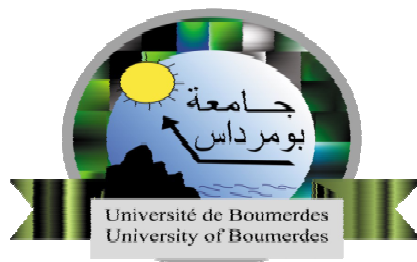


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES

Faculté des Sciences de L'ingénieur

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

Elaboration des panneaux de particules de Bois et de fibres d'Alfa à base d'une colle végétale

Présenté et soutenu par:

Mendil Roza

Hellal Zaki

Encadré par:

Dr N.BELLOUL

Devant le jury

M ^{me} A. Serrier	M.C.A	UMBB	Présidente
M ^r K. Ouslimani	M.C.A	UMBB	Examinateur
M ^{Me} K.Boumerdassi	M.C.B	UMBB	Examinatrice
M ^{me} L. Timhedjelt	M.C.B	UMBB	Examinatrice
M ^{me} N. Belloul	M.C.B	UMBB	Promotrice
M ^{lle} Z. Hamadi	Doctorante	UMBB	Co-Promotrice

Année universitaire : 2016/2017

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier le bon Dieu pour nous avoir donné le courage et la santé à finaliser ce travail.

*Nous tenons à présenter nos sincères remerciements et notre gratitude à l'égard de Madame **N.Belloul** notre promotrice et*

*Mademoiselle **Z.Hamadi***

pour leurs disponibilité, leurs aide précieuse, leurs soutien tout au long de ce travail et leurs conseils qui nous ont été très utiles.

*Nous remercions également tous les membres du jury qui ont examiné ce travail avec bienveillance ; Madame **serrier** pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury, Madame*

***Ouslimani**, Madame, **Boumerdassi** et Madame **Timhedjelt**, qui ont eu l'amabilité de juger ce modeste travail .*

*Un grand merci à l'ensemble du personnel du laboratoire de Revêtement Matériaux et Environnement (LRME), Boumerdes. En particulier Mme **N.GRONI** pour son aide précieuse.*

Nous voudrions remercier également tout le personnel de l' unit de recherche (MPE) pour l' ambiance qui règne dans le laboratoire pour leurs qualités humaines et leurs disponibilités.

Merci à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

DEDICACE

A celle qui ma tout donnée sans rien en retour

*A celle qui ma encouragée dans mes moments les plus
difficile*

*A celle qui ma fait confiance qui ma soutenu sans faille
dans tous mes projets et qui a toujours accepter mes choix*

A ma mère

A mes deux frères Yassine et amine

A Toute la famille Mendil

*A mes sœurs de cœur Amel, Meriem, Soumia(1,2,3), Hanane,
Nesrine, Hadjer, Lynda, Ikhlasse, Amira, , Ilhem et Manel.*

*A toute la promotion 2016/2017 Génie des polymères en
particulier, Salah-eddine.*

ROZA



Dédicace

A ma très chère mère

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je te porte, ni la profonde gratitude que je te témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. J'espère avoir répondu aux espoirs que tu as fondés en moi.

Que ce travail puisse être le résultat de tes efforts et de tes sacrifices et que Dieu tout puissant te garde et te procure santé, bonheur et longue vie.

Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher père

Et mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

A mes adorables frères

Sofiane, Yasmina, Amine

A toute ma famille, mes cousines et mes cousins

A tous mes ami(e)s

Oussama, Didine, Dahman, Chawki, Imad, Yasser, Sofian, Krimo, Akram,
Abd el nor, Amir, Hakim, Massi,

Et tous ceux qui me sont chers.

A mon binôme

M. Roza qui m'a fait confiance tout au long de ce travail.

A tous mes collègues du groupe MPOly15 sans exception.

A tous mes professeurs et maîtres,

Avec tous mes respects et mon éternelle reconnaissance.

H.ZAKI

Sommaire

SOMMAIRE

Liste des schémas et des figures	I
Liste des tableaux	II
Résumé	III
Introduction	1

Chapitre I: Etude bibliographique

I. Les biomatériaux	3
I.1. Le Bois	3
I.2. L'écorce	4
I.3. Les poly phénols	5
I.3.1. Les tannins	6
A/Les tanins hydrolysables	6
B/Les tanins condensés	7
I.4. Réactivité des tannins	10
I.4.1. Réaction avec le formaldéhyde	11
I.4.2. Réaction avec l'hexamine	13
I.5. Généralité sur les adhésifs naturels	15
I.5.1 Influence du Ph	15
I.6. Les bio composites Adhésif /particules de bois	17
I.7.Conclusion	18

Chapitre II Matériels et méthodes expérimentales

Introduction générale	19
II.1. Matériaux utilisés	20
II.2. Réactifs et produits chimiques	20
II.3. Méthodologie expérimentale	21
II.3.1. Extraction des tannins	21
II.3.2. Synthèse de la résine de tannin	22
II.3.3. Fabrication de panneaux de particules en laboratoire	23

II.3.4. Préparation des éprouvettes de panneaux de particules	25
II.4. Techniques de caractérisation et méthodes d'évaluation	25
II.4.1. Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF	25
II.4.2 Temps de gel	27
II.4.3. La viscosité	27
II.4.4. Détermination de la masse volumique.	27
II.4.5. Détermination du gonflement en épaisseur	27
III.4.6. Détermination de la cohésion interne	28
Chapitre III Résultats et discussions	29
III.1. Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF	32
III.2. Temps de gélification	32
III.2.1. Réaction avec le formaldéhyde	34
III.2.2 Réaction avec l'héxamine	37
III.3. La viscosité	36
III.4. Détermination de la masse volumique	37
III.5. Détermination du gonflement en épaisseur	39
III.6. Détermination de la cohésion interne des panneaux de particules à l'état sec	40
Conclusion générale et perspective	42
Référence bibliographie	44

Liste des schémas et des figures

Liste des Schémas

Schéma 1	Représentation d'écorce	4
-----------------	-------------------------	---

Liste des figures

Figure 1	Les grandes familles de poly phénols	5
Figure 2	Type des tannins hydrolysables.A1	6
Figure 3	Type des tannins hydrolysables.A2	6
Figure 4	Nomenclature des unités monomères flavanes	7
Figure 5	Quatre représentations possibles des structures de type mono-flavonoïde	8
Figure 6	Tri-flavonoïde selon le modèle de Roux [7] Unité terminale C4→C8	10
Figure 7	Tétra-flavonoïdes selon le modèle de Roux [7] Unité terminale C4→C8 puis auto condensation en C4C→6	10
Figure 8	Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation	11
Figure 9	Réaction entre un tannin de type catéchique et le formaldéhyde	12
Figure 10	Exemple de réticulation de tannin à travers de ponts benzylamine par réaction avec une base amino-imino méthylène obtenue par la décomposition d'hexamine en présence de tannins	15
Figure 11	Représentation qualitative de la réactivité des espèces phénoliques et du formaldéhyde en fonction du Ph	16
Figure 12	Présentation des écorces : à gauche l'écorce de mimosa, à droite l'écorce du pin maritime	21
Figure 13	Poudre des écorces : à gauche l'écorce de mimosa, à droite l'écore du pin maritime	21
Figure 14	Filtrat d'écorce de mimosa et d'écorce du pin maritime	22
Figure 15	préparation de la résine de tannin	23
Figure 16	Panneaux de particules : à gauche coupeaux de bois, à droite fibre d'alfa	25
Figure 17	Principe de fonctionnement d'un spectromètre MALDI-TOF	26
Figure 18	Masse moléculaires des 4 types de flavonoïdes qui constituent le tannin	29

Liste des schémas et des figures

Figure 19	Formules chimiques des différents flavonoïdes constituant le tannin	30
Figure 20	Structure à cinq molécules des flavonoïdes	32
Figure 21	Temps de gel tannins-formaldéhyde en fonction du pH à 100°C	33
Figure 22	Variation de la couleur selon le PH tanins-formaldéhyde	34
Figure 23	Temps de gel tannins-héxamine en fonction du PH à 100°C	34
Figure 24	Variation de la couleur selon le PH tanins-hexamine	35
Figure 25	La contrainte a la rupture en fonction de l'allongement des panneaux de bois	39
Figure 26	La contrainte a la rupture en fonction de l'allongement des panneaux d'alfa	40

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1	Calcule des masses à partir du spectre	31
Tableau 2A	Temps de gel des différents tannins de l'étude avec le	36
Tableau 2B	Temps de gel des différents tannins de l'étude. Avec de l'hexamine	36
Tableau 3	la viscosité des trois types de tannins	37
Tableau 4	Densité des panneaux particules (bois et alfa)	37
Tableau 5A	Variation de gonflement en épaisseur des panneaux particules de bois en fonction du temps (Heurs)	38
Tableau 5B	Variation de gonflement en épaisseur des panneaux particules d'Alfa en fonction du temps (Heurs)	38
Tableau 6	Le test de cohésion interne pour les coupeaux de bois	40
Tableau 7	Le test de cohésion interne pour l'alfa	41
Tableau 8	Valeur de la cohésion interne et taux de gonflement par la norme NF En 319	41

Résumé

Résumé

L'intégration des renforts d'origines naturelles dans l'élaboration de matériau de structure composites et le développement des liants biosourcés sont aujourd'hui un domaine de recherche d'intérêt croissant.

Deux objectifs principaux sont retenus dans cette recherche. Le premier est d'élaborer des panneaux de particules écologiques en liants des particules de bois et d'alfa avec des adhésives d'origine végétale à fin de les utiliser comme matériaux à divers fins. Le deuxième objectif est de valoriser les ressources naturelles végétales d'origine algérienne dans le domaine de bio-adhésives.

L'utilisation du l'extrait du mimosa industrielle d'origine française avec de l'hexamine, comme agent de durcissement, a permis la synthèse d'une colle biosourcée sans émission de formaldéhyde et présentant une réactivité et une viscosité bien établies suite à la présence du tannin condensés sous forme pentamère (cinq molécules du flavonoïde), analysé par spectrométrie de masse MALDI-TOF. L'élaboration de panneaux à base de particules de bois et d'alfa a donner de bonnes propriétés en terme d'absorption, déterminée par immersion de l'eau, et de bonne propriétés mécaniques, spécifiquement pour le premier type de panneaux. La tentative d'extraction à partir du l'écorce du mimosa et du pin maritime d'origine algérienne par l'usage de l'eau comme solvant a permis d'aboutir à des liants avec de bonnes réactivités particulièrement avec de l'hexamine.

Abstract

The integration of natural-origin reinforcements in the development of composite structural materials and the development of biosourced binders is now a field of research in increasing interest.

Two main objectives are retained in this research. The first is to develop ecological particleboard in binders of wood and alfa particles with vegetable adhesives for use as materials for various purposes. The second objective is to enhance Algerian plant natural resources in the field of bio-adhesives.

The use of the extract of industrial mimosa of French origin with hexamine as a curing agent allowed the synthesis of a biosourced glue without formaldehyde emission and having a well-established reactivity and viscosity following the Presence of condensed tannin in pentameric form (five molecules of the flavonoid), analyzed by MALDI-TOF mass

spectrometry. The development of panels based on wood particles and alfa to give good properties in terms of absorption, determined by water immersion, and has good mechanical properties, specifically for the first type of panels. The attempt to extract from the bark of mimosa and maritime pine of Algerian origin by the use of water as solvent has led to binders with good creativities especially with hexamine.

ملخص

إن إدماج التعزيزات الطبيعية المنشأ في تطوير المواد الهيكلية المركبة وتطوير المجلدات ذات المصادر البيولوجية أصبح الآن مجالاً للبحث يتزايد الاهتمام به ويتم الاحتفاظ بأحد الأهداف الرئيسية في هذا البحث. الأول هو تطوير الحبيبي البيئي في المجلدات من الخشب وجسيمات الحلفاء مع المواد اللاصقة النباتية لاستخدامها كمادة لأغراض مختلفة. والهدف الثاني استخدام استخراج الميموزا الصناعية من هو تعزيز الموارد الطبيعية النباتية الجزائرية في مجال المواد اللاصقة الحيوي أصل فرنسي مع هيكسامين كعامل علاج سمح لتوليف الغراء الحيوي دون انبعاث الفورمالديهايد وجود تفاعل راسخة واللزوجة بعد وجود التانين المكثف في شكل خماسي (خمسة جزيئات من فلافونويد)، وتحليلها من قبل مالدي-توف مطياف الكتلة. تطوير لوحات على أساس جزيئات الخشب و ألفا لإعطاء خصائص جيدة من حيث الامتصاص، التي يحددها الغمر بالماء، ولها خصائص ميكانيكية جيدة، وتحديدًا بالنسبة للنوع الأول من الألواح وقد أدت محاولة استخراج من لحاء الميموزا والصنوبر البحري من أصل جزائري عن طريق استخدام الماء كما المذيبات إلى المجلدات مع الإبداعات الجيدة وخاصة مع هيكسامين.

Introduction générale

Introduction générale

Dans un monde où les ressources du pétrole sont en train de se raréfier et dans lequel il y a en même temps une très forte demande pour les plastiques et les résines, la polymérisation de produits naturels constitue une voie de recherches particulièrement intéressante.

Le bois est une ressource très riche de ce point de vue parce qu'il est composé de polymères naturels comme la cellulose, les hémicelluloses et les lignines et qu'il contient aussi des composants polymérisables comme les tannins qui sont en train de devenir essentiels dans l'industrie du bois.

La définition des tanins proposée par Bate-Smith et Swain en 1962 présente les principales caractéristiques de ces composés : ils les décrivent comme des « composés phénoliques solubles dans l'eau, possédant une masse comprise entre 500 et 3000, qui, en plus de la réactivité usuelle des composés phénoliques, ont la capacité de faire précipiter les alcaloïdes, la gélatine et les autres protéines » Les tanins résultent en fait de la polymérisation de molécules élémentaires possédant des fonctions phénols. Leur réactivité dépend de leur configuration spatiale: selon Ribéreau-Gayon, ces molécules doivent être « suffisamment volumineuses pour donner des combinaisons stables avec les protéines mais si elles sont trop encombrantes, elles risquent de ne pas pouvoir s'approcher des sites actifs des protéines pour réagir » [1].

