevis**. Ces différentes parties étant grandement différentes, les valorisations sont également diverses et variées. Les feuilles et les fleurs sont parfois utilisées de façon anecdotique par l'industrie pharmaceutique ou cosmétique.

Les chiffres donnés dans cette partie concernent la filière européenne du chanvre et ont été fournis par le projet MultiHemp (multihemp.eu), regroupant de nombreux acteurs européens de la filière du chanvre.

1.4.1. LA FIBRE

La fibre de chanvre possède des qualités tout à fait indéniables (ses propriétés seront détaillées dans le paragraphe 1.6 « Propriétés de la fibre de chanvre », p 22).

Cependant, au vu de son potentiel, il s'agit actuellement de la partie la moins justement valorisée. Néanmoins, ses applications se développent rapidement et prennent aujourd'hui beaucoup d'ampleur. La demande augmente maintenant de manière exponentielle.

La première industrie demandeuse de fibres de chanvre en Europe est **l'industrie papetière**. En effet, les fibres de chanvre peuvent entrer dans la fabrication du papier des billets de banque et du papier à cigarette. On retrouve parfois également la fibre de chanvre dans la composition du carton. Le secteur papetier représente **55 %** de la consommation en fibres de chanvre. Ce secteur est assez peu exigeant sur la qualité des fibres et les fibres papetières contiennent un taux de charge résiduel de chènevotte de l'ordre de 15 %. Les prix de cette matière première est de l'ordre de 400 à 500 €/t (Bertucelli, 2015).

40 % des fibres sont ensuite utilisés dans la mise en œuvre de **matériaux composites**. Ce secteur alimente principalement **l'industrie automobile**, de plus en plus demandeuse. L'industrie des matériaux composites est plus exigeante que l'industrie papetière sur la qualité des fibres. Elle tolère un taux de charge résiduel de chènevotte de 0 à 3 %. Le prix de la fibre dans ce secteur est donc plus élevé (de l'ordre de 750 à 850 €/t) (Bertucelli, 2015).

Les **5 %** restants représentent quelques niches assez peu développées. On retrouve notamment des fibres de chanvre dans quelques **produits textiles**. Cependant, les machines étant adaptées au coton, le chanvre est systématiquement mélangé au coton, dans de faibles proportions (souvent moins de 30 %). Plus rarement, la fibre peut également être valorisée sous forme de « laine de chanvre », comme **matériau isolant**. Ces marchés étant considérés comme des niches, il n'existe à ce jour aucune donnée de marché sérieuse concernant les prix de vente à la tonne (Bertucelli, 2015).

1.4.2. LA CHENEVOTTE

La chènevotte a longtemps été considérée comme un sous-produit de la filière. Jusque dans les années 1980, elle était donc très mal valorisée (Bertucelli, 2015). Le contexte économique a peu à peu poussé les producteurs de chanvre à voir la chènevotte non plus comme un sous-produit, mais comme un coproduit, à équivalence de poids économique avec la fibre et la graine. La principale utilisation de **la chènevotte** aujourd'hui est la **litière animale (63 %)**. On la retrouve également dans la composition de certains **matériaux de construction** (panneaux agglomérés, parpaings, isolation...) (**15 %**). Enfin, la chènevotte peut être employée comme **paillage** dans les massifs de fleurs, ou peut être utilisée par **l'industrie papetière**, au même titre que la fibre de chanvre. Les prix de la chènevotte dépendent de la production de fibres et sont donc très fluctuants. Ils se situent autour de 150 à 300 €/t (Bertucelli, 2015).

1.4.3. LE CHENEVIS

Les valorisations des **graines de chanvre** sont un peu plus variées. **69 %** du chènevis sert à **l'alimentation animale** (bétail, graines pour oiseaux...). Les graines de chanvre sont aussi consommées dans **les produits alimentaires humains**, notamment sous forme de farine ou d'huile (**30 %**). Enfin, une infime partie est utilisée sous forme d'huile par **les industries cosmétique et pharmaceutique**.

Selon sa qualité et les fluctuations, le cours de la graine de chanvre conventionnelle peut varier de 350 à plus de 1000 €/t. Pour le chènevis produit en agriculture biologique, les prix peuvent atteindre 1000 à 1500 €/t (Bertucelli, 2015).

1.5. DE LA PLANTE A LA FIBRE

Afin de pouvoir valoriser les fibres de chanvre indépendamment des autres parties de la plante, il faut commencer par l'isoler. Cela se fait par un procédé en deux étapes : **le rouissage**, puis **la séparation mécanique de la paille**.

1.5.1. LE ROUISSAGE

Cette étape vise avant tout à **détacher correctement les fibres**, se trouvant en périphérie de la tige, **de la chènevotte**, se trouvant au centre.

L'édition 2016 du dictionnaire Larousse donne la définition suivante du verbe « rouir » : « Dégrader et éliminer partiellement les ciments pectiques et ligneux dans lesquels sont noyés les faisceaux de fibres de certaines plantes textiles (lin, chanvre, jute, etc.), afin d'extraire ces fibres. »

Le rouissage a donc pour but de dégrader partiellement les pectines, mais aussi les hémicelluloses ainsi que les liaisons inter polymères qui composent la matière lignocellulosique. Ce phénomène est causé par l'activité de micro-organismes, ou parfois des enzymes isolées, sous conditions contrôlées (Akin et al., 2001). Longtemps pratiqué dans des routoirs conçus à cet effet, le rouissage se déroule aujourd'hui le plus souvent à même le sol, où le chanvre est maintenu durant quelques jours après le fauchage. En moyenne, le rouissage se fait entre 6 et 12 jours, selon le climat et la période de l'année (Tahir et al., 2011). Dans certains pays, comme le Canada, on procède parfois à un rouissage hivernal, qui dure plusieurs mois.

Les images présentées en Figure 12 montrent l'effet du rouissage sur la séparation des faisceaux de fibres.

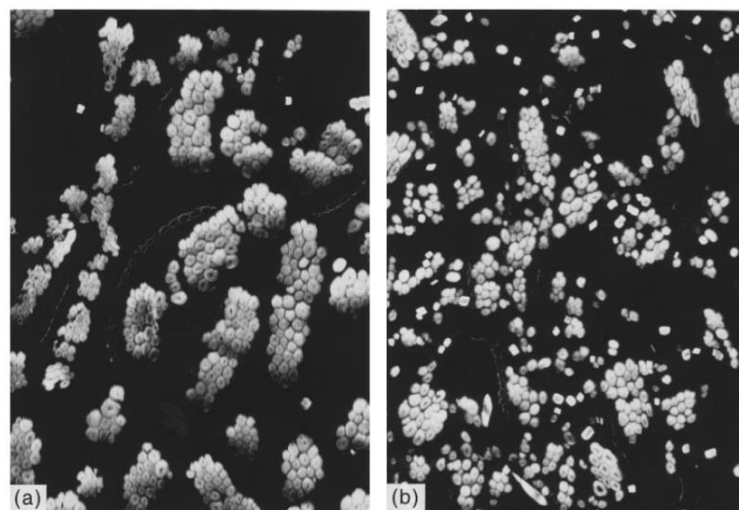


Figure 12 : Coupe transversale de fibres de lin (a) non rouies ; (b) rouies (Kessler et al., 1998)

1.5.2. SEPARATION MECANIQUE DE LA PAILLE

A l'issue du rouissage, on récolte le chanvre sous forme de paille. Il est alors temps de séparer les fibres de la chènevotte. Généralement, cela se fait selon des **procédés mécaniques**. Cette chaîne de défibrage est le plus souvent constituée de plusieurs étapes :

La balle de paille est tout d'abord amenée sur un tapis devant une « **guillotine** ». Il s'agit d'une lame horizontale, actionnée par pression hydraulique, qui sectionne la paille en brins de 30 à 50 cm de long.

La paille tombe ensuite sur **un tapis incliné** qui l'amène dans **une chargeuse**. Celle-ci permet d'éliminer, par gravité, les cailloux et autres objets indésirables, mais aussi d'étaler la paille en un lit homogène et régulier. Un **dispositif d'aspiration** permet d'éliminer au fur et à mesure les poussières. Généralement, un **détecteur de métaux** est placé en sortie de la chargeuse.

La paille entre alors dans **un broyeur** qui constitue le cœur du dispositif de défibrage. Il peut s'agir d'un ou plusieurs broyeurs à marteaux ou à rouleaux, éventuellement couplés avec des procédés par batteur ou par turbine dont le but est d'éclater la paille, détachant ainsi les fibres de la chènevotte.

Les fibres et la chènevotte sont enfin séparées par **des secoueurs** et **des séparateurs**. Un **tapis collecteur** récupère la chènevotte alors que les fibres restent sur la ligne de défibrage. Une **ouvreuse cardeuse**, en fin de processus, homogénéise le lit de fibres nettoyées. Enfin, si la fibre a besoin de respecter une norme dimensionnelle, on procède alors à un **massicotage** avant conditionnement.

La Figure 13 montre une représentation schématique d'une ligne de défibrage utilisée par les producteurs de chanvre.

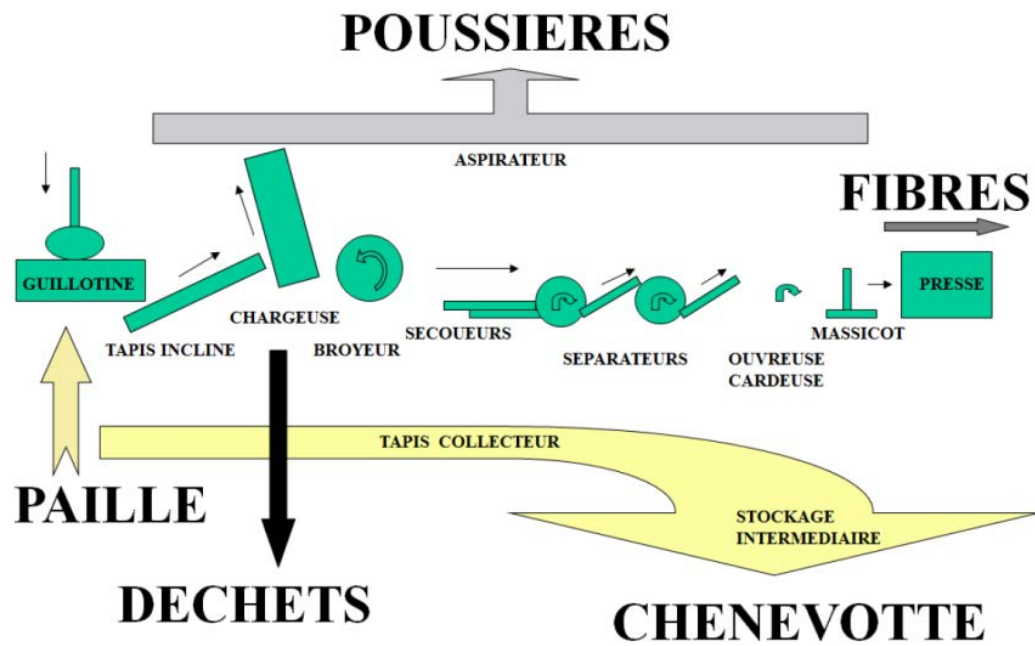


Figure 13 : Diagramme fonctionnel de la ligne de défibrage. Source : François Desanlis, Gatichanvre®

1.6. PROPRIETES DE LA FIBRE DE CHANVRE

Les fibres de chanvre ne sont aujourd'hui pas estimées à leur juste valeur. Elles présentent en effet d'excellentes caractéristiques, tant morphologiques que mécaniques.

1.6.1. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

La fibre unitaire peut être représentée comme une **superposition concentrique de plusieurs couches de natures différentes** : la paroi primaire, la paroi secondaire, elle-même composée de trois couches différentes (S1, S2 et S3), et la lamelle mitoyenne, formant la zone de transition entre les différentes cellules végétales (voir Figure 14). Ce type d'assemblage confère un comportement anisotrope aux fibres.

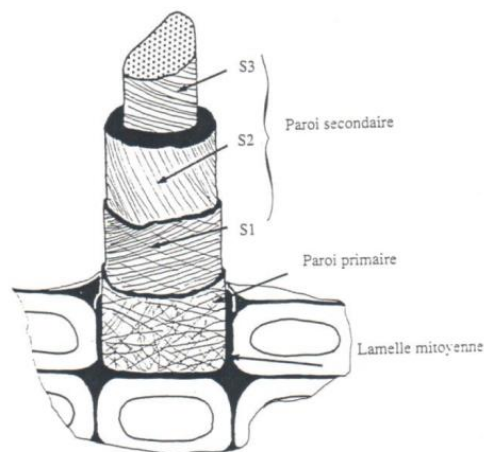


Figure 14 : Représentation schématique de la paroi végétale (Garcia-Jaldon, 1995)

La paroi primaire est constituée de micro fibrilles de cellulose placées sous la forme d'une charpente relativement lâche, sans orientation préférentielle. Elle possède une grande plasticité (Garcia-Jaldon, 1995).

La paroi secondaire a une épaisseur d'environ 10 μm . Le réseau formé, beaucoup plus cristallin, confère à la fibre sa rigidité. Les différentes strates concentriques (S1, S2 et S3) constituant cette paroi sont faites de micro fibrilles de cellulose dont l'orientation par rapport à l'axe de la fibre est variable d'une strate à l'autre (voir Figure 15).

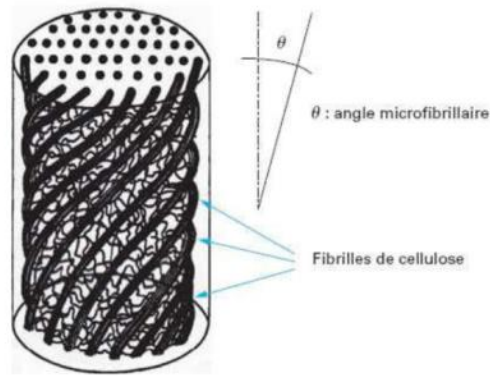


Figure 15 : Représentation schématique de la structure de la paroi végétale (Ilczyszyn, 2013)

L'orientation de ces micro fibrilles, appelée *angle micro fibrillaire*, est une des caractéristiques morphologiques dépendant du type de plante d'où provient la fibre. Cet angle a bien-sûr une incidence sur les caractéristiques mécaniques de la fibre. Il est très variable d'une espèce végétale à une autre. On trouve dans la littérature des valeurs variant de quelques degrés à 45° pour les fibres de noix de coco (Ilczyszyn, 2013). Pour les fibres de chanvre, on retrouve un angle micro fibrillaire proche de 5°. Certaines valeurs observées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 1.

Angle micro fibrillaire (°)	Référence
2,65	(Dai and Fan, 2010)
6,2	(Ilczyszyn et al., 2012)
2 – 6,2	(Lewin, 2007)
2,3 ± 0,3	(Summerscales et al., 2010)

Tableau 1 : Valeurs d'angles micro fibrillaires de fibres de chanvre données dans la littérature

Quant au **diamètre** des fibres de chanvre, la bibliographie donne des valeurs comprises **entre 10 et 50 μm** et des **longueurs** moyennes comprises **entre 8 et 55 mm**. Cependant, il est très difficile de trouver des diagrammes de distribution sur ces valeurs. De plus, la distinction entre fibre unitaire et fibre technique n'est pas toujours clairement faite dans les différents articles.

Diamètre (μm)	Référence
17-23	(Ilczyszyn et al., 2012)
16-50	(Lewin, 2007)
10-50	(Masset, 2008)
40	(Rodriguez Garcia, 2006)
20-40	(Vignon et al., 1995)
22-25	(Wang et al., 2007)

Tableau 2 : Valeurs de diamètres de fibres de chanvre données dans la littérature

Longueur (mm)	Référence
8,3-14	(Ilczyszyn et al., 2012)
$17 \pm 0,9$	(Kymäläinen et al., 2001)
10-40	(Masset, 2008)
5-50	(Rodriguez Garcia, 2006)
5-55	(Vignon et al., 1995)
15-25	(Wang et al., 2007)

Tableau 3 : Valeurs de longueurs de fibres unitaires de chanvre données dans la littérature

1.6.2. CARACTERISATION CHIMIQUE

Comme pour l'ensemble de la biomasse lignocellulosique, les fibres de chanvre sont principalement composées de **cellulose**, d'**hémicelluloses** et de **lignine**. Ces éléments, dits **structuraux**, assurent le maintien mécanique de la fibre. D'autres éléments **non structuraux**, moins abondants, entrent aussi dans la composition des fibres (**pectines**, **cendres**, **extractibles divers...**).

1.6.2.1. LA CELLULOSE

La cellulose est le principal constituant de la fibre de chanvre (**plus de 70 %**). Il s'agit du biopolymère le plus synthétisé sur Terre. On estime que la nature en produit environ 50 milliards de tonnes tous les ans, ce qui représenterait plus de la moitié de la biomasse terrestre (Zeitoun, 2011).

Les fibres de chanvre contiendraient **entre 55 et 90 %** de cellulose environ (voir Tableau 4).

Taux de cellulose (%)	Référence
88-90	(Amigó et al., 2008)
70-74	(Bismarck et al., 2005)
78	(Bouloc, 2006)
55	(Garcia-Jaldon et al., 1998)
67	(Ilczyszyn, 2013)
63	(Nykter et al., 2008)
88-90	(Salvador et al., 2008)
74	(Sedelnik, 2004)
67-78,3	(Summerscales et al., 2010)
74	(Thomsen et al., 2006)
74	(Thygesen et al., 2007)
75,6	(Wang et al., 2007)

Tableau 4 : Valeurs de taux de cellulose de la fibre de chanvre données dans la littérature

Chimiquement, la cellulose est un homopolymère linéaire de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué de D-glucopyranoses reliés par des liaisons β -(1-4) (voir Figure 16). Dans la nature, son degré de polymérisation (nombre d'unités glucopyranose) varie beaucoup d'une espèce végétale à une autre (environ 10 000 dans le bois, 15 000 dans le coton) (Zeitoun, 2011).

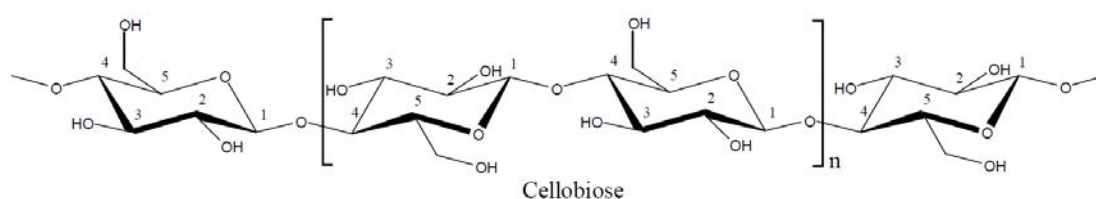


Figure 16 : Formule chimique de la cellulose

Bien que les molécules de cellulose ne présentent pas de ramification, la structure des nombreuses chaînes cellulosiques peut se stabiliser grâce à des liaisons hydrogènes inter- et intra-moléculaires. Ces liaisons s'établissent entre les groupes hydroxyles grâce à leur position équatoriale par rapport au plan du cycle de glucose, ce qui confère à la matière une structure cristalline rigide. Le **taux de cristallinité** de la cellulose dans les fibres de chanvre serait de l'ordre de **90 %** (mesure par diffraction aux rayons X). Le centre des microfibrilles de cellulose est très cristallin alors que les chaînes de surface sont beaucoup plus désordonnées. Ce sont ces zones paracristallines, ajoutées aux défauts de cristallinité qui surviennent lors de la biosynthèse du polymère, qui forment la phase amorphe de la cellulose (Mitra and Mukherjee, 1980).

Les valeurs issues de la littérature sont présentées dans le Tableau 5 et ont été obtenues par diffractométrie de rayons X.

Cristallinité (%)	Référence
87,87	(Mwaikambo and Ansell, 2002)
83,7	(Pickering et al., 2007)
92	(Thygesen et al., 2007)

Tableau 5 : Valeurs cristallinité de cellulose données dans la littérature

1.6.2.2. LES HEMICELLULOSES

Présentes **entre 10 et 20 %**, les **hémicelluloses** sont le second constituant de la fibre de chanvre (voir Tableau 6).

Taux d'hémicelluloses (%)	Référence
17,9-22,4	(Bismarck et al., 2005)
11,5	(Bouloc, 2006)
16	(Garcia-Jaldon et al., 1998)
16	(Ilczyszyn, 2013)
7-10	(Salvador et al., 2008)
19,8	(Sedelnik, 2004)
5,5-16,1	(Summerscales et al., 2010)
12	(Thygesen et al., 2007)
10,7	(Wang et al., 2007)

Tableau 6 : Valeurs de taux d'hémicelluloses données dans la littérature

Les hémicelluloses sont des **polysaccharides hétérogènes**. Constituées principalement de xyloses, d'arabinoses, de mannoses, ou encore de galactoses, il en existe une grande variété (voir Figure 17). Le chanvre renferme principalement des glucuronoxylanes, avec une faible proportion d'arabinanes (Bouloc, 2006). Cette diversité de constituants chimiques rend les hémicelluloses, dans leur état natif, de nature amorphe, non cristallisable et de faible poids moléculaire (degré de polymérisation entre 80 et 200). Leur hydrolyse est donc relativement plus facile que celle de la cellulose (El Hage, 2010).

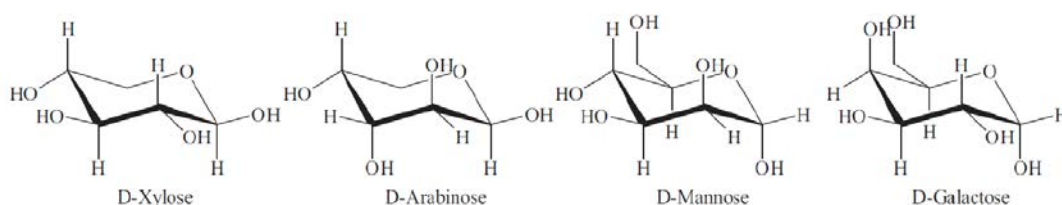


Figure 17 : Principaux monomères constitutifs des hémicelluloses

1.6.2.3. LA LIGNINE

Les fibres de chanvre contiennent environ **5 % de lignine** (voir Tableau 7).

Taux de lignine (%)	Référence
1,5-2,0	(Amigó et al., 2008)
3,7-5,7	(Bismarck et al., 2005)
3,3	(Bouloc, 2006)
4	(Garcia-Jaldon et al., 1998)
4	(Ilczyszyn, 2013)
5,27	(Sedelnik, 2004)
2,9-3,3	(Summerscales et al., 2010)
5	(Thomsen et al., 2006)
6,6	(Wang et al., 2007)

Tableau 7 : Valeurs de taux de lignine données dans la littérature

La lignine est un polymère de haut poids moléculaire dont la structure tridimensionnelle complexe est assez mal connue. On sait cependant que sa structure résulte de la polymérisation de trois unités phénylpropénoïdes : les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (voir Figure 18 et Figure 19). La lignine peut être constituée d'une douzaine de liaisons inter-monomériques différentes (Bouloc, 2006)

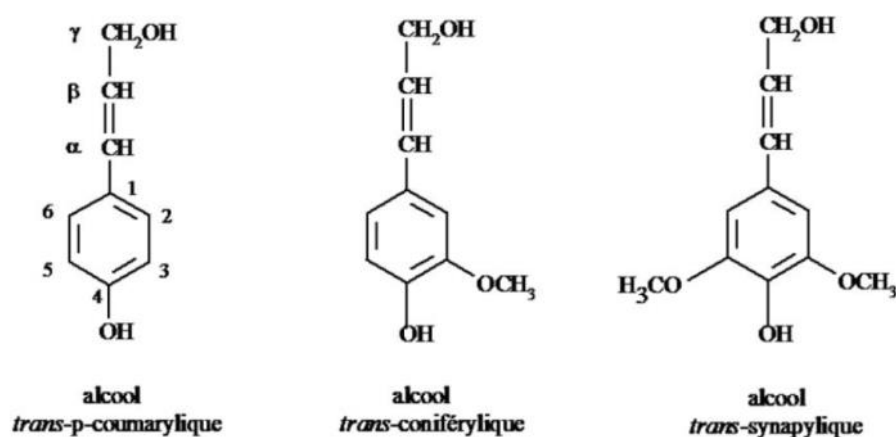


Figure 18 : Monomères constitutifs de la lignine

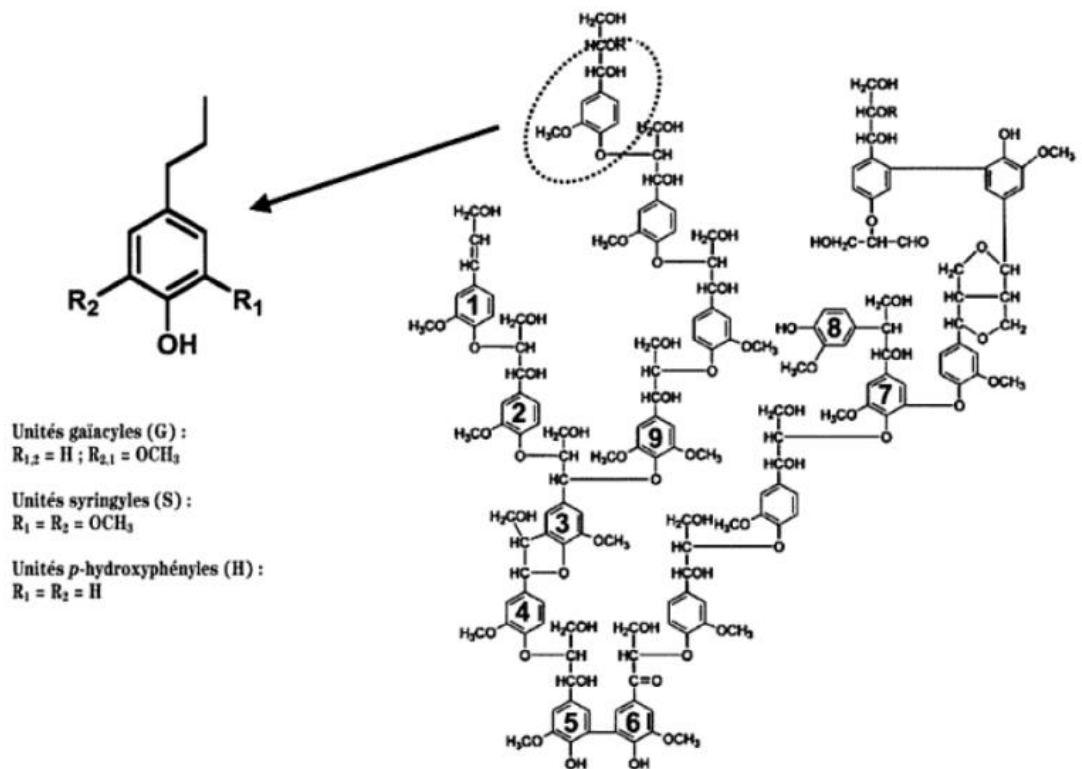


Figure 19 : Structure de la lignine de chanvre et des différents types de liaisons qui la constituent (Bouloc, 2006)

La lignine agit comme un ciment pour maintenir les micro-fibrilles de cellulose. Outre le rôle mécanique qu'elle joue dans la paroi cellulaire, elle joue aussi un rôle de protection contre les attaques chimiques et biologiques, en faisant barrière par exemple aux enzymes cellulolytiques (Zeitoun, 2011).

1.6.2.4. LES EXTRACTIBLES

Les fibres de chanvre comptent également d'autres constituants : **pectines, protéines, polyphénols, acides gras, cires...** Ces constituants sont appelés « **extractibles** » car il s'agit de molécules solubles dans certains solvants. La quantité d'extractibles contenus dans les fibres est relativement faible, mais ils peuvent tout de même être présents en plus forte concentration de manière localisée (**jusqu'à 15 %**) (Bouloc, 2006).

Les pectines sont les extractibles les plus abondants dans les fibres de chanvre. Elles peuvent constituer **entre 1 et 3 %** de sa masse sèche (voir Tableau 8) et se trouve essentiellement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire (Bouloc, 2006).

Taux de pectines (%)	Référence
0,9	(Bismarck et al., 2005)
1,3	(Bouloc, 2006)
1,84	(Sedelnik, 2004)
0,8-2,5	(Summerscales et al., 2010)
2	(Thomsen et al., 2006)
3	(Thygesen et al., 2007)

Tableau 8 : Valeurs de taux de pectines données dans la littérature

Les pectines regroupent différents types de polymères riches en acide galacturonique, rhamnose, arabinose et galactose. Ces polymères sont constitués d'une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes secondaires, elles-mêmes plus ou moins ramifiées ou substituées. Les pectines sont en grande partie solubles dans l'eau chaude (Marouf and Tremblin, 2009).

1.6.2.5. STRUCTURE DE LA MATIERE LIGNOCELLULOSIQUE

La cohésion des fibres est assurée par une **structure** bien particulière de la **matière lignocellulosique**.

Comme le montre la Figure 20, **les fibres de cellulose** sont parallèles entre elles et sont maintenues entre elles grâce à **une matrice faite de lignine**. On obtient ainsi un matériel composite comparable à un béton armé. L'armature de cellulose joue alors un rôle anti-traction, alors que le béton lignifié se comporte en anti-compression.

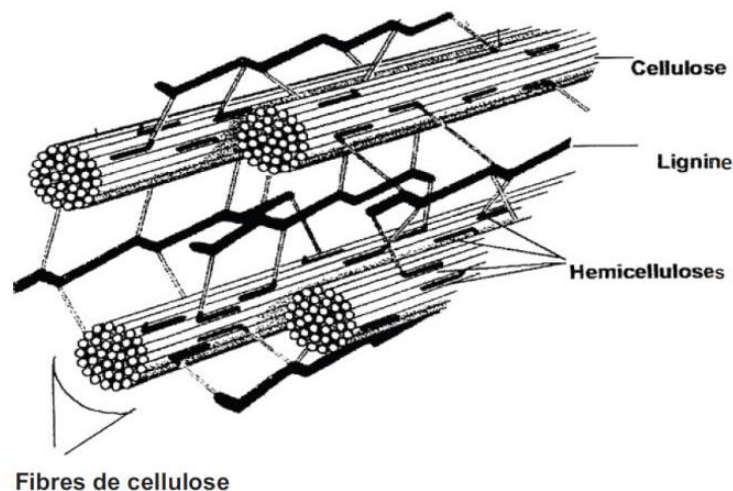


Figure 20 : Représentation schématique de la structure de la biomasse lignocellulosique
(Shleser, 1994)

La cohésion cellulose-lignine se fait en réalité par le biais des hémicelluloses, formant des liaisons hémicelluloses-cellulose et hémicelluloses-lignine (Zeitoun, 2011).

Les liaisons hémicelluloses-cellulose sont de type non-covalent. Il s'agit donc de liaisons de Van der Waals et de liaisons hydrogènes. Ce dernier type de liaison est d'autant plus fort que les chaînes hémicellulosiques sont peu substituées et présentent donc des similitudes avec la cellulose. Ces liaisons hémicelluloses-cellulose n'étant pas covalentes, elles constituent néanmoins des associations très résistantes du fait de leur grand nombre. Leur séparation par des méthodes chimiques est compliquée et il est très difficile, voire impossible, d'extraire la totalité des hémicelluloses (Zeitoun, 2011).

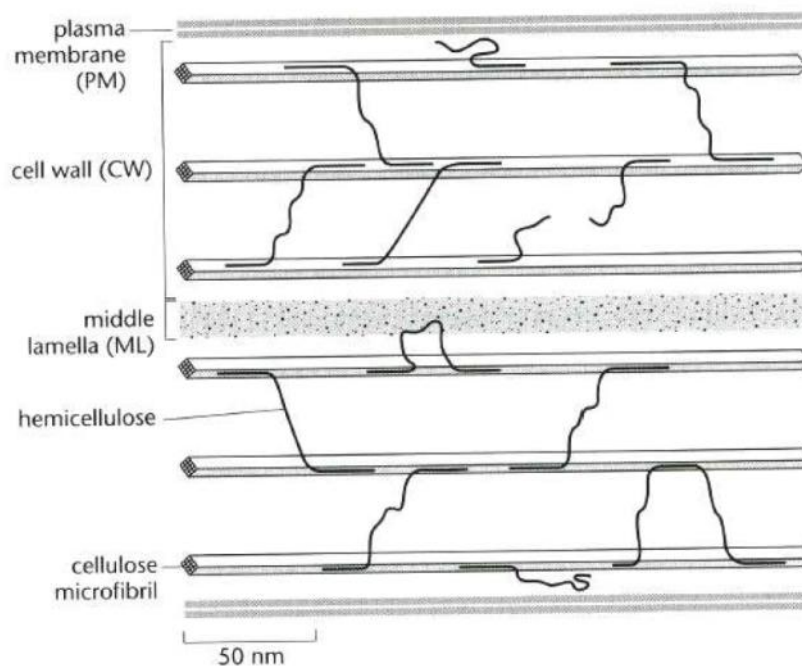


Figure 21 : Réseau cellulose / hémicelluloses des parois primaires (Albersheim et al., 2010)

Les liaisons hémicelluloses-lignine sont, quant à elles, des liaisons covalentes du type ester et éther. Dans le cas des herbacés, ces liaisons sont faites par l'intermédiaire des acides phénoliques (acides coumarylique et férulique) et uroniques fixés respectivement sur la lignine et les hémicelluloses. Les acides phénoliques sont donc reliés d'un côté aux arabinoses latéraux ou aux xyloses faisant partie des hémicelluloses par des liaisons ester et sont liés de l'autre côté à la lignine par des liaisons éther ou ester. Le motif de liaison le plus fréquent entre les hémicelluloses et la lignine avec les acides phénoliques est le motif suivant (Zeitoun, 2011) :

Arabinose – liaison ester – acide phénolique – liaison éther – lignine

Néanmoins, les types de liaisons hémicelluloses-lignines différentes restent nombreux, comme le montre la Figure 22.

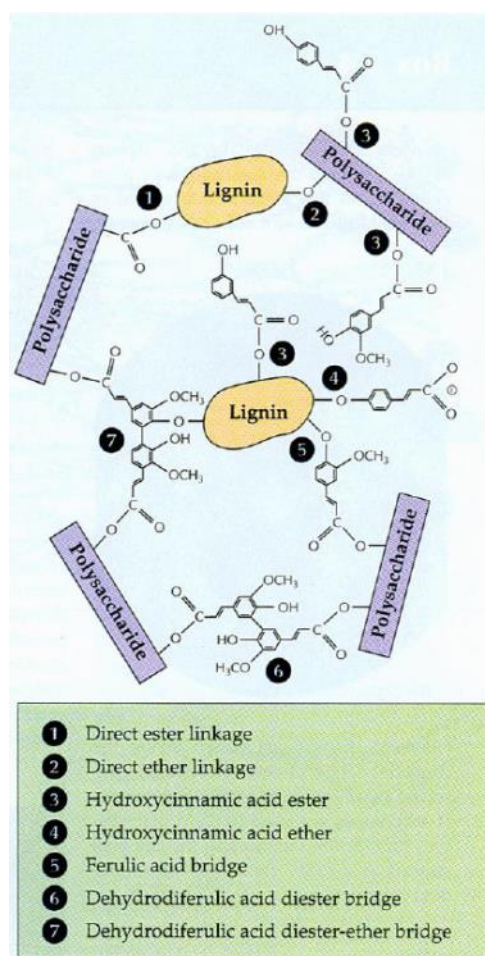


Figure 22 : Représentation schématique des différents types de liaison lignine-hémicellulose (Lloyd, 1991)

1.6.3. CARACTERISATION MECANIQUE

Après avoir décrit la morphologie et la composition des fibres de chanvre, il est temps de s'intéresser à ses **propriétés mécaniques**. Celles-ci auront une grande importance lors de la mise-en-œuvre des fibres sous forme de matériaux. Les propriétés mécaniques des fibres découlant directement de leurs caractéristiques biochimiques, nous obtiendrons également des variations importantes d'une espèce à l'autre, d'un individu à l'autre, et même d'une fibre à l'autre au sein d'une même plante. Outre cette variabilité naturelle des fibres de chanvre, on retrouve une forte variabilité liée à la diversité des méthodes d'analyse employées. Celles-ci ne sont pas toujours précisément détaillées et il est difficile de reproduire les conditions de caractérisations de certains travaux.

1.6.3.1. MODULE D'ELASTICITE

Lorsque l'on exerce une traction sur une fibre, on constate que celle-ci s'allonge. Si cette traction n'est pas trop importante, on observe une relation linéaire entre la traction et l'allongement relatif de la fibre. Si l'on note **σ la traction** (en Pa) et **ϵ l'allongement relatif** (adimensionnel), on a alors la formule :

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (\text{Loi de Hooke})$$

avec **E (Pa) : module d'élasticité longitudinale, ou module d'Young**.

Plus une fibre est souple, plus son module d'Young est faible. A l'inverse, une fibre ayant un module Young élevé sera une fibre rigide. La rigidité d'une fibre sera un avantage ou un inconvénient, selon les utilisations qui seront faites.

Pour les fibres de chanvre, on trouve généralement dans la littérature des valeurs variant **de 17 à 70 GPa** (voir Tableau 9). Ces valeurs sont nettement inférieures à celles des fibres de carbone (230-240 GPa), mais au-dessus de celles des fibres de coton (5,5-12,6 GPa) (Lewin, 2007).

Module d'Young (GPa)	Référence
70	(Beaugrand and Berzin, 2013)
35	(Boulloc, 2006)
32	(Garcia-Jaldon et al., 1998)
17,2-57	(Ilczyszyn et al., 2012)
25-60	(Ilczyszyn, 2013)
58	(Pickering et al., 2007)
70	(Summerscales et al., 2010)

Tableau 9 : Valeurs de module d'Young données dans la littérature

1.6.3.2. RESISTANCE EN TRACTION

Lorsque la traction appliquée à la fibre devient trop importante, celle-ci se rompt. La pression déployée pour arriver à la rupture est appelée « **résistance à la traction** ». Plus une fibre sera résistante avant de rompre, plus sa résistance à la traction est élevée.

Pour les fibres de chanvre, on trouve des valeurs comprises **entre 230 et 1110 MPa** (voir Tableau 10). Là encore, ces valeurs sont au-dessous de celles trouvées pour les fibres de carbone (4000 MPa), mais supérieures à celles des fibres de coton (287-597 MPa) (Lewin, 2007).

Résistance à la traction (MPa) (%)	Référence
285	(Amigó et al., 2008)
310-850	(Fan, 2010)
231-900	(Ilczyszyn et al., 2012)
857	(Pickering et al., 2007)
550-900	(Ringuette, 2011)
920	(Summerscales et al., 2010)
590 ± 260	(Thygesen et al., 2007)
300-900	(Ilczyszyn, 2013)
690	(Bismarck et al., 2005)
389	(Bouloc, 2006)
700	(Garcia-Jaldon et al., 1998)
580-1110	(Lewin, 2007)

Tableau 10 : Valeurs de résistance à la traction données dans la littérature

1.6.3.3. ALLONGEMENT A LA RUPTURE

L'allongement à la rupture (A %) est, comme son nom l'indique, l'allongement relatif de la fibre lorsque celle-ci rompt, suite à un essai de traction. Pour les fibres de chanvre, cet allongement à la rupture se situe **entre 1 et 5 %** (voir Tableau 11). L'allongement à la rupture des fibres de chanvre est donc supérieur à celui des fibres de carbone (1,4-1,8 %). Celui des fibres de coton se situe entre 2 et 10 % (Lewin, 2007).

Allongement à la rupture (%)	Référence
1,3	(Amigó et al., 2008)
1,6	(Bismarck et al., 2005)
1,6	(Bouloc, 2006)
1,6	(Fan, 2010)
1,5	(Garcia-Jaldon et al., 1998)
2,3-2,6	(Ilczyszyn et al., 2012)
2-4	(Ilczyszyn, 2013)
1,3-4,7	(Lewin, 2007)
1,7	(Summerscales et al., 2010)

Tableau 11 : Valeurs d'allongement à la rupture données dans la littérature

La Figure 23 montre le lien entre les différentes grandeurs mécaniques caractéristiques d'une fibre.

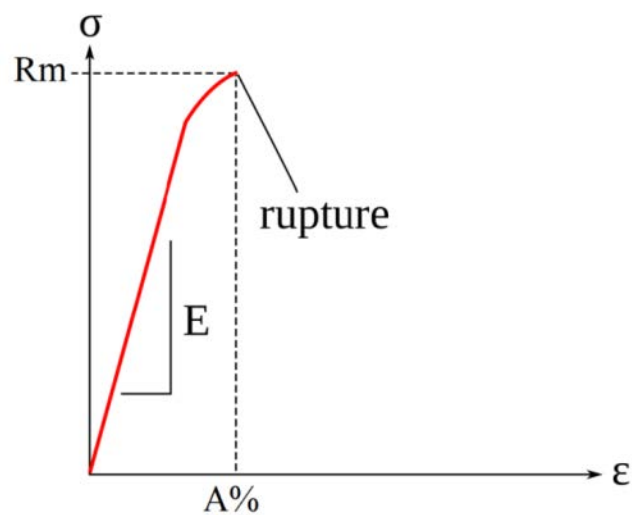


Figure 23 : Graphique montrant le lien entre les différentes grandeurs caractéristiques d'une fibre lors d'un essai mécanique en traction

1.7. CHANVRE ET METAUX LOURDS

Le chanvre n'est pas considéré comme une plante hyper-accumulatrice de métaux. En effet, même si le chanvre pousse très bien sur des sols contenant de fortes concentrations en métaux lourds, **la concentration dans la plante reste relativement faible** (Citterio et al., 2003; Linger et al., 2002). Les plantes hyper-accumulatrices sont des plantes capables d'accumuler les métaux dans leurs parties aériennes jusqu'à des concentrations atteignant 0,1 % de la masse sèche (Jaffré et al., 1976), ce qui n'est pas le cas du chanvre.

Néanmoins, le but du projet LORVER étant de valoriser des fibres issues de Technosols anormalement concentrés en métaux lourds, **la problématique de la présence potentielle de métaux dans les tissus fibreux de la plante est à considérer.**

Plusieurs études ont été menées dans le but d'évaluer les parties de la plante dans lesquelles sont stockés les métaux et dans quelle proportion chaque métal est absorbé par la plante.

Selon Angelova et al. (2004), **les métaux** sont absorbés par le chanvre selon l'ordre de préférence $Zn > Pb > Cu > Cd$. D'après Citterio et al. (2003), l'ordre préférentiel est le suivant : $Cd > Ni > Cr$. Quant à Linger et al. (2002), ils remarquent que les métaux sont préférentiellement assimilés dans l'ordre $Ni > Pb > Cd$. Les différences observées lors de ces différents travaux s'expliquent d'abord par le fait que les conditions de croissance de la plante influent sur sa qualité de croissance. Les taux absorbés dépendent entre autre très fortement des concentrations de métaux dans le sol de culture. D'autre part, les méthodes de quantification des métaux dans la plante diffèrent d'une étude à l'autre. Angelova et al. (2004) ont par exemple opté pour une minéralisation par voie sèche avec utilisation d'une torche plasma ICP (Inductively Coupled Plasma), alors que Linger et al. (2002) ont utilisé une technique de spectrométrie d'absorption atomique (Atomic Absorption Spectrometry).

Quant aux **parties de la plante affectées** par le stockage des métaux, on remarque un consensus dans les différents travaux. **Les métaux sont stockés préférentiellement dans les racines, puis dans la chènevotte, les feuilles, les graines, et enfin les fibres.** Selon le type de métal testé et les conditions de croissance de la plante, on retrouve par exemple entre 3 et 30 fois moins de métaux dans les fibres que dans les racines (Angelova et al., 2004).

S'il est vrai que le chanvre poussant sur des sols contaminés présente un taux de métaux lourds plus élevé, il est nécessaire de se demander si les métaux affectent les rendements de production ou la qualité des fibres produites.

Concernant les rendements, Linger et al. (2002) évoquent le fait que des plantes issues de terres polluées semblent présenter une quantité relative de fibres plus faible, mais aucune preuve d'un lien direct n'a encore été établie. Certains travaux réalisés dans les années 1990 en Pologne ont même montré que la présence de métaux lourds dans les sols n'avait pas d'effet négatif sur la croissance et le développement du chanvre (Kozlowski et al., 1997). D'après ces mêmes travaux, les rendements obtenus sur des sols pollués ne sont pas différents de ceux obtenus dans des conditions agricoles classiques. Aussi, des essais mécaniques ont montré que les fibres provenant de terrains contaminés ne présentent aucune différence significative de qualité avec des fibres provenant de cultures agricoles classiques (Linger et al., 2002).

Ce qui ressort principalement de cet état de l'art sur le chanvre et la caractérisation de ses fibres est **l'écart extrêmement important entre les données présentées dans la littérature**. On retrouve par exemple, pour le taux de cellulose, des valeurs allant de 55 à 90 %. Cet énorme écart entre les valeurs peut s'expliquer de plusieurs manières.

D'abord, les fibres de chanvre étant des fibres naturelles, on observe **une très grande variabilité naturelle** d'une parcelle à l'autre, mais aussi d'une plante à l'autre et enfin d'une fibre à l'autre au sein d'un même plant.

Mais l'hétérogénéité des valeurs observées peut également s'expliquer par **des méthodes de caractérisation très différentes d'un travail à l'autre**. Dans ce contexte d'une filière traditionnellement agricole, de nombreux résultats et technologies sont depuis longtemps connus et utilisés de manière empirique, sans pour autant faire preuve d'une réelle rigueur scientifique. Les protocoles sont trop souvent peu ou pas détaillés, ce qui rend la comparaison des résultats difficile, voire impossible.

Face à cette variabilité extrêmement élevée, il est important de décrire précisément les protocoles utilisés et d'adopter une approche statistique dans l'analyse des résultats.

2. L'EXPLOSION A LA VAPEUR

Différents procédés permettent le fractionnement des matériaux lignocellulosiques : traitements chimiques (acides ou basiques), mécaniques...

Procédé thermo-mécano-chimique connu de longue date et maintenant remis au goût du jour, **l'explosion à la vapeur** pourrait aujourd'hui permettre de traiter les fibres de chanvre de manière efficace, respectueuse de l'environnement et compétitive financièrement. En effet, contrairement aux traitements chimiques ou mécaniques, **l'explosion à la vapeur ne dégraderait pas la qualité des fibres traitées** (Kukle et al., 2015). De plus, l'utilisation de vapeur d'eau comme unique réactif diminue la nocivité des effluents à recycler en fin de processus. Enfin, ce procédé pourrait s'avérer être bon marché, car peu coûteux en matière entrante, et l'énergie permettant la production de vapeur d'eau pourrait éventuellement être récupérée sur un autre maillon de la chaîne de production (Stelte, 2013). Ces différents aspects laissent croire à **un développement possible du procédé d'explosion à la vapeur** dans le cadre d'une nouvelle filière LORVER.

2.1. HISTOIRE DU PROCEDE

Le procédé de traitement par explosion à la vapeur a été développé pour la première fois en 1924 et breveté en 1926 par William H. Mason (voir Figure 24) (Mason, 1926). Le brevet décrit une méthode de traitement du bois dans le but de concevoir des panneaux de particules. La technique sera améliorée et fera l'objet d'autres dépôts de brevets les années suivantes (Mason, 1928, 1931).

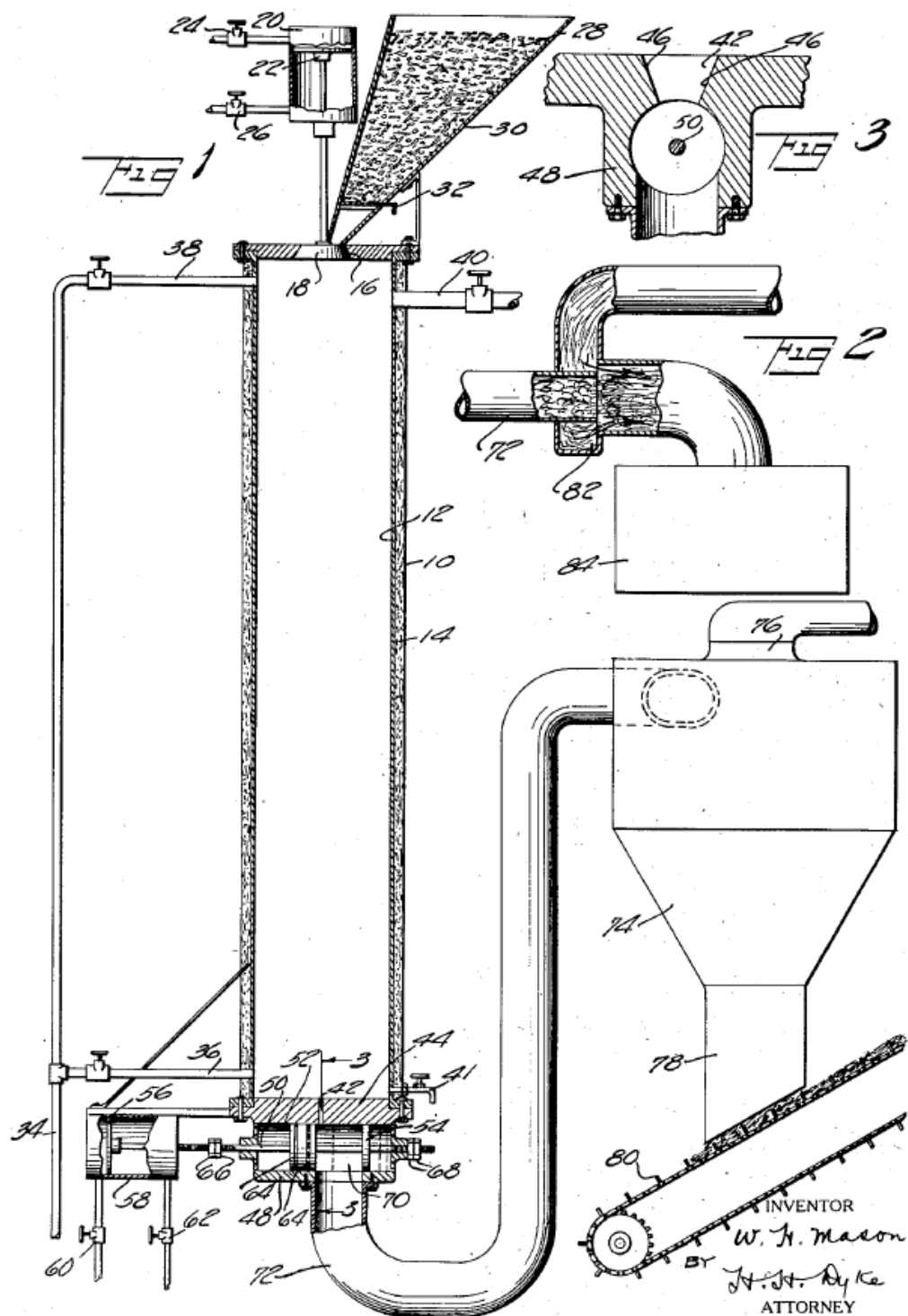


Figure 24 : Dessin technique extrait du premier brevet déposé par WH Mason en 1926

(Mason, 1926)

L'explosion à la vapeur sera **utilisée pour la première fois** pour séparer les fibres unitaires de chanvre en Allemagne, **dans l'entre-deux guerres**. A cette époque, les tensions géopolitiques laissent préfigurer un embargo sur le coton et le gouvernement allemand décide alors de relancer la culture du chanvre en 1933. Le procédé de traitement par explosion à la vapeur sera développé durant les années 1930, puis sera rapidement délaissé à la fin de la Seconde Guerre Mondiale. La production croissante de fibres textiles synthétiques et **l'explosion de la production pétrolière** enterreront le procédé, qui ne reverra le jour qu'après **le premier choc pétrolier de 1973** et la prise de conscience écologique des années 1970 (Bouloc, 2006). Aujourd'hui, l'intérêt pour ce procédé de fractionnement de la biomasse est ravivé dans de nombreux domaines (production d'aliments pour ruminants (Avellar and Glasser, 1998), bioéthanol (Kaar et al., 1998), textile (Garcia-Jaldon et al., 1998), matériaux composites (Brugnago et al., 2011), nanocellulose (Cherian et al., 2010)...). Dans le domaine du textile et des matériaux composites, des travaux de recherche sont réalisés, mais **le procédé n'est à ce jour pas industrialisé**.

2.2. PRINCIPE ET DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE

Le procédé d'explosion à la vapeur consiste à placer les fibres dans un réacteur, dans lequel on fait entrer de la vapeur d'eau. Le réacteur étant fermé, la pression monte et la vapeur est saturée. Une valve pneumatique est alors ouverte, faisant chuter brutalement la pression et projetant les fibres dans un deuxième élément : l'éclateur. Le schéma de fonctionnement de ce procédé est présenté en Figure 25.

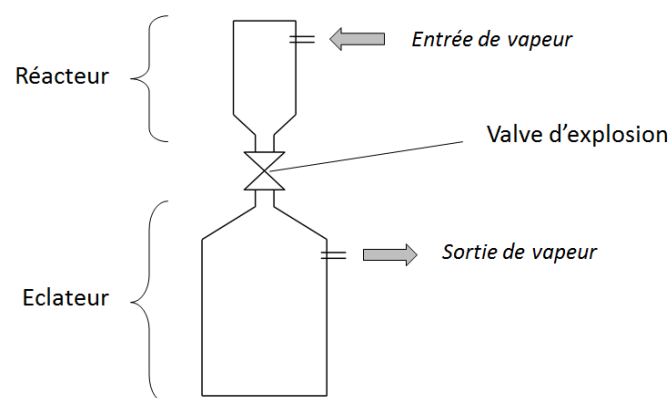


Figure 25 : Schéma de fonctionnement du procédé d'explosion à la vapeur

Le procédé se déroule donc en deux étapes (Jacquet et al., 2010) :

- **Le vapocraquage**, moment durant lequel les fibres se trouvent dans le réacteur et sont soumises à la température et pression souhaitées.
- **La décompression explosive**, correspondant à la chute brutale de pression et provoquant l'éclatement des fibres techniques.

2.2.1. PHASE DE VAPOCRAQUAGE

En 1998, Kessler et al. décrivent **la phase de vapocraquage** du lin comme **une succession de quatre étapes caractéristiques** (Kessler et al., 1998). Son modèle, proposé pour des fibres de lin, est très facilement extrapolable pour les fibres de chanvre. Il faut également noter que les quatre étapes proposées par Kessler ne sont pas parfaitement distinctes les unes des autres mais se chevauchent au cours de la réaction.

1) Pénétration

Cette première étape consiste en **la pénétration de la vapeur à l'intérieur des fibres**. Sous l'effet de la pression dans le réacteur, la vapeur se condense et « mouille » le matériau. Kessler préconise une montée en pression et température relativement lente (de l'ordre de 10 bar/min). Cela permet une imprégnation plus homogène des fibres, surtout dans le cas où le réacteur est grand et la quantité de fibres importante. En fonction de la taille du réacteur, il peut donc être judicieux d'effectuer le traitement à relativement basse température, ce qui permet de prolonger cette étape sans passer trop rapidement à l'étape suivante.

2) Dégommage

L'eau condensée couplée à une température élevée va initier **différentes réactions chimiques au sein des fibres**. D'abord, **les pectines sont rapidement dégradées**, même à des températures relativement basses. Ensuite, l'hydrolyse

des groupements acétates et méthylglucuronates contenus dans les xylanes débute. Des acides acétiques et uroniques sont libérés, ce qui augmente l'acidité du milieu. Cette acidité (pH 5 ou 6) catalyse alors la **dépolymérisation des fractions hémicellulosiques**, ce qui permet la libération de xylanes et d'une quantité limitée de glucanes (Jacquet et al., 2010). L'ajout d'une base (comme la soude) en faible quantité permet de neutraliser légèrement le pH et de retarder la dégradation de la cellulose.

3) Fibrillation

La lignine étant cohérente avec la cellulose par l'intermédiaire des hémicelluloses, lorsque ces dernières sont dégradées, les fibrilles de cellulose commencent à se détacher. De plus, un stress mécanique est appliqué aux fibres par la pression, ce qui contribue à ce **détachement des fibres unitaires**.

4) Dégradation de la cellulose

Enfin, lorsque la réaction est prolongée, les réactions décrites pour la phase « dégommage » permettent l'obtention de monosaccharides et **l'hydrolyse d'une partie de la fraction cellulosique** (Sun et al., 2005).

Alors que la phase de dégradation de la cellulose n'est pas un problème pour certaines applications (production d'éthanol cellulosique, par exemple), elle doit absolument être évitée pour des applications dans le domaine des matériaux (textiles, matériaux composites...). Dans ce cas, la décompression explosive devra être provoquée suffisamment tardivement pour permettre un traitement efficace des fibres, mais suffisamment tôt pour ne pas dégrader la cellulose.

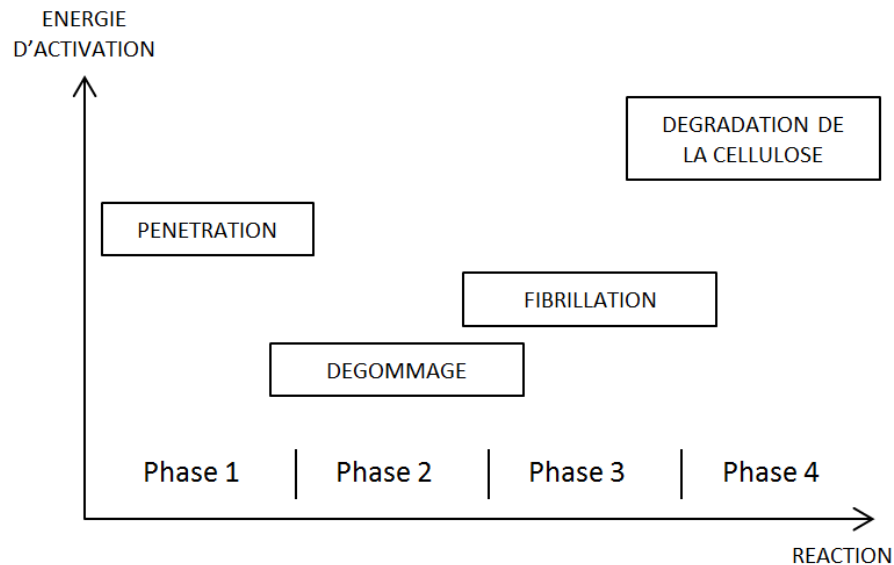


Figure 26 : Modèle 4-phases du vapocraquage (Kessler et al., 1998)

2.2.2. PHASE DE DECOMPRESSION EXPLOSIVE

La **phase de décompression explosive** est décrite par Jacquet et al. (Jacquet et al., 2010). L'ouverture d'une vanne provoque une chute brutale de pression, qui entraîne la re-vaporisation d'une partie de l'eau condensée dans la fibre. Ce changement d'état est accompagné d'une expansion brutale de la vapeur qui génère des forces de cisaillement dans le matériau. Ces forces causent alors un **éclatement mécanique de la structure des fibres**.

2.3. PARAMETRES DETERMINANTS ET COEFFICIENT DE SEVERITE

Paramètres déterminants

La bibliographie montre que trois facteurs sont déterminants dans l'optimisation du procédé : **le temps de séjour** (ou temps de rétention), **la température** et **la pression**. Lorsque l'on utilise de la vapeur saturée, les deux derniers facteurs sont liés l'un à l'autre par la loi des gaz parfaits, le volume du réacteur étant constant.

- Temps de séjour

Chornet et Overend (1988) ont démontré que l'hydrolyse de la fraction hémicellulosique est corrélée au temps de séjour de la biomasse dans le réacteur. Ces travaux ont été menés dans le but de produire de l'éthanol cellulosique et ont montré que plus le temps était élevé, plus l'hydrolyse est complète. Ce constat a été confirmé par la suite par de nombreux travaux.

- Température

Tout comme le temps de séjour, la température joue un rôle majeur dans la cinétique des réactions. Plus la température est élevée, plus l'hydrolyse est rapide et complète. Il est généralement admis que les constantes de vitesse caractérisant la cinétique des réactions chimiques varient de manière exponentielle en fonction de la température.

- Pression

Le réacteur ayant un volume constant, la pression est directement liée à la température fixée. Dans le cas de l'optimisation du procédé, c'est donc un couple température/pression qui sera déterminé. Alors que le temps de séjour et la température auront un impact durant la phase de vapocraquage, la pression joue surtout un rôle lors de la décompression explosive. Sun et al. (2005) ont montré que la différence de pression entre l'intérieur du réacteur et la pression atmosphérique est proportionnelle à l'intensité des forces de cisaillement qui vont s'appliquer à la biomasse au moment de la détente.

Coefficient de Sévérité (CS)

Un **Coefficient de Sévérité (CS)** a été défini par Chornet et Overend en 1988 (Chornet and Overend, 1988) puis repris dans de nombreux travaux (Diop et al., 2015; Hongzhang and Liying, 2007; Jacquet et al., 2011, 2015; Kukle et al., 2015; Lavoie et al., 2011; Lavoie and Beauchet, 2012; Ramos, 2003; Stelte, 2013; Sui and Chen, 2016).

Ce coefficient a été défini à partir de travaux réalisés pour la production d'éthanol cellulosique, en se basant sur des résultats d'accessibilité du substrat qui se traduit par une amélioration des rendements d'hydrolyse. Le modèle proposé se base sur les hypothèses que la cinétique du procédé est d'ordre 1 et que la constante de vitesse suit une loi d'Arrhenius.

Le CS est défini de la manière suivante :

$$CS = \log(R0)$$

$$R0 = \int_0^t \exp\left(\frac{T - 100}{14,75}\right) \times dt$$

Avec t : temps de séjour (en minutes) et T : température (en °C)

2.4. ETAT DE L'ART DES PROCEDES EXISTANTS

Il est extrêmement difficile de dresser un état des lieux complet des procédés existants car beaucoup de procédés ont été utilisés et parfois abandonnés dans l'industrie sans laisser de traces dans la bibliographie. Le contexte de compétitivité entre industriels n'incite pas les entreprises à communiquer sur les procédés utilisés. Cependant, une liste non exhaustive sera présentée dans cette partie et visera à balayer de manière représentative les différentes méthodes existantes.

