

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Génie Mécanique

Par

Tayeb KERMEZLI

Thème :

AMELIORATION DES PARAMETRES MECANQUES D'UN BIOMATERIAU ANISOTROPE PAR TRAITEMENT THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE

Soutenue le 22/07/2019, devant le jury composé de :

Abdelkader HOUCINE	Professeur	UHB Chlef	Président
Abdellah LABBACI	Professeur	UHB Chlef	Examineur
Nadji MOULAI-MOSTEFA	Professeur	U. Médéa	Examineur
Boualem CHETTI	MCA	UDB Khemis Miliana	Examineur
Mustapha DOUANI	Professeur	UHB Chlef	Directeur de thèse
Mohamed ANNOUN	Professeur	U. Médéa	Co-Directeur de thèse
M'hamed BERRIACHE	Professeur	UHB Chlef	Invité

Mon Dieu, gardez-moi de mes amis. Quant à mes ennemis, je m'en charge !
Voltaire

DEDICACE

Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de mon père disparu trop tôt. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'un fils qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Allah, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

À ma mère, ma femme et mes enfants.

À la petite famille.

Je dédie ce travail à mes amis et collègues.

Tayeb KERMEZLI

Remerciements

Au terme de cette thèse, je tiens à adresser mes vifs remerciements envers mon directeur de recherche Professeur Mustapha DOUANI, Directeur de thèse, exerçant à l'Université du Chlef, de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour sa disponibilité, ses conseils pertinents, son aide et ses encouragements. Je remercie également le Professeur Mohamed ANNOUN en tant que Co-directeur de thèse, pour avoir partagé mon quotidien scientifique et surtout pour avoir pris la peine de travailler avec rigueur dans la rédaction des articles.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans un appui technique de pointe. Je remercie donc le Pr. Nadji MOULAI MUSTAPHA pour ses orientations de m'inscrire dans cette université jouissent d'un groupe de professeurs ayant un esprit de recherche scientifique claire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur Samir FLICI, enseignant à l'Université de Médéa, pour toute l'aide qu'il m'a apportée et pour ses conseils pertinents.

Sans four de traitement, la partie expérimentale de cette thèse aurait certainement été impossible à réaliser. Je remercie donc l'équipe de chercheurs au laboratoire de bordj el bahri de l'Ecole Militaire qui ont fait le traitement de notre matériau.

Mes remerciements vont également au Recteur de l'Université, le Doyen de la Faculté de mécanique, au Chef de département, au Président et membre du Conseil Scientifique et à Monsieur le Président et Messieurs les membres du jury de thèse.

Mes remerciements vont finalement à ma Mère, Mon épouse, mes enfants, mes frères, ma sœur et mes amis pour leur support moral, qui a contribué grandement à ma réussite dans ce marant après une mise à zéro, ainsi qu'à la mémoire de mon frère ami Lyes BENREKIA. A tous mes collègues ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet.

Ce travail vise l'amélioration des caractéristiques mécaniques dans la structure anisotropie du liège par un traitement thermique écologique par le test du coefficient de diffusion massique en régime transitoire. On a testé des cycles de traitement thermique avec trois taux de chauffe (0.5, 1, et 5°C/min) et un palier d'homogénéisation de 175°C dont le profil a été déterminé grâce au support d'analyses de TGA et IR.

Mots clés: liège, taux de chaleur du cycle THT, Ébullition, modèle de diffusion, optimisation, TGA, IR.

This work aims to improve the mechanical characteristics in the anisotropic structure of cork by an ecological thermal treatment through the mass diffusion coefficient test in transient mode. Thermal treatment cycles were tested with three heating rates (0.5, 1, and 5°C/min) with the level of homogenization at 175°C which the profile was determined through TGA and IR analyses.

Key words: Cork, Heat rate of THT cycle, Boiling, Diffusion model, Optimization, TGA, IR.

للكلمات مفتاحية: معدل الحرارة، دورة THT، تحليل انقشر نموذج، التحليل، IR، TGA.

Abréviations

AMD	Analyse Mécanique Dynamique
ATD	Analyse thermique différentielle
ATM	Analyse Thermomécanique
BA	Algorithme de Chauve-Souris
BET	Brunauer, Emmet et Teller
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DTG	Thermogravimétrie dérivée
DSC	Analyse Calorimétrique à Compensation de Puissance
EGA	Analyse des Effluents
ERAM	Erreur Relative Absolue moyen
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
G.A.B	Guggenheim, Anderson et Boer
HR	Humidité Relative
HRE	Humidité Relative d'Equilibre
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MUX	Multiplexeur
NaCl	Chlorure de Sodium
PC	Personnel Computer
PID	Régulateur Proportionnel, Intégral et dérivé
PSF	Point de Saturation des Fibres
PVC	Chlorure de polyvinyle
SM	Spectrométrie de Masse
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SPAD	Polyaliphatique de Subérine
SPPD	Poly-phénolique de subérine
TGA	Analyse Thermogravimétrique
THT	Traitement à Haute Température
WD	Distance de Travail

Nomenclatures

<i>Symboles</i>	<i>Significations</i>	<i>Unités</i>
A	Demi-épaisseur de l'échantillon	m
b_1 et b_2	Constantes d'équilibre liées à l'énergie de liaison des couches primaires et secondaires respectivement.	(-)
C	Concentration de gaz	kg/m ³
c_t	Concentration instantanée	mM
$(ct)_{exp}$	Concentration instantanée mesurée par le conductimètre	mM
c_i	Concentration de l'espèce chimique (i) diffusante	mol/m ³
c_0	Concentration initiale corrigée du soluté contenue dans le copeau humide	mol/l
c_∞	Concentration infinie	mM
D_0	Valeur de D pour $E_a = 0$	m ² /s
$D_{0,5^\circ\text{C}/\text{min}}$	Coefficient de diffusion apparent avec un taux de chauffe de 0,5°C/min	m ² /s
D_{app}	Coefficient de diffusion apparent	m ² /s
D_{A2}	Coefficient de diffusion du protocole A avec un taux de chauffe de 1°C/min	m ² /s
D_{A3}	Coefficient de diffusion du protocole A avec un taux de chauffe de 5°C/min	m ² /s
D_{BL}	Coefficient de diffusion longitudinale de l'eau liée	m ² /s
D_L	Coefficient de diffusion longitudinal	m ² /s
D_R	Coefficient de diffusion radial	m ² /s
D_T	Coefficient de diffusion tangentiel	m ² /s
d	Diamètre du pore	m
D_{A1}	Coefficient de diffusion du protocole A avec un taux de chauffe de 0,5°C/min	m ² /s
d_L	Diamètre longitudinal	m
d_R	Diamètre radial	m
d_T	Diamètre tangentiel	m
E_a	Energie d'activation.	kJ/kg
e_H	Epaisseur du copeau humide	m
F	Nombre de Faraday	Coulomb
H_m	La teneur en eau massique	Kg.eau/kg.sec
HR	Humidité relative de l'air	%

h	Activité de l'eau	%
J	Flux massique	Kg/(m ² .s)
l	Demi-épaisseur de l'échantillon	m
Lg	Parcours apparent de la substance	m
Lr	Parcours moyen réel de la substance à travers le copeau	m
m_0	Masse de l'échantillon anhydre	kg
M	Masse molaire du gaz	g/mol
M_W	Masse d'eau contenue dans le matériau	kg
m_e	Masse molaire de l'eau	kg/mol
m_h	Masse de liège humide	kg
m_{NaCl}	Masse de réactif	kg
m_s	Masse du copeau anhydre	kg
m_{solv}	Masse du solvant	kg
m_t	Masse de la substance libérée à l'instant t	mM
m_{te}	Quantité d'eau transférée au temps t	kg
$(m_t)_{exp}$	Quantité de la substance libérée expérimentalement à l'instant t	mM
PD	Perméabilité	Kg/(m.Pa.s)
PF	Perméabilité selon Fick	Kg/(m.Pa.s)
Q	Débit volumique du fluide	m ³ /s
Q_s	Energie de sorption.	J/kg
Q_v	Energie d'évaporation de l'eau adsorbée	J/kg
Q_0	Energie d'évaporation de l'eau libre	J/kg
R	Constante des gaz parfaits	kJ/(kg.K)
S_H	Surface de la face latérale du copeau humide en	m ²
t	Temps	s
T	Température absolue	k
V	Volume de l'échantillon	m ³
V_H	Volume total du matériau	m ³
V_s	Volume solide	m ³
V_{solv}	Volume du solvant occupant le copeau à l'état humide	m ³
$V_{T, H}$	Volume total du copeau humide	m ³
$V_{T, s}$	Volume total du copeau sec	m ³
$V_{v, H}$	Volume du vide du copeau à l'état humide	m ³
$V_{v, s}$	Volume du vide du copeau à l'état anhydre	m ³

V_w	Volume d'eau	m^3
z	Coefficient de proportionnalité relatif à la résistance du milieu à l'écoulement	(-)

<i>Symboles Grec</i>	<i>Significations</i>	<i>Unités</i>
λ_x^0	Conductivité équivalente limite de diffusion de l'anion et/ou cation dans l'eau à 25°C	mS/cm
β	Constante dépendante de la géométrie du composite	(-)
ΔD	Variation relative de la masse volumique	%
ε	Porosité du matériau	(-)
ε_H	Porosité totale à l'état humide	(-)
ε_{solv}	Porosité du copeau accessible au solvant	(-)
ζ	Coordonnée de l'espace	m
η	viscosité dynamique du fluide	Pa.s
ρ_1, ρ_2	Masses volumiques initiale et finale à la température de séchage	kg/m ³
ρ_e	Masse volumique du liquide	kg/m ³
ρ_s	Masse volumique de la matière sèche constituant l'objet	kg/m ³
τ	Tortuosité	(-)
σ_{ct}	Conductivité instantanée corrigée	μS

Figure I.1 : Caractéristiques phoniques d'une paroi.	10
Figure I.2 : Différentes formes de l'eau dans un milieu poreux.	13
Figure I.3 : Niveau d'énergie relative de la vapeur et de l'eau liée selon [124].	14
Figure I.4 : Tortuosité d'un pore.	16
Figure I.5 : Mécanismes de transport de matière dans un matériau poreux.	20
Figure I.6 : Courbe théorique de sorption et de désorption d'un matériau	23
Figure I.7 : Superficie de la production mondiale en liège. [3]	26
Figure I.8 : Production mondiale du liège en Tonnes par an [3]	27
Figure I.9 : Description du chêne-liège	27
Figure I.10 : Extraction de la blanche du liège	28
Figure I.11 : Sens orthotropique du liège.	29
Figure I.12 : Structure schématique d'une cellule de liège.	30
Figure I.13 : Coupe transversal du chêne de liège.	30
Figure I.14 : Différents types de liège.	31
Figure I.15 : Structure de la paroi cellulaire en chêne-liège	32
Figure I.16 : Représentation schématique des cellules de liège.	32
Figure I.17 : Représentation des monomères typiques composant le SPAD du liège, organisés de haut en bas par ordre de concentration décroissante [74].	33
Figure I.18 : Précurseurs phénoliques détectés dans le domaine SPPD du liège.	33
Figure I.19 : Structure proposée pour la subérine du liège [68].	34
Figure I.20 : Alcool de coniféryle.	34
Figure I.21 : Cellule unitaire en cellulose, avec une liaison glycosidique β -(1-4)	35
Figure I.22 : Composition chimique et types de liaisons dans l'hémicellulose.	35
Figure II.1 : Différentes directions de la cellule dans une section de liège	43
Figure II.2 : Analyse TGA du liège de Skikda 'Algérie'	45
Figure II.3 : Analyse spectrale du liège natif de reproduction par FTIR	47