La fabrication de composites à base de bois (panneaux inclus) s'est beaucoup développée ces dernières années avec l'utilisation de nouveaux adhésifs ainsi que de nouveaux types de particules, le tout s'accompagnant d'une évolution des équipements et de nombreuses innovations techniques.

Par ailleurs, l'évolution des adhésifs à base de tanins, utilisés depuis 20 ans en tant qu'adhésifs industriels thermodurcissables permet depuis quelques années leur utilisation en extérieur. Jusqu'à maintenant, au niveau industriel, ce sont surtout les tannins polyflavonoïdes de type résorcinolique tels que le Mimosa et le Quebracho qui sont incorporés dans les formulations. Les pays producteurs de ces tanins tirent donc un avantage particulier de leur production car ils peuvent remplacer avantageusement l'adhésif phénol-formaldéhyde (PF) par le Mimosa ou le Quebracho pour obtenir un adhésif moins cher et de bonne qualité. 150,000 tonnes/an soit 20 à 30% de la production mondiale de ces deux tanins sont utilisés

pour la fabrication des panneaux, le reste servant dans l'industrie du cuir. Des quantités relativement petites de tanin de Pin (procyanidine) sont aussi utilisées au Chili [2].

Le développement de résines à faible émission de formaldéhyde ou de résines biosourcées constitue la tendance actuelle. Récemment, les colles à base de tanins, qui sont des polyphénols naturels ont prouvé leurs propriétés collantes et retiennent de plus en plus l'attention des chercheurs [3].

L'alfa, le mimosa et le pin maritime sont des espèces végétales très abondantes en Algérie et leur utilisation est essentiellement orientée vers les produits de l'artisanat et l'industrie du papier. Notre étude est consacrée à valoriser ces ressources d'origine algérienne, en leur trouvant de nouvelles possibilités d'application dans le secteur bio-composites.

Notre mémoire est structurée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les tannins et leur classification, réactivité ainsi que des généralités sur les propriétés des adhésifs, et les bio-composites adhésifs/particules de bois. Le deuxième chapitre rapporte la partie pratique qui est constituée de quatre parties, extraction des tannins, synthèse de la résine à partir de tannins, préparation des panneaux, production des panneaux en laboratoire. Le troisième chapitre consiste en la caractérisation de la résine (colle) et les panneaux.

Enfin, nous donnerons une conclusion générale et les principales perspectives de ce travail.

Chapitre I

Etude

bibliographique

I. Les biomatériaux

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20ème siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci. Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique [4].

A cet effet, ce chapitre compétera des généralités sur la composition chimique du bois ainsi que des définitions sur les additifs naturels puis un état d'art sur les bio composites.

I.1. Le Bois

Le bois est un tissu végétal. Il constitue la plus grande partie du tronc des plantes ligneuses. Le bois assure le rôle de conduction de la sève brute de la racine jusqu'à la feuille et le rôle de soutien mécanique de la plante. Il sert aussi parfois de tissu de réserve.

La norme NF B 50-003 (définissant la nomenclature du bois) le définit comme « un ensemble de tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction, et de mise en réserve) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses. Issu du fonctionnement du cambium périphérique, il est situé entre celui-ci et la moelle ». Il s'agit d'un des matériaux les plus appréciés pour ses propriétés mécaniques, pour son pouvoir calorifique et comme matière première pour de multiples branches industrielles. Il a de nombreux usages dans le bâtiment et l'industrie (industries papetières, industries chimiques...), et en tant que combustible. Certaines plantes (palmiers, bambous...) produisent des tissus lignifiés mais non issus d'un cambium secondaire : il ne s'agit donc pas de bois. [5]

I.2. L'écorce

La première couche, située vers l'extérieur, prend le nom commun d'écorce. Elle assure le revêtement du tronc, des branches et des racines. L'écorce est une protection de l'arbre contre les intempéries, les insectes ou tout type de stress lié à l'environnement. Elle comprend en fait un ensemble de tissus produits par le fonctionnement du cambium vers l'extérieur du tronc lors de sa croissance. La partie externe de l'écorce comprend le phellogène, assise méristématique, qui génère vers l'intérieur le phelloderme et vers l'extérieur le suber. Ces trois tissus constituent le périderme, qui protège la structure secondaire de l'arbre et remplace l'épiderme de la structure primaire. Le suber, couramment appelé liège, est la couche protectrice de l'écorce. Il est constitué de cellules aplaties et empilées qui sécrètent dans les parois cellulaires une cire imperméable : la subérine. La subérine est un polymère lipidique qui constitue l'essentiel de la paroi des cellules du suber ou liège, qui joue un rôle important dans l'isolation thermique et hydrique des tissus de l'écorce. Ce processus de subérification des parois a conduit à la mort des cellules et la lumière cellulaire peut être remplie d'air, de composés résiniques, de tanins ou d'autres composés jouant le rôle de barrière vis-à-vis des parasites. Le phelloderme est un tissu parenchymatique, constitué de cellules à paroi pectocellulosiques capables de synthétiser des composés organiques. (schéma 1) [6]

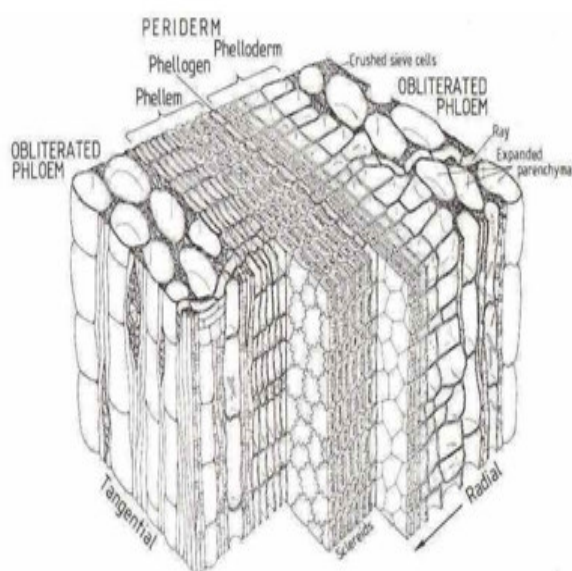


Schéma 01: Représentation d'écorce

I.3. Les polyphénols

Les composés phénoliques végétaux au sens large englobent la famille des polyphénols et celle des lignines (**Figure 1**). Les polyphénols regroupent 8000 composés connus à ce jour et sont principalement synthétisés dans le règne végétal [6].

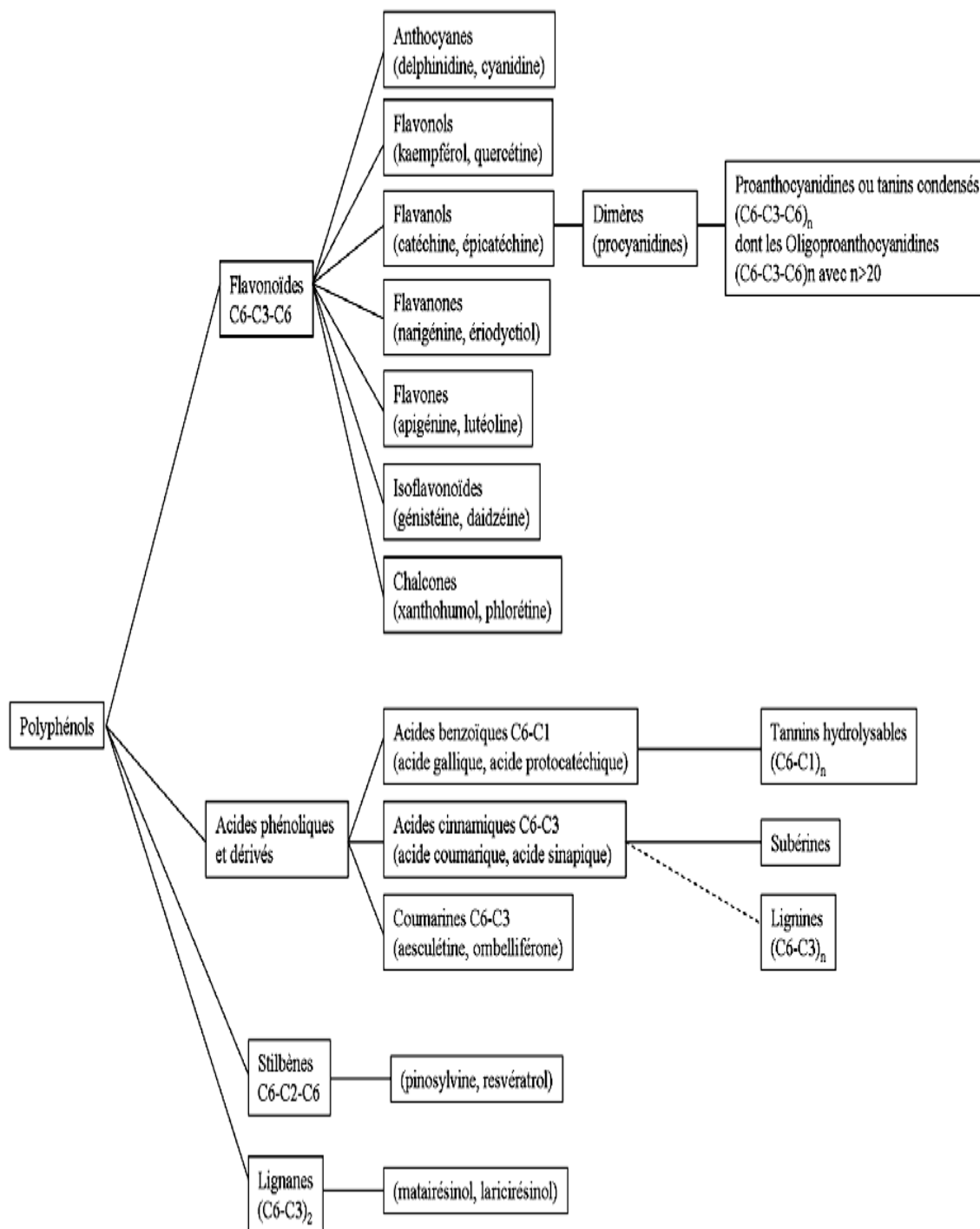


Figure 1 : Les grandes familles de poly phénols

I.3.1. Les tannins

Les tannins (ou tannins, du français tan, écorce, mot issu du gaulois) sont des composés phénoliques d'origine végétale, qui partagent la capacité de tanner les protéines. Après la cellulose, la lignine et les hémicelluloses, ils forment avec leurs dérivés la quatrième famille de composés par ordre d'abondance dans les plantes et, de là, dans les écosystèmes terrestres où domine la biomasse végétale morte ou vive. Disposés dans les vacuoles et les parois, ils représentent de 15 à 25% du poids sec de la plante (jusqu'à 40% dans l'écorce et 50% dans certaines galles). Souvent difficiles à dégrader, ils constituent 1 à 4% de l'humus et sont surtout recyclés par des champignons [7].

Dans l'énorme diversité des tannins végétaux, on distingue essentiellement deux familles chimiques :

A/Les tannins hydrolysables

Ce sont des polyesters de glucides et d'acides phénols [8], ils sont facilement hydrolysables par les acides et les enzymes (tannase) en ose (généralement le glucose) et en acides phénols. Selon la nature de l'acide phénol on distingue :

A1. Tannins galliques ou gallo tanins : par hydrolyse ils libèrent l'ose et l'acide gallique :

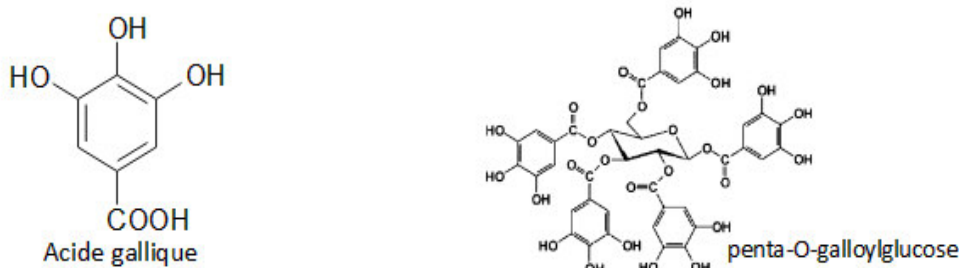


Figure 2 : types des tannins hydrolysables. A1

A2. Tannins ellagiques ou ellagi tannins: parhydrolyse, ils libèrent l'ose, l'acide HHDP (acide hexahydroxy diphénique) et différents dérivés (acide ellagique et acide chébulique) :

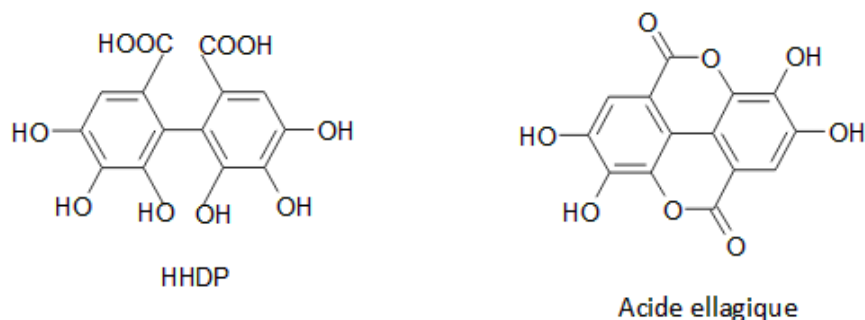


Figure 3 : types des tannins hydrolysables A2

B/Les tanins condensés

Les tannins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes présentant différents degrés de condensation, ils sont invariablement associés à leurs précurseurs (flavanes-3-ol, flavanes-3,4-diol), à d'autres flavanoïdes analogues [1-3], à des carbohydrates, ainsi qu'à des traces d'amino et d'imino acides [9]. Les monoflavanoïdes et les acides azotés sont présents en concentration toutefois trop faible pour influencer les caractéristiques chimiques ou physiques de ces tannins.