2.4.1. PROCEDE MASONITE

Comme mentionné dans le paragraphe 1.1 (« Histoire du procédé »), William H. Mason fut le premier à développer une production rapide de fibres de bois par explosion à la vapeur. Sa technique développée et décrite dans différents brevets (Mason, 1926, 1928, 1931) est aujourd'hui encore utilisée par la compagnie Masonite pour la fabrication de panneaux agglomérés.

Dans ce procédé ancien, on retrouve déjà les deux éléments composant l'appareil : **le réacteur** et **l'éclateur**. L'idée est ici de dégrader la lignine et les hémicelluloses avec de la vapeur d'eau à haute température. En fin de traitement, une brusque montée en pression est provoquée avant la décompression explosive. Par ce procédé, la plupart des fibres sont légèrement dégradées mais encore riches en lignine. La pâte obtenue est lavée et raffinée, puis pressée à chaud avec de la colle. La lignine présente dans les fibres permet d'obtenir des panneaux agglomérés résistants et de haute densité.

2.4.2. PROCEDE ASPLUND

Dans les années 1950, Asplund développe et brevète un procédé de défibrage de copeaux de bois (Asplund, 1953, 1957). Dans ce procédé, les copeaux sont **prétraités à la vapeur d'eau** avant d'être **défibrés mécaniquement**. Le temps de séjour employé est relativement court (de 30 à 60 secondes), ce qui permet de récupérer les hémicelluloses partiellement hydrolysées et de les utiliser comme produits connexes (production de furfural, alimentation animale). Ce procédé, comme celui développé par Mason, entre dans la chaîne de production de panneaux de particules. Des cartons sont également fabriqués à l'aide de ce procédé.

2.4.3. PROCEDE STAKE

Ce procédé, développé dans les années 1980 et dont le schéma est présenté en Figure 27, est proche de celui développé par Asplund. Il s'agit d'un traitement à la vapeur d'eau sous pression (vapocraquage) mais qui s'effectue **en continu**. Similaire à un procédé d'extrusion (voir Figure 27), un injecteur coaxial insère la matière à traiter dans un fuseau renfermant une vis sans fin (Ogier et al., 1999).

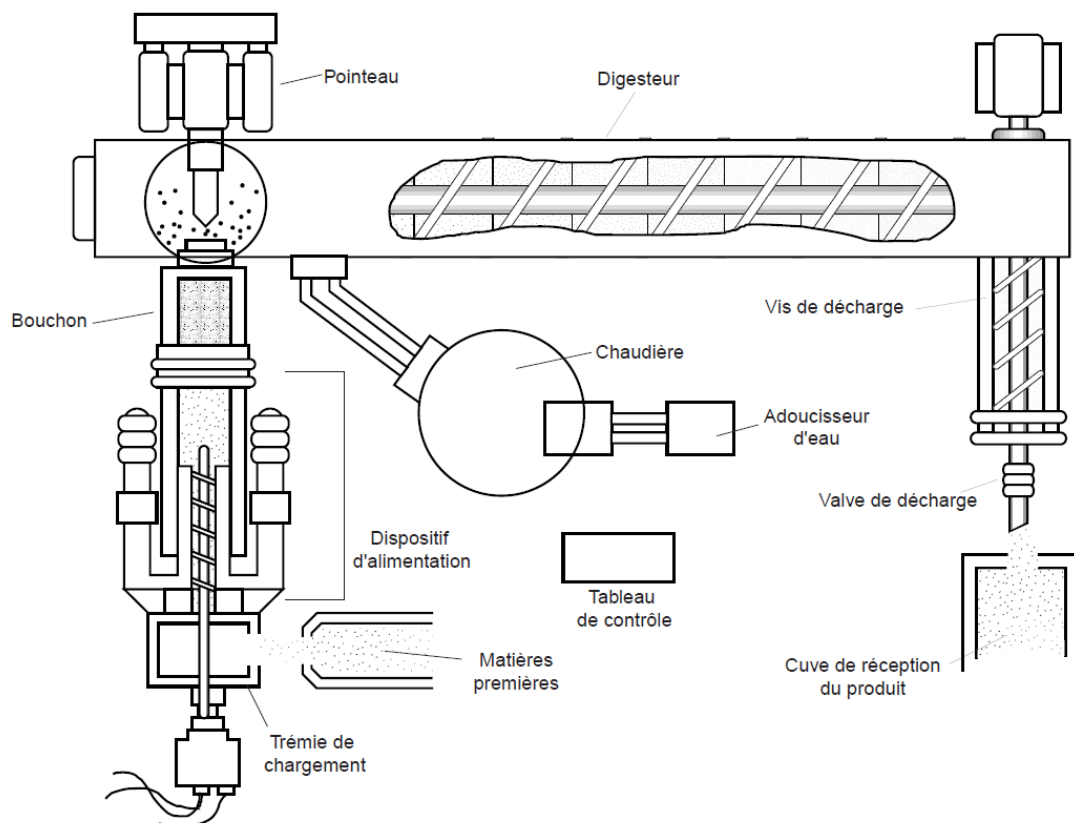


Figure 27 : Schéma du procédé Stake (Ogier et al., 1999)

Le procédé STAKE est principalement utilisé pour la production d'aliments pour le bétail à partir de coproduits agricoles (paille de céréales, tiges de maïs...) et pour la production de molécules de base dans l'industrie chimique (Ogier et al., 1999).

2.4.4. PROCÉDE IOTECH

Le procédé également développé dans les années 1980 par la compagnie Iotech Corporation, au Canada, n'est pas continu, mais **en batch**, comme c'est le cas pour le procédé Masonite. La principale différence réside dans le fait que la biomasse n'est pas exposée à une brusque montée en pression avant la décompression.

Iotech utilisait alors ce procédé comme prétraitement de bois de peuplier, avant une hydrolyse enzymatique et une fermentation, pour la production d'éthanol cellulosique (Jacquet et al., 2010). La lignine récupérée par filtration de la phase liquide était utilisée, entre autres, pour élaborer des résines phénoliques (Garcia-Jaldon, 1995).

2.4.5. PROCEDE SIROPULPER

Mamers et Rowney brevètent en 1979 un procédé d'explosion à la vapeur d'eau (Mamers and Rowney, 1979) dans lequel **la pression est augmentée à l'aide de dioxyde de carbone sous pression** (Puri and Mamers, 1983). Ce système, dont le schéma est présenté en Figure 28, permet de monter à des **pressions variables** comprises entre 30 et 138 bars, en maintenant **la température à 200°C**. Suite à ce traitement, la matière est explosée à travers une filière, ce qui permet d'augmenter la séparation des fibres.

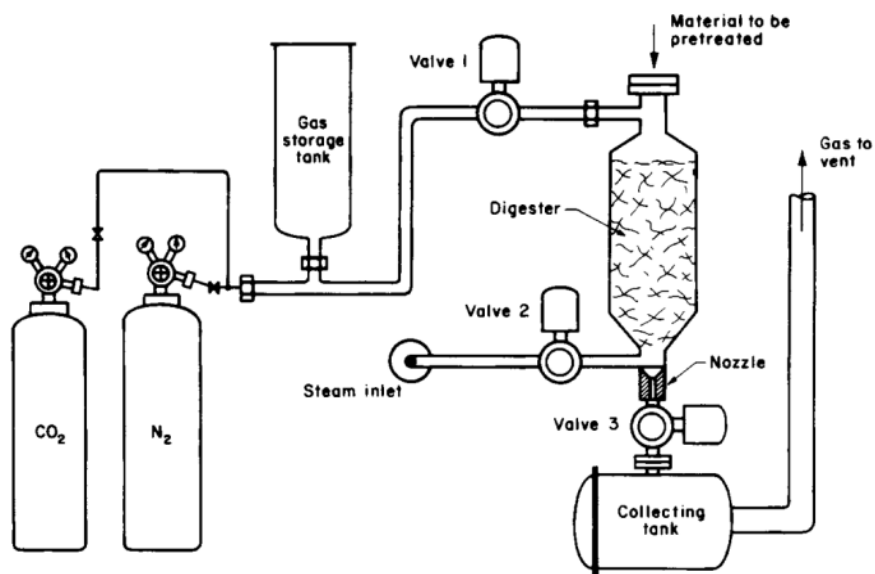


Figure 28 : Schéma du procédé Siropulper (Puri and Mamers, 1983)

Ce procédé a été utilisé pour étudier la digestibilité de la cellulose provenant de paille de blé, de bagasse et d'eucalyptus (Puri and Mamers, 1983).

Cet état de l'art des procédés de traitement par explosion à la vapeur existant dans l'industrie montre avant tout que les techniques varient en fonction de la biomasse traitée (bois, coproduits agricoles...) et de l'application dont celle-ci fait l'objet (production d'éthanol, alimentation animale, panneaux de particules...). Selon l'application visée, le traitement choisi et sa sévérité seront adaptés.

Il est également important de souligner que si le procédé a déjà été industrialisé dans la production d'éthanol, de panneaux de particules, ou encore d'alimentation animale, il n'a jamais été développé à grande échelle dans la production de fibres techniques (textile, composite...) à partir de plantes fibreuses telles que le chanvre agricole. Ce sujet a cependant fait l'objet de plusieurs études, principalement à partir du début des années 2000.

2.5. L'EXPLOSION A LA VAPEUR APPLIQUEE A LA PRODUCTION DE FIBRES INDUSTRIELLES

L'explosion à la vapeur est un procédé difficilement applicable aux fibres de chanvre. En effet, comparées aux fibres de bois ou de plantes ligneuses, les fibres de chanvre sont longues et résistantes. Un procédé d'explosion en continu (équivalent au procédé Stake) n'est donc pas envisageable. Les fibres se coinceraient le long de la vis sans fin. Aussi, un procédé en batch (équivalent au procédé Masonite) nécessite un diamètre suffisant du conduit reliant le réacteur à l'éclateur, pour permettre aux fibres longues de circuler au moment de la détente explosive. Or, la plupart des appareils existants ont été conçus pour exploser des fibres courtes. Néanmoins, des essais réalisés sur des fibres de chanvre ont permis d'obtenir des résultats pouvant guider le travail de cette thèse.

2.5.1. MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES

Les premières modifications apportées aux fibres par l'explosion à la vapeur sont d'ordre **morphologique**.

2.5.1.1. DIAMETRE DES FIBRES

Des travaux portant sur différentes fibres végétales ont montré que l'explosion à la vapeur permettait de **diminuer le diamètre des fibres**.

Dreyer et al. (2008) ont montré que « la finesse des fibres techniques a été grandement améliorée par l'explosion à la vapeur ». Après une imprégnation par une solution à 2 % de soude suivie d'un traitement par explosion à la vapeur, 91,9 % des 59 516 fibres mesurées dans l'étude ont un diamètre inférieur à 30 μm , ce qui pourrait correspondre au cas des seules fibres unitaires. 0,2 % seulement des fibres ont un diamètre supérieur à 100 μm après traitement. La moyenne se situe à 18,1 μm et la valeur médiane à 15,2 μm . Cet article montre également que les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus par des traitements chimiques, mais aucune référence

n'est donnée pour les fibres non traitées. De plus, le système et les conditions d'explosion ne sont pas décrits.

Grave et al. (2013) ont quant à eux comparé (1) des fibres de chanvre non traitées, (2) des fibres de chanvre ayant subi un traitement à la soude (4 %) suivi d'une extraction à l'eau chaude et (3) des fibres de chanvre imprégnées à la soude (4 %) puis explosées à la vapeur d'eau (16 bar, 1 minute). La distribution des diamètres des fibres obtenues est donnée dans le Tableau 12. Ces valeurs montrent que l'explosion à la vapeur permet de diminuer de manière significative le nombre de fibres épaisses (diamètre supérieur à 160 μm). Le nombre de fibres à faible diamètre est également amélioré.

Comme Dreyer et al. (2008), Grave et al. (2013) ont travaillé sur des fibres de chanvre courtes (coupées à 2 mm).

Sample	Fiber diameter, %		
	160 μm - 630 μm	63 μm - 160 μm	$\leq 63\mu\text{m}$
1.	16%	45%	39%
2.	8%	43%	49%
3.	2%	48%	50%

Tableau 12 : Pourcentage de fibres pour chaque classe de diamètres (Grave et al., 2013)

Ces travaux montrent clairement un effet positif apporté par l'explosion à la vapeur sur la finesse des fibres de chanvre. Bien que les valeurs absolues annoncées par chacun soient très éloignées les unes des autres, les résultats présentent les mêmes tendances relatives.

Cet effet positif de l'explosion à la vapeur sur le chanvre a également été confirmé par d'autres travaux, menés entre autres par Lavoie and Beauchet (2012) et Sutka et al. (2013).

Ces résultats ont également été observés dans le cas d'autres types de biomasse. Boonterm et al. (2015) ont montré que passer d'une explosion de 13 à 17 bar permet de faire passer le diamètre moyen de fibres de paille de riz de 0,26 mm à 0,11 mm. Gravitis et al. (2013) dressent le même constat pour des fibres issues de bois de bouleau et d'aulne, et de paille de blé. Yuan et al. (2013), en travaillant sur des fibres de lotus, ont montré que la présence de soude (NaOH) dans le liquide d'imprégnation favorise la séparation des fibres unitaires. Les conditions optimales déterminées dans le cadre de ces travaux sont les suivantes : $T = 190^{\circ}\text{C}$; $t = 160$ secondes ; liquide d'imprégnation : NaOH (5 % massique).

Michalowicz et al. (1991) expliquent l'amélioration de la finesse des fibres de peuplier par une détérioration de la lignine située principalement dans la lamelle moyenne et dans la couche S1 de la paroi secondaire des cellules végétales. La Figure 29 montre le détachement des fibres au niveau de la lamelle moyenne sous l'effet de l'explosion à la vapeur. Kukle et al. (2015) constatent également un détachement des cellules végétales du chanvre après explosion au niveau de la lamelle moyenne.

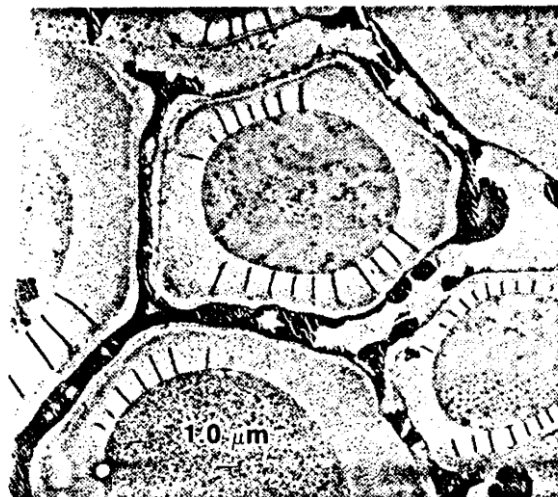


Figure 29 : Coupe transversale de fibres de peuplier traitées par explosion à la vapeur ($T = 213^{\circ}\text{C}$; $t = 3$ minutes) (Michalowicz et al., 1991)

2.5.1.2. LONGUEUR DES FIBRES

Très peu d'études ont montré l'impact de l'explosion à la vapeur sur **la longueur des fibres**. En effet, la plupart des réacteurs ayant été conçus pour d'autres applications (production d'éthanol cellulosique, alimentation animale...), il est difficile de mener des essais sur des fibres longues. Les fibres sont donc presque systématiquement coupées à quelques millimètres de longueur avant d'être traitées.

Kessler et al. (1998) ont réalisé des essais sur des fibres de lin relativement longues et ont montré que passer d'un facteur de sévérité de 2,5 à 4,5 faisait diminuer la longueur moyenne des fibres de 25 mm à 15 mm. La proportion de fibres courtes (< 10 mm) passe de 25 à 40 %, alors que les longueurs des fibres les plus longues passent de 70 à 40 mm.

Les fibres unitaires étant systématiquement plus courtes que les fibres techniques, il est donc normal d'observer une diminution de la longueur des fibres avec la séparation des fibres unitaires provoquée par l'explosion. Il est cependant difficile d'estimer dans quelle proportion cette diminution de longueur est due à la simple séparation des fibres unitaires ou à la dégradation même des fibres unitaires.

2.5.2. MODIFICATIONS CHIMIQUES

Si les études sur les modifications morphologiques des fibres par explosion à la vapeur sont rares et relativement récentes, les travaux concernant **les modifications chimiques** sont beaucoup plus abondants.

2.5.2.1. COMPOSANTS STRUCTURAUX

Les premiers éléments affectés par l'explosion à la vapeur sont les polysaccharides et parmi eux, les hémicelluloses sont dégradées en premier lieu.

Lavoie and Beauchet (2012) ont montré **une diminution significative de la teneur en hémicelluloses** avec l'augmentation de la sévérité du procédé. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Température	190°C	200°C	210°C	220°C
Temps de séjour	2 min	2 min	2 min	2 min
Facteur de sévérité	2,95	3,24	3,64	3,95
Pourcentage d'hémicellulose dans la biomasse après traitement	24	14	11	4

Tableau 13 : Pourcentages d'hémicellulose après différentes sévérités de traitement
(Lavoie and Beauchet, 2012)

L'analyse des sucres simples récupérés par hydrolyse de la biomasse traitée confirme également cette hypothèse. En effet, comme le montre le Tableau 14, deux des principaux monosaccharides constituant les hémicelluloses (mannose et xylose) sont de moins en moins présents dans la fibre au fur et à mesure que la sévérité augmente. **Ces sucres simples sont transférés de la phase solide (fibre) à la phase liquide durant l'explosion.**

Samples	Arabinose Mass units ($\pm$ SD) ^a	Galactose Mass units ($\pm$ SD) ^a	Glucose Mass units ($\pm$ SD) ^a	Mannose Mass units ($\pm$ SD) ^a	Xylose Mass units ($\pm$ SD) ^a	Total Mass units ($\pm$ SD) ^a
Original biomass	1.33 ($\pm$ 0.04)	0.7 ($\pm$ 0.2)	51 ($\pm$ 2)	1.5 ($\pm$ 0.1)	14.3 ($\pm$ 0.1)	68 ($\pm$ 2)
190 °C						
Fibres	1.0 ($\pm$ 0.1)	$\leq$ LOD	40 ($\pm$ 3)	1.1 ($\pm$ 0.2)	8.4 ($\pm$ 0.5)	49.2 ($\pm$ 0.5)
Broth	0.61 ($\pm$ 0.05)	0.55 ($\pm$ 0.06)	1.09 ($\pm$ 0.01)	0.33 ($\pm$ 0.03)	1.51 ($\pm$ 0.03)	4.1 ($\pm$ 0.2)
200 °C						
Fibres	$\leq$ LOD	$\leq$ LOD	42 ($\pm$ 2)	1.1 ($\pm$ 0.2)	6.7 ($\pm$ 0.2)	49 ($\pm$ 2)
Broth	0.63 ($\pm$ 0.06)	0.60 ($\pm$ 0.05)	1.12 ($\pm$ 0.06)	0.5 ($\pm$ 0.1)	4.9 ($\pm$ 0.2)	7.6 ($\pm$ 0.3)
210 °C						
Fibres	$\leq$ LOD	$\leq$ LOD	46 ($\pm$ 6)	0.8 ($\pm$ 0.1)	4.7 ($\pm$ 0.2)	51 ($\pm$ 4)
Broth	0.32 ($\pm$ 0.02)	0.32 ($\pm$ 0.01)	0.74 ($\pm$ 0.01)	0.24 ($\pm$ 0.03)	5.3 ($\pm$ 0.2)	6.9 ($\pm$ 0.2)
220 °C						
Fibres	$\leq$ LOD	$\leq$ LOD	46 ($\pm$ 4)	0.4 ($\pm$ 0.1)	1.9 ($\pm$ 0.4)	47 ($\pm$ 4)
Broth	0.32 ($\pm$ 0.02)	0.51 ($\pm$ 0.04)	1.43 ($\pm$ 0.05)	0.72 ($\pm$ 0.05)	8.6 ($\pm$ 0.4)	11.6 ($\pm$ 0.4)

Percentages are express in terms of total oven dry biomass prior to extraction.

^a $\leq$ LOD: under limit of detection.

Tableau 14 : Quantité de carbohydrates contenus dans les fibres et dans la phase liquide après traitement par explosion à la vapeur (Lavoie and Beauchet, 2012)

D'autres travaux parviennent aux mêmes conclusions.

Cui et al. (2012) montrent que la proportion d'hémicelluloses est de 23,16 % dans la paille de blé non traitée, diminue à 20,12 % dans le cas d'une explosion à 200°C avec un temps de séjour de 3 minutes et passe à 9,65 % lors d'une explosion à 220°C après 6 minutes de temps de séjour.

Vignon et al. (1996) et Sutka et al. (2013) ont également remarqué une forte réduction du taux d'hémicelluloses dans les fibres de chanvre après explosion.

Cette diminution de la quantité d'hémicelluloses dans la fibre est logiquement couplée à une augmentation du taux de cellulose. On observe notamment cette augmentation dans les travaux de Sutka et al. (2013) et Thomsen et al. (2006). Thomsen et al. (2006) constatent que le taux de cellulose de fibres de chanvre ayant subi un prétraitement basique (Na_2CO_3) est de 73 % et monte à 95 % après une explosion dont le temps de séjour et la température ont été respectivement fixés à 10 minutes et 200°C.

L'augmentation apparente du taux de cellulose s'explique par le fait que la cellulose n'est dégradée que tardivement dans la réaction (voir 2.2.1 « Phase de vapocraquage », p 44). Jacquet et al. (2011) estiment que la dégradation de la cellulose est limitée lorsque le facteur de sévérité se trouve en dessous de 4,0. Au-delà de cette valeur, la cellulose est hydrolysée et on retrouve un transfert plus important de glucose de la fibre vers la phase liquide.

2.5.2.2. COMPOSANTS NON STRUCTURAUX

Les composants non structuraux des fibres sont également affectés par l'explosion à la vapeur. En effet, certains composants sont extractibles à l'eau chaude. La simple montée en température en présence d'eau permet de dégrader de nombreuses molécules non structurales.

Vignon et al. (1996) et Sutka et al. (2013) ont fait des essais d'explosion à la vapeur sur des fibres de chanvre pré-imprégnées dans une solution de soude. Ils remarquent que les pectines et les cires ont été totalement dégradées.

Gao et al. (2015) ont également montré qu'une explosion à 15 bar après un temps de séjour de 15 minutes, permettait de réduire de 94 % la quantité de pectines présentes dans des fibres de kénaf.

2.5.2.3. CRISTALLINITE DE LA CELLULOSE

Peu de travaux se sont intéressés à l'impact de l'explosion à la vapeur sur **la cristallinité de la cellulose**. Il apparaît cependant que la cristallinité tend à augmenter avec la sévérité du traitement.

Marchessault et St-Pierre (1978) rapportent qu'aucun changement significatif n'est observé sur la cristallinité de la cellulose lors de l'explosion de copeaux de bois.

Cependant, Yamashiki et al. (1990) montrent que la cristallinité de la cellulose augmente légèrement lors de l'explosion de copeaux de résineux, de feuillus et de coton. Ces résultats sont confirmés par Kessler et al. (1998) après avoir réalisé des explosions sur des fibres de lin avec des sévérités de 2,5 et 4,5.

Finalement, Sutka et al. (2013) ont réalisé des essais sur des fibres de chanvre et ont montré une augmentation significative de la cristallinité par l'explosion à la vapeur. La cristallinité de la cellulose a été mesurée par diffraction aux rayons X. Des mesures ont été faites sur des fibres non traitées, puis sur des fibres ayant subi un prétraitement à la soude (4 %) suivi d'une explosion à la vapeur (16 bar). La cristallinité mesurée est de 70,9 % dans le premier cas et de 79,9 % dans le second.

Cette augmentation pourrait s'expliquer par la combinaison de deux actions. D'abord, **les zones amorphes de la cellulose sont plus accessibles**, ce qui favorise leur hydrolyse en premier lieu. Les zones amorphes étant hydrolysées avant les zones cristallines, la cristallinité de la cellulose semble donc augmenter. Enfin, sous l'effet de la pression à laquelle est soumise la cellulose, une partie des zones amorphes pourrait probablement **subir un réarrangement pour se convertir en cellulose cristalline** (Yamashiki et al., 1990).

2.5.2.4. DEGRE DE POLYMERISATION DE LA CELLULOSE

Si la cristallinité de la cellulose est modifiée au cours du traitement, on remarque également un changement de **son degré de polymérisation**. Cette modification s'explique parfaitement par la dégradation de la cellulose (hydrolyse) lors du vapocraquage, puis par la dégradation mécanique causée par la détente explosive (Figure 30).

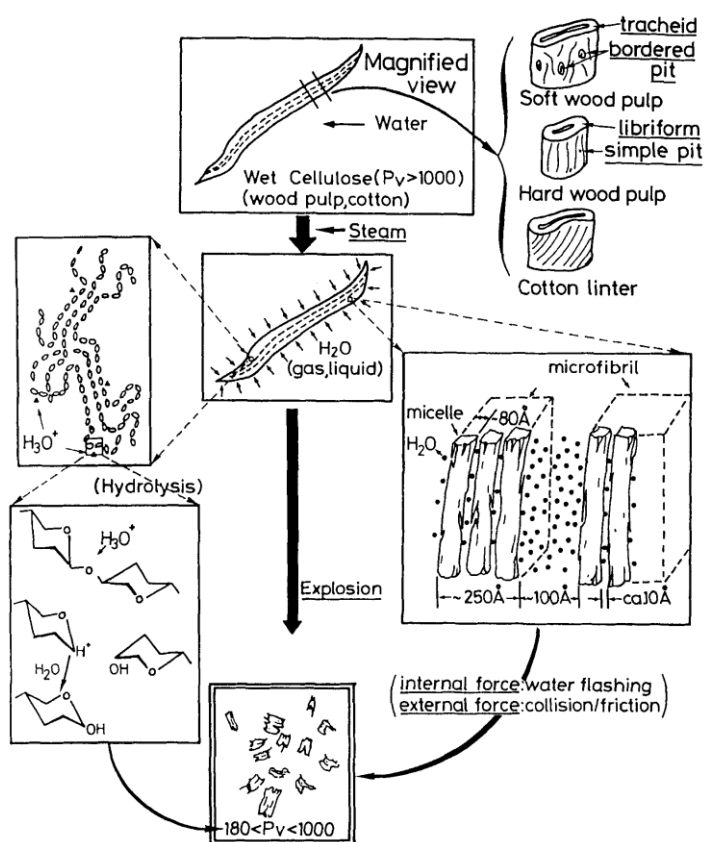


Figure 30 : Représentation schématique de l'effet de l'explosion à la vapeur sur la morphologie et le degré de polymérisation de la cellulose (Yamashiki et al., 1990)

Vignon et al. (1996) ont effectué une explosion (200°C, 90 secondes) de chènevotte après une imprégnation par une solution de soude concentrée à 2 % massique. Selon leurs résultats, le degré de polymérisation de la cellulose chute de 1400-1500 à 900.

Lors d'une autre série d'essais, Vignon et al. (1995) ont montré de manière plus précise l'impact du facteur de sévérité sur le degré de polymérisation de la cellulose. L'imprégnation de la chènevotte a cette fois-ci été faite avec une solution d'acide sulfurique dilué (0,1 %). Le temps de séjour dans le réacteur a été fixé à 3 minutes et seule la température a été changée d'un essai à l'autre. Les températures employées sont les suivantes : 200, 210, 220, 230 et 240°C. Les degrés de polymérisations respectifs obtenus pour chacune de ces températures sont 1200, 950, 500, 310 et 250.

Des résultats allant dans le même sens sont donnés par Yamashiki et al. (1990) et présentés dans le Tableau 15.

Conditions d'explosion		DP
Bois de résineux	Fibres non traitées	1060
	29 bar ; 30 secondes	377
	49 bar ; 180 secondes	180
Bois de feuillu	Fibres non traitées	994
	29 bar ; 30 secondes	869
	49 bar ; 180 secondes	287
Fibres de coton	Fibres non traitées	1279
	29 bar ; 30 secondes	1153
	49 bar ; 180 secondes	436

Tableau 15 : Degré de polymérisation de la cellulose de différentes biomasses après différentes conditions d'explosion à la vapeur (Yamashiki et al., 1990)

Les travaux de Garcia-Jaldon et al. (1998) sur les fibres de chanvre sont cohérents avec les résultats précédemment énoncés. Après avoir coupé les fibres à une longueur de 3-4 cm, deux lots de fibres ont été formés. Le premier a subi un traitement chimique (eau, oxalate d'ammonium, sel de disodium d'acide éthylènediaminetétracétique et soude) et le second une explosion à la vapeur (200°C, 90 secondes). Dans le cas des fibres traitées chimiquement, le DP obtenu s'élève à 1300, alors que pour les fibres explosées, il s'élève seulement à 900.

2.5.3. MODIFICATIONS MECANIQUES

Les modifications mécaniques apportées par l'explosion à la vapeur sur les fibres végétales ont été très peu étudiées. En effet, cet aspect mécanique n'a aucune importance dans la plupart des applications jusqu'alors existantes (production de bioéthanol, alimentation animal...). De plus, le fait que ces applications aient été privilégiées ont souvent rendu obligatoire la coupe des fibres avant explosion, ce qui rend difficiles, voire impossible, des essais en traction à l'aide d'un dynamomètre. Les caractéristiques mécaniques sont pourtant d'une grande importance pour la confection de matériaux.

Lavoie and Beauchet (2012) ont montré que l'explosion à la vapeur semble **diminuer l'allongement à la rupture** des fibres de chanvre. Des fibres de chanvre ayant subi un procédé Kraft classique présentent un allongement à la rupture de 4,87 %. Cet allongement à la rupture est de 3,60 % dans le cas de fibres explosées (190°C, 2 minutes) et de 2,29 % pour des fibres ayant subi deux explosions successives (200°C, 2 minutes puis 180°C, 2 minutes).

La résistance en traction semble, elle aussi, légèrement affectée. Madsen et al. (2003) donnent une résistance en traction de 1200 ($\pm$ 400) MPa pour les fibres de chanvre non traitées. Celle-ci passe à 900 ($\pm$ 250) MPa après une explosion à 185°C (2 minutes) et 950 ($\pm$ 200) MPa après une explosion à 200°C (2 minutes). Ces résultats semblent indiquer une tendance, mais les écarts-types indiqués sont très grands, ce qui ne permet pas de tirer de conclusion tranchée.

2.5.4. AUTRES MODIFICATIONS DES FIBRES

D'autres modifications, de moindre importance, s'opèrent lors de l'explosion à la vapeur. Lavoie et Beauchet (2012) indiquent notamment que **la brillance** des fibres de chanvre augmente avec ce traitement.

Kessler et al. (1998) montrent également que **la rétention en eau** des fibres de lin passe de 16 à 12 % lorsque le facteur de sévérité passe de 2,5 à 4,5.

2.5.5. RENDEMENT DU PROCEDE

Le rendement est un paramètre clé dans une démarche d'industrialisation du procédé.

Le rendement de matière est mesuré en pesant la masse sèche de matière avant et après explosion. Gravitis et al. (2013) ont réalisé des essais sur des fibres de chanvre et ont obtenu des rendements respectifs de 97,58 %, 93,77 % et 86,96 % pour des facteurs de sévérité de 1,87 ; 3,67 et 3,98.

Kessler et al. (1998) proposent des résultats cohérents avec ceux de Gravitis et al. (2013). Pour des fibres de lin, le rendement passe de 85 % à 70 % lorsque la sévérité augmente de 2,5 à 4,5.

Thomsen et al. (2000) ont montré l'effet sur le rendement d'une imprégnation avec une base. Des fibres de chanvre ont été explosées (200°C, 10 minutes). Dans le cas d'une simple imprégnation à l'eau, une perte de masse de 17 % est observée. Dans le cas d'une imprégnation basique (Na_2CO_3 à 5 %), cette perte de masse atteint 73 %.

Bien que désormais connu pour certaines applications, **le procédé d'explosion à la vapeur reste relativement peu développé pour le traitement de fibres** dans un but de production de matériaux. Cependant, les résultats jusqu'alors obtenus semblent **encourageants** pour le traitement des fibres de chanvre. Assez peu exigeant, ce procédé pourrait permettre d'obtenir des fibres de qualité, pour un coût relativement modeste et dans des conditions environnementales acceptables.

3. MATERIAUX PRODUITS A PARTIR DE FIBRES DE CHANVRE

Il est ressorti du paragraphe 1.1 « Histoire du chanvre et de ses usages » (p 7) que les matériaux produits à partir de fibres de chanvre ont été nombreux dans l'Histoire. Dans le cadre du projet LORVER, deux applications ont été retenues : **les matériaux composites** et **les matériaux textiles**. Cette décision a été prise dans le but de produire des matériaux innovants, à assez haute valeur ajoutée et répondant à la demande du marché actuel et local.

3.1. MATERIAUX COMPOSITES



Figure 31 : Composite polyéthylène-chanvre, secteur automobile (Photo : Christian Gahle)

3.1.1. GENERALITES SUR LES AGRO-COMPOSITES

On appelle « **matériau composite** » un matériau hétérogène composé principalement de deux phases : **la matrice** et **les renforts** (voir Figure 32). Une charge ou un additif peut éventuellement être ajouté.

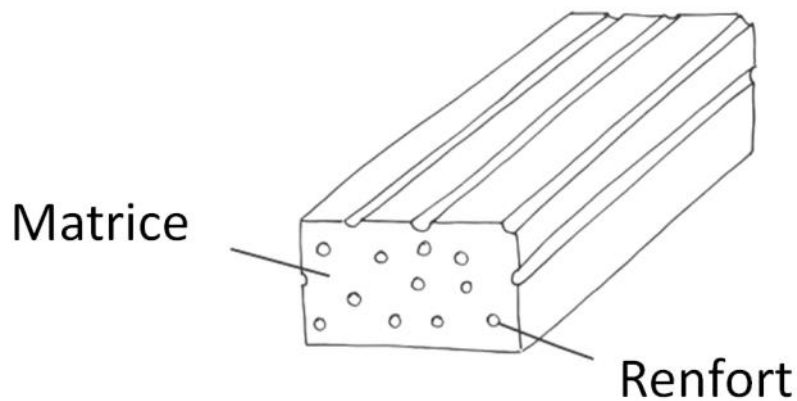


Figure 32 : Représentation schématique d'un matériau composite

Cette structure confère au nouveau matériau ainsi créé des propriétés que ses composants seuls ne possèdent pas.

Certains matériaux naturels, répondant à la définition de « matériau composite », peuvent être considérés comme tels. Par exemple, de par la structure de la matière lignocellulosique, le bois, ou même les fibres de chanvre, peuvent être considérés comme des matériaux composites naturels dont la matrice serait la lignine, les renforts la cellulose et l'additif (compatibilisant) les hémicelluloses.

3.1.1.1. MATRICE

La matrice a pour fonction de **transmettre les efforts aux renforts tout en assurant leur protection face aux attaques extérieures** et en donnant la forme au produit final.

Dans le cas des matériaux composites non naturels, la matrice est dans la majorité des cas **une résine polymère thermodurcissable** (polyester, époxyde...) ou **thermoplastique** (polypropylène, polyamide...) (Gornet, 2008).

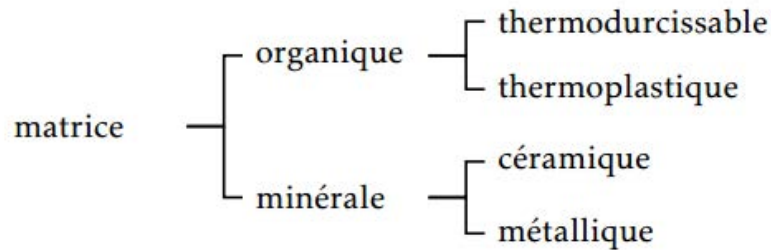


Figure 33 : Classification des différents types de matrices (GORNET, 2008)

3.1.1.2. RENFORTS

Les **renforts** ont pour rôle **d'améliorer les caractéristiques mécaniques du matériau**. Les fibres utilisées sont très diverses. Parmi les renforts les plus utilisés dans l'industrie, on retrouve les fibres de verre et de carbone, dont les propriétés mécaniques sont très élevées au regard de leur faible coût de production. De plus en plus, les renforts utilisés sont biosourcés. Lorsque des fibres naturelles (bois, lin, chanvre...) jouent le rôle de renfort, on parle d'« agro-composites ».

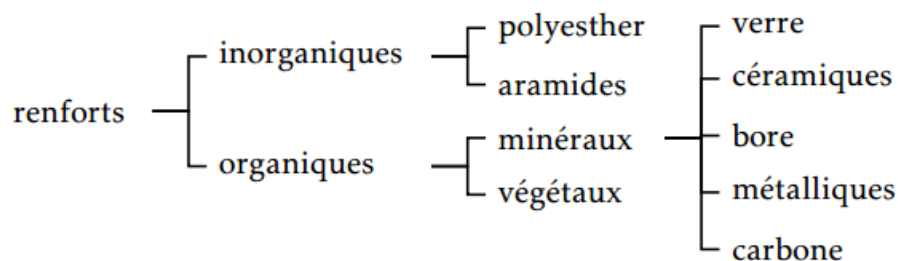


Figure 34 : Classification des différents types de renforts (Gornet, 2008)

3.1.1.3. CHARGES

Eventuellement, **une charge** peut être ajoutée à la composition du matériau composite. Il peut s'agir par exemple de sciure, ou de poussière.

Contrairement au renfort, **la charge ne joue aucun rôle** dans l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau. Au contraire, sa présence a généralement tendance à détériorer ses qualités.

L'intérêt d'utiliser une charge est avant tout de **diminuer la quantité et donc le coût de la matrice en résine**. Dans le cas d'une charge biosourcée, la charge permet aussi d'augmenter la proportion de composants non pétrosourcés dans le matériau fini.

3.1.1.4. ADDITIFS

Enfin, divers **additifs** peuvent entrer dans la composition des matériaux composites.

Des **agents de compatibilité** peuvent notamment permettre d'assurer **une meilleure cohésion entre la matrice et les renforts**. En effet, si les qualités de la matrice et des renforts prises séparément impactent les qualités du matériau final, la cohésion entre matrice et renforts joue également un rôle crucial. Si cette cohésion n'est pas bonne, les fibres se déchaussent en cas de rupture.

Enfin, d'autres types d'additifs, accomplissant d'autres fonctions, peuvent être utilisés (colorants, agents de démoulage...) (Gornet, 2008).

3.1.1.5. MISE EN FORME DU MATERIAU

Il existe de nombreuses manières de mettre en forme les matériaux composites. Les deux manières les plus utilisées dans l'industrie sont des procédés **par compression**, ou **par injection** (Richet-Nora Ravassart, 2016).

- **La méthode par compression** consiste à former un non-tissé à partir des fibres, puis à le compresser avec la matrice pour donner la forme à l'objet (voir Figure 35). Il est également possible de mouler et compresser un des compounds de matrice et de fibres pré-mélangés. Le moulage par compression est utilisé pour fabriquer des objets de faible épaisseur, de forme plus ou moins plane.

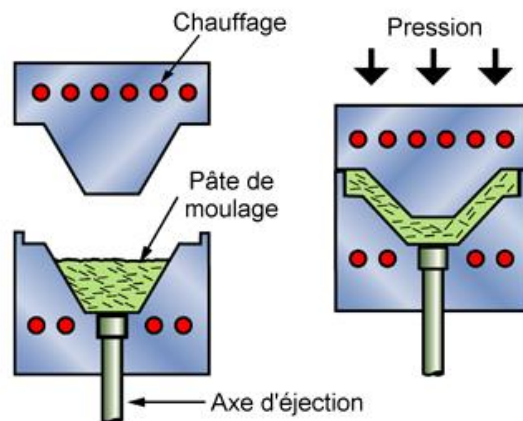


Figure 35 : Schéma du procédé de mise en forme de matériau composite par compression (Source : <http://www.ac-nice.fr>)

- **La méthode par injection** consiste à mélanger les renforts et la matrice à l'aide d'une vis sans fin à l'intérieur d'un fuseau (extrudeuse), puis à injecter le tout entre un moule et un contre-moule en acier (voir Figure 36). Cette technique permet de produire en grandes séries des pièces petites ou moyennes.

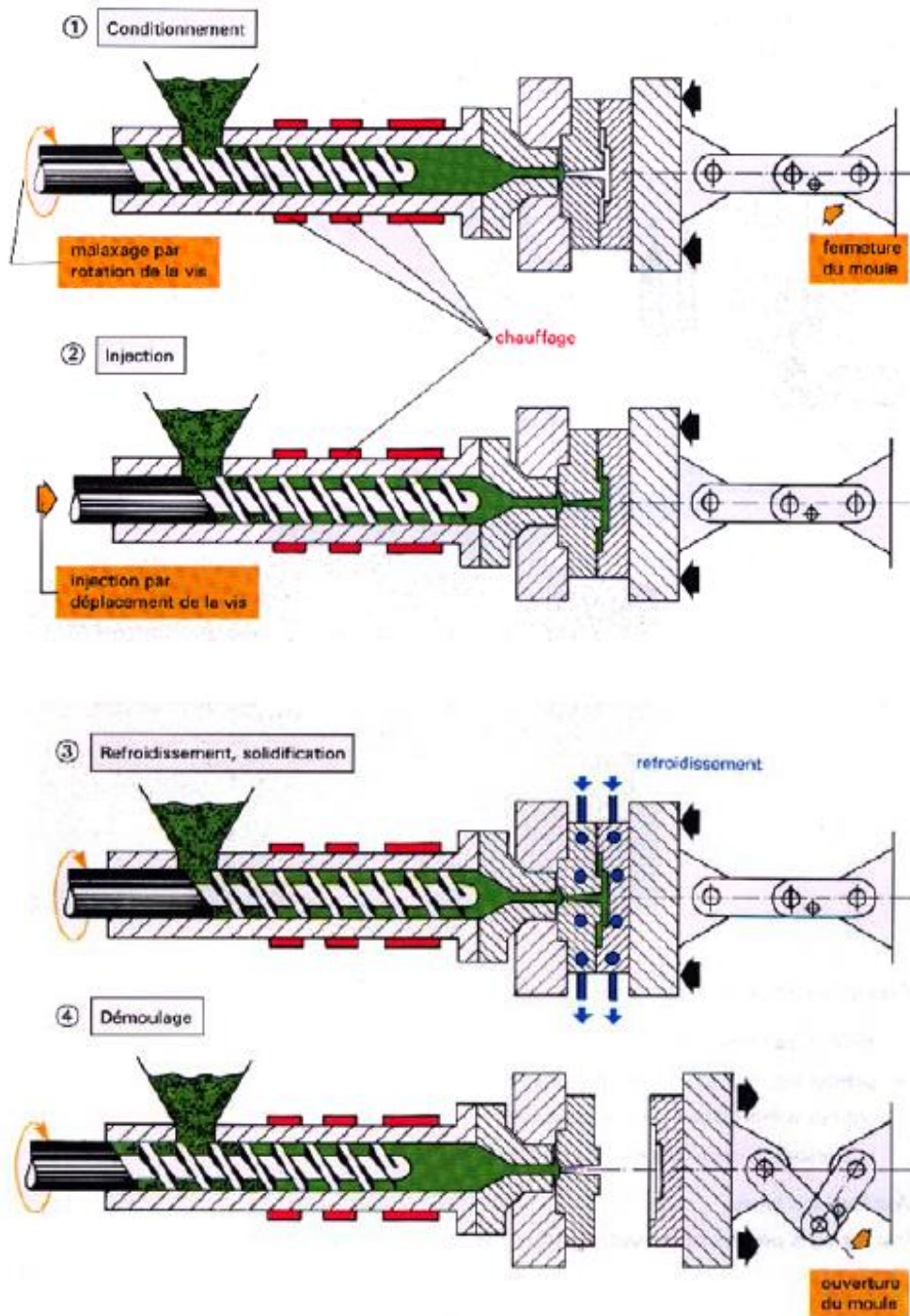


Figure 36 : Schéma du procédé de mise en forme de matériau composite par injection

(Source : frenchheraldrydesign.wordpress.com)

3.1.2. APPLICATIONS ET ENJEUX

Les plastiques sont très présents dans les objets qui nous entourent. La possibilité de les substituer par des matériaux composites à base de fibres naturelles est donc **très prometteuse pour l'avenir de la filière**.

De plus, les matériaux composites peuvent compter sur de nombreux avantages qui laissent envisager un développement important dans un futur proche. D'abord, les matériaux ainsi formés sont plus **résistants** et **légers**. Par exemple, un matériau dont le renfort est composé de fibres naturelles est en moyenne de 10 à 20 % plus léger que le même matériau conçu avec des fibres de verre (Richet-Nora Ravassart, 2016). Ces caractéristiques sont primordiales pour certaines applications (aéronautique, automobile...). La légèreté permet aussi de réduire le coût des transports et l'impact environnemental lié. Et si les matériaux composites sont compétitifs d'un point de vue technique, ils comptent en plus sur un avantage de taille : **l'aspect écologique et environnemental**. D'après l'analyse de cycle de vie menée par Joshi et al. (2004), l'avantage écologique des composites biosourcés par rapport aux composites conçus à partir de fibres de verre peut s'expliquer de plusieurs manières : (1) la production de fibres naturelles a un impact environnemental inférieur à la production de fibres de verre ; (2) à performances équivalentes, le composite biosourcé contient plus de fibres, ce qui implique une plus faible quantité de matrice utilisée ; (3) les composites biosourcés sont plus légers, ce qui réduit l'impact environnemental lié aux transports ; (4) en fin de vie du produit, l'incinération du composite biosourcé est légèrement moins polluante que dans le cas d'un composite pétrosourcé.

Ces matériaux sont également plus facilement **biodégradables** et les renforts ne sont **pas toxiques**. Autant de caractéristiques favorisant le développement de ces matériaux sur le marché.

Le principal demandeur en matériaux composites est actuellement **l'industrie automobile**.

Selon le constructeur automobile Renault (Liraut, 2016), les matériaux polymériques (principalement polypropylène, polyuréthane et polyamide) représentent 20 % de la masse d'un véhicule et 30 % de son coût. Une voiture pesant entre 1,2 et 1,5 tonne en moyenne (le groupe Renault-Nissan produisant environ 8,5 millions de véhicules par an dans le monde) les matériaux composites pourraient représenter un enjeu de taille pour l'industrie automobile.

Un des paramètres limitant actuellement l'usage des matériaux composites dans l'automobile reste **le coût élevé des fibres naturelles** par rapport aux fibres synthétiques. Cependant, l'argument écologique et l'allègement des véhicules permettent de justifier un coût légèrement plus élevé. Renault a calculé un surcoût de seulement 2,5 € par kg en moins dû à l'usage de fibres naturelles sur le modèle Mégane 2016 (Liraut, 2016).

Désormais, **le verrou est avant tout technologique** et concerne les procédés permettant d'obtenir industriellement des fibres naturelles résistantes, homogènes, avec un faible impact environnemental lors de la production.

3.1.3. PROPRIETES DES COMPOSITES PP-FIBRES DE CHANVRE

Bien que de nombreux polymères puissent être utilisés comme renfort, la matrice la plus communément utilisée dans la confection de matériaux composites est sans doute **le polypropylène**. Cela peut s'expliquer par ses **bonnes propriétés mécaniques** et sa **température maximale d'utilisation élevée** (Ringuette, 2011).

Les principales qualités recherchées pour un matériau composite sont **d'ordre mécanique**. Ainsi, dans de nombreux travaux, des essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes de chanvre-PP. Certains de ces résultats, dépendant de la proportion de fibres intégrées au matériau, sont présentés dans le Tableau 16.

fibres de chanvre / PP	Résistance à la traction (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Module de flexion (GPa)	Résistance au choc (kJ/m ²)	Référence
0/100	27,56 ± 0,5	1,135 ± 0,058				(Mutjé et al., 2007)
0/100	22,8 ± 0,1	1,07 ± 0,03				(Pickering et al., 2007)
0/100	31,8	1,8 ± 0,2				(Pracella et al., 2006)
5/95	25	1,3 ± 0,1				(Elkhaoulani et al., 2013)
10/90	26	1,3 ± 0,1				(Elkhaoulani et al., 2013)
10/90	27,0	2,9 ± 0,3				(Pracella et al., 2006)
15/85	26	1,4 ± 0,1				(Elkhaoulani et al., 2013)
20/80	26	1,5 ± 0,1				(Elkhaoulani et al., 2013)
20/80	29,51 ± 0,65	2,133 ± 0,059				(Mutjé et al., 2007)
20/80	25,7	2,8 ± 0,2				(Pracella et al., 2006)
25/75	25	1,6 ± 0,1				(Elkhaoulani et al., 2013)
30/70			148	5,9		(Bledzki et al., 2004)
30/70	24	1,5 ± 0,1				(Elkhaoulani et al., 2013)
30/70	55	6,7	85	4,7	46	(Hargitai and Rácz, 2005)
30/70	26,0	3,0 ± 0,1				(Ilczyszyn, 2013)
30/70	22,1	10,2				(Mechraoui et al., 2007)
30/70	32,3	1,53	48,5	1,67	15,1	(Mutjé et al., 2006)
30/70	32,86 ± 0,45	2,618 ± 0,208				(Mutjé et al., 2007)
30/70	25,9 ± 0,7	2,43 ± 0,11				(Pickering et al., 2007)
40/60	24,3	3,3 ± 0,1				(Ilczyszyn, 2013)
40/60	32,84 ± 0,88	3,498 ± 0,281				(Mutjé et al., 2007)
40/60	28,1 ± 0,7	3,72 ± 0,20				(Pickering et al., 2007)
40/60	40,2	3,55	73,3	4,1	29	(Sain et al., 2005)
50/50	50	6,5	85	4	53	(Hargitai et al., 2008)
64/36	42		63		0,152	(Pervaiz and Sain, 2003)

Tableau 16 : Résultats d'essais mécaniques donnés dans la littérature

Afin d'améliorer les qualités mécaniques des matériaux composites chanvre-PP, il est possible de jouer sur de nombreux paramètres.

D'abord, **la proportion de fibres ajoutées joue un rôle crucial**. La quantité de fibres optimale doit être trouvée. Elkhaoulani et al. (2013) semblent trouver un optimum autour de 15-25 % (Figure 37).

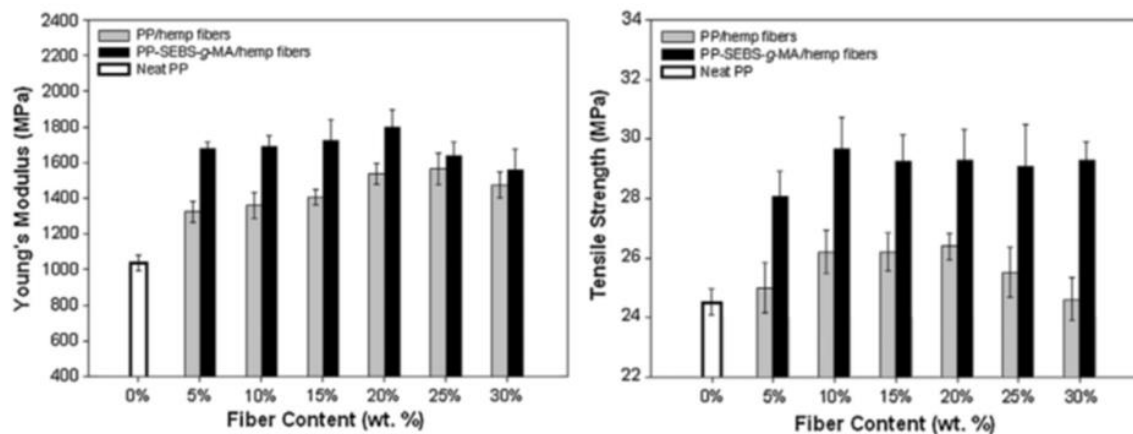


Figure 37 : Module d'Young et résistance à la traction d'éprouvettes de PP, PP/chanvre et PP/chanvre avec de l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) comme compatibilisant (Elkhaoulani et al., 2013)

Si la quantité de fibres joue un rôle clé sur la qualité du matériau final, **leur qualité est également déterminante**, à commencer par leur qualité morphologique.

Mechraoui et al. (2007) ont notamment évalué l'effet **de la taille (longueur et diamètre)** sur les mêmes propriétés mécaniques des composites (Tableau 17). Ils ont ainsi remarqué que les fibres longues présentent un avantage car elles sont capables d'absorber davantage d'énergie avant de se rompre. Utiliser des fibres relativement longues est donc intéressant. Cependant, leur longueur ne doit pas diminuer leur facilité de mise en œuvre. Beaugrand et Berzin (2013), lors d'une étude très complète, ont confirmé ces résultats en s'intéressant à l'impact du **ratio longueur/diamètre (L/D)** des fibres sur le module d'élasticité et sur la résistance à la traction des composites. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 38.

Diamètre des fibres (μm)	Teneur en fibre (% massique)	Masse volumique (kg/m^3)	Module de Young (10^{-2} GPa)	Module de traction (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Élongation à la rupture (%)
500	0	905 ± 11	711 ± 98	$18,2 \pm 1,9$	$26,5 \pm 2,3$	$9,3 \pm 0,1$
	10	944 ± 17	803 ± 98	$12,3 \pm 0,9$	$23 \pm 1,5$	$6,4 \pm 0,2$
	20	1035 ± 27	948 ± 88	$11,7 \pm 1,2$	$23,9 \pm 1,3$	$6,8 \pm 0,1$
	30	1119 ± 18	1021 ± 67	$10,9 \pm 1,4$	$22,1 \pm 1,6$	$5,7 \pm 0,4$
355	10	909 ± 23	783 ± 46	$14,2 \pm 1,6$	$19,7 \pm 1,2$	$5,2 \pm 0,3$
	20	979 ± 22	887 ± 83	$12,1 \pm 1,3$	$16,6 \pm 1,1$	$4,3 \pm 0,2$
	30	1050 ± 29	939 ± 82	$13,2 \pm 1,7$	$15,8 \pm 1,2$	$3,6 \pm 0,1$

Tableau 17 : Influence du diamètre des fibres et de la concentration des fibres sur les propriétés mécaniques des composites (Mechraoui et al., 2007)

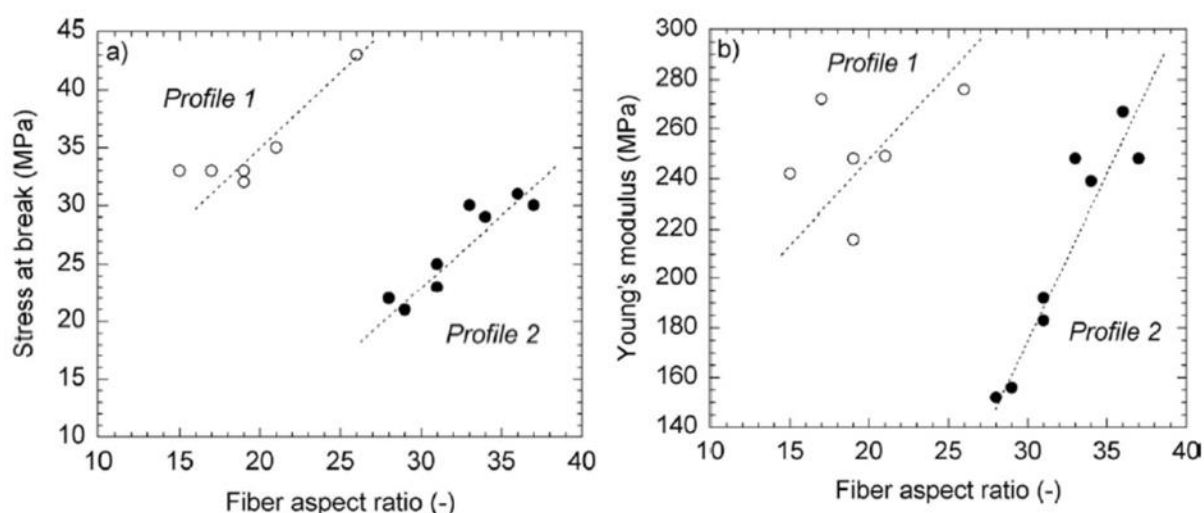


Figure 38 : (a) Contrainte de rupture et (b) module d'Young en fonction du ratio L/D des fibres, dans le cas de deux profils de vis pour l'extrusion (Beaugrand and Berzin, 2013)

Madsen et al. (2003) et Hargitai et al. (2008) se sont aussi intéressés au rôle joué par **l'orientation des fibres au sein du matériau**. Comme l'intuition peut le laisser pressentir, il ressort de leurs études que les matériaux présentant les meilleures qualités mécaniques en traction sont ceux dont les fibres sont orientées dans l'axe de l'éprouvette (Figure 39 et Figure 40).

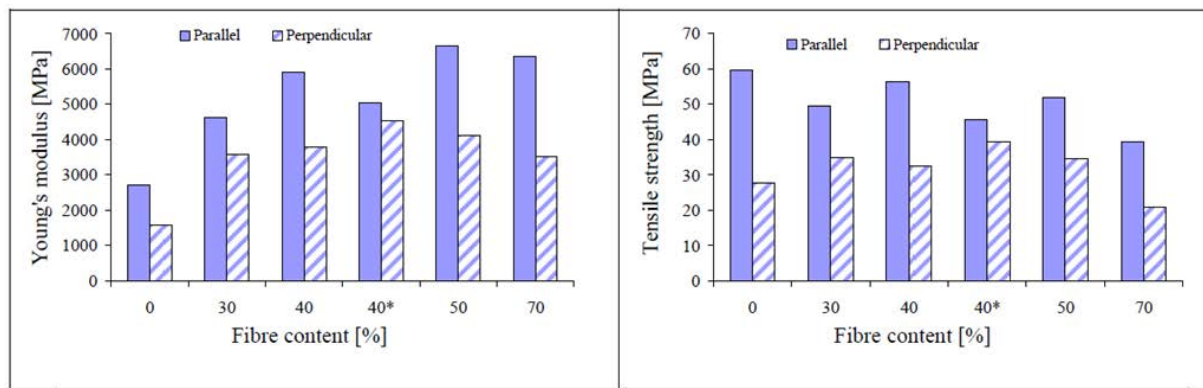


Figure 39 : Module d'Young et résistance à la traction de différents matériaux en fonction de la proportion de fibres comme renforts et de l'orientation (parallèle ou perpendiculaire) des fibres dans le matériau (Hargitai et al., 2008)

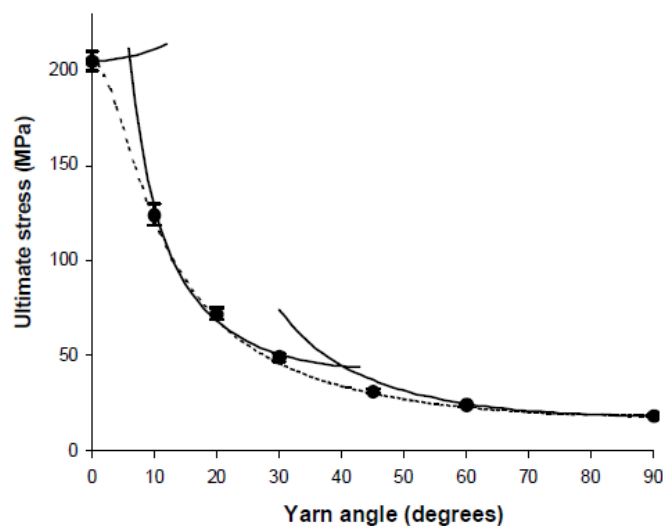


Figure 40 : Contrainte de rupture d'éprouvettes de chanvre-PET en fonction de l'angle des fibres par rapport à la direction de l'essai en traction (Madsen et al., 2003)

Une fois la quantité et la qualité des fibres prises en compte, il est possible **d'améliorer la cohésion entre la matrice et les renforts** en utilisant par exemple des **agents de couplage**.

On retrouve l'ajout d'un agent de compatibilité dans de nombreux travaux. Mutjé et al. (2007) et Pracella et al. (2006) ont par exemple utilisé l'anhydride maléique comme agent couplant et ont montré l'efficacité de cet ajout (Tableau 18 et Figure 41).