Figure II.4 : Cycle de THT sous un gaz inerte à différents taux de chauffe.	49
Figure II.5 : Four de THT ‘L.M. Ecole Militaire Polytechnique’	49
Figure II.6 : Photo du MEB	50
Figure II.7 : Organigramme pour détermination du D_{app} .	51
Figure II.8 : Photo de la plaquette du liège étudiée.	52
Figure II.9 : Présentation schématique du procédé de l'imprégnation sous vide.	53
Figure II.10 : Schéma de l'installation de mesure de la concentration.	54
Figure II.11 : Schéma bloc du circuit d'acquisition.	55
Figure II.12 : Porosité dans un matériau solide.	56
Figure III.1 : Sens de diffusion à travers l'échantillon	60
Figure III.2 : Organigramme d'optimisation de la valeur du coefficient de diffusion.	63
Figure IV.1 : Photos des échantillons séchés aux conditions ambiantes et sous Argon	67
Figure IV.2 : Photo du changement de dimensions des échantillons séchés sous conditions ambiantes et sous Argon.	67
Figure IV.3 : Perte de masse du liège de reproduction en fonction de la température sous conditions ambiantes.	68
Figure IV.4 : Variation de la masse volumique du liège de reproduction en fonction de la température sous conditions ambiantes.	68
Figure IV.5 : Perte de masse du liège de reproduction par THT à différentes températures sous Argon	69
Figure IV.6 : Perte de masse de l'échantillon de liège de reproduction à différentes températures sous conditions ambiantes et sous Argon.	70
Figure IV.7 : Changement de volume de l'échantillon de liège de reproduction à différentes températures sous conditions ambiantes et sous Argon.	70
Figure IV.8 : Spectres IR des échantillons des différents protocoles	71
Figure IV.9 : Présentation schématique de la désacétylation	72
Figure IV.10 : Structure cellulaire du liège après THT observée par MEB.	73

Figure IV.11 : Structure cellulaire observée par MEB du liège bouilli dans les plans orthotropiques.	74
Figure IV.12 : Observation microscopique du liège traité sous différents gaz (Conditions ambiantes et Argon) dans les trois plans de l'échantillon.	75
Figure IV.13 : Différents sens de transfert des espèces chimiques.	76
Figure IV.14 : Effet des directions sur l'évolution de la masse réduite du milieu de diffusion en fonction du temps (Protocole B, à 1°C/min).	77
Figure IV.15 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'évolution de la concentration au cours du temps.	78
Figure IV.16 Comparaison entre protocoles de traitement sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps "Vitesse de chauffe 0.5°C/min"	79
Figure IV.17 Comparaison entre protocoles de traitement sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps "Taux de chauffe 1°C/min"	79
Figure IV.18 : Comparaison entre protocoles de traitement sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps "Taux de chauffe : 5°C/min"	80
Figure IV.19 : Effet du taux de chauffage sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps pour le "Protocole A"	81
Figure IV.20 : Effet du taux de chauffage sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps pour le "Protocole B"	81
Figure IV.21 : Effet du taux de chauffage sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps pour le "Protocole C"	82
Figure IV.22 : Effet de différentes vitesses d'agitation sur la limitation du domaine d'application du modèle.	83
Figure IV.23 : Effet de la vitesse d'agitation sur la limitation du domaine d'application du modèle.	83
Figure IV.24 : Effet de la direction de diffusion radiale sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps.	84
Figure IV.25 : Effet de la direction de diffusion longitudinale sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps.	85
Figure IV.26 : Effet de la direction de diffusion tangentielle sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps.	85
Figure IV.27 : Effet du protocole de traitement sur l'évolution de la masse réduite libérée au cours du temps.	86

Figure IV.28 : Impact du taux de chauffage (Protocole A) sur l'évolution de la masse réduite libérée au cours du temps.	88
Figure IV.29 : Impact du taux de chauffage (Protocole B) sur l'évolution de la masse réduite libérée au cours du temps.	88
Figure IV.30 : Impact du taux de chauffage (Protocole C) sur l'évolution de la masse réduite libérée au cours du temps.	89
Figure IV.31 : Optimisation du coefficient de transfert massique par BA 'Protocole A1'	90
Figure IV.32 : Optimisation du coefficient de transfert massique par BA 'Protocole B2'	91
Figure IV.33 : Optimisation du coefficient de transfert massique par BA 'Protocole C3'.	91

Tableau I.1 : Propriétés thermo-physique du liège	11
Tableau I.2 : Différentes méthodes de caractérisation du matériau.	18
Tableau I.3 : Valeurs de a , b , c et λ_{25}^0 , [69]	21
Tableau I.4 : Modèles d'isothermes de sorption.	25
Tableau I.5 : Composition chimique du liège selon différents auteurs.	36
Tableau I.6 : Performances et domaines d'utilisations de liège	40
Tableau II.1 : Comparaison de la masse volumique moyenne des échantillons avec celle de la littérature	44
Tableau II.2 : Intervalles de températures de dégradation des éléments chimiques du liège	47
Tableau II.3 : Différentes variantes du protocole expérimental.	48
Tableau II.4 : Caractéristiques des échantillons étudiés.	53
Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques du liège de reproduction sous l'effet de températures de séchage.	66
Tableau IV.2 : Caractéristiques physiques du liège (ES6) de reproduction après THT à différentes températures sous Argon.	69
Tableau IV.3 : Données géométriques et structurales des copeaux de liège.	77
Tableau IV.4 : Coefficients de diffusion pour différentes directions de diffusion.	86
Tableau IV.5 : Coefficients de diffusion pour différents protocoles avec la même vitesse de chauffe.	87
Tableau IV.6 : Coefficients de diffusion pour différents protocoles.	89
Tableau IV.7 : Coefficients de diffusion optimisés par BA pour les différents protocoles	92

Table des matières

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Résumé	iii
Abréviations	iv
Nomenclatures	v
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xii
Table des matières	xiv
 Introduction Générale	 1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1 Introduction	5
I.2 Matériaux isolants et leur évolution	7
I.2.1 Position du problème	7
I.2.2 Matériaux synthétiques	7
I.2.3 Matériaux composites	7
I.2.4 Contexte de recherche	7
I.2.4.1 Intervention des experts et évaluation	8
I.2.4.2 Propriétés des matériaux isolants	8
I.2.4.2.1 Exigence d'isolation thermique	9
I.2.4.2.2 Exigence d'isolation massique	9
I.2.4.2.3 Exigence d'isolation phonique	9
I.2.5 Développement de nouveaux biomatériaux	10
I.2.6 Objectif technique	10
I.2.7 Traitement des biomatériaux	11

I.3 Propriétés et caractéristiques des matériaux isolants	13
I.3.1 Propriétés hygroscopiques des milieux poreux	13
I.3.1.1 Eau dans le milieu poreux	13
I.3.1.1.1 Eau libre ou capillaire	14
I.3.1.1.2 Eau liée	14
I.3.1.1.3 Eau vapeur	14
I.3.2 Paramètres influençant le phénomène du transfert dans le milieu poreux	15
I.3.2.1 Porosité	15
I.3.2.2 Tortuosité	15
I.3.2.3 Humidité relative	16
I.3.2.4 Masse volumique	16
I.3.2.4.1 Masse volumique du milieu sec ou apparente (ρ_a)	16
I.3.2.4.2 Masse volumique du solide (ρ_s)	16
I.3.3 Dispositifs et techniques de mesures et d'analyse	17
I.3.3.1 Dispositifs et techniques de mesures de la cinétique dans les milieux poreux	17
I.3.3.1.1 Vaporimétrie	17
I.3.3.1.2 Méthode Coulométrique/Mocon (Karl Fischer)	17
I.3.3.1.3 Méthode colorimétrique.	17
I.3.3.1.4 Méthode conductimétrique	17
I.3.3.2 Dispositifs et techniques d'analyse	18
I.3.4 Modélisation de transfert de matière dans les solides	19
I.3.4.1 Diffusion de Knudsen	20
I.3.4.2 Diffusion moléculaire	20
I.3.4.3 Diffusion surfacique	20
I.3.5 Conductivité équivalente des ions	21
I.3.5.1 Conductivité ionique équivalente à dilution en fonction de la température	21
I.3.5.2 Coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans un milieu poreux	22
I.3.5.3 Concentration du soluté au cours de la désorption	22
I.3.5.4 Quantité et concentration du soluté transféré à l'équilibre	22
I.3.6 Isothermes de sorption	23
I.3.6.1 Modèles d'isothermes de sorption	24
I.4 Propriétés et caractéristiques du liège	26

I.4.1 Gestion durable du liège	26
I.4.2 Récolte	28
I.4.3 Structure physique du liège	29
I.4.4 Anatomie du liège	30
I.4.5 Composition chimique du liège	31
I.4.5.1 Subérine	32
I.4.5.2 Lignine	34
I.4.5.3 Polysaccharides	35
I.4.6 Propriétés physiques et mécaniques du liège	37
I.4.6.1 Légèreté	37
I.4.6.2 Imperméabilité aux liquides et aux gaz	38
I.4.6.3 Propriétés d'isolation thermique	38
I.4.6.4 Propriétés acoustiques et anti-vibration	38
I.4.6.5 Flexibilité et compressibilité	38
I.4.7 Propriétés chimiques du liège	39
I.4.7.1 Inertie et résistance chimique	39
I.4.7.2 Résistance à la corrosion biologique	39
I.4.7.3 Respect de l'environnement et retard de flamme	39
I.4.7.4 Propriétés antistatiques	39
I.4.7.5 Durabilité	39
I.4.7.6 Facilité de Recyclable et utilisation	40
I.4.7.7 Propriétés hypoallergéniques	40
I.4.8 Conclusion	41

Chapitre II : Expérimentations

II.1 Introduction	42
II.2 Expérimentation et manipulation	43
II.2.1 Préparation des échantillons	43
II.2.2 Analyse morphologique	43
II.2.2.1 Microscope Électronique à Balayage	43
II.2.2.2 Détermination de la masse volumique du liège	44
II.2.3 Analyse TGA	45

II.2.4 Caractérisation physico-chimique du liège par FTIR	47
II.2.5 Traitement THT et ébullition	48
II.2.6 Analyse par MEB	49
II.2.7 Etapes de détermination du D_{app}	50
II.2.7.1 Méthode conductimétrique	52
II.3 Conclusion	56

Chapitre III : Modélisation et Optimisation

III.1 Introduction	57
III.2 Modélisation du transfert massique	57
III.2.1 Modèle physique	58
III.2.2 Hypothèses simplificatrices	58
III.2.3 Modèle mathématique	59
III.3 Optimisation de la valeur du coefficient de diffusion	61
III.4 Conclusion	64