Il est à noter, par ailleurs, que des carbohydrates simples (hexoses, pentoses et disaccharides) ainsi que des glucuronates complexes (gommes hydrocolloïdales) sont souvent présents en quantités suffisamment élevées pour, respectivement, augmenter ou diminuer la viscosité. Une variation importante de leur pourcentage altérerait les propriétés physiques des tannins et ce, quel que soit le degré de condensation de ces tannins.

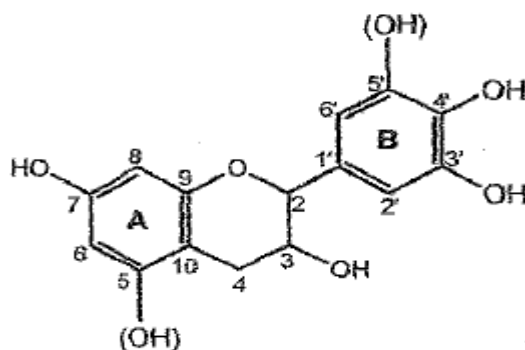
***Monoflavanoïdes**

Figure 4 : Nomenclature des unités monomères flavanes

Le cycle A est nommé cycle phloroglucinol. Le cycle B est appelé cycle catéchol si le groupement R correspond à un atome d'hydrogène et cycle pyrogalloyle si R est une fonction hydroxyle. Quant au cycle C, il est nommé cycle pyrane. Le nombre de groupes hydroxyles, leurs positions sur les cycles aromatiques A et B et la stéréochimie du carbone asymétrique 3 du cycle pyrane sont autant de paramètres qui peuvent varier dans la structure des monomères. La structure des monoflavanoïdes est représentée par quatre combinaisons qui dépendent de la nature des noyaux A et B.

- Noyau - A de type résorcinol et noyau - B de type pyrogallol. (III)
- Noyau - A de type résorcinol et noyau - B de type catéchol. (IV)
- Noyau - A de type phloroglucinol et noyau - B de type pyrogallol. (V)
- Noyau - A de type phloroglucinol et noyau-B de type catéchol. (VI) (**Figures 5**).

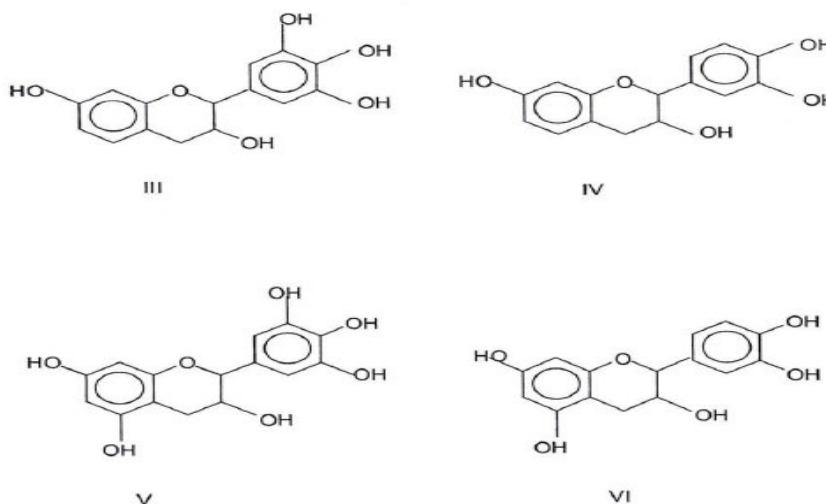


Figure 5: Quatre représentations possibles des structures de type mono-flavonoïde

Ces quatre produits constituent 65 à 80% des extraits de l'écorce de mimosa. Les autres constituants, appelés "non-tannins" [10], sont des carbohydrates (majoritairement), des gommes hydro colloïdales, ainsi que des amino et imino acides.

Une étude par RMN C13 [11] a permis, d'après la position et l'intensité relative des bandes des spectres RMN de comparer les différences structurales des unités mono-flavonoïdes de différents tannins et notamment de déterminer les proportions relatives d'unités fisétinidine/robinétidine et catéchine/gallocatéchine :

-Mimosa: Comme il a été vu précédemment, c'est le type fisétinidine (cycle A résorcinol et cycle B catéchol) 1 robinétidine (cycle A résorcinol et cycle B pyrogallol) qui prédomine pour les tannins de mimosa, avec une assez grande proportion de noyau B de type pyrogallol.

-Quebracho : Les tannins de quebracho, également de type fisétinidine/ robinétidine présentent toutefois une proportion d'unités catéchine et épi catéchine plus forte que les

extraits de mimosa, avec une proportion de cycle B de type catéchol nettement plus importante que la proportion de cycle B de typepyrogallol.

-le pin : Les tannins de pin sont exclusivement de type catéchine /gallocatéchine. Le cycle A est toujours de type phloroglucinol, alors que pour le cycle B, la proportion relative entre noyaux B de type pyrogallol et catéchol est intermédiaire entre le cas des tannins de mimosa et pécan et le cas des tannins de quebracho.

-Pécan: Les tannins de pécan sont également majoritairement constitués de cycles A de type phloroglucinol, avec toutefois un caractère plus mixte que les tannins de pin. Quant aux cycles B, ils sont en très grande majorité de type pyrogallol (proportion de cycle B pyrogallol, plus importante encore que dans le cas des tannins de mimosa.

***Bi-flavonoïdes**

Parmi les mono-flavonoïdes présentés dans le paragraphe précédent, il semblerait que seuls les flavanes-3,4-diol et flavanes-3-ol participent à la formation des tannins polymériques [10]. Ce qui peut s'expliquer très logiquement par le fait que tous les autres composés possèdent un groupe carbonyle en C4 (hétérocycle), fonction qui amoindrit fortement le caractère nucléophile des cycles A, occupe une des positions de l'hétérocycle habituellement utilisée lors de la condensation naturelle et donc élimine toute possibilité d'auto condensation de bi-flavonoïdes ou de poly-flavonoïdes de degrés de polymérisation supérieur.

***Tri-flavonoïdes, et tâtera-flavonoïdes et tannins condensés**

En 1975 Roux [10] présente l'auto condensation des flavonoïdes comme étant dans un premier temps, la formation de l'unité terminale: formation d'une liaison de typeC4→C8 entre les molécules possédant un cycle A de type résorcinol et les molécules possédant un noyau A de type phloroglucinol. L'auto condensation se poursuit ensuite par la formation de liaisons C4→C6 entre unités résorcinols.

Si l'existence de ces liaisons C→4C6 est établie, des doutes subsistent quant au positionnement des unités flavonoïdes possédant un cycle A de type phloroglucinol en tant qu'unités terminales et également quant au fait que la liaison C4→C8 soit la seule voie possible de condensation de j'unité phloroglucinol.

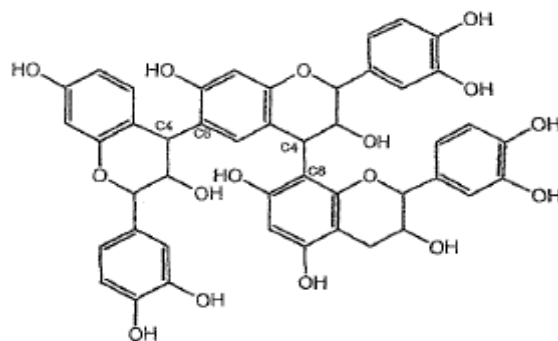


Figure 6: Tri-flavonoïde selon le modèle de Roux [10] Unité terminale C4→C8

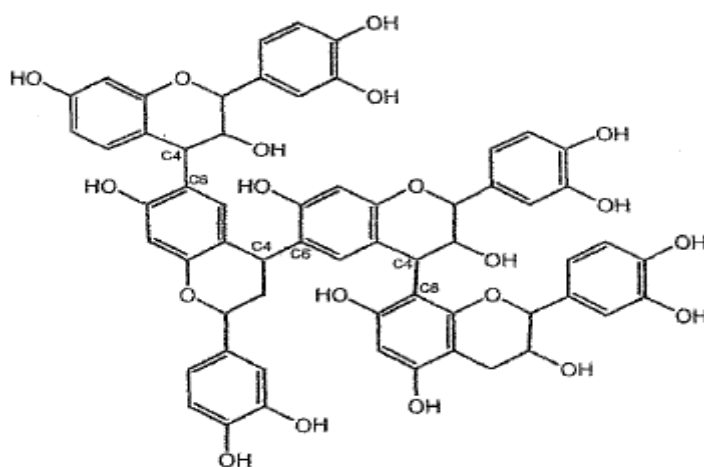


Figure 7: Tétra-flavonoïdes selon le modèle de Roux [10] Unité terminale C4→C8 puis auto condensation en C4C→6

I.2. Réactivité des tannins

La relative accessibilité et/ou réactivité des flavonoïdes a été étudiée grâce à la bromation sélective dans la pyridine de modèles de familles du phloroglucinol et du résorcinol. La bromation se produit préférentiellement en C8 sur la [+-]tétra-O méthylcatéchine [10] et c'est uniquement lorsque ce site est occupé que la substitution commence en C6.

Le noyau B n'est pas réactif, à moins qu'il n'y ait un excès de réactif de bromation : on observe alors un faible degré de substitution en C6'. La séquence de bromation de la [+-] tétra-O-méthylcatéchine est $8 > 6 \gg 6'$ (**Figure 8 A**). Cependant, pour le résorcinol équivalent, cas de la [-]-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient $6 > 8 \gg 6'$ (**Figure 8 B**).

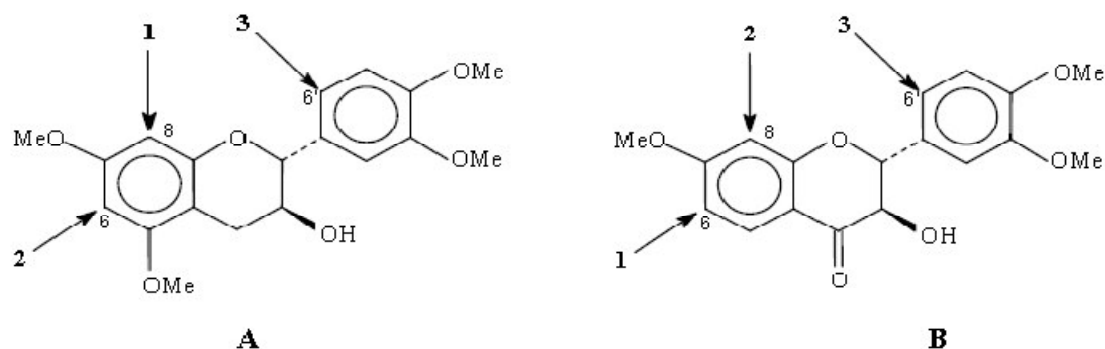


Figure 8: Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation.

La substitution préférentielle des flavonoïdes de type phloroglucinol en C8 et de type résorcinol en C6 doit vraisemblablement être liée à la plus grande accessibilité de ces sites. En utilisant le résorcinol comme modèle simplifié, il apparaît que les di-tri- et tétramères formes lors de la réaction (en milieu acide ou alcalin) de celui-ci avec le formaldéhyde, ne privilégient pas la position en ortho des deux groupements hydroxydes. Cette substitution préférentielle qui semble être respectée dans la structure des bi-flavonoïdes, et confirmée par les réactions de modèles phénoliques, n'est cependant pas respectée à un degré de réticulation supérieur.

I.2.1. Réaction avec le formaldéhyde

Le formaldéhyde réagit avec des tannins pour amorcer la polymérisation à travers des ponts méthylène dans les sites actifs des molécules de flavonoïdes, principalement les noyaux A (**Figure 9**) [12]. Les noyaux B, de type pyrogallol ou catéchol, ne sont donc pas réactifs, sauf lorsqu'il y a formation d'anions à des pH relativement élevés (environ 10) [10]. Ceci est dû aux groupements hydroxyles qui provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A. Parfois, les noyaux B de type catéchol sont réactifs à des températures plus élevées [13]. Malheureusement la réactivité des noyaux A vis-à-vis du formaldéhyde est alors tellement élevée que la trop faible durée de conservation des résols tannins-formaldéhyde les rend industriellement inutilisables [14].

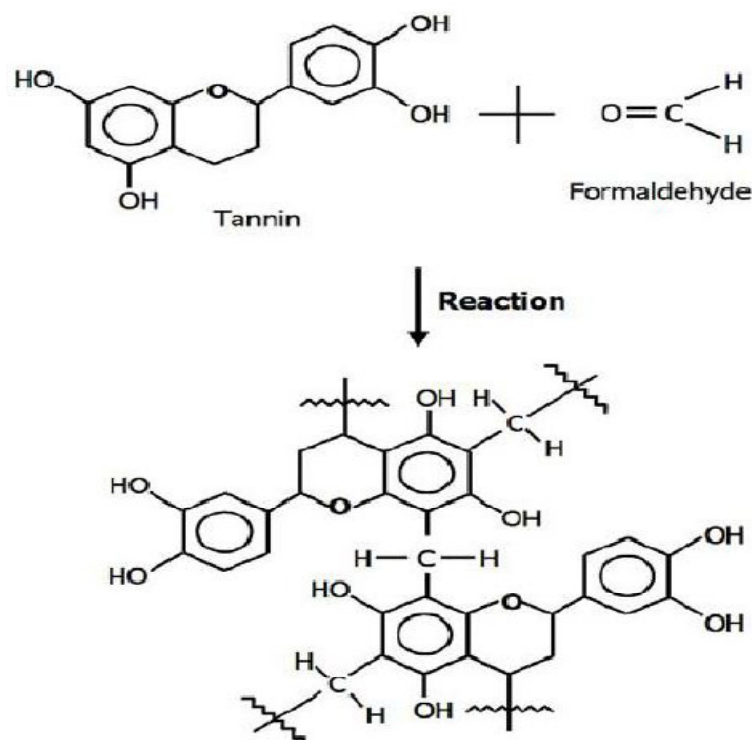


Figure 9: Réaction entre un tannin de type catéchique et le formaldéhyde.