	Module de traction (MPa)		Module de flexion (GPa)		Élongation à la rupture (%)		Résistance à la traction (MPa)		Résistance à la flexion (GPa)		Résistance à l'impact (kJ/m ²)	
Teneur en agent couplant (% massique)	0	4	0	4	0	4	0	4	0	4	0	4
Teneur en fibre (% massique)												
0	27,6 ± 0,5		1,1 ± 0,1		9,3 ± 0,2		40,2 ± 1		1,1 ± 0,1		**	
20	29,5 ± 0,7	33,3 ± 0,4	2,1 ± 0,2	2,1 ± 0,2	3,4 ± 0,1	3,6 ± 0,2	53,1 ± 0,8	61,3 ± 0,3	3 ± 0,1	3,1 ± 0,2	16,1 ± 1,5	16,3 ± 1
30	32,9 ± 0,5	43,4 ± 1,0	2,6 ± 0,2	2,6 ± 0,2	3,1 ± 0,1	3,7 ± 0,2	58,9 ± 0,7	71,8 ± 1,1	3,8 ± 0,2	3,8 ± 0,1	12,7 ± 0,7	15,8 ± 1,4
40	32,8 ± 0,9	48,8 ± 1,8	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,7 ± 0,1	58,6 ± 0,4	80,2 ± 2,7	4,3 ± 0,2	4,5 ± 0,2	12 ± 0,7	17,4 ± 1,4

Tableau 18 : Propriétés mécaniques de composites chanvre-PP avec et sans agent couplant (Mutjé et al., 2007)

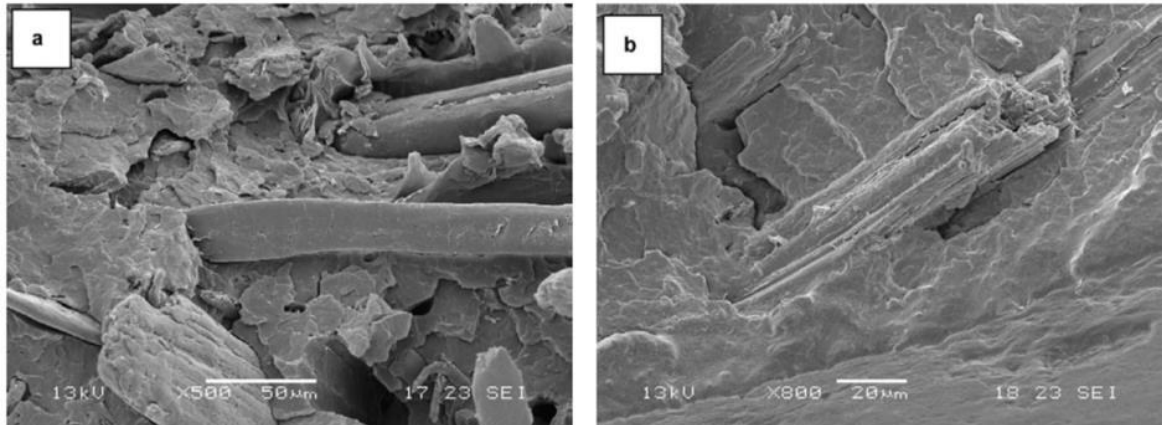


Figure 41 : Images au MEB des surfaces de rupture après des essais en traction pour (a) PP-chanvre 80-20 et (b) PP-chanvre-anhydride maléique 80-20-10 (Pracella et al., 2006)

Dans certains cas, il a été envisagé de remplacer l'agent de couplage par **un traitement des fibres**, visant à améliorer la compatibilité fibres-matrices sans additif. Bledzki et al. (2004) se sont par exemple intéressés à la modification de l'interface matrice/renforts en mettant en place un traitement de mercerisation à la soude (NaOH à 22 % pendant 60 minutes), à différentes températures. Les fibres seules ont ensuite été testées mécaniquement ainsi que les matériaux composites en flexion (Tableau 19).

Fiber treatment (22% NaOH, 60 min) treatment temperature	Fiber properties		Composite properties	
	Tensile stress at break (cN/tex)	Modulus of elasticity in tension (cN/tex)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus of elasticity (MPa)
Untreated	29.8	1148	148	5919
4°C	28.5	1617	226	11995
10°C	24.9	1214	228	11726
20°C	28.2	1701	219	12351

Tableau 19 : Influence de la mercerisation sur les fibres de chanvre et sur les matériaux composites formés (Bledzki et al., 2004)

Enfin, outre les paramètres liés aux fibres et à l'interface fibres-matrice, il est possible de faire varier les **paramètres liés au procédé** et notamment au point sensible du process : **l'extrusion**.

Une étude détaillée a été menée par Beaugrand and Berzin (2013) où sont pris en compte de nombreux paramètres liés à l'extrusion : humidité des fibres, vitesse de rotation de la vis, température d'extrusion, débit, profil de la vis... Certains des résultats de cet article sont présentés en Figure 42 et Figure 43. Il en ressort que la vitesse de rotation de la vis a peu d'influence sur les propriétés mécaniques du composite obtenu, contrairement au débit (les résultats sont nettement supérieurs dans le cas d'un débit de 1,5 kg/h, par rapport à un débit de 0,85 kg/h). L'humidité joue également un rôle différent selon la température fixée pour l'extrusion.

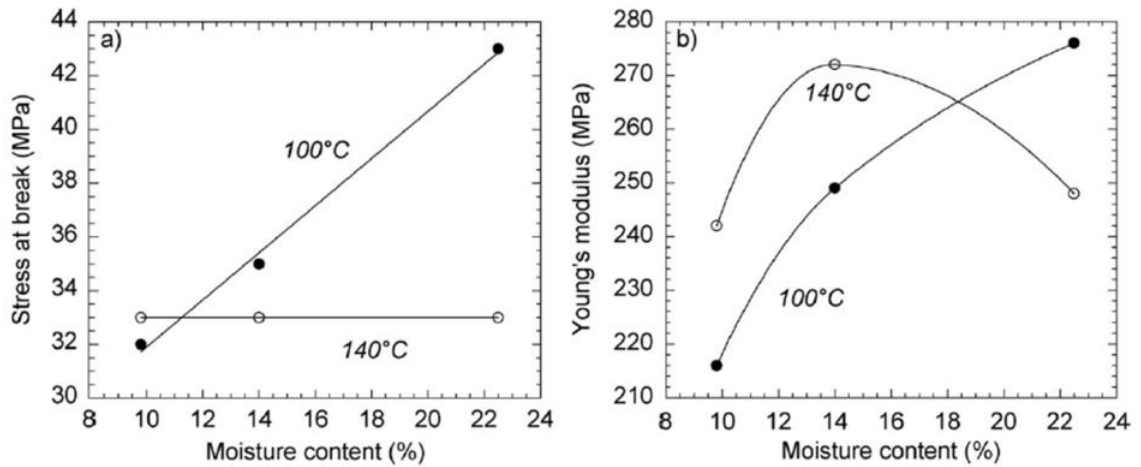


Figure 42 : (a) Contrainte de rupture et (b) module d'Young en fonction de l'humidité des fibres, dans le cas de deux températures d'extrusion (Beaugrand and Berzin, 2013)

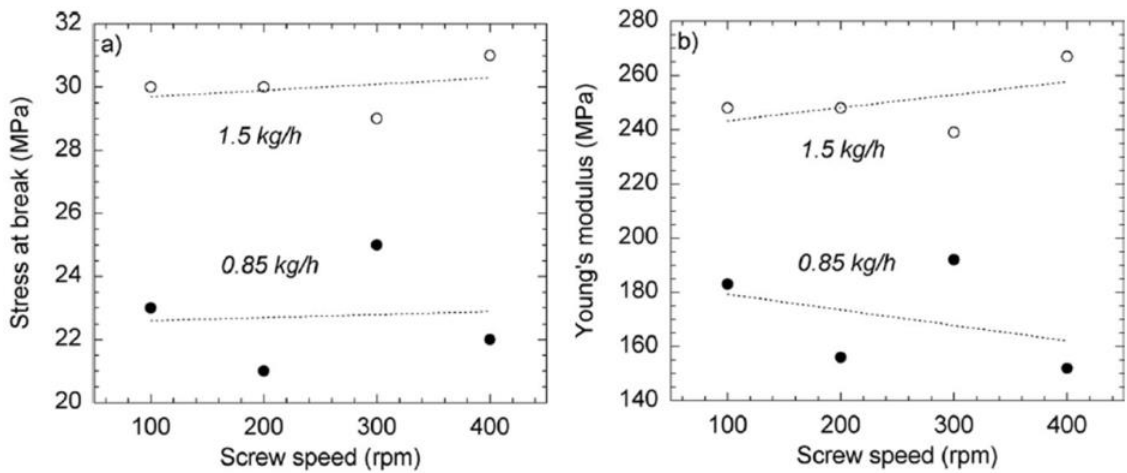


Figure 43 : (a) Contrainte de rupture et (b) module d'Young en fonction de la vitesse de rotation de vis, dans le cas de deux débits d'alimentation (Beaugrand and Berzin, 2013)

3.1.4. CARACTERISTIQUES RECHERCHEES POUR LA FIBRE

Il est important de s'interroger sur les qualités recherchées des fibres en vue de produire des matériaux composites de bonne qualité.

Ces qualités, évoquées par Bouloc (2006) et Colombari et Gouadec (2005), relèvent de plusieurs catégories :

- Critères **morphologiques** :
 - Bon ratio longueur/diamètre (L/D)
 - Fibres suffisamment longues pour jouer le rôle de renfort et ne pas être une simple charge, mais suffisamment courtes pour ne pas entraver la mise en œuvre facile du matériau
 - Surface permettant une bonne adhérence à la matrice
- Critères **physiques** :
 - Bonne résistance à la rupture
 - Bonne capacité d'élongation
 - Faible sensibilité aux variations de température et d'humidité
- Critères **chimiques** :
 - Taux de cellulose élevé
 - Taux de cristallinité de la cellulose élevé
 - Taux d'hémicelluloses bas

Les fibres doivent aussi être le plus **homogène** possible entre elles. La grande disparité de leurs propriétés est un des facteurs limitant leur utilisation par rapport aux fibres synthétiques, beaucoup plus régulières.

Enfin, la réalité industrielle vient rappeler qu'afin de trouver une place sur le marché, la fibre doit être produite à un **coût** permettant sa compétitivité face aux fibres synthétiques (verre et carbone, notamment). Cet aspect pécuniaire doit être pris en considération lors du développement de procédés de production de fibres.

3.1.5. INTERET DE L'EXPLOSION A LA VAPEUR DANS LA PRODUCTION DE MATERIAUX COMPOSITES

Au vu de la description de la « fibre idéale » pour la réalisation de matériaux composites et des modifications opérées par l'explosion à la vapeur sur les fibres de chanvre, ce procédé semble être prometteur pour produire des fibres de chanvre comme renfort.

En effet, l'explosion à la vapeur pourrait permettre d'obtenir des fibres fines (bon ratio L/D), présentant de bonnes propriétés mécaniques en ayant un taux de cellulose élevé. L'amélioration de la finesse des fibres pourrait améliorer la qualité de leur imprégnation au sein de la matrice. De plus, si un re-dépôt de lignine en surface des fibres pouvait être provoqué par l'explosion à la vapeur, la cohésion entre fibres et polypropylène pourrait être augmentée. En effet, Rozman et al. (2000) ont montré que la lignine pouvait jouer un rôle de compatibilisant dans la confection de composites fibres de coco-polypropylène. **Les exigences qualitatives requises pour former de bons renforts pourraient donc être atteintes avec l'explosion à la vapeur.**

De plus, la dispersion de ces qualités est réduite par ce traitement. Les fibres ainsi obtenues pourraient être **suffisamment homogènes** pour former un matériau final homogène lui aussi.

Enfin, le traitement par explosion à la vapeur pourrait être fait sans utilisation de produits additionnels, ce qui pourrait le rendre **financièrement compétitif** avec d'autres procédés, voire d'autres types de fibres non naturelles.

3.2. MATERIAUX TEXTILES

3.2.1. GENERALITES SUR LES TEXTILES

Par définition, un **matériau textile** est un matériau **issu du filage puis du tissage de fibres** à destination de l'habillement ou de l'ameublement et de la décoration.

L'utilisation de vêtements par l'Homme remonterait à 170 000 ans (Toups et al., 2011). Au départ de simples peaux de bêtes, des matériaux textiles ont ensuite été fabriqués à partir de fibres végétales et animales. Les techniques de tissage se sont peu à peu complexifiées puis automatisées jusqu'à obtenir la variété de textiles et de procédés que nous avons aujourd'hui.

Désormais, on peut distinguer deux grandes catégories de textiles :

- Les **textiles traditionnels** : vêtements, ameublement (draps, rideaux, nappes...)...
- Les **textiles techniques** : géotextiles, textiles médicaux, matériaux composites à renfort textile...

En général, une série d'étapes est nécessaire pour transformer les fibres brutes en matériaux textiles :

- **Préparation de la matière première**

La matière première doit en premier lieu être décortiquée et nettoyée (égrenage). Les fibres sont ensuite desserrées (cardage) et parallélisées (peignage, étirage).

- **Filature**

La filature consiste à transformer les fibres en fil. Cette étape se décompose généralement elle-même en trois sous-étapes :

- Une *mèche* (ou ruban) est réalisée à partir de fibres.
- La mèche est *roulée* en fil par torsion.
- Le fil est mis *en bobine* avant d'être tissé.

Deux grands types de procédés existent : la *filature pour fibres longues* (type laine) et la *filature pour fibres courtes* (type coton).

- **Tissage**

Lors du tissage, les fils sont entrecroisés perpendiculairement de manière à former le tissu. Généralement, un *fil de trame*, placé dans le sens de la largeur, permet de donner une cohérence aux *fils de chaîne*, disposés dans la longueur.

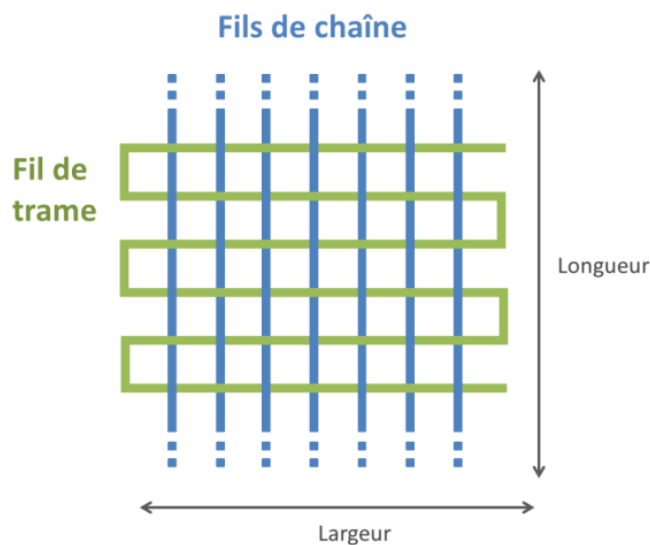


Figure 44 : Représentation de la trame traditionnelle et commune d'un tissu

3.2.2. APPLICATIONS ET ENJEUX

Bien que l'utilisation du chanvre pour la confection de matériaux textiles traditionnels soit deux fois millénaire, cette application demeure toujours **un enjeu industriel**.

Depuis la deuxième moitié du XXe siècle, les industries des fibres synthétiques et du coton ont dépassé celle du chanvre dans l'industrie textile (voir Figure 45). Cependant, la culture du chanvre est de nouveau vue comme **une alternative** à des filières souvent plus polluantes.

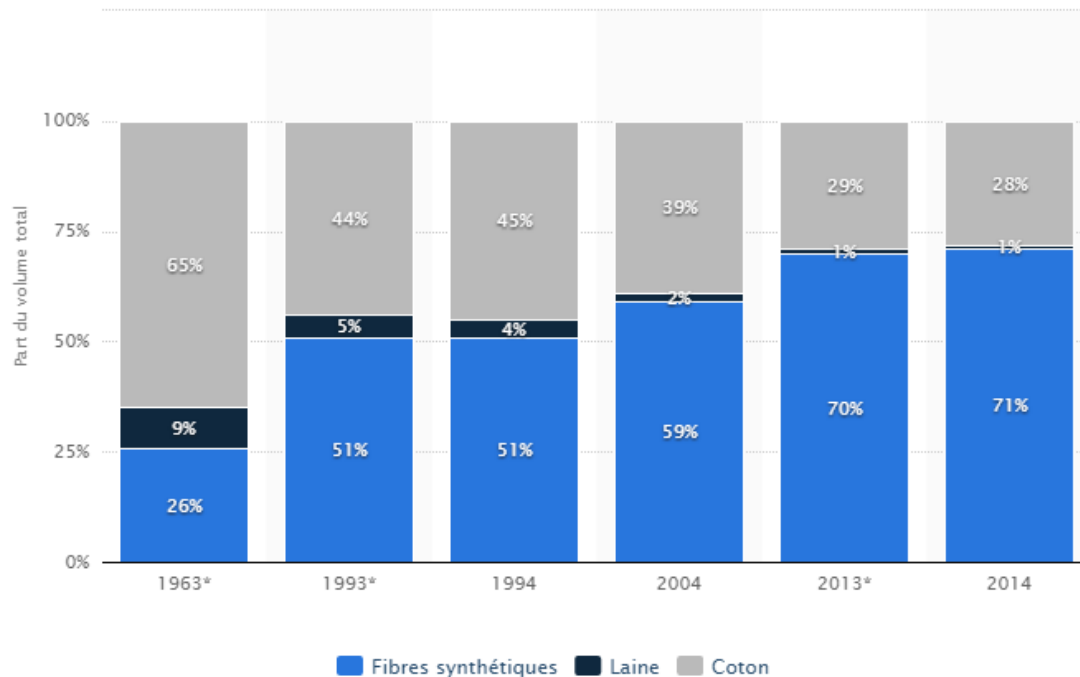


Figure 45 : Part (en volume) des fibres synthétiques, de la laine et du coton dans la production textile mondiale. Source : www.statista.com 2017

Avec une part de marché de **500 milliards de dollars**, le marché mondial du textile est extrêmement important. D'après l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) et l'Organisation des Nations Unies (ONU) (OCDE/FAO, 2016), le textile et l'habillement se classent au **troisième rang des échanges commerciaux mondiaux**, derrière l'électronique et l'automobile. Ce marché est largement dominé par les fibres synthétiques, avec notamment une production annuelle de 24,5 millions de tonnes de polyester. La part des fibres végétales est beaucoup plus faible et presque exclusivement constituée de coton. *23,6 millions de tonnes* de fibres de coton ont été produites en 2016 dans le monde. Avec seulement *30 000 tonnes* produites dans le monde cette même année, la fibre de chanvre est loin derrière. Cependant, cet immense écart peut désormais être perçu comme **un potentiel grandissant**.

En effet, selon le même rapport de l'OCDE et de l'ONU (OCDE/FAO, 2016), très peu de pays se partagent l'immense majorité de la production mondiale de coton. Les premiers pays producteurs sont la Chine, les Etats-Unis, l'Inde et le Pakistan. Cette disparité des zones de production implique nécessairement **des transports coûteux et polluants**. De plus, malgré un lobby du coton puissant et actif, la culture du coton est de plus en plus fortement remise en cause, en raison de ses conditions de croissance très exigeantes. En effet, la production d'1 kg de coton nécessiterait, selon les études, entre 5 et 29 tonnes d'eau et d'énormes quantités de pesticides (Hoekstra and Chapagain, 2006). Le chanvre, en revanche, est **très peu exigeant**, pousse à de nombreuses latitudes et altitudes et ne nécessite la plupart du temps ni arrosage, ni irrigation, ni pesticides (Bouloc, 2006). Les rendements à l'hectare en fibres de chanvre sont également légèrement supérieurs à ceux du coton.

Si la balance semble pencher très nettement en faveur des fibres de chanvre, pourquoi ne voit-on pas déjà des champs de chanvre inonder nos paysages ? La question est en réalité un peu plus complexe. Les énormes quantités de coton produites ont **contraint l'industrie du textile à adapter ses procédés aux fibres de coton**. Aussi, les stocks disponibles sont tels qu'il est possible de jouer sur des mélanges de lots de fibres dans le but d'obtenir artificiellement une matière première homogène et aux propriétés constantes.

Dans ce contexte, la qualité des fibres de chanvre a du mal à rivaliser. Il reste donc **un verrou technologique** à éliminer afin de produire des fibres de chanvre compétitives. Les fibres de chanvre devront s'approcher le plus possibles des exigences fixées par l'industrie textile, en terme de finesse et de régularité. L'idée de fabriquer des tissus avec un mélange chanvre/coton est envisagée dans un premier temps. Dans un second temps, l'objectif à long terme sera d'augmenter ce ratio chanvre/coton jusqu'à l'obtention de tissus fins uniquement à partir de chanvre. **De réelles perspectives économiques existent donc**. Ces perspectives resteront potentielles jusqu'à ce que ce verrou soit enfin levé.

3.2.3. CARACTERISTIQUES RECHERCHEES POUR LA FIBRE

Les fibres à destination de l'industrie textile doivent répondre à un certain nombre de critères :

- **Morphologiques :**
 - Les fibres doivent être fines, afin d'obtenir un tissu fin et souple.
 - Elles doivent être suffisamment longues pour pouvoir être intégrées au procédé de filature de type coton.
 - Leur surface ne doit pas être exagérément lisse, afin d'éviter le glissement des fibres les unes contre les autres au sein du fil.
- **Physiques :**
 - Bonne résistance à la rupture
 - Bonne capacité d'élongation
 - Faibles sensibilité aux variations de température et d'humidité
- **Chimiques :**
 - Taux de cellulose élevé
 - Taux de pectines bas

Enfin, comme dans le cas de l'industrie des matériaux composites, l'industrie textile requiert des fibres dont la **distribution des caractéristiques est relativement resserrée**. L'hétérogénéité des fibres d'un lot à l'autre et même au sein d'un même lot peut s'avérer problématique.

Le **coût de production** des fibres et la **consommation en eau et en énergie** sont également des paramètres à prendre en compte afin de rendre les fibres de chanvre compétitives avec celles du coton.

3.2.4. INTERET DE L'EXPLOSION A LA VAPEUR DANS LA PRODUCTION DE TEXTILES

Contrairement à l'ensemble des techniques d'affinage des fibres en usage actuellement, l'explosion à la vapeur présente des avantages certains :

- La consommation en eau et en énergie est relativement faible, ce qui induit directement un coût de traitement raisonnable.
- Alors que des traitements chimiques sont communément appliqués, l'explosion à la vapeur pourrait se faire avec très peu, voire aucun ajout de produits chimiques.

L'explosion à la vapeur semble donc **répondre aux exigences de l'industrie textile** en termes de **qualité** et de **coûts** des fibres produites.

4. FRICHES INDUSTRIELLES ET TECHNOSOLS

Le sol, couche supérieure de la croûte terrestre, est « le résultat de l'altération des roches mères sous-jacentes sous l'influence de divers mécanismes physiques, chimiques et biologiques, et de la dégradation de la matière organique d'origine végétale et animale » (Kanso, 2016). Ces sols remplissent des **fonctions essentielles à l'Homme** (croissance des plantes, maintien de la biodiversité, filtration de l'eau, stockage des nutriments et des substances...) (Morel et al., 2015). Cependant, ces sols ont parfois été altérés par une **intense activité humaine**.

4.1. IMPACT DES ACTIVITES HUMAINES SUR LES SOLS

Les sols ont peu à peu été modifiés, à cause de l'accroissement de la population et de l'activité humaine (Norra, 2009). Ces modifications ont majoritairement été causées par des apports dans le sol de matériaux d'origine naturelle. Des matériaux extraits des sols sont utilisés par l'homme, puis à nouveau libérés, ce qui crée des zones de concentrations anormales en certains composants (Morel et al., 2015). **Ces modifications altèrent les capacités du sol à accomplir ses fonctions**. Elles peuvent notamment conduire à un appauvrissement de la biodiversité, un tassement, de l'érosion, ou encore à la salinisation des sols (Richter, 2007). **Les friches industrielles** sont un cas extrême de dégradation des sols, en raison de fortes perturbations physiques et chimiques. On y trouve des concentrations très élevées de polluants persistants provenant de procédés industriels anciens et peu raisonnés (Huot et al., 2013).

Aujourd'hui, **400 friches industrielles** sont recensées en Lorraine, ce qui correspond à une surface de **8000 hectares** (Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie 2015).

Comme le montre la Figure 46, **les métaux lourds constituent la première source de contamination de ces sites**.

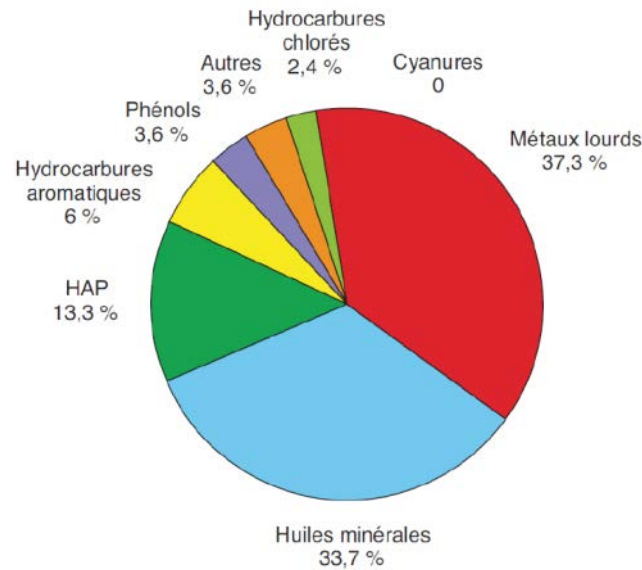


Figure 46 : Composition des sols en polluants (source : Agence Européenne pour l'Environnement, 2011)

4.2. LES TECHNOSOLS

Le Technosol a été défini dans la WRB (World Reference Base for soil resources) en 2006. Qu'il s'agisse de sols contaminés préexistants ou de sols reconstruits, il est question de sols contenant **20 % ou plus de matériaux technogéniques** (briques, béton, asphalte...) dans les **100 premiers centimètres du profil** (IUSS Working Group 2006).

Ces sols sont fortement **hétérogènes**, en raison de la grande diversité des matériaux technogéniques présents (Morel et al., 2005) et sont généralement plus contaminés que les sols naturels (Kanso, 2016).

Les Technosols possèdent des **caractéristiques physiques très médiocres**. Certains matériaux sont très grossiers, alors que la couche superficielle est souvent très dense, en raison d'un tassement dû au piétinement et au passage de véhicules. Les transferts d'eau et d'air ne sont donc pas optimaux (Morel et al., 2015).

La forte concentration en matériaux technogéniques implique également une **faible concentration en éléments nutritifs** (N, P, K), ce qui rend le sol peu fertile. La rétention des nutriments est faible et le pH relativement élevé (Morel et al., 2015).

Néanmoins, avec des apports en éléments nutritifs, la construction de Technosols pourrait remplacer l'utilisation de terres agricoles pour la culture de plantes valorisables non alimentaires. La construction de tels Technosols à partir de résidus industriels constituerait dans un même temps une **alternative à l'enfouissement de déchets**.

4.3. DYNAMIQUE DES METAUX DANS LES SOLS

De nombreux paramètres influencent la mobilité des métaux dans le sol (Morel et al., 2005).

Le premier de ces paramètres est **le pH**. En effet, le pH joue un rôle important dans la solubilité des précipités et la stabilité des complexes en solution (Rees, 2014). Par exemple, pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn, un pH élevé entraînera une diminution de la mobilité.

La mobilité des métaux dans le sol dépend également de **la mobilité de l'eau** dans le sol. La rétention de l'eau dans le sol et le taux d'humidité auront donc une incidence significative. **La température du sol** peut également agir directement ou indirectement sur la mobilité des métaux (Rees, 2014). Cependant, cette mobilité n'est pas identique pour tous les métaux. Elle dépend de l'affinité du sol avec les éléments qu'il contient, de leur capacité à former des complexes ou des précipités dans les conditions chimiques du sol en question. Généralement, la mobilité des métaux cationiques augmente suivant l'ordre $Pb < Cu < Cd < Zn < Ni$ (Gomes et al., 2001).

4.4. SOLS POLLUES ET PLANTES

Lors de la croissance de la plante, **les métaux sont absorbés par les racines**. Ce transfert peut se faire de différentes manières (Morel et al., 2005). Il peut être provoqué par simple **diffusion passive**, ou par le **flux provoqué par la transpiration de la plante** (Marschner, 2012). Les cations métalliques s'adsorbent aux parois cellulaires, en transitant par les espaces libres des racines. Les métaux peuvent aussi parvenir à l'intérieur des cellules racinaires en traversant la membrane plasmique grâce à des transporteurs membranaires (Rees, 2014). Une fois intégrés à l'intérieur de la cellule, les métaux peuvent être **stockés** à l'intérieur des vacuoles, ou **transportés** vers les parties aériennes via les vaisseaux du xylème (la chènevotte, dans le cas du chanvre).

On retrouve ainsi des plantes dites « **excluanes** » (accumulant très peu de métaux), « **indicatrices** » (équilibrant sa concentration en métaux avec celle du sol) et « **accumulatrices** » (dont la concentration se situe au-delà de celle du sol) (voir Figure 47).

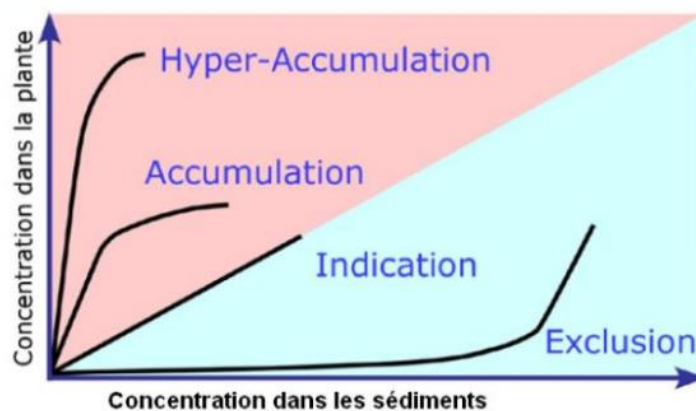


Figure 47 : Réponse des plantes à l'accroissement de la concentration en éléments traces dans les sédiments (Baker, 1981)

La présence abondante de friches industrielles dans nos paysages français et lorrains, ainsi que l'observation du comportement des plantes face aux métaux lourds, ont permis de développer des techniques de **phytoremédiation**. Bien que le mot soit apparu dès les années 1980 (Chaney, 1983), il a fallu attendre les années 1990 pour voir les premiers véritables travaux de réhabilitation de friches industrielles polluées par les plantes (Morel, 2012). Aujourd'hui, cette thématique représente un enjeu de taille pour une gestion durable de nos sols, de nos ressources et de nos paysages.

CONCLUSIONS DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET DEMARCHE DE LA THESE

L'état de l'art dressé dans ce premier chapitre place avant tout cette thèse dans son contexte.

Plusieurs constats ont été dressés :

- Le chanvre est une plante dont la culture est peu exigeante et possible sur des sols pollués.
- Un marché existe pour les fibres de chanvre dans l'industrie des matériaux composites et textiles.
- Afin que ces fibres puissent trouver toute leur place dans ce secteur, leurs propriétés doivent être améliorées jusqu'à égaler, voire dépasser celles d'autres fibres (fibres synthétiques, coton...).
- L'amélioration des caractéristiques des fibres de chanvre passe par le développement d'un traitement efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Ce procédé pourrait être l'explosion à la vapeur.
- Enfin, le territoire français compte de nombreuses friches industrielles dont les sols sont pollués voire inexploitable.

L'objectif de cette thèse est donc multiple.

Il s'agit en premier lieu de parvenir à **optimiser un procédé de traitement par explosion à la vapeur des fibres de chanvre**. La levée de ce frein technologique majeur pourrait, à moyen terme, venir dynamiser l'ensemble de la filière du chanvre en France.

Une autre finalité de cette thèse est d'**évaluer la possibilité d'utiliser des fibres de chanvre issues de Technosols**. La culture de chanvre sur des sols de friches industrielles pourrait donner lieu à une réhabilitation de ces sols jusqu'à présent inexploitable tout en évitant d'interférer avec le marché de l'agriculture alimentaire.

Afin de répondre à ces objectifs, les travaux de recherche menés dans le cadre de cette thèse ont été conduits selon trois axes principaux :

- 1) **Développement du procédé d'explosion à la vapeur appliqué aux fibres de chanvre.** Les travaux réalisés dans cette partie ont pour but de comprendre ce procédé, pour finalement optimiser ses paramètres. Deux campagnes d'essais ont été menées et les fibres obtenues ont été caractérisées afin d'être comparées avec des fibres traitées par d'autres moyens.
- 2) **Éléments pour une possible industrialisation.** Une fois les essais réalisés à l'échelle laboratoire, il est nécessaire de soulever quelques questions concernant l'étape d'industrialisation. Des matériaux composites ont notamment été conçus à partir de fibres de chanvre explosées puis testés. Cette partie a pour objectif de démontrer la faisabilité de l'utilisation de l'explosion à la vapeur dans l'industrie.
- 3) **Evaluation des qualités des fibres issues de Technosols.** L'objectif des travaux menés dans cette partie est de comparer les caractéristiques de fibres provenant de la filière agricole classique avec celles de fibres issues de Technosols. Pour cela, des cultures de chanvre ont été mises en place dans le cadre du projet LORVER (1) sur des parcelles en plein air, (2) en chambre phytotronique. Des essais ont aussi été menés pour voir le rôle que pourrait jouer l'explosion à la vapeur sur les teneurs des fibres en métaux lourds.

Ces trois axes sont repris dans les chapitres « Matériel et méthodes » et « Résultats et discussions ».

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

1. TRAITEMENT DES FIBRES DE CHANVRE PAR

EXPLOSION A LA VAPEUR ET CARACTERISATIONS

Une **première campagne d'essais** a été menée au sein de la Chaire de Recherche Industrielle sur l'Ethanol Cellulosique et les Biocommodités (CRIEC-B) de l'Université de Sherbrooke. Un premier **plan d'expériences** a été établi dans le but d'optimiser les conditions d'explosion des fibres de chanvre (temps de séjour, température et concentration en soude du liquide d'imprégnation).

1.1. DESCRIPTION DU REACTEUR UTILISE

Les essais ont été réalisés dans **un réacteur de 4,8 L** relié par une vanne pneumatique à un éclateur de 20 L. Le diamètre du conduit reliant le réacteur à l'éclateur impose de couper les fibres avant traitement, pour éviter les bouchons et permettre un passage facile du réacteur à l'éclateur. Le réacteur et l'exploseur sont alignés verticalement.

1.2. FIBRES

Les fibres utilisées pour ces essais sont des fibres de chanvre de la variété USO-31. Ce chanvre a été cultivé à proximité de Shefford, au Québec (Canada) (coordonnées GPS N 45,21 O 72,34). Cultivé selon les techniques courantes en applications au Québec, il a été semé en avril 2013 et coupé à quelques centimètres au-dessus du sol en septembre 2013. Il a ensuite subi un rouissage hivernal, puis il a été défibré. La fibre a été isolée et séchée dans un lieu ventilé, puis stockée dans un lieu sec durant un an.

1.3. TRAITEMENT

Le traitement mis en œuvre est composé de plusieurs étapes successives, détaillées en Figure 48.

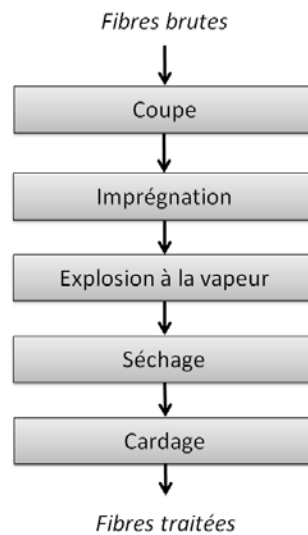


Figure 48 : Etapes du traitement des fibres réalisé pour la première campagne d'essais

1.3.1. COUPE

Afin de permettre le passage des fibres du réacteur à l'éclateur lors de la décompression explosive, les fibres ont d'abord dû être **coupées à une longueur moyenne de 2-3 cm**.

1.3.2. IMPREGNATION

Les fibres ont été **imprégnées dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (0 ; 4 ; 8 % (m/m))**. L'imprégnation consiste en une macération de 15 heures à température ambiante, sans agitation, avec un ratio liquide/fibres de 15/1.

Les fibres ont ensuite été pressées (100 psi / 6,9 atm) afin de retirer le liquide interstitiel en excès.

1.3.3. EXPLOSION

Afin de permettre le vapocraquage, environ 300 g de fibres humides (≈ 100 g sèches) sont placées dans le réacteur. Une vanne est ouverte, permettant l'entrée de la vapeur dans le réacteur. Un thermocouple permet de suivre la montée en température et de comptabiliser le temps de séjour à partir du moment où la température de consigne est atteinte. La température de consigne est maintenue constante à plus ou moins 2 °C près grâce à l'ouverture et fermeture de l'entrée de vapeur, dont la température est légèrement plus élevée que la température de consigne du réacteur. Lorsque le temps de séjour est écoulé, une vanne pneumatique déclenche l'ouverture entre le réacteur et l'éclateur, et **les fibres sont projetées dans ce dernier sous l'effet de la pression.**

1.3.4. SECHAGE

Après explosion, les fibres sont récupérées dans l'éclateur, puis pressées (100 psi / 6,9 atm) afin d'extraire le surplus de liquide. **Trois lavages et pressages successifs sont effectués**, avec un volume de 1,5 litre d'eau pour chaque lavage. Les fibres ont ensuite été **ouvertes** à la main et **séchées** à l'étuve à 104°C pendant 24 heures, avant d'être conditionnées à 20°C $\pm$ 2°C et 65 % $\pm$ 4 % d'humidité relative.

1.3.5. CARDAGE

Le **cardage** a été effectué au CETELOR (Centre d'Essais Textile Lorrain, Université de Lorraine), à Epinal. Le cardage a été fait sur une cardeuse comprenant un cylindre principal et trois paires de rouleaux permettant le travail et la séparation des fibres (voir Figure 49). Cette carde est adaptée au traitement des fibres naturelles pour des applications textiles.



Figure 49 : Cardeuse utilisée au CETELOR

1.4. CARACTERISATIONS

1.4.1. CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES DES FIBRES

1.4.1.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

L'**analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)** a été faite dans les locaux de l'ENSTIB (Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois), à Epinal. Les images ont été prises avec un microscope Hitachi 3000, à une tension d'accélération de 15 kV.

Des images de groupes de fibres ont été prises afin d'observer l'état de surface des fibres (Figure 50).

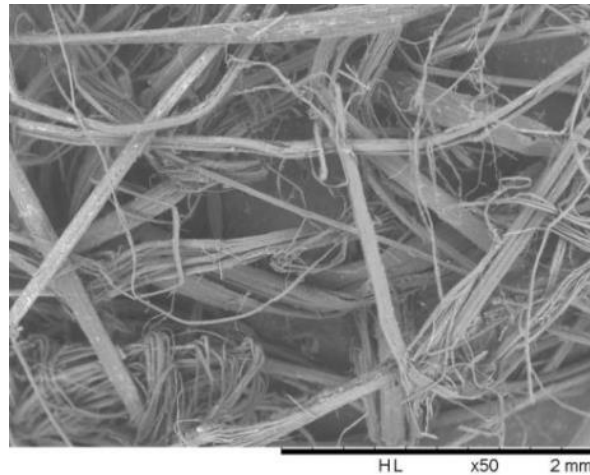


Figure 50 : Photographie MEB permettant d'observer l'état de surface des fibres

D'autres images ont permis d'observer les sections transversales des fibres. Pour cela, les fibres ont été parallélisées manuellement pour former des mèches de fibres (Figure 51). Ces mèches de fibres ont été sectionnées à l'aide d'une lame de microtome afin de trancher nettement les sections transversales (Figure 52). Les sections transversales de ces mèches ont été observées et photographiées à l'aide du microscope à différents grossissements (Figure 53).



Figure 51 : Mèche de fibres parallélisées

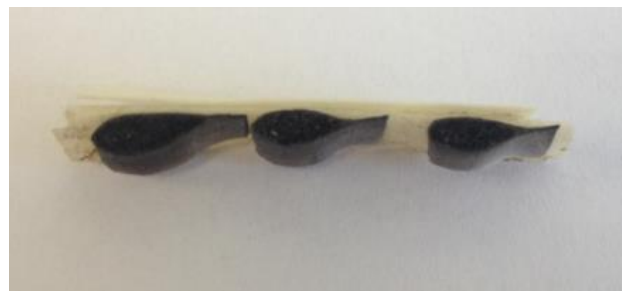


Figure 52 : Mèches de fibres coupées transversalement et métallisées pour être observées

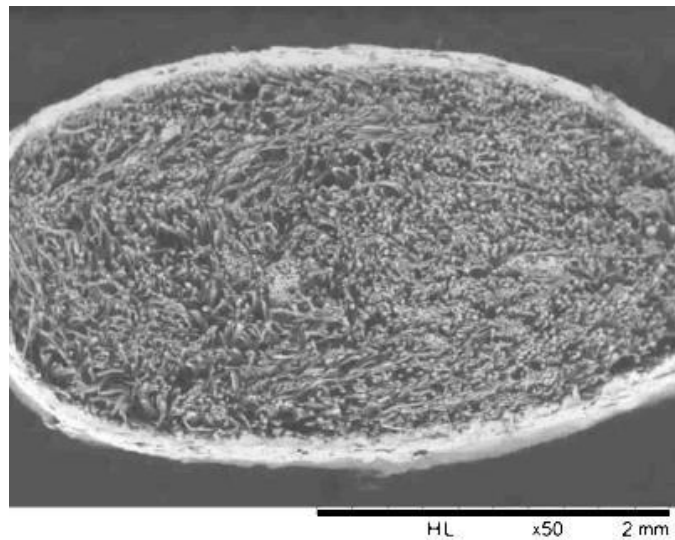


Figure 53 : Image MEB d'une section transversale d'un groupe de fibres permettant de mesurer les diamètres

1.4.1.2. MESURE DES DIAMETRES ET INDICE D'UNIFORMITE (IU)

La **mesure des diamètres** a été faite à partir des images MEB des fibres en coupes transversales et à l'aide du logiciel Image Pro Premier 9.2.

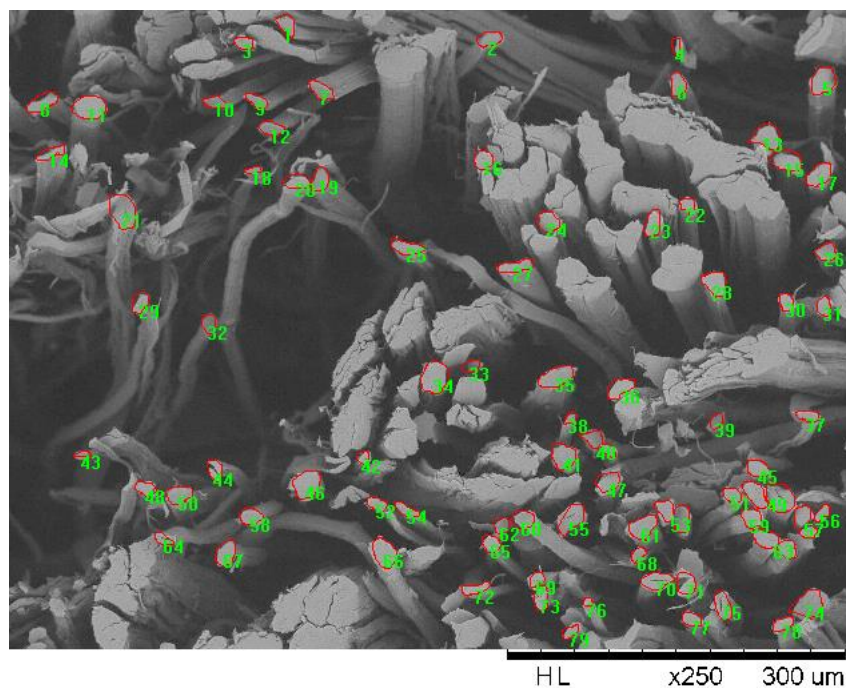


Figure 54 : Copie d'écran du logiciel Image Pro Premier 9.2 lors de la mesure des diamètres. Les contours des fibres unitaires ont été tracés et numérotés

Les diamètres ont été mesurés sur des images au grossissement 250 X. Au moins 500 fibres ont été mesurées pour chacun des lots.

A partir des valeurs obtenues, des moyennes et écarts-types ont pu être calculés et des histogrammes de distribution tracés.

L'**Indice d'Uniformité (IU)** a également été calculé d'après la définition suivante :

$$IU = \frac{\text{diamètre moyen de toutes les fibres de l'échantillon}}{\text{diamètre moyen de la moitié supérieure des fibres de l'échantillon}}$$

Cette grandeur, généralement exprimée en pourcentage, est communément utilisée dans l'industrie du coton afin d'évaluer la qualité d'une fibre. Cette valeur est en général comprise entre 75 et 85 % dans le cas des fibres de coton (source : Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD)).

1.4.1.3. TAUX DE DEFIBRAGE (D)

Le **taux de défibrage** a été défini de la manière suivante :

$$D(\%) = \frac{\text{somme des surfaces des sections des fibres unitaires}}{\text{somme des surfaces des sections de toutes les fibres}} \times 100$$

Pour parvenir à le déterminer, il a fallu mesurer dans un premier temps le diamètre des fibres unitaires, puis dans un deuxième temps celui de l'ensemble des fibres de l'échantillon. La distinction entre fibres unitaires et groupes de fibres unitaires a été faite de manière subjective à partir des photos. Dans la définition du taux de défibrage, la mise en jeu des surfaces des sections plutôt que le simple nombre de fibres unitaires et techniques permet de décrire l'échantillon de la manière la plus représentative possible.

1.4.1.4. MESURE DES LONGUEURS ET INDICE D'UNIFORMITE (IU)

Pour la **mesure des longueurs**, les fibres ont été placées sur une lamelle de microscope avec un léger dépôt d'huile, afin de maintenir la fibre au plus près de la lamelle.

Des images ont ensuite été prises au microscope optique. Ces images ont été analysées grâce au logiciel Image J. Au moins 200 fibres ont été mesurées pour chacun des échantillons.



Figure 55 : Exemple de photo (fibres non traitées) prise au microscope optique en vue de mesurer les longueurs de fibres

Comme pour le cas des diamètres, l'**Indice d'Uniformité (IU)** a également été calculé d'après la définition suivante :

$$IU = \frac{\text{longueur moyenne de toutes les fibres de l'échantillon}}{\text{longueur moyenne de la moitié supérieure des fibres de l'échantillon}}$$

Indice d'Uniformité (%)	Appréciation
> 85	Très régulier
83-85	Régulier
80-82	Moyen
77-79	Irrégulier
<77	Très irrégulier

Tableau 20 : Tableau d'appréciation de l'uniformité des longueurs de fibres de coton (CIRAD)

1.4.2. CARACTERISATIONS CHIMIQUES

1.4.2.1. DETERMINATION DU TAUX DE FRACTION INSOLUBLE DANS L'ACIDE (LIGNINE DE KLASON) ET DES TAUX DE SUCRES

a. Mesure de l'humidité

Lors des caractérisations chimiques des fibres, les masses de biomasses utilisées sont **considérées sèches**.

L'**humidité** a donc dû être mesurée et intégrée dans les différents calculs. Cette mesure d'humidité a été effectuée de la manière suivante :

Environ 1 g de matière humide est pesée dans une coupelle d'aluminium préalablement pesée sèche. Cette coupelle est placée dans une étuve à 104°C jusqu'à stabilisation de sa masse (environ 24 heures). Ensuite, l'humidité est calculée selon la formule :

$$H(\%) = \frac{\text{masse humide} - \text{masse sèche}}{\text{masse sèche}} \times 100$$

Chaque mesure est répétée au moins trois fois.

b. Extraction au Soxhlet

La matière est d'abord broyée dans un broyeur à billes, puis **extraite à l'aide d'un Soxhlet**. Pour cela, elle est placée dans une cartouche de cellulose au-dessus d'un ballon contenant du dichlorométhane. Ce solvant étant aprotique et de polarité moyenne, il permet de retirer la majeure partie des extractibles contenus dans les fibres. Au moins quinze cycles d'extraction sont nécessaires afin de considérer l'extraction complète.

c. Détermination du taux de lignine de Klason

La méthode utilisée, basée sur la norme TAPPI 222, consiste en une **hydrolyse à l'acide sulfurique**.

175 mg de biomasse sèche et extraite sont placés au contact de 1,5 mL d'acide sulfurique à 72 % massiques. Le mélange est placé dans un bain thermostaté à 30°C pendant 1 heure et régulièrement agité à l'aide d'une baguette en verre. 42 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés dans le but d'atteindre une concentration de 4 % massiques en acide sulfurique. L'ensemble est alors placé dans un autoclave à 121°C (environ 1,5 bar de pression) pendant une heure.

Après refroidissement, le précipité (insoluble dans l'acide) est filtré sur un filtre en microfibres de verre dont le seuil de filtration est de 1,2 µm. Il est ensuite placé à l'étuve à 104°C pour être séché puis pesé.

Le **taux de lignine de Klason** est défini de la manière suivante :

$$L(\%) = \frac{\text{masse du précipité sec}}{\text{masse sèche de l'échantillon initial}} \times 100$$

d. Dosage des sucres simples

Le filtrat obtenu lors de l'étape précédente est récupéré et dilué dans une fiole de 100 mL. Ce liquide, riche en sucres simples, est analysable par chromatographie ionique.

La séparation et la quantification des monosaccharides et des acides uroniques se fait par **chromatographie échangeuse d'anions haute performance avec détection ampérométrique pulsée** (HPAEC-PAD), sur un système Dionex ICS-3000 constitué d'une pompe gradient SP, d'un passeur AS, d'un détecteur électrochimique ED fonctionnant avec une électrode d'or, une électrode de référence Ag/AgCl et le logiciel Chromeleo version 6.8.

Une colonne Carbpac PA20 (3 x 15 mm, Dionex) mise derrière une colonne de garde (3 x 30 mm, Dionex) est utilisée en phase stationnaire. La phase mobile est constituée d'eau, d'une solution aqueuse à 250 mM NaOH et d'une solution aqueuse à 1 M NaOAc et 20 mM NaOH.

Les sucres et acides uroniques sont séparés en utilisant des conditions isocratiques et un gradient d'élution linéaire décrits dans le Tableau 21.

temps (min)	H ₂ O (%)	250 mM NaOH (%)	1 M NaOAc + 20 mM NaOH (%)
-24	0	100	0
-10	99,2	0,8	0
0	99,2	0,8	0
18	99,2	0,8	0
20	75	20	5
37	40	20	40
41	0	100	0

Tableau 21 : Gradients d'élution utilisés pour la détermination par chromatographie ionique des taux de sucres simples et d'acides uroniques

Les échantillons sont dilués 100 fois, avant d'être injectés avec une boucle entière de 25 µL. La température est fixée à 35°C et le débit à 0,4 mL/min.

Sont identifiés et dosés : l'**arabinose** (Ara), le **ramnose** (Rha), le **galactose** (Gal), le **glucose** (Glc), le **xylose** (Xyl), le **mannose** (Man) et l'**acide galacturonique** (GalUA).

1.4.2.2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR) EN REFLECTANCE TOTALE ATTENUÉE (ATR : ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE)

Des **analyses en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)** ont été réalisées au sein du LCPME, en collaboration avec Fabienne Quilès, chargée de recherche CNRS.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser les fibres en surface. Avec les paramètres utilisés, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente est d'environ 1 μm .

Les mesures ont été faites sur un appareil Infrarouge Bruker Tensor 27, avec un cristal de sélénure de zinc (ZnSe) avec lequel 6 réflexions ont été réalisées.

Les différents échantillons du plan d'expériences ont été analysés, ainsi que deux types de fibres brutes : 1) les fibres brutes ayant servi aux expériences de cette campagne d'essais (fibres québécoises ayant subi un rouissage hivernal) ; 2) des fibres brutes non rouies. L'analyse de ces deux types de fibres brutes pourrait apporter des informations supplémentaires sur la phase de rouissage des fibres.

Les résultats ont été interprétés par analyse statistique grâce à la **méthode BPSS** (Bayesian Positive Source Separation). Cette méthode statistique d'analyse de mélanges, décrite et développée par différents auteurs (Dobigeon et al., 2009; Moussaoui et al., 2004, 2006) permet de décomposer les spectres infrarouges obtenus à partir d'un mélange de composants, en différents spectres correspondants à chacun de ces composants.

L'identification des pics lors de l'interprétation des spectres a été faite à l'aide des tables d'assignation présentées en ANNEXE 1.

D'après la loi de Beer-Lambert-Bouguer, ce modèle de mélange est supposé linéaire instantané :

$$X_i(v_k) = \sum_{j=1}^n A_{(i,j)} S_j(v_k) + E_i(v_k) \quad \text{pour } k = 1, \dots, N$$

où $X_i(v_k)$ et $S_j(v_k)$ représentent respectivement la $i^{\text{ème}}$ observation et la $j^{\text{ème}}$ absorption de composant pur à la longueur d'onde (v_k), et $\{A_{(i,j)}\}_{j=1}^n$ représentent les coefficients de mélange, qui se trouvent être proportionnels à la concentration du $n^{\text{ème}}$ composant pur dans le $i^{\text{ème}}$ mélange. Le terme de bruit $E_i(v_k)$ représente les erreurs de mesure et les incertitudes dues au modèle (Moussaoui et al., 2004).

Pour mener à bien cette analyse, les spectres ont été normés à 1 sur la région 1800-800 cm^{-1} . Ils ont été analysés dans les régions 3580-2750 et 1800-800 cm^{-1} ; ou seulement dans la région 1800-800 cm^{-1} .

1.4.2.3. CRISTALLINITE DE LA CELLULOSE

La **cristallinité de la cellulose** contenue dans les fibres a été mesurée au sein des laboratoires de l'INRA, à Champenoux. Les mesures ont été faites par **diffraction à rayons X** et la méthode empirique de Segal a été utilisée (Kennedy et al., 2005; Segal et al., 1959).

Cette méthode repose sur un principe exposé par Lapinoja en 1972 :

« L'hypothèse de base dans la détermination de la cristallinité des polymères à haut poids moléculaire réside dans l'additivité des diffractions des rayons X des phases amorphes et cristallines. » (Lapinoja, 1972)

L'estimation de l'indice de cristallinité peut donc être réalisée en faisant le rapport entre la hauteur du pic 002 à $2\theta = 22,8^\circ$ et la hauteur du diffractogramme à l'angle $2\theta = 18,5^\circ$, en prenant comme référence la ligne de base du diffractogramme (Figure 56).

L'indice de cristallinité de Segal est alors défini de la manière suivante :

$$CrI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

Avec :

- CrI (%) : Indice de cristallinité de la cellulose, en %
- I₀₀₂ : maximum d'intensité de la diffraction associée au plan 002 plus l'intensité de diffraction associée à la fraction amorphe de la cellulose à l'angle $2\theta = 22,8^\circ$
- I_{am} : intensité de diffraction associée à la fraction amorphe de la cellulose à l'angle $2\theta = 18,5^\circ$.

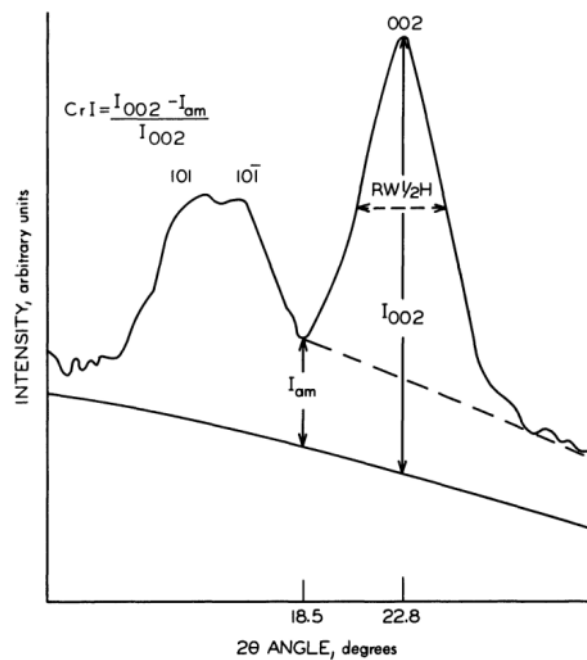


Figure 56 : Principe de détermination de l'indice de cristallinité par la méthode empirique de Segal (Lapinoja, 1972)

1.4.2.4. PHASE LIQUIDE ISSUE L'EXPLOSION

Lors de l'explosion, la phase liquide obtenue a été récupérée et ramenée à un volume connu.

Cette phase liquide a ensuite été hydrolysée en ajoutant une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 4 % (m/m), puis en la plaçant durant une heure dans un autoclave à $121^\circ C$.

Suite à cette hydrolyse, le mélange obtenu a été neutralisé avec du carbonate de calcium (CaCO_3) puis analysé par **chromatographie en phase liquide à haute performance** (HPLC : high pressure liquid chromatography).

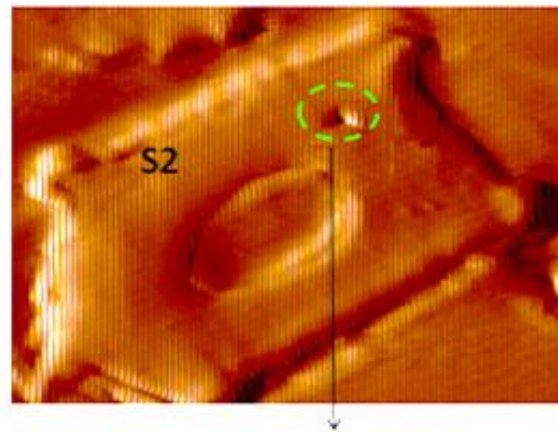
Les quantités de glucose, xylose et arabinose libérées ont ainsi pu être quantifiées.

1.4.3. CARACTERISATIONS MECANIQUES

Le test classique pour évaluer les propriétés mécaniques de fibres végétales est un essai sur dynamomètre. Cependant, cette méthode présente certains inconvénients. D'abord, des fibres trop courtes ne peuvent pas être testées sur un dynamomètre. La distance entre les mâchoires du dynamomètre fixe la longueur minimum des fibres. Ensuite, les fibres techniques végétales étant très hétérogènes et irrégulières, la variabilité des résultats obtenus avec un dynamomètre est extrêmement élevée. Le nombre de fibres unitaires constituant la fibre technique joue en effet un rôle trop important dans les propriétés mécaniques de cette fibre.

La méthode choisie pour la caractérisation mécanique des fibres a donc été la **nanoindentation**. Cette technique permet d'obtenir le module d'élasticité de la fibre à partir d'une fibre unitaire (Moon et al., 2009).

Les essais ont été réalisés au sein de l'Université du Bío-Bío, au Chili, à l'aide d'un nanoindenteur Hysitron TI900, équipé d'une pointe de diamant de type Cube Corner. Les essais ont été faits sur la couche S2 des fibres (Figure 57) suivant un cycle de charges croissantes, jusqu'à atteindre une charge maximale de 100 μN au bout de 104 secondes (Figure 58).



Point de nanoindentation

Figure 57 : Photographie en microscopie montrant le point d'impact de la pointe de diamant avec une fibre (Photo : Jorge A. Chávez, Université du Bío-Bío)

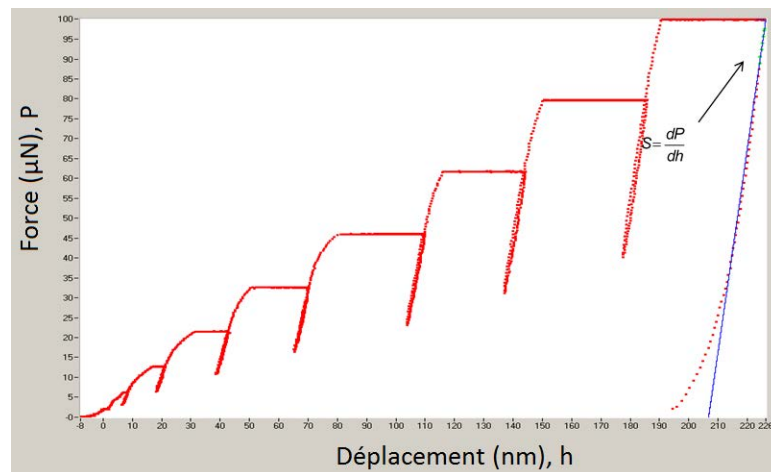


Figure 58 : Force appliquée par la pointe de diamant en fonction de son déplacement

Afin de pouvoir effectuer correctement le test, les fibres unitaires ont été prises dans une résine, puis la section transversale a été faite avec une lame de microtome.

Les valeurs de la dureté (H) et du module d'élasticité (E) sont établies avec les relations suivantes :

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

Où P_{max} est la charge mesurée à une profondeur maximum de pénétration h , et A est la projection de la surface de contact entre la pointe de diamant et le matériel pour la valeur P_{max} .

Le module d'indentation réduit (E_r) peut être déterminé avec l'expression suivante :

$$E_r = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}}$$

Où dP/dh est la pente de la courbe de décharge.

Le module d'élasticité (E) peut donc être calculé de la manière suivante :

$$E = (1 - \nu_s^2) \left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1}$$

Où ν_s et ν_i sont les coefficients de Poissons respectifs de la fibre et de l'indentateur et E_i est le module d'élasticité de la pointe de diamant.

Cette méthode de détermination des propriétés mécaniques des fibres a été proposée et utilisée par l'équipe de William Gacitúa, à l'Université du Bío-Bío (Gindl and Schöberl, 2004; Muñoz et al., 2012; Wu et al., 2010).

Les résultats présentés sont les moyennes de 30 répétitions.

1.5. PLAN D'EXPERIENCES

La première campagne d'essais a été réalisée selon un **plan d'expériences composite centré à trois niveaux**.

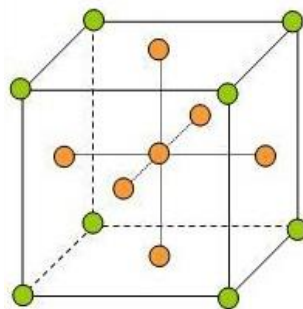


Figure 59 : Représentation schématique d'un plan d'expériences composite centré. Chacun des axes représente un facteur. Les points représentent les conditions des différents essais réalisés.

Ce type de plan d'expériences est un bon compromis pour limiter le nombre d'essais et pouvoir néanmoins estimer des surfaces de réponses.

Suite à des essais préliminaires, les facteurs et leurs différents niveaux ont été posés ainsi :

- **Température de traitement T** : 190 ; 200 et 210°C.
- **Temps de séjour dans le réacteur t** : 1 ; 3 et 5 minutes.
- **Concentration massique en NaOH du liquide d'imprégnation [NaOH]** : 0 ; 4 et 8 %.

Les essais réalisés sont détaillés dans le Tableau 22, p 149.

Les résultats ont ensuite été interprétés à l'aide du logiciel JMP 11.0.0.

2. APPLICATIONS ET ELEMENTS SUR UNE POSSIBLE INDUSTRIALISATION

Afin de pouvoir envisager une **industrialisation du procédé** de traitement par explosion à la vapeur dans le cadre du projet LORVER, certains éléments doivent être pris en compte et certains essais doivent être réalisés afin de pouvoir passer une **étape de validation**.

2.1. APPLICATIONS

2.1.1. MATERIAUX TEXTILES

Les essais menés dans cette partie ont été réalisés sur le réacteur d'explosion à la vapeur développé au LERMAB. Ce réacteur a notamment permis d'obtenir des fibres explosées longues, car le traitement n'a pas nécessité de couper les fibres avant explosion.