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

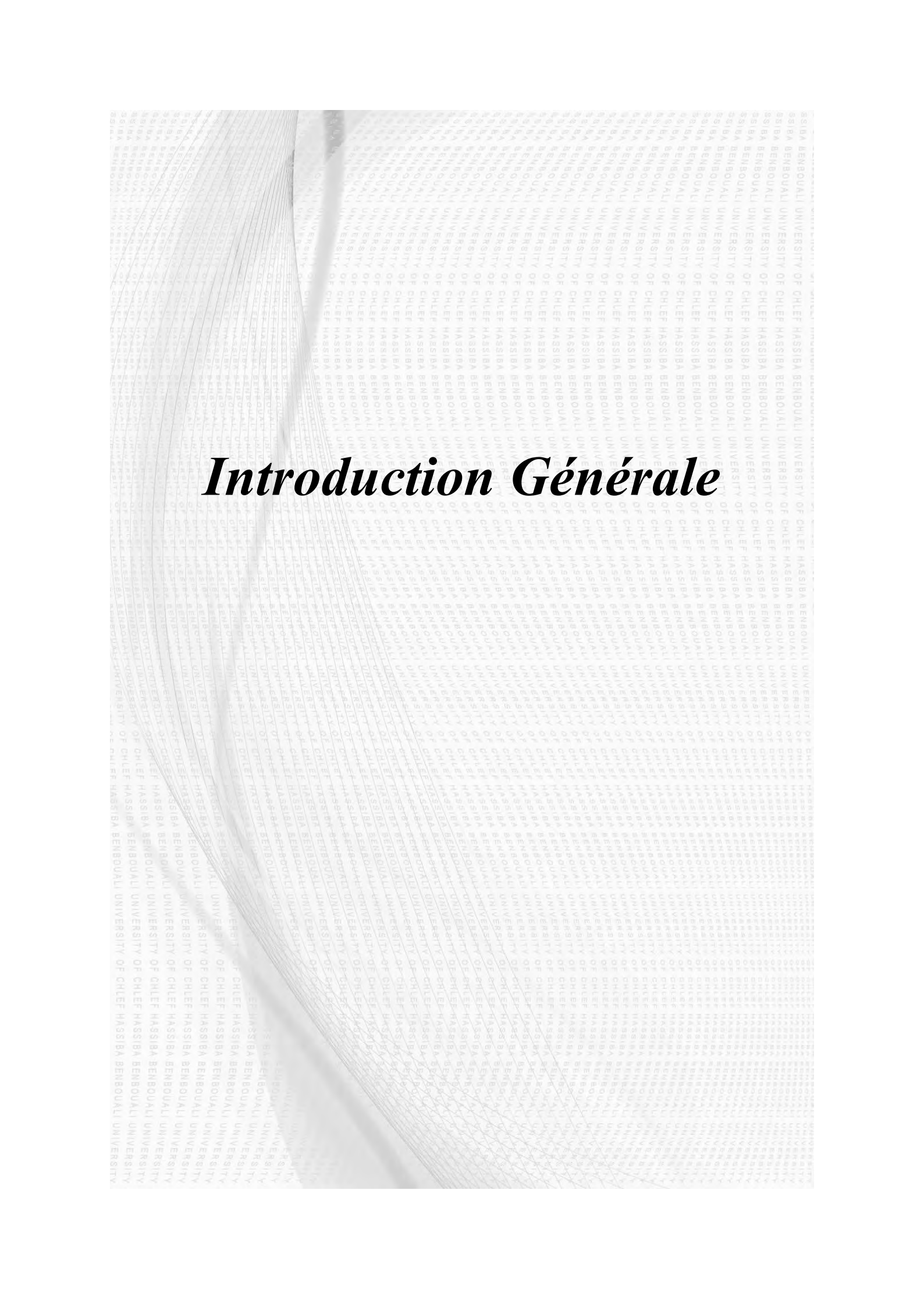
IV.1 Introduction	65
IV.2 Effet du traitement sur la morphologie du liège	65
IV.2.1 Propriétés physiques lors du traitement	65
IV.2.2 Analyse par FTIR	71
IV.2. 3 Analyse par MEB	72
IV.3 Phénomène de transport	76
IV.3.1 Effet de la direction sur le coefficient de diffusion	76
IV.3.2 Effet de la vitesse d'agitation	78
IV.3.3 Effet du protocole de traitement	78
IV.3.4 Effet du taux de chauffage	80
IV.4 Modélisation de la diffusion massique	82
IV.4.1 Identification du domaine de vitesse d'agitation sur la validité du modèle	82
IV.4.2 Validation du modèle selon la direction de diffusion (découpage)	84
IV.4.3 Impact du protocole de traitement sur le coefficient de diffusion	86
IV.4.4 Influence de la vitesse de chauffage sur le coefficient de diffusion	87
IV.5 Optimisation de la valeur du coefficient de diffusion	90
IV.6 Conclusion	92

Conclusion et Perspectives

Conclusion et Perspectives	94
----------------------------	----

Références Bibliographiques

Références	96
------------	----



Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis la nuit des temps et de par sa composition, le liège naturel est considéré comme un matériau doté de qualités exceptionnelles. Il est toujours préféré et demandé par les spécialistes du bâtiment et les producteurs viticoles. De nombreuses références à ce produit et à ses applications variées ont été citées. Environ 3000 avant JC, le liège fût déjà utilisé dans le matériel de pêche à travers le monde.

Au XVIII^e siècle, alors qu'il était en Angleterre, le médecin Robert Hooke obtint les premières images microscopiques du liège à l'aide d'un microscope qu'il avait lui-même conçu. En France, le moine Dom Pierre Pérignon, trésorier de l'abbaye de Hautvillers, commença à utiliser du liège pour sceller des bouteilles de son célèbre champagne ; Un choix qui a duré au fil des années et qui est toujours maintenu.

Cependant, la culture systématique des grandes forêts de liège qui caractérisent la péninsule ibérique et que l'on trouve encore en Catalogne et au Portugal, ne date que du XVIII^e siècle, lorsque la production de bouchons en liège est devenue l'objectif principal. C'est également à cette époque que le chimiste italien Brugnatelli a déterminé sa composition chimique et que le premier recueil sur la culture du chêne-liège a été publié au Portugal en 1790 par Joaquim Sequeira.

Au 19^e siècle, pour la première fois, de nouvelles applications industrielles du liège ont vu le jour, telles que l'aggloméré simple ou blanc pour revêtements de sol, découvert par les Américains. A la fin du siècle, à Reims, en France, les premiers bouchons, en liège naturel, collés ont commencé à être fabriqués. Au-delà, les principales préoccupations de l'industrie du bâtiment comprennent le développement des alternatives aux matériaux de construction qui réduisent la quantité d'énergie dépensée. La biomasse lignocellulosique représente une source de matières premières renouvelables, biodégradables, légères, abondantes et de bon marché, ce qui la rend attrayante pour le développement de produits durables [1, 2]. Les pays de la Méditerranée sont les principaux producteurs mondiaux de liège. L'Algérie détient environ un 14% de la superficie totale des arbres de liège et produit environ 4% du liège au niveau mondial. La superficie mondiale de chêne liège est de l'ordre de 2,16 millions d'hectares. La totalité de cette superficie qui représente les forêts de chêne liège à l'état naturel se trouve répartie sur sept pays du pourtour méditerranéen, à savoir : le Portugal, l'Espagne, l'Algérie, le Maroc, la Tunisie, l'Italie et la France. Avec ses 100 000 hectares environ de forêt de chêne liège dont 45

500 ha de chêne-liège productif, d'une production de liège d'environ 301.000 t/an [3]. Les forêts de chêne-liège sont extrêmement bien adaptées aux régions semi-arides du nord de l'Afrique et du nord de l'Europe.

Ces forêts, empêchant la désertification, donnent lieu à d'autres avantages environnementaux (séquestration du CO₂, cycle hydrologique, etc.) et constituent un habitat important pour de nombreuses espèces animales et végétales.

Le liège est l'écorce du chêne-liège (*Quercus suber* L.) ; c'est une ressource renouvelable et écologiquement compatible et qui répond aux exigences du développement durable actuel tout en suscitant un intérêt croissant dans divers domaines. Les énergies nécessaires à la production et à la transformation du liège sont faibles et son recyclage en fin de vie est facile [4]. Les déchets issus de la transformation du liège sont valorisables et facilement gérables.

Le liège, un matériau cellulaire naturel, présente d'excellentes caractéristiques physiques et chimiques, telles que la résilience, l'élasticité, l'imperméabilité aux liquides et aux gaz, les isolations thermique, acoustique et vibratoire. Ses propriétés uniques proviennent de sa structure cellulaire fermée [5,]. Ces caractéristiques font que cette matière première convient à diverses utilisations dans différents domaines, à savoir les bouchons, les cannes à pêche, les bouées, les bâtiments, les chaussures et les industries automobiles. Les caractéristiques physico-mécaniques du liège en font un excellent matériau pour l'isolation thermique, par exemple dans les chambres froides où des charges de compression sont présentes, ainsi que pour l'absorption acoustique (studios d'enregistrement, par exemple) et les vibrations (machines). Ses propriétés de récupération en compression en font le matériau de choix pour les joints et joints de construction civile, les instruments à vent et les moteurs à combustion [6].

Toutefois, le liège est un matériau particulièrement sensible à son environnement. Lorsqu'il est utilisé en tant que matériau, il présente certains défauts liés notamment à son anisotropie de point de vue isolation. De plus, des agents de dégradation tels que les champignons lignivores ou les insectes xylophages sont également un frein à la mise en œuvre du liège en conditions exposées. Le caractère hydrophile de la matière lignocellulosique est également responsable de problèmes de compatibilité entre fibre et matrice. Tous ces défauts nécessitent des études de performance, donc des traitements d'amélioration ou de préservation.

Un nouveau matériau obtenu par traitement du liège a été proposé avec des propriétés mécaniques améliorées, pour un avantage économique et un meilleur impact environnemental.

En effet, les propriétés améliorées uniques pourraient être traduites de manière plus rationnelle en de nouveaux matériaux à valeur ajoutée importante. Il reste difficile de garantir le gain sur d'autres propriétés recherchées (phonique, antivibratoire) et de préserver les pertes sur les qualités que l'on voudrait. Ce constat montre que des études fondamentales sont encore nécessaires pour appréhender précisément les cycles de traitements adéquats. Dans ce contexte, cette étude se propose d'apporter un nouvel horizon sur la diversification des applications du liège traité thermiquement à haute température et par ébullition grâce à l'utilisation de techniques expérimentales à caractère fondamental d'une part et à la modélisation et l'optimisation des paramètres du liège. Notre objectif est d'obtenir un cycle de traitement suffisamment réaliste pour être prédictif sur une large gamme de variation des différents paramètres : conditions opératoires (vitesse de chauffage, gaz de traitement, palier d'homogénéisation, vitesse d'agitation et la nature du soluté) et caractéristiques du matériau (sens de coupe, l'épaisseur, la région, classe et l'âge). Il sera alors possible de déterminer le traitement thermique judicieux en fonction de l'utilisation souhaitée. Tout naturellement, ceci nous amène donc à définir les lignes directrices de ces travaux se rapportant à cette thèse de la manière suivante :

Le premier chapitre sera consacré à la synthèse bibliographique sur le choix des Matériaux isolants pour le bâtiment et l'impact des leurs caractéristiques aussi bien sur la performance d'isolation que sur l'environnement. Ce chapitre a été complété par la présentation des Propriétés des matériaux isolants basées sur les phénomènes de transport (thermique, matière et phonique) pour conclure sur l'intérêt de recherche de nouveaux biomatériaux. Vu son importance de ses qualités, la fin de ce premier chapitre sera dédié à la présentation de l'état de l'art du chêne-liège en se focalisant tout particulièrement sa composition chimique, sa texture ainsi que les différents procédés de traitements visant l'amélioration des propriétés isolantes de tel matériau. On accordera un soin particulier au traitement thermique à haute température et/ou l'ébullition, où on pense qu'ils conduiront à une modification profonde des propriétés diffusives du liège d'une part et contribue à réduire son hydrophilie dans l'objectif d'exténuer le transfert de matière dont la conséquence immédiate est l'isolation d'autre part.