Il a été démontré que les tannins poly-phénoliques réagissent avec le formaldéhyde, même à température ambiante. Toutefois, la réactivité de différents tannins varie considérablement [14]. Pendant la réaction des tannins poly-flavonoïdes avec le formaldéhyde, deux réactions compétitives peuvent se produire : **[i]** la réaction de l'aldéhyde avec les tannins condensés à proprement parler; **[ii]** la formation d'un nombre important de ponts de type méthylène éther $[-CH_2OCH_2-]$ instables à partir du formaldéhyde non réagi. Ces ponts sont aisément réarrangés pour former des ponts méthylènes $[-CH_2-]$ avec libération de formaldéhyde [15].

En pratique, seuls les noyaux A interviennent dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, il suffit d'un faible degré de condensation avec le formaldéhyde pour que la taille et la configuration des molécules de tannins leur imposent l'immobilité, ceci à un point tel que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir des ponts de type méthylène [10]. Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où des faiblesses et fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tannins-formaldéhyde. Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont capables de réagir avec le formaldéhyde [16]. Ainsi, lors de l'étude de

molécules modèles à température ambiante, on a observé la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de trimères résorcinol-formaldéhyde. Ceci indique qu'en dépit d'une participation limitée des noyaux B dans la formation d'un réseau tridimensionnel tannins-formaldéhyde, un tel réseau reste toujours faible. Afin de résoudre ce problème, des agents de réticulation comme des résines phénoliques ou aminoplastes à fort taux de polymérisation ont été utilisées, elles permettent l'établissement de liaisons entre des sites trop distants pour être reliés par un pont de type méthylène [14, 17]. Bien que le catéchol et les noyaux B de type catéchol ne réagissent pas avec le formaldéhyde à des pH inférieurs à 10, l'addition d'acétate de zinc permet aux noyaux B de type catéchol de réagir avec le formaldéhyde à ces pH, la gamme optimale de pH étant comprise entre 4.5 et 5.5, comme le montre la plus grande quantité de formaldéhyde consommée [18]. L'acétate de zinc permet donc une réticulation du système sans employer de résines synthétiques phénoliques ou aminoplastes. Ainsi l'utilisation d'une petite quantité d'acétate de zinc (5 à 10% par rapport à la résine solide) permet un haut degré de réticulation ne conférant cependant pas au réseau une force comparable à celle obtenue grâce à l'addition de résines synthétiques [13]

La recherche pour diminuer ou éliminer complètement les émissions de formaldéhyde provenant de produits colles à base de bois, a été articulée autour de deux axes principaux : (a) l'utilisation de durcisseurs qui n'émettent pas de formaldéhyde, et (b) l'auto-condensation des tannins [19].

I.2.2. Réaction avec l'hexamine

La préparation de colles phénoliques et d'hexaméthylène et étramine (plus communément « hexamine ») a déjà été étudiée de manière assez détaillée. Ces colles sont utilisées industriellement pour la production de panneaux pour des applications d'intérieur à base de tannins avec des émissions de formaldéhyde faibles voire inexistantes [20, 16, 21]. Selon Saayman, 1971, l'hexamine se décompose en formaldéhyde dès 65°C en milieu acide. Elle est instable sous ces conditions mais devient plus stable lorsque le pH augmente. Cependant, en milieu alcalin, la libération de formaldéhyde peut ne pas être aussi rapide et efficace. En effet, en milieu acide, l'hexamine (soluble dans l'eau jusqu'à 50% en masse) se décompose en 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniaque alors qu'en milieu alcalin, seules 3 molécules de formaldéhyde sont libérées, cette libération s'accompagnant de la formation de triméthylamine [22]. Par ailleurs, les solutions

d'hexamine et de tannins de Mimosa en milieu alcalin ont l'avantage d'avoir une durée de vie en pot très importante à température ambiante [16]. Néanmoins, les matériaux fabriqués à partir de ces solutions peuvent manquer de résistance et ne résistent pas à l'eau bouillante [23], contrairement à ceux formés par utilisation de formaldéhyde ou de paraformaldéhyde comme durcisseurs. Mc Lean and Gardner, 1952, et Pizzi, 1977, ont montré que la présence d'hexamine permettait l'existence de liaisons aussi solides, si ce n'est plus, que le paraformaldéhyde. Lorsque l'hexamine est incorporée à des colles naturelles ou synthétiques à prise rapide, (renfermant toutes peu de formaldéhyde), principalement à base de tannins [24], résorcinol-formaldéhyde [25], et mélamine-formaldéhyde [25], son comportement est différent [26]. Elle ne se décompose ni en formaldéhyde et en ammoniac en milieu acide ni en formaldéhyde et triméthylamine en milieu basique [21, 24, 25, 27]. Les intermédiaires amino-imines fortement réactifs issus de cette décomposition sont à l'origine de réactions avec les espèces phénoliques ou aminoplastiques présentes, sans passage par la formation de formaldéhyde [21, 24, 25], [27]. Cependant, ces réactions conduisent à la production de bases amino-imino méthylène du type $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_2^+$ [21, 27;28]. Ce mécanisme de réaction est fondé sur la capacité de l'espèce réactive présente à réagir avec les bases amino-imino méthylène avant la décomposition. Selon Pichelin et al., 2006, une colle de tannins avec un pH de 10 est adaptée à la fabrication de panneaux. Cependant, un pH basique augmenterait l'absorption d'eau et donc le gonflement des panneaux fabriqués avec un système adhésif tannins-hexamine. A des pH plus faibles, la décomposition plus rapide de l'hexamine et la réactivité moins élevée du tannin conduisent à la formation de formaldéhyde sous forme de traces et à sa volatilisation sous des températures élevées lors du pressage du panneau, conduisant parfois à une diminution de cohésion du matériau.

Le mécanisme de réaction de l'hexamine montre la formation de ponts benzylamine entre les molécules des tannins (**Figure 10**). Lors des réactions entre les tannins et l'hexamine, il est nécessaire de bien définir et prendre en compte les conditions de pH dans les processus chimiques [29].

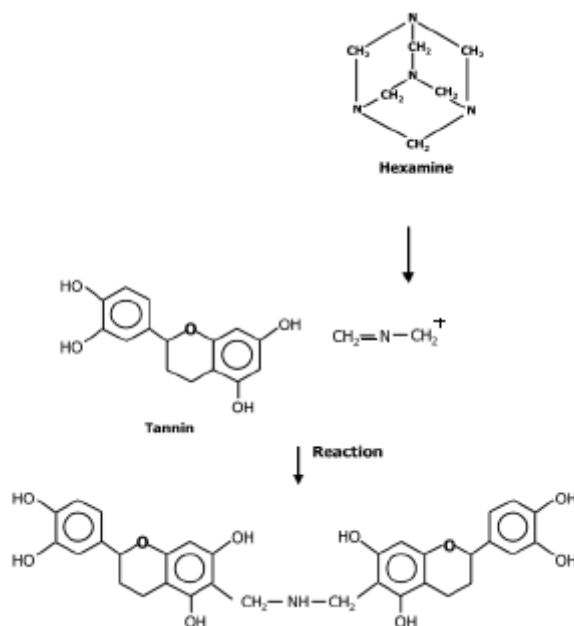


Figure 10 : Exemple de réticulation de tannin à travers de ponts benzylamine par réaction avec une base amino-imino méthylène obtenue par la décomposition d’hexamine en présence de tannins

I.3. Généralité sur les adhésifs naturels

Les tannins polyflavanoïdes sont des matériaux polyphénoliques naturels qui peuvent être durcis {il par réaction de polycondensation avec les aldéhydes, (ii) d'auto condensation, mais aussi comme il a été étudié plus récemment [29] (iii) par des réactions mettant le plus souvent en jeu à la fois un mécanisme de polycondensation et un mécanisme d'auto condensation. C'est pour ces multiples possibilités que depuis maintenant une vingtaine d'années les tannins polyflavanoïdes sont utilisés, à grande échelle, comme adhésifs-thermos et dans l'industrie des produits bois.

I.3.1 .Influence du pH

La réaction tannins-formaldéhyde est fortement dépendante du pH. Il a été démontré que c'est entre pH 4.0 et pH 4.5 que la réactivité des tannins de mimosa avec le formaldéhyde est la plus faible [19,30-31] et entre pH 3.3 et pH 3.9 pour les tannins de pin.

C'est à des pH supérieurs à pH 8 que la consommation de formaldéhyde est la plus importante, lorsque la réaction sur le noyau B est plus rapide, due à une plus forte activation des sites non-substitués du noyau B.

Des études sur la catéchine [32] ont montré qu'à température ambiante, et pour une échelle de pH entre 1 et 10, seul le noyau A participe à la réaction avec le formaldéhyde. Par contre à partir de pH 10, les deux noyaux, A et B, prennent part à la réaction de polymérisation.

Il est important de noter que les adhésifs à base de tannins présentent l'avantage de pouvoir durcir, en présence de formaldéhyde, à des températures bien plus basses que des résines phénoliques en milieu alcalin [33].

La Figure 11 schématise l'évolution du temps de gel d'un adhésif tannin de mimosa formaldéhyde en fonction du pH, à 100°C [17, 31]. La courbe A représente la réactivité vis-à-vis des phénols des différentes espèces chimiques formées à partir du formaldéhyde. La réactivité des différentes espèces phénoliques vis-à-vis du formaldéhyde correspond à la courbe B. La courbe C, en pointillés, est le temps de gel représentation de la vitesse globale de la réaction, et résultante des deux premières courbes A et B. Afin d'éviter toute confusion, il est important de souligner que cette figure n'est pas quantitative mais qualitative.

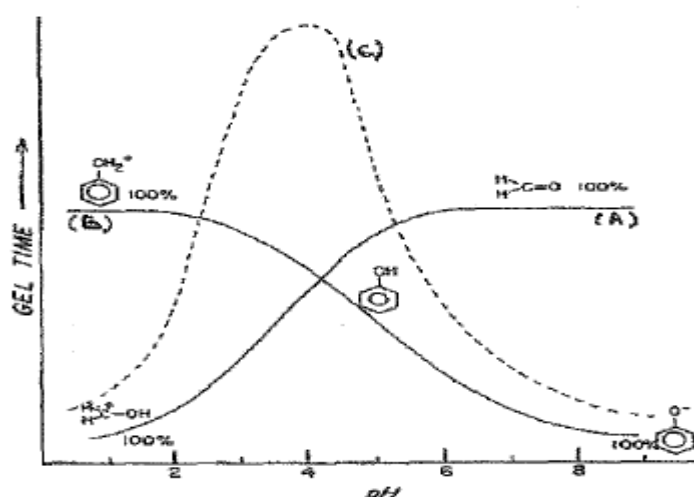


Figure 11 : Représentation qualitative de la réactivité des espèces phénoliques et du formaldéhyde en fonction du pH, courbe A et B. Temps de gel d'une résine tannin-formaldéhyde en fonction du pH, courbe C [19, 33].

Comme le montre la **(Figure 11)**, les temps de gel à pH 2 et à pH 8 sont comparables et suggèrent que les adhésifs à base de tannins peuvent être utilisés, aussi bien à pH acide qu'à pH alcalin. Dans la pratique, ce n'est pas le cas, à des pH inférieurs à pH 4, la dégradation de la cellulose devient un paramètre important [34].

Dans le cas de la cellulose pure, dans le papier par exemple, la dégradation de la cellulose dépend fortement de l'acidité du milieu. Dans le cas du bois, l'effet de l'acidité sur la cellulose est, dans une certaine mesure, atténué par la présence de lignine, stable vis-à-vis des acides. Il a été prouvé par Herzberg [35], et par Herrick et Conca [36] que la dégradation du bois est significative à des pH aussi bas que pH 2 et que cela affecte de façon majeure les propriétés structurales des produits à base de bois et notamment les panneaux de particules. Par conséquent, les adhésifs pour le bois à base de tannins, mais également les résines synthétiques, ne sont généralement pas utilisés à d'aussi bas pH.

D'un autre côté, si le pH de l'extrait en solution est supérieur à pH 8, les tannins sont sujets à une rapide oxydation en présence d'air, ce qui entraîne une coloration encore plus foncée des résines et donc également des panneaux de particules. L'hydroxyde de sodium est la base la plus adaptée pour ajuster le pH des adhésifs à base de tannins. Comme il a été démontré par Parish [37], avec le carbonate et le bicarbonate de sodium, on observe deux inconvénients majeurs: d'une part les liaisons obtenues sont plus faibles et d'autre part, il y a formation d'un excès de mousse dans le mélange tannins-formaldéhyde

I.4. Les bio composites Adhésif /particules de bois

Des groupes industriels ont développé des liants bio-sourcés pour diverses applications, par exemple pour l'isolation. Des exemples sont illustrés ci-dessous. Citons un exemple de recherches.

Des systèmes enzymatiques à base de laccase peuvent créer de l'adhésion pour la fabrication de panneaux MDF (test mené à l'échelle pilote).

Dans cette étude, les « systèmes laccase en présence d'un médiateur » (LMS, Laccase Mediator System) ont été utilisés pour activer la lignine sur des surfaces de fibres de bois dans la production à l'échelle pilote de panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) en utilisant un procédé à sec. Trois différents médiateurs sont utilisés : l'acide 4-hydroxybenzoïque (HBA), 1-hydroxybenzotriazole (HBT), et l'acétosyringone (AS). Ce

dernier est plus actif. Un temps d'incubation de 30 minutes est nécessaire. Il est observé que les propriétés mécaniques des panneaux manufacturés produits avec de la pâte thermomécanique (TMP), la laccase et le médiateur HBA permettent d'atteindre les propriétés requises pour la fabrication au stade pilote de panneaux MDF [38].