2.1.1.1. DESCRIPTION DU REACTEUR UTILISE

Le réacteur conçu au LERMAB est présenté sur la Figure 60. Il s'agit d'un réacteur de 2L, aligné horizontalement avec l'éclateur. Les deux sont séparés par une vanne d'ouverture pneumatique de même diamètre que le réacteur. Une grande partie des commandes se fait depuis un ordinateur relié au dispositif expérimental. L'interface est représentée en Figure 61.

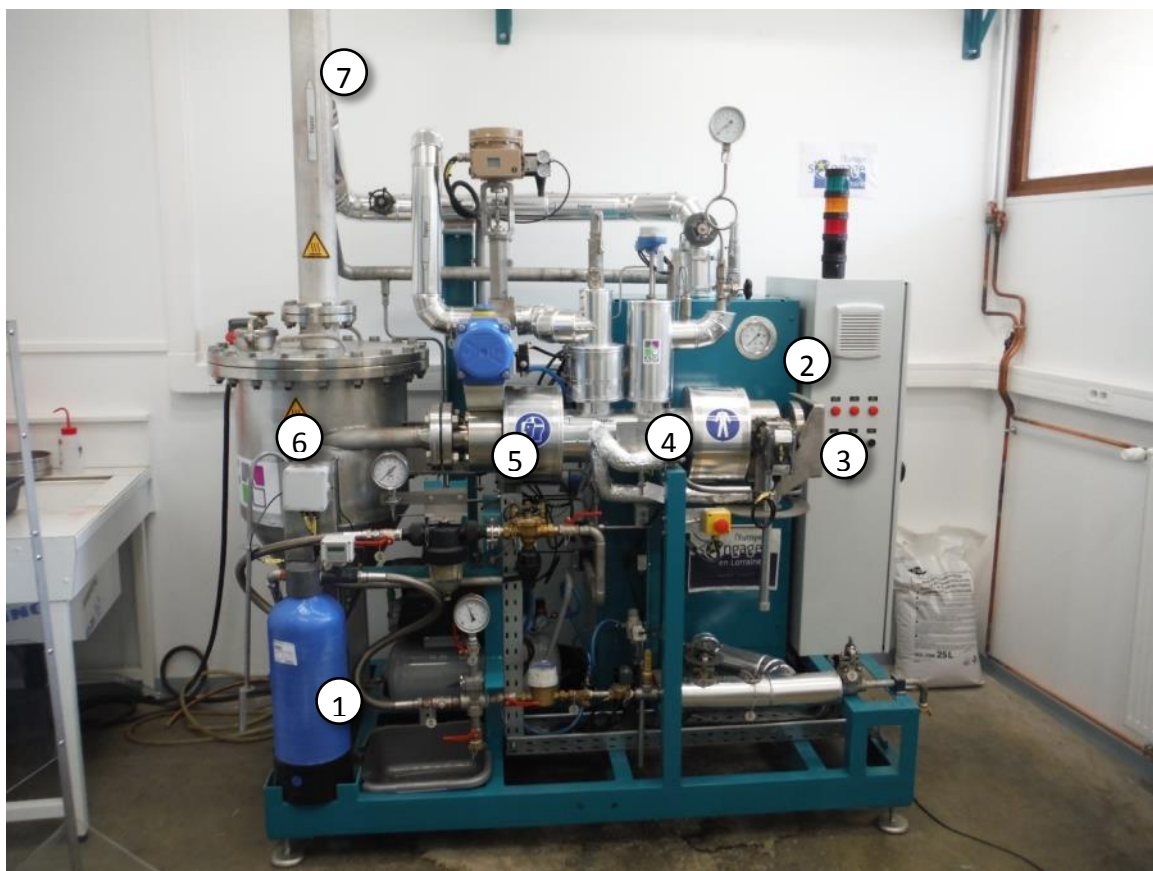


Figure 60 : Pilote d'explosion à la vapeur (LERMAB). 1 : filtration de l'eau entrante ; 2 : générateur de vapeur ; 3 : ouverture du réacteur ; 4 : réacteur ; 5 : vanne d'ouverture pneumatique ; 6 éclateur ; 7 : évent (évacuation de la vapeur)

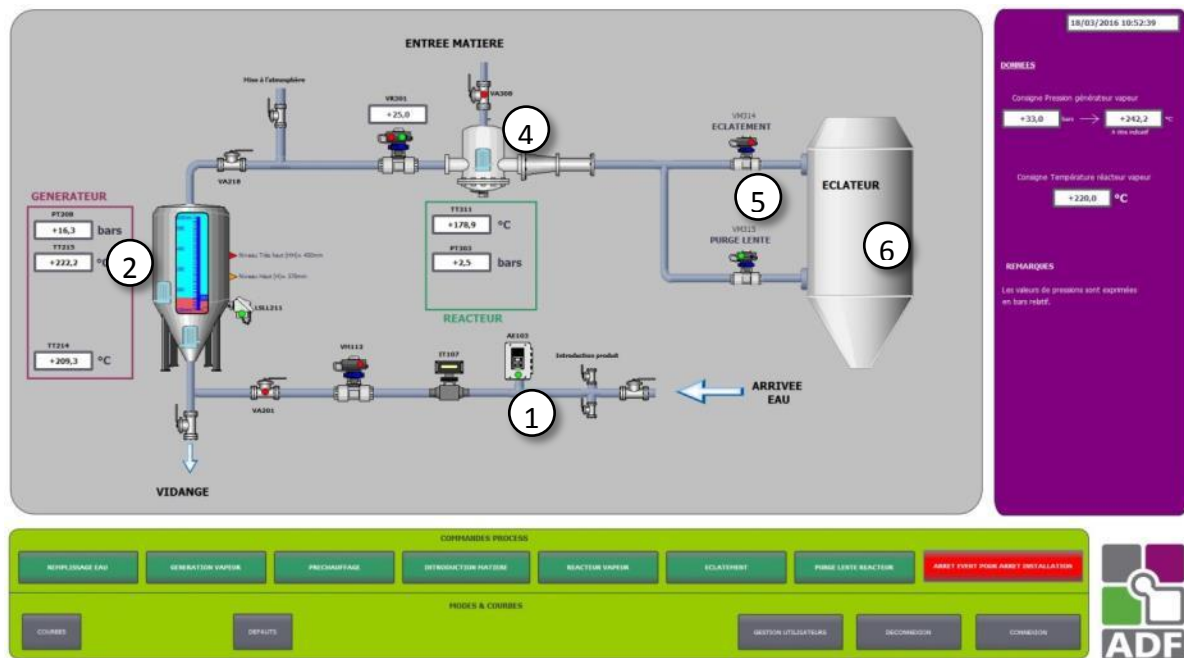


Figure 61 : Interface de contrôle du réacteur. 1 : filtration de l'eau entrante ; 2 : générateur de vapeur ; 4 : réacteur ; 5 : vanne d'ouverture pneumatique ; 6 éclateur

La température dans le réacteur est contrôlée avec un thermocouple. La température augmente dans le réacteur en ouvrant l'arrivée de vapeur du générateur. Un système de thermostat permet de maintenir la température de consigne durant la durée de l'essai jusqu'à ouverture de la vanne d'explosion.

2.1.1.2. FIBRES

Les fibres de chanvre utilisées pour cette campagne d'essais proviennent de la Chanvrière de l'Aube, une coopérative située à Bar-Sur-Aube (10). Il s'agit de *Cannabis sativa L.* de la variété Fedora 17. Les fibres ont été cultivées lors de la saison 2015. Ce sont des fibres produites en vue d'applications textiles, qui n'ont subi aucun rouissage.

2.1.1.3. TRAITEMENT

Comme pour la première campagne d'essais, le traitement par explosion à la vapeur se compose de plusieurs phases, décrites sur la Figure 62.

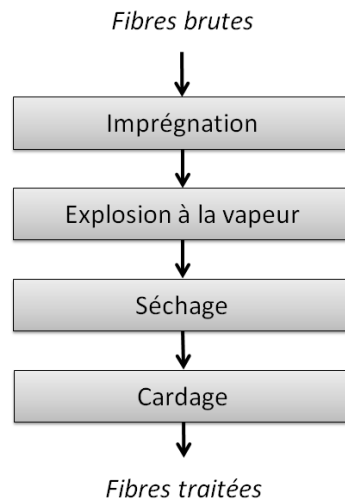


Figure 62 : Etapes du traitement des fibres réalisé pour la deuxième campagne d'essais

2.1.1.3.1. IMPREGNATION

Les fibres non coupées ont été **imprégnées dans une solution d'hydroxyde de sodium** (NaOH) durant 15 heures, à température ambiante, avec un ratio liquide/fibres de 15/1.

Les fibres ont ensuite été **légèrement pressées** avant leur mise en place dans le réacteur afin de retirer le liquide en excès.

2.1.1.3.2. EXPLOSION ET SECHAGE

Environ 100 g de fibres sèches sont introduites dans le réacteur. Comme pour la première campagne d'essais, le temps de séjour est chronométré à partir du moment où la température de consigne est atteinte dans le réacteur. Celle-ci est maintenue à plus ou moins 2 degrés Celsius jusqu'à l'explosion provoquée par l'ouverture de la vanne d'explosion. **Les fibres sont récupérées à la sortie de l'éclateur, puis rapidement lavées.** Elles ont été pressées manuellement afin d'évacuer le surplus d'eau, puis ouvertes à la main et étalées sur une table pour **un séchage lent et homogène.**

Lors de cette deuxième campagne d'essais, des conditions de traitement différentes ont été choisies dans le but d'optimiser la finesse des fibres, mais aussi leur longueur, pour des applications textiles notamment. Les conditions employées sont exposées dans le Chapitre 3, paragraphe 2.2 « Matériaux textiles », p 191.

2.1.1.3.3. CARDAGE

Le cardage réalisé est le même qui a été opéré lors de la première campagne d'essais (voir paragraphe 1.3.5 « Cardage », p 102).

2.1.1.4. CARACTERISATIONS

La plupart des caractérisations des fibres ont également été réalisées de la même manière que lors de la première campagne d'essais (voir paragraphe 1.4 « Caractérisations », p 103).

Le taux de pectines a également été mesuré lors de cette deuxième campagne d'essais. Deux extractions Soxhlet ont été faites en utilisant comme solvant (1) de l'eau chaude, (2) de l'oxalate d'ammonium. A l'issue de ces deux extractions, la quantité de pectines dans la fibre est considérée nulle.

2.1.2. MATERIAUX COMPOSITES

Pour pouvoir démontrer la possibilité d'appliquer l'explosion à la vapeur comme traitement de fibres comme renforts de composite, il ne suffit pas de caractériser les fibres. Produire un matériau fini et le tester pourraient permettre de **montrer sa faisabilité**.

Cette partie a été menée en collaboration avec le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), le CETELOR et l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, dans le cadre du projet de fin d'études de Marion Peyrouse, étudiante à l'INSA.

Des composites **fibres de chanvre-polypropylène (PP)** ont été réalisés.

Le choix d'utiliser le polypropylène s'explique par ses bonnes propriétés mécaniques et sa température d'utilisation maximale élevée, mais surtout par la possibilité de comparer les résultats obtenus avec les nombreuses références bibliographiques présentées dans le Chapitre 1, paragraphe 3.1.3 « Propriétés des composites PP-fibres de chanvre », p 74.

Il a également été décidé de produire ce matériau **sans produits additifs**. Cela permet de comparer les différents lots de fibres de manière brute. Les résultats obtenus seront en deçà des résultats obtenus potentiellement avec des agents de couplage, mais les différentes fibres testées pourront être plus simplement comparées entre elles.

2.1.2.1. FIBRES

Les fibres utilisées pour cette série d'essais ont été fournies par le CETELOR. Il s'agit de fibres produites par les Chanvriers de l'Est en 2014, de la variété Futura 75. Elles ont été modérément rouies avant d'être séparées mécaniquement et conditionnées.

2.1.2.2. TRAITEMENT DES FIBRES

Sept lots de renforts ont été formés :

1. Fibres de chanvre non traitées, coupées (≈ 4 mm)
2. Fibres de chanvre non traitées, cardées et coupées
3. Fibres de chanvre explosées (190°C , 3 min, imprégnation à l'eau), cardées et coupées
4. Fibres de chanvre explosées (210°C , 3 min, imprégnation à l'eau), cardées et coupées
5. Fibres de chanvre explosées (210°C , 5 min, imprégnation à la soude (6 %)), cardées et coupées
6. Poussière de chanvre non traitée
7. Poussière de chanvre explosée (190°C , 3 min, imprégnation à l'eau)

Ces conditions permettront d'évaluer l'impact du cardage, de l'explosion à la vapeur et de l'utilisation de soude pour l'imprégnation de la biomasse.

De la poussière de chanvre, obtenue lors de la séparation mécanique industrielle de la chènevotte et des fibres, a également été utilisée. La poussière étant composée d'un mélange hétérogène de matières fines, ces essais permettront de voir si elle peut être considérée comme un renfort, ou si elle ne joue qu'un simple rôle de charge dans le matériau.

2.1.2.3. MISE EN FORME DES EPROUVETTES

Les éprouvettes mises en œuvre dans le but d'évaluer l'influence de la qualité des fibres sur les propriétés mécaniques du matériau ont été conçues au sein du LRGP. Celles visant à évaluer l'impact de la fraction de fibres sur ces propriétés ont été conçues à l'INSA Lyon.

2.1.2.3.1. PROCÉDE LRGP

a) *Extrusion*

Afin de mélanger les fibres à la matrice thermoplastique, une **étape de compoundage** a été nécessaire à l'aide d'une **extrudeuse bi-vis corotative** Thermo Fisher Scientific (Figure 63).



Figure 63 : Extrudeuse bi-vis Thermo Fisher Scientific utilisée pour le compoundage

Le profil de vis a été pensé de manière à favoriser au mieux le mélange sans entraver le déplacement de la matière dans le fuseau. Un seul pas inverse a été utilisé. Le reste du profil est principalement composé d'éléments de convoyage et de quelques éléments de malaxage (voir Figure 64). La matrice est injectée en début de vis, alors que les fibres sont insérées sur le côté de la vis à l'aide d'un gaveur.

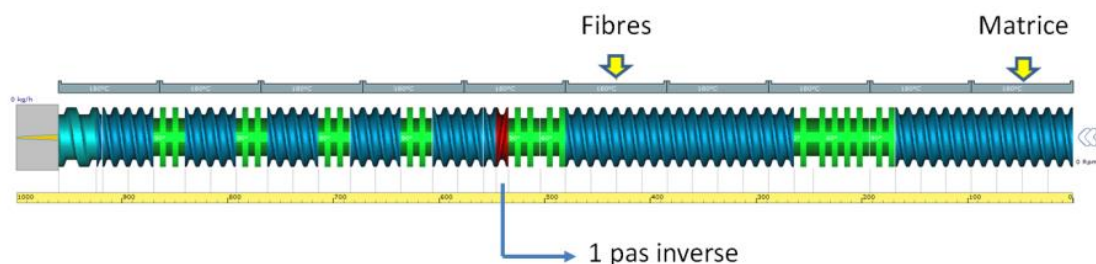


Figure 64 : Profil de vis utilisé pour la confection des matériaux composites

La température de vis a été fixée à **180°C** et la vitesse de rotation de la vis à **250 tours par minute** (tr/min).

Les débits d'entrée du polypropylène et des fibres ont été fixés de manière à obtenir un composite contenant **20 % de fibres** et **80 % de polypropylène**. Le débit de sortie est d'environ **3 kg/h**.

En sortie d'extrudeuse, un jonc de matériau composite est récupéré (Figure 65) et découpé afin de former des granulés.



Figure 65 : Jonc de matériau composite formé par extrusion

b) Moulage des éprouvettes

Afin de pouvoir effectuer des essais mécaniques sur le matériau, il est nécessaire de **mouler des éprouvettes**. Pour cela, les granulés de matériau composite ont été placés dans **un compounder** (Figure 66). Après un nouveau mélange de quelques minutes dans le compounder à 200°C, le mélange est injecté dans un moule à 45°C. Les éprouvettes sont ainsi obtenues puis conditionnées (Figure 67).



Figure 66 : Injection des granulés dans le compounder



Figure 67 : Moule et éprouvettes formées

2.1.2.3.2. PROCEDE INSA LYON

a) Extrusion

Le compoundage a été réalisé à l'INSA **par extrusion** avec une extrudeuse bi-vis corotative Thermohaake Rheomex. Cinq zones de températures ont été appliquées : 140°C, 170°C, 180°C, 190°C et 180°C. A partir de chaque type de fibres (brutes ou explosées), cinq matériaux ont été produits, à différentes fractions volumiques de fibres. Avant compoundage, les fibres ont été pré-séchées à 70°C pendant 24 heures.

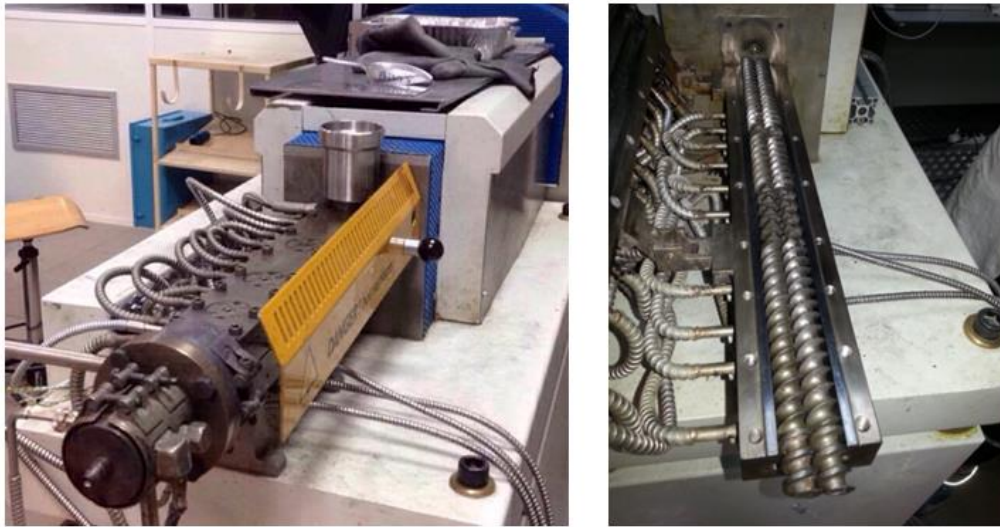


Figure 68 : Extrudeuse bi-vis Thermohaake Rheomex utilisée pour le compoundage

(Photo : Marion Peyrouse)

b) Moulage des éprouvettes

L'injection a été faite avec un appareil MiniJet Thermohaake Rheomex (Figure 69), à une température de 190°C (température du moule = 40°C), à une pression de 700 bar et en un temps total de 30 secondes. Avant injection, les granulés de composite ont été conditionnés à 70°C pendant 24 heures.



Figure 69 : MiniJet Thermohaake Rheomex utilisé pour l'injection (Photo : Marion Peyrouse)

2.1.2.4. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES FIBRES

Afin de caractériser les fibres avant et après mise en forme, une **loupe binoculaire** et un **microscope électronique à balayage** ont été utilisés.

2.1.2.5. ESSAIS MECANQUES

Les essais mécaniques des éprouvettes ont été réalisés (5 répétitions) sur un **extensomètre à clip**. Les conditions d'essais sont fixées par la norme ISO 527-1 1993. Les éprouvettes ont été conditionnées plusieurs jours dans une salle à 20°C et 60 % d'humidité. La distance entre les pinces du dynamomètre est de 110 mm et la vitesse de déplacement de ces pinces est fixée à 1,2 mm/min. La **résistance en traction**, en mégapascals (MPa), et le **module d'élasticité**, en gigapascals (GPa), ont été mesurés.

2.2. ELEMENTS SUR UNE POSSIBLE INDUSTRIALISATION

2.2.1. OPTIMISATION DU TEMPS D'IMPREGNATION

Afin de répondre aux **besoins de l'industrie** (contraintes de temps et de coûts), l'étape d'imprégnation doit être raccourcie, voire éliminée.

Il a donc été envisagé de retirer cette étape d'imprégnation liquide et de la remplacer par un premier palier de température/pression relativement bas, visant à imprégner les fibres par de la vapeur d'eau, sans trop amorcer néanmoins la réaction d'hydrolyse dans le réacteur.

Pour cela, des essais ont été réalisés pour **comparer l'imprégnation liquide et l'imprégnation vapeur**.

Des fibres ont été traitées à la vapeur selon 2 profils de montée en température. Certaines ont suivi le **Profil 1** : montée à la température de consigne (200°C), maintien de cette température durant 4 minutes puis explosion. D'autres ont suivi le **Profil 2** : montée en température jusqu'à un palier d'imprégnation par la vapeur (165°C). Cette température est maintenue durant 10 minutes, puis est de nouveau augmentée jusqu'à atteindre la température de traitement (200°C). Après ce deuxième palier de 4 minutes, l'explosion est provoquée. Ces deux profils sont représentés en Figure 70.

Sept lots de fibres ont ainsi été constitués :

1. Fibres non traitées
2. Fibres explosées (Profil 1) après imprégnation de 24 heures à l'eau
3. Fibres explosées (Profil 1) après imprégnation de 24 heures à la soude (4 %)
4. Fibres explosées (Profil 1) après imprégnation de 10 minutes à l'eau
5. Fibres explosées (Profil 1) sans imprégnation préalable
6. Fibres explosées (Profil 2) juste après humidification des fibres
7. Fibres explosées (Profil 2) sans humidification préalable des fibres

Les fibres des différents lots ont ensuite été comparées visuellement (régularité visuelle et finesse) et par Microscopie Electronique à Balayage.

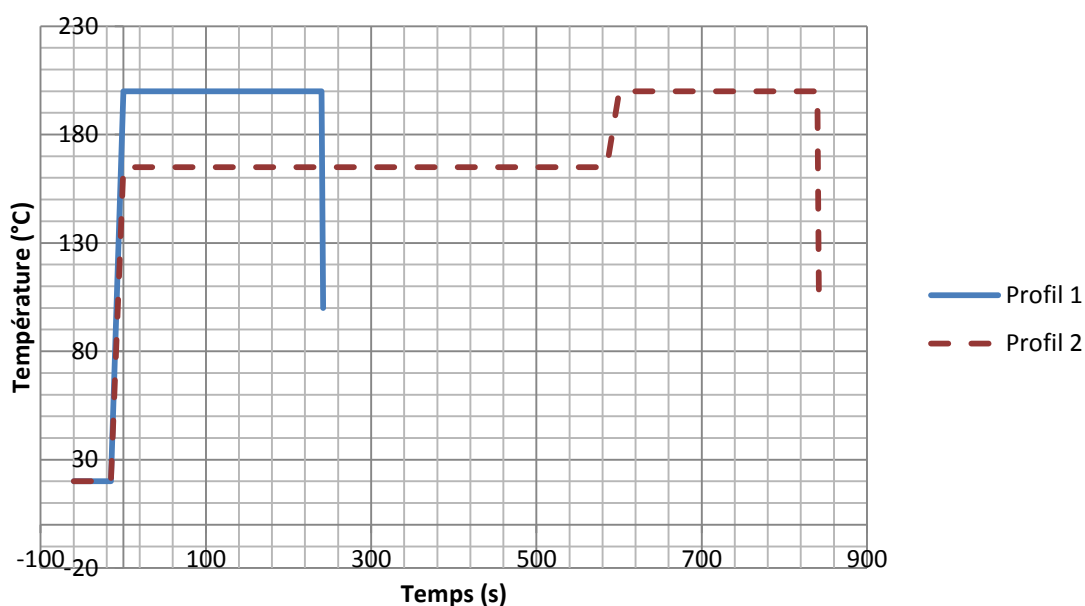


Figure 70 : Représentation des deux profils de montée en température

2.2.2. BILAN DE MATIERE

Dans un but d'application industrielle, le **rendement matière** doit également être connu. Ce rendement a donc été calculé lors de plusieurs répétitions d'un même essai, réalisé dans des conditions standards ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $t = 4 \text{ min}$).



Figure 71 : Représentation schématique du bilan de matière lors de l'explosion à la vapeur

2.2.3. CONSOMMATION D'EAU

La **gestion de l'eau** depuis son arrivée jusqu'au traitement des effluents doit aussi être prise en compte.

L'eau liquide est vaporisée. En sortie de traitement, une partie est récupérée sous forme d'effluents liquides et une autre partie est expulsée sous forme de vapeur. Des essais en conditions standards ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $t = 4 \text{ min}$) ont été réalisés afin **d'évaluer les quantités d'eau nécessaires et rejetées** par le procédé.

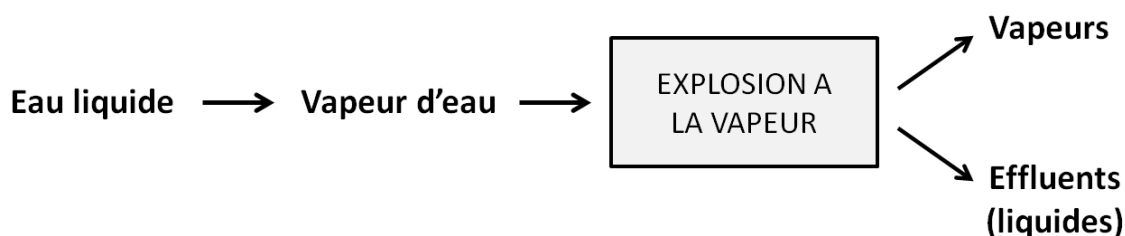


Figure 72 : Représentation schématique de la consommation en eau par l'explosion à la vapeur

Une brève **analyse des effluents** a été faite par le laboratoire Aquanalyse, situé à Plancy L'Abbaye (10).

L'indice de **demande chimique en oxygène** (DCO) a été déterminé selon la norme ISO 15705 (méthode à petite échelle en tube fermé). L'indice de **demande biologique en oxygène** (DBO) a été déterminé selon la norme NF EN 1899-1 (méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée). Ces deux indices donnent des informations sur la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques. La quantité de matières organiques dans les eaux rejetées doit être faible,

car celles-ci permettent une prolifération de micro-organismes aérobiques, ce qui peut provoquer une chute de la teneur en oxygène dissous dans le milieu récepteur et conduire à l'asphyxie d'autres espèces présentes. Les normes de rejet établies par la réglementation européenne fixent les seuils maximaux de DCO et de DBO à respectivement 125 mg/L et 25 mg/L.

Le dosage des **matières en suspension** (MES) a enfin été fait selon la norme NF EN 872 (méthode par filtration sur filtre en fibres de verre). Les normes de rejet de la réglementation européenne autorisent une concentration maximale de matières en suspension de 35 mg/L.

2.2.4. CONSOMMATION ENERGETIQUE

Basée sur les estimations de rendements et de consommation d'eau, la **consommation énergétique** a pu être estimée.

Pour ce calcul, la formule suivante a été employée :

$$Q = m \times (Cp(l) \times (100 - Ti) + Hv + Cp(v) \times (Tf - 100))$$

Avec :

Q : Energie en Joule (J)

m : masse d'eau (en kg) à changer en vapeur

Cp(l) : Capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide = $4185 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Ti : Température initiale de l'eau liquide (estimée à 12°C d'après l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA) (Beaufort, 2015)).

Hv : Enthalpie de vaporisation de l'eau = $2,26476.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$

Cp(v) : Capacité thermique massique à pression constante de la vapeur d'eau = $2010 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Tf : Température finale de l'eau vapeur (fixée à 200°C).

3. FIBRES ISSUES DE TECHNOSOLS

Afin de pouvoir envisager des cultures de chanvre industriel sur des friches industrielles ou des Technosols, certains points sont à prendre en considération.

Des fibres issues de Technosols doivent d'abord être comparées à des fibres issues de l'agriculture classique, afin de vérifier que leurs propriétés sont similaires. Des essais ont été réalisés dans ce sens-là, avec l'analyse de fibres en provenance de parcelles expérimentales et celles provenant d'une culture en chambre phytotronique.

Des essais ont ensuite été menés dans le but d'évaluer l'impact de l'explosion à la vapeur sur les teneurs en métaux des fibres de chanvre.

3.1. PARCELLES EXPERIMENTALES DE JEANDELAINCOURT

Dans le cadre du projet LORVER, **des parcelles de Technosols ont été mises en place** à Jeandelaincourt (54) et Homécourt (54). Ces parcelles ont été conçues dans l'optique d'évaluer les possibilités de réhabilitations de friches industrielles en zones de production de biomasse.

3.1.1.1. COMPOSITION DES PARCELLES LORVER

Quatre parcelles ont été mises en place en juin 2013 sur le site de Jeandelaincourt, sur la base d'un horizon profond de 1,5 m constitué d'une terre de Biocentre surmonté d'un horizon de surface de 50 cm suivant quatre modalités :

- **TB** : terre de Biocentre (100 %)
- **TB2NM** : terre de Biocentre (95 %), boue acide (3 %) et boue basique contaminée en métaux (2 %)
- **TB2M** : terre de Biocentre (95 %), boue acide (3 %), boue basique contaminée en métaux (2 %), avec mycorhizes
- **TB3M** : terre de Biocentre (92 %), boue acide (3 %), boue basique contaminée en métaux (2 %), avec mycorhizes et biochar (3 %)

Chacune de ces parcelles a une superficie d'environ 100 m² et est divisée en quatre sous-parcelles. Une de ces quatre sous-parcelles est exclusivement dédiée à la culture du chanvre.

3.1.2. RECOLTE 2015



Figure 73 : Chanvre récolté sur les parcelles de Jeandelaincourt en 2015

Du chanvre a été semé au printemps 2015. Les aléas climatiques n'ont pas permis d'obtenir un rendement satisfaisant. En effet, la taille des plants et la quantité de chanvre obtenue a été très en dessous des résultats attendus. Effectuer des bilans de masses ou de rendement n'aurait donc aucun sens. Cependant, les plantes ont été arrachées, séchées à l'air libre et les différentes parties (feuilles, tiges, racines) ont été séparées manuellement. La matière ainsi obtenue a permis **un simple dosage des métaux**.

3.1.3. DOSAGE DES METAUX DANS LA PLANTE

La matière végétale a d'abord été broyée à l'aide d'un broyeur à billes en agate, afin d'éviter les contaminations par des métaux extérieurs.

Les échantillons ont alors été minéralisés. Pour cela, 200 mg de fibres ont été placés au contact de 8 mL d'acide nitrique (65 %). L'ensemble a été placé à 90°C durant 24 heures. 3 mL d'H₂O₂ (30 %) ont été ajoutés, puis les échantillons ont été filtrés. La phase liquide a alors été complétée à l'eau ultra-pure jusqu'à atteindre un volume connu d'environ 150 mL.

Les métaux ont ensuite été dosés par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) dans les locaux du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), à Nancy, sur un spectromètre iCAP 6000 SERIES de la marque *Thermo Scientific* (Figure 74).



Figure 74 : Spectromètre ICP utilisé au LRGP

3.2. CULTURE EN CHAMBRE PHYTOTRONIQUE

Afin de s'affranchir des aléas climatiques et d'obtenir une croissance optimal du chanvre, une **culture en chanvre phytotronique** a été mise en place dans les locaux du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC). Cette mise en place a également été décidée dans le but de pallier aux problèmes rencontrés lors des autres années de culture en plein air (effets de bords, arrosage difficile, hétérogénéité de l'humidité d'une parcelle à l'autre...).

Cultiver le chanvre en conditions contrôlées permet alors de **comparer la croissance des différents plants de chanvre** en ne faisant varier que la qualité des différents sols employés.

3.2.1. MISE EN PLACE

3.2.1.1. MATERIEL VEGETAL UTILISE

Les semences utilisées lors de cette culture ont été fournies par l'entreprise Gatichanvre, située à Prunay-sur-Essonne (91). Il s'agit de graines de chanvre monoïque de la variété Futura 75, produites en 2015.

3.2.1.2. MISE EN PLACE DES SOLS

Trois sols en provenance de différents lieux ont été employés pour cette culture phytotronique :

- 1) **C** : Le premier, utilisé comme **sol témoin**, provient d'une terre agricole située dans le village de **Chenevières** (54).
- 2) **J** : Le second provient de la parcelle de **Technosol** LORVER TB2NM située à **Jeandelaincourt** (54).
- 3) **H** : Le troisième provient d'une parcelle de **Technosol** LORVER située sur les terrains du Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI), à **Homécourt** (54).

Les prélèvements ont été effectués sur la couche superficielle et tamisés avec une grille à maille carrée de 3x3 cm (Figure 75).

Les sols ont ensuite été répartis dans des **pots carrés de 18 litres** (30,5 x 30,5 x 30,5 cm). **12 pots** ont été préparés pour chacun des sols.

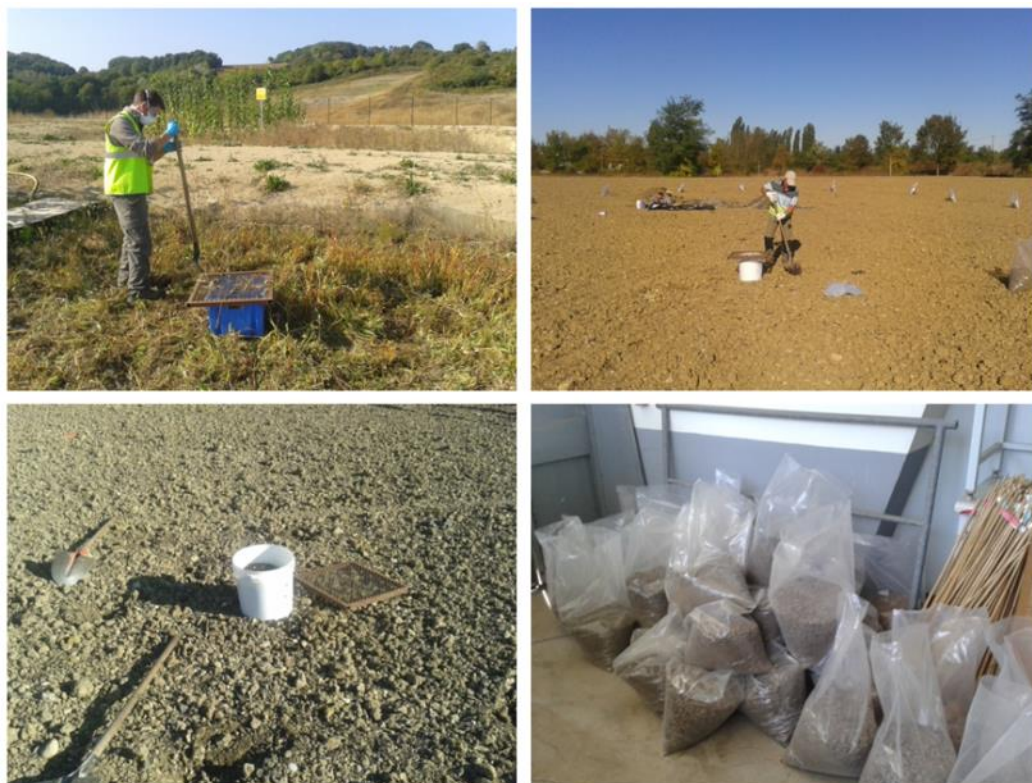


Figure 75 : Prélèvements des différents sols employés pour la culture de chanvre en chambres phytotroniques

Afin de comparer les différents sols tout en se rapprochant le plus possible de conditions agricoles classiques, de l'engrais contenant de l'**azote** (N), du **phosphore** (P) et du **potassium** (K) a été réparti à la surface des sols. Cet engrais a été employé de manière à ajouter l'équivalent de **150 kg d'azote, de phosphore et de potassium par hectare**. Cette quantité, utilisée comme référence par les producteurs de chanvre, permet d'optimiser la croissance de la plante même sur des sols à faible potentiel agronomique. Les différences de croissance sur les différents sols seront donc dues aux différences de composition des sols et des métaux lourds présents, et non à des carences nutritives, qui auraient de toute manière été comblées dans le cas d'une production agricole classique.

3.2.1.3. DISPOSITIF DE CULTURE ET CONDITIONS DE CROISSANCE

Le semis a eu lieu le 12 octobre 2016. Les graines ont été placées dans une fine couche de terreau en surface pour favoriser une germination efficace et homogène. La densité de semis visée est celle pratiquée dans la culture classique du chanvre : **150 plants par mètre carré**. Cependant, l'effet de bord dû à la petite surface de terre dans chacun des pots n'a pas permis d'atteindre une telle densité de pieds levés.

Les pots contenant les différents sols ont été placés de manière alternée dans **une chambre phytotronique** dont l'éclairage, la température et l'humidité ont été contrôlées (voir Figure 76 et Figure 77).



Figure 76 : Disposition des pots à l'intérieur de la chambre phytotronique. C : sol en provenance de Chenevières ; J : sol en provenance de Jeandelaincourt ; H : sol en provenance d'Homécourt



Figure 77 : Chambre phytotronique utilisée

Afin de permettre au chanvre de croître dans des conditions optimales, un **cycle jour/ nuit** a été fixé :

- Jour (de 5h à 22h) :

- Durée : 17 heures
- Température : 25°C
- Humidité : 60 %
- Eclairage : $250 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

- Nuit (de 22h à 5h) :

- Durée : 7 heures
- Température : 15°C
- Humidité : 90 %
- Pas d'éclairage

Du fait des conditions agronomiques et climatiques optimales, les plants ont passé rapidement les différentes phases de croissance, jusqu'à atteindre leur maturité au bout d'un **peu moins de 70 jours** (voir Figure 78).



Figure 78 : Evolution de la croissance des plants de chanvre à différentes dates

3.2.1.4. RECOLTE

La récolte a eu lieu 69 jours après le semis, le 20 décembre 2016.

Les **tiges** ont d'abord été coupées à quelques centimètres du sol (Figure 79). Les **racines** ont ensuite été isolées et nettoyées à l'eau (Figure 80). Les **feuilles** ont alors été séparées manuellement des tiges et l'ensemble a été étalé au sol pour sécher à l'air ambiant (Figure 81). Enfin, après séchage, les **fibres** ont été séparées manuellement de la **chènevotte** (Figure 82). Le faible diamètre de certains plants a rendu cette opération délicate. Parfois, la différenciation fibre/chènevotte n'était pas assez prononcée pour que ces deux parties puissent être séparées.



Figure 79 : Coupe des tiges



Figure 80 : Isolement et nettoyage des racines



Figure 81 : Séparation des feuilles et séchage à l'air libre



Figure 82 : Séparation manuelle des fibres et de la chènevotte

3.2.2. CARACTERISATIONS

3.2.2.1. CARACTERISATION DES SOLS

Les sols prélevés et utilisés pour cette culture de chanvre en phytotron ont été analysés dans les locaux du Laboratoire Sols et Environnements (LSE).

3.2.2.1.1. PARAMETRES AGRONOMIQUES

Pour mesurer le pH des sols, la norme NF ISO 10390 a été utilisée. 20 g de sol ont été prélevés et placés dans un bécher contenant 100 mL d'eau distillée. La solution a été agitée durant 15 minutes avec un barreau aimanté avant d'être filtrée. Le pH de la phase liquide a été mesuré à l'aide d'un pH mètre (HQ440d Multi, Hach).

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) a été déterminée suite à une extraction des cations au trichlorure de cobaltihexamine. 2,5 g de sol ont été mis en contact avec une solution de chlorure de cobaltihexamine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$) à 50 mmol.L^{-1} . Les ions cobaltihexamine restant ont été dosés par spectrophotométrie (absorbance à 475 nm), selon la norme NF ISO 31-130 afin d'en déduire la CEC.

La mesure du Carbone Organique Total (COT) a été réalisée avec un COT-mètre (TOC VSCN, Shimadzu).

3.2.2.1.2. TENEUR EN METAUX LOURDS

Les métaux lourds contenus dans les sols ont été mis en solution par l'eau régale : 0,5 g de sol a été placé dans une solution composée de 7 mL d'acide nitrique (HNO_3) à 69 % et 21 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 37 % pendant 16 heures. L'ensemble a ensuite été chauffé à 50°C pendant 30 minutes puis à 120°C pendant 2 heures. Le volume a été ajusté à 50 mL avec un ajout d'eau déminéralisée, puis le mélange a été dosé par ICP-AES.

3.2.2.2. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DE LA PLANTE

3.2.2.2.1. SURFACE FOLIAIRE

Les surfaces foliaires ont été mesurées à l'aide d'un planimètre CI-202 Portable Laser. Les mesures ont été effectuées sur cinq feuilles correspondant à la même hauteur de tige qui ont été prélevées sur chaque pot.

3.2.2.3. CARACTERISATION DE LA BIOMASSE

3.2.2.3.1. RENDEMENTS

Afin de mesurer les rendements en fibres et la proportion massique de chacune des parties de la plante, la matière à peser a été systématiquement séchée dans une étuve à 104°C pendant 48 heures. Les pesées et calculs ont été ensuite réalisés. Le

pourcentage de feuilles, de racines, de fibres, de chènevotte et de tige indifférenciée ont été calculés.

3.2.2.3.2. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES FIBRES

Afin de caractériser les fibres en provenance des différents sols, il a d'abord fallu séparer les fibres unitaires à partir des faisceaux de fibres. Pour cela, une **solution de Franklin** a été utilisée : 75 mL d'eau oxygénée (H_2O_2) à 30 % et 75 mL d'acide acétique (CH_3COOH) à 96 %. Environ 0,15 g de fibres a été préalablement placé dans 100 mL d'eau déminéralisée à température ambiante durant une nuit. Ces fibres sont ensuite retirées de l'eau et placées dans la solution de Franklin durant 4 heures à 70°C. Les fibres sont alors lavées abondamment à l'eau puis séchées sur une plaque en verre.

Les fibres unitaires ont ainsi pu être séparées et **mesurées manuellement à l'aide d'un régllet**. Les histogrammes de distribution des longueurs ont pu être tracés.

3.2.2.3.3. DOSAGE DES METAUX LOURDS

Les métaux lourds ont été dosés selon la méthode détaillée dans le paragraphe 3.1.3 « Dosage des métaux dans la plante » (p 136).

3.3. EXPLOSION A LA VAPEUR ET METAUX LOURDS

Pour pouvoir envisager d'utiliser des fibres de chanvre en provenance de zones de cultures polluées, un point important à prendre en considération est l'impact de l'explosion à la vapeur sur les concentrations en métaux contenus dans les fibres. Pour cela, les métaux ont été dosés dans les fibres avant et après traitement.

3.3.1. FIBRES

Les fibres utilisées pour ces essais sont les fibres issues de la récolte LORVER de 2015 (voir 3.1.2 « Récolte 2015 », p 136). Quatre lots ont été constitués à partir des fibres provenant des quatre parcelles présentes sur le site de Jeandelaincourt (TB, TB2M, TB3M et TB2NM).

3.3.2. TRAITEMENT

Dans le cadre de ces essais, les fibres ont été **imprégnées à l'eau** durant une nuit à température ambiante, sans agitation.

Elles ont ensuite été **explosées à la vapeur** dans les conditions suivantes : T = 200°C, t = 4 minutes.

Les fibres ont enfin été **pressées manuellement** afin d'éliminer le surplus d'eau, puis **séchées** à l'air libre.

3.3.3. DOSAGE DES METAUX

Afin de doser les métaux présents dans les fibres avant et après explosion, les fibres ont été broyées, métallisées et **dosées par ICP** selon le protocole détaillé dans le paragraphe 3.1.3 « Dosage des métaux dans la plante », p 136. Quatre métaux lourds ont été retenus pour cette analyse : le zinc (**Zn**), le cadmium (**Cd**), le manganèse (**Mn**) et le plomb (**Pb**).

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. TRAITEMENT DES FIBRES DE CHANVRE PAR

EXPLOSION A LA VAPEUR ET CARACTERISATIONS

Des essais ont d'abord été menés dans le but d'évaluer l'impact de l'explosion à la vapeur sur les fibres de chanvre. Ils ont été réalisés selon un plan d'expériences composite centré (voir Chapitre 2, paragraphe 1.5 « Plan d'expériences », p 116). Les conditions de ces différents essais sont détaillées dans le Tableau 22.

Echantillon	T (°C)	t (min)	[NaOH] (%)	Code
1	190	1	0	---
2	190	3	4	-00
3	210	5	8	+++
4	200	5	4	0+0
5	210	3	4	+00
6	210	1	0	+--
7	200	3	4	000
8	190	5	0	--+
9	210	5	0	++-
10	200	3	8	00+
11	200	1	4	0-0
12	200	3	0	00-
13	200	3	4	000
14	210	1	8	+0+
15	190	1	8	--+
16	190	5	8	+++
17	200	3	4	000

Tableau 22 : Conditions de traitement des différents essais du plan d'expériences

Ces essais de traitement par explosion à la vapeur ont été réalisés sur le réacteur de la CRIEC-B de l'Université de Sherbrooke. Celui-ci est constitué d'un réacteur de 4,8 L relié à un éclateur de 20 L par une vanne pneumatique.

Le réacteur du LERMAB, utilisé lors des essais en vue d'applications textiles (paragraphe 2.2 « Matériaux textiles », p 191), a une géométrie différente dans le sens où le réacteur et l'éclateur sont disposés selon un axe horizontal. De plus, la vanne d'ouverture de ce réacteur a un diamètre beaucoup plus large, permettant le passage de fibres entières du réacteur vers l'éclateur. Les deux appareils sont schématisés en Figure 83 et une comparaison des résultats obtenus à partir des deux réacteurs est présentée dans l'ANNEXE 2 – Comparaison réacteurs CRIEC-B/LERMAB.

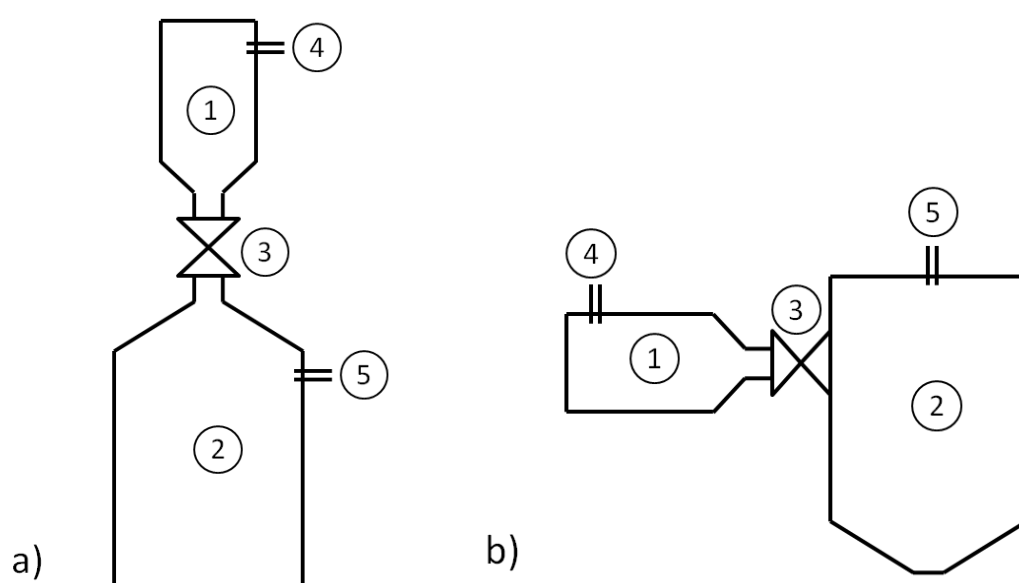


Figure 83 : Schéma des deux réacteurs d'explosion à la vapeur utilisés. a) Réacteur de la CRIEC-B, b) Réacteur du LERMAB, 1 : réacteur, 2 : éclateur, 3 : vanne d'explosion, 4 : entrée de vapeur, 5 : sortie de vapeur

Les caractérisations morphologiques, chimiques et mécaniques des fibres avant et après traitement ont été faites selon les méthodes décrites dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4 « Caractérisations », p 103.

1.1. CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES

1.1.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Les images présentées en Figure 84 montrent en premier lieu **l'efficacité du traitement par explosion à la vapeur**.

On peut observer de gros faisceaux de fibres dans le cas des fibres non traitées. Ces gros faisceaux aux formes peu homogènes semblent rassembler de quelques fibres unitaires à plusieurs dizaines. Très peu de fibres unitaires sont observables.

Dans le cas d'un traitement en conditions douces (190°C, 1 minutes, imprégnation à l'eau), une grande partie des fibres techniques ont été divisées en fibres techniques de diamètre très inférieur, voire en fibres unitaires. Les fibres techniques restent nombreuses, mais ne sont plus que constituées de quelques fibres unitaires.

Enfin, lors de traitements plus agressifs, on observe presque exclusivement des fibres unitaires. Dans les cas les plus extrêmes, des fragments de fibres unitaires (microfibrilles) témoignent même de l'agressivité du traitement et de l'endommagement subi par les fibres unitaires.

Ces observations au microscope concordent avec l'observation visuelle directe des fibres. Alors que les fibres brutes sont rêches et semblent épaisses, les fibres traitées sont plus fines et douces au toucher.

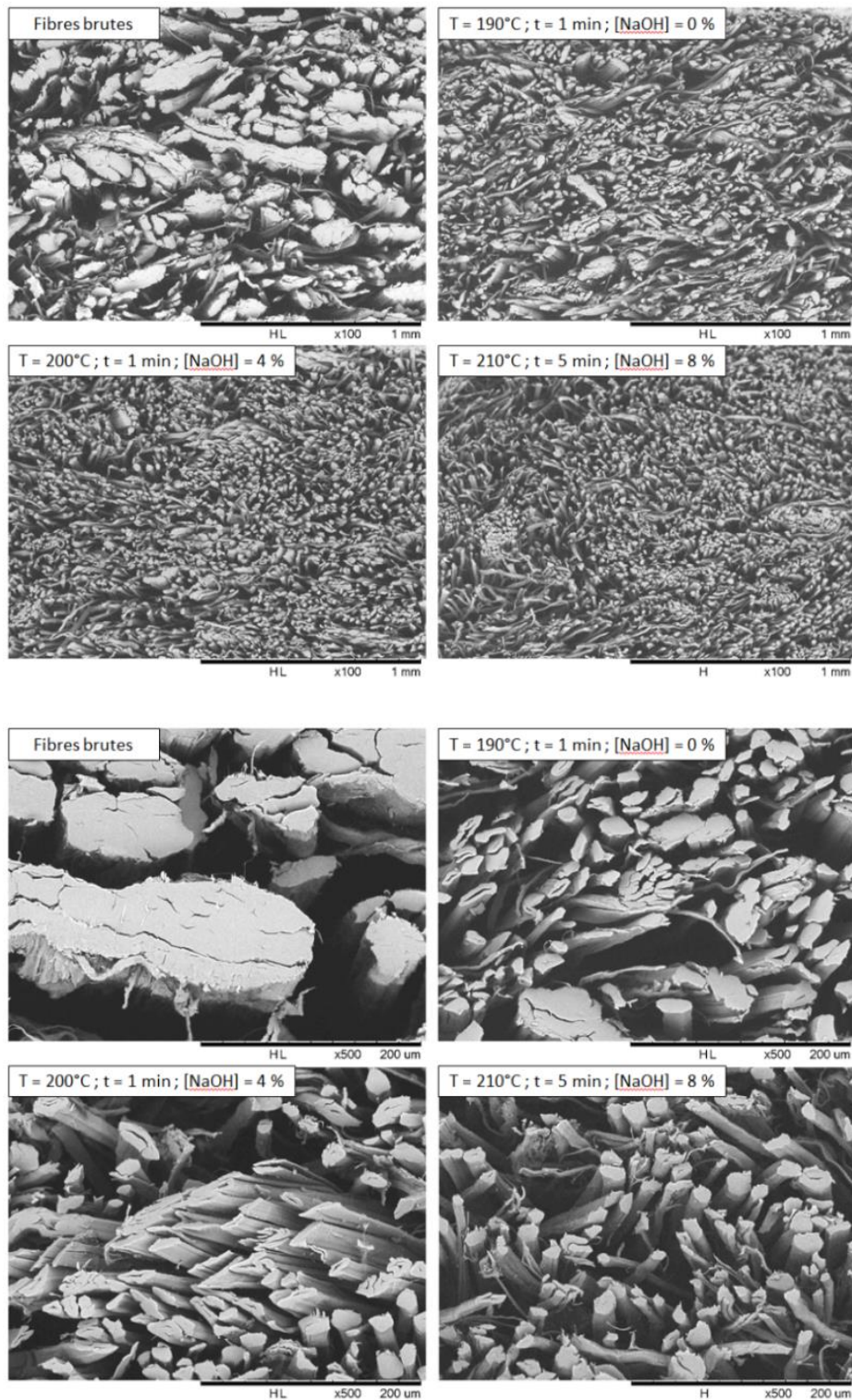


Figure 84 : Images prises au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de quatre échantillons issus du plan d'expérience aux grossissements x100 et x500

1.1.2. DIAMETRES DES FIBRES

Afin de confirmer et quantifier les observations faites visuellement et en microscopie, les **diamètres des fibres** ont été mesurés. Pour cela, des mèches de fibres parallélisées ont été coupées transversalement et les sections ont été observées en microscopie électronique à balayage. Les diamètres ont ensuite été mesurés à l'aide du logiciel Image Pro Premier 9.2. La méthode originale employée est détaillée dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4.1.2 « Mesure des diamètres et Indice d'Uniformité (IU) », p 105.

Les valeurs des diamètres mesurés sont rapportées dans l'ANNEXE 3 – Diamètres des fibres – Première campagne d'essais.

Les diamètres moyen et médian ainsi que l'écart-type ont été calculés pour chacun des échantillons du plan d'expériences et rapportés dans le Tableau 23.

Conditions de traitement (n° dans le plan d'expériences)	Diamètre moyen (μm)	Diamètre médian (μm)	Ecart-type (μm)
Fibres non traitées	41,1	32,7	31,3
1 (---)	25,5	21,2	17,3
2 (-00)	18,3	16,8	8,2
3 (+++)	17,5	14,9	9,4
4 (0+0)	17,0	15,2	6,6
5 (+00)	17,5	15,4	8,2
6 (+--)	18,8	15,8	11,2
7 (000)	16,3	14,8	6,2
8 (-+-)	21,3	17,5	13,4
9 (++-)	19,9	16,6	12,1
10 (00+)	15,5	14,2	5,6
11 (0-0)	27,1	22,9	15,7
12 (00-)	21,4	16,5	14,9
13 (000)	17,2	15,6	7,0
14 (+0+)	17,2	15,4	7,8
15 (--+)	16,6	14,7	7,7
16 (-++)	16,5	14,8	6,8
17 (000)	15,9	14,4	6,9

Tableau 23 : Diamètre moyen, diamètre médian et écart-type calculés pour les différents échantillons du plan d'expérience. Les conditions de traitement sont détaillées dans le Tableau 22, p 149

Ces résultats peuvent-être l'objet de quelques remarques :

- **Le diamètre moyen** mesuré pour les fibres non traitées (**41,1 μm**) correspond bien aux valeurs trouvées dans la littérature (entre 10 et 50 μm (Lewin, 2007; Masset, 2008; Rodriguez Garcia, 2006; Vignon et al., 1996...)).
- **Le diamètre médian** trouvé pour ces mêmes fibres non traitées (**32,7 μm**) est relativement faible eu égard au diamètre moyen. Cela peut s'expliquer par la présence de certaines fibres de diamètres très importants (jusqu'à 160 μm), ce qui tire la moyenne vers le haut.
- **Le diamètre moyen** des échantillons traités par explosion à la vapeur se situe entre **15,5 μm** pour l'échantillon n°10 et **27,1 μm** pour l'échantillon n°11. Ces valeurs sont nettement en-dessous de celle des fibres brutes.
- Alors que le diamètre moyen des fibres diminue lorsque la sévérité du traitement augmente, l'écart-type se réduit également. De **31,3 μm** dans le cas des fibres brutes, il se situe pour les fibres explosées entre **5,6 μm** (échantillon n°10) et **17,3 μm** (échantillon n°1). Ce phénomène se traduit par un resserrement de la distribution des valeurs et une meilleure homogénéité des fibres. Cette homogénéité peut également se quantifier à l'aide de l'Indice d'Uniformité (IU) également ci-après, l'IU étant corrélée à l'écart-type (ANNEXE 4 – Corrélation écart-type/IU).

L'**Indice d'Uniformité** (IU) représente le rapport entre le diamètre moyen de toutes les fibres d'un échantillon et le diamètre moyen de la moitié supérieure des fibres de ce même échantillon. Il s'exprime donc en pourcentages et a été calculé selon la formule donnée dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4.1.2 « Mesure des diamètres et Indice d'Uniformité (IU) » p 105. Les valeurs d'IU obtenues sont présentées dans le Tableau 24.

Echantillon	T (°C)	t (min)	[NaOH] (%)	IU (%) diamètres
fibres non traitées	-	-	-	64,1
1	190	1	0	70,6
2	190	3	4	76,1
3	210	5	8	74,3
4	200	5	4	78,0
5	210	3	4	75,9
6	210	1	0	73,8
7	200	3	4	77,7
8	190	5	0	71,5
9	210	5	0	73,0
10	200	3	8	78,7
11	200	1	4	71,6
12	200	3	0	70,4
13	200	3	4	76,4
14	210	3	8	76,7
15	190	1	8	76,5
16	190	5	8	76,8
17	200	3	4	77,1

Tableau 24 : Indices d'Uniformité des diamètres calculés pour les différents échantillons du plan d'expériences

L'IU le plus faible est celui des fibres non traitées (**64,1 %**). Pour les fibres traitées, l'IU varie de **70,4 %** (échantillon n°12) à **78,7 %** (échantillon n°10).

L'approche statistique par plan d'expériences a permis de tracer les surfaces de réponses pour les facteurs temps, température et concentration en NaOH avec l'IU en réponse. Ces surfaces de réponse sont présentées dans la Figure 85 ci-après.

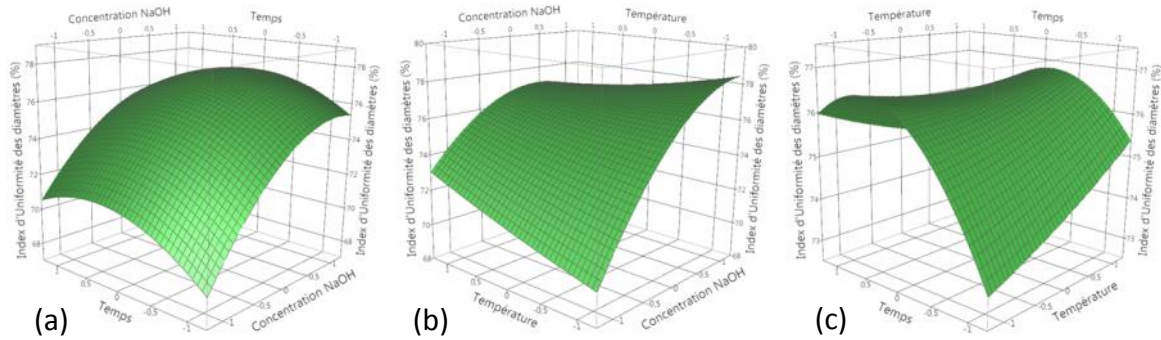


Figure 85 : Surfaces de réponses de l'Indice d'Uniformité des diamètres. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température

D'après la Figure 85, trois points principaux ressortent :

- L'homogénéité tend à augmenter lorsque les conditions de sévérité augmentent.
- Les valeurs d'IU se situent en général en dessous de celles communément admises pour les fibres de coton (75-85 %) (source : CIRAD). Cependant, les dix plus hautes valeurs trouvées entrent dans cette fourchette.
- Il existe un maximum local sur les surfaces de réponses. En effet, il ne suffit pas d'augmenter la sévérité du traitement pour améliorer l'homogénéité du diamètre des fibres. Les conditions permettant d'atteindre le meilleur IU théorique ont été calculées et établies à **T = 190°C, t = 3,7 minutes et [NaOH] = 8 %**. En pratique, l'IU le plus élevé a été obtenu avec l'échantillon 10 (78,7 %), dans les conditions T = 200°C, t = 3 min, [NaOH] = 8 %. Ce maximum local peut s'expliquer de la manière suivante. Dans des conditions douces, l'explosion à la vapeur sépare proprement les fibres unitaires, ce qui tend à rapprocher le diamètre moyen des faisceaux fibres du diamètre moyen d'une fibre unitaire. En revanche, dans des conditions sévères, les fibres unitaires sont également endommagées. Cela cause une augmentation de la dispersion des valeurs mesurées, accentuée par le fait que certains fragments de fibres unitaires sont trop petits pour être mesurés (poussière).

Les histogrammes de distribution des diamètres des fibres non traitées ainsi que des échantillons n°1, 10 et 3 sont présentés sur la Figure 86 et viennent confirmer les analyses faites précédemment. On peut y constater que :

- La distribution des diamètres est très dispersée dans le cas des fibres non traitées.
- Elle se resserre légèrement pour l'échantillon n°1 (conditions douces), se resserre beaucoup plus franchement pour l'échantillon n°10 (IU optimal), puis s'élargit à nouveau en conditions plus sévères (échantillon n°3).