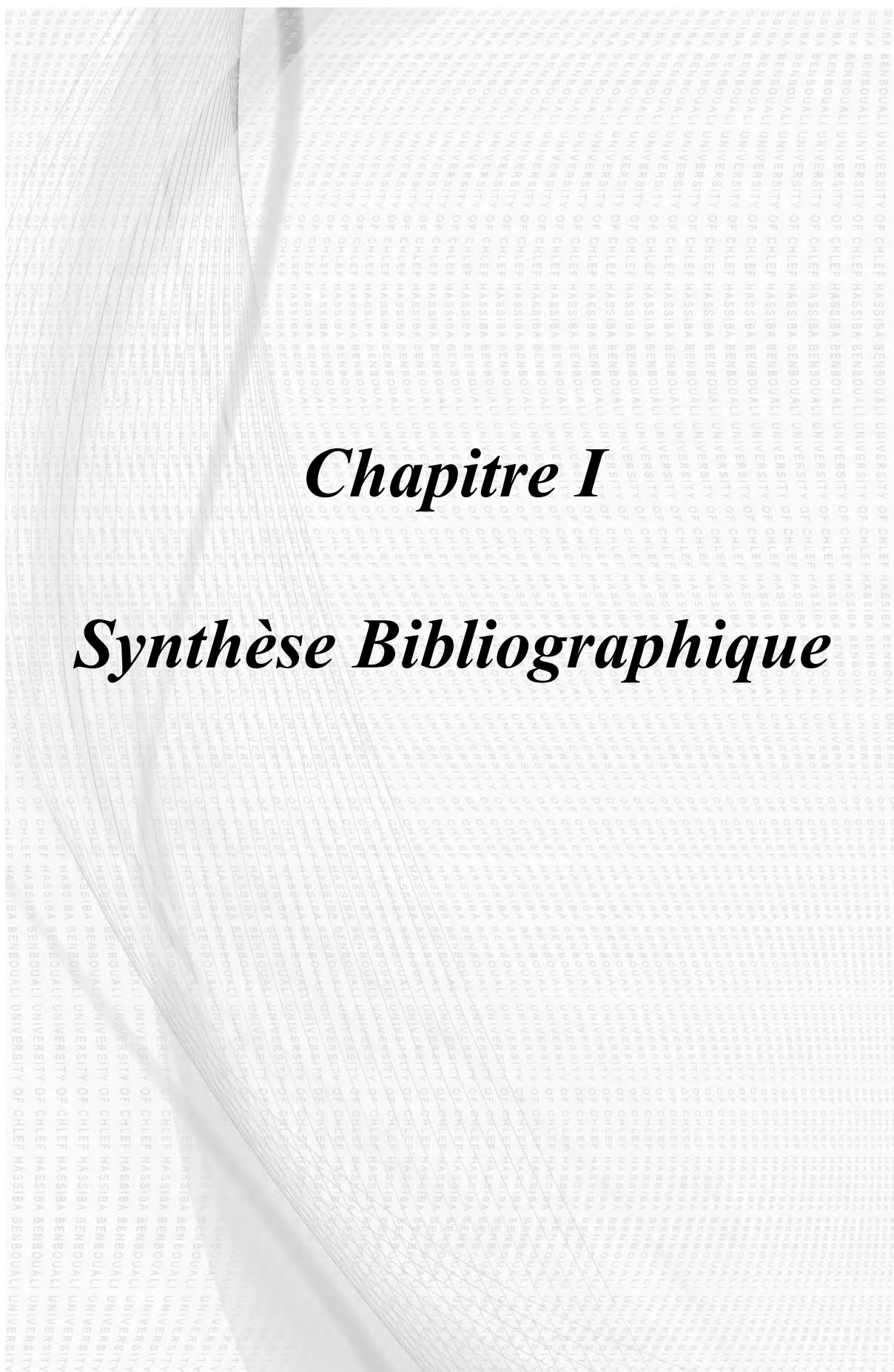
Le deuxième chapitre intitulé expérimentation se concentre sur la description des dispositifs et techniques expérimentales qui seront développées et/ou appliquées pour caractériser ce nouveau biomatériau. Notons que l'impact des paramètres (sens de coupe, cycle thermique) sur les caractéristiques sera abordé par diverses méthodes : tests physiques (densité),

mécaniques (la porosité et la tortuosité), thermiques (ATG/DTG), massique (mesure de la conductivité massique (Conductimétrie) et chimique (IR).

Pour une étude plus complète, la modélisation du transfert massique et la détermination du coefficient de transfert massique par calage des données expérimentales résultant des protocoles retenus dans le cadre de cette étude fera l'objet du troisième chapitre. Pour l'optimisation des valeurs du coefficient de transfert massique, on recourra à Bat algorithme.

Pour donner aux industriels la possibilité d'exploiter nos résultats, on présentera le quatrième chapitre où on donnera un récapitulatif de principaux résultats avec interprétations. Toutefois, on mettra l'accent sur l'exploitation de l'ensemble des résultats obtenus suivant les cycles et le protocole du traitement.

Enfin, une conclusion couronnera cette étude où on se focalisera sur les caractéristiques améliorées du produit avec un éventail de perspectives qui sera mis à la disposition du futur chercheur intéressé par contribuer à diversifier davantage l'utilisation de ce biomatériau.



Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I.1 Introduction

Le bâtiment est le grand consommateur d'énergie dans tous les pays et surtout dans les régions aux conditions climatiques pénibles. Le choix des matériaux pour la construction du bâtiment devrait satisfaire les besoins ressentis par l'utilisateur ainsi que les besoins de développement de la société, sans causer d'impact négatif sur l'environnement. Ces dernières années, la prise en compte des aspects environnementaux dans le secteur du bâtiment et de l'industrie durables et plus efficaces de point de vue consommation d'énergie et de confort a pris de l'ampleur. La mise en œuvre de cette idée stimule la recherche des matériaux ou de structures offrant un meilleur paramètre d'isolation thermique, massique, phonique et antivibratoire. Également, il est nécessaire d'harmoniser le plus possible ces paramètres entre eux pour donner un matériau plus ou moins cohérent aux différents aspects d'isolation en pratique.

Les matériaux utilisés en isolation des bâtiments sont obtenus à partir de sources naturelles traitées [7, 8] ou de produits pétrochimiques [9] ou des alliages entre eux [10]. Une telle approche peut constituer une alternative viable aux matériaux conventionnels pour les applications actuelles et futures [11, 12]. En outre, les récents progrès de la science des matériaux incluent l'utilisation de fibres naturelles, de polymères biosourcés, de matériaux recyclés, de métaux poreux, de nouveaux composites et de matériaux intelligents [13].

Une analyse effectuée par [14] montre que la laine minérale, le polyester et les plastiques dominaient le marché mondial des isolants thermiques phonique et vibratoire, même, devant les matériaux naturels ou recyclés [15, 16]. L'ampleur des matériaux naturels dans la nature a encouragé les chercheurs de trouver de matériaux naturels ou recyclés qui répondent aux deux ou trois paramètres de performance d'isolation à la fois.

La pression croissante des marchés de bâtiment et l'industrie sur les matériaux naturels et durables contribue à l'attrait naturel du liège ou de composite polymère-liège le plus connu [17].

El bakkouri et al. [18], Moreira et al. [19] ont démontré une faible conductivité thermique des composites en liège. Cette combinaison de caractéristiques fait du liège un matériau de construction attrayant qui peut être une contribution précieuse pour rendre les bâtiments plus écologiques et plus durables avec la possibilité de les réutiliser ou de les recycler dans d'autres secteurs [20].

Certaines propriétés doivent être approfondies dans la gamme naturelle, telles que la durabilité, la diffusion de masse et l'amortissement de vibration. Des travaux sont menés dans ce sens avec la concentration sur un seul paramètre [21].

Le liège est le meilleur parmi les isolants naturels. Il a toutes les qualités : potentiellement parfait au niveau thermique, massique, antivibratoire et acoustique.

Lorsque les produits synthétiques non-écologiques tels que les polyesters, polyuréthanes et PVC et d'autres, sont expansés, ils deviennent des très bons isolants thermiques, par contre cette structure le rend facilement inflammable, non dégradable en fin de vie.

La mise en œuvre des mousses polyuréthanes entraîne des risques importants ; Il est très toxique, réactif, irritant et très volatil.

Pour ces constats, on a choisi de travailler sur le liège dont on étudiera ses paramètres physico-chimiques [22, 23]. Après la description physico-chimique, des tentatives pour améliorer les performances structurelles seront entreprises. La dégradation thermochimique du liège a été étudiée par [24] sur une plage de température de 150°C à 450°C et il a prouvé qu'elle est fortement dépendante de la température qui provoque une perte de masse. Des effets ont également été observés dans la structure cellulaire du liège. Une étude expérimentale du traitement par ébullition a été faite par [25,26] ; ce dernier provoque un changement structurel dont l'atténuation des ondulations de la paroi cellulaire.

Au-delà de cette synthèse, on va travailler sur un nouveau procédé de traitement qui conduit à un nouveau matériau, avec des propriétés améliorées, compatible à plus d'un secteur d'utilisation, c'est le liège traité à haute température avec ébullition.

Les nouvelles propriétés des matériaux isolants sont particulièrement basées sur les phénomènes de transport (thermique, matière et phonique). Etant intéressé par la diffusion dans le milieu poreux, nous rappelons quelques principes relatifs à la cinétique de transport avec les différents modèles qui régissent la diffusion en régime transitoire de la phase liquide au sein ce matériau poreux. Pour ce faire et faciliter la lecture aux néophytes, nous apporterons des définitions précises de tous les paramètres entrant en ligne de compte dans le phénomène de diffusion et de présenter l'état évolutif de l'exploitation du liège compte tenu de ses propriétés intrinsèques. Cette analyse portera sur les données bibliographiques propres au liège qui sera axée sur les propriétés physiques chimiques et mécaniques.

I.2 Matériaux isolants et leur évolution

I.2.1 Position du problème

Les questions relatives à la fourniture de constructions en termes de coût, de processus de fabrication des matériaux et d'impacts environnementaux des matériaux de construction sont une préoccupation majeure de l'industrie de la construction, tant au niveau isolation, légèreté et coût. Il est impératif que chaque construction puisse résister et s'adapter aux rigueurs du climat, de l'environnement et de confort (thermique, bruit et vibration mécanique).