I.5. Conclusion

Les travaux de recherche cités ainsi que des prochains essais industriels devraient aboutir dans les prochaines années à la mise sur le marché de solutions totalement biosourcées pour la fabrication de panneaux à base de bois. Ce challenge permettra de répondre à deux préoccupations majeures que sont la réduction de l'utilisation de formaldéhyde par la proposition de solutions alternatives et la réduction de la consommation de produits d'origine pétrochimique. Les solutions alternatives devront d'une part être à coût constant et répondre aux critères environnementaux (par des Analyses de Cycle de Vie).

Chapitre II

Matériels et méthodes

expérimentales

Introduction

L'objectif que nous nous sommes tracés dans ce travail est l'élaboration de panneaux en composites à base de colle de tannin et renfort végétal. Le travail est focalisé sur une méthode d'extraction simple, non couteuse et écologique des tannins. Puis, son application dans l'élaboration de composites à base de particules végétales, également, économique et écologique.

A cet effet, ce chapitre sera consacré à la présentation des différents matériaux et produits utilisés pour la réalisation de cette étude ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation. Nous détaillerons pour chacune d'elle le principe de fonctionnement et l'intérêt qu'elle présente pour la détermination des propriétés du matériau élaboré selon des conditions expérimentales bien choisies.

II.1. Matériaux utilisés

Le présent travail a nécessité l'utilisation de plusieurs matériaux de nature végétale tels que :

- **L'écorce de mimosa :**

L'écorce de mimosa est collectée dans la région de Bordj Menail de Boumerdès, L'écorce a un aspect lisse avec de petites lamelles ourlées, duveteuse, de couleur gris-vert au brillant.

- **Ecorce de pin maritime :**

Provenant de la région de Cherchell, wilaya de Tipaza, cette écorce a une couleur brune-rougeâtre, profondément gerçures-écailleuse.

- **Les copeaux de bois :**

Les copeaux de bois ont été fournis par l'entreprise Trans-bois de Bejaïa sous forme de particules non traitées chimiquement et avec de tailles différentes comprises entre 0.5 à 2.5cm. Le mélange se compose de copeaux de résineux et de feuillus.

- **Les fibres d'Alfa (*Stipa tenacissima* L) :**

Elles sont récoltées de la région de Hodna de M'sila. C'est une touffe d'herbe, constituée de tiges de forme cylindrique d'une hauteur maximale d'environ 1m avec une surface spécifique de 3m²/g Les fibres Alfa sont principalement composées de 45% de cellulose,

24% d'hémicellulose, 24% de lignine, 2% de cendres et de 5% de cire. Les faisceaux de fibres Alfa sont caractérisés par un diamètre moyen de 113 μm (90-120 μm) et une densité de 0,89 g.cm^{-3} [39].

II.2. Réactifs et produits chimiques

Les produits chimiques et les réactifs utilisés sont :

- **Tannin industriel :**

C'est un polyphénol extrait de mimosa. Il se présente sous forme de poudre fine de couleur rouge brique fourni par un laboratoire français.

- **L'hydroxyde de sodium NaOH :**

Egalement appelé soude caustique. C'est une base forte qui se présente, à température ambiante, sous forme d'un solide particulièrement corrosif. Très soluble dans l'eau, sa solution aqueuse est transparente.

- **Formaldéhyde :**

Le méthanal ou formaldéhyde ou aldéhyde formique ou formol est un composé organique de la famille des aldéhydes, de formule chimique CH_2O ; il s'agit d'ailleurs du membre le plus simple de cette famille. À température ambiante, c'est un gaz inflammable. Lorsqu'il est dissout dans l'eau, est un composé organique très volatil (COV).

- **L'héxamine :**

L'hexaméthylène ou l'hexamine est de formule brute $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. La forme anhydre du formaldéhyde, peut également être utilisée. La particularité de l'hexamine réside dans le fait qu'elle ne se décompose pas en formaldéhyde (et donc qu'elle n'atteint la réactivité du formaldéhyde) que sous l'effet de la chaleur (à partir de 65°C) [40] ce qui permet de contrôler les réactions plus facilement à température moyennement élevée et d'avoir une durée de vie en pot infinie pour les mélanges tannins-hexamine [16].

II.3. Méthodologie expérimentale

Notre travail est composé de quatre parties :

- Extraction des tannins ;
- Synthèse de la résine de tannin (colle) ;
- Fabrication de panneaux de particules en laboratoire ;
- Caractérisation de la résine de tannin et les panneaux de particules.

II.3.1. Extraction des tannins

Dans cette partie d'étude, deux types d'écorces (mimosa et pin maritime) ont été utilisées (**Figure 12**). Ce choix a été fait après une bonne étude bibliographique sur l'origine des colles bio et également, selon la disponibilité de ces écorces et leur possibilité de régénérations.



Figure 12 : Présentation des écorces: à gauche l'écorce de mimosa, à droite l'écorce du pin maritime.

Avant de procéder à l'extraction, l'ensemble des écorces ont subi un séchage dans une étuve à 40°C et cela jusqu'à élimination de toutes la quantité d'eau présente dans le matériau et cela, par pesée avant et après séchage. Par la suite, ces écorces ont été finement broyées (**Figure 13**).



Figure 13 : Poudre des écorces : à gauche l'écorce de mimosa, à droite l'écorce du pin maritime.

Pour l'extraction des polyphénols de nos écorces, l'opération consiste en l'introduction de 100 g d'écorce de mimosa et de pin maritime broyé (séparément) dans un ballon de 2 L, puis, l'ajout de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Ce mélange est mis, par la suite, dans un bain marie chauffé à 90°C pendant 3 heures. Après quoi, une séparation de la partie solide et liquide est réalisée par filtration avec du papier filtre à l'aide d'un Büchner sous vide (**Figure 14**). Le filtrat liquide obtenu est de couleur noir rougeâtre.



Figure 14 : Filtrat d'écorce de mimosa et d'écorce du pin maritime

La fraction liquide récupérée est ensuite concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif à une température de 90°C à une concentration à moins de 30% de la fraction liquide. L'avantage de cette technique est le gain de temps [41].

Il faut noter que la procédure d'extraction est réalisée à la base des travaux de Y Kireche [39].

Le rendement de l'extraction est calculé selon l'équation (1) :

$$\text{Rendement} = (\text{Masse d'écorce finale} / \text{Masse d'écorce initiale}) \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

II.3.2. Synthèse de la résine de tannin

- **Mode opératoire :**

Dans un bécher, 100g de tannin industriel sont dissous dans 82g d'eau dans un bécher sous agitation mécanique (**Figure 15**). Cette opération doit être effectuée une journée avant l'utilisation de la colle.



Figure 15 : préparation de la résine de tannin.

Le lendemain, 20g de NaOH à 33% est ajouté au mélange jusqu'à obtention d'un PH égale à 10. A ce moment là, 20g d'hexamine à 30% sont ajouté comme agent de durcissement. Ce protocole est adopté à partir des travaux de S. Amirou [42].

II.3.3. Fabrication de panneaux de particules en laboratoire

Pour préparer les panneaux de particules à base de copeaux de bois et de fibre d'alfa, les renforts ont été préalablement préparés :

- **Pour les particules de bois :**

Les particules de bois ont été tamisées pour ne pas prendre que les particules ayant une taille comprise entre 2 mm à 4 mm afin de réaliser des panneaux monocouches

- **Pour les particules d'alfa**

Les fibres d'alfa ont subi un prétraitement de surface par immersion dans une solution de NaOH à une concentration de 1% et durant 24h puis rincées à l'eau distillée. Les traces de NaOH sont neutralisées par une solution d'acide sulfurique à 2% durant 10 min. Par la suite, elles étaient séchées pendant 6 heures à 40°C, puis, découpées en morceaux de 6cm. Cette opération est suivie d'un écrasement des fibres Alfa sans destruction des fibrilles.

Notons que le traitement alcalin élimine une certaine quantité de lignine, de cire et d'impuretés qui recouvrent la surface externe des fibres. Le traitement par l'hydroxyde de sodium de la fibre favorise l'ionisation du groupe hydroxyle de l'alcoolate [39].

- **Préparation des panneaux de particules :**

Le processus de fabrication des composites ou bien panneaux de particules consiste à mouiller avec la colle synthétisée les copeaux de bois et cela à l'aide d'un mélangeur électrique et manuellement pour les fibres d'alfa, puis, d'arranger les mélanges séparément dans un moule de dimension $17 \times 17 \times 1.5 \text{ cm}^3$. Les proportions préconisées dans ce travail, pour la composition des différents panneaux, est de 12% pour la résine et 88% pour les renforts. Il faut noter que les masses de renforts prises pour notre modèle de moule sont calculées en se basant sur la masse de matière sèche et humide par rapport à une densité de 0.7 (recommandé dans les normes européennes et adopté par les industriels des panneaux de particules). Et un soin particulier est pris pour la bonne mouillabilité des fibres d'alfa ainsi que pour leur distribution dans le moule.

- **Pressage des panneaux de particule :**

La presse hydraulique utilisée est de marque CARVER à chauffage électrique pouvant atteindre les 340°C et une pression de 22 Kg/cm^2 .

Le cycle de pressage est réalisé en trois paliers à une température de 195°C :

Les panneaux sont pressés à 17 KN pendant 3min et 30s suivie d'une de pression de 10KN pendant 2min et enfin, 3KN pour 2min 30s. Ce cycle est adopté par analogie avec le travail de S. Amirou [41] et les conditions de pression disponible dans notre presse ainsi que des essais préliminaires.

Il faut noter qu'après la réalisation de la plaque à base de la fibre d'alfa traité à 1% de NaOH et de longueur de fibres de 6cm, nous avons obtenu une plaque avec une mauvaise répartition de la colle et des fibres dénudées. Donc la plaque s'émiettait facilement ce qui nous a poussé à réduire la taille des fibres jusqu'à 1.5cm environ et changer le traitement de surface par une solution de NaOH à 10%.

A cet effet, deux types de panneaux de particules sont obtenus avec un bel aspect extérieur. Le premier, à base de copeaux de bois non traité de taille comprise entre 2 mm à 4 mm. Le deuxième, à base de fibres d'alfa traité avec une solution de NaOH à 10% et 1.5cm de longueur (**Figure 16**)



Figure 16 : Panneaux de particules : à gauche copeaux de bois, à droite fibre d'alfa

II.3.4. Préparation des éprouvettes de panneaux de particules

Dans un objectif de caractérisation des panneaux obtenus, une découpe de ces plaques est réalisée avec une scie électrique dans une menuiserie de bois. Cette opération a permis d'obtenir des éprouvettes normalisées de $5 \times 5 \times 1.5 \text{ cm}^3$ de dimensions.

Un nombre d'éprouvettes est destiné aux tests de cohésion interne en traction ; dans ce cas là, deux talons en bois ont été collés de part et d'autre des éprouvettes. Un autre nombre d'éprouvettes est désigné aux tests le gonflement en épaisseur. Les normes seront rapportées dans les paragraphes qui vont suivre.

II.4. Techniques de caractérisation et méthodes d'évaluation

II.4.1. Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF

L'analyse MALDI-TOF associe la méthode d'ionisation MALDI à la spectrométrie à temps de vol TOF (**Figure 17**).

La désorption-ionisation laser assistée par matrice (en anglais « Matrix Assisted Laser Désorption Ionisation » ou MALDI) est une technique d'ionisation douce provoquée par un faisceau laser (normalement un laser à l'azote). Une matrice, généralement organique, est utilisée afin de protéger la biomolécule de la destruction par un faisceau direct et de faciliter la vaporisation et l'ionisation. Le processus de mise en équilibre des ions dans la plume plasma produite par la désorption/ionisation prend approximativement 100 ns ou moins après que la plupart des ions ait quitté la surface avec une certaine vitesse moyenne qui ne dépend pas, à ce stade, de leurs masses respectives. Il en résulte une dispersion dans le temps de départ des ions. Pour compenser cette dispersion et ainsi

améliorer la résolution en masse, il a été imaginé de retarder l'extraction des ions de la source vers l'analyseur de quelques centaines de nanosecondes, voire de quelques microsecondes. Cette technique est connue sous la terminologie anglaise de « time-lag focusing » pour l'ionisation d'un gaz, et d'« extraction retardée » pour la désorption/ionisation.

La spectrométrie à temps de vol TOF (« Time Of Flight » en anglais) est une méthode de spectrométrie de masse dans laquelle les ions sont accélérés par un champ électrique de valeur connue. Il résulte de cette accélération que les ions de même charge électrique acquièrent la même énergie cinétique. La vitesse des ions, par contre dépend du rapport masse/charge. On mesure le temps mis par une particule chargée pour atteindre un détecteur situé à une distance connue. Ce temps dépendra du rapport masse/charge de la particule considérée. Ce sont les particules les plus lourdes qui seront accélérées aux vitesses les plus basses. La détermination du rapport masse/charge découle de ce temps de vol et de la connaissance des autres paramètres expérimentaux comme la position du détecteur et la tension d'accélération [43].