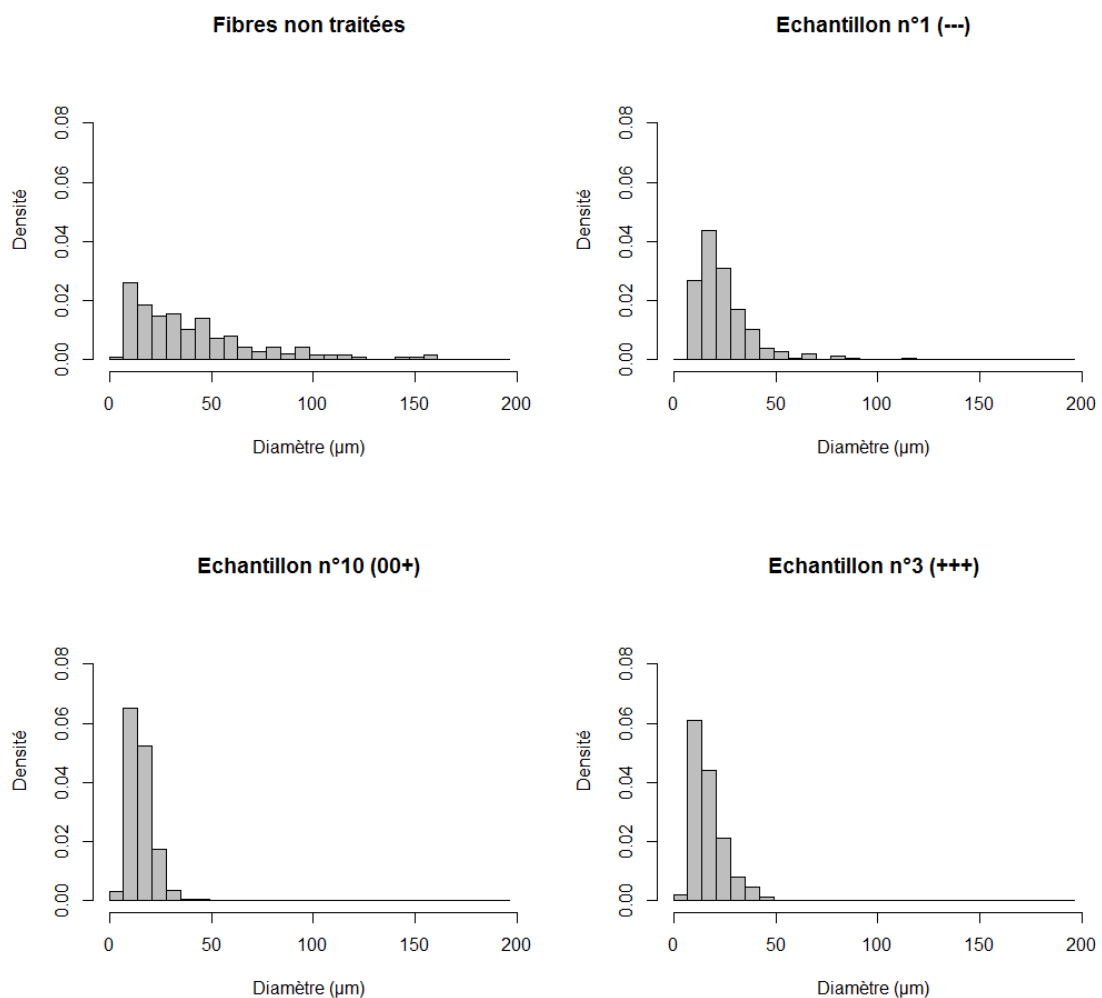


Figure 86 : Histogrammes de distribution des diamètres des fibres non traitées et des échantillons n°1, 10 et 3

1.1.3. TAUX DE DEFIBRAGE

La mesure des diamètres donne une indication quant à la finesse des fibres obtenues par explosion à la vapeur, mais une autre grandeur permet d'évaluer cette finesse plus précisément encore : **le taux de défibrage**.

Le taux de défibrage représente le rapport entre la somme des surfaces des sections des fibres unitaires et la somme des surfaces des sections de toutes les fibres de l'échantillon. Il s'exprime donc en pourcentages et a été calculé selon la formule donnée dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4.1.3 « Taux de défibrage (D) », p 106. Les valeurs des taux de défibrage sont présentées dans le Tableau 25. L'approche statistique par plan d'expériences a permis de tracer les surfaces de réponses pour les facteurs temps, température et concentration en NaOH avec le taux de défibrage en réponse. Ces surfaces de réponse sont présentées dans la Figure 87.

Conditions de traitement	T (°C)	t (min)	[NaOH] (%)	Taux de défibrage (D%)
fibres non traitées	-	-	-	2,1
1	190	1	0	34,3
2	190	3	4	75,3
3	210	5	8	82,7
4	200	5	4	77,7
5	210	3	4	63,7
6	210	1	0	49,7
7	200	3	4	85,1
8	190	5	0	33,3
9	210	5	0	37,1
10	200	3	8	91,6
11	200	1	4	46,8
12	200	3	0	34,1
13	200	3	4	79,4
14	210	3	8	75,6
15	190	1	8	71,1
16	190	5	8	83,5
17	200	3	4	76,5

Tableau 25 : Taux de défibrage calculés pour les différents échantillons du plan d'expériences

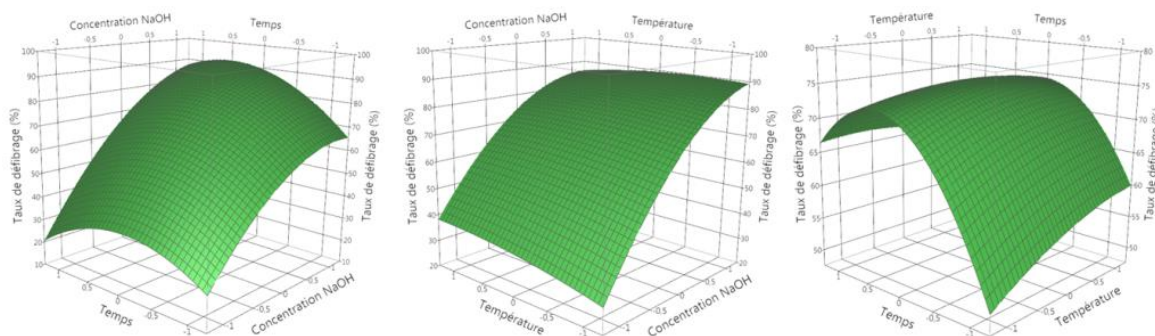


Figure 87 : Surfaces de réponses du taux de défibrage. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température

D'après cette étude, il ressort que :

- Le taux de défibrage des fibres non traitées est très faible : **2,1 %**.
- Les taux de défibrage des fibres explosées se situent entre **33,3 %** (échantillon n°8) et **91,6 %** (échantillon 10).
- La concentration en soude semble jouer un rôle prédominant dans le défibrage. Ce résultat est en plein accord avec les résultats trouvés par Dreyer et al. (2008) et Grave et al. (2013). Ces derniers avaient démontré l'efficacité de la soude dans la réduction des diamètres des fibres, particulièrement dans le cas des grands diamètres ($> 160 \mu\text{m}$).
- Lorsque le temps et la température sont trop élevés, les fibres unitaires sont dégradées (Figure 88). Il est alors difficile de prendre en compte les fragments de fibres unitaires dans le référencement et les mesures. Ces morceaux, qui auraient été comptés comme fibres unitaires dans des conditions un peu plus douces, ne sont donc pas pris en compte dans des conditions sévères. En revanche, un gros faisceau de fibres se divisera peut-être en faisceaux de fibres plus petits, mais rentrera toujours dans la catégorie « fibres techniques » lors du décompte. Ce phénomène implique une baisse du taux de défibrage dans des conditions trop sévères et donc, la présence d'un maximum local.

- La méthode statistique utilisée sur le logiciel JMP permet d'estimer les conditions pour lesquelles le taux de défibrage est maximisé : **T = 191°C ; t = 4,1 min ; [NaOH] = 8 %**.

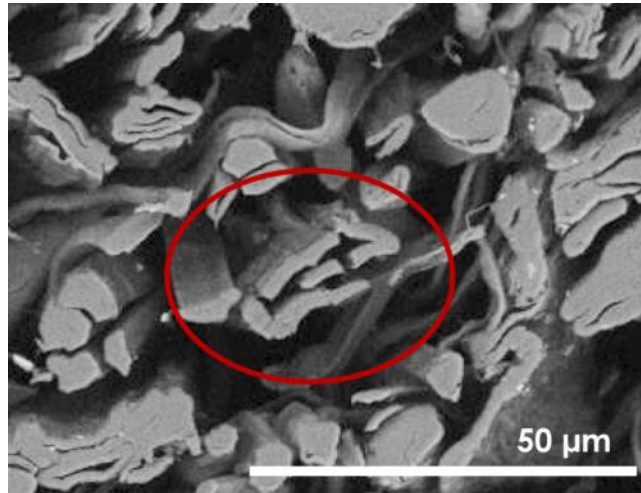


Figure 88 : Image prise au MEB représentant une fibre unitaire endommagée et fragmentée

1.1.4. LONGUEURS DES FIBRES

L'amélioration de la finesse des fibres et la réduction des diamètres ne peuvent pas se faire sans altérer leur longueur. Les longueurs des fibres de certains lots représentatifs ont été mesurées et des histogrammes de distribution sont présentés en Figure 89. Les indices d'uniformité des longueurs ont également été calculés selon la formule détaillée dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4.1.4 « Mesure des longueurs et Indice d'Uniformité (IU) », p 107. Les indices d'uniformité sont présentés dans le Tableau 26.

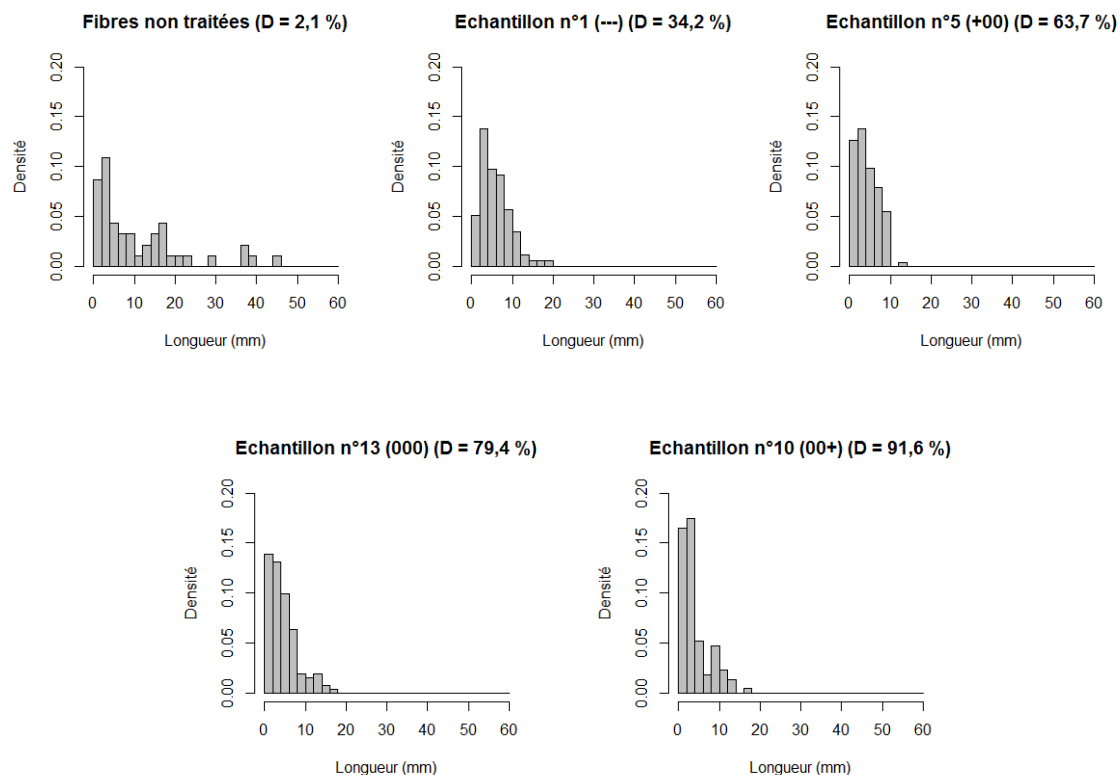


Figure 89 : Histogrammes de distribution des longueurs des fibres non traitées et des échantillons n°1, 5, 13 et 10

Echantillon	D (%)	IU (%) longueurs
Fibres non traitées	2,1	57,5
1 (---)	34,2	61,9
5 (+00)	63,7	62,2
13 (000)	79,4	65,7
10 (00+)	91,6	66,8

Tableau 26 : Taux de défibrage et indices d'uniformité correspondant à différents échantillons. Les conditions de traitement sont détaillées dans le Tableau 22, p 149.

Pour l'analyse des longueurs, la dispersion des valeurs est telle qu'il est difficile de raisonner en termes de longueurs moyennes. Il est important de prendre en considération l'ensemble de la distribution des longueurs. A partir de cela, plusieurs éléments ressortent des données récoltées :

- **La longueur des fibres diminue avec le taux de défibrage.**

On peut remarquer que les longueurs des fibres non traitées sont importantes et dispersées. Plus la finesse de l'échantillon est grande (haut taux

de défibrage), plus la distribution se resserre dans les faibles valeurs. Les histogrammes de la Figure 89 illustrent très bien ce phénomène. Cette diminution des longueurs avait déjà été observée par Kessler et al. (1998). Les auteurs avaient remarqué que passer d'un facteur de sévérité de 2,5 à 4,5 faisait diminuer la longueur moyenne des fibres de lin de 25 mm à 15 mm. Ils avaient également noté que la proportion de fibres de longueur inférieure à 10 mm passait de 25 à 40 %. Cependant, aucune distribution détaillée des longueurs n'était établie.

La diminution des longueurs de fibres avec la sévérité du traitement et le taux de défibrage peut s'expliquer de deux manières : (1) les fibres se dégradent dans des conditions sévères, ce qui implique une réduction de leur longueur ; (2) de petites fibres unitaires peuvent former une longue fibre technique ; en se séparant, la longueur apparente des fibres techniques est plus faible, bien que les fibres unitaires ne soient pas directement affectées.

- **L'IU des longueurs augmente avec la sévérité du traitement.**

L'IU des fibres non traitées s'élève à 57,5 %. Dans le cas des fibres traitées, il est compris entre 61,9 % (échantillon n°1) et 66,8 % (échantillon n°10). Bien que le traitement par explosion à la vapeur améliore légèrement cet indice, il reste bien au-dessous des valeurs communément admises pour les fibres de coton (entre 75 et 85 %, selon les chiffres fournis par le CIRAD).

En conclusion, la longueur des fibres de chanvre est indissociable de leur finesse. L'optimisation des caractéristiques morphologiques consiste en un compromis entre finesse et longueur souhaitée. Pour des applications dans les matériaux composites, la finesse pourra être privilégiée au détriment de la longueur, alors que pour des applications textiles, la longueur pourra être privilégiée au dépend de la finesse.

Un travail reste à faire afin d'essayer d'améliorer l'homogénéité des propriétés morphologiques des fibres, en particulier de leur longueur. Cependant, les résultats

présentés sur la caractérisation des longueurs sont à prendre comme des résultats relatifs et non absolus. En effet, les fibres ont été coupées avant le traitement, ce qui ne serait pas le cas si un tel procédé devait être industrialisé à des fins d'applications textiles. Les essais réalisés dans le cadre de la partie 2.2 « Matériaux textiles » (p 191) viendront compléter ces résultats en ce sens.

1.2. CARACTERISATIONS CHIMIQUES

Afin de mieux comprendre les modifications morphologiques qui ont été opérées, une caractérisation chimique a été effectuée.

1.2.1. TAUX DE LIGNINE DE KLASON

Les teneurs en lignine de Klason des fibres isolées ont été mesurées selon le protocole détaillé dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4.2.1 « Détermination du taux de fraction insoluble dans l'acide (Lignine de Klason) et des taux de sucres » (p 108) et sont présentés dans le Tableau 27. Ces résultats sont également présentés sous forme de surfaces de réponses grâce à la méthodologie du plan d'expériences (Figure 90).

Echantillon	Rha	Ara	Gal	Glc	Xyl	Man	GalUA	Lignine (%)
Fibres brutes	4,1	0,8	2,9	81,5	1,6	5,9	3,3	3,8
1 (---)	0,9	0,1	1	93,1	0,9	3,6	0,3	1,3
2 (-00)	0	0,2	0,2	98,6	0,3	0,8	0	0,5
3 (+++)	0	0	0	99,4	0,1	0,4	0	0,1
4 (0+0)	0	0,1	0,1	98,6	0,4	0,7	0	0,3
5 (+00)	0	0,1	0,1	98,8	0,4	0,5	0	0,6
6 (+--)	0,3	0,1	0,3	95,9	0,4	3	0	1,0
7 (000)	0	0,1	0,1	98,6	0,4	0,7	0	0,2
8 (--+)	0,4	0,1	0,4	94,8	0,5	3,5	0,1	1,0
9 (+++)	0	0,1	0,1	96,7	0,3	2,7	0	0,6
10 (00+)	0	0	0	99,4	0,2	0,4	0	0,2
11 (0-0)	0,1	0,1	0,3	98,2	0,4	0,8	0	1,2
12 (00-)	0,3	0,1	0,3	95,3	0,5	3,3	0,1	0,7
13 (000)	0	0,1	0,1	96,7	0,3	2,7	0	0,3
14 (+0+)	0	0	0,1	99,3	0,1	0,4	0	0,3
15 (---+)	0	0	0,1	99,1	0,3	0,5	0	0,9
16 (-++)	0	0	0,1	99,2	0,1	0,5	0	0,9
17 (000)	0	0,1	0,1	98,6	0,4	0,7	0	0,1

Tableau 27 : Taux de lignine de Klason (en %) et de sucres simples issus de l'hydrolyse (en % des sucres totaux). Les conditions de traitement sont détaillées dans le Tableau 22, p 149.

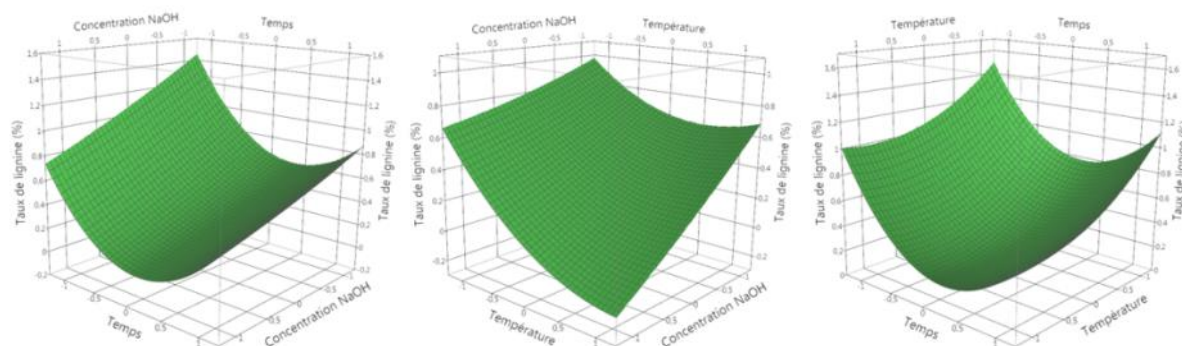


Figure 90 : Surfaces de réponses du taux de lignine de Klason (en g / 100 g de fibres sèches). (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température

Plusieurs constats peuvent être faits :

- Le taux de lignine des fibres brutes (3,8 %) se trouve d'abord dans la fourchette de valeurs trouvées dans la littérature et présentées dans le Tableau 7 (p 23) (1,5-6,6 %).
- Les taux de lignine des fibres explosées se trouvent toujours au-dessous de ces valeurs, quelques soient les conditions d'explosions utilisées.
- La valeur la plus haute (1,3 %) est obtenue dans le cas du traitement le moins sévère (échantillon n°1), alors que la valeur la plus faible (0,1 %) est obtenue dans le cas de l'explosion la plus sévère (échantillon n°3).
- La Figure 90 indique que plus les conditions d'explosion sont sévères, plus le taux de lignine de Klason des fibres est bas. La présence de soude favorise également l'élimination de la lignine.
 - Ce constat est en accord avec les résultats bibliographiques présentés dans le Chapitre 1, paragraphe 2.5.2, « Modifications chimiques » (p 57). Durant la phase de vapocraquage, les hémicelluloses sont hydrolysées (Jacquet et al., 2010). Or, les hémicelluloses assurent la cohésion entre la cellulose et la lignine (Zeitoun, 2011). Augmenter le facteur de sévérité du traitement revient donc, dans une certaine mesure, à faciliter la séparation de la cellulose et de la lignine.
 - Ce constat est également cohérent avec l'observation visuelle des fibres. Les fibres traitées sévèrement ont tendance à être plus claires. Cet éclaircissement des fibres avec le traitement est lié à une baisse du taux de lignine et une augmentation du taux de cellulose.
- D'après la Figure 90, le taux de lignine diminue lorsque le temps de séjour augmente, mais ré-augmente pour les durées longues. Cette ré-augmentation apparente du taux de lignine de Klason pour les durées longues pourrait en réalité être due à la formation de pseudo-lignines (polyfuranes) issues de la dégradation des sucres en conditions sévères (Hu et al., 2012).

1.2.2. COMPOSITION EN SUCRES DES FIBRES

Lors de la réaction permettant l'isolement et la quantification de la lignine de Klason, les polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) constituant la fibre ont été hydrolysés et se sont donc retrouvés sous forme de monosaccharides dans la phase liquide. Cette phase liquide a été récupérée et les sucres simples issus de l'hydrolyse ont été quantifiés.

Les quantités de sucres obtenus (en % des sucres simples obtenus) sont présentées dans le Tableau 27, p 164. De plus, les Figure 91 et Figure 92 présentent respectivement les surfaces de réponses des taux de xylose et mannose en fonction des facteurs temps, température et concentration en NaOH du liquide d'imprégnation.

Ces résultats confirment les remarques faites dans la partie précédente, dans le sens où :

- **On voit chuter la proportion de sucres simples issus des hémicelluloses lors du traitement.**

On remarque effectivement que :

- Le taux d'arabinose est divisé par 4 ou plus lors de l'explosion.
 - Le taux de galactose passe de 1,4 % à des valeurs comprises entre 0,1 et 0,7 % selon la sévérité du traitement.
 - Les taux de xylose et de mannose diminuent sensiblement également avec l'explosion à la vapeur.
- **Les constituants des pectines voient également leurs taux chuter au sein des fibres.** En effet :
 - La baisse des taux d'arabinose et de galactose observés peut être liée non seulement à la baisse du taux d'hémicelluloses, mais également à celle du taux de pectines.
 - Le taux de rhamnose passe de 2,0 % dans le cas des fibres brutes à de très faibles valeurs après explosion (entre 0 et 0,6 %).

- Les acides galacturoniques, issus de la dégradation par hydrolyse des pectines, disparaissent presque totalement avec l'explosion (entre 0 et 0,2 % pour les fibres explosées) alors qu'on les retrouve à hauteur de 1,6 % dans le cas des fibres non traitées.
- En revanche, **on voit augmenter le taux de glucose**, sucre simple caractéristique de la cellulose. Celui-ci, présent à hauteur de 40 % dans les fibres brutes atteint une valeur maximale de 74,6 % dans l'échantillon n°5.

Des tendances proches de celles-ci avaient été observées dans des travaux menés par Lavoie et Beauchet (2012). Une baisse similaire des taux d'arabinose, de galactose, de mannose et de xylose avait été constatée. Cependant, un procédé à deux explosions consécutives avait été employé, provoquant une dégradation de la cellulose et donc une baisse du taux de glucose après hydrolyse des fibres explosées (51 % de glucose pour les fibres non traitées, contre 40-46 % pour les fibres traitées, selon les conditions d'explosion) (voir Tableau 14, p 58). Les résultats obtenus ici peuvent donc être considérés comme meilleurs de ce point de vue-là.

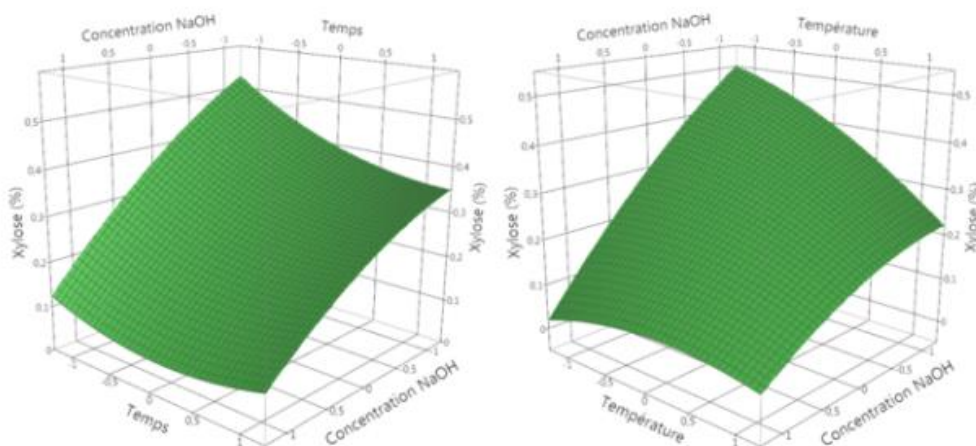


Figure 91 : Surfaces de réponses du taux de xylose (en g / 100 g de fibres sèches) obtenu après hydrolyse. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude

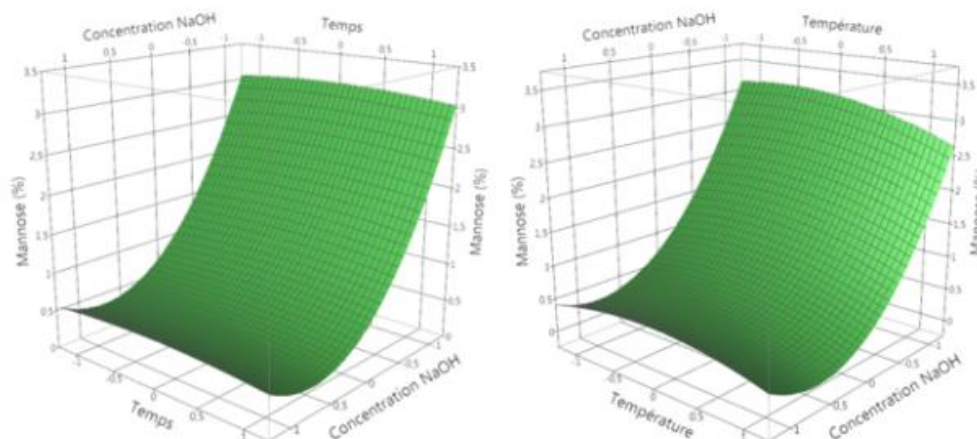


Figure 92 : Surfaces de réponses du taux de mannose (en g / 100 g de fibres sèches) obtenu après hydrolyse. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude

Les Figure 91 et Figure 92 montrent la manière précise suivant laquelle chacun des paramètres influence la diminution de ces taux. On remarque notamment **le rôle prédominant que joue la concentration en NaOH du liquide d'imprégnation** par rapport aux autres paramètres. On remarque également que les mannanes semblent plus facilement hydrolysables que les xylanes en milieu basique. Ce résultat est confirmé par les travaux précédemment menés par Gupta and Lee (2010).

Ces observations seront complétées par l'analyse des phases liquides issues de l'explosion (paragraphe 1.2.5 « Phase liquide issue de l'explosion », p 177).

1.2.3. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR) EN REFLECTANCE TOTALE ATTENUÉE (ATR : ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE)

Alors que les modifications chimiques globales des fibres de chanvre ont pu être observées lors des parties précédentes, il est important de s'intéresser aux modifications ayant lieu en surface. Que la fibre soit utilisée comme renfort dans un matériau composite ou comme composant d'un matériau textile, la surface des fibres joue un rôle crucial dans la cohérence du matériau final.

Des spectres ont été obtenus pour les différentes fibres, selon la méthode détaillée dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4.2.2 « Spectroscopie Infra-Rouge (IR) en réflectance totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflectance) », p 111. Ces spectres, normés à 1 sur la région $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, sont présentés sur la Figure 93. Normer les spectres à 1 permet en effet de s'affranchir des écarts purement dus à la manipulation. La Figure 94 montre les détails de ces spectres pour les intervalles de nombres d'ondes $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Les spectres obtenus par spectroscopie IR-ATR correspondent à une analyse de surface des fibres (environ $1\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur maximum).

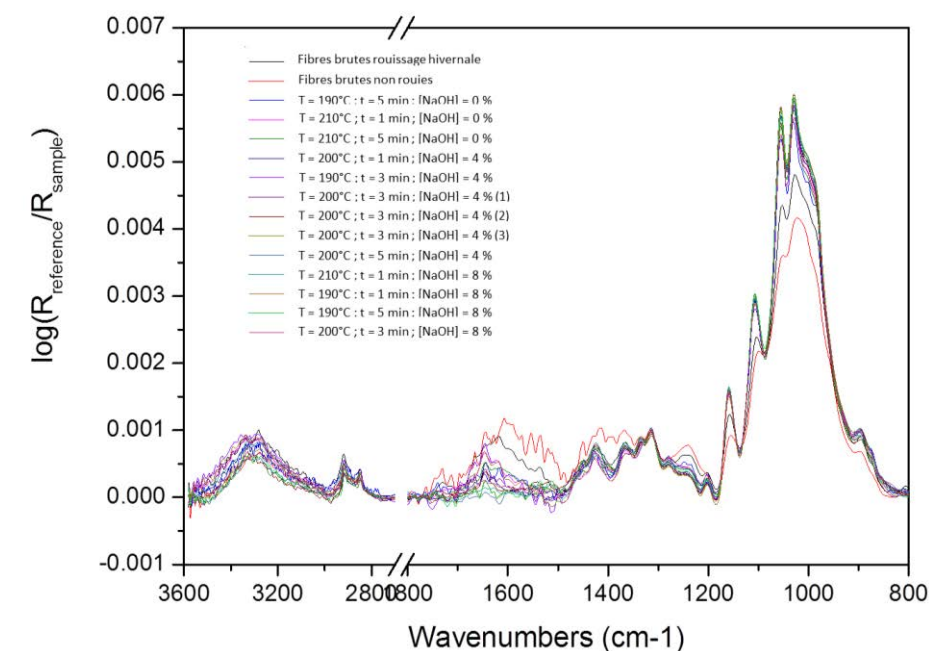


Figure 93 : Spectres normés observés en fonction des différentes conditions de traitement des fibres

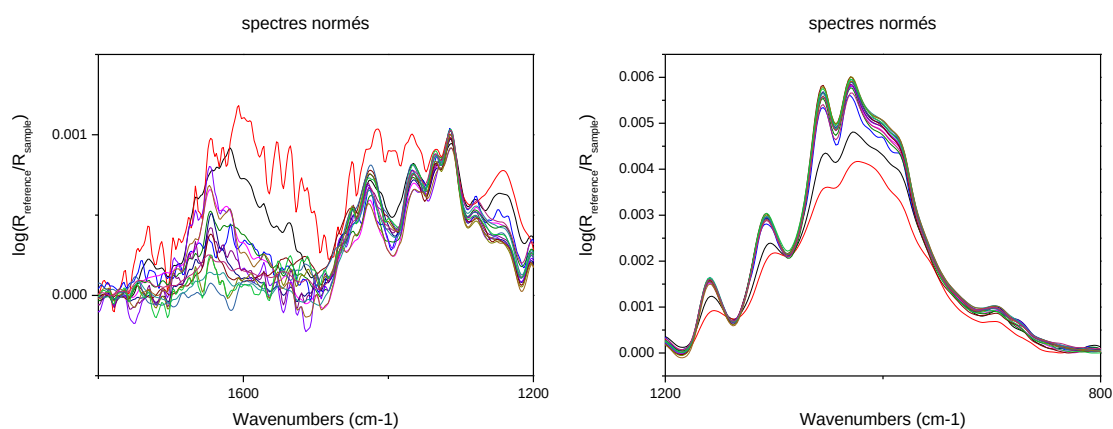


Figure 94 : Détails des spectres observés et présentés en Figure 93

Dans un premier temps, plusieurs remarques peuvent être formulées à propos de ces spectres :

- La large bande 1200-800 cm^{-1} est caractéristique de la cellulose. En effet, de nombreux pics situés dans cette zone correspondent à la vibration de valence du (C-O) présent dans la cellulose (899 ; 999 ; 1119 ; 1161 cm^{-1}) (Adapa et al., 2009). Avant toute chose, on remarque que **le spectre présentant la plus basse**

proportion relative de cellulose est celui correspondant aux fibres brutes non rouies, suivi de celui correspondant aux fibres brutes ayant subi un rouissage hivernal. Un plus faible taux de cellulose chez les fibres brutes est parfaitement cohérent avec les résultats de la partie précédente. Lors du traitement, les hémicelluloses sont dégradées, entraînant une baisse du taux de lignine, dont la cohésion avec la cellulose se fait par le biais des hémicelluloses (Zeitoun, 2011). En proportion, le taux de cellulose augmente donc. Le rouissage ayant pour effet la dégradation des pectines, il est également logique d'observer une plus faible concentration en cellulose des fibres non rouies par rapport aux fibres rouies. Il est cependant difficile d'observer des différences notables de concentrations en cellulose entre les différents lots de fibres exposées à la vapeur.

- Autour de $1600-1500\text{ cm}^{-1}$, on retrouve des pics correspondant à des liaisons aromatiques (C=C) (Zeitoun, 2011). Ces liaisons sont caractéristiques de la lignine et des hémicelluloses. On retrouve également à environ 1700 cm^{-1} un pic correspondant à des liaisons (C=O) contenues dans les hémicelluloses et pectines (Dai and Fan, 2011). Alors que la présence de lignine et d'hémicelluloses est nettement distinguable dans le cas des fibres brutes, on ne peut observer la présence que de quelques résidus dans le cas des fibres exposées à la vapeur. Ce résultat vient confirmer les faibles taux de lignine de Klason observé dans les fibres exposées (paragraphe 1.2.1 « Taux de lignine de Klason », p 163) ainsi que les quantités de sucres simples issus de l'hydrolyse acide du matériel lignocellulosique (paragraphe 1.2.2 « Composition en sucres des fibres », p 166).

Les résultats ont ensuite été soumis à une méthode d'analyse statistique de type BPSS (voir Chapitre 2, paragraphe 1.4.2.2 « Spectroscopie Infra-Rouge (IR) en réflectance totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflectance) », p 111). Cette méthode a permis de décomposer les spectres obtenus selon deux composantes principales. Les deux composantes ainsi obtenues sont présentées en Figure 95. Les

concentrations relatives de ces deux composantes pour chacun des échantillons sont présentées sur la Figure 96.

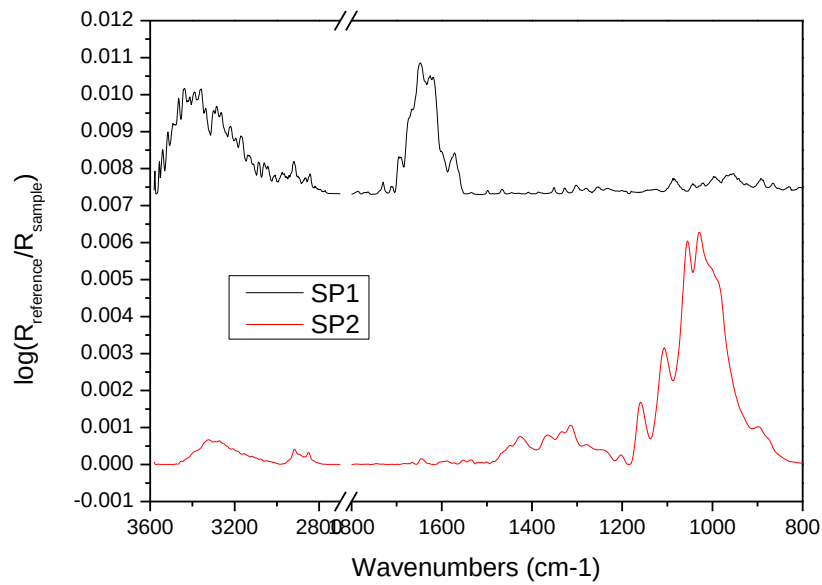


Figure 95 : Spectres des deux composantes obtenus par méthode BPSS

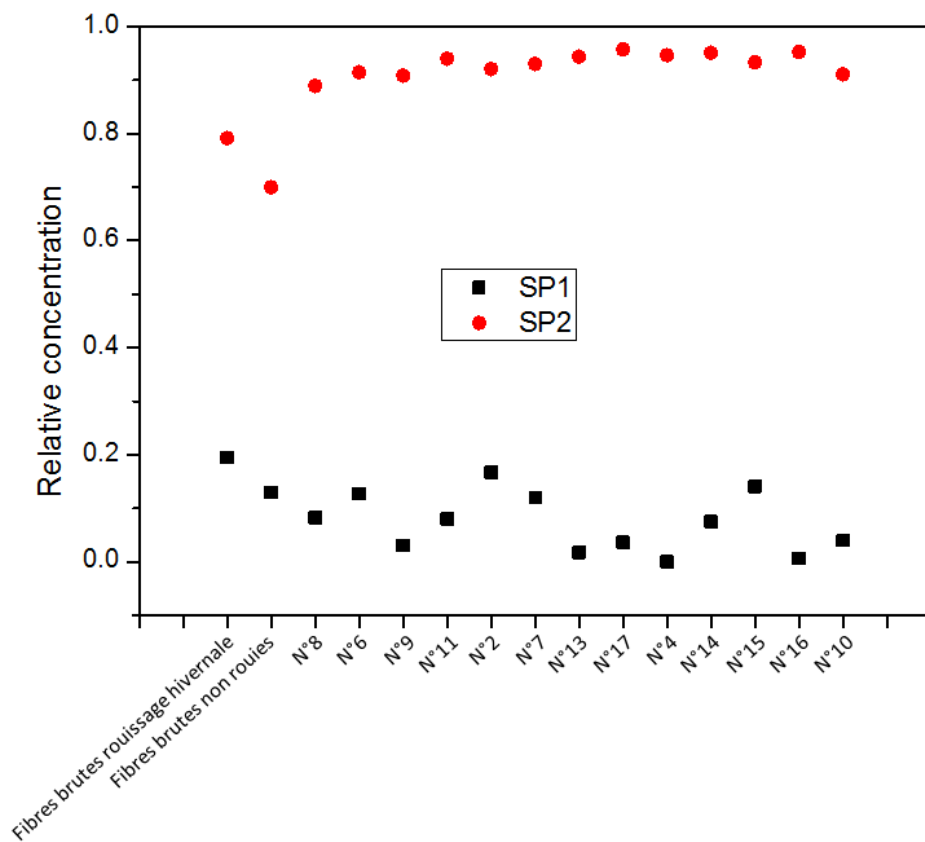


Figure 96 : Concentrations relatives des deux composantes obtenues par méthode. Les échantillons sont identifiés par leur numéro dans le plan d'expériences.

De nouvelles remarques peuvent être formulées à propos de ces deux figures :

- **La composante SP2** (en rouge sur les Figure 95 et Figure 96) **est clairement représentative de la cellulose**. En effet, les liaisons (C-O) de la cellulose sont retrouvées sous forme d'une large et haute bande dans la zone $1200-800\text{ cm}^{-1}$. On remarque à nouveau dans la Figure 96 la présence en plus faible proportion de cellulose dans les fibres brutes par rapport aux fibres explosées à la vapeur.
- **La composante SP1** (en noir sur les figures) **semble être caractéristique de l'eau liée dans la structure lignocellulosique**. En effet, des travaux antérieurs avaient déjà remarqué que « la région du spectre la plus impactée par la présence d'eau dans la fibre est la large bande comprise entre 3600 et 3100 cm^{-1} » (Célino et al., 2014). La bande située autour de 3300 cm^{-1} représente les liaisons hydrogène (O-H) du réseau inter et intramoléculaire de la cellulose, ainsi que les groupements hydroxyles libres de l'hémicellulose (Dai and Fan, 2011). Célino et al. (2014) font de plus observer que cette bande d'absorption est caractéristique également de la présence d'eau liquide plus ou moins liée au réseau polymérique qui constitue les fibres naturelles (Célino et al., 2014). Le pic observable autour de 1620 cm^{-1} est lui-aussi caractéristique des liaisons (O-H) appartenant à l'eau absorbée (Dai and Fan, 2011).

La Figure 96 montre que tous les échantillons n'ont pas la même concentration relative d'eau. Parmi les échantillons contenant la plus grande quantité d'eau liée, on retrouve les fibres brutes. Afin d'essayer d'établir une relation entre la sévérité du traitement et le caractère hydrophile ou hydrophobe des fibres, l'approche statistique par plan d'expériences a permis de tracer la surface de réponses de la concentration relative en eau liée en fonction des facteurs temps et température de traitement. Ce graphique est présenté sur la Figure 97. On peut nettement voir que la quantité d'eau liée dans les fibres diminue lorsque la sévérité du traitement augmente. On peut donc en déduire que l'explosion à la vapeur a tendance à conférer aux fibres des propriétés hydrophobes. Cette **modification des propriétés hygroscopiques des fibres** pourrait bien se révéler être un avantage dans le cas, par exemple, de l'utilisation de ces fibres comme renforts au sein d'un matériau composite. Ce phénomène pourrait s'expliquer

par une modification de la cristallinité de la cellulose durant l'explosion à la vapeur. Cette hypothèse sera étudiée dans la partie suivante.

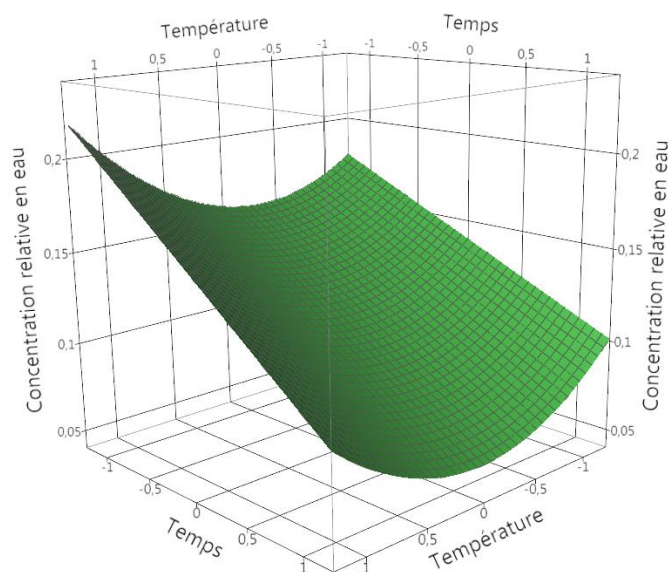


Figure 97 : Surface de réponses de la concentration relative en eau en fonction du temps et de la température de traitement

1.2.4. CRISTALLINITE DE LA CELLULOSE

La cristallinité de la cellulose a été mesurée par diffractométrie à rayons X, selon la méthode décrite dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4.2.3 « Cristallinité de la cellulose », p 112. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 28 et les surfaces de réponse du taux de cristallinité de la cellulose selon les trois facteurs (temps, température et [NaOH]) sont présentées en Figure 98.

Conditions de traitement	T (°C)	t (min)	[NaOH] (%)	Cristallinité (%)
fibres non traitées	-	-	-	13
1	190	1	0	16
2	190	3	4	30
3	210	5	8	52
4	200	5	4	31
5	210	3	4	17
6	210	1	0	15
7	200	3	4	38
8	190	5	0	44
9	210	5	0	29
10	200	3	8	26
11	200	1	4	22
12	200	3	0	23
13	200	3	4	47
14	210	3	8	30
15	190	1	8	16
16	190	5	8	49
17	200	3	4	17

Tableau 28 : Taux de cristallinité de la cellulose observé pour chacun des échantillons

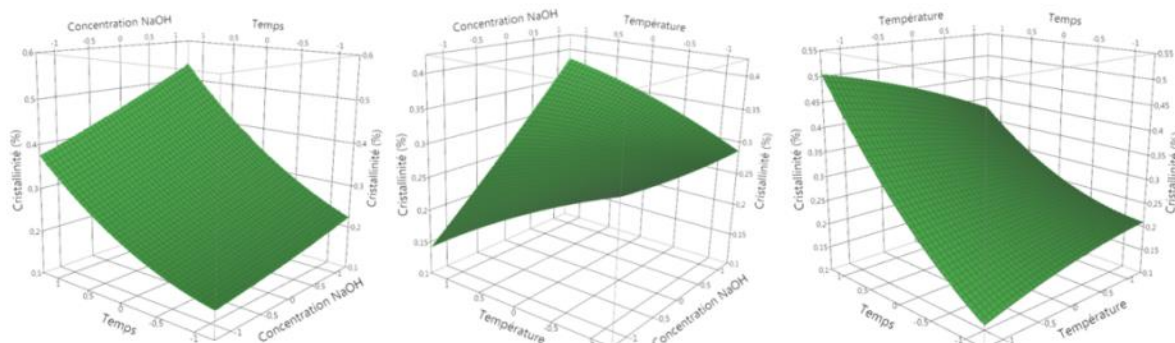


Figure 98 : Surfaces de réponses du taux de cristallinité de la cellulose. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température

On peut remarquer que :

- Le taux de cristallinité le plus faible a été mesuré pour les fibres non traitées (13 %), alors que le plus haut a été obtenu dans les conditions de traitement les plus sévères (échantillon n°3) : 52 %.

- La Figure 98 montre très nettement que **la cristallinité des fibres augmente avec le facteur de sévérité du traitement**. Ce constat peut en premier lieu s'expliquer par le fait que les mesures de cristallinité n'ont pas été réalisées sur la cellulose pure, mais sur la fibre toute entière. L'explosion à la vapeur augmentant le taux de cellulose de la fibre, la cristallinité des fibres augmente également.
- Cependant, cette explication ne suffit pas à expliquer une augmentation aussi nette de la cristallinité. Une autre raison de ce phénomène pourrait être que les zones amorphes de la cellulose sont hydrolysées avant les zones cristallines. Aussi, il est intéressant de remarquer que le temps de séjour se révèle être le facteur prédominant. Cette prédominance du facteur temps par rapport aux autres facteurs semble alors confirmer une hypothèse émise en 1990 par Yamashiki : sous l'effet de la pression à laquelle est soumise la cellulose, une partie des zones amorphes pourrait subir un réarrangement pour se convertir en cellulose cristalline (Yamashiki et al., 1990).
- Cette nette augmentation de la cristallinité de la cellulose avec le facteur de sévérité vient clairement confirmer l'hypothèse formulée dans la partie précédente, 1.2.3 « Spectroscopie Infra-Rouge (IR) en réflectance totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflectance) », p 169 : l'explosion à la vapeur joue un rôle sur la cristallinité de la cellulose, qui a elle-même un effet sur le caractère hydrophile ou hydrophobe des fibres. En effet, des travaux menés en 2005 par Navi et Heger avaient mis en avant le fait que « l'eau ne se lie pas à la cellulose cristalline », alors que « la cellulose amorphe a des capacités hygroscopiques élevées, similaires aux hémicelluloses » (Navi and Heger, 2005). Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que les zones cristallines présentent des chaînes de cellulose ordonnées entre elles, laissant ainsi peu d'interstices aptes à réagir avec les molécules d'eau. A l'inverse, les zones amorphes, beaucoup plus désordonnées, sont plus enclines à retenir l'eau (Bhouri, 2009).

Finalement, bien que les taux de cellulose mesurés soient en-dessous de ceux observés dans la littérature (Tableau 5, p 26), **l'effet positif de l'explosion à la vapeur sur la cristallinité de la cellulose est indéniable**. Cette modification pourrait bien jouer un rôle positif, ou au moins neutre, sur les propriétés mécaniques des fibres de chanvre. Afin de vérifier cette hypothèse, la caractérisation mécanique des fibres a été réalisée et présentée dans le paragraphe 1.3 « Caractérisation mécanique », p 179.

1.2.5. PHASE LIQUIDE ISSUE DE L'EXPLOSION

La première analyse effectuée a été celle des phases liquides issues de l'explosion. Lors de la phase de vapocraquage, une partie des polysaccharides a été hydrolysée. Les sucres simples composant ces biopolymères devraient donc se retrouver dans cette partie liquide. Une petite quantité a été prélevée et analysée selon les méthodes détaillées dans le Chapitre 2, paragraphe 1.4.2.4 « Phase liquide issue de l'explosion », p 113. Les taux de glucose, de xylose et d'arabinose mesurés sont présentés dans le Tableau 29. L'approche statistique par plan d'expériences a permis de tracer les surfaces de réponses pour les facteurs temps, température et concentration en NaOH avec le taux de glucose en réponse. Ces surfaces de réponse sont présentées sur la Figure 99. Le taux de glucose dans la phase liquide peut être perçu ici comme une réponse à minimiser. En effet, le glucose provient en majeure partie de la cellulose. Récupérer des glucoses dans les effluents signifie donc que le traitement a été trop sévère pour les applications souhaitées et a dégradé une partie de la cellulose.

Echantillon	glucose	xylose	arabinose
1 (---)	1,4	1,8	0,5
2 (-00)	0,5	1,0	0,4
3 (+++)	1,1	2,2	0,1
4 (0+0)	0,5	1,6	0,3
5 (+00)	0,8	1,1	0,0
6 (+--)	2,4	3,0	0,3
7 (000)	0,7	1,2	0,3
8 (-+-)	2,1	2,8	0,4
9 (++-)	2,3	2,6	0,0
10 (00+)	1,0	2,1	0,4
11 (0-0)	0,4	1,3	0,1
12 (00-)	2,3	3,0	0,3
13 (000)	0,7	1,3	0,3
14 (+0+)	0,9	2,1	0,4
15 (--+)	0,4	1,8	0,4
16 (-++)	0,8	2,1	0,3
17 (000)	0,6	1,2	0,0

Tableau 29 : Taux de glucose, de xylose et d'arabinose (en g / 100 g de fibres sèches traitées) mesurés pour les phases liquides issues des différents essais de la première campagne d'essais. Les conditions de traitement sont détaillées dans le Tableau 22, p 149.

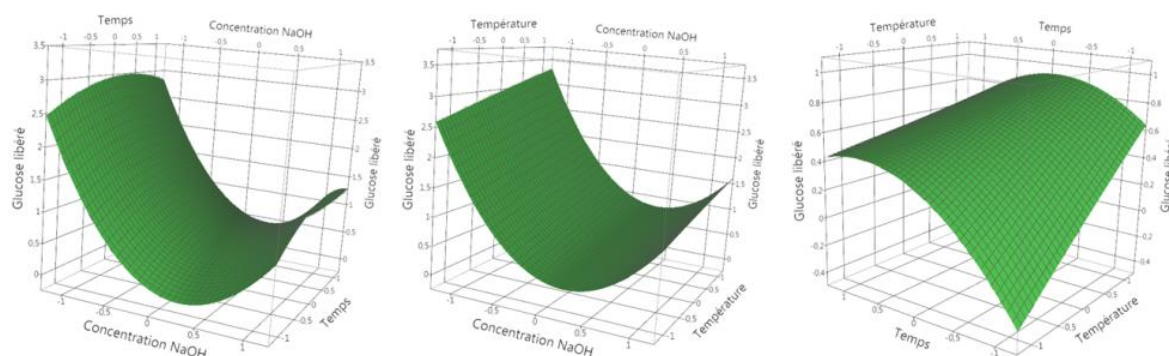


Figure 99 : Surfaces de réponses du taux de glucose (en g / 100 g de fibres sèches traitées). (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température

Ces résultats permettent de faire plusieurs remarques :

- Jusqu'à 3 g de glucose sont récupérés pour 100 g de fibres sèches traitées.
- Dans les conditions utilisées, la quantité de glucose récupérée dans la phase liquide augmente légèrement avec la température et le temps de traitement, cela étant vraisemblablement dû à la cinétique d'hydrolyse de la cellulose. Pour les durées importantes, cette quantité de glucose re-diminue, ce qui pourrait s'expliquer par une dégradation des sucres simples.
- La quantité de glucose récupérée dans la phase liquide diminue lorsque la concentration en soude augmente de 0 à environ 6 %. Ce phénomène pourrait s'expliquer de la manière suivante. Le glucose provient de la dégradation de la cellulose par hydrolyse acide. En ajoutant de la soude, les acides sont neutralisés, ce qui pourrait limiter la réaction d'hydrolyse par catalyse acide de la cellulose.
- Au-delà de 6 % de soude, la quantité de glucose récupérée augmente à nouveau. En effet, après avoir neutralisé les acides, la soude impose un pH basique au milieu réactionnel, provoquant ainsi une réaction de *peeling* de la cellulose (Hon and Shiraishi, 2000).

1.3. CARACTERISATION MECANIQUE

Les résultats obtenus par nanoindentation sont présentés sur la Figure 100. Il s'agit de résultats obtenus pour les fibres brutes ainsi que pour 5 échantillons de fibres classés selon leurs taux de défibrage respectifs. Cela permet éventuellement d'établir une corrélation entre propriétés mécaniques et morphologiques des fibres.

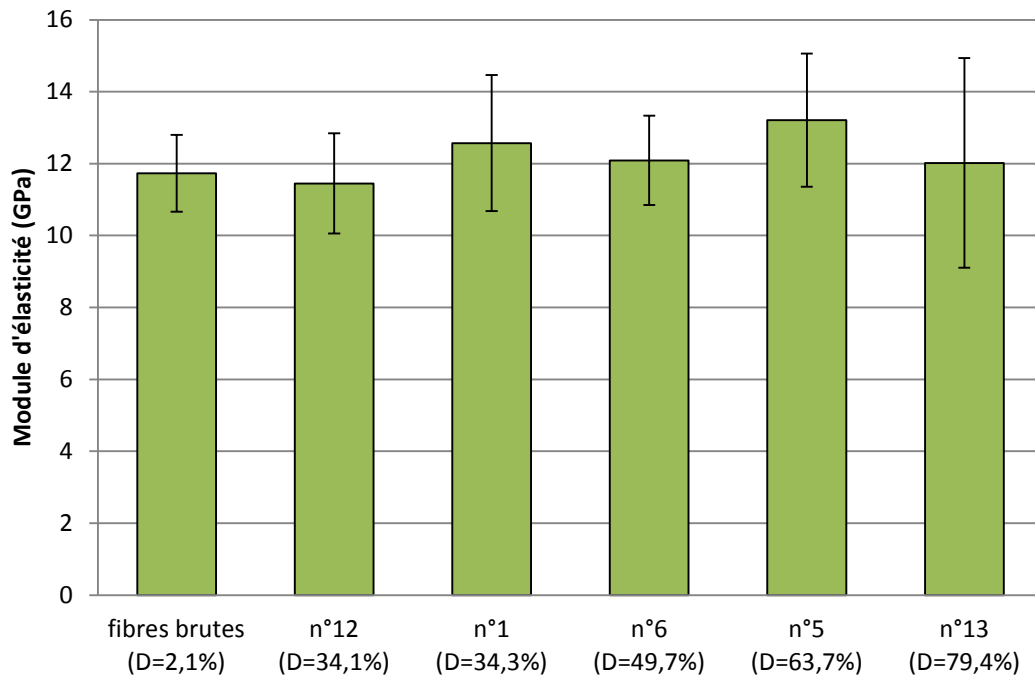


Figure 100 : Module d'élasticité de différentes fibres issues de différents traitements par explosion à la vapeur

Les valeurs mesurées ne présentent pas de différences significatives entre elles. Le module d'élasticité des fibres brutes a été mesuré à 11,7 GPa, alors que les valeurs obtenues pour les fibres traitées varient de 11,5 (échantillon n°12) à 13,2 GPa (échantillon n°5). Les écarts-types étant de l'ordre de 2-6 GPa, les différences observées ne peuvent pas être considérées comme significatives.

Cela démontre donc que malgré les fortes contraintes subies par les fibres durant le vapocraquage et la décompression explosive, **leurs propriétés mécaniques ne sont pas vraiment affectées**. Ce phénomène donne un net avantage à l'explosion à la vapeur face à des traitements chimiques ou mécaniques, qui ont tendance à altérer plus largement la résistance mécanique des fibres traitées.

CONCLUSIONS PARTIELLES

Les résultats obtenus dans le cadre de cette première campagne d'essais ont permis de montrer que :

- **Les caractéristiques morphologiques des fibres sont globalement améliorées** par un traitement raisonnable d'explosion à la vapeur. Les fibres sont largement individualisées par ce traitement. Les diamètres des fibres techniques diminuent, et les écarts-types se réduisent également.
- **Les caractéristiques chimiques des fibres ont également changé.** Les fibres explosées comportent une quantité très réduite de lignine, de pectines et d'hémicelluloses. Leur taux de cellulose est largement augmenté, ce qui a également pour effet une diminution de leur affinité à l'eau. Cette analyse chimique des fibres a permis de comprendre de manière plus fine la façon dont le traitement par explosion à la vapeur opère.
- **Les propriétés mécaniques des fibres de chanvre sont inchangées** par l'explosion à la vapeur. Alors que leur résistance pourrait être diminuée par une légère dégradation de leur structure, l'augmentation de la cristallinité de la cellulose semble compenser cet effet.

A l'issue de cette campagne d'essais, un point reste cependant à éclairer : la question de la longueur des fibres. Lors de cette phase d'expérimentation, l'effet de l'explosion à la vapeur sur la longueur des fibres a été difficile à évaluer. En effet, en raison de contraintes matérielles, les fibres avaient été coupées avant traitement, ce qui apporte un biais dans l'étude de ces longueurs. Les essais présentés dans la partie suivante permettent de se pencher de manière plus complète sur ce sujet.

2. APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DES MATERIAUX

TEXTILES ET COMPOSITES

Les résultats présentés dans cette partie ont vocation à donner un éclairage sur une éventuelle application industrielle de l'explosion à la vapeur.

Une première partie concerne l'utilisation possible de l'explosion à la vapeur comme traitement des fibres dans des applications composites. Pour cela, des matériaux composites ont été conçus et caractérisés. Dans une seconde partie, l'application dans les matériaux textiles a été étudiée. Des essais ont été réalisés dans le but d'optimiser l'explosion à la vapeur dans ce but. Divers éléments d'ordre plus techniques ont été pris en compte dans l'idée d'une possible industrialisation du procédé (rendements, bilans de consommation...).

2.1. MATERIAUX COMPOSITES

Les essais présentés dans cette partie ont été réalisés afin d'étudier l'impact de l'explosion à la vapeur sur les fibres en tant que renforts dans des matériaux composites. Des matériaux composites fibres de chanvre-polypropylène (PP) ont été conçus et caractérisés selon les méthodes décrites dans le Chapitre 2, paragraphe 2.1.2 « Matériaux composites », p 123.

2.1.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Des images des fibres avant et après extrusion et mise en forme des éprouvettes ont été prises en microscopie électronique à balayage (MEB) et sont présentées en Figure 101 et Figure 102. La plus grande présence de faisceaux de fibres de grands diamètres s'observe non seulement sur les fibres avant extrusion (Figure 101), mais aussi après la formation de l'éprouvette (Figure 102). Cela montre d'une part que l'étape d'extrusion ne suffit pas à isoler les fibres unitaires, et d'autre part que **l'imprégnation est meilleure dans le cas de fibres traitées par explosion à la vapeur**. Les fibres explosées sont **plus fines, mieux imprégnées et mieux orientées**.

dans le matériau lors de l'injection dans le moule. Des images des fibres prises à la loupe binoculaire viennent compléter cette analyse et sont présentées en ANNEXE 5 –.

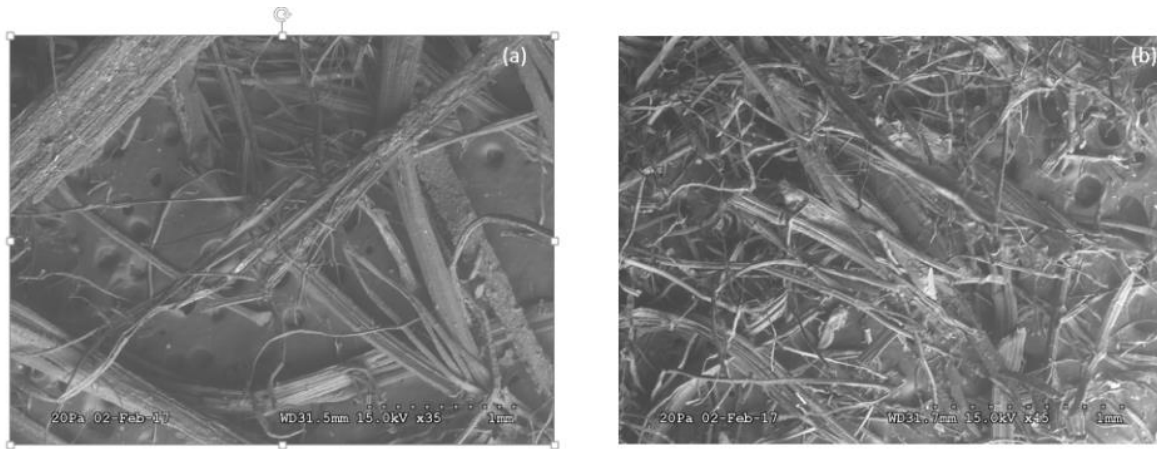


Figure 101 : Observations réalisées au MEB de fibres avant extrusion. (a) fibres brutes ; (b) fibres explosées à la vapeur (210°C, 3 minutes, imprégnation à l'eau)

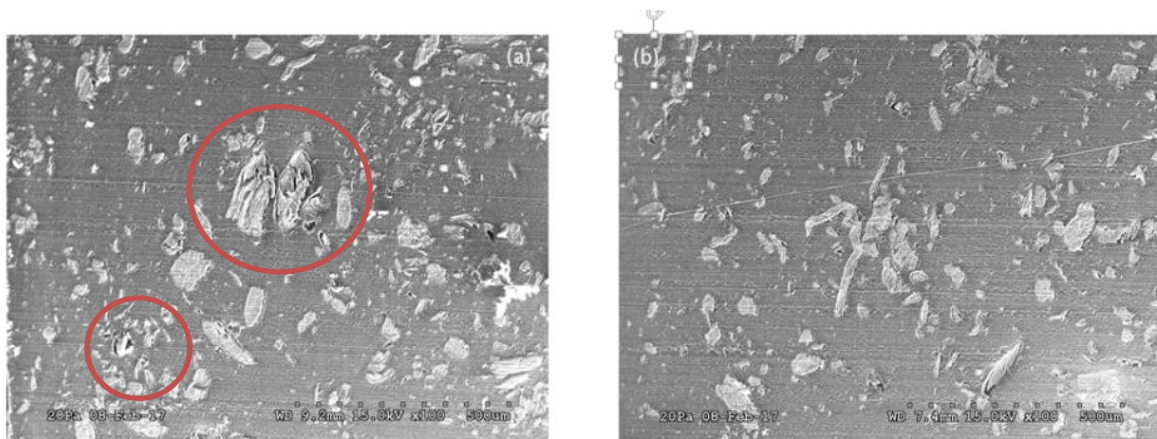


Figure 102 : Sections transversales d'éprouvettes réalisées en injection observées au MEB. (a) fibres brutes ; (b) fibres explosées à la vapeur (210°C, 3 minutes, imprégnation à l'eau)

Des images ont également été prises en microscopie électronique afin d'observer la surface de rupture des éprouvettes après les essais mécaniques. Ces images, présentées en Figure 103, montrent la présence de **polymère arraché** et de trous sur les surfaces de rupture. Ceux-ci semblent être complémentaires des **fibres déchaussées**, elles-aussi visibles. Ces déchaussements paraissent équivalents dans le cas des fibres brutes et des fibres traitées. Cela peut s'expliquer par une compatibilité relativement faible de la matrice avec les fibres. L'explosion à la vapeur a sans doute modifié la finesse des fibres sans pour autant modifier substantiellement leur aspect de surface.