De ce fait, les ingénieurs ont été amenés à remplacer les matériaux naturels d'isolation par des produits à base de dérivés synthétiques de la pétrochimie au détriment de la faible disponibilité de matériaux locaux généralement capables de résister à l'épreuve d'isolation ou à leur coût élevé [27].

I.2.2 Matériaux synthétiques

Le polyester étant l'un des principaux matériaux d'isolation thermique et phonique utilisés dans la construction, dans des pays en développement comme l'Algérie car le coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère est compris entre 10^{-10} et $10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à température ambiante. Les polymères synthétiques, d'une masse volumique faible, sont très hydrophiles et peuvent absorber jusqu'à 2% en masse d'eau [28].

I.2.3 Matériaux composites

Il existe un intérêt croissant pour le développement de nouveaux matériaux qui améliorent l'utilisation optimale des ressources naturelles dans l'isolation. Les fibres naturelles telles que le jute, le coco et le sisal appartiennent à cette catégorie [29]. Les chercheurs ont proposés un composite polymère hybride de fibres naturelles synthétiques. Parmi ces matériaux, on trouve Wang [30] qui a proposé le polyéthylène haute densité (PEHD) renforcé aussi bien de fibres d'ananas que de fibres de coques de riz. Pour un taux d'intégration de fibre naturelle de 50%, le coefficient de diffusion est de $4.63 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ [30].

Les études ont montré que l'ajout des taux élevés de fibres naturelles dans la structure hybride naturel-synthétique jusqu'à 50% en poids entraîne une augmentation des propriétés d'absorption d'humidité et une diminution des propriétés mécaniques [31].

I.2.4 Contexte de recherche

La mise en œuvre de matériaux d'isolation thermique, massique, antivibratoire et phonique optimisés est considérée comme l'une des principales stratégies visant à améliorer

leur efficacité d'isolation. En effet, l'utilisation de matériaux d'isolation dans le monde a considérablement augmenté ces dernières années [32], ce qui ouvre le débat sur l'impact de ces matériaux sur l'environnement tels que la qualité de reproduction de déchets ou l'épuisement des ressources naturelles.

L'utilisation de matériaux d'isolation thermique bio-sources est considérée comme une alternative pour réduire ces impacts environnementaux, bien que ces matériaux ne soient encore utilisés que de manière marginale. Lorsque les aspects d'isolation sont combinés, la question est de trouver un matériau isolant qui convient le mieux pour améliorer l'efficacité énergétique des moyens de conditionnement en tenant compte des points suivants :

- Les bonnes propriétés des matériaux isolants naturels et/ou traités comparativement aux matériaux isolants synthétiques, ce qui réduit le coût par la réduction de l'épaisseur de la couche isolante.
- Développement de nouveaux matériaux ayant une résistance thermique, massique et phonique plus élevée que les matériaux déjà existants.
- Recherche de nouveaux matériaux isolants ou améliorés dotés de :
 - Meilleures propriétés techniques liées à la conductivité thermique et massique, au facteur d'atténuation phonique, à la densité, à la résistance au feu.
- De point de vue environnemental : La phase de traitement et de gestion de déchets (recyclage, incinération, etc.) ne doivent pas occasionner de problèmes de santé aux espèces vivantes.

I.2.4.1 Intervention des experts et évaluation

Au cours de la recherche de nouveaux produits, les producteurs de matériaux isolants sont appelés à fournir des données sur les produits spécifiques à l'isolation dont leurs domaines d'utilisations. Les données recueillies des différents producteurs de matériaux isolants laissent subodorer qu'ils n'avaient pas une réponse claire dans le cas d'isolation combinée.

Des études préliminaires sur l'isolation combinée montrent qu'une réflexion doit être faite sur la quantité et les types de matériaux à utiliser.

I.2.4.2 Propriétés des matériaux isolants

Pour qu'un matériau soit considéré comme un matériau isolant, il doit posséder certaines propriétés physiques, en plus de sa densité. Cette dernière influe sur les propriétés des matériaux utilisés dans les différents domaines d'isolation.

I.2.4.2.1 Exigence d'isolation thermique

La raison d'être des matériaux isolants est leur faible conductivité thermique dont la conséquence est le faible flux de chaleur. Par conséquent, l'intérêt maximal doit se focaliser sur réduction de la conductivité thermique des composites renforcés de polymères dont l'impact est l'amélioration de la capacité d'isolation thermique tout en étant ignifuges.

I.2.4.2.2 Exigence d'isolation massique

Les problèmes d'humidité résultant de la condensation de la vapeur d'eau doivent être évités car ils peuvent entraîner des dommages structuraux, des ponts thermiques froids ou des zones humides qui constituent un terrain propice à la moisissure. Si de l'air chaud humide diffuse à travers le matériau isolant, la vapeur d'eau pourra subir une condensation en son sein. La résistance relative de diffusion d'un matériau isolant μ définie par :

$$\mu = \frac{\text{Résistance à la diffusion de vapeur d'un matériau d'épaisseur } d}{\text{Résistance à la diffusion de vapeur d'une couche d'air d'épaisseur } d} \quad (\text{I.1})$$

Est un indicateur utile pour la qualité des matériaux isolants ainsi que sur leurs applications pratiques.

I.2.4.2.3 Exigence d'isolation phonique

Le bruit en tant que danger grave pour la santé, il est devenu l'un des facteurs les plus importants pour lesquels l'industrie consacre une grande partie de ses efforts. L'efficacité de l'absorption est directement liée à l'épaisseur et à la porosité du matériau. Pour caractériser un matériau il est nécessaire de calculer son coefficient d'absorption ainsi que son coefficient de transmission, définis comme suit :

$$\text{Coefficient de transmission } \varphi = \frac{\text{énergie transmise (2)}}{\text{énergie incidente (1)}} \quad (\text{I.2})$$

$$\text{Coefficient d'absorption } \alpha = \frac{\text{énergie absorbée (4)}}{\text{énergie incidente (1)}} \quad (\text{I.3})$$

Où α est en fonction de la fréquence avec :

$\alpha = 0$: Matériaux parfaitement réfléchissants

$\alpha = 1$: Matériaux totalement absorbants.

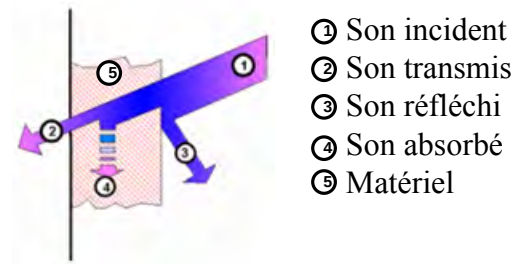


Figure I.1 : Caractéristiques phoniques d'une paroi.

I.2.5 Développement de nouveaux biomatériaux

Après l'utilisation de matériaux organiques (pétrochimie et ressources renouvelables) et matériaux inorganiques, la recherche est concentrée sur la catégorie "matériaux combinés". Les développements récents soutiennent l'utilisation des fibres naturelles couramment utilisées dans l'industrie en tant qu'alternatives aux produits à base pétrochimie dans ces matériaux combinés. Ces fibres naturelles présentent une porosité élevée, ce qui leur confère une densité apparente faible et, par conséquent, une conductivité thermique faible [33]. Leur disponibilité à partir de ressources renouvelables et biodégradables est considérée comme l'un de leurs principaux avantages par rapport aux isolants pétrochimiques d'une part et elles présentent un inconvénient dont le coefficient de diffusion massique élevé affecte considérablement leur durabilité d'autre part.

Tous ces matériaux ne répondent pas rigoureusement aux exigences des ingénieurs pour couvrir les différents domaines d'isolation. Dans ce cadre, notre contribution est axée sur l'amélioration par un traitement thermique écologique d'un biomatériau (Liège) très léger qui est déjà doté des performances d'isolation meilleures.

I.2.6 Objectif et technique

Les caractéristiques physiques du liège, consignées dans le tableau I.1, montrent qu'il est un matériau isolant universel de bonne qualité. Toutefois, pour concurrencer d'autres matériaux dans les différents domaines d'isolation, on doit recourir à l'amélioration des caractéristiques d'isolation en modifiant les propriétés de la structure physique influençant les conductivités thermique, massique et le facteur d'atténuation phonique ou vibratoire.

Le procédé de traitement thermique peut fournir nouveaux produits dérivés de liège de reproduction, avec la conservation de la dimension géométrique de la nouvelle texture physique.

Tableau I.1 : Propriétés thermo-physiques du liège.

Sens de coupe Propriétés Physiques	Radial	Tangentiel	Longitudinal	Réf
Coefficient de friction (liège / liège), bouilli	0.9	0.77		[34]
Densité (kg / m³)	120-180	160–240		[35]
Conductivité thermique (W/m.K)	0.045			[36]
Conductivité électrique (S/m)	1.2×10^{-10} (à 25°C)	1.67 × 10 ⁻¹³ (à 50°C)		[37]
Résistivité acoustique (Kg/m².s)	1.2 × 10 ⁵			[38]
Chaleur Spécifique (J/Kg.K)	350			[36]
Diffusivité thermique (m² /s)	1.0 × 10 ⁻⁶			[36]
Diffusion massique (m²/s)	7,44x10 ⁻¹²	5,19x10 ⁻¹²	4,67x10 ⁻¹²	[39]

I.2.7 Traitement des biomatériaux

Dans le domaine de traitement des biomatériaux, une large technique expérimentale est disponible pour les rendre plus durables avec des performances mécaniques et de qualité plus stables. Cette stabilité biologique est reliée directement aux différentes réactions de dégradation que peut subir le matériau par traitement chimique, physique ou thermique.

On préserve notre biomatériau par un traitement adapté selon la classe de risque d'attaques biologiques et les caractéristiques physiques. Aujourd'hui, on trouve parmi les plus fameux produits de préservation des biomatériaux :

- Les produits huileux et les créosotes qui sont utilisés pour un matériau exposé aux intempéries et au contact du sol ;
- Les produits en solution organique : les plus connues sont le PCP (pentachlorophenol) et le DDT ou le lindane. Malheureusement, ces produits sont cancérigènes ;
- Les produits hydro-dispersibles : Ce sont des émulsions aqueuses composées de matières actives et des co-solvants (éthers de glycol) ;

- Les produits hydrosolubles : Ils contiennent des sels ou des oxydes minéraux, et préservent les matières actives du chrome et surtout de l'arsenic qui peut être délavé par contact.

Il est de pratique courante de les traiter avec des émulsions huile dans eau. L'une des compositions d'imprégnation les plus largement utilisées est une solution acide de chrome, de cuivre et d'arsenic (CCA). Une autre composition aqueuse, couramment utilisée dans l'imprégnation de bois, est une solution ammoniacale de produits chimiques de traitement insolubles dans l'eau tels que des sels comprenant du cuivre et de l'arsenic. Pour une conservation efficace des biomatériaux, alors que le traitement avec des solutions alcalines [40], d'autres techniques de traitement pour la conservation du liège et du bois comprennent un mélange de créosote et d'un polymère qui lui est miscible en toute proportion à environ 150°C (200°F) sont utilisées pour traiter les surfaces afin de prolonger la durée de vie du biomatériau [41].