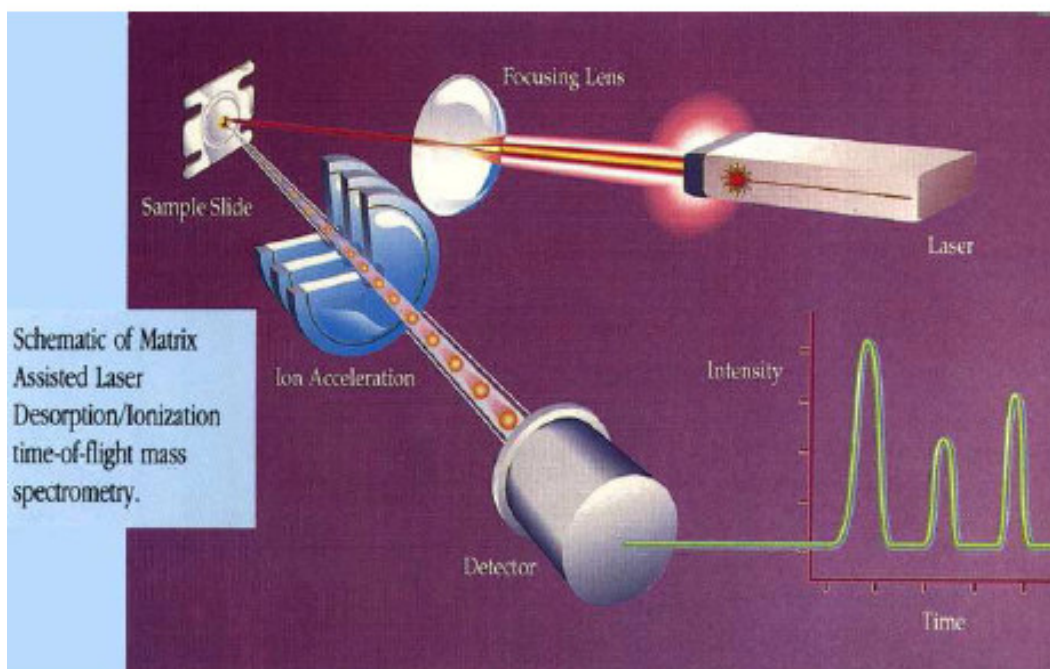


Figure 17 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre MALDI-TOF

Nous avons procédé par l'analyse spectrométrique de masse MALDI-TOF pour une caractérisation préliminaire de la composition chimique du tannin industriel utilisé dans ce travail.

II.4.2 Temps de gel

Selon Pizzi et Stephanou [44], la détermination du temps de gel d'un mélange de colle consiste à mettre 2g de mélange dans un tube à essai puis, de le plonger dans un bécher contenant de l'eau bouillante (100°C) et de mélanger avec une tige jusqu'à obtention de la gélification. Le temps de gel est mesuré avec un chronomètre, lancé juste au moment de l'immersion. C'est la méthode adoptée dans notre travail

Le temps de gel décrit la période qui s'écoule entre l'ajout d'un durcisseur (l'héxamine et le formaldéhyde à 30%) et l'état de gel.

II.4.3. La viscosité

La viscosité est une propriété des fluides en mouvement que l'on peut définir par la force de frottement s'exerçant entre molécules et qui s'oppose à leur libre déplacement.

La viscosité des colles élaborées est mesurée suivant la norme EN 12092[45], à l'aide d'un viscosimètre digital Brookfield DVII+. Le disque utilisé est un LV1 et la vitesse de rotation est de 20 tours/minute. Pour maintenir la température à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ un bain thermostaté est utilisé.

II.4.4. Détermination de la masse volumique.

La notion de masse volumique représente la masse par unité de volume :

$$d = \frac{M}{V} \dots\dots\dots (2)$$

M : correspond à la masse de l'échantillon de panneau de particules en kg.

V : son volume en m^3 .

Nous trouvons alors la masse volumique en kg/m^3

Pour déterminer la masse volumique de nos panneaux, un nombre d'échantillons est découpé conformément à la norme EN 326-1 [44], puis, pesé avec une balance de 10^{-3} de précision et leurs dimensions sont mesurées avec un pied à coulisse numérique à 10^{-2} millimètre près, comme décrit dans la norme NF EN 323 [47].

II.4.5. Détermination du gonflement en épaisseur

La norme européenne NF EN 317 [48] décrit une méthode pour déterminer le gonflement en épaisseur (TS : ThicknessSwelling). Ça consiste à immerger des éprouvettes de

50×50mm² dans de l'eau pendant 24 heures. Le gonflement G_t en épaisseur de chaque éprouvette est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

Avec

t_1 : l'épaisseur de l'éprouvette avant immersion, en mm.

t_2 : l'épaisseur de l'éprouvette après immersion, en mm.

Le gonflement en épaisseur d'un panneau est égal à la moyenne arithmétique des résultats obtenus sur l'ensemble des éprouvettes d'un même panneau.

II.4.6. Détermination de la cohésion interne des panneaux de particules à l'état sec

La détermination de la cohésion interne est réalisée par des tests de traction perpendiculaire aux faces des éprouvettes normalisées portant des semelles en bois.

Ces essais de traction ont été effectués selon la norme NF-EN 319 [49] sur une machine Zwick/Roell Z250. La cellule de charge (dynamomètre) est reliée à une chaîne d'acquisition qui permet l'enregistrement simultané du temps, de la charge et du déplacement. Les informations sont stockées et traitées par ordinateur à l'aide du logiciel Test Xpert. Une moyenne de quatre éprouvettes est requise pour ce test pour chaque type de plaques.

La contrainte de cohésion interne est calculée selon la formule suivante :

$$f_t = \frac{F_{max}}{a \times b} \quad \dots\dots\dots(3)$$

Où : F_{max} est la contrainte de rupture, en newtons, a et b sont la longueur et la largeur de l'éprouvette, en millimètre.

Chapitre III
Discussion
Des
Résultats

Introduction

Dans ce chapitre nous allons expliquer les résultats de nos manipulations afin d'arriver à savoir si notre travail qui a pour objectif d'élaborer des panneaux de particules à base d'une colle bio satisfait les exigences des constructeurs de panneaux de particules.

III.1. Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF

La MALDI (Matrix-Assisted Laser Désorption Ionisation) (désorption/ ionisation laser assisté par matrice) est une technique d'ionisation douce. Son introduction est due au travail du groupe, celui de Tanaka (prix Nobel de Chimie en 2002). Aujourd'hui, la MALDI est devenue l'approche de choix pour l'étude de molécules de hauts poids moléculaire comme les bios polymères (peptides, protéines, oligonucléotides...) et les polymères synthétiques. Elle est ainsi très employée pour l'étude des échantillons biologiques [49].

Le spectre obtenu par l'analyse spectrométrique de masse est représenté par la **Figure 18**

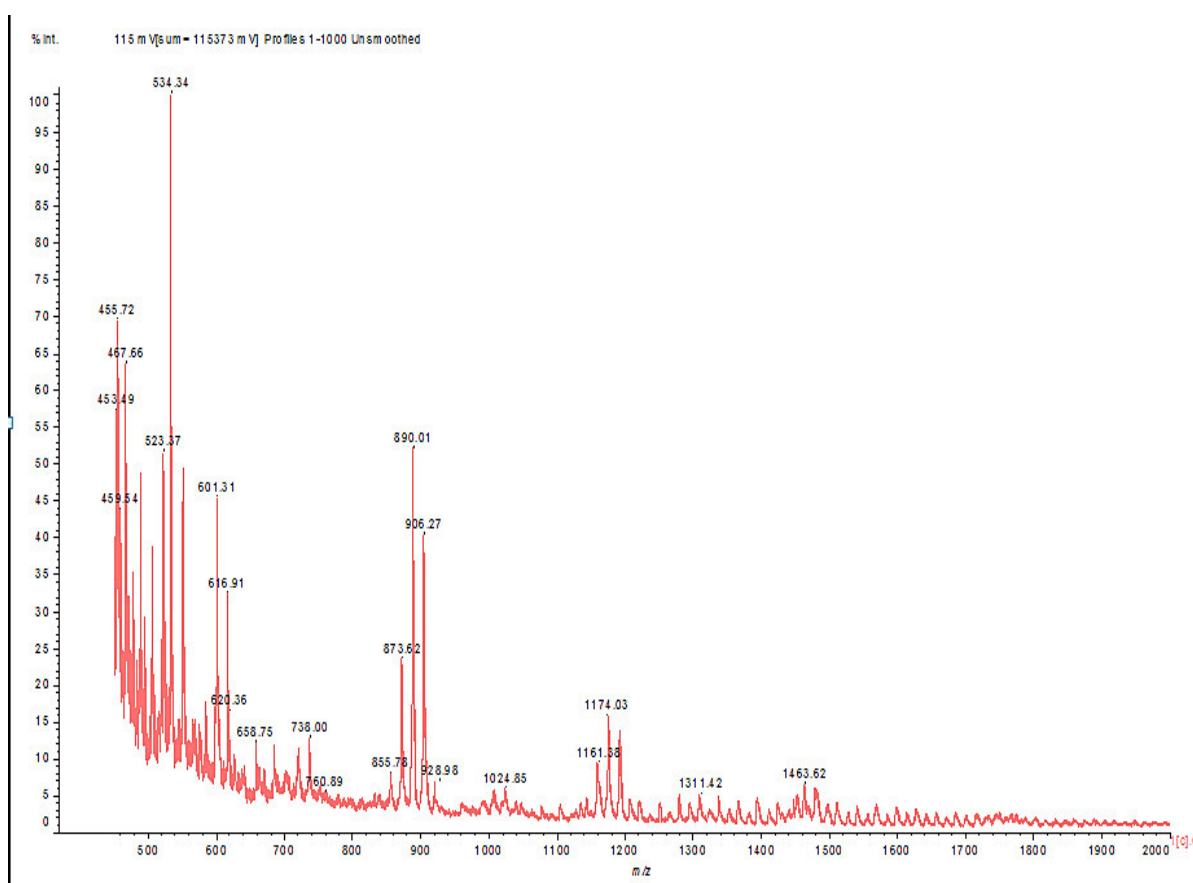


Figure18 : Spectre du tanin industriel obtenu par l'analyse spectrométrique de masse

Chaque pic correspond à la présence d'une oligomère de masse moléculaire bien définie :

La masse d'unité A, B et C est 272.3, 290.3 et 304.3 respectivement. (Les quatre flavonoïdes qui constituent le tanin). Les combinaisons de ces masses utilisées pour calculer les masses de l'oligomère présentée dans les spectres utilisant la formule suivante :

$$M + Na^+ = 23 (Na) + 2 (2 \cdot H \text{ end group}) + 272.3 A + 288.3 B + 304.3 C.$$

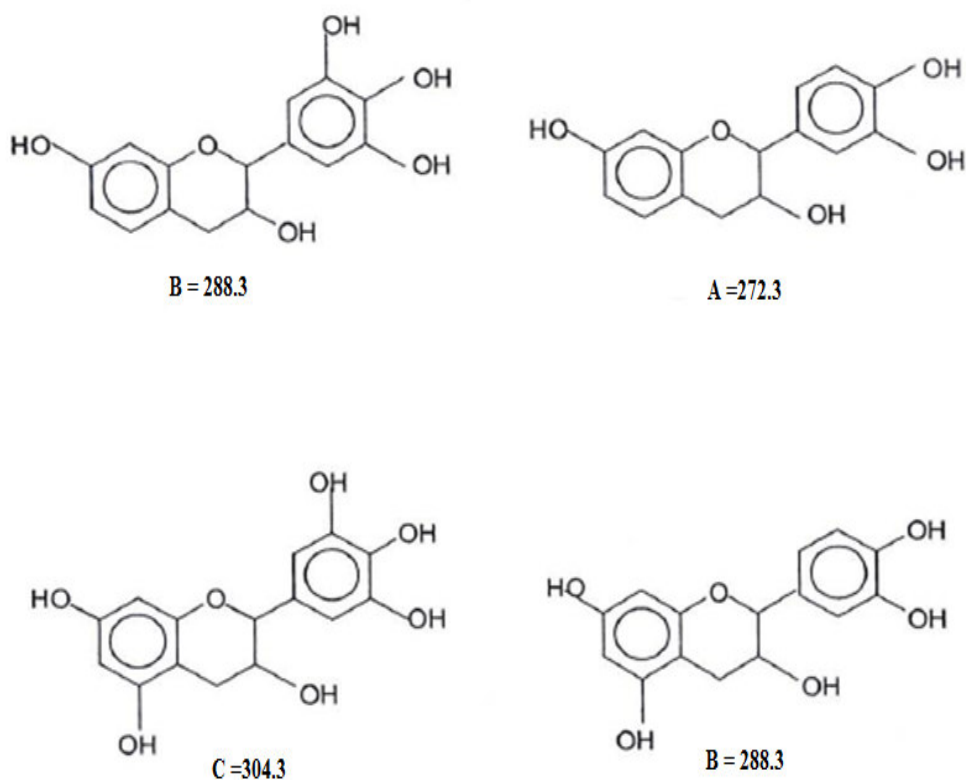


Figure 19: Formules chimiques des différents flavonoïdes constituant le tannin.