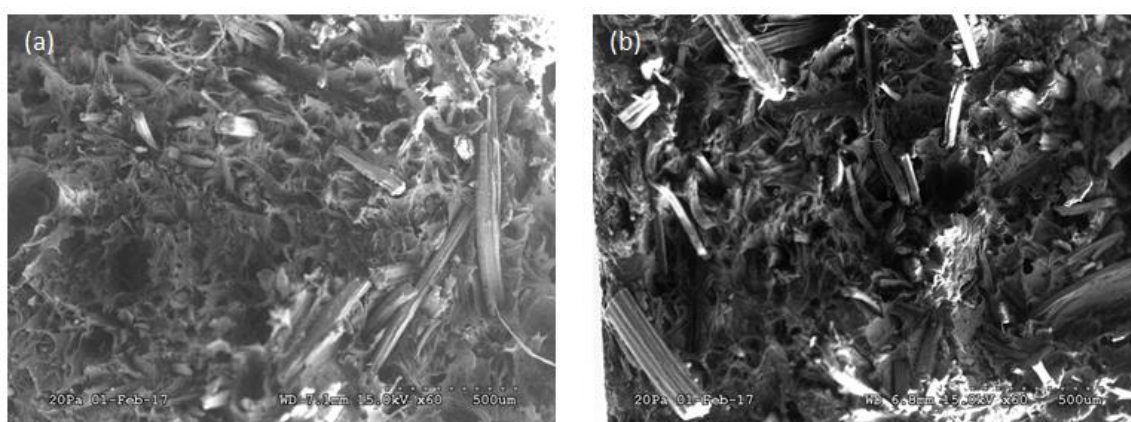


Figure 103 : Observations réalisées au MEB après rupture. (a) fibres brutes ; (b) fibres explosées à la vapeur (210°C, 3 minutes, imprégnation à l'eau)

2.1.2. INFLUENCE DU TYPE DE FIBRES SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DU MATERIAU

Des éprouvettes ont été formées dans différentes conditions et ont été testées mécaniquement à l'aide d'un dynamomètre (voir Chapitre 2, paragraphe 2.1.2.5 « Essais mécaniques », p 129). Les résultats présentés dans le Tableau 30, la Figure 104 et la Figure 105 ont été obtenus avec une vitesse de rotation de l'extrudeuse de 250 tours/minute.

		Module d'élasticité (GPa)	Résistance en traction (MPa)
PP	moyenne	1,24	26,1
	écart-type	0,14	0,2
1. Fibres non traitées	moyenne	2,00	27,7
	écart-type	0,30	0,3
2. Fibres non traitées, cardées	moyenne	1,85	26,9
	écart-type	0,35	0,3
3. Fibres explosées (190°C, 3 min, imprégnation à l'eau)	moyenne	1,77	28,4
	écart-type	0,36	0,3
4. Fibres explosées (210°C, 5 min, imprégnation à la soude)	moyenne	1,57	27,1
	écart-type	0,37	0,5
5. Poussière non traitée	moyenne	1,55	26,2
	écart-type	0,16	0,4
6. Poussière explosée (190°C, 3 min, imprégnation à l'eau)	moyenne	1,71	25,6
	écart-type	0,23	0,3

Tableau 30 : Module d'élasticité et résistance en traction des éprouvettes

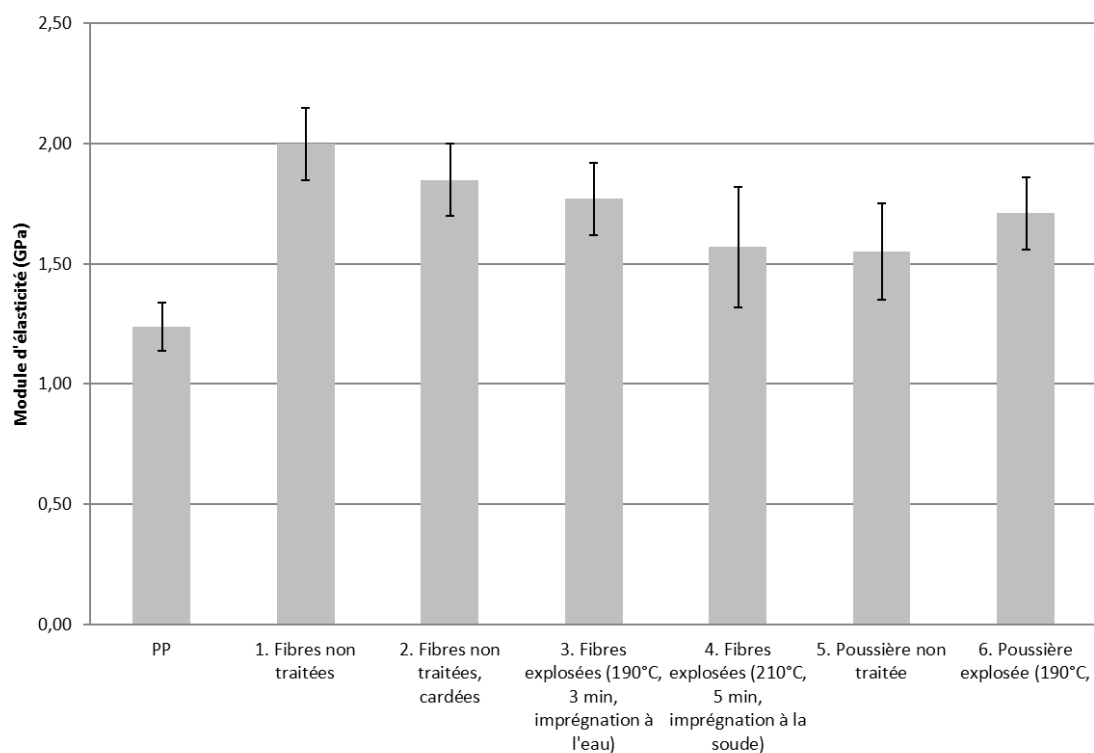


Figure 104 : Module d'élasticité des éprouvettes testées

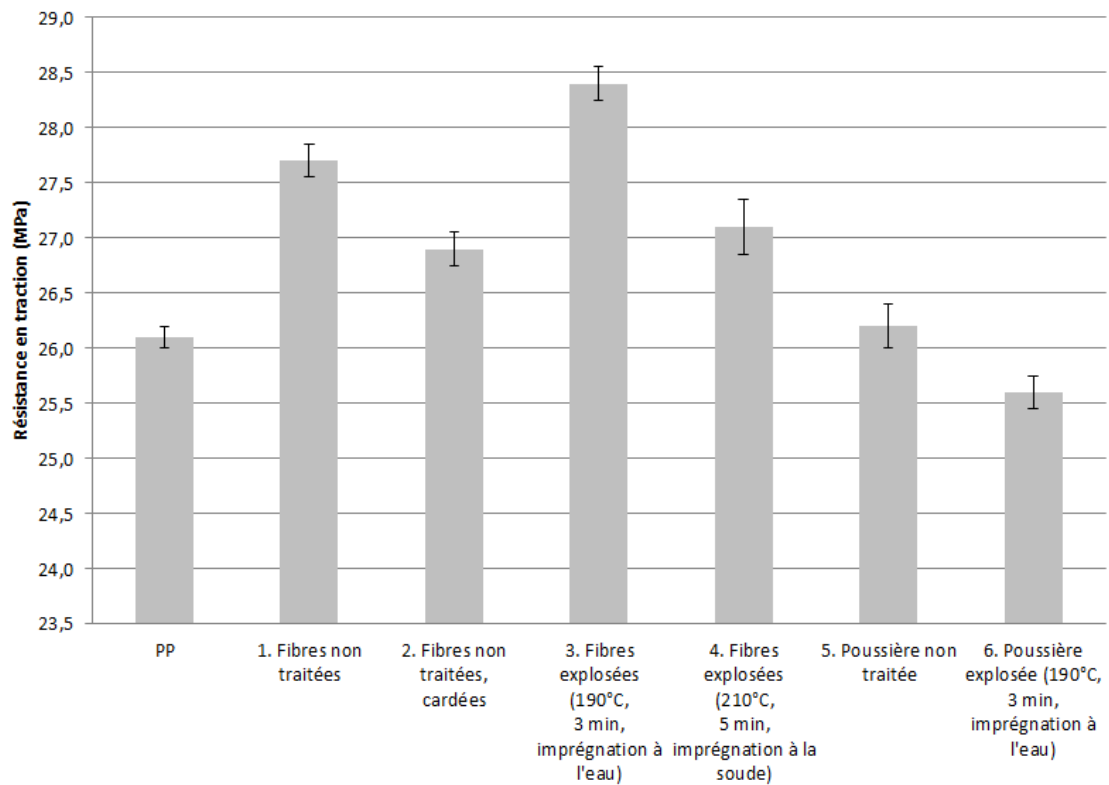


Figure 105 : Résistance en traction des éprouvettes testées

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Les résultats de résistance en traction les plus bas sont obtenus, sans surprise, avec les matériaux contenant la poussière de chanvre. La résistance en traction des matériaux formés à partir de poussière non traitée et explosée sont respectivement de 26,2 et 25,6 MPa, alors que le PP seul donne un résultat de 26,1 MPa. La petite taille et le faible ratio longueur/diamètre de ses particules, donne à la poussière **un comportement de charge** et non de renfort au sein du matériau.
- Les caractéristiques (module d'élasticité et résistance en traction) de toutes les éprouvettes contenant des fibres dépassent celles de polypropylène pur. **Le rôle de renfort est donc bien assuré par les fibres.**
- Les fibres brutes cardées (lot n°2) conduisent à des résultats de résistance à la traction moins bons que les fibres brutes non cardées (lot n°1). Cela indique donc que la finesse et l'imprégnation des fibres n'est pas le seul paramètre

augmentant la qualité du matériau composite. L'étape de cardage endommage les fibres en les cassant, lorsque celles-ci n'ont pas subi de traitement préalable. Leurs propriétés mécaniques étant ainsi affectées, la qualité du matériau final sera également amoindrie.

- **La meilleure valeur de résistance en traction (28,4 MPa) a été mesurée pour les fibres explosées et cardées après imprégnation à l'eau (lot n°3).** Cette valeur se situe dans la fourchette de valeurs observées dans la littérature à charge de fibres équivalente. En effet, pour une charge de 20 % de fibres, les valeurs de résistance à la traction se situaient entre 25,7 et 29,51 MPa (Tableau 16, p 75). Les meilleurs résultats obtenus avec une imprégnation à l'eau plutôt qu'à la soude pourraient s'expliquer par un endommagement des fibres et un aspect de surface plus lisse dans le cas de l'utilisation de soude. La teneur en lignine plus élevée dans le cas de l'explosion sans imprégnation à la soude pourrait aussi expliquer une meilleure compatibilité entre les fibres et la matrice.

2.1.3. INFLUENCE DE LA FRACTION DE FIBRES SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DU MATERIAU

Afin d'évaluer l'influence de la fraction de fibres sur les propriétés mécaniques du matériau, des éprouvettes ont été moulées avec différentes proportions de fibres. Des fibres brutes et explosées (210°C, 3 minutes, imprégnation à l'eau) ont été utilisées. Les résultats des essais mécaniques sont représentés en Figure 106 et Figure 107.

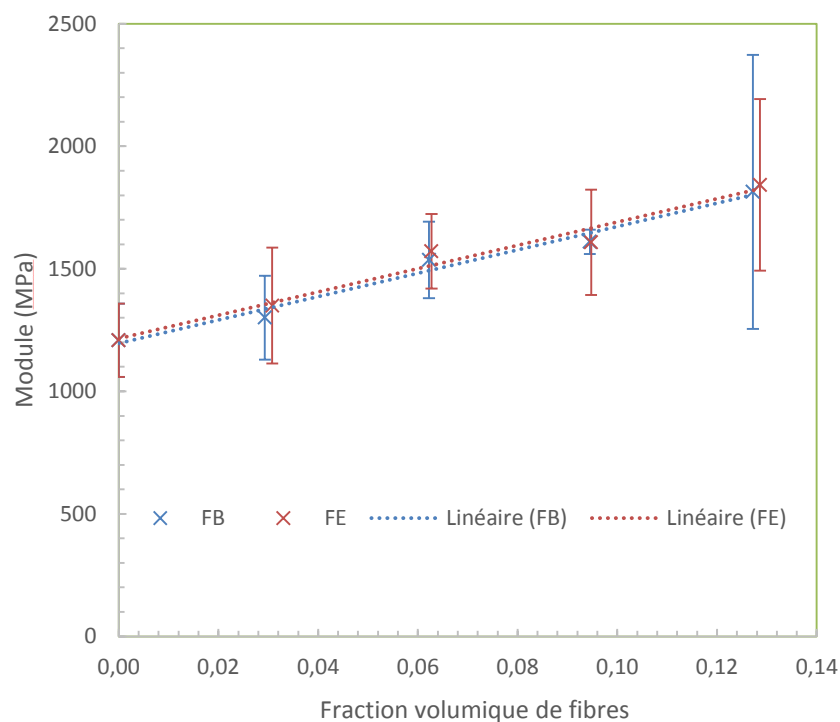


Figure 106 : Module d'élasticité des éprouvettes en fonction de la fraction volumique de fibres intégrées au matériau. FB = Fibres Brutes ; FE = Fibres Explosées

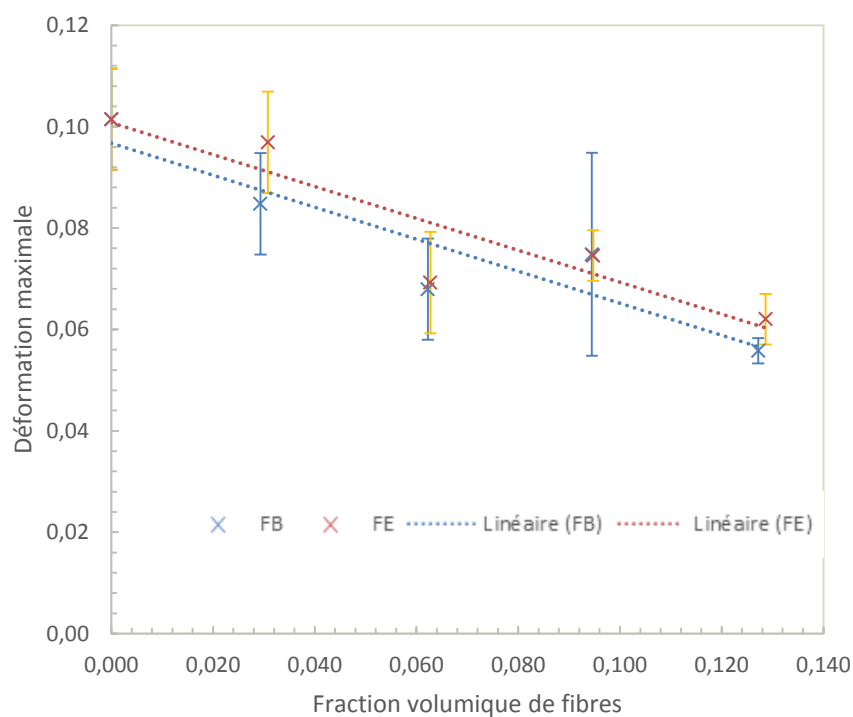


Figure 107 : Déformation maximale des éprouvettes en fonction de la fraction volumique de fibres intégrées au matériau. FB = Fibres Brutes ; FE = Fibres Explosées

De ces résultats, il ressort que :

- Dans les conditions employées, **le module d'élasticité augmente avec la charge de fibres utilisée**. Sachant que le module d'élasticité du polypropylène pur est de l'ordre de 1,1 à 1,8 GPa (Tableau 16, p 75) alors que celui des fibres de chanvre varie entre 17,2 et 70 GPa (Tableau 9, p 35), cette tendance s'explique logiquement.
- En termes de modules d'élasticité, la différence n'est pas significative entre fibres brutes et fibres traitées. Cependant, il est intéressant d'observer que **les écart-types sont plus faibles pour les valeurs obtenues dans le cas des fibres explosées**. Cette plus faible dispersion des propriétés mécaniques pourrait être liée aux propriétés plus homogènes des fibres traitées par rapport aux fibres brutes. Cette remarque irait donc dans le sens de l'amélioration de l'homogénéité déjà observée dans la partie 1 « Traitement des fibres de chanvre par explosion à la vapeur et caractérisations » (p 149) de ce même chapitre.
- Le PP est extrêmement déformable. Son allongement à la rupture se situe aux alentours de 100-600 % (Duval, 2004), contre seulement 1-5 % pour les fibres de chanvre (Tableau 11, p 37). **Lorsque la charge de fibres augmente dans le matériau, la déformation maximale diminue donc sensiblement**.
- Les matériaux constitués de fibres explosées ont une déformation maximale légèrement supérieure à ceux constitués de fibres brutes.

Finalement, l'analyse des différents résultats permet de conclure que **l'imprégnation et l'homogénéité sont améliorées** par l'explosion à la vapeur. Cependant, **l'adhésion entre les fibres et la matrice n'est pas significativement améliorée**.

Une nouvelle série d'essais pourrait être envisagée avec utilisation d'un compatibilisant. De tels essais permettraient d'améliorer l'adhésion des fibres avec le polypropylène et de révéler toute l'efficacité de l'explosion à la vapeur comme traitement des fibres de chanvre.

2.2. MATERIAUX TEXTILES

Les essais présentés dans cette partie ont été menés selon les méthodes détaillées dans le Chapitre 2, paragraphe 2.1.1 « Matériaux textiles », p 118. Ils ont été réalisés dans le but d'optimiser les paramètres d'explosion en vue d'applications pour le textile. L'utilisation du réacteur développé au LERMAB (voir Figure 83, p 150) a permis d'exploser les fibres entières, sans les couper au préalable. Ce paramètre a notamment permis de s'intéresser plus précisément à l'impact de l'explosion à la vapeur sur la longueur des fibres de chanvre.

Les conditions des différents essais sont exposées dans le Tableau 31 :

Echantillon	Température (°C)	Temps (min)	[NaOH] (%)
1	190	3	0
2	200	4	0
3	210	5	0
4	220	7	0
5	190	3	2
6	210	5	2
7	190	3	4
8	210	5	4

Tableau 31 : Conditions de traitement des fibres lors de la deuxième campagne d'essais

Ces conditions ont été choisies afin de répondre au mieux aux exigences imposées par l'industrie textile (peu de soude, températures relativement basses...).

2.2.1. CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES

2.2.1.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Des images ont été prises en microscopie électronique (MEB). La Figure 108 montre des images représentant l'état de surface des différents lots de fibres, alors que la Figure 109 représente les échantillons de fibres en coupe transversale.

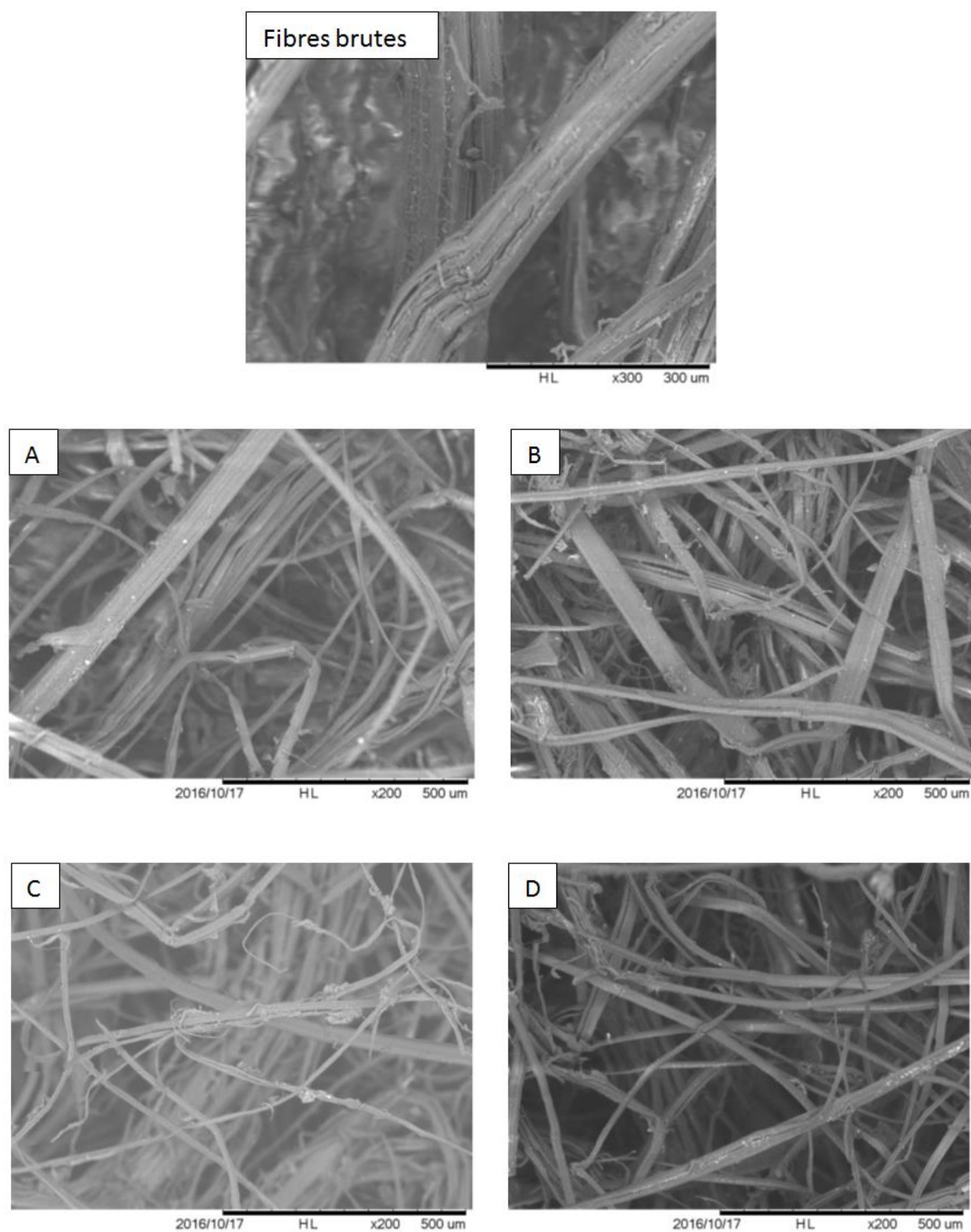


Figure 108 : Photographies au MEB de l'état de surfaces de différents échantillons de fibres. A : 200°C, 4 min, imprégnation H_2O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H_2O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)

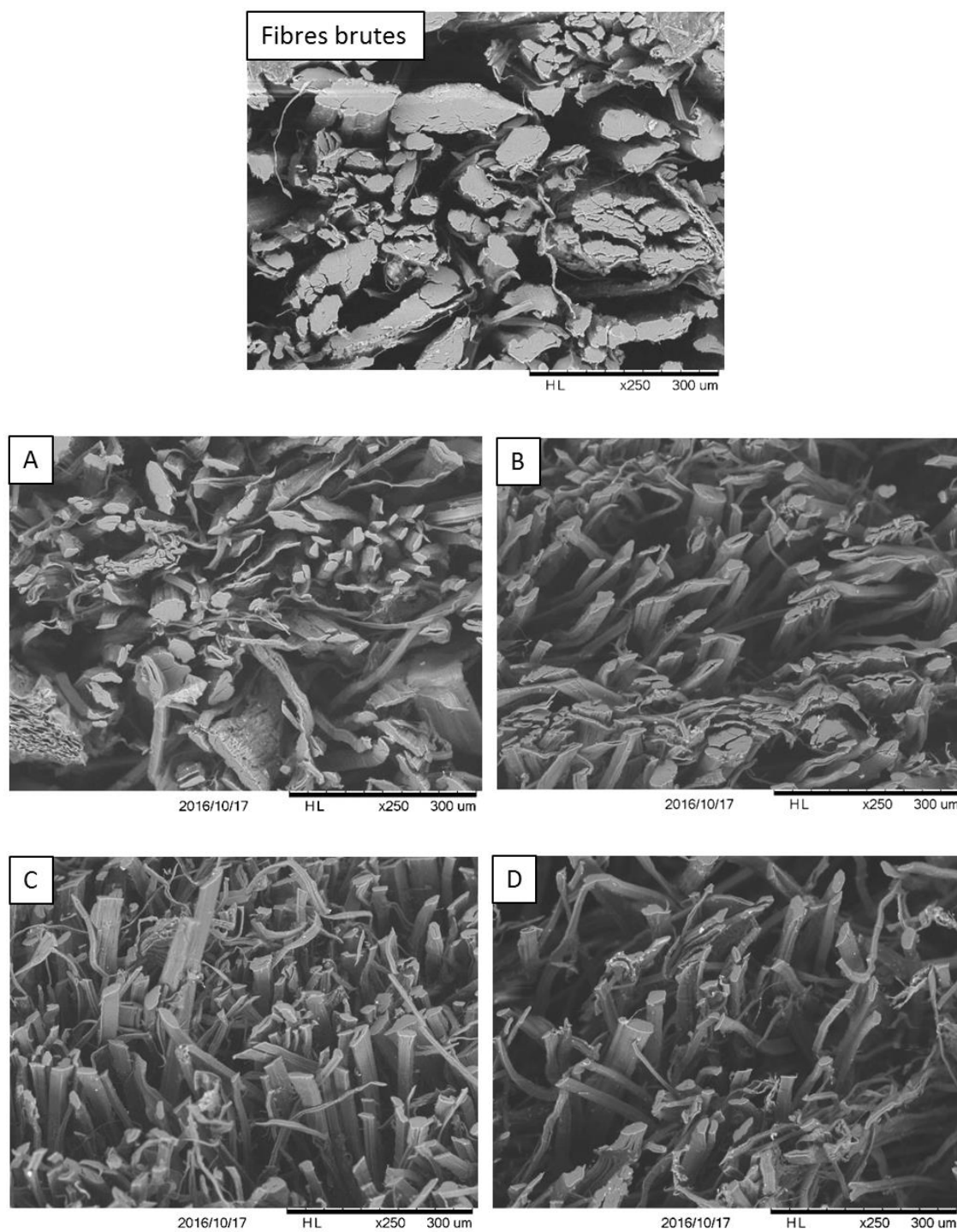


Figure 109 : Photographies au MEB d'échantillons de fibres en coupe transversale. A : 200°C, 4 min, imprégnation H_2O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H_2O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)

Ces images mettent en évidence plusieurs points :

- L'efficacité du traitement par explosion à la vapeur est à nouveau vérifiée. Les fibres unitaires ont été en bonne partie individualisées sous l'effet du traitement.
- Visuellement, les fibres explosées avec imprégnation à l'eau (lots A et B) ne présentent pas de différences flagrantes.
- Les échantillons de fibres explosées après imprégnation à la soude (lots C et D) semblent comporter de nombreux fragments de fibres unitaires. Ces morceaux, particulièrement visibles sur la Figure 109, pourraient bien jouer un rôle négatif sur la distribution des longueurs de fibres.

2.2.1.2. DIAMETRES DES FIBRES

Les diamètres des fibres ont été mesurés et les distributions de ces diamètres sont présentées sous forme d'histogrammes en Figure 110. Les indices d'uniformité (IU) des diamètres sont présentés dans le Tableau 32.

Les distributions des diamètres de fibres semblent être en accord avec les images présentées dans les Figure 108 et Figure 109. On remarque notamment que les valeurs mesurées dans le cas des fibres non traitées sont très dispersées ($IU = 64,1 \%$), alors qu'elles sont plus resserrées dans le cas des fibres explosées ($73,4 \% \leq IU \leq 79,4 \%$).

Ces résultats, déjà observés lors de la première campagne d'essais menée avec les équipements de l'Université de Sherbrooke (CRIEC-B), sont donc confirmés par ces essais menés sur le réacteur développé au sein du LERMAB.

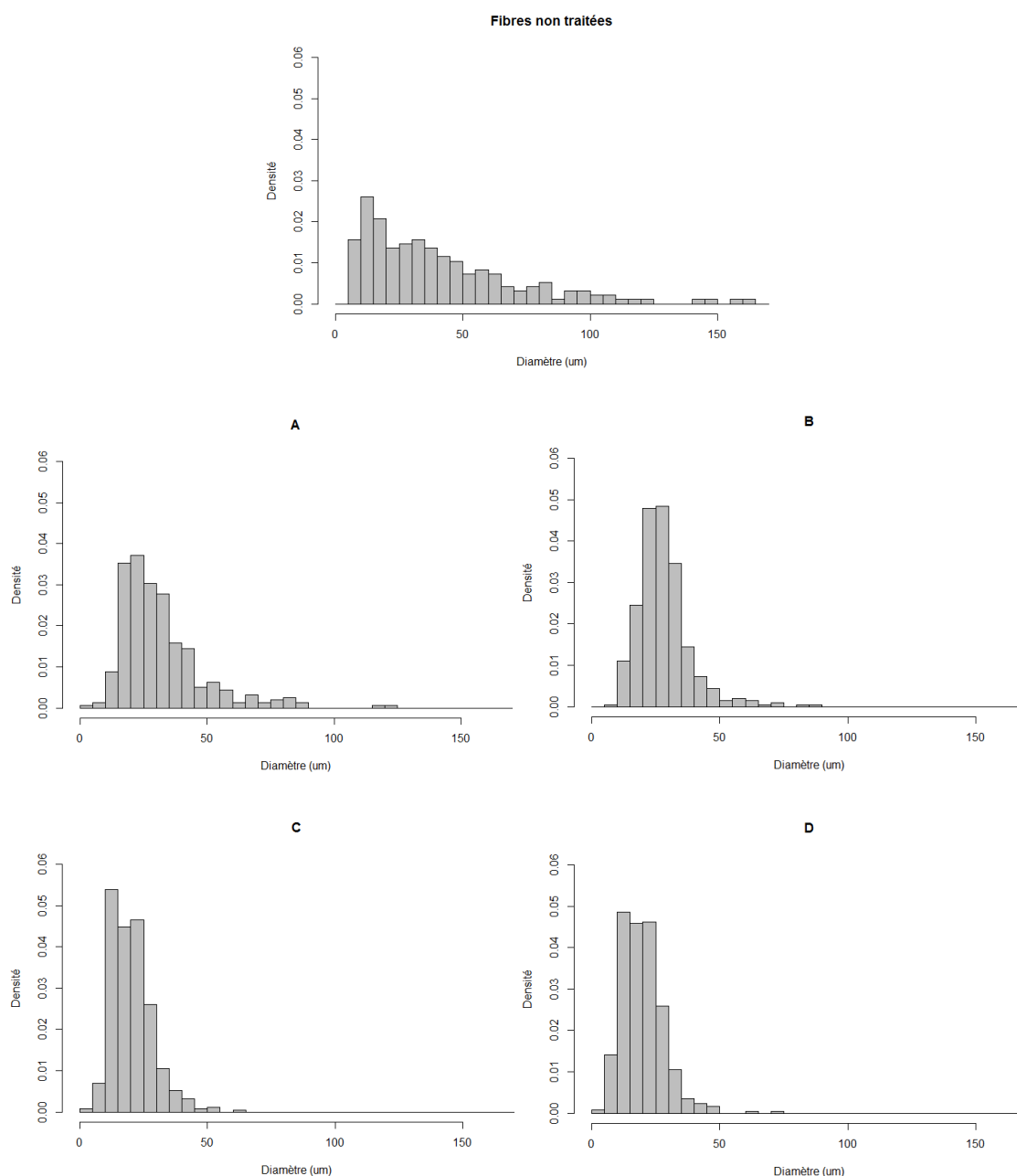


Figure 110 : Histogrammes de distribution des diamètres des fibres mesurées. A : 200°C, 4 min, imprégnation H_2O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H_2O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation $NaOH$ (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation $NaOH$ (4 %)

Echantillon	IU diamètres (%)
fibres non traitées	64,1
A	73,4
B	79,4
C	76,4
D	75,9

Tableau 32 : Indice d'Uniformité (IU) des diamètres des fibres

2.2.1.3. LONGUEURS DES FIBRES

Les longueurs des fibres techniques ont été mesurées. Les distributions des longueurs sont présentées sous forme d'histogrammes en Figure 111 et les longueurs minimum, maximum, moyenne, médiane, les écarts-types et indices d'uniformité (IU) calculés sont présentés dans le Tableau 33.

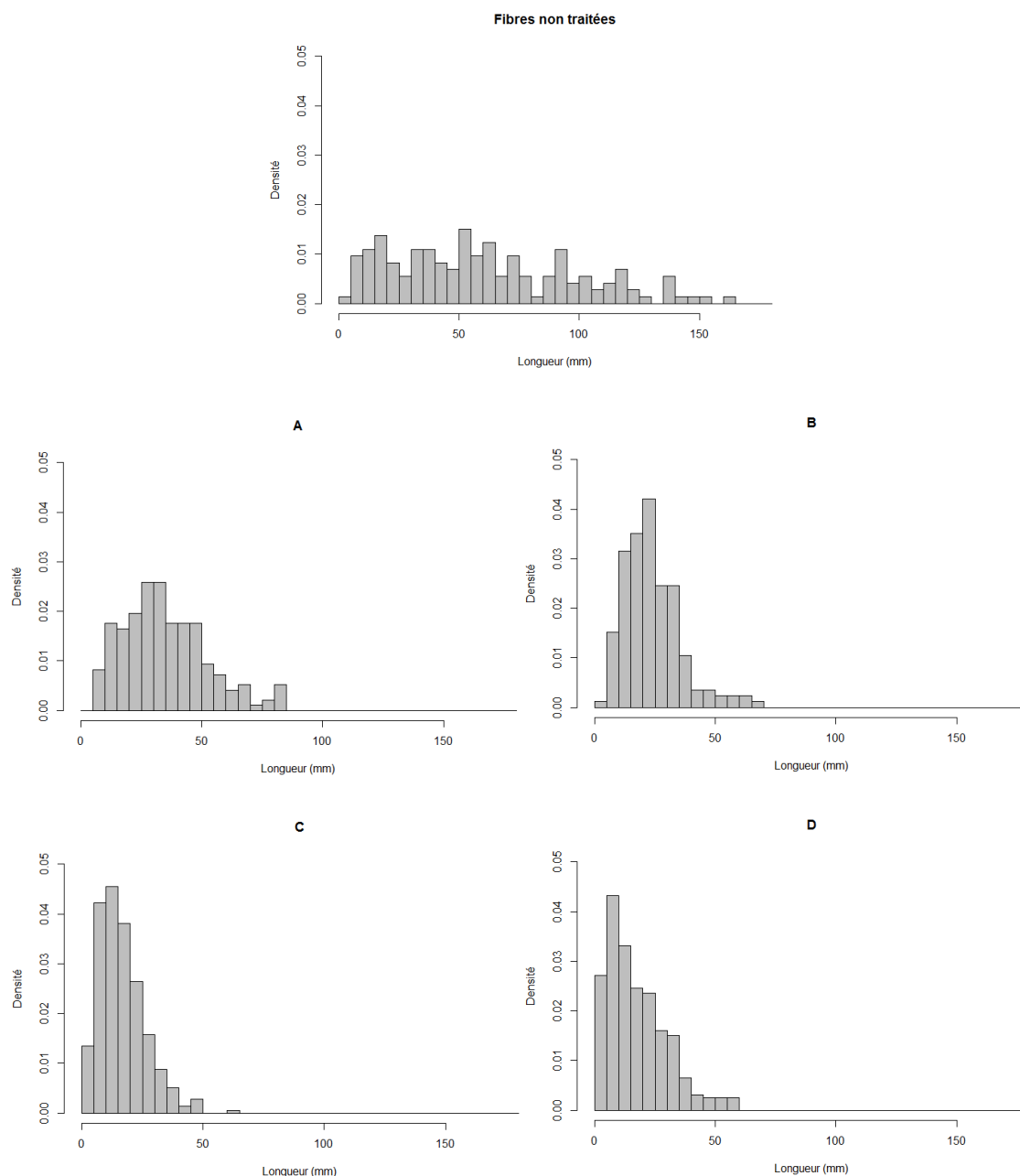


Figure 111 : Figure 101 : Histogrammes de distribution des diamètres des fibres mesurées. A : 200°C, 4 min, imprégnation H₂O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H₂O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)

	longueur minimum (mm)	longueur maximum (mm)	longueur moyenne (mm)	longueur médiane (mm)	écart-type	IU (%)
Fibres brutes	4	232	62	55	40,5	65,8
A	6	85	35	33	17,4	71,7
B	5	67	24	22	11,6	73,3
C	2	61,7	17	15	9,7	69,1
D	2	59,4	17	15	12,3	64,5

Tableau 33 : Longueurs minimum, maximum, moyenne et médiane, écart-type et indice d'uniformités mesurés pour chacun des lots de fibres testés. A : 200°C, 4 min, imprégnation H₂O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H₂O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)

- Lors de cette campagne d'essais, les fibres n'avaient pas été coupées au préalable. **Les fibres non traitées ont donc une distribution de longueurs très larges**, avec des longueurs de fibres mesurées allant de 4 mm à 232 mm. Non seulement ces fibres sont trop grossières pour pouvoir être utilisées sans traitement comme fibres textiles, mais leurs longueurs seraient également trop grandes et hétérogènes. Les procédés de filature de type coton ont des exigences d'au moins 70 % d'IU et nécessitent des longueurs d'environ 40 mm en moyenne. Des longueurs plus longues requerraient le passage par un procédé de filature de type laine (longueur moyenne $\approx$ 80 mm), mais l'utilisation d'un tel procédé interdirait la production de textiles chanvre/coton.
- Si les traitements avec présence de soude permettent d'obtenir une excellente finesse, **l'utilisation de soude n'est pas souhaitée pour obtenir des fibres de longueurs suffisantes**. En effet, les traitements C et D mènent à l'obtention de fibres courtes (17 mm en moyenne), avec une dispersion de valeurs trop importante. Leurs IU se situent au-dessous des exigences formulées par l'industrie du coton. La Figure 111 met également en avant la présence trop importante de fibres très courtes (< 5 mm). Celles-ci seraient éliminées lors des étapes de cardage et de filature, générant une perte de matière et donc une chute des rendements matière.

- **Les traitements A et B ont permis d'obtenir des fibres dont l'homogénéité est acceptable aux yeux de l'industrie textile** ($IU > 70 \%$). Ce résultat reste au-dessous de la plupart des fibres de coton ($75 < IU < 85 \%$), mais constitue néanmoins une avancée dans le traitement des fibres de chanvre.
- Le traitement B conduit à l'obtention de fibres de longueur moyenne 24 mm. **Ce traitement semble donc être trop sévère.**
- Le traitement A permet d'obtenir des fibres de longueur moyenne 35 mm et se rapproche ainsi de la longueur moyenne requise pour la filature de type coton. De plus, aucune fibre n'a été mesurée à moins de 5 mm dans ce lot et seules 5 % des fibres mesurées présentent une longueur inférieure à 10 mm. Cette très faible quantité de fibres courtes permet d'espérer de faibles pertes et un bon rendement lors des étapes de cardage et de filature.

D'un point de vue morphologique, le traitement retenu serait donc le A : imprégnation à l'eau, 200°C, 4 minutes de temps de séjour. Ce traitement permet en effet l'obtention de fibres relativement fines et répondant aux exigences de longueurs fixées par l'industrie textile.

Ne pas utiliser de soude durant la phase d'imprégnation est également un avantage de taille en termes de coûts et en termes environnementaux dans le cas d'un éventuel développement industriel.

2.2.2. CARACTERISATIONS CHIMIQUES

Alors que la présence de lignine ou de pectines dans les fibres n'est pas nécessairement un problème dans la confection de matériaux comme les composites, elle peut s'avérer problématique dans le cas d'applications textiles. En effet, les procédés utilisés dans ce secteur (cardage, filature, tissage...) requièrent une fibre soyeuse, avec un fort taux de cellulose et un taux de pectines et de lignine très bas.

Les taux de lignine et de pectines ont donc été mesurés et sont présentés dans le Tableau 34.

	Taux de pectines (%)	Taux de lignine (%)
Fibres brutes	2,3	3,8
A	0,9	0,9
B	0,8	0,7
C	0,7	0,6
D	0,8	0,6

Tableau 34 : Taux de pectines et de lignine mesurés pour les différents lots de fibres testés. A : 200°C, 4 min, imprégnation H₂O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H₂O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)

- Les fibres brutes contiennent 2,3 % de pectines. Cette valeur se situe dans la fourchette de valeurs trouvées dans la littérature, 1 - 3 % (voir Tableau 8).
- Les fibres brutes contiennent 3,8 % de lignine. Cette valeur se situe également dans la fourchette de valeurs trouvées dans la littérature, 1,5 - 6,6 % (voir Tableau 7).
- Dans toutes les conditions, les taux de pectines et de lignine passent au-dessous de 1 %.
- Le taux de pectines est équivalent dans le cas d'explosions avec ou sans soude. Cela peut s'expliquer par le fait que les pectines sont en grande partie solubles dans l'eau chaude (Marouf and Tremblin, 2009).
- Le taux de lignine est légèrement plus bas lorsque l'on utilise de la soude dans le liquide d'imprégnation. Celui du lot A reste cependant très bas.

CONCLUSIONS PARTIELLES

Les résultats obtenus dans le cadre de cette deuxième campagne d'essais ont permis de montrer que :

- Les meilleures caractéristiques morphologiques pour les fibres ont été obtenues avec une **imprégnation à l'eau, une température de 200°C** et un **temps de séjour de 4 minutes**. Dans ces conditions, la finesse des fibres est bonne et les longueurs répondent aux critères imposés par l'industrie textile en termes de longueur moyenne et d'homogénéité.
- Les taux de pectines et de lignine des fibres ainsi traitées sont au-dessous de 1 %. Ces quantités ne devraient pas être problématiques pour leur mise en œuvre dans les procédés de cardage et de filature.

2.2.3. ELEMENTS SUR UNE POSSIBLE INDUSTRIALISATION

Les éléments présentés dans cette partie sont d'ordre plus technique, mais doivent être pris en compte dans l'étude de la possibilité d'un passage à échelle industrielle. Différents points sont abordés : la question du temps d'imprégnation des fibres, le rendement du procédé et la consommation en eau et en énergie du procédé.

2.2.3.1. OPTIMISATION DU TEMPS D'IMPREGNATION

Afin de répondre à des **contraintes de temps et d'espace** imposées par l'industrie, des essais ont été réalisés dans le but de remplacer la phase d'imprégnation liquide des fibres par une phase d'imprégnation vapeur, beaucoup plus courte et ne nécessitant pas de bassins d'imprégnation.

Les lots de fibres formés et caractérisés ont été décrits dans le Chapitre 2, paragraphe 2.2.1 « Optimisation du temps d'imprégnation », p 130. Des photographies réalisées au MEB sont présentées en ANNEXE 6 – Images MEB de fibres lors d'essais d'optimisation du temps d'imprégnation.

L'observation visuelle des fibres ainsi que l'analyse des images réalisées en microscopie électronique à balayage permettent de dresser plusieurs constats :

- Toutes les conditions d'explosion ont permis d'obtenir des fibres plus fines que les fibres non traitées.
- Les fibres ayant été insérées sèches dans le réacteur (lots 5 et 7) présentent des traces de « brûlures » et sont plus hétérogènes. Cela peut s'expliquer par un échauffement de la fibre sèche au contact du métal chaud et sec du réacteur lors de leur mise en place à l'intérieur. Il semble donc nécessaire d'humidifier au moins les fibres avant traitement.
- Les fibres ayant été imprégnées durant 24 heures avant le traitement (lots 2 et 3) présentent la meilleure finesse. Ce long temps d'imprégnation a permis aux fibres une imprégnation à cœur et a ainsi augmenté l'efficacité du traitement.

- Un temps d'imprégnation de 10 minutes (lot 4) donne des résultats équivalents à une explosion sans imprégnation (lots 5), mais évite néanmoins la formation de zones « brûlées ».
- **Des résultats prometteurs sont obtenus dans le cas d'une humidification suivie d'une imprégnation vapeur** (lot 6). Les fibres produites dans ces conditions présentent une finesse et une homogénéité acceptables.

L'idée d'imprégner les fibres grâce à un palier d'imprégnation vapeur (Profil 2) mériterait donc d'être développée. Les résultats présentés ici n'ont certes pas conduit à l'optimisation de cette étape mais peuvent néanmoins **être considérés comme concluants** quant à la faisabilité d'un traitement sans une longue étape préalable d'imprégnation liquide.

2.2.3.2. BILAN DE MATIERE / RENDEMENT

Le rendement est un paramètre crucial à prendre en compte dans le processus d'industrialisation d'un procédé.

Le rendement de deux étapes clés a été évalué : **l'explosion à la vapeur et le cardage**.

2.2.3.2.1. RENDEMENT MATIERE DE L'EXPLOSION A LA VAPEUR

Il a été établi que la **quantité optimale de fibres par batch** dans le réacteur de 2L du LERMAB est de 100g sèches. Au-delà, les fibres ne sont pas traitées de manière homogène. Et en dessous de cette quantité, le traitement est efficace mais tout l'espace du réacteur n'est pas utilisé.

Les conditions d'explosion classiques retenues sont une température de 200°C, un temps de séjour de 4 minutes et une imprégnation préalable à l'eau.

Huit explosions ont donc été effectuées dans ces conditions afin d'évaluer les pertes de masse dues au traitement et ainsi estimer le rendement matière du procédé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 35. Le **rendement moyen** sur l'ensemble des huit explosions est de **88,4 %**, avec un écart-type de 7,4 %. Ces valeurs concordent avec celles trouvées dans la littérature. Gravitis et al. (2013) trouvent par exemple des rendements compris entre 87,0 % et 97,6 % selon les conditions d'explosion.

n° échantillon	masse sèche initiale	masse sèche finale	Rendement (%)
1	101,2	77,3	76,4
2	100,5	85,2	84,8
3	101,4	90,3	89,1
4	99,7	97,1	97,4
5	100,8	82,6	81,9
6	100,5	92,5	92,0
7	99,8	88,1	88,3
8	100,4	98,1	97,7
Moyenne			88,4
Ecart-type			7,4

Tableau 35 : Rendements obtenus lors du traitement par explosion à la vapeur

Quelques remarques peuvent être faites à propos de ces essais :

- **L'écart-type est relativement élevé.** Cette variabilité est en grande partie due à la taille « laboratoire » du réacteur utilisé. Le générateur de vapeur n'est pas suffisamment grand pour pouvoir effectuer de grandes séries d'essais et atteindre une constance suffisante dans les essais. Le volume restreint de vapeur disponible a imposé de diviser ces essais en deux séries. Le temps pour atteindre la température de consigne dans le réacteur ne sera pas le même pour un essai réalisé en début de série (réacteur encore froid) ou en fin de série (réacteur déjà chaud). Le temps de séjour peut donc être légèrement biaisé par cet aspect-là. Cependant, il est certain que cet écart-type serait très nettement inférieur dans des conditions industrielles.
- **Le rendement moyen est élevé.** De plus, il est fort probable que le rendement obtenu ici soit sous-estimé. En effet, il est parfois compliqué de récupérer l'ensemble des fibres après explosion. L'éclateur est difficile d'accès et

quelques fibres d'un essai peuvent parfois être récupérées sur l'essai suivant. En imaginant un système industriel optimisé, il serait certainement possible d'augmenter les rendements de manière significative. De plus, il est difficile d'obtenir des chiffres précis concernant les rendements des procédés de traitement des fibres textiles par voie chimique. Cependant, il semblerait que le rendement de l'explosion à la vapeur soit déjà nettement supérieur sur ces quelques essais.

2.2.3.2.2. RENDEMENT MATIERE DE L'ETAPE DE CARDAGE

Il a été constaté que la qualité et le rendement du cardage étaient en grande partie liés à **l'humidité des fibres**.

Des fibres ont été explosées dans des conditions standards (200°C, 4 minutes, imprégnation à l'eau). Ensuite, ces fibres ont été divisées en quatre lots qui ont été séchés à l'air ambiant jusqu'à des humidités sur masse humide respectives de 5,7 %, 33,6 %, 54,3 % et 67,7 %. Les rendements respectifs obtenus sont de 81,1 %, 86,4 %, 76,1 % et 60,4 % (Figure 112).

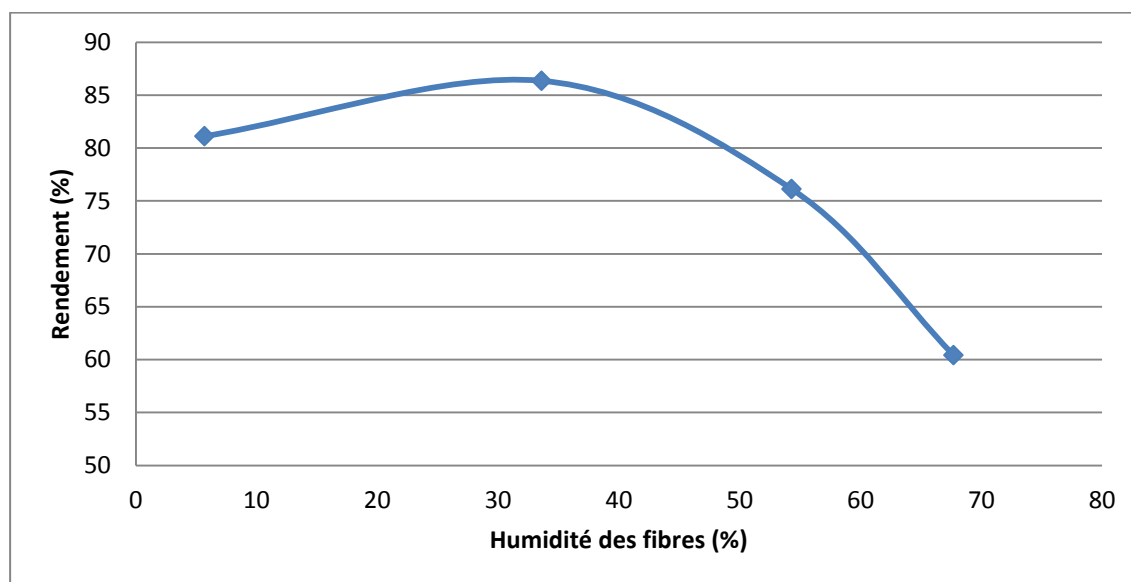


Figure 112 : Rendement matière (en %) de l'étape de cardage en fonction de l'humidité sur masse humide des fibres (en %)

La courbe, en forme de cloche, semble admettre un **optimum d'humidité aux alentours de 30 %**. L'existence d'un optimum dans cette zone peut s'expliquer de la manière suivante :

- Les fibres trop sèches ont tendance à se durcir et à perdre de leur souplesse. L'étape de cardage tend à casser les fibres en même temps qu'elle les sépare. Ce phénomène endommage non seulement les fibres en les cassant (Figure 113), mais génère plus de poussière, et donc de pertes de masse.
- Les fibres trop humides ne sont pas cassantes et restent souples. Cependant, elles sont aussi plus collantes et vont adhérer plus facilement aux cylindres de la cardeuse. Une partie des fibres reste donc coincée à l'intérieur de la cardeuse, provoquant une baisse du rendement et des difficultés à mener à bien le cardage.



Figure 113 : Fibres obtenues après explosion à la vapeur et cardage à 33,6 % d'humidité (gauche) et 5,7 % d'humidité (droite). Les fibres sont d'une qualité sensiblement supérieure dans le cas d'un cardage à $H = 33,6$ %

Une **étape de pré-séchage** semble donc inévitable entre le traitement des fibres par explosion à la vapeur et le cardage.

Carder relativement humide présente également un autre avantage à échelle industrielle :

Durant le cardage, une partie de l'eau contenue dans les fibres est dispersée sous l'effet des frottements et de leur ouverture mécanique. **L'humidité des fibres tend donc à s'équilibrer avec l'humidité ambiante.** Alors que les fibres les plus sèches semblent absorber de l'eau pour s'équilibrer avec l'humidité de l'air, les fibres les plus humides ont tendance à sécher.

Les variations d'humidité constatées lors des essais sont rapportées dans le Tableau 36.

Echantillon	Humidité avant cardage (%)	Humidité après cardage (%)
H1	5,7	10,2
H2	33,6	32,2
H3	54,3	48,1
H4	67,7	63,4

Tableau 36 : Evolution du taux d'humidité des fibres durant le cardage

Ce phénomène peut être vu comme un avantage à carder humide. L'eau dissipée lors du cardage sera, en effet, de l'eau en moins à évaporer lors du séchage des fibres avant le conditionnement.

Par exemple, si l'on s'intéresse de plus près au cas du lot H3, on remarque que l'humidité passe de 54,3 % avant le cardage à 48,1 % après. Cette variation correspond à environ 13 g d'eau pour une cinquantaine de grammes de fibres (masse sèche) cardées lors de l'essai. En extrapolant à l'échelle industrielle, cela représenterait environ 260 kg d'eau en moins à évaporer lors du séchage d'une tonne de fibres traitées. En termes de **coûts énergétiques**, il s'agit d'un **gain non négligeable**.

La Figure 114 présente de manière schématique les rendements obtenus lors de l'explosion et de l'étape de cardage à l'échelle laboratoire. Bien que les valeurs rapportées soient les valeurs optimales obtenues, le rendement total est globalement surestimé par rapport à ce qu'il pourrait être à échelle et conditions industrielles.

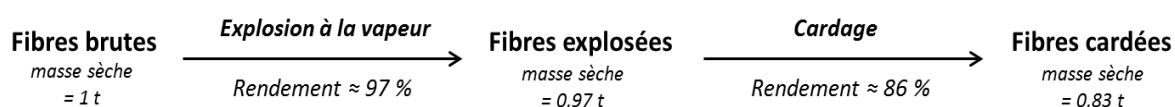


Figure 114 : Schéma récapitulatif des rendements maximaux obtenus lors de l'explosion et de l'étape de cardage à l'échelle laboratoire

2.2.3.3. CONSOMMATION D'EAU

La **consommation en eau** est également un paramètre déterminant pour une industrialisation du procédé.

Cette consommation en eau dépend de la température et du volume du réacteur beaucoup plus que de la quantité ou de la qualité des fibres introduites.

Deux séries de quatre essais ont donc été réalisés dans des conditions standards (200°C, 4 minutes, imprégnation à l'eau) afin d'estimer la consommation en vapeur d'eau et la quantité d'eau récupérée sous forme liquide.

2.2.3.3.1. EAU CONSOMMÉE

Dans les deux séries, on observe la même tendance. La Figure 115 représente les résultats obtenus lors de la première série. Le premier essai de la série consomme une quantité importante d'eau (1,32 L). Cela tient au fait que le réacteur est encore froid au moment du premier essai. Une quantité de vapeur importante est donc nécessaire pour le porter à la température de consigne. Plus le nombre d'essais avance, plus la quantité de vapeur consommée est faible. Lors du quatrième essai, 0,83 L d'eau est consommé.

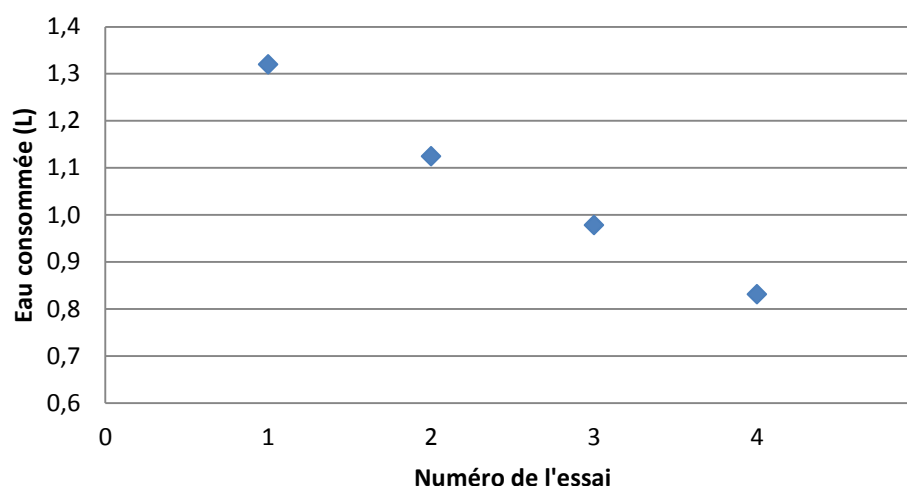


Figure 115 : Quantité d'eau consommée par explosion lors de la première série d'essais

En raison de la quantité de vapeur limite qui peut être générée, il n'a pas été possible d'effectuer plus de quatre essais par série. Néanmoins, on peut facilement imaginer qu'en conditions industrielles continues, la quantité d'eau utilisée pourrait nettement être diminuée. En se basant par exemple sur une consommation largement surestimée de 0,8 L d'eau par batch dans un réacteur de 2L contenant 100g de fibres sèches, la consommation d'eau est équivalente à **8 m³ par tonne de fibres sèches traitées**. Cette quantité est extrêmement raisonnable par rapport aux quantités requises dans le cas d'un traitement par voie chimique. En effet, la densité apparente des fibres de chanvre moyennement tassées est d'environ 50g par litre, ce qui implique une quantité de 20 m³ de liquide pour immerger 1 tonne de fibres sèches.

2.2.3.3.2. EAU REJETEE

Au moment de l'explosion, une partie de l'eau utilisée est expulsée par la cheminée **sous forme de vapeur**. Une autre partie est condensée au contact du métal froid du réacteur et forme **un effluent liquide**. La partie récupérée est constituée de fibres baignant dans cette phase liquide. Lors des essais décrits dans la partie précédente, le volume d'eau récupéré a été mesuré.

Le volume d'eau condensée et récupérée sous forme liquide dépend de la température du réacteur et du métal de l'éclateur. Les premiers essais condensent plus d'eau que les suivants (Figure 116). Lors du premier essai, 81,8 % de l'eau injectée

a été récupérée sous forme d'effluent. Lors du dernier, seuls 71 % est de l'eau est récupérée sous forme liquide.

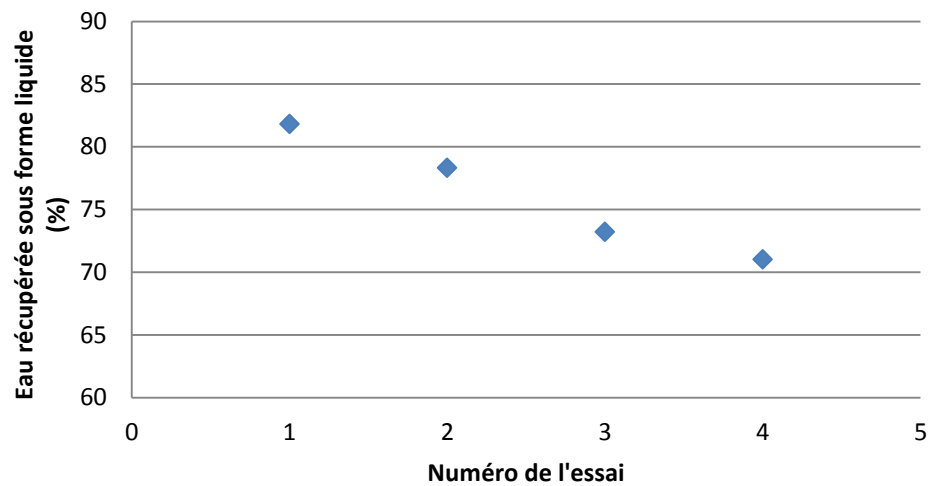


Figure 116 : Pourcentage d'eau consommée récupérée sous forme liquide

Il est donc raisonnable de considérer qu'environ **70 %** de l'eau injectée se retrouve **sous forme d'effluent** et que **30 %** est expulsée **sous forme vapeur**.

La Figure 117 présente de manière schématique les quantités d'eau injectées et éjectées du système.

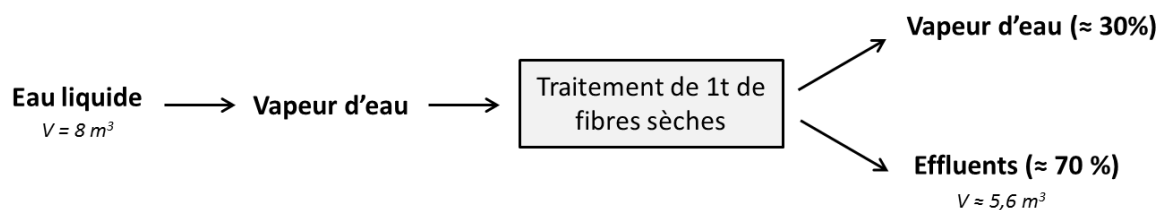


Figure 117 : Schéma récapitulatif de l'eau consommée, expulsée sous forme de vapeur et récupérée sous forme liquide, lors des essais d'explosion à la vapeur réalisés en laboratoire

Les analyses des effluents réalisées par le laboratoire Aquanalyse donnent les résultats présentés dans le Tableau 37.