D'autres traitements de qualité spécialement appliqué au liège, une invention [42] concerne un procédé de traitement des bouchons en liège pour bouteilles de vin, consistant à traiter le liège avec une enzyme oxydant le phénol. Le traitement avec une enzyme oxydant le phénol réduit la teinte / astringence caractéristique du liège qui est souvent conférée au vin en bouteille. Mais la tendance actuelle est de traiter le liège sans l'ajout des éléments dans la structure cellulaire. Le traitement thermique des biomatériaux a beaucoup attiré l'attention des chercheurs en Europe et récemment en Amérique du Nord en tant que méthode de protection des biomatériaux poreux respectueux de l'environnement [43]. Parmi, l'ébullition du liège intervient de façon prépondérante dans le comportement mécanique et la durabilité du matériau [25] car elle lui confère une bonne élasticité avec un changement dans les pores et les lenticelles.

Malheureusement, ce traitement n'atteint plus les objectifs souhaités, car il influe sur des performances requises en isolation. Cette étude visait à combler le manque de connaissances sur l'impact du traitement sur les performances mécaniques du liège. Pour cette raison, on propose de jumeler ce traitement par un traitement à haute température. Elle s'articule sur une montée progressive en température du liège en l'absence d'oxygène (l'atmosphère inerte ralentit les réactions thermochimiques et favorise le contrôle du cycle de torréfaction).

Etant une étape entre le séchage et la carbonisation, ce traitement est une pyrolyse économique qui s'effectue dans un intervalle de température de 168°C et 260°C.

I.3 Propriétés et caractérisations des matériaux isolants

I.3.1 Propriétés hygroscopiques des milieux poreux

Le liège est un biomatériau hygroscopique qui peut absorber l'humidité de l'air et la stocker sous forme liquide dans ses pores, par mécanismes d'absorption ou d'adsorption.

I.3.1.1 Eau dans le milieu poreux

La teneur en eau ou la teneur en humidité, caractérise l'état hydrique d'un matériau. Elle est utilisée dans un grand nombre de domaines scientifiques et techniques et est exprimée sous la forme d'un rapport pouvant aller de 0 (totalement sec) à la valeur caractéristique de la saturation des matériaux. Elle désigne la quantité d'eau liquide qui peut être contenue dans les pores de liège. L'humidité propre du solide mouillé (H_m) représente le rapport de la masse d'eau contenue dans le matériau (M_w) à la masse du matériau totalement sec (M_s). Elle est exprimée en $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{m.sec}}$ par la relation suivante :

$$H_m = \frac{M_w}{M_s} \quad (\text{I.4})$$

Le liège est un matériau ligno-cellulosique hygroscopique. L'eau est l'un des constituants nécessaires au développement et à la croissance des arbres vivants et constitue une part majoritaire de l'anatomie des arbres verts, retenue par des liaisons chimiques. La teneur en eau du liège de reproduction se présente d'une quantité moyenne de 3.1 % sous plusieurs phases [44], eau libre, capillaire et liée (Fig. I.2).

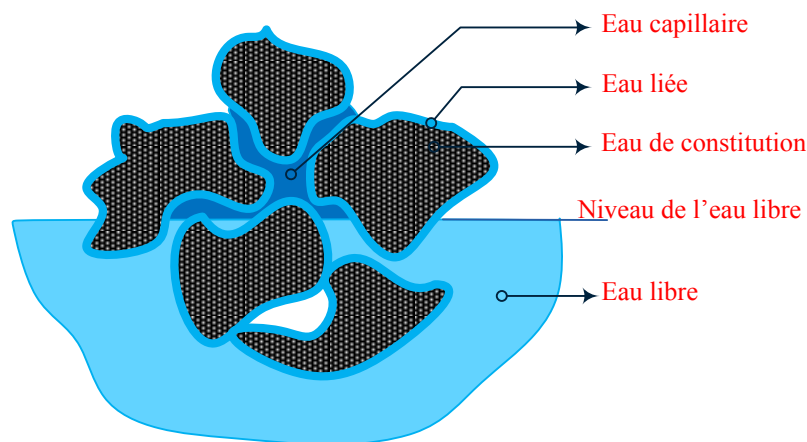


Figure I.2 : Différentes formes de l'eau dans un milieu poreux.

I.3.1.1.1 Eau libre ou capillaire

Elle se trouve dans les micropores des parois cellulaires et elle est soumise à une pression capillaire. Elle se distingue ainsi de l'eau liquide ordinaire.

I.3.1.1.2 Eau liée

Les molécules d'eau liée ou hygroscopique sont adsorbées par des groupes hydroxyles situés sur les macromolécules d'hémicelluloses, de cellulose et de quantité moindre de la lignine.

I.3.1.1.3 Eau vapeur

L'eau peut exister sous forme de vapeur. Elle est présente dans les cavités et les micropores quand elles ne sont pas saturées partiellement ou totalement en eau libre. Pour quantifier la vapeur dans un échantillon de liège, la connaissance de la porosité du milieu est nécessaire. Néanmoins, avec un mécanisme de séchage libre ou forcé, lorsque la teneur en eau atteint approximativement 25%, on note la disparition de l'eau libre, avec échange d'énergie assez importante pour se situer dans le domaine de l'eau liée (Fig. I.3). La thermodynamique de sorption a été présentée en détails par plusieurs auteurs avec les différentes formes d'énergies [45].

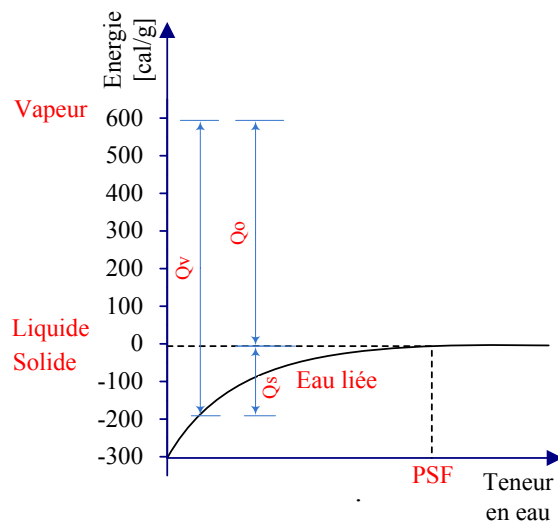


Figure I.3 : Niveau d'énergie relative de la vapeur et de l'eau liée selon [46].

Q_v : énergie d'évaporation de l'eau adsorbée ; Q_0 : énergie d'évaporation de l'eau libre ; Q_s : énergie de sorption.

L'énergie de sorption est donnée par l'équation suivante :

$$Q_s = Q_v - Q_0 \quad (I.5)$$

La valeur de l'énergie Q_0 vaut 2.51×10^6 J/kg. Par contre, la valeur de Q_s varie entre 0J/kg au PSF (point de saturation des fibres), à environ de 0.83×10^6 J/kg [46].

I.3.2 Paramètres influençant le phénomène du transfert dans le milieu poreux

I.3.2.1 Porosité

La porosité d'un matériau solide (ε) est une propriété structurale adimensionnelle qui caractérise la fraction du vide de l'échantillon poreux. La connaissance de cette propriété est nécessaire pour savoir quelle quantité de soluté peut se loger dans l'échantillon. Ainsi, la porosité totale à l'état sec(ε) est définie par :

$$\varepsilon = \frac{V_{v,s}}{V_{T,s}} = \frac{V_{T,s} - V_s}{V_{T,s}} = 1 - \frac{V_s}{V_{T,s}} = 1 - \frac{m_s/\rho_s}{V_{T,s}} \quad (I.6)$$

Avec: $V_{v,s}$ le volume du vide du copeau à l'état anhydre, $V_{T,s}$ le volume total du copeau sec, V_s le volume de la matière solide constituant le copeau, m_s la masse du copeau anhydre et ρ_s la masse volumique de la matière sèche.

I.3.2.2 Tortuosité

La texture réelle interne des copeaux de liège est très complexe pour être définie avec précision, mais la nature tortueuse de ces matériaux peut être caractérisée à l'échelle macroscopique par un nombre moyen nommé facteur de tortuosité (τ) (Fig. I.4).

Une discussion de ce paramètre a été présentée par Epstein [47] qui fait remarquer que la définition du paramètre de tortuosité peut être approchée par :

$$\tau = \frac{L_r}{L_g} \quad (I.7)$$

Avec : L_r le parcours moyen réel de la substance à travers le copeau et L_g le parcours apparent de la substance (longueur géométrique de l'échantillon). Ainsi, le coefficient de diffusion apparente, D_{app} , est relié aux propriétés structurales du matériau par la relation :

$$D_{app} = D_A \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad \Rightarrow \quad \tau = \frac{D_A}{D_{app}} \varepsilon \quad (I.8)$$

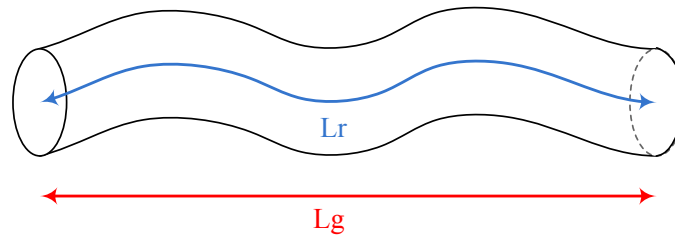


Figure I.4 : Tortuosité d'un pore.

Une estimation de ce paramètre, ε peut être obtenue en utilisant les techniques de la porosimétrie au mercure, analyse d'image, diffusion de gaz ou les ondes acoustiques [48].

I.3.2.3 Humidité relative

L'humidité relative (HR) est le rapport entre la quantité de vapeur d'eau dans un volume d'air donnée à une certaine température (humidité absolue) et la quantité d'eau maximale que ce même volume pourrait contenir (valeur de saturation) à cette même température.

$$HR = \frac{\text{Humidité absolue}}{\text{Valeur de l'humidité à la saturation}} \times 100 \quad (\text{I.9})$$

I.3.2.4 Masse volumique

Considérons un échantillon de milieu poreux sec, le rapport de la masse de l'échantillon à la masse volumique apparente du solide, M_s , correspond à un volume total V_t du matériau lequel est la somme du volume occupé par le solide V_s et du volume occupé par de l'air V_a . La masse de l'air étant négligeable.

I.3.2.4.1 Masse volumique du milieu sec ou apparente (ρ_a) : Elle est définie par :

$$\rho_a = \frac{M_s}{V_t} \quad (\text{I.10})$$

Cette valeur est donc une moyenne des masses volumiques des différents constituants de l'échantillon, pondérée par leurs proportions volumiques.

I.3.2.4.2 Masse volumique du solide (ρ_s): Elle est définie par :

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (\text{I.11})$$

I.3.3 Dispositifs et techniques de mesures et d'analyse

I.3.3.1 Dispositifs et techniques de mesures de la cinétique dans les milieux poreux

Les protocoles de mesure de la perméabilité pour la caractérisation d'un biomatériau, tel que le liège et le bois, présentant une anisotropie très marquée, sont de plus en plus nombreux.