Les résultats des calculs des masses des oligomères présents dans notre produit sont résumés dans **le tableau 1**

Tableau 1: Calcule des masses à partir du spectre

M+ Na ⁺ calculé	M+Na ⁺ expérimental	Type d'unité		
Dimer :		A (272.3)	B(288.3)	C (304.3)
569.6	567.5	2	0	0
601.6	601.3	0	2	2
633.6	Non trouvé	0	0	2
585.6	585	1	1	0
601.6	601.31	1	0	1
617.6	616.91	0	1	1
Trimer :				
873.9	873.62	2	0	1
905.9	906.27	1	0	2
873.9	873.62	1	2	0
921.9	921	0	1	2
857.9	855.78	2	1	0
Tétramer				
1162.2	1161.3	2	1	1
1178.2	1174.03	1	2	1
1194.2	1194	1	1	2
1178.2	1174.03	0	4	0
1162.2	1162.2	1	3	0
1194.2	1194	0	3	1
1178.2	1174	2	0	2
1210.2	1210	0	2	2
Pentamer				
1466	1463.62	0	5	0
1486	1483	0	4	1

D'après le spectre, nous constatons plusieurs pics présentés dans le tableau I. Le résultat indique la présence des oligomères ou le maximum d'oligomère est un pentamère (cinq molécules des flavonoïdes liés entre eux par les liaisons 4-6 et 4-8) tel que la Figure suivante :

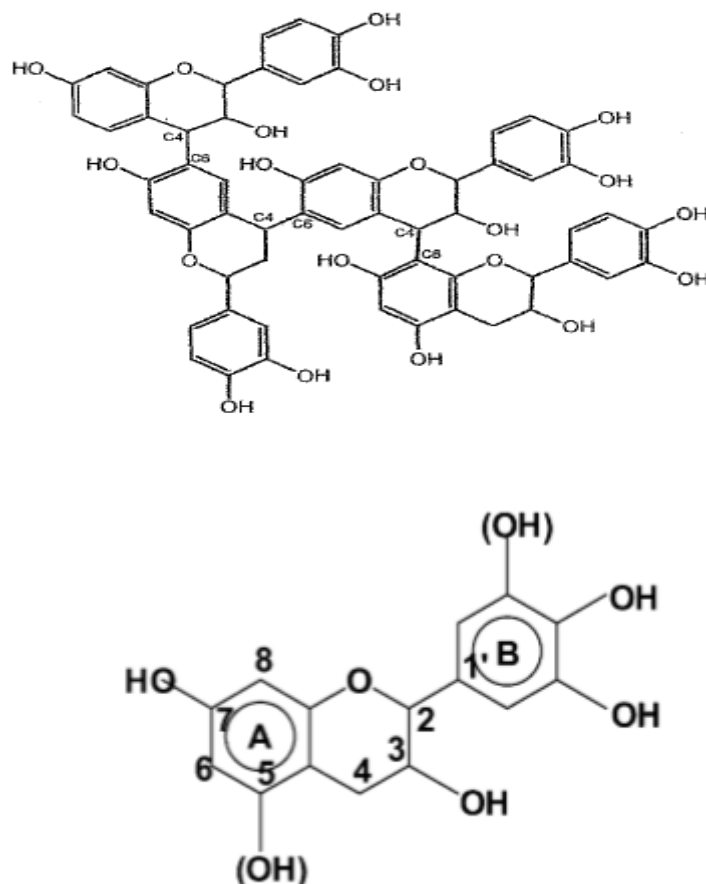


Figure 20: Structure à cinq molécules des flavonoïdes liés entre eux par les liaisons 4-6 et 4-8.

III.2. Temps de gélification

III.2.1. Réaction avec le formaldéhyde

Pour voir l'influence de la variation du PH sur la gélification d'une colle à base de tannin de Mimosa avec le formaldéhyde, nous avons tracé une courbe de temps de gel en fonction du PH représenté par la **Figure 21**.

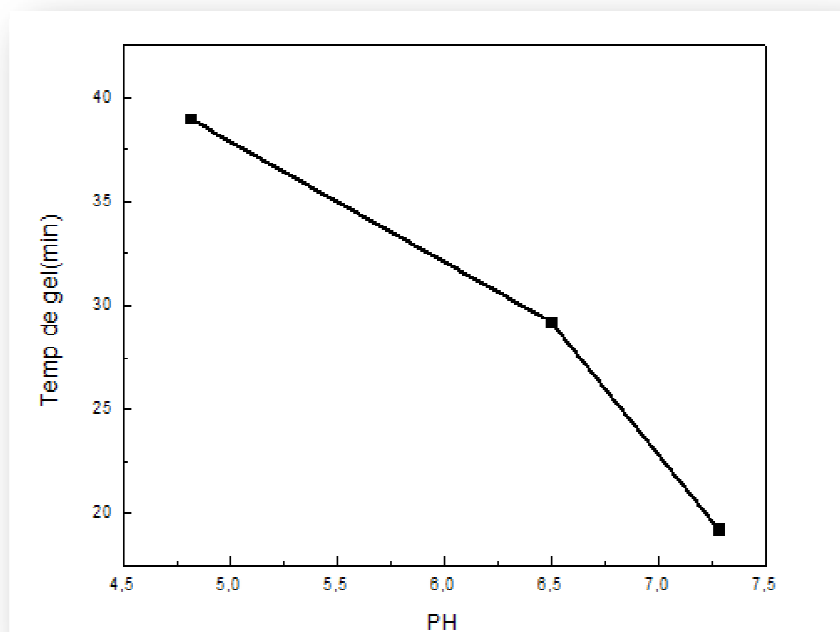


Figure 21 : Temps de gel tannins-formaldéhyde en fonction du pH à 100°C

Nous constatons une variation de la couleur du produit de gélification selon le PH. Le pH a une grande influence sur le temps de gélification du tanin en présence de formaldéhyde car en augmentant le pH, on augmente la réactivité des tanins.

Nous constatons une diminution quasi linéaire allant de 39 min pour une valeur de PH=4,8 jusqu'à 29 min en allant vers le PH basique de 7,2 ce qui s'explique par la présence d'une grande proportion de C6 libre qui diminue le temps de gel [2].

À des pH basiques, la couleur est marron clair. À des pH acides, la couleur est marron noirâtre (Figure 22)



Figure 22 : Variation de la couleur selon le PH tanins-formaldéhyde

III.2.2. Réaction avec l'héxamine

La **Figure 23** montre que le temps de durcissement d'une colle à base de tannin de Mimosa avec de l'héxamine augmente en fonction du PH.

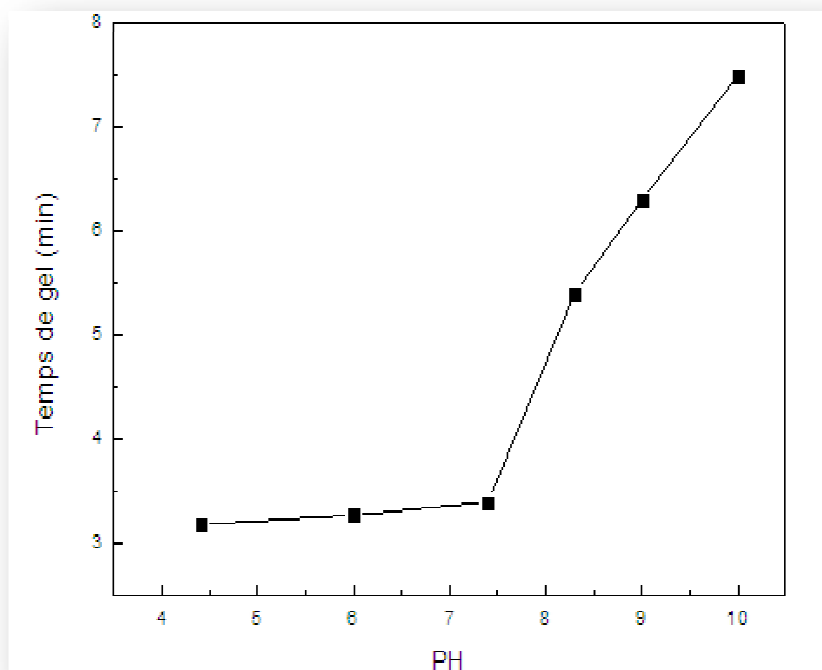


Figure 23 : Tems de gel tannins-héxamine en fonction du PH à 100°C

Nous constatant au début une augmentation légère du temps de allant de PH=4,5 jusqu'à PH =7,4. A PH=8,3, nous observons une augmentation dans du temps de gel = 5.4 minutes.Ce comportement est lié au taux de décomposition de l'hexamine, qui dépend fortement du PH [2]. Nous constatant que plus on va vers des PH acide plus le temps de gel augmente

Aucune variation de la couleur n'a été observée dans le cas de l'ajout de l'hexamine.



Figure 24 : Variation de la couleur selon le PH tanins-hexamine

Cependant, un PH basique augmenterait l'absorption d'eau et donc le gonflement des panneaux fabriqués avec un système adhésif tanin-examine. A PH plus faible, la décomposition plus rapide de l'héxamine et la réactivité moins élevée du tanin conduisent à la formation de formaldéhyde sous forme de traces et à sa volatilisation sous température élevées lors du pressage du panneau, conduisant parfois à une diminution de cohésion du matériau [2]. Une colle de tanin avec PH de 10 est adaptée pour la fabrication de panneaux.

- **Temps de gel de notre extrais à PH=10**

Le Tableau2A montre le temps de gel des deux extraits pin maritime et de mimosa dans un pH=9 sachant que le durcisseur ajouté est l'héxamine :

Le **Tableau 2A** montre le temps de gel des deux extraits pin maritime et de mimosa dans un pH=9 sachant que le durcisseur ajouté est le formaldéhyde

Tableau 2A : Temps de gel des différents tannins de l'étude. Avec le formaldéhyde

Type de tannins	Tannin industriel	Tannin de pin maritime	Tannin de mimosa
Temps de gel (min)	40	l'extrait c'est gélifié avant de le plonger dans l'eau bouillante	l'extrait c'est gélifié avant de le plonger dans l'eau bouillante

Le **Tableau 2B** montre le temps de gel des deux extraits pin maritime et de mimosa dans un pH=9 sachant que le durcisseur ajouté est le formaldéhyde

D'après le **Tableau 2A**, nous constatons une forte réactivité avec le formaldéhyde, cependant, un temps de gel lent est enregistré pour le tanin industriel mettant en valeur des tanins industriel avec l'hexamine.

Tableau 2B : Temps de gel des différents tannins de l'étude. Avec l'hexamine

Type de tannins	Tannin industriel	Tannin de pin maritime	Tannin de mimosa
Temps de gel (min)	9,12	27,54	14,5

Nous constatons des valeurs proches du temps de gel pour les tannins de mimosa que ce soit industriel ou extrait au laboratoire, ce qui prouve l'efficacité de la méthode d'extraction par l'eau distillée. Cependant, un temps de gel plus important est enregistré pour le tannin de pin maritime (27,54 min) montrant sa faible réactivité par rapport à celle du tannin de mimosa.

Notons que le rendement des tannins de mimosa et de pin maritime obtenus par extraction est de 21,4% et 25% respectivement.

III.3. La viscosité

Rappelons que la mesure de la viscosité a été réalisée sur un appareil Brookfield avec une vitesse de rotation de 20 tours/minutes à T ambiante

Les résultats obtenus sont représentés dans le **tableau 3** :

Tableau 3 : la viscosité des trois types de tannins

Type de tannin	Tannin industriel
Viscosité(mpas)	2669

Cette valeur de viscosité, nous a permis de fabriquer nos panneaux sans difficulté.

III.4. Détermination de la masse volumique

La masse volumique des panneaux de particules de bois et d'alfa a été calculé par la notion suivante :

$$d = \frac{M}{V} \dots \dots \dots (2)$$

Le tableau suivant regroupe la moyenne des quartes (04) échantillons pour chaque type de panneaux (bois et alfa)

Tableau 4: Densité des panneaux particules (bois et alfa) :

Type de panneau	Copeaux de bois	Alfa
Densité	101,49±6,52	70,53±2,305

III.5. Détermination du gonflement en épaisseur

Le teste de gonflement a été réaliser sur Trois éprouvettes normalisées par immersion dans l'eau pendants 24heurs

Les dimensions et les masse des éprouvettes sont prises avant et après immersion. Les résultats sont résumés dans le **tableau 5 (A/B)**:

Tableau 5A: Variation de gonflement en épaisseur des panneaux particules de bois en fonction du temps (Heurs) :

Particules de bois	T=0 (mm)	T=24(mm)	Poids avant	Poids après
A	15,13	17,63	28,12	47,91
B	14,83	18,16	22,36	41,17
C	15,00	16,90	23,56	42,34
moyenne				

Tableau 5B: Variation de gonflement en épaisseur des panneaux particules d'Alfa en fonction du temps (Heurs)

Particules d'alfa	T=0 (inch)	T=24 (inch)	Poids avant	Poids après
A	2,70	3,60	13,96	39,14
B	3,12	3,61	13,60	32,14
C	2,90	3,59	13,56	35,34

Nous constatons une augmentation des épaisseurs ainsi du poids des particules de bois et d'alfa c'est probablement du au comportement hydrophile des panneaux

Pour mieux illustrer les résultats nous avons le taux de gonflement selon la notion suivante :

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

Avec : t1 : l'épaisseur de l'éprouvette avant immersion, en mm.

t2 : est l'épaisseur de l'éprouvette après immersion, en mm.