	Résultats obtenus	Seuil réglementaire
DCO (Demande Chimique en Oxygène)	6533 mg/L d'O ₂	< 125 mg/L d'O ₂
DBO (Demande Biologique en Oxygène)	2710 mg/L d'O ₂	< 25 mg/L d'O ₂
MES (Matières En Suspension)	280 mg/L	< 35 mg/L

Tableau 37 : Analyse des effluents (DCO, DBO et MES)

Bien que le traitement par explosion à la vapeur ne consomme pas d'autres produits que de l'eau, **les quantités de matière organique et de matières en suspension contenues dans les effluents sont très au-dessus des seuils autorisés** par la réglementation européenne pour pouvoir être libérés simplement. Les MES, DCO et DBO sont respectivement 8 ; 52 et 108 fois supérieurs aux seuils autorisés. Le traitement des effluents avant leur rejet pourrait donc bien devenir **une problématique majeure** dans le processus d'industrialisation du traitement par explosion à la vapeur.

2.2.3.4. CONSOMMATION ENERGETIQUE

Une **consommation énergétique** a pu être estimée à partir des données recueillies sur les consommations d'eau et sur les conditions opératoires.

Afin de traiter 1 tonne de fibres sèches à 200°C (conditions de traitement standards), 8 m³ d'eau liquide doivent d'abord être chauffés et atteindre une température de 220°C. Ces 20°C de différence permettent de compenser les pertes énergétiques dues à la dissipation de chaleur dans les conduits et sont nécessaires pour permettre à la température d'attendre rapidement 200°C dans le réacteur.

D'après la formule détaillée dans le Chapitre 2, paragraphe 2.2.4 « Consommation énergétique », p 133, le changement d'état couplé à une montée en température de 12°C à 220°C de 1 kg d'eau, nécessite un apport énergétique de 0,8 kWh.

L'explosion à la vapeur nécessite donc un apport d'environ **$6,4.10^3$ kWh par tonne de fibres sèches traitées.**

Cette quantité d'énergie peut de prime abord sembler élevée. Cependant, quelques estimations et calculs peuvent être opérés.

D'après les chiffres de la Commission Européenne (Eurostat) de 2016, le prix moyen du kWh électrique à destination des industries françaises se situe autour de 6,5 centimes d'euros. Le prix d'un kWh de gaz naturel, selon cette même source, se situe autour de 3 centimes d'euros pour une industrie de taille moyenne. L'énergie nécessaire au traitement d'une tonne de fibres sèches aurait donc un coût approximatif de **190 à 415 euros** selon le type d'énergie utilisée. Or, d'après les travaux en économie de Bertucelli (Bertucelli, 2015), le prix des **fibres techniques de chanvre** serait de l'ordre de **750 à 850 €/t**. Celui du **coton** fluctue entre **1200 et 1800 €/t** (source : Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE)).

Ces estimations sont bien-sûr à considérer avec précaution. Les chiffres avancés proviennent d'études macroéconomiques. Il convient de les prendre comme tels. De plus, ils ne prennent en compte que le coût de l'énergie et mettent de côté le coût de la main d'œuvre et de l'investissement. Ils constituent néanmoins des éléments permettant d'affirmer que **d'un point de vue énergétique, l'utilisation de l'explosion à la vapeur comme traitement des fibres de chanvre n'est pas irréaliste.**

Il faut ajouter à cela qu'un traitement chimique ou mécanique impliquerait également un coût énergétique non négligeable. Enfin, l'énergie étant utilisée sous sa forme thermique, il pourrait être envisagé de valoriser des pertes thermiques provenant d'autres procédés pour les coupler à celui-ci et ainsi réduire le coût énergétique global.

CONCLUSIONS PARTIELLES

L'objectif de cette partie « Applications dans le domaine des matériaux textiles et composites » était d'étudier la faisabilité d'industrialiser l'explosion à la vapeur pour des applications dans les matériaux composites ou textiles.

Les résultats obtenus ont permis de montrer que :

- La confection de **matériaux composites** à partir de fibres de chanvre explosées semble prometteuse. La finesse des fibres étant améliorée par ce traitement, l'imprégnation dans la résine est également améliorée. L'adhésion entre les fibres et la matrice de polypropylène reste un problème, mais celui-ci pourrait être solutionné par l'utilisation d'un compatibilisant.
- **L'étape d'imprégnation** des fibres pourrait être remplacée par un palier d'imprégnation vapeur dans le réacteur. Cet élément rendrait l'investissement industriel beaucoup moins lourd financièrement et en termes de praticité.
- Le **rendement matière** du procédé est excellent ($\approx 90\%$).
- Les **besoins en eau** sont très faibles en comparaison avec les besoins d'un traitement chimique.
- Les **taux de matière organique dans les effluents** sont très au-dessus de ceux tolérés par la réglementation. Leur gestion pourrait donc être une problématique majeure dans le processus d'industrialisation de l'explosion à la vapeur.
- La **consommation énergétique** ne semble pas être un frein à cette industrialisation.

3. FIBRES ISSUES DE TECHNOSOLS : CAS DES PARCELLES LORVER

Utiliser des friches industrielles pour produire de la biomasse à usage industrielle représente un enjeu mondial pour la gestion des territoires. Cependant, une étape préalable est indispensable : vérifier que les fibres issues de ces sols pollués soient compatibles avec les applications visées.

3.1. PARCELLES EXPERIMENTALES DE JEANDELAINCOURT

3.1.1. BIOMASSE RECOLTEE

En raison de la superficie restreinte des parcelles expérimentales de Jeandelaincourt, la biomasse récoltée n'a pas été très abondante, mais a néanmoins permis d'effectuer une analyse des teneurs en métaux lourds.

3.1.2. IMPACT DU SOL SUR LE TAUX DE METAUX DANS LA PLANTE

Les teneurs en zinc, cadmium, manganèse et plomb ont été quantifiées par ICP selon les méthodes détaillées dans le Chapitre 2. Les résultats de ces dosages sont présentés dans le Tableau 38.

		Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Pb (mg/kg)
TB	Racines	21,13	0,26	11,38	1,73
	Feuilles	224,42	5,96	70,73	53,30
	Tige	32,90	1,11	27,14	9,78
	Fibres	27,08	0,92	28,32	11,67
TB2M	Racines	39,57	0,64	9,35	4,39
	Feuilles	230,68	5,20	57,04	46,43
	Tige	39,01	1,36	18,90	9,44
	Fibres	28,04	0,65	14,55	8,62
TB3M	Racines	42,20	0,91	9,25	5,78
	Feuilles	204,37	4,85	65,51	80,43
	Tige	34,41	1,46	17,71	16,21
	Fibres	21,35	1,04	16,48	20,82
TB2NM	Racines	48,89	0,88	14,84	5,74
	Feuilles	225,40	4,78	78,18	34,81
	Tige	32,29	1,08	19,61	7,24
	Fibres	29,18	0,95	30,90	11,29
Fibres agricoles		11,25	1,25	36,25	0

Tableau 38 : Concentration en zinc, cadmium, manganèse et plomb (en mg/kg) des différentes parties de la plante en fonction du sol de culture

Il est intéressant de noter que :

- Comme l'indiquait l'étude bibliographique, **le chanvre n'est pas une plante hyperaccumulatrice**. Alors que les plantes accumulatrices accumulent les métaux à hauteur de 0,1 % (1000 mg/kg) de leur masse sèche (Jaffré et al., 1976), les concentrations les plus fortes mesurées ici sont de l'ordre de 0,02 % de la masse sèche des feuilles pour le zinc.
- **Les métaux sont absorbés selon l'ordre de préférence Zn > Mn > Pb > Cd**. Ce résultat est cohérent avec tous les travaux sur le sujet présentés dans l'état de l'art (Chapitre 1, paragraphe 1.7 « Chanvre et métaux lourds », p 38) (Angelova et al., 2004; Citterio et al., 2003; Linger et al., 2002).

- **Les métaux sont stockés préférentiellement dans les feuilles, les racines et les tiges, puis les fibres.** Des travaux antérieurs semblaient indiquer que les racines étaient les premières parties touchées (Angelova et al., 2004), ce qui n'est pas le cas ici. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que le matériel utilisé ici est constitué de plantes de très petite taille. Les conditions climatiques n'ont permis l'obtention que de plants peu développés. Ce paramètre aurait pu jouer un rôle sur la répartition des métaux dans la plante. Néanmoins, le constat que les fibres sont les parties les moins touchées par le stockage de métaux est un point cohérent avec les études précédentes et positif pour l'utilisation de ces fibres dans l'industrie.
- Les fibres en provenance des parcelles expérimentales LORVER présentent **des taux de Cd et Mn similaires** à ceux observés dans des fibres agricoles classiques.
- **Les taux de Zn et de Pb sont nettement supérieurs à ceux relevés dans des fibres agricoles classiques.** La valeur du taux de Pb dans des fibres classiques se situe en effet en-dessous du seuil de détection, alors qu'il atteint plus de 20 mg/kg dans le cas des fibres issues de TB3M.
- Si certaines différences peuvent être remarquées en fonction du métal entre les fibres issues des différentes parcelles, **aucune tendance significative n'est observée.**

3.2. CULTURE EN CHAMBRE PHYTOTRONIQUE

Alors que les plantes utilisées dans la partie précédente avaient été sujettes aux effets de bord et à des conditions climatiques changeantes, une culture en chambre phytotronique permet de s'affranchir de ces inconvénients liés aux variations de paramètres extérieurs. Les conditions détaillées des cultures de chanvre dont les résultats sont présentés dans cette partie sont détaillées dans le Chapitre 2, paragraphe 3.2 « Culture en chambre phytotronique », p 138.

3.2.1. CARACTERISATION DES SOLS

Les sols ont d'abord été caractérisés avant l'ajout d'engrais et de semis. Les paramètres agronomiques ont été mesurés, ainsi que leur teneur en métaux lourds.

3.2.1.1. PARAMETRES AGRONOMIQUES

Les valeurs du Carbone Organique Total (COT), de l'Azote total (Ntot), du pH et de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) de chacun des sols sont présentées dans le Tableau 39.

		H	J	C
Carbone Organique Total (COT)	(g/kg)	21,3	48,0	10,5
Azote total (Ntot)	(g/kg)	1,5	40,0	1,0
pH		8,1	8,2	6,5
Capacité d'Echange Cationique (CEC)	(cmol+/kg)	10,3	14,9	7,0

Tableau 39 - Paramètres agronomiques des sols cultivés en chambre phytotronique (H : Homécourt, J : Jeandelaincourt, C : Chenevières)

Les sols d'Homécourt et de Jeandelaincourt sont des Technosols. On retrouve donc des quantités de Carbone Organique Total (COT) et d'azote total (Ntot) plus importantes que pour le sol de Chenevières. La Capacité d'Echange Cationique est également plus élevée dans le cas des Technosols. Le sol de Jeandelaincourt ayant été constitué en partie de biochar, une CEC élevée est en accord avec les résultats issus de la bibliographie. En effet, il a été montré que le biochar altérait indirectement les capacités du sol à retenir les métaux (Jiang et al., 2012). Cette même étude a montré que le pH était plus élevé dans le cas de sols sujets à des amendements de biochar. Ce

dernier point est en accord avec les résultats présentés dans le Tableau 39 (les sols H et J sont alcalins alors que le sol C est légèrement acide).

3.2.1.2. TENEUR EN METAUX LOURDS

Les teneurs en métaux lourds des différents sols cultivés sont présentées dans le Tableau 40. On peut remarquer que dans le cas du chrome et du nickel, les valeurs des trois sols sont du même ordre de grandeur que pour des sols agricoles français classiques. Cependant, **les taux de cadmium, cuivre, plomb et zinc se trouvent très au-dessus des valeurs couramment observées**. Le sol de Jeandelaincourt est environ dix fois plus concentré en plomb et en zinc que des sols agricoles classiques. La présence de boue contaminée en métaux dans la composition de ce Technosol est donc largement reflétée dans les résultats présentés ici.

	H	J	C	Moyenne nationale (Baize, 2000)	Médiane nationale (Baize, 2000)
Cd	7,7	28,2	0,1	0,42	0,16
Cr	40,9	67,5	34,6	75,0	66,3
Cu	43,1	169,9	10,7	14,9	12,8
Ni	35,8	51,2	11,2	41,3	31,0
Pb	54,3	507,2	38,8	64,8	34,1
Zn	218	1990,5	50,3	149	80,0

Tableau 40 - Teneur en métaux lourds des sols cultivés en chambre phytotronique (H : Homécourt, J : Jeandelaincourt, C : Chenevières), moyenne et médiane de 815 sols français analysés (BAIZE, 2000).

3.2.2. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DE LA PLANTE

3.2.2.1. LONGUEUR DES TIGES

Afin de comparer la croissance des plantes issues des différents sols testés, les tiges ont été mesurées dans 6 pots de chaque type de sol. Les résultats sont présentés sur la Figure 118.

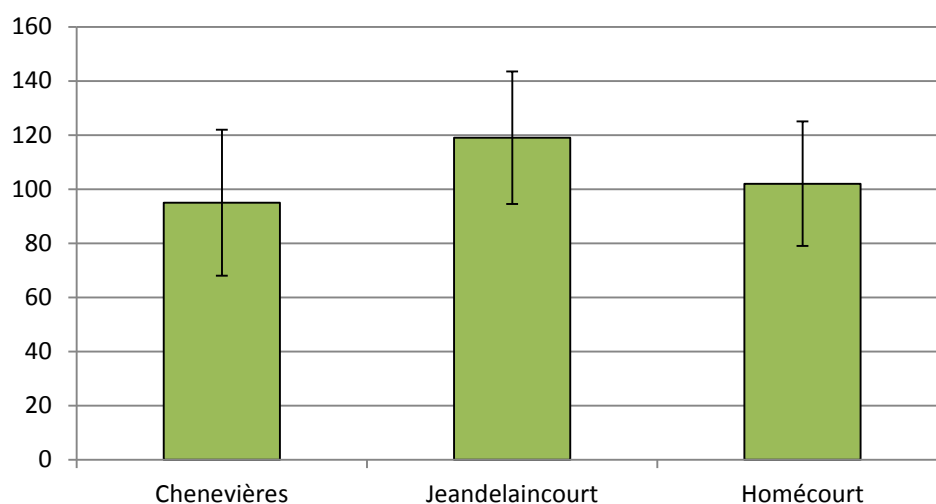


Figure 118 : Longueurs moyennes des tiges issues des différents sols (en cm)

On remarque en premier lieu que les tiges ont une hauteur moyenne inférieure à celles atteintes en plein sol (2-4 mètres) (Bouloc, 2006). Cette limitation de la hauteur est due à la hauteur limitée du plafond de la chambre phytotronique et à la faible profondeur de terre en comparaison avec des cultures en plein sol.

Les écart-types sont également élevés. La germination s'est faite de manière synchronisée entre les différentes plantes, mais la variabilité naturelle des plantes a conduit certaines plantes à pousser plus vite au début de la phase de croissance. Cette différence de hauteur s'est ensuite accentuée, les plantes les plus hautes faisant de l'ombre aux plus petites.

Finalement, **les plantes issues des différents sols ne présentent pas de différence significative en termes de hauteur de tige**. Ce résultat vient confirmer ceux présentés par Kolzowski en 1997 (Kozlowski et al., 1997). Les différences de croissance généralement observées sur les sols proviendraient non pas de la teneur des sols en métaux, mais plutôt des différences de nutriments présents dans les Technosols. Hors, cette différence a été supprimée par l'apport d'intrants. De plus, la CEC élevée des Technosols (Jeandelaincourt et Homécourt) a permis à ces sols de mieux retenir les éléments nutritifs apportés par l'ajout d'engrais, permettant ainsi une croissance normale des plantes.

3.2.2.2. SURFACE FOLIAIRE

Autre caractéristique morphologique d'une plante : sa surface foliaire. La surface d'une plante est indicateur de bonne santé (Struik et al., 2000). Elle est notamment corrélée à sa capacité photosynthétique et donc à ses facultés de croissance.

Les surfaces foliaires moyennes mesurées à l'aide d'un planimètre sont présentées dans la Figure 119.

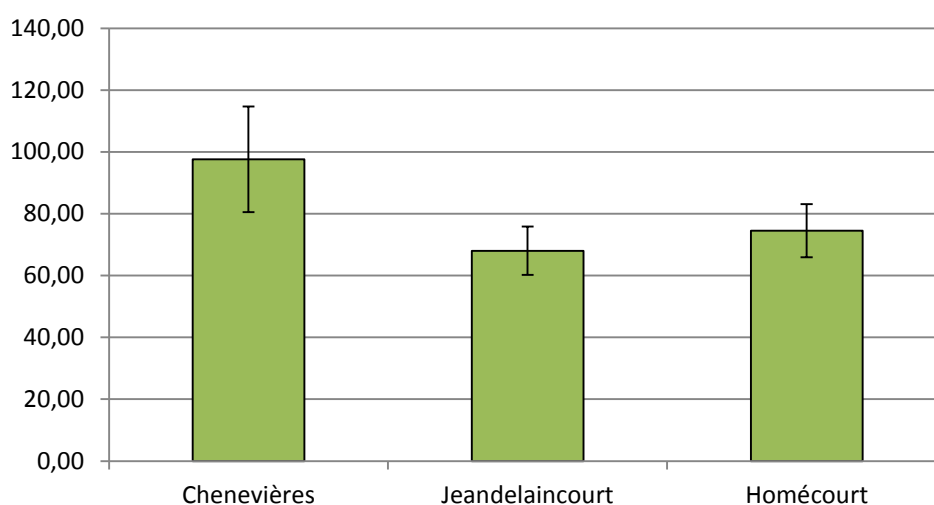


Figure 119 : Surfaces foliaires moyennes des plants issus des différents sols (en cm²)

La surface foliaire moyenne semble légèrement plus élevée dans le cas des plantes ayant poussé sur un sol agricole classique (Chenevières), mais cet écart reste cependant assez faible.

3.2.3. CARACTERISATION DE LA BIOMASSE

Alors qu'aucune différence significative ne peut être relevée concernant la morphologie des plantes, la caractérisation de la matière issue des différents sols, en tant que biomasse, a été réalisée. Ces caractérisations ont pour but d'étudier la possibilité d'utiliser des fibres issues de Technosols pour des applications dans le domaine des matériaux.

3.2.3.1. RENDEMENTS

Les différentes parties des plantes ont été isolées, séchées et pesées. Le Tableau 41 indique les masses de ces différentes parties. La biomasse moyenne récoltée par pot est également présentée en Figure 120 et la proportion massique des différentes parties des plantes sont exposées en Figure 121.

		chènevotte (g)	fibres (g)	tige indifférenciée (g)	racines (g)	feuilles (g)	total (g)
Chenevières	moyenne	15,1	7,5	3,2	5,1	25,3	56,2
	écart-type	2,5	1,4	1,1	1,2	4,7	8,0
Jeandelaincourt	moyenne	18,9	8,4	2,4	6,6	25,4	61,7
	écart-type	1,4	0,6	0,7	4,1	2,0	5,9
Homécourt	moyenne	14,2	7,3	3,4	6,1	20,1	51,0
	écart-type	2,8	1,7	1,4	1,6	2,6	7,1

Tableau 41 : Biomasse récoltée pour chacun des pots sur les différents sols de culture



Figure 120 : Biomasse totale moyenne récoltée par pot (en g)

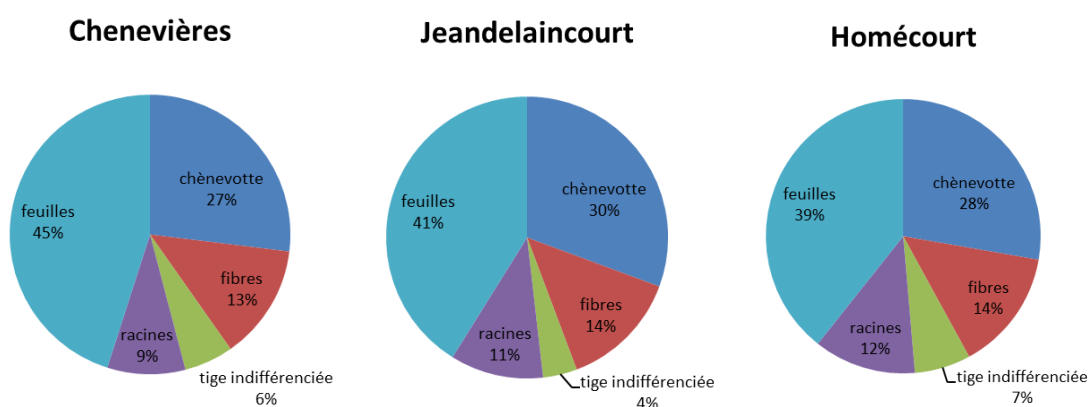


Figure 121 : Proportion de chaque partie de la plante par rapport à la masse totale de la plante

- On remarque d'abord que **la masse totale obtenue par pot est similaire quel que soit le sol de culture**. Entre 50 et 60 g de plante ont été produits en moyenne par pot.
- La paille (chènevotte + fibres) représente entre 25 et 30 g par pot. Les pots ayant une surface de 30 x 30 cm, ces rendements correspondent à environ 3 t/ha. Cette valeur est en-dessous des rendements agricoles classiques, qui se situent pour la paille de chanvre entre 4 et 7 t/ha (Bouloc, 2006). Cependant, au vu de la faible profondeur des pots et de la limite de croissance en hauteur due au plafond de la chambre phytotronique, ce rendement peut être considéré comme correct.
- D'après la Figure 121, **les fibres représentent entre 13 et 14 % de la biomasse totale**. Ce rendement en fibre est au-dessous du rendement en fibres dans l'agriculture du chanvre (environ 25-30 %) (Bouloc, 2006). Cela pourrait s'expliquer par une densité de plants inférieure à celle du chanvre cultivé en pleine terre (environ 80 plants/m² au lieu de 200 plants/m² pour un rendement en fibres optimal) (Bouloc, 2006). Néanmoins, **d'un sol à l'autre, le rendement en fibres est inchangé**.

3.2.3.2. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES FIBRES

Les fibres unitaires ont été isolées avec une solution de Franklin puis mesurées selon le protocole détaillé dans le Chapitre 2, paragraphe 3.2.2.3.2 « Caractérisation morphologique des fibres », p 145. Les histogrammes de distribution des fibres issues des différents sols sont présentés en Figure 122.

On ne peut relever aucune différence significative dans ces longueurs de fibres. Les valeurs mesurées ici sont cohérentes avec les valeurs données dans la littérature et présentées dans le Tableau 3, p 24.

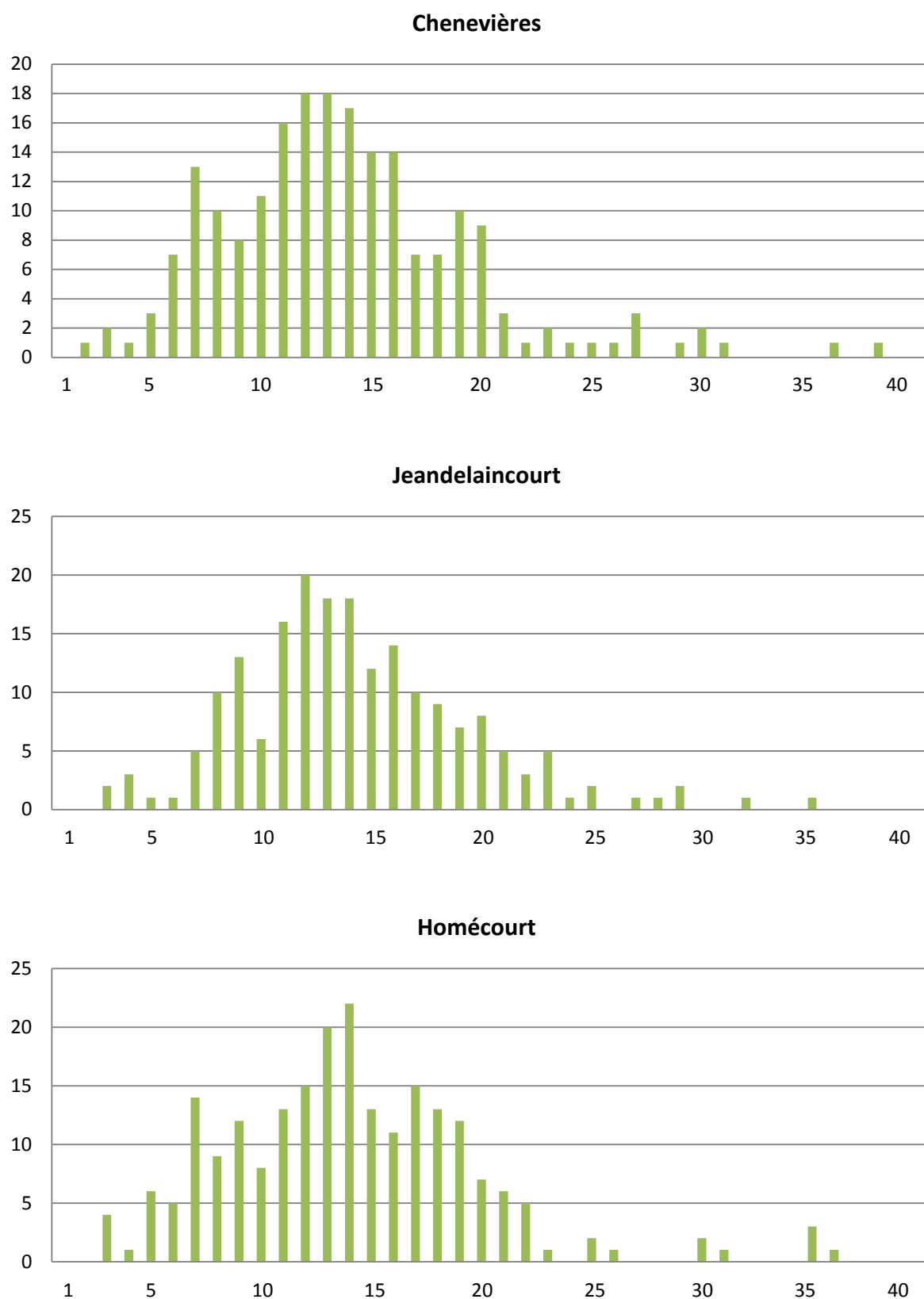


Figure 122 : Distribution des longueurs de fibres unitaires (en mm) mesurées en fonction du sol de culture

3.2.3.3. REPARTITION DES METAUX LOURDS

La teneur en métaux lourds a été déterminée pour les différentes parties des plantes issues des trois sols de culture utilisés. Les résultats obtenus sont présentés ci-après dans le Tableau 42.

		Zn	Cd	Mn	Pb	Cu
C (Chenevières)	feuilles	61,5	<0,1	<0,1	6,2	<0,1
	racines	117,1	<0,1	<0,1	4,7	<0,1
	fibres	52,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1
	chènevotte	61,9	<0,1	<0,1	0,2	<0,1
J (Jeandelaincourt)	feuilles	50,9	<0,1	<0,1	0,2	<0,1
	racines	180,4	0,29	<0,1	1,0	<0,1
	fibres	30,6	<0,1	<0,1	0,1	<0,1
	chènevotte	35,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
H (Homécourt)	feuilles	45,3	<0,1	<0,1	0,3	<0,1
	racines	64,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1
	fibres	62,8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	chènevotte	30,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tableau 42 : Teneur en métaux lourds (en mg/kg) des différentes parties du chanvre selon le sol de culture

On remarque surtout que malgré des teneurs en métaux lourds beaucoup plus élevées dans le cas des Technosols (J et H) (voir Tableau 40, p 217), **les métaux ne sont pas plus accumulés par le chanvre lors d'une croissance sur ces sols**. Au contraire, la concentration en plomb dans les feuilles et les racines est nettement supérieure dans le cas du chanvre ayant poussé sur le sol agricole classique (C). Ce phénomène peut s'expliquer par les paramètres agronomiques particuliers des différents sols. Les Technosols sont en effet beaucoup plus concentrés en métaux lourds que le sol agricole, mais leur pH est également beaucoup plus élevé. Or, un pH élevé diminue la mobilité des métaux lourds présents dans les sols (Rees, 2014). (Deschamps et al., 2006) détaillent les mécanismes de rétention des métaux lourds en phase liquide et leur stabilisation dans les sols contaminés. D'après cette étude, « de nombreux composés organiques d'origine biologique peuvent se comporter comme des ligands vis-à-vis des cations métalliques », à pH élevé. **Les métaux se retrouvent donc sous la forme de complexes et ne sont pas disponibles pour être absorbés par les plantes.** (Huynh, 2009) a estimé que « quand le pH diminue d'une unité, la concentration des

cations métalliques libres augmentent d'environ un facteur 2 dans la solution de sol et par conséquent améliore la phytoextraction ». Ce phénomène peut finalement expliquer le fait que pour les Technosols, dont le pH est plus élevé que celui de la terre agricole de Chenevières, le chanvre ait moins accumulé de métaux lourds. Ce résultat est très encourageant dans la perspective d'une production de fibres de chanvre à usage industriel à partir de Technosols ou de friches industrielles.

3.3. EXPLOSION A LA VAPEUR ET METAUX LOURDS

Le but premier du traitement des fibres par explosion à la vapeur est leur affinage. Cependant, l'effet de ce traitement sur les teneurs des fibres en métaux lourds a été évalué grâce à une série d'essais dont les protocoles sont détaillés dans le Chapitre 2, paragraphe 3.3 « Explosion à la vapeur et métaux lourds », p 146. La biomasse utilisée est celle issue de la récolte de chanvre de la saison 2015 sur les parcelles expérimentales du projet LORVER à Jeandelaincourt. Les teneurs en métaux mesurées sont présentées dans le Tableau 43.

		Zn	Cd	Mn	Pb
fibres agricoles brutes		11,3	1,3	36,3	<0,1
TB	fibres brutes	27,1	0,9	28,3	11,7
	fibres explosées	20,6	0,6	17,8	9,7
TB2M	fibres brutes	28,0	0,7	14,6	8,6
	fibres explosées	12,9	0,3	6,3	5,1
TB3M	fibres brutes	21,4	1,0	16,4	20,8
	fibres explosées	11,7	0,3	6,3	5,9
TB2NM	fibres brutes	29,2	1,0	30,9	11,3
	fibres explosées	13,7	0,5	5,5	12,1
Fibres de chanvre – valeurs données par (Rodriguez Garcia, 2006)		4,5	<1,0	47,1	<1,0

Tableau 43 : Concentration en zinc, cadmium, manganèse et plomb (en mg/kg) des fibres avant et après explosion

On peut remarquer que **l'explosion à la vapeur a un effet positif sur la teneur en métaux lourds des fibres de chanvre**. Les fibres explosées voient leurs taux de métaux divisés par 2 ou 3.

Les métaux sont contenus dans la fibre de manière libre à l'intérieur du lumen, ou peuvent être « adsorbés par les charges négatives de surface de l'acide polygalacturonique des pectines, qui agissent comment échangeurs d'ions » (Remon, 2006). Or, il a été montré dans le paragraphe 2.2.2 (p 198) que selon les conditions d'explosion à la vapeur, le taux de pectines pouvait être divisé par 2 ou 3 dans la fibre. L'extraction des pectines lors du traitement conduit donc à une baisse significative de la quantité de métaux lourds stockés dans les fibres.

Ce résultat est encourageant pour des applications à partir de fibres en provenance de sols fortement pollués par des métaux lourds.

CONCLUSIONS PARTIELLES

- **La teneur en métaux lourds des sols n’a pas d’impact sur la croissance du chanvre.** Aucune différence significative liée à cette teneur en métaux n’a pu être observée entre les plantes issues des différents sols étudiés.
- **Les rendements en biomasse et en fibres ne sont pas non plus affectés** par la présence de métaux dans les sols.
- **L’explosion à la vapeur permet de réduire la teneur en métaux lourds des fibres de chanvre traitées.** Ce phénomène pourrait permettre d’ouvrir la porte quant à l’utilisation de friches industrielle pour la production de fibres de chanvre industrielle.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de ces travaux était en premier lieu de **parvenir à optimiser un procédé de traitement des fibres de chanvre par explosion à la vapeur**. En effet, réussir à utiliser ce procédé thermo-mécano-chimique permettrait de répondre à un réel besoin de la filière française et européenne du chanvre. L'optimisation de l'explosion à la vapeur passe par la compréhension des mécanismes entrant en jeu dans la modification des fibres lignocellulosiques. Un autre objectif de cette thèse était **d'étudier la possibilité d'utiliser des friches industrielles comme zones de production de fibres de chanvre à usage industriel**.

Dans un premier temps, **des fibres de chanvre ont été caractérisées avant et après explosion à la vapeur**. Les traitements mis en œuvre ont été appliqués selon un plan d'expériences composite centré, afin de pouvoir tracer des surfaces de réponses à partir d'une approche statistique. Il est ressorti de cette étude que :

- Les **caractéristiques morphologiques** des fibres de chanvre sont significativement améliorées par l'explosion à la vapeur. Les fibres obtenues sont beaucoup plus fines, individualisées et homogènes. Il est également possible d'obtenir avec ce traitement des fibres répondant aux exigences de l'industrie textile, en termes de finesse, de longueur et d'homogénéité.
- Les **caractéristiques chimiques** des fibres sont également améliorées. Les hémicelluloses étant dégradées durant l'hydrolyse du vapocraquage, les teneurs en lignine et hémicelluloses sont sensiblement diminuées.
- Les **propriétés mécaniques** des fibres ne sont pas altérées par l'explosion à la vapeur. La cristallinité de la cellulose augmente avec le traitement et la résistance mécanique globale des fibres n'est donc pas affaiblie.

Dans un deuxième temps, certains éléments ont été mis en avant dans l'optique d'une éventuelle **industrialisation du process**. Il a été montré que :

- Des applications sont envisageables en tant que **renforts de matériaux composites**. Les fibres exposées à la vapeur ont une bonne capacité à être imprégnées par la matrice polymérique. Cependant, l'adhésion fibres/matrice doit être améliorée par l'utilisation d'un agent de couplage.
- Le traitement par explosion à la vapeur pourrait également être une **bonne alternative** à des traitements chimiques dans la préparation de fibres textiles.
- L'imprégnation liquide des fibres préalable à l'explosion pourrait être remplacée par **un palier d'imprégnation à la vapeur**. Ce changement de protocole permettrait de gagner un temps non négligeable dans le traitement et permettrait également de faire l'économie d'un bassin d'imprégnation (espace occupé important et gestion compliquée de l'eau d'imprégnation).
- Le **rendement matière** de l'explosion à la vapeur est très supérieur à celui des traitements chimico-mécaniques classiques.
- La **consommation en eau et en énergie** est suffisamment faible pour rendre le procédé compétitif vis-à-vis des procédés de traitement classiques.

Enfin, la dernière partie concernant l'étude de **fibres issues de Technosols** a permis d'établir que :

- Les fibres ayant poussé sur des Technosols ne présentent pas nécessairement des **teneurs en métaux lourds** supérieures à la normale.
- Les plantes et les fibres obtenues à partir de ces Technosols ne présentent **aucune différence de morphologie** avec des fibres provenant de sols agricoles classiques et **les rendements obtenus sont également similaires**.
- L'explosion à la vapeur permet de faire **baisser la teneur des fibres en métaux lourds**. Les taux ainsi obtenus ont le même ordre de grandeur que ceux trouvés dans le cas de fibres issues de l'agriculture classique.

Si les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont permis de répondre à des questions, ils ont également fait ressortir certaines interrogations et ouvert **des perspectives**.

D'abord, bien que les travaux présentés dans cette thèse soient encourageant pour la **confection de matériaux composites** à partir de fibres de chanvre exposées à la vapeur, du chemin reste encore à parcourir. Les essais réalisés ont montré que l'explosion à la vapeur permet d'améliorer l'imprégnabilité des fibres par la matrice. L'ajout d'un *agent de couplage* pourrait être une voie à exploiter dans le but d'améliorer la cohésion entre les renforts et la matrice. De plus, d'autres types d'essais mécaniques mériteraient d'être mis en place, tels que la *résistance au choc*. Une optimisation plus poussée pourrait enfin être réalisée en prenant en compte ces nouveaux paramètres.

Quant à **l'application textile**, elle est maintenant plus aboutie. Les caractéristiques des fibres de chanvre exposées à la vapeur se rapprochent très fortement des caractéristiques voulues par l'industrie textile. Une attention particulière pourrait être portée à *l'optimisation du cardage après explosion*. Cette étape semble être la clé d'un bon rendement et de la qualité optimale des fibres obtenues.

L'industrialisation du procédé laisse également le champ ouvert à de futurs travaux. En effet, la mise à l'échelle permettant de traiter des fibres en grandes quantités est un nouveau défi nécessitant une étude approfondie. Un procédé en continue semble difficile à imaginer en raison de la géométrie des fibres à traiter. Le système en batch reste donc la voie à privilégier mais soulève de nouvelles problématiques. La dangerosité liée à la pression élevée de la vapeur d'eau utilisée, le bruit, les odeurs, le traitement des effluents, l'optimisation de l'imprégnation des fibres, sont autant d'éléments à prendre en compte dans ce changement d'échelle imposé par l'industrialisation de l'explosion à la vapeur d'eau.

Enfin, les travaux présentés dans le cadre de cette thèse ont ouvert la possibilité **d'utiliser des Technosols pour la culture de chanvre industriel**. Ces résultats ont été obtenus sur une très petite surface de culture en conditions contrôlées. Une analyse de fibres issues de parcelles en extérieur pourrait apporter des résultats pertinents et compléter les éléments apportés par cette thèse. Une parcelle de Technosol a été semée au printemps 2017 à Homécourt, dans le cadre du projet LORVER. La biomasse récoltée pourrait être analysée et les résultats comparés à ceux obtenus en culture phytotronique. La quantité récoltée permettra certainement de réaliser aussi des essais d'explosion à la vapeur sur les fibres obtenues.

Finalement, ces travaux ont permis d'apporter des éléments nouveaux sur l'explosion à la vapeur en tant que traitement de fibres végétales. Bien que les résultats obtenus soient sujets à approfondissement, **l'utilisation de ce procédé comme traitement de fibres à usage industriel semble maintenant raisonnablement envisageable**. A terme, ce procédé pourrait donc permettre la levée du verrou technologique que représente ce traitement des fibres, et la filière du chanvre en France et en Europe pourrait à nouveau retrouver de l'importance, poussée par les deux marchés très porteurs que sont les industries automobile et textile.

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma de fonctionnement du projet LORVER	xx
Figure 2 : Culture et travail du chanvre. Source : Encyclopédie de Diderot et D'Alembert, Volume 1, 1762-1772	8
Figure 3 : Surface de chanvre cultivée (en hectares) en fonction de l'année (de 1830 à 1914). (D'après Bouloc (2006))	8
Figure 4 : Répartition des surfaces de chanvre sur le territoire français entre 2013 et 2015 (Editions CETIOM, 2011)	9
Figure 5 : Phases de croissance du chanvre ("Le Chanvre Industriel - Guide technique," 2007)	10
Figure 6 : Croissance du chanvre, exemple d'un semis début mai pour une variété précoce et une variété tardive (Bouloc, 2006)	11
Figure 7 : Coupe transversale d'une tige de chanvre vue au Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Mutjé et al., 2007)	12
Figure 8 : Graines de chanvre, ou chènevis ; Source : http://it.dictionnaire.education/fr/chenevis	14
Figure 9 : Feuille de chanvre. Source : https://cannabistraininguniversity.com	14
Figure 10 : Inflorescence d'un pied mâle et d'un pied femelle (Bonnier and Du Sablon, 1923)	15
Figure 11 : Système racinaire du chanvre (Photo : Lore Kutschera)	16
Figure 12 : Coupe transversale de fibres de lin (a) non rouies ; (b) rouies (Kessler et al., 1998)	19
Figure 13 : Diagramme fonctionnel de la ligne de défibrage. Source : François Desanlis, Gatichanvre®	21
Figure 14 : Représentation schématique de la paroi végétale (Garcia-Jaldon, 1995) ...	22
Figure 15 : Représentation schématique de la structure de la paroi végétale (Ilczyszyn, 2013)	23
Figure 16 : Formule chimique de la cellulose	26
Figure 17 : Principaux monomères constitutifs des hémicelluloses	27
Figure 18 : Monomères constitutifs de la lignine	28

Figure 19 : Structure de la lignine de chanvre et des différents types de liaisons qui la constituent (Bouloc, 2006)	29
Figure 20 : Représentation schématique de la structure de la biomasse lignocellulosique (Shleser, 1994)	31
Figure 21 : Réseau cellulose / hémicelluloses des parois primaires (Albersheim et al., 2010).....	32
Figure 22 : Représentation schématique des différents types de liaison lignine-hémicellulose (Lloyd, 1991)	33
Figure 23 : Graphique montrant le lien entre les différentes grandeurs caractéristiques d'une fibre lors d'un essai mécanique en traction	37
Figure 24 : Dessin technique extrait du premier brevet déposé par WH Mason en 1926 (Mason, 1926)	42
Figure 25 : Schéma de fonctionnement du procédé d'explosion à la vapeur	43
Figure 26 : Modèle 4-phases du vapocraquage (Kessler et al., 1998)	46
Figure 27 : Schéma du procédé Stake (Ogier et al., 1999)	50
Figure 28 : Schéma du procédé Siropulper (Puri and Mamers, 1983)	52
Figure 29 : Coupe transversale de fibres de peuplier traitées par explosion à la vapeur (T = 213°C ; t = 3 minutes) (Michalowicz et al., 1991).....	56
Figure 30 : Représentation schématique de l'effet de l'explosion à la vapeur sur la morphologie et le degré de polymérisation de la cellulose (Yamashiki et al., 1990)	61
Figure 31 : Composite polyéthylène-chanvre, secteur automobile (Photo : Christian Gahle)	67
Figure 32 : Représentation schématique d'un matériau composite	68
Figure 33 : Classification des différents types de matrices (Gornet, 2008)	69
Figure 34 : Classification des différents types de renforts (Gornet, 2008)	69
Figure 35 : Schéma du procédé de mise en forme de matériau composite par compression (Source : http://www.ac-nice.fr)	71
Figure 36 : Schéma du procédé de mise en forme de matériau composite par injection (Source : frenchheraldrydesign.wordpress.com).....	72
Figure 37 : Module d'Young et résistance à la traction d'éprouvettes de PP, PP/chanvre et PP/chanvre avec de l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) comme compatibilisant (Elkhaoulani et al., 2013).....	76

Figure 38 : (a) Contrainte de rupture et (b) module d'Young en fonction du ratio L/D des fibres, dans le cas de deux profils de vis pour l'extrusion (Beaugrand and Berzin, 2013)	77
Figure 39 : Module d'Young et résistance à la traction de différents matériaux en fonction de la proportion de fibres comme renforts et de l'orientation (parallèle ou perpendiculaire) des fibres dans le matériau (Hargitai et al., 2008).....	78
Figure 40 : Contrainte de rupture d'éprouvettes de chanvre-PET en fonction de l'angle des fibres par rapport à la direction de l'essai en traction (Madsen et al., 2003)	78
Figure 41 : Images au MEB des surfaces de rupture après des essais en traction pour (a) PP-chanvre 80-20 et (b) PP-chanvre-anhydride maléique 80-20-10 (Pracella et al., 2006)	79
Figure 42 : (a) Contrainte de rupture et (b) module d'Young en fonction de l'humidité des fibres, dans le cas de deux températures d'extrusion (Beaugrand and Berzin, 2013)	81
Figure 43 : (a) Contrainte de rupture et (b) module d'Young en fonction de la vitesse de rotation de vis , dans le cas de deux débits d'alimentation (Beaugrand and Berzin, 2013)	81
Figure 44 : Représentation de la trame traditionnelle et commune d'un tissu	85
Figure 45 : Part (en volume) des fibres synthétiques, de la laine et du coton dans la production textile mondiale. Source : www.statista.com 2017	86
Figure 46 : Composition des sols en polluants (source : Agence Européenne pour l'Environnement, 2011)	92
Figure 47 : Réponse des plantes à l'accroissement de la concentration en éléments traces dans les sédiments (Baker, 1981)	94
Figure 48 : Etapes du traitement des fibres réalisé pour la première campagne d'essais	101
Figure 49 : Cardeuse utilisée au CETELOR	103
Figure 50 : Photographie MEB permettant d'observer l'état de surface des fibres	104
Figure 51 : Mèche de fibres parallélisées	104
Figure 52 : Mèches de fibres coupées transversalement et métallisées pour être observées	104

Figure 53 : Image MEB d'une section transversale d'un groupe de fibres permettant de mesurer les diamètres.....	105
Figure 54 : Copie d'écran du logiciel Image Pro Premier 9.2 lors de la mesure des diamètres. Les contours des fibres unitaires ont été tracés et numérotés.....	105
Figure 55 : Exemple de photo (fibres non traitées) prise au microscope optique en vue de mesurer les longueurs de fibres.....	107
Figure 56 : Principe de détermination de l'indice de cristallinité par la méthode empirique de Segal (Lapinoja, 1972).....	113
Figure 57 : Photographie en microscopie montrant le point d'impact de la pointe de diamant avec une fibre (Photo : Jorge A. Chávez, Université du Bío-Bío)	115
Figure 58 : Force appliquée par la pointe de diamant en fonction de son déplacement	115
Figure 59 : Représentation schématique d'un plan d'expériences composite centré. Chacun des axes représente un facteur. Les points représentent les conditions des différents essais réalisés.	116
Figure 60 : Pilote d'explosion à la vapeur (LERMAB). 1 : filtration de l'eau entrante ; 2 : générateur de vapeur ; 3 : ouverture du réacteur ; 4 : réacteur ; 5 : vanne d'ouverture pneumatique ; 6 éclateur ; 7 : évent (évacuation de la vapeur).....	119
Figure 61 : Interface de contrôle du réacteur. 1 : filtration de l'eau entrante ; 2 : générateur de vapeur ; 4 : réacteur ; 5 : vanne d'ouverture pneumatique ; 6 éclateur	120
Figure 62 : Etapes du traitement des fibres réalisé pour la deuxième campagne d'essais	121
Figure 63 : Extrudeuse bi-vis Thermo Fisher Scientific utilisée pour le compoundage	125
Figure 64 : Profil de vis utilisé pour la confection des matériaux composites	125
Figure 65 : Jonc de matériau composite formé par extrusion	126
Figure 66 : Injection des granulés dans le compounder	127
Figure 67 : Moule et éprouvettes formées	127
Figure 68 : Extrudeuse bi-vis Thermohaaake Rheomex utilisée pour le compoundage (Photo : Marion Peyrouse)	128
Figure 69 : MiniJet Thermohaaake Rheomex utilisé pour l'injection (Photo : Marion Peyrouse).....	129

Figure 70 : Représentation des deux profils de montée en température.....	131
Figure 71 : Représentation schématique du bilan de matière lors de l'explosion à la vapeur	132
Figure 72 : Représentation schématique de la consommation en eau par l'explosion à la vapeur	132
Figure 73 : Chanvre récolté sur les parcelles de Jeandelaincourt en 2015	136
Figure 74 : Spectromètre ICP utilisé au LRGP	137
Figure 75 : Prélèvements des différents sols employés pour la culture de chanvre en chambres phytotroniques	139
Figure 76 : Disposition des pots à l'intérieur de la chambre phytotronique. C : sol en provenance de Chenevières ; J : sol en provenance de Jeandelaincourt ; H : sol en provenance d'Homécourt	140
Figure 77 : Chambre phytotronique utilisée.....	140
Figure 78 : Evolution de la croissance des plants de chanvre à différentes dates	141
Figure 79 : Coupe des tiges	142
Figure 80 : Isolement et nettoyage des racines.....	142
Figure 81 : Séparation des feuilles et séchage à l'air libre	143
Figure 82 : Séparation manuelle des fibres et de la chènevotte	143
Figure 83 : Schéma des deux réacteurs d'explosion à la vapeur utilisés. a) Réacteur de la CRIEC-B, b) Réacteur du LERMAB, 1 : réacteur, 2 : éclateur, 3 : vanne d'explosion, 4 : entrée de vapeur, 5 : sortie de vapeur	150
Figure 84 : Images prises au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de quatre échantillons issus du plan d'expérience aux grossissements x100 et x500	152
Figure 85 : Surfaces de réponses de l'Indice d'Uniformité des diamètres. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température	156
Figure 86 : Histogrammes de distribution des diamètres des fibres non traitées et des échantillons n°1, 10 et 3	157
Figure 87 : Surfaces de réponses du taux de défibrage. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température	159

Figure 88 : Image prise au MEB représentant une fibre unitaire endommagée et fragmentée.....	160
Figure 89 : Histogrammes de distribution des longueurs des fibres non traitées et des échantillons n°1, 5, 13 et 10.....	161
Figure 90 : Surfaces de réponses du taux de lignine de Klason (en g / 100 g de fibres sèches). (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température	164
Figure 91 : Surfaces de réponses du taux de xylose (en g / 100 g de fibres sèches) obtenu après hydrolyse. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude	167
Figure 92 : Surfaces de réponses du taux de mannose (en g / 100 g de fibres sèches) obtenu après hydrolyse. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude	168
Figure 93 : Spectres normés observés en fonction des différentes conditions de traitement des fibres.....	170
Figure 94 : Détails des spectres observés et présentés en Figure 93	170
Figure 95 : Spectres des deux composantes obtenus par méthode BPSS.....	172
Figure 96 : Concentrations relatives des deux composantes obtenues par méthode. Les échantillons sont identifiés par leur numéro dans le plan d'expériences.	172
Figure 97 : Surface de réponses de la concentration relative en eau en fonction du temps et de la température de traitement.....	174
Figure 98 : Surfaces de réponses du taux de cristallinité de la cellulose. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température	175
Figure 99 : Surfaces de réponses du taux de glucose (en g / 100 g de fibres sèches traitées). (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température	178
Figure 100 : Module d'élasticité de différentes fibres issues de différents traitements par explosion à la vapeur	180

Figure 101 : Observations réalisées au MEB de fibres avant extrusion. (a) fibres brutes ; (b) fibres exposées à la vapeur (210°C, 3 minutes, imprégnation à l'eau).....	184
Figure 102 : Sections transversales d'éprouvettes réalisées en injection observées au MEB. (a) fibres brutes ; (b) fibres exposées à la vapeur (210°C, 3 minutes, imprégnation à l'eau).....	184
Figure 103 : Observations réalisées au MEB après rupture. (a) fibres brutes ; (b) fibres exposées à la vapeur (210°C, 3 minutes, imprégnation à l'eau)	185
Figure 104 : Module d'élasticité des éprouvettes testées	186
Figure 105 : Résistance en traction des éprouvettes testées.....	187
Figure 106 : Module d'élasticité des éprouvettes en fonction de la fraction volumique de fibres intégrées au matériau. FB = Fibres Brutes ; FE = Fibres Exposées	189
Figure 107 : Déformation maximale des éprouvettes en fonction de la fraction volumique de fibres intégrées au matériau. FB = Fibres Brutes ; FE = Fibres Exposées	189
Figure 108 : Photographies au MEB de l'état de surfaces de différents échantillons de fibres. A : 200°C, 4 min, imprégnation H ₂ O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H ₂ O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)	192
Figure 109 : Photographies au MEB d'échantillons de fibres en coupe transversale. A : 200°C, 4 min, imprégnation H ₂ O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H ₂ O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)	193
Figure 110 : Histogrammes de distribution des diamètres des fibres mesurées. A : 200°C, 4 min, imprégnation H ₂ O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H ₂ O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)	195
Figure 111 : Figure 101 : Histogrammes de distribution des diamètres des fibres mesurées. A : 200°C, 4 min, imprégnation H ₂ O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H ₂ O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)	196
Figure 112 : Rendement matière (en %) de l'étape de cardage en fonction de l'humidité sur masse humide des fibres (en %).....	204

Figure 113 : Fibres obtenues après explosion à la vapeur et cardage à 33,6 % d'humidité (gauche) et 5,7 % d'humidité (droite). Les fibres sont d'une qualité sensiblement supérieure dans le cas d'un cardage à H = 33,6 %	205
Figure 114 : Schéma récapitulatif des rendements maximaux obtenus lors de l'explosion et de l'étape de cardage à l'échelle laboratoire	207
Figure 115 : Quantité d'eau consommée par explosion lors de la première série d'essais	208
Figure 116 : Pourcentage d'eau consommée récupérée sous forme liquide.....	209
Figure 117 : Schéma récapitulatif de l'eau consommée, expulsée sous forme de vapeur et récupérée sous forme liquide, lors des essais d'explosion à la vapeur réalisés en laboratoire.....	209
Figure 118 : Longueurs moyennes des tiges issues des différents sols (en cm)	218
Figure 119 : Surfaces foliaires moyennes des plants issus des différents sols (en cm ²)	219
Figure 120 : Biomasse totale moyenne récoltée par pot (en g)	220
Figure 121 : Proportion de chaque partie de la plante par rapport à la masse totale de la plante.....	220
Figure 122 : Distribution des longueurs de fibres unitaires (en mm) mesurées en fonction du sol de culture	222

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs d'angles micro fibrillaires de fibres de chanvre données dans la littérature.....	23
Tableau 2 : Valeurs de diamètres de fibres de chanvre données dans la littérature.....	24
Tableau 3 : Valeurs de longueurs de fibres unitaires de chanvre données dans la littérature.....	24
Tableau 4 : Valeurs de taux de cellulose de la fibre de chanvre données dans la littérature.....	25
Tableau 5 : Valeurs cristallinité de cellulose données dans la littérature	26
Tableau 6 : Valeurs de taux d'hémicelluloses données dans la littérature	27
Tableau 7 : Valeurs de taux de lignine données dans la littérature	28
Tableau 8 : Valeurs de taux de pectines données dans la littérature	30
Tableau 9 : Valeurs de module d'Young données dans la littérature	35
Tableau 10 : Valeurs de résistance à la traction données dans la littérature	36
Tableau 11 : Valeurs d'allongement à la rupture données dans la littérature	37
Tableau 12 : Pourcentage de fibres pour chaque classe de diamètres (Grave et al., 2013).....	55
Tableau 13 : Pourcentages d'hémicellulose après différentes sévérités de traitement (Lavoie and Beauchet, 2012)	58
Tableau 14 : Quantité de carbohydrates contenus dans les fibres et dans la phase liquide après traitement par explosion à la vapeur (Lavoie and Beauchet, 2012).....	58
Tableau 15 : Degré de polymérisation de la cellulose de différentes biomasses après différentes conditions d'explosion à la vapeur (Yamashiki et al., 1990).....	62
Tableau 16 : Résultats d'essais mécaniques donnés dans la littérature	75
Tableau 17 : Influence du diamètre des fibres et de la concentration des fibres sur les propriétés mécaniques des composites (Mechraoui et al., 2007)	77
Tableau 18 : Propriétés mécaniques de composites chanvre-PP avec et sans agent couplant (Mutjé et al., 2007)	79
Tableau 19 : Influence de la mercerisation sur les fibres de chanvre et sur les matériaux composites formés (Bledzki et al., 2004).....	80

Tableau 20 : Tableau d'appréciation de l'uniformité des longueurs de fibres de coton (CIRAD)	108
Tableau 21 : Gradients d'élution utilisés pour la détermination par chromatographie ionique des taux de sucres simples et d'acides uroniques	110
Tableau 22 : Conditions de traitement des différents essais du plan d'expériences ...	149
Tableau 23 : Diamètre moyen, diamètre médian et écart-type calculés pour les différents échantillons du plan d'expérience. Les conditions de traitement sont détaillées dans le Tableau 22, p 149	153
Tableau 24 : Indices d'Uniformité des diamètres calculés pour les différents échantillons du plan d'expériences.....	155
Tableau 25 : Taux de défibrage calculés pour les différents échantillons du plan d'expériences	158
Tableau 26 : Taux de défibrage et indices d'uniformité correspondant à différents échantillons. Les conditions de traitement sont détaillées dans le Tableau 22, p 149.	161
Tableau 27 : Taux de lignine de Klason (en %) et de sucres simples issus de l'hydrolyse (en % des sucres totaux). Les conditions de traitement sont détaillées dans le Tableau 22, p 149.....	164
Tableau 28 : Taux de cristallinité de la cellulose observé pour chacun des échantillons	175
Tableau 29 : Taux de glucose, de xylose et d'arabinose (en g / 100 g de fibres sèches traitées) mesurés pour les phases liquides issues des différents essais de la première campagne d'essais. Les conditions de traitement sont détaillées dans le Tableau 22, p 149.....	178
Tableau 30 : Module d'élasticité et résistance en traction des éprouvettes	186
Tableau 31 : Conditions de traitement des fibres lors de la deuxième campagne d'essais	191
Tableau 32 : Indice d'Uniformité (IU) des diamètres des fibres	195
Tableau 33 : Longueurs minimum, maximum, moyenne et médiane, écart-type et indice d'uniformités mesurés pour chacun des lots de fibres testés. A : 200°C, 4 min, imprégnation H ₂ O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H ₂ O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %).....	197

Tableau 34 : Taux de pectines et de lignine mesurés pour les différents lots de fibres testés. A : 200°C, 4 min, imprégnation H ₂ O ; B : 220°C, 7 min, imprégnation H ₂ O ; C : 210°C, 5 min, imprégnation NaOH (2 %) ; D : 190°C, 3 minutes, imprégnation NaOH (4 %)	199
Tableau 35 : Rendements obtenus lors du traitement par explosion à la vapeur	203
Tableau 36 : Evolution du taux d'humidité des fibres durant le cardage	206
Tableau 37 : Analyse des effluents (DCO, DBO et MES)	210
Tableau 38 : Concentration en zinc, cadmium, manganèse et plomb (en mg/kg) des différentes parties de la plante en fonction du sol de culture	214
Tableau 39 - Paramètres agronomiques des sols cultivés en chambre phytotronique (H : Homécourt, J : Jeandelaincourt, C : Chenevières)	216
Tableau 40 - Teneur en métaux lourds des sols cultivés en chambre phytotronique (H : Homécourt, J : Jeandelaincourt, C : Chenevières), moyenne et médiane de 815 sols français analysés (Baize, 2000).	217
Tableau 41 : Biomasse récoltée pour chacun des pots sur les différents sols de culture	220
Tableau 42 : Teneur en métaux lourds (en mg/kg) des différentes parties du chanvre selon le sol de culture	223
Tableau 43 : Concentration en zinc, cadmium, manganèse et plomb (en mg/kg) des fibres avant et après explosion.....	225

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Adapa, P.K., Karunakaran, C., Tabil, L.G., Schoenau, G.J., 2009. Qualitative and Quantitative Analysis of Lignocellulosic Biomass using Infrared Spectroscopy. Presented at the CSBE/SCGAB Annual Conference, Rodd's Brudenell River Resort, Prince Edward Island, Canada.
- Akin, D.E., Foulk, J.A., Dodd, R.B., McAlister, D.D., 2001. Enzyme-retting of flax and characterization of processed fibers. *J. Biotechnol.* 89, 193–203.
- Albersheim, P., Darvill, A., Roberts, K., Sederoff, R., Staehlin, A., 2010. *Plant Cell Walls*. Edition Garland Science.
- Amaducci, S., Zatta, A., Raffanini, M., Venturi, G., 2008. Characterisation of hemp (*Cannabis sativa* L.) roots under different growing conditions. *Plant Soil* 313, 227–235. doi:10.1007/s11104-008-9695-0
- Amigó, V., Salvador, M.D., Sahuquillo, O., Llorens, R., Martí, F., 2008. Valorización de residuos de fibras vegetales como refuerzo de plásticos industriales. Presented at the I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos, Castellón.
- Angelova, V., Ivanova, R., Delibaltova, V., Ivanov, K., 2004. Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Ind. Crops Prod.* 19, 197–205. doi:10.1016/j.indcrop.2003.10.001
- Asplund, A., 1957. Brevet US n°1001583.
- Asplund, A., 1953. The origin and development of the defibrator process. *Sven Papperstidn* 56, 550–558.
- Avellar, B.K., Glasser, W.G., 1998. Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. *Biomass Bioenergy* 14, 205–218.

B

- Baize, D., 2000. Teneurs totales en «métaux lourds» dans les sols français: résultats généraux du programme ASPITET. *Courr. Environ. INRA* 39–54.
- Baker, A.J.M., 1981. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr.* 3, 643–654.
- Beaufort, A., 2015. Température des cours d'eau : analyse des données et modélisation : application au bassin de la Loire. Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques.
- Beaugrand, J., Berzin, F., 2013. Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 1227–1238. doi:10.1002/app.38468
- Bertucelli, S., 2015. La filière du chanvre industriel, éléments de compréhension macroéconomiques. *Oilseeds Fats Crops Lipids* 22, D602. doi:10.1051/ocl/2015047

- Bhourri, N., 2009. Comportement thermodynamique et dimensionnel des matériaux textiles soumis à des variations des conditions climatiques. Thèse. Ecole Nationale d'Ingénieurs Monastir, Tunisie.
- Bismarck, A., Mishra, S., Lampke, T., 2005. Plant Fibers as Reinforcement for Green Composites, in: *Natural Fibers, Biopolymers and Their Biocomposites*.
- Bledzki, A.K., Fink, H.-P., Specht, K., 2004. Unidirectional hemp and flax EP- and PP-composites: Influence of defined fiber treatments. *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 2150–2156. doi:10.1002/app.20712
- Bonnier, G., Du Sablon, L., 1923. *Cours de Botanique*, Librairie Générale de l'Enseignement. ed.
- Boonterm, M., Sunyadeth, S., Dedpakdee, S., Athichalinthorn, P., Patcharaphun, S., Mungkung, R., Techapiesanchaenokij, R., 2015. Characterization and comparison of cellulose fiber extraction from rice straw by chemical treatment and thermal steam explosion. *J. Clean. Prod.* 1–8.
- Boulloc, P., 2006. *Le chanvre industriel - Production et utilisations*, Editions France Agricole. ed.
- Brugnago, R.J., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Ramos, L.P., 2011. The effect of steam explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 42, 364–370. doi:10.1016/j.compositesa.2010.12.009

C

- Célino, A., Gonçalves, O., Jacquemin, F., Fréour, S., 2014. Utilisation de la spectrométrie infrarouge pour une quantification rapide du taux d'humidité dans des fibres végétales. *Rev. Compos. Matér. Avancés* 24, 81–95.
- Chaney, R.L., 1983. Plant uptake of inorganic waste constituents.
- Chanvre industriel, 2011. . Editions CETIOM.
- Cherian, B.M., Leão, A.L., de Souza, S.F., Thomas, S., Pothan, L.A., Kottaisamy, M., 2010. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydr. Polym.* 81, 720–725. doi:10.1016/j.carbpol.2010.03.046
- Chornet, E., Overend, R.P., 1988. Phenomenological kinetics and reaction engineering aspects of steam/aqueous treatments. Presented at the Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications, Milan, Italie, pp. 21–58.
- Citterio, S., Santagostino, A., Fumagalli, P., Prato, N., Ranalli, P., Sgorbati, S., 2003. Heavy metal tolerance and accumulation of Cd, Cr and Ni by Cannabis sativa L. *Plant Soil* 256, 243–252.
- Colomban, P., Gouadec, G., 2005. Le composite idéal à fibres et matrice (oxyde) : Comment concilier des qualités physiques et chimiques contradictoires ? , in: *Annales de Chimie-Science Des Matériaux*. pp. 673–688.
- Cui, L., Liu, Z., Si, C., Hui, L., Kang, N., Zhao, T., 2012. Influence of steam explosion pretreatment on the composition and structure of wheat straw. *BioResources* 7, 4202–4213.

D

- Dai, D., Fan, M., 2011. Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* 55, 300–306.
doi:10.1016/j.vibspec.2010.12.009
- Dai, D., Fan, M., 2010. Characteristic and performance of elementary hemp fibre. *Mater. Sci. Appl.* 1, 336–342.
- Desanlis, F., 2010. Le chanvre industriel : Réalités d'une plante mythique.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., Mbonimpa, M., 2006. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO- Rev. Électronique En Sci. Environ.* 7.
- Diop, C.I.K., Lavoie, J.-M., Huneault, M.A., 2015. Structural changes of *Salix miyabeana* cellulose fibres during dilute-acid steam explosion: Impact of reaction temperature and retention time. *Carbohydr. Polym.* 119, 8–17.
doi:10.1016/j.carbpol.2014.11.031
- Dobigeon, N., Moussaoui, S., Tourneret, J.-Y., Carteret, C., 2009. Bayesian separation of spectral sources under non-negativity and full additivity constraints. *Signal Process.* 89, 2657–2669. doi:10.1016/j.sigpro.2009.05.005
- Dreyer, J., Müssig, J., Koschke, N., Ibenthal, W.-D., Harig, H., 2008. Comparison of Enzymatically Separated Hemp and Nettle Fibre to Chemically Separated and Steam Exploded Hemp Fibres. *J. Ind. Hemp* 7, 43–59.
- Duval, C., 2004. Polypropylènes (pp). Ed. Techniques Ingénieur.

E

- El Hage, R., 2010. Prétraitement du miscanthus x giganteus: vers une valorisation optimale de la biomasse lignocellulosique. Thèse. Nancy 1.
- Elkhaoulani, A., Arrakhiz, F.Z., Benmoussa, K., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2013. Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan hemp fibers/polypropylene. *Mater. Des.* 49, 203–208.
doi:10.1016/j.matdes.2013.01.063

F

- Fan, M., 2010. Characterization and performance of elementary hemp fibres - factors influencing tensile strenght. *BioResources* 5, 2307–2322.

G

- Gao, S., Han, G., Jiang, W., Zhang, Y., Zhang, X., 2015. Steam Explosion and Alkali-Oxygen Combined Effect for Degumming of Kenaf Fiber. *BioResources* 10, 5476–5488.
- Garcia-Jaldon, C., 1995. Caractérisation morphologique et chimique du chanvre (*Cannabis sativa*). Prétraitement à la vapeur et valorisation. Thèse. Joseph Fourier - Grenoble I.
- Garcia-Jaldon, C., Dupeyre, D., Vignon, M.R., 1998. Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. *Biomass Bioenergy* 14, 251–260.
- Gindl, W., Schöberl, T., 2004. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 35, 1345–1349. doi:10.1016/j.compositesa.2004.04.002
- Gomes, P.C., Fontes, M.P., da Silva, A.G., de S Mendonça, E., Netto, A.R., 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1115–1121.
- Gorenflot, R., De Foucault, B., 2005. *Biologie végétale. Les Cormophytes*, 7e édition. ed, Sciences Sup. Dunod.
- Gornet, L., 2008. Généralités sur les matériaux composites. Ecole Centrale Nantes.
- Grave, L., Putnina, A., Kukle, S., Stramkale, V., 2013. Steam Explosion Impact to Technical Hemp Fiber Diameter. Presented at the Proceedings of the 9th International Scientific and Practical Conference, Rezekne, pp. 112–115.
- Gravitis, J., Abolins, J., Dobeles, G., Tupciauskas, R., Veveris, A., Andzs, M., Putnina, A., Kukle, S., 2013. Composites of steam exploded biomass. Presented at the Wood the Best Material for Mankind, Zvolen, Slovakia, pp. 79–84.
- Gupta, R., Lee, Y.Y., 2010. Investigation of biomass degradation mechanism in pretreatment of switchgrass by aqueous ammonia and sodium hydroxide. *Bioresour. Technol.* 101, 8185–8191.

H

- Hargitai, H., Rácz, I., 2005. Development of hemp fibre-PP nonwoven composites. Presented at the Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium, Budapest, Hongrie.
- Hargitai, H., Rácz, I., Anandjiwala, R.D., 2008. Development of hemp fibre reinforced polypropylene composite. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 21, 165–174.
- Hoekstra, A.Y., Chapagain, A.K., 2006. Water footprints of nations: Water use by people as a function of their consumption pattern. *Water Resour. Manag.* 21, 35–48. doi:10.1007/s11269-006-9039-x
- Hon, D.N.-S., Shiraishi, N., 2000. *Wood and Cellulosic Chemistry*, Second Edition, Revised, and Expanded. CRC Press.
- Hongzhang, C., Liying, L., 2007. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction. *Bioresour. Technol.* 98, 666–676. doi:10.1016/j.biortech.2006.02.029

- Hu, F., Jung, S., Ragauskas, A., 2012. Pseudo-lignin formation and its impact on enzymatic hydrolysis. *Bioresour. Technol.* 117, 7–12. doi:10.1016/j.biortech.2012.04.037
- Huot, H., Simonnot, M.-O., Marion, P., Yvon, J., De Donato, P., Morel, J.-L., 2013. Characteristics and potential pedogenetic processes of a Technosol developing on iron industry deposits. *J. Soils Sediments* 13, 555–568. doi:10.1007/s11368-012-0513-1
- Huynh, T.M.D., 2009. Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique. Thèse. Université Paris-Est.

I

- Ilczyszyn, F., 2013. Caractérisation expérimentale et numérique du comportement mécanique des agro-composites renforcés par des fibres de chanvre. Thèse. Troyes.
- Ilczyszyn, F., Cherouat, A., Montay, G., 2012. Caractérisation des propriétés mécaniques de fibres de chanvre. *Matér. Tech.* 100, 451–457. doi:10.1051/mattech/2012015

J

- Jacquet, N., Maniet, G., Vanderghem, C., Delvigne, F., Richel, A., 2015. Application of Steam Explosion as Pretreatment on Lignocellulosic Material: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 2593–2598. doi:10.1021/ie503151g
- Jacquet, N., Quiévy, N., Vanderghem, C., Janas, S., Blecker, C., Wathelet, B., Devaux, J., Paquot, M., 2011. Influence of steam explosion on the thermal stability of cellulose fibres. *Polym. Degrad. Stab.* 96, 1582–1588. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.021
- Jacquet, N., Vanderghem, C., Blecker, C., Paquot, M., 2010. La steam explosion - application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique. *Biotechnol. Agron. Société Environ.* 14, 561–566.
- Jaffré, T., Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D., 1976. *Sebertia acuminata*: a hyperaccumulator of nickel from New Caledonia. *Science* 193, 579–580.
- Jiang, J., Xu, R., Jiang, T., Li, Z., 2012. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 145–150. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.086
- Joshi, S., Drzal, L., Mohanty, A., Arora, S., 2004. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 35, 371–376. doi:10.1016/j.compositesa.2003.09.016

K

- Kaar, W.E., Gutierrez, C.V., Kinoshita, C.M., 1998. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. *Biomass Bioenergy* 14, 277–287.
- Kanso, A., 2016. Optimisation des cultures d'agromine du Cd et du Zn sur des Technosols construits. Thèse. Université de Lorraine / Université Libanaise.
- Kennedy, C.J., Von Lerber, K., Wess, T.J., 2005. Measuring crystallinity of laser cleaned silk by X-ray diffraction. *E-Preserv. Sci.* 2, 31–37.
- Kessler, R.W., Becker, U., Kohler, R., Goth, B., 1998. Steam explosion of flax - A superior technique for upgrading fibre value. *Biomass Bioenergy* 14, 237–249.
- Kozlowski, R., Baraniecki, P., Grabowska, L., Mankowski, J., 1997. Culture du chanvre dans les zones polluées. *Echos Chanvre* 6.
- Kukle, S., Grāvītis, J., Putniņa, A., Stikute, A., 2015. The effect of steam explosion treatment on technical hemp fibres, in: *Environment. Technology. Resources. Proceedings of the International Scientific and Practical Conference.* pp. 230–237.
- Kymäläinen, H.-R., Hautala, M., Kuisma, R., Pasila, A., 2001. Capillarity of flax/linseed (*Linum usitatissimum* L.) and fibre hemp (*Cannabis sativa* L.) straw fractions. *Ind. Crops Prod.* 14, 41–50.

L

- Lapinoja, V.V.M., 1972. Study of changes in cellulose fine structure in the wet state during tracheid wall component removal by sodium chlorite pulping. Thèse. Georgia Institute of Technology.
- Lavoie, J.-M., Beauchet, R., 2012. Biorefinery of *Cannabis sativa* using one- and two-step steam treatments for the production of high quality fibres. *Ind. Crops Prod.* 37, 275–283. doi:10.1016/j.indcrop.2011.11.016
- Lavoie, J.-M., Chornet, M., Beauchet, R., Berberi, V., 2011. Biorefining lignocellulosic biomass via the feedstock impregnation rapid and sequential steam treatment. INTECH Open Access Publisher.
- Le Chanvre Industriel - Guide technique, 2007.
- Lewin, M. (Ed.), 2007. Handbook of fiber chemistry, 3rd ed. ed, International fiber science and technology series. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton.
- Linger, P., Müssig, J., Fischer, H., Kobert, J., 2002. Industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) growing on heavy metal contaminated soil - fibre quality and phytoremediation potential. *Ind. Crops Prod.* 16, 33–42.
- Liraut, G., 2016. Biomaterials Strategy of RENAULT GROUP.
- Lloyd, C.W., 1991. The cytoskeletal basis of plant growth and form. Academic Press.

M

- Madsen, F.T., Burgert, I., Jungnikl, K., Felby, C., Thomsen, A.B., 2003. Effect of enzyme treatment and steam explosion on tensile properties of single hemp fiber. Presented at the 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (ISWPC), Madison, Etats-Unis d'Amérique, p. 80.

- Mamers, H., Rowney, J.E., 1979. Method and apparatus for explosively defibrating cellulosic fiber. 4163687.
- Marchessault, R.H., St-Pierre, J., 1978. Future sources of organic raw materials. Presented at the Proc. Chemrawn Conf., Toronto, Canada, pp. 611–625.
- Marouf, A., Tremblin, G., 2009. Abrégé de biochimie appliquée. EDP Sciences.
- Marschner, P., 2012. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press, Elsevier.
- Mason, W.H., 1931. Process of making integral insulating board with hard welded surfaces. 1812969.
- Mason, W.H., 1928. Apparatus for and process of explosion fibrillation of lignocellulose material. 1655618.
- Mason, W.H., 1926. Process and apparatus for desintegration of wood and the like. 1578609.
- Masset, X., 2008. De la fibre végétale à la fibre textile. Thèse. Université Montpellier I.
- Matango Proaño, F., 2005. Evaluacion de tres variedades de cañamo (*Cannabis sativa* var. *sativa*) bajo tres densidades de siembra para la obtencion de fibra. Thèse. Pontificia Universidad Catolica del Ecuador, Ibarra, Ecuador.
- Mechraoui, A., Riedl, B., Rodrigue, D., 2007. The effect of fibre and coupling agent content on the mechanical properties of hemp/polypropylene composites. *Compos. Interfaces* 14, 837–848. doi:10.1163/156855407782106591
- Mediavilla, V., Leupin, M., Keller, A., 2001. Influence of the growth stage of industrial hemp on the yield formation in relation to certain fibre quality traits. *Ind. Crops Prod.* 13, 49–56.
- Michalowicz, G., Toussaint, B., Vignon, M.R., 1991. Ultrastructural Changes in Poplar Cell Wall during Steam Explosion Treatment. *Holzforschung* 45, 175–179.
- Mitra, G.B., Mukherjee, P.S., 1980. X-ray diffraction study of fibrous polymers. I. Degree of paracrystallinity - a new parameter for characterizing fibrous polymers. *Polymer* 21, 1403–1409.
- Moon, R.J., Jakes, J.E., Beecher, J.F., Frihart, C.R., Stone, D.S., 2009. Relating nanoindentation to macroindentation of wood.
- Morel, J.-L., 2012. Phytoremédiation des sols contaminés - Des plantes pour guérir... les sols, in: *La Chimie et La Nature*. EDP Sciences, p. 300.
- Morel, J.L., Chenu, C., Lorenz, K., 2015. Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs). *J. Soils Sediments* 15, 1659–1666. doi:10.1007/s11368-014-0926-0
- Morel, J.-L., Florentin, L., Kimpe, C., 2005. Urban soils, in: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. D. Hillel, pp. 202–208.
- Moussaoui, S., Brie, D., Carteret, C., Mohammad-Djafari, A., 2004. Application of Bayesian Non-negative Source Separation to Mixture Analysis in Spectroscopy, in: *AIP Conference Proceedings*. AIP, pp. 237–244.
- Moussaoui, S., Carteret, C., Brie, D., Mohammad-Djafari, A., 2006. Bayesian analysis of spectral mixture data using Markov Chain Monte Carlo Methods. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 81, 137–148. doi:10.1016/j.chemolab.2005.11.004
- Muñoz, F., Valenzuela, P., Gacitúa, W., 2012. *Eucalyptus nitens*: nanomechanical properties of bark and wood fibers. *Appl. Phys. A* 108, 1007–1014. doi:10.1007/s00339-012-7014-3

- Mutjé, P., Gironès, J., Lòpez, A., Llop, M.F., Vilaseca, F., 2006. Hemp Strands: PP Composites by Injection Molding: Effect of Low Cost Physico-chemical Treatments. *J. Reinf. Plast. Compos.* 25, 313–327.
doi:10.1177/0731684406059784
- Mutjé, P., Lòpez, A., Vallejos, M.E., Lòpez, J.P., Vilaseca, F., 2007. Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 38, 369–377.
doi:10.1016/j.compositesa.2006.03.009
- Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P., 2002. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 2222–2234.
doi:10.1002/app.10460

N

- Nations unies, 1961. Convention unique sur les stupéfiants de 1961.
- Navi, P., Heger, F., 2005. Comportement thermo-hydromécanique du bois : Applications technologiques et dans les structures. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Norra, S., 2009. The astysphere and urban geochemistry - a new approach to integrate urban systems into the geoscientific concept of spheres and a challenging concept of modern geochemistry supporting the sustainable development of planet earth 16, 539–545.
- Nykter, M., Kymäläinen, H.-R., Thomsen, A.B., Lilholt, H., Koponen, H., Sjöberg, A.-M., Thygesen, A., 2008. Effects of thermal and enzymatic treatments and harvesting time on the microbial quality and chemical composition of fibre hemp (*Cannabis sativa* L.). *Biomass Bioenergy* 32, 392–399.
doi:10.1016/j.biombioe.2007.10.015

O

- OCDE/FAO, 2016. Coton, in: Perspectives Agricoles de l'OCDE et de La FAO 2016-2025. Paris.
- Ogier, J.-C., Ballerini, D., Leygue, J.P., Rigal, L., Pourquoié, J., 1999. Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Oil Gas Sci. Technol.* 54, 67–94.

P

- Pervaiz, M., Sain, M.M., 2003. Carbon storage potential in natural fiber composites. *Resour. Conserv. Recycl.* 39, 325–340. doi:10.1016/S0921-3449(02)00173-8
- Pickering, K.L., Beckermann, G.W., Alam, S.N., Foreman, N.J., 2007. Optimising industrial hemp fibre for composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 38, 461–468. doi:10.1016/j.compositesa.2006.02.020

- Pracella, M., Chionna, D., Anguillesi, I., Kulinski, Z., Piorkowska, E., 2006. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibres. *Compos. Sci. Technol.* 66, 2218–2230. doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.006
- Puri, V.P., Mamers, H., 1983. Explosive pretreatment of lignocellulosic residues with high-pressure carbon dioxide for the production of fermentation substrates. *Biotechnol. Bioeng.* 25, 3149–3161.

R

- Ramos, L.P., 2003. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quím. Nova* 26, 863–871.
- Rees, F., 2014. Mobilité des métaux dans les systèmes sol-plante-biochar. Thèse. Université de Lorraine.
- Remon, E., 2006. Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques: vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Thèse. Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
- Richet-Nora Ravassart, S., 2016. Intégration de Matériaux Verts dans les véhicules (Groupe PSA).
- Richter, D. deB., 2007. Humanity's transformation of earth's soil: Pedology's new frontier. *Soil Sci.* 172, 957–967. doi:10.1097/ss.0b013e3181586bb7
- Ringuette, B., 2011. Matériaux composites à base de fibres de chanvre. Thèse. Université Laval.
- Rodriguez Garcia, I.M., 2006. Caracterización química de fibras de plantas herbáceas utilizadas para la fabricación de pastas de papel de alta calidad. Thèse. Sevilla.
- Rozman, H.D., Tan, K.W., Kumar, R.N., Abubakar, A., Mohd. Ishak, Z.A., Ismail, H., 2000. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber–polypropylene composites. *Eur. Polym. J.* 36, 1483–1494. doi:10.1016/S0014-3057(99)00200-1

S

- Sain, M., Suhara, P., Law, S., Bouilloux, A., 2005. Interface Modification and Mechanical Properties of Natural Fiber-Polyolefin Composite Products. *J. Reinf. Plast. Compos.* 24, 121–130. doi:10.1177/0731684405041717
- Salvador, M., Amigó, V., Nuez, A., Sahuquillo, O., Llorens, R., Martí, F., 2008. Caracterización de fibras vegetales utilizadas como refuerzo en matrices termoplásticas, in: X-Congreso Nacional de Materiales. Mondragón Unibertsitatea-Kursaal. Donostia-San Sebastián, España (Junio 2008).[Links].
- Sedelnik, N., 2004. Properties of hemp fibre cottonised by biological modification of hemp hackling noils. *FIBRES Text. East. Eur.* 12, 58–60.
- Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E., Conrad, C.M., 1959. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* 29, 786–794.

- Shleser, R., 1994. Ethanol Production in Hawaii: Processes, Feedstocks, and Current Economic Feasibility of Fuel Grade Ethanol Production in Hawaii. Final Report.
- Stelte, W., 2013. Steam explosion for biomass pre-treatment. Dan. Technol. Inst.
- Struik, P.C., Amaducci, S., Bullard, M.J., Stutterheim, N.C., Venturi, G., Cromack, H.T.H., 2000. Agronomy of fibre hemp (*Cannabis sativa* L.) in Europe. *Ind. Crops Prod.* 11, 107–118.
- Sui, W., Chen, H., 2016. Effects of water states on steam explosion of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 199, 155–163. doi:10.1016/j.biortech.2015.09.001
- Summerscales, J., Dissanayake, N.P.J., Virk, A.S., Hall, W., 2010. A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 41, 1329–1335. doi:10.1016/j.compositesa.2010.06.001
- Sun, X.F., Xu, F., Sun, R.C., Fowler, P., Baird, M.S., 2005. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydr. Res.* 340, 97–106. doi:10.1016/j.carres.2004.10.022
- Sutka, A., Kukle, S., Gravitis, J., Berzins, A., 2013. Chemical and physical modification of hemp fibres by steam explosion technology. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 49, 012053. doi:10.1088/1757-899X/49/1/012053

T

- Tahir, P.M., Ahmed, A.B., SaifulAzry, S.O.A., Ahmed, Z., 2011. Retting process of some bast plant fibres and its effect on fibre quality – a review. *BioResources* 6, 5260–5281.
- Thomsen, A.B., Bohn, V., Nielsen, K.V., Pallesen, B., Jørgensen, M.S., 2000. Effects of chemical-physical pre-treatment processes on hemp fibres. Presented at the Bioresource Hemp, Wolfsburg, pp. 13–16.
- Thomsen, A.B., Thygesen, A., Bohn, V., Nielsen, K.V., Pallesen, B., Jørgensen, M.S., 2006. Effects of chemical–physical pre-treatment processes on hemp fibres for reinforcement of composites and for textiles. *Ind. Crops Prod.* 24, 113–118. doi:10.1016/j.indcrop.2005.10.003
- Thygesen, A., Thomsen, A.B., Daniel, G., Lilholt, H., 2007. Comparison of composites made from fungal defibrated hemp with composites of traditional hemp yarn. *Ind. Crops Prod.* 25, 147–159. doi:10.1016/j.indcrop.2006.08.002
- Toups, M.A., Kitchen, A., Light, J.E., Reed, D.L., 2011. Origin of Clothing Lice Indicates Early Clothing Use by Anatomically Modern Humans in Africa. *Mol. Biol. Evol.* 28, 29–32. doi:10.1093/molbev/msq234

V

- Vignon, M.R., Dupeyre, D., Garcia-Jaldon, C., 1996. Morphological characterization of steam-exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites. *Bioresour. Technol.* 58, 203–215.
- Vignon, M.R., Garcia-Jaldon, C., Dupeyre, D., 1995. Steam explosion of woody hemp chenevotte. *Int. J. Biol. Macromol.* 17, 395–404.

W

- Wang, B., Sain, M., Oksman, K., 2007. Study of Structural Morphology of Hemp Fiber from the Micro to the Nanoscale. *Appl. Compos. Mater.* 14, 89–103. doi:10.1007/s10443-006-9032-9
- Wu, Y., Wang, S., Zhou, D., Xing, C., Zhang, Y., Cai, Z., 2010. Evaluation of elastic modulus and hardness of crop stalks cell walls by nano-indentation. *Bioresour. Technol.* 101, 2867–2871. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.074

Y

- Yamashiki, T., Matsui, T., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K., Sawada, T., 1990. Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 1: Influence of cellulose resources on changes in morphology, degree of polymerisation, solubility and solid structure. *Polym. Int.* 22, 73–83.
- Yuan, B., Han, G., Pan, Y., 2013. The effect of steam explosion treatment on the separation of lotus fiber. *Adv. Mater. Res.* 750–752, 2307–2312.

Z

- Zeitoun, R., 2011. Procédés de fractionnement de la matière végétale - Application à la production de polysaccharides du son et de la paille de blé. Thèse. Université de Toulouse, Toulouse.

ANNEXES

ANNEXE 1 – TABLES D'ASSIGNATION FTIR

Pics caractéristiques de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine (Adapa et al., 2009) :

Wavenumbers (cm ⁻¹)	Pure Lignin	Pure Cellulose	Pure Hemicellulose	Peak Assignment
1700-1650	1697	--	--	
1650-1600	1603	1634	1646	1600 – quadrant ring stretching (aromatic lignin) (Colthup <i>et al.</i> 1990; Yu <i>et al.</i> 2007); 1600-1610 – aromatic skeletal vibration (Pandey 1999; Yu <i>et al.</i> 2007); 1635 – carbonyl stretching conjugate with aromatic rings (Cyran 2007)
1600-1550	--	--	1563	1595 – very strong aromatic ring stretch, aromatic C-O stretch (Revol 1982; Stewart <i>et al.</i> 1995); 1595 – phenylpropanoid polymer (Himmelsbach <i>et al.</i> 1998); 1595 – aromatic skeletal vibrations plus C=O stretch (Lin and Dence 1992)
1550-1500	1514	--	1508	1510 – semicircle ring stretching (aromatic lignin) (Colthup <i>et al.</i> 1990; Yu <i>et al.</i> 2007; Yu 2005), 1510 – phenylpropanoid polymer (Himmelsbach <i>et al.</i> 1998); 1510 – very strong aromatic ring stretch, aromatic C-O stretch (Revol 1982; Stewart <i>et al.</i> 1995); 1513 – aromatic C=C stretch (Sun <i>et al.</i> 2005); 1514 – semi-circle stretch of para-substitute benzene rings (Lin-Vein <i>et al.</i> 1991; Budevskas 2002); 1550 – protein (Budevskas 2002)
1500-1450	1457	--	1461	1462 – C-H deformation (methyl and methylene) (Pandey 1999)
1450-1400	1423	1427	1420	1420 – weak C-O stretching (Yu <i>et al.</i> 2007; Wetzel <i>et al.</i> 1998); 1430 – CH ₂ in-plane bending vibrations (Schulz and Baranska 2007; Wilson <i>et al.</i> 2000); 1433 – aromatic C=C stretch (Sun <i>et al.</i> 2005)
1400-1350	--	1367	--	1370 – weak C-O stretching (Yu <i>et al.</i> 2007; Wetzel <i>et al.</i> 1998); 1380 – C-H symmetric and asymmetric deformation (Sun <i>et al.</i> 2005); 1382 – C-O stretch (Xu <i>et al.</i> 2007)
1350-1300	1327	1319, 1337	--	1335 – weak C-O stretching (Yu <i>et al.</i> 2007; Wetzel <i>et al.</i> 1998); 1336 – C-H ring in-plane bending vibrations (Schulz and Baranska 2007; Wilson <i>et al.</i> 2000)
1300-1250	1281	1284	--	
1250-1200	--	1203	1252, 1212	1246 – weak C-O stretching (Yu <i>et al.</i> 2007; Wetzel <i>et al.</i> 1998); 1246 – Hemicellulose (Budevskas 2002; Yu <i>et al.</i> 2007); 1250 – Acetylated Hemicellulose (Himmelsbach <i>et al.</i> 1998); 1250 – acetylated hemicelluloses (Budevskas 2002)
1200-1150	--	1161	1164	1160 – glycosidic linkage (Robert 2005); 1162 – C-O-C ring vibrational stretching (Schulz and Baranska 2007; Wilson <i>et al.</i> 2000)
1150-1100	1121	1119	--	1125/1110 – C-O and C-C ring vibrational stretching (Schulz and Baranska 2007; Wilson <i>et al.</i> 2000)
1100-1050	--	1114	--	1078 – β(1-3) polysaccharide (Szeghalmi <i>et al.</i> 2007); 1098 – weak absorbance (Stewart <i>et al.</i> 1995)
1050-1000	1034	--	1044	1035 – C-O, C=C and C-C-O vibrational stretching (Schulz and Baranska 2007; Wilson <i>et al.</i> 2000); 1045 – C-OH bending (Wetzel <i>et al.</i> 2003; Cyran 2007; Robert 2005); 1018 – galactomannans (Szeghalmi <i>et al.</i> 2007); 1025 – non-structural CHO (Yu <i>et al.</i> 2007)
1000-950	--	999	990	985 – OCH ₃ (Schulz and Baranska 2007; Wilson <i>et al.</i> 2000); 991 – β-glucan (Robert 2005)
950-900	--	--	--	
900-850	--	899	899	895 – β-1-4 linkage (Robert 2005); 900 – anti-symmetric out-of-plane ring stretch of amorphous cellulose; C-O stretching (Stewart <i>et al.</i> 1995)
850-800	837	--	--	

Attribution des pics et bandes caractéristiques de spectres FT-IR (Dai and Fan, 2011) :

Wavenumber (cm ⁻¹) range of peak		$\Delta \nu$ (cm ⁻¹)	Assignment	Sources
Without dislocation	Dislocation regions			
3327	3332	5	OH stretching	Cellulose, hemicellulose
2883	2882	-1	C-H symmetrical stretching	Cellulose, hemicellulose
1724	1724	0	C=O stretching vibration	Pectin, waxes, hemicellulose
1623	1624	1	OH bending of absorbed water	Water
1506	Disappear	-	C=C aromatic symmetrical stretching	Lignin
1423	1423	0	HCH and OCH in-plane bending vibration	Cellulose
1368, 1363	1367, 1363	-1/0	In-the-plane CH bending	Cellulose, hemicellulose
1325	1325	0	S ring stretching	Lignin
1314	1313	-1	CH ₂ rocking vibration at C6	Cellulose
1259	1261	1	G ring stretching	Lignin
1245	1244	-1	C-C plus C-O plus C=O stretch; G condensed > G etherified	Lignin-carbohydrate complex
1232	1231	-1	COH bending at C6	Cellulose
1204	1199	-5	C-O-C symmetrical stretching, OH plane deformation	Cellulose, hemicellulose
1152	1156	4	C-O-C asymmetrical stretching	Cellulose, hemicellulose
1046	1043	-3	C-C, C-OH, C-H ring and side group vibrations	Cellulose, hemicellulose
1020	1018	-2	C-C, C-OH, C-H ring and side group vibrations	Cellulose, hemicellulose
994	996	2	C-C, C-OH, C-H ring and side group vibrations	Cellulose, hemicellulose
895	894	-1	COC, CCO and CCH deformation and stretching	Cellulose
662	663	1	C-OH out-of-plane bending	Cellulose

ANNEXE 2 – COMPARAISON REACTEURS CRIEC-B/LERMAB

Afin de vérifier la **cohérence** des traitements par explosion à la vapeur effectués au sein de la CRIEC-B (Sherbrooke) et au LERMAB (Nancy), quelques essais ont dû être faits.

T (°C)	t (min)	[NaOH] (%)	Réacteur	Pourcentage de défibrage (%)
190	1	0	CRIEC-B	34,3
			LERMAB	30,1
200	3	4	CRIEC-B	76,5
			LERMAB	67,3
210	5	8	CRIEC-B	82,7
			LERMAB	74,7
200	3	8	CRIEC-B	91,6
			LERMAB	83,2

Taux de défibrage obtenu sur des fibres de chanvre agricole en fonction des conditions d'explosion et du réacteur utilisé.

Les résultats montrent un **léger écart** entre les pourcentages de défibrage obtenus sur les deux différents réacteurs. Cependant, cet écart est relativement stable et la **tendance observée est la même**. Le taux de défibrage obtenu à la CRIEC-B est 1,1 fois supérieur à celui obtenu au LERMAB dans les mêmes conditions de traitement.

ANNEXE 3 – DIAMETRES DES FIBRES – PREMIERE CAMPAGNE D'ESSAIS

Diamètre (μm)	T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0 - 10	45	30	71	125	56	89	109	171	78	49	95	14	57	70	112	130	181	151
10 - 20	135	352	505	563	434	482	609	899	450	333	525	186	316	358	712	714	838	701
20 - 30	81	270	266	200	152	194	251	308	245	157	138	157	148	180	272	246	339	209
30 - 40	84	108	42	56	16	34	51	42	70	31	11	87	42	21	35	27	41	26
40 - 50	63	46	3	16	10	11	20	4	37	14	2	35	25	3	9	7	2	5
50 - 60	45	10	4	1	1	4	12	1	15	9	0	19	10	2	2	6	0	2
60 - 70	33	16	4	0	0	2	3	0	10	4	0	11	6	1	2	1	1	0
70 - 80	21	8	0	2	0	0	2	0	5	5	0	7	5	0	3	1	1	1
80 - 90	18	6	0	1	0	1	5	0	4	0	0	1	3	0	0	2	1	1
90 - 100	18	0	1	0	0	0	2	0	1	1	0	2	2	0	1	0	0	0
100 - 110	12	4	0	0	0	0	0	0	1	2	0	2	2	0	0	0	0	0
110 - 120	6	4	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
120 - 130	3	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
130 - 140	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
140 - 150	6	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
150 - 160	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
160 - 170	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	576	858	896	965	669	817	1065	1425	918	605	771	522	617	635	1148	1134	1404	1096

Tableau de valeurs des diamètres mesurés par classe de tailles (intervalle = 10 μm) pour les lots de fibres issus du
plan d'expériences de la 1^{ère} campagne d'essais

ANNEXE 4 – CORRELATION ECART-TYPE/IU

L'**écart-type** et l'**Indice d'Uniformité** sont deux grandeurs permettant d'évaluer l'**homogénéité** d'un groupe de fibres. Les documents présentés ci-après montrent la corrélation existant entre ces deux grandeurs.

Echantillon	Ecart-type (µm)	IU (%)
fibres non traitées	31,30	64,1
1 (---)	17,32	70,6
2 (-00)	8,19	76,1
3 (+++)	9,41	74,3
4 (0+0)	6,62	78,0
5 (+00)	8,16	75,9
6 (+--)	11,17	73,8
7 (000)	6,20	77,7
8 (--)	13,39	71,5
9 (++-)	12,09	73,0
10 (00+)	5,56	78,7
11 (0-0)	15,69	71,6
12 (00-)	14,94	70,4
13 (000)	6,99	76,4
14 (+0+)	7,80	76,7
15 (--+)	7,73	76,5
16 (-++)	6,77	76,8
17 (000)	6,93	77,1

Tableau présentant les écart-types et les IU des diamètres des fibres obtenus par le plan d'expériences de la 1^{ère} campagne d'essais

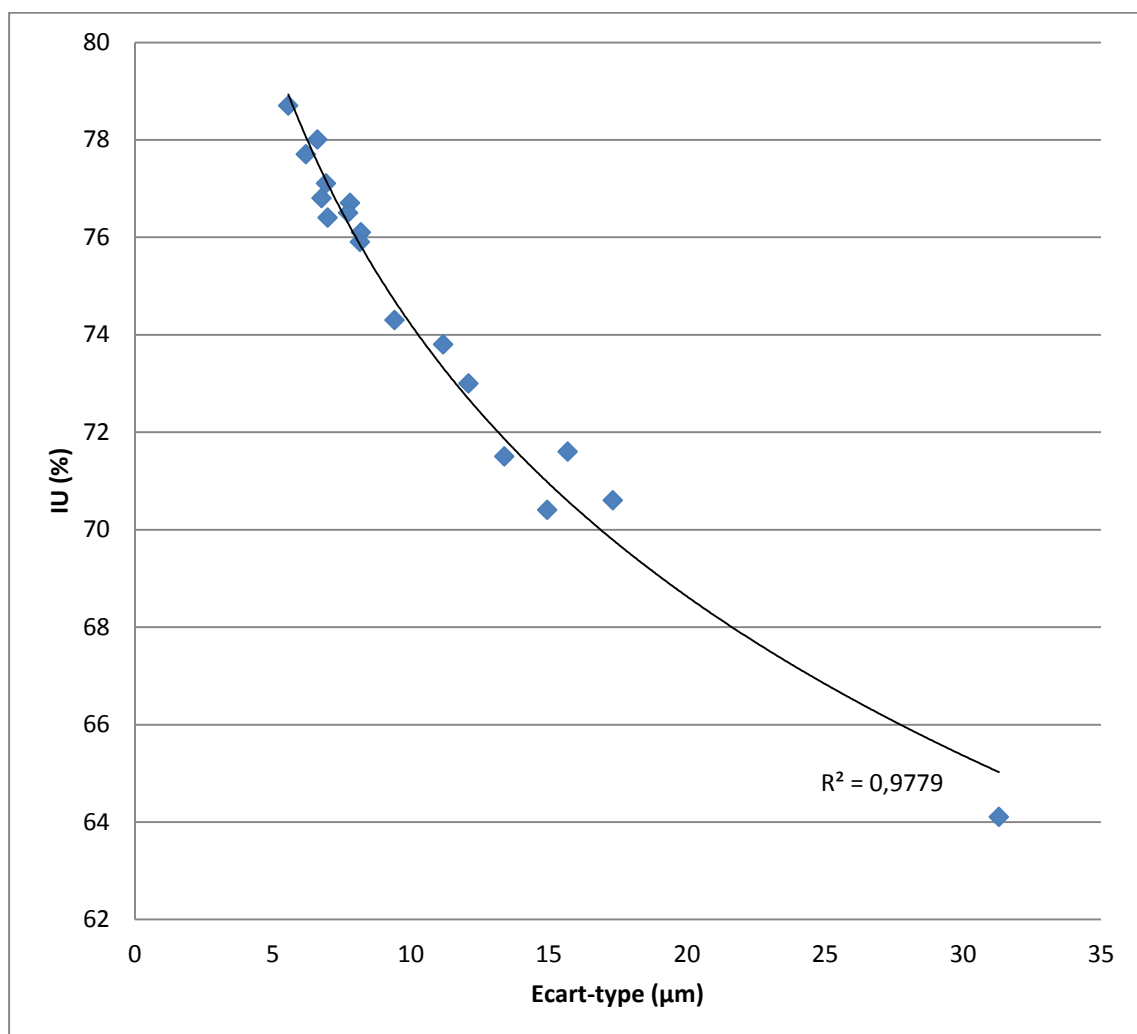
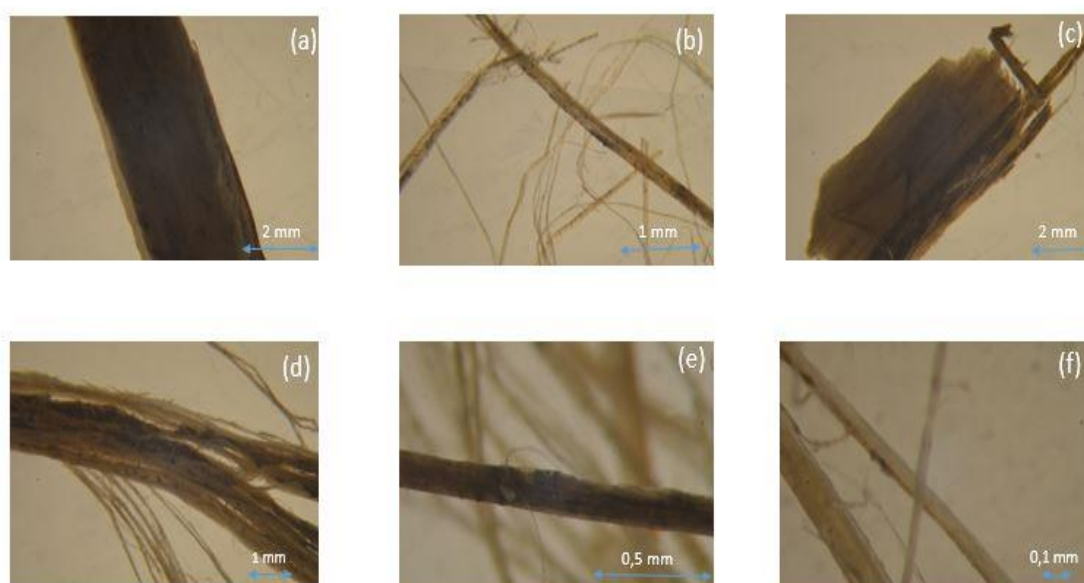
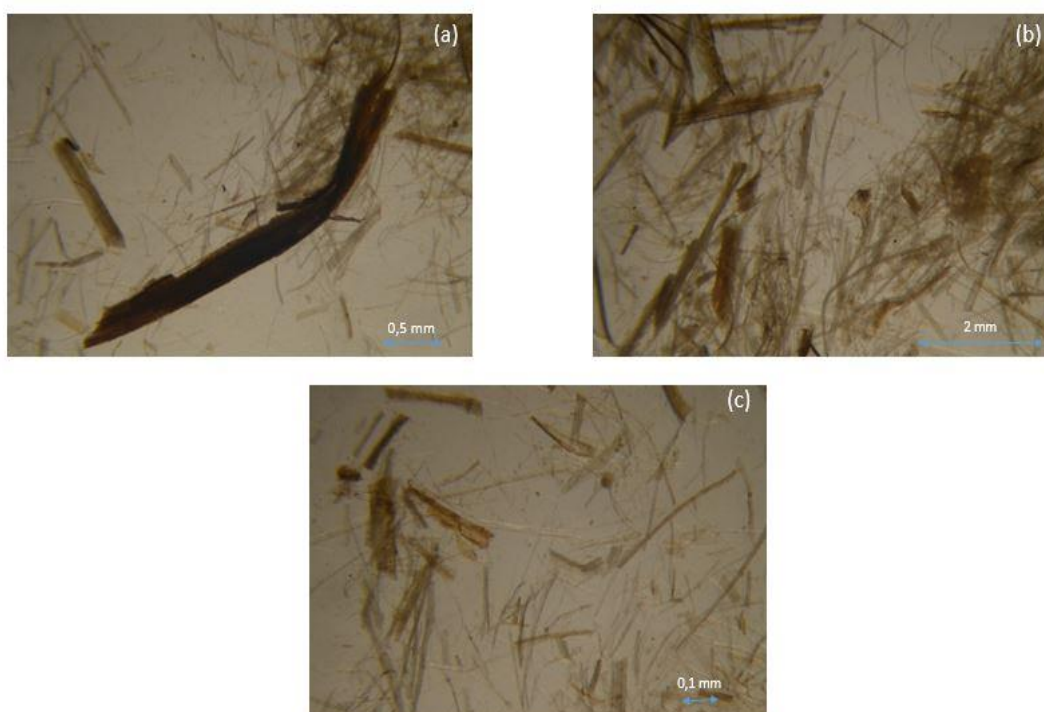


Figure représentant la corrélation entre écart-type et IU des diamètres (régression logarithmique)

ANNEXE 5 – IMAGES PRISES A LA LOUPE BINOCULAIRE

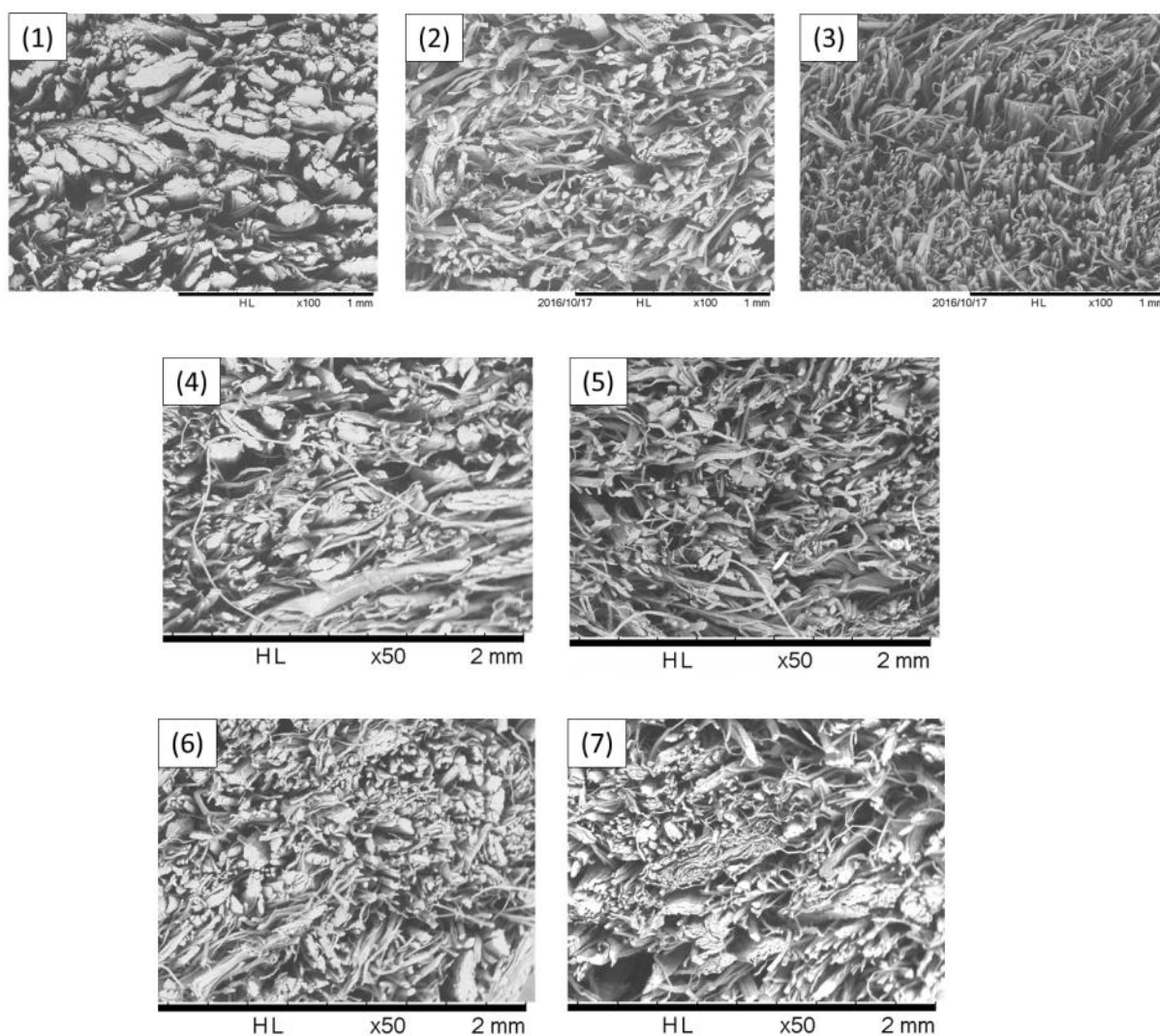


Images prises à la loupe binoculaire de fibres brutes (Photos : Marion Peyrouse)



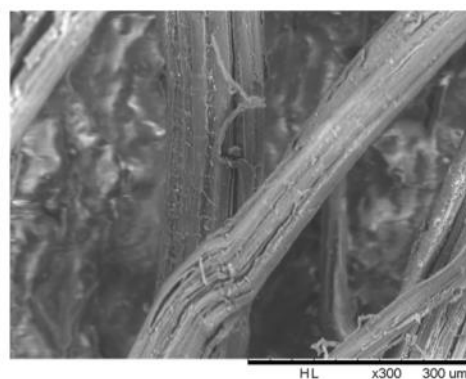
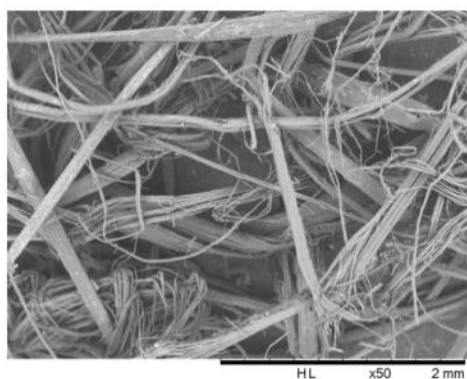
Images prises à la loupe binoculaire de fibres explosées à la vapeur (Photos : Marion Peyrouse)

ANNEXE 6 – IMAGES MEB DE FIBRES LORS D'ESSAIS D'OPTIMISATION DU TEMPS D'IMPREGNATION

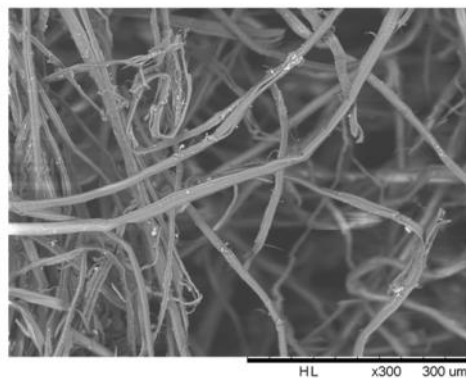
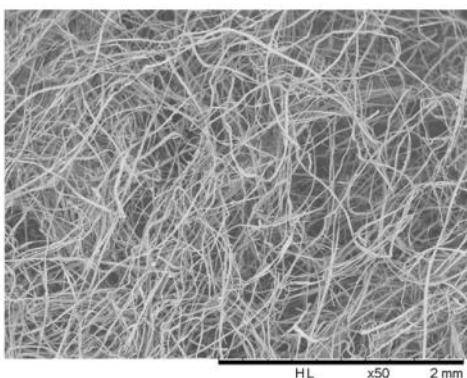


Images réalisées au MEB des sections transversales des différents lots de fibres. (1) Fibres non traitées ; (2) Fibres exposées (Profil 1) après imprégnation de 24 heures à l'eau ; (3) Fibres exposées (Profil 1) après imprégnation de 24 heures à la soude (4 %) ; (4) Fibres exposées (Profil 1) après imprégnation de 10 minutes à l'eau ; (5) Fibres exposées (Profil 1) sans imprégnation préalable ; (6) Fibres exposées (Profil 2) juste après humidification des fibres ; (7) Fibres exposées (Profil 2) sans humidification préalable des fibres

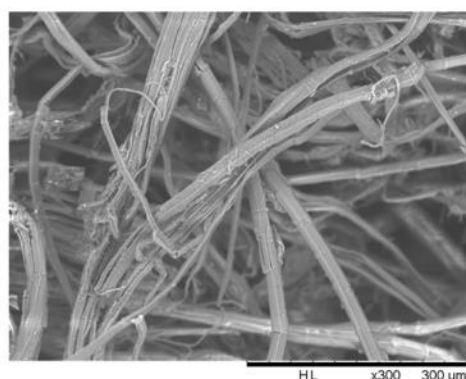
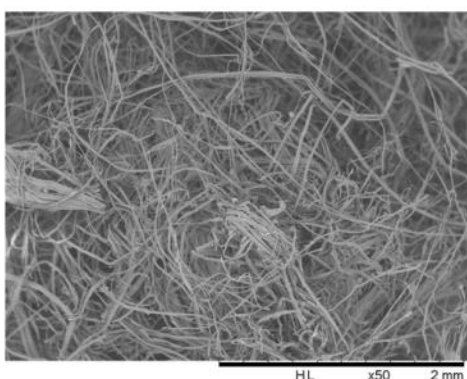
(1)



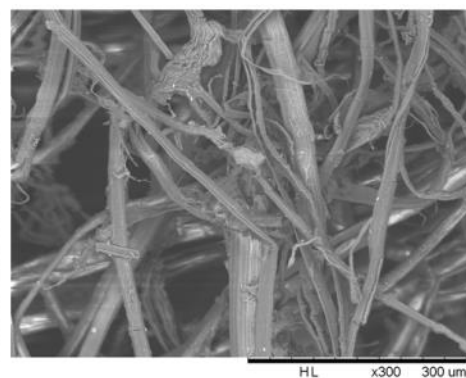
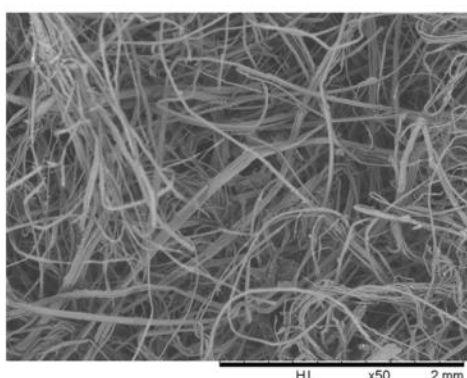
(2)

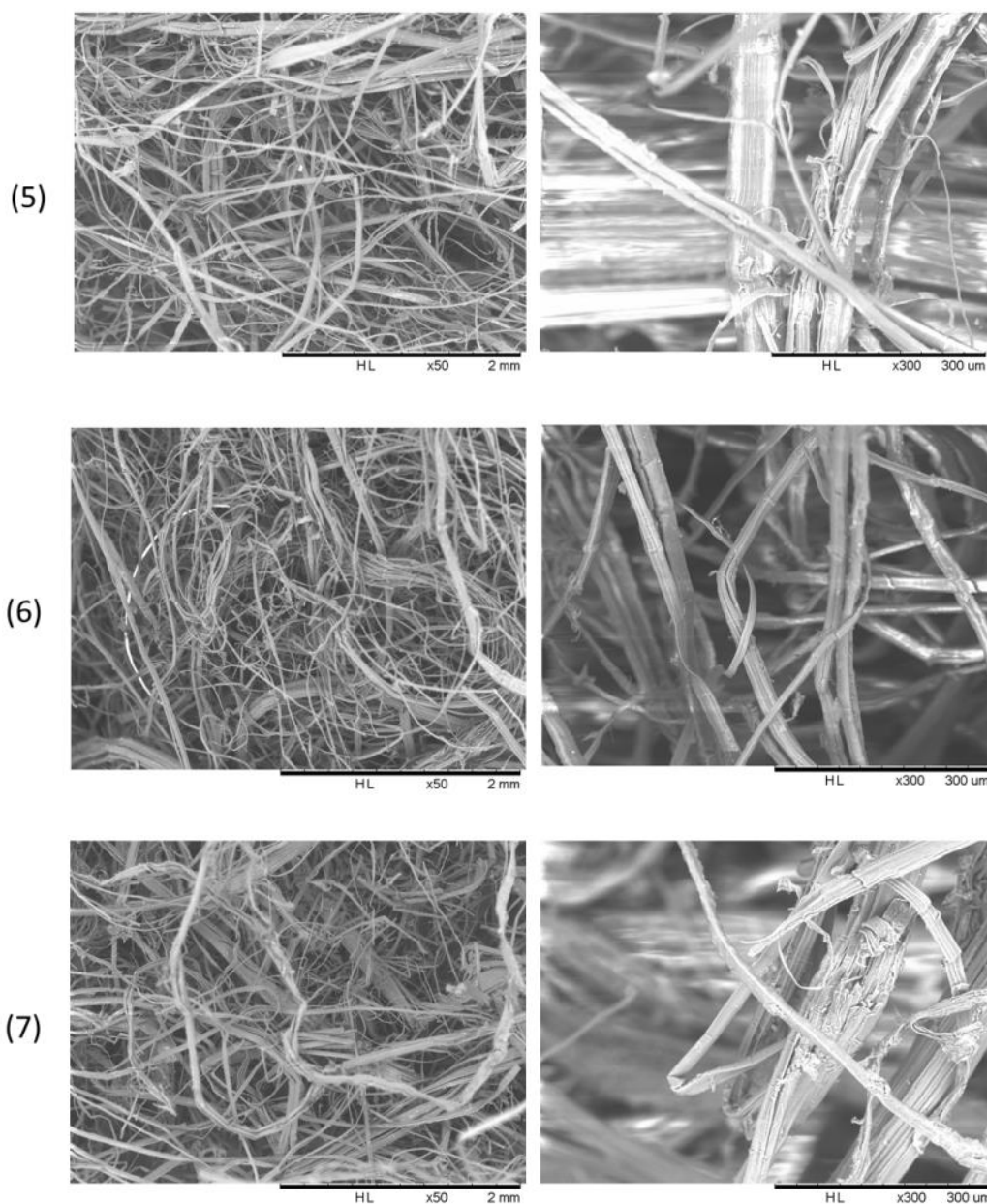


(3)



(4)





Images réalisées au MEB des différents lots de fibres. (1) Fibres non traitées ; (2) Fibres explosées (Profil 1) après imprégnation de 24 heures à l'eau ; (3) Fibres explosées (Profil 1) après imprégnation de 24 heures à la soude (4 %) ; (4) Fibres explosées (Profil 1) après imprégnation de 10 minutes à l'eau ; (5) Fibres explosées (Profil 1) sans imprégnation préalable ; (6) Fibres explosées (Profil 2) juste après humidification des fibres ; (7) Fibres explosées (Profil 2) sans humidification préalable des fibres

ANNEXE 7 – BONUS

POUR TERMINER SUR UNE TOUCHE DE LÉGÈRETÉ, ET POUR VOUS REMERCIER DE M'AVOIR LU JUSQU'AU BOUT, VOICI UN PETIT EXTRAIT DE L'ALBUM *II THÈSES EN BD - ÉDITION 2017* (ÉDITIONS DU POTAGER MODERNE).

CET OUVRAGE, ADMIRABLEMENT RÉALISÉ PAR LE DUO **PEB & FOX**, AVAIT POUR OBJECTIF D'EXPLIQUER DE MANIÈRE COCASSE LE TRAVAIL DES FINALISTES LORRAINS DU CONCOURS 'MA THÈSE EN 180 SECONDES'.

JE REMERCIE CHALEUREUSEMENT LES AUTEURS POUR LEUR AIMABLE AUTORISATION DE PARTAGER CES QUELQUES PLANCHES QUE JE VOUS LAISSE SAVOURER...



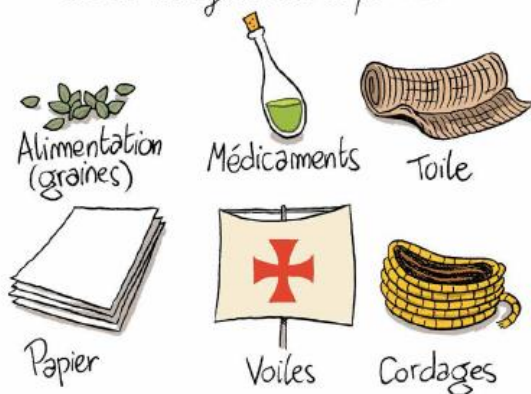
Jusque dans les années 1970, la Lorraine, était une grande région industrielle spécialisée notamment dans l'acier ou encore le textile.

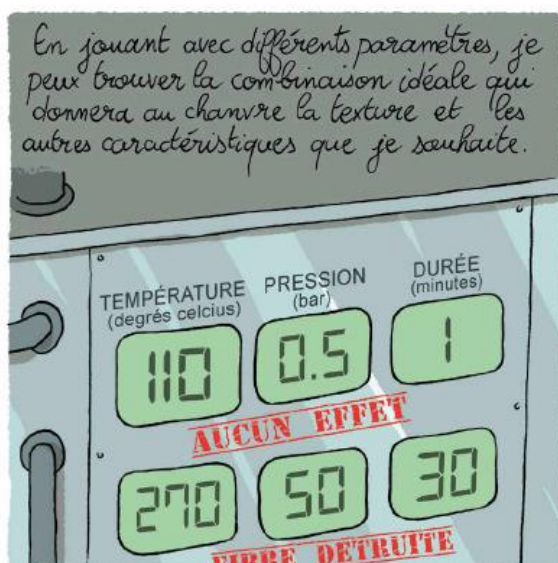
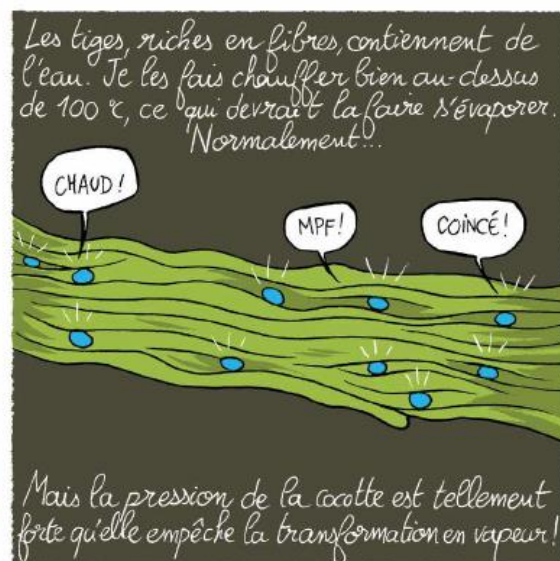


Cette activité reste ancrée dans le souvenir des gens, mais aussi dans le sol à cause des polluants qu'elle a générés...



Au contraire, pendant des siècles on a transformé le chanvre pour divers usages, et aujourd'hui on imagine même en faire du textile agréable à porter.





RÉSUMÉ

Depuis des millénaires, le chanvre est cultivé pour ses fibres. Longues et résistantes, elles peuvent notamment entrer dans la composition de matériaux textiles et composites, secteurs industriels en plein essor. Cependant, leur manque d'homogénéité et la complexité de leur affinage ne leur permettent pas encore d'être compétitives face aux fibres synthétiques ou de coton. Mais des fibres de chanvre fines pourraient être produites à partir de fibres brutes en utilisant un traitement par explosion à la vapeur à bas coût, faible consommation d'énergie et avec un faible impact environnemental.

Une caractérisation morphologique, chimique et mécanique des fibres a été réalisée avant et après traitement dans le but d'optimiser les paramètres de ce procédé, selon une méthodologie de plan d'expériences. Ces essais ont montré que l'explosion à la vapeur pouvait être utilisée pour produire des fibres correspondant aux critères imposés par l'industrie textile et des matériaux composites. Des éléments ont aussi été apportés sur une éventuelle industrialisation de l'explosion à la vapeur. Là encore, les résultats montrent que ce procédé pourrait être industriellement compétitif en termes de coûts, de consommation en eau et en énergie, et de rendements.

Enfin, des fibres ont été produites à partir de sols pollués contenant des métaux lourds. Les teneurs en métaux dans les différentes parties de la plante et dans les fibres ont été mesurées avant et après explosion à la vapeur. Les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives quant à un usage durable de Technosols (notamment des friches industrielles) pour la production de fibres de chanvre à usage industriel.

Mots clés : fibres végétales, chanvre, explosion à la vapeur, matériaux textiles, matériaux composites, Technosols

ABSTRACT

Hemp plants have been cultivated for their usable fibers for thousands of years. The fibers are long and resistant and can be utilized for creation of textile and composite materials, relevant to burgeoning industrial sectors. However, due to their lack of homogeneity and the complexity of their refining, hemp fibers are unable to compete with synthetic and cotton fibers. But fine hemp fibers could be successfully produced from technical fibers using a steam explosion treatment at a low cost, a low energy consumption and with a low environmental impact.

To optimize the parameters of this process, a morphological, chemical, and mechanical characterization was performed before and after steam explosion using a design of experiments methodology. These experiments showed that this process can be used to produce hemp fibers with the standards defined by the textile and composite materials industries. Some features have also suggested some prospects in the industrialization of steam explosion for fibers production. These results showed that this process could be industrially competitive in terms of costs, water and energy consumption and yield.

Finally, phytoremediation-borne hemp fibers were produced from soils contaminated with trace elements. The metals concentrations in plant components and in the fibers were measured before and after steam explosion treatment. The results offer new insights and prospects for a sustainable use of Technosols (in particular brownfield sites) by the production of hemp fibers.

Key words: vegetal fibers, hemp, steam explosion, textile materials, composite materials, Technosols