Chacune est réalisée avec un dispositif particulier comprenant des paramètres expérimentaux propres au protocole et au matériau. Les grandeurs déduites sont des fois issues par le parrainage avec la modélisation. Pour ne citer que les techniques les plus utilisées en la matière, on se limite à :

I.3.3.1.1 Vaporimétrie : Le principe de mesure est basé sur le vaporimètre à technique d'équilibre, placée sur une balance [49]. Ce type d'expérience permet de calculer le coefficient de diffusion de l'eau dans une direction à une température donnée à travers le changement temporel de masse du matériau.

L'inconvénient de cette méthode est qu'on ne peut pas maintenir l'humidité relative constante dans le four car la température sèche de l'air humide de la chambre supérieure est contrôlée par l'intermédiaire d'un régulateur PID qui endommage l'un des deux performances de régulation (précision, stabilité), en plus, l'étude se fait en régime permanent.

I.3.3.1.2 Méthode Coulométrique/Mocon (Karl Fischer) : C'est une méthode chimique de mesure de la teneur en eau d'un échantillon par titrage. Cette méthode peut définir une humidité relative de 0% à une température de 296 K et un gradient de pression de 1013 hPa (si l'oxygène pur) [50]. Dans notre cas, le résultat prendra non seulement en compte le transfert de matière à travers le copeau de liège comprimé, mais aussi il a lieu à l'interface entre le verre et le liège ; l'un des inconvénients majeurs de ces méthodes est le long temps requis pour atteindre un des résultats.

I.3.3.1.3 Méthode colorimétrique : C'est une méthode qui a été mise au point par Lopes [51]. Cette technique de mesure repose sur le changement de couleur lorsqu'une solution réductrice de carmin d'indigo réagit avec de l'oxygène d'un indicateur coloré. C'est une méthode d'une durée d'analyse très longue malgré les modifications apportées par Brotto [52].

I.3.3.1.4 Méthode conductimétrique : Dans ces conditions, on recourt à la méthode conductimétrique afin de résoudre pas mal de problèmes rencontrés dans ces techniques de mesure, tel que le régime (transitoire ou permanent), la nature du soluté (NaCl ou KCl ou

d'autres), le gonflement (après le contact avec le liquide), le temps d'analyse et les précisions de la mesure (faux contacts).

I.3.3.2 Dispositifs et techniques d'analyse

Afin d'optimiser les conditions expérimentales du procédé de traitement et d'apporter des améliorations, une étude du comportement thermique du matériau est indispensable. Le tableau II.1 donne les différents procédés de caractérisation de biomatériaux. Vue la complexité des substances analysées (Polymères, substances de l'industrie alimentaire et d'autres) et de leur transformation, plusieurs techniques sont souvent simultanées par exemple le couplage entre TGA et ATD ou bien TGA et DSC.

Tableau I.2 : Différentes méthodes de caractérisation du matériau.

Grandeur mesurée	Technique	Référence
Masse	Thermogravimétrie (TG)	[53]
	Thermogravimétrie dérivée (DTG)	[53]
	Détection de gaz évolué (EGD)	[54]
	Analyse de gaz évolué (EGA)	[55]
	Analyse thermoparticulaire (TA)	[56]
Température	Analyse thermique différentielle (DTA)	[53]
	Détermination de la courbe de chauffe	[57]
Enthalpie	Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	[58]
Dimensions	Thermodilatométrie (TDM)	[59]
Propriétés mécaniques	Analyse thermomécanique (TMA)	[60]
	Analyse mécanique dynamique (DMA)	[61]
Propriétés optiques	Thermoptométrie (TPM)	[62]
Propriétés magnétiques	Thermomagnétométrie (TM)	[63]
Propriétés électriques	Thermoélectrométrie (TEM)	[64]
Propriétés acoustiques	Thermosonimétrie (TS)	[65]
	Thermoacoustimétrie (TP)	[66]
Evolution des gaz radioactifs	Analyse thermique d'émanations ETA	[67]
Evolution des particules	Analyse thermoparticulaire TPA	[56]

Les méthodes thermiques sont souvent couplées à d'autres méthodes d'analyse comme l'EGA 'Effluent Gas Analysis', CPG 'Gas phase Chromatography', SM 'Mass spectrometry' et FTIR 'Fourier Transform IR spectroscopy'. De plus, certaines analyses complémentaires sont souvent envisagées telles que la Diffraction X, Fluorescence X, MEB, MET.

I.3.4 Modélisation de transfert de matière dans les solides

Plusieurs auteurs ont utilisé des modèles analytiques afin de calculer de la diffusivité massique lesquels sont basées sur la première et la seconde loi de Fick tout en utilisant des techniques analytiques ou numériques : Superposition ; Transformée de Fourier ; Séparation des Variables ; Transformée de Laplace ; Gradients Conjugués.

Le phénomène de transport du soluté dans les milieux poreux est gouverné par une série d'équations aux dérivées partielles. Le transfert gazeux peut s'effectuer par :

- Diffusion à travers les parois cellulaires et les pores obéissant aux lois de Fick.
- Convection libre ou forcée à travers le milieu selon la taille des pores, qui est gouvernée par les lois de Darcy et de Knudsen.

La loi de Darcy s'applique lorsque le diamètre du pore est beaucoup plus important que le libre parcours moyen de la molécule (Fig. I.5.a). Le débit volumique du fluide circulant dans le pore peut être déterminé par l'équation suivante :

$$Q = \frac{z}{\eta} \frac{\Delta p}{e} A \quad (\text{I.12})$$

Avec : Q débit volumique du fluide ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), Δp la différence de pression de part et d'autre du solide d'épaisseur e (m) et de surface A (m^2), η viscosité dynamique du fluide (Pa.s), z le coefficient de proportionnalité relatif à la résistance du milieu à l'écoulement. La masse volumique ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) du fluide, P_D la perméabilité ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et la densité du flux massique J ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) peuvent être alors reliées par l'équation suivante :

$$J = -\frac{z}{\eta} \frac{\Delta p}{e} \rho = -P_D \nabla P \quad (\text{I.13})$$

$$P_D = -\frac{z}{\eta} \rho \quad (\text{I.14})$$

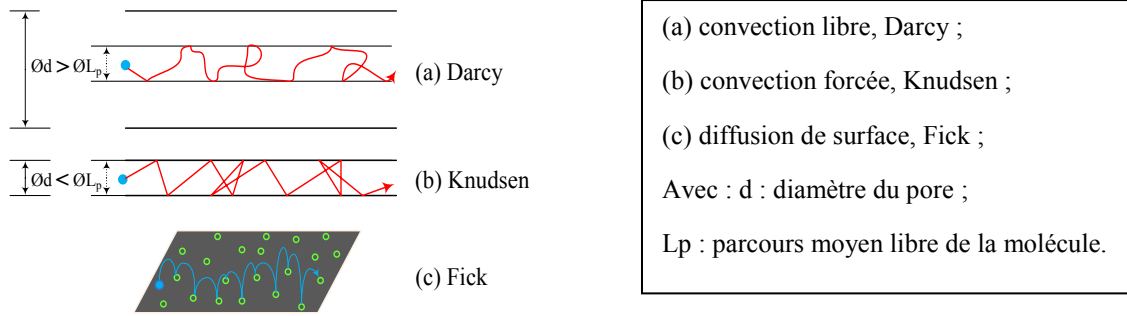


Figure I.5 : Mécanismes de transport de matière dans un matériau poreux.

Pour le transfert de la phase vapeur, on suppose que la pression totale est constante et égale à la pression atmosphérique. Seule la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen sont donc prises en compte.

I.3.4.1 Diffusion de Knudsen

Les interactions entre les molécules sont négligeables. Ainsi, le mouvement de chaque molécule est gouverné par sa propre vitesse moléculaire et ses collisions avec les autres molécules. Le libre parcours moyen de la molécule qui circule est plus important que le diamètre du pore (Fig. I.5.b). L'équation de la densité du flux massique circulant dans ce pore est de la forme [68] :

$$J = -\frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} \frac{\Delta P}{e} = -P_K \nabla P \quad (\text{I.15})$$

Avec : d le diamètre du pore (m), M la masse molaire du gaz (g.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$) et T, la température (K).

I.3.4.2 Diffusion moléculaire

Le mouvement de vapeur d'eau se produit suite à la collision entre les molécules. Ainsi, l'interaction entre les molécules et la matrice du matériau est absente [68].

I.3.4.3 Diffusion surfacique

Le mouvement de molécules est favorisé sous la présence d'un gradient de concentration, gouvernée par la première loi de Fick [49]. Elle s'applique lorsque le diamètre du pore est proche du diamètre moléculaire. Les particules peuvent être des molécules, des atomes ou des ions, des défauts ponctuels, des électrons libres ou des trous électroniques, etc.... La première loi de Fick peut s'écrire dans sa forme différentielle comme suit :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I.16})$$

En régime transitoire, c'est-à-dire lorsque le flux en chaque point varie avec le temps et l'espace, il faut compléter l'équation de Fick par une équation de bilan. Pour des espèces conservatives (absence de réactions chimiques), c'est l'équation de continuité

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{I.17})$$

Combinons les deux expressions :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{I.18})$$

Pour un milieu isotrope de diffusion ($D=\text{cst}$), la seconde loi de Fick [49] s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{I.19})$$

Quelques solutions analytiques de ces équations existent suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions expriment le profil de la concentration $c(x, t)$ et permettent de déduire le coefficient de diffusion D à partir des profils expérimentaux.

I.3.5 Conductivité équivalente des ions

I.3.5.1 Conductivité ionique équivalente à dilution en fonction de la température

Le calcul de la conductivité équivalente limite, λ_x^0 (extrapolation pour une dilution infinie) des ions des solutés utilisés à la température $T(^{\circ}\text{C})$ est déterminée à partir de l'expression suivante [69] :

$$\lambda_x = \lambda_{25}^0 + a(T-25) + b(T-25)^2 + c(T-25)^3 \quad (\text{I.20})$$

Pour quelques espèces ioniques, les valeurs de a , b , c et λ_{25}^0 sont regroupées dans le tableau I.3 :

Tableau I.3 : Valeurs de a , b , c et λ_{25}^0 , [69]

Ion	a	10^2xb	10^4xc	λ_{25}^0
Na^+	1.092	0.472	- 0.115	50.10
K^+	1.433	0.406	- 0.318	73.50
Cl^-	1.540	0.465	- 0.128	76.35

I.3.5.2 Coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans un milieu poreux

La diffusivité massique D (cm^2/s) pour l'anion Y et du cation X dans l'eau peut être calculée à partir de la loi de Nernst – Einstein, [70] :

$$D_{X^+Y^-/H_2O} = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{\frac{1}{Z_{Y^-}} + \frac{1}{Z_{X^+}}}{\frac{1}{\lambda_{Y^-}^0} + \frac{1}{\lambda_{X^+}^0}} \quad (I.21)$$

Avec : $R = 8.3144$ J/(mol.K) la constante des gaz parfait, $F = 96485$ Coulomb/mol le nombre de Faraday et Z la charge ionique (en valeur absolue) de l'anion et/ou du cation.

I.3.5.3 Concentration du soluté au cours de la désorption

La conductivité électrique du soluté NaCl, indiquée par le conductimètre, est donnée par la relation suivante.

$$\Lambda_{NaCl} = \sum_i (\lambda_i \cdot z_i \cdot c_i) = \lambda_{Na^+} \cdot c_{NaCl} + \lambda_{Cl^-} \cdot c_{NaCl} = c_{NaCl} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \quad (I.22)$$

Avec λ_i la conductivité équivalente de l'espèce ionique i , calculée par l'équation II.16 et c_i la concentration en ions *gramme par litre*. Autrement dit, la concentration du soluté au cours du temps est donnée par :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Concentration de désorption} \\ \text{de (i) au temps (t)} \end{array} \right) = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Conductivité de (i) mesurée par} \\ \text{le conductimètre au temps (t)} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Conductivité initiale de (i) indiquée} \\ \text{par le conductimètre au temps } t=0 \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{Conductivité équivalente} \\ \text{cationique à la température (T)} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Conductivité équivalente} \\ \text{anionique à la température (T)} \end{array} \right)} \quad (I.23)$$

D'où :

$$\begin{aligned} c_{NaCl} (mM) &= \frac{\Lambda_{NaCl}}{[\lambda_{Na^+}(T) + \lambda_{Cl^-}(T)]} \\ &= \frac{(\Lambda_{NaCl})_t - (\Lambda_{NaCl})_{t=0}}{[\lambda_+^0 + a_+(T-25) + b_+(T-25)^2 + c_+(T-25)^3] + [\lambda_-^0 + a_-(T-25) + b_-(T-25)^2 + c_-(T-25)^3]} \end{aligned} \quad (I.24)$$

I.3.5.4 Quantité et concentration du soluté transféré à l'équilibre

La quantité du soluté libéré à l'équilibre pour des temps suffisamment longs peut être calculée à partir de l'expression suivante, [69] :

$$m_\infty = 10^6 \cdot c_0 \cdot (v_{sol})_{coupeau} = 10^6 \cdot c_0 \cdot \varepsilon_H \cdot v_{sol,H} = 10^6 \cdot c_0 \cdot \varepsilon_H \cdot e_H \cdot S_H \quad (I.25)$$

Avec : c_0 la concentration initiale corrigée du soluté contenue dans le copeau humide en (mol/l), $v_{sol,H}$ le volume de la solution occupant l'espace vide du copeau humide en (m^3), e_H l'épaisseur du copeau humide en (m), S_H la surface de la face latérale du copeau humide en (m^2) et ε_H la porosité à l'état humide de l'échantillon. On suppose que pour des temps infinis, la quantité de matière contenue dans le copeau est transférée est équilibrée avec la solution. La concentration infinie (en mM) sera donc :

$$c_\infty = \frac{m_\infty}{v_{sol}} = \frac{10^6 \cdot c_0 \cdot \varepsilon_H \cdot e_H \cdot S_H}{v_{sol}} \quad (I.26)$$

Avec : v_{sol} le volume de la solution liquide (en l) immergeant l'objet. De même, il sera possible d'atteindre la quantité de la substance libérée expérimentalement à l'instant t (m_t)_{exp} à partir de la concentration instantanée (c_t)_{exp} mesurée par le conductimètre :

$$(m_t)_{exp} = (c_t)_{exp} \cdot v_{sol} \quad (I.27)$$

I.3.6 Isothermes de sorption

La courbe de sorption ou isotherme d'adsorption représente la teneur en eau d'un produit en fonction de l'humidité relative d'équilibre (HRE) ou l'activité de l'eau A_w à une température T donnée.

$$A_w = \frac{HRE}{100} \quad (I.28)$$

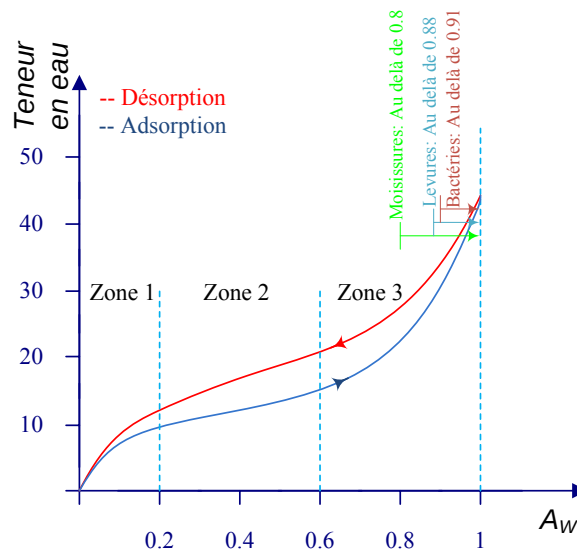


Figure I.6 : Courbe théorique de sorption et de désorption d'un matériau

- Isotherme de désorption (séchage) si on part d'un produit saturé en eau ;
- Isotherme d'adsorption (humidification) si on part d'un produit sec.

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent trois zones, chacune correspond à un mode de fixation particulier de l'eau sur l'échantillon (Fig. I.6) :

- ♣ Zone 1 : Elle correspond à l'eau liée sous forme de monocouche moléculaire à la surface du produit ;
- ♣ Zone 2 : Elle correspond à l'adsorption des molécules sur la monocouche précédente. L'isotherme est linéaire dans cette partie et l'eau faiblement liée est dans un état intermédiaire entre vapeur et liquide ;
- ♣ Zone 3 : Elle correspond à l'eau libre dans les pores. L'épaisseur de la pellicule est suffisamment petite pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau micro-capillaire constitue une phase continue.

Plusieurs auteurs ont décrit les procédures d'obtention des isothermes de sorption de l'eau par différentes méthodes, et cela en fonction de leur objectif [71]. On cite parmi ces méthodes, les méthodes gravimétriques (dynamique et statique) les plus utilisées, hygrométriques ou encore manométriques [72]. D'autres auteurs utilisent les humidificateurs mécaniques et des dessiccateurs [73].

I.3.6.1 Modèles d'isothermes de sorption

Sur le plan de la modélisation, plusieurs auteurs ont proposé des modèles de sorption théoriques, semi-théoriques et empiriques concernant les matériaux cellulosiques lesquels sont articulés sur deux concepts :

- Le premier est le multicouches où la sorption d'eau est due à la sorption surfacique où les molécules retenues avec une énergie plus faible ;
- Le deuxième est la solution-polymère où on considère que le liège est un matériau composé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine et que la sorption d'eau est due à la sorption volumique où les molécules d'eau sont fortement liées au liège. Plusieurs modèles décrivant la sorption de l'eau dans une substance hygroscopique [74, 75]. Mais les critères de choix des modèles pour la description étaient la mesure dans laquelle le modèle pouvait être testé, son degré de d'adaptation et concordance avec la pratique et

son étendue d'utilisation. Le tableau I.4 regroupe les modèles ont été proposés et testés dans la littérature pour corrélérer la teneur en eau à l'équilibre avec l'humidité relative.

Tableau I.4 : Modèles d'isothermes de sorption.

Modèles	Expressions	Références
Henderson-Thompson	$X_{we} = 0,01 \left[\frac{-\log(1 - a_w)}{10} \right]^{1/n}$	[76]
White et Eiring	$X_{we} = \frac{1 - a_w}{b \cdot a_w}$	[77]
Kaleemullah, 2004	$X_{we} = a - b \cdot \exp(-c \cdot T \cdot a_w^d)$	[78]
Caurie	$X_{we} = \exp \left[a_w \cdot \ln(v) - \frac{1}{4,5 X_s} \right]$	[77]
Modified Chung and Pfo	$X_{we} = \exp \left[\frac{-a \cdot \exp(-b \cdot a_w)}{T + c} \right]$	[79]
Modified Halsey	$X_{we} = \left[\frac{A}{\ln(1/a_w)} \right]^{1/b}$	[79]
Modified Henderson	$X_{we} = 1 - \exp[-a(T + b)a_w^c]$	[80]
GAB	$X_{we} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w)(1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)}$	[81]
Henderson	$X_{we} = 1 - \exp(-aT \cdot a_w^b)$	[82]
Smith	$X_{we} = B + A \cdot \log(1 - a_w)$	[83]

Où : a , b , c , d sont les paramètres des équations ; X_{we} , l'humidité relative d'équilibre exprimée en décimale ; a_w , l'activité de l'eau exprimée en % ; T , la température en Kelvin.

La qualité de l'ajustement est déterminée à l'aide de l'écart en pourcentage relatif moyen (P%), de l'écart-type (S) et du coefficient de corrélation (r). Ces grandeurs permettent l'analyse de la significativité des modèles lesquelles sont données par les équations suivantes [84] :

$$P = \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \left| \frac{Xe_{Jcal} - Xe_{Jexp}}{Xe_{Jexp}} \right| \quad (I.29)$$

$$S = \sqrt{\sum_{j=1}^N \left| \frac{(Xe_{Jcal} - Xe_{Jexp})^2}{N - n_p} \right|} \quad (I.30)$$

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{j=1}^N (Xe_{Jcal} - Xe_{Jexp})^2}{\sum_{j=1}^N (\bar{Xe} - Xe_{Jexp})^2}} \quad (I.31)$$

Où : $\bar{Xe} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Xe_j$; Xe_{Jcal} et Xe_{Jexp} sont des valeurs prédites et expérimentales.

Pour un bon calage, la valeur de P doit être inférieure à 10%, selon Park [85].

I.4 Propriétés et caractérisations du liège

I.4.1 Gestion durable du liège

Le liège est l'écorce du chêne-liège (*Quercus suber* L) ; C'est un tissu végétal composé d'une agglomération de cellules remplies d'un mélange gazeux semblable à l'air et doublées de couches alternées de cellulose et de subérine. C'est une matière première naturelle, avec des propriétés uniques qui lui confèrent un caractère incomparable.

Le liège est une espèce répandue, d'une importance cruciale pour l'économie et l'écologie, selon l'institut méditerranéen du liège ; La suberaie mondiale totaliserait environ 2687000 hectares répartis sur sept pays selon la figure I.7 :

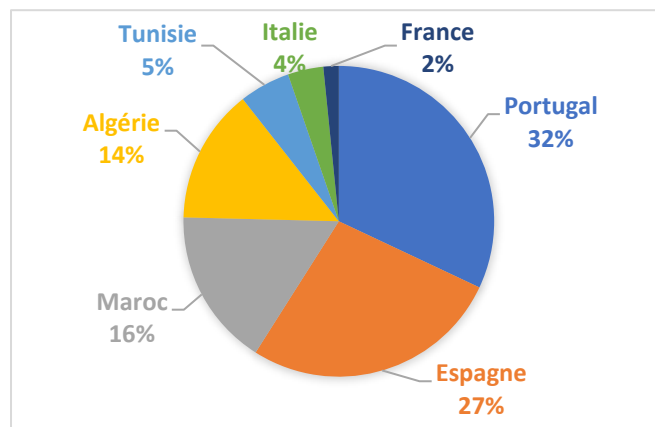


Figure I.7 : Superficie de la production mondiale en liège. [3]

Du point de vue de leur importance écologique, les forêts de chêne-liège sont reconnues pour leur production de liège, mais aussi