- ✓ Le Taux de gonflement des panneaux particule de bois est : 17,21±4.9%
- ✓ Le Taux de gonflement des panneaux particule d'alfa est : 24,27±8.82%

III.5. Détermination de la cohésion interne des panneaux de particules à l'état sec

Rappelons que le test de traction a été fait sur une machine Zwick/Roell Z250

La contrainte de cohésion interne est calculée selon la formule suivante :

$$f_t = \frac{F_{max}}{a \times b} \dots\dots\dots(3)$$

Où : F_{max} est la contrainte de rupture, en newtons, a et b sont la longueur et la largeur de l'éprouvette, en millimètre

Les résultats obtenus sont illustré dans les figures suivantes :

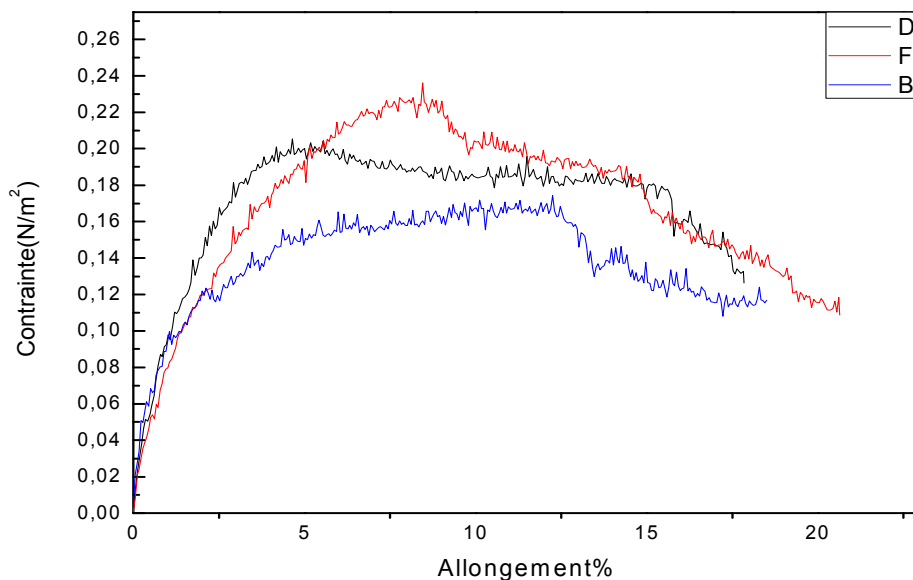


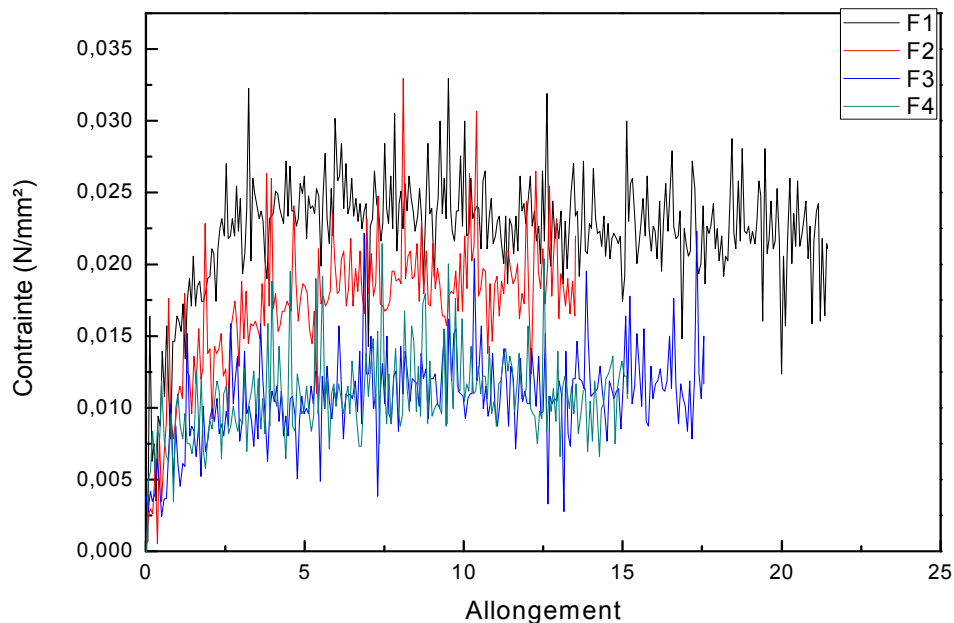
Figure 25 : la contrainte à la rupture en fonction de l'allongement des panneaux de bois

Les courbes au test mécanique en traction de la **Figure 25** montrent un comportement linéaire au début correspondant au domaine élastique, suivi par un léger palier puis diminution des contraintes appliquées pour des déformations plus importantes correspondant à un comportement ductile ; et cela pour les trois éprouvettes de panneau de bois.

Ce test de traction nous a permis d'obtenir la valeur moyenne de la cohésion interne du matériau ainsi que le module d'élasticité et de la déformation à la rupture présentés dans le tableau 06.

Tableau 06 : Le test de cohésion interne pour les coupeaux de bois

La cohésion interne $f_t(N/mm^2)$	0,2066±0,0351
L'allongement en %	8,4666±3,7501
Module de Young	0,0933±0,0416

**Figure 26** : la contrainte à la rupture en fonction de l'allongement des panneaux d'alfa

Nous avons obtenus pour les panneaux d'alfa des courbes représentant qu'une partie linéaire ce qui est normal vu la fragilité et la possibilité d'émietter notre panneau. Ce qui implique la non possibilité de déterminer du module d'élasticité.

Cependant une quantification de la valeur de la cohésion interne et la déformation peut être faite malgré leurs faibles valeurs.

Le **tableau 7** résume ces résultats :

Tableau 7 : Le test de cohésion interne pour l'alfa

La cohésion interne $f_t(N/mm^2)$	0,025±0,0057
-----------------------------------	--------------

L'allongement en %

7,99±1,1747

En comparant avec le panneau de bois on remarque que la cohésion interne est faible.

La norme NF EN 312 définit les valeurs des exigences à respecter pour tous les panneaux de particules du bois présentés dans le tableau 08

	Exigences	Panneau élaboré
Cohésion interne (traction perpendiculaire) : NF EN 319 (N/mm²) • Panneau travaillant en milieu sec • Panneau travaillant en milieu humide	0.20 à 0.45N/mm² 0.25 à 0.50N/mm²	0.206N/mm²
Gonflement en épaisseur après 24h d'immersion : NF EN 317 • Panneau travaillant en milieu sec • Panneau travaillant en milieu humide	13 à 19 % 9 à 13 %	17.21%

Nous constatons que le panneau élaboré dans cette étude est conforme à la norme NF EN319 et il est classé dans la catégorie des panneaux travaillant en milieu sec.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspective

Notre tentative visée dans ce travail est sans doute l'élaboration de panneaux de particules de bois et d'alfa à base d'une colle bio. Un tannin industriel de mimosa nous a permis d'élaborer une colle qui va jouer le rôle d'un liant pour les différentes particules de l'étude ces panneaux.

Un deuxième objectif été mis en œuvre par une extraction de tanin de mimosa et pin maritime au niveau du laboratoire à parti d'écorce d'arbre correspondant. L'extraction a été faite avec de l'eau distillée, afin de réduire au maximum le prix de revient d'un tanin industriel.

En ce qui concerne le tannin industriel a été caractérisé par la spectroscopie de masse MALDI TOF, cette analyse nous a permis de donner l'oligomère le plus pressent a l'aide d'un spectre et un simple calcul de masse moléculaire. Suivie par une mesure de viscosité avec un appareil Brookfield donnant une valeur qui nous a permis de fabriquer nos panneaux sans difficulté.

Après l'élaboration des panneaux de particules, on a déterminé leurs masses volumiques suivie de détermination du gonflement en épaisseur pour savoir le taux de gonflement de chaque panneau ainsi pour déterminer probablement leurs domaine d'application. Il résultats obtenus sont conformes aux normes.

La détermination de la cohésion interne des panneaux de particules à l'état sec nous a permis d'obtenir la valeur moyenne de la cohésion interne du matériau ainsi que le module d'élasticité et de la déformation a la rupture présentés.

Les tanins obtenus par extraction présentent une bonnes réactivité particulièrement avec l'hexamine et cela, malgré la simplicité de la méthode d'extraction.

Comme perspective, nous proposons que ce travail soit enrichi par les tests et analyses suivantes

Utiliser d'autre méthode d'extraction

Utilisée d'autre méthode de caractérisation chimique rhéologique ou autres

Utiliser d'autres matériaux pour élaborer de nouveaux panneaux de particules.

*Référence
bibliographique*

Référence bibliographique

- [1] I. TARASCOU, «SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PROCYANIDINES OLIGOMÈRES POUR L'IDENTIFICATION DE TANINS DU RAISIN ET DU VIN», L'UNIVERSITE BORDEAUX 1, France, le : 16 Décembre 2005.
- [2] Z. OSMAN, «VALORISATION DES PANNEAUX DE PARTICULES A PARTIR DE DECHETS AGRICOLES *f* DE TANINS D'ACACIA NILOTICA ET D'ADHESIFS SYNTHETIQUES» Université Henri Poincaré - Nancy 1, France, Le 23 janvier 2003,
- [3] H .Saad, «Développement de bio-composites à bas de fibres végétales et de colles écologiques », Université de pau et des pays de l'adour à mont de marsan, le 19 décembre 2013.
- [4] Delphine RUTOT, Philippe DUBOIS*, Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut, Place du Parc, 20, 7000 Mons.
- [5] université d'Angers, « Le bois le plus vieux connu à ce jour découvert en Anjou » 2 novembre 2011.
- [6] Clément CELHAY L'Inst itut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse).
- [7] Dr Sahraoui LES TANINS
- [8] SAAYMAN H.M. & ROUX D.G. (1965) Biochem. J. 97 (3), 794-801
- [9] D. G. Roux, D. Ferreira, H. K. L. Hundt, and E. Malan, "Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application," Appl Polym Symp, vol. 28, no. 1, pp. 335–353, 1975.
- [10] PIZZI A. & STEPHANOU A. (1993) J.Pofym. Sci. SO, 210S-2113.
- [11] Handbook of adhesive technology, 2nd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, 2003
- [12] Z. Osman and A. Pizzi, "Comparison of gelling reaction effectiveness of procyanidin tannins for wood adhesives," *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 60, no. 5, pp. 328–328, Oct. 2002

- [13] A. Pizzi and H. O. Scharfetter, "The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 1745–1761, Jun. 1978
- [14] E. Roffael, B. Dix, and J. Okum, "Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF)," *Holz Als Roh Werkst.*, vol. 58, no. 5, pp. 301–305, Dec. 2000.
- [15] D. G. Roux and Paulus, "Condensed tannins VIII : The isolation and distribution of interrelated heartwood components of *Schinopsis* species," *Biochem. J.*, vol. 78, no. 4, pp. 785–789, 1961.
- [16] A. Pizzi, "Chemistry and technology of cold- and thermosetting tannin-based exterior wood adhesives," Univ. of the Orange Free State, South Africa, 1977.
- [17] A. Pizzi and D. G. Roux, "Resorcinol/wattle flavonoids condensates for cold-setting adhesives," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 9, pp. 2717–2718, Sep. 1978.
- [18] W. E. Hillis and G. Urbach, "Reaction of polyphenols with formaldehyde," *J. Appl. Chem.*, vol. 9, no. 12, pp. 665–673, 1959.
- [19] A. Pizzi, "Tannin-based wood adhesive," in *Advanced wood adhesive technology*, M. Dekker., 1994, pp. 149–217.
- [20] A. Pizzi and A. Stephanou, "A ¹³C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. II. Colloidal state reactions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, no. 13, pp. 2125–2130, Mar. 1994.
- [21] F. Pichelin, C. Kamoun, and A. Pizzi, "Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives," *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 57, no. 5, pp. 305–317, Oct. 1999.
- [22] J. F. Walker, *Formaldehyde*, Reinhold Publishing Corporation. New York, 1944.
- [23] H. M. Saayman, "Leather Industries," *Res.Bull.*, Grahamstown, South Africa, 1971.
- [24] A. Pizzi and P. Tekely, "Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylenetetramine: CP–MAS ¹³C-NMR," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, no. 12, pp. 1645–1650, Jun. 1995.
- [25] A. Pizzi and P. Tekely, "Hardening Mechanisms by Hexamethylenetetramine of Fast-Reacting Phenolic Wood Adhesives - A CP-MAS ¹³C NMR Study," *Holzforschung*,

- vol. 50, no. 3, pp. 277–281, Jan. 1996.
- [26] F. Pichelin, M. Nakatani, A. Pizzi, S. Wieland, A. Despres, and S. Rigolet, “Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives,” 01-May-2006.
 - [27] C. Kamoun, A. Pizzi, and M. Zanetti, “Upgrading melamine-urea-formaldehyde polycondensation resins with buffering additives. I. The effect of hexamine sulfate and its limits,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 1, pp. 203–214, Oct. 2003.
 - [28] A. Pizzi, “Phenolic and tannin adhesives for panel products,” *I Contributions to Wood Adhesives Research*, Madison, WI., 1999, pp. 13–30.
 - [29] C. Peña, K. Caba, A. Retegi, C. Ocando, J. Labidi, J. M. Echeverria, and I. Mondragon, “Mimosa and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 96, no. 2, pp. 515–521, Feb. 2009.
 - [30] GARCIA R (1998) Développement de résines thermodurcissables et de haute performance à base de tannins: une étude fondamentale Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy, France.
 - [31] PLOMLEY K.F. (1959) Australia Forest Products Techno/ogical Paper46, 16-19.
 - [32] HILLIS WE. & URBACH G. (1959a) *J. Appl. Chem.* 9, 665-673
 - [33] HILLIS WE. & URBACH G. (1959a) *J. Appl. Chem.* 9, 474-482.
 - [34] KNOWLES E. & WHITE T. "The use of mimosa and quebracho tannins in adhesive manufacture", book/et
 - [35] PIZZi A (1980) *J. Macromol. Sei., Rev. Macromol. Chem.* C18 (2),247-315
 - [36] VENTER J.S.M. (1968) CSIR Timber Research Unit, Progress Report.
 - [37] HERZBERG WJ. (1960) *Australian J. Appl. Sei.* 11, 462.
 - [38] HERRICK F.w. & CONCA RJ. (1960) *Forest Product Journal* 10 (7), 361
 - [39] PARRISH J.R (1958)*Journal of the South African Forestry Association* 32, 26
 - [40] : Institut technologique FCBA : Forêt, Cellulose, Bois - construction, Ameublement « Les panneaux à base de bois, leurs performance et recyclabilité » 12 Octobre 2015
 - [41] :M. ROKBIA, H. OSMANI L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa

- [42] WALKER J.F. (1964) *Formaldehyde*, 3rd Edition Reinhold Publishing Corporation N.Y.

- [43] KIRECHE Extraction et Analyse de polyphénols de marcs de raisin
- [44] AMIROU .S étude et mise au point de composites a base de la matière de palmier dattier dactylifera L

- [45] Marion THEBAULT Développement de trois différents types de matériaux innovants à base de tannins décembre 2014
- [46] Pizzi A., Stephanou A., on the chemistry, behaviour and cure acceleration of phenol Formaldehyde resins under very alkaline conditions. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 49,1993, pp. 2157-2160.

- [47] NF EN 12092, Adhésifs - Détermination de la viscosité, 2002.
- [48] NF EN 326-1, Panneaux à base de bois – Echantillonnage, découpe, contrôle. Partie 1 : Echantillonnage et découpe des éprouvettes et expression des résultats d’essai, 1994.de la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau ,1993.
- [49] Tanaka, H. et al.Imaging Mass Spectrometry Reveals Unique Lipid Distribution in Primary Varicose Veins. Eur. J. Vasc.Endovasc. Surg.40, 657–663 (1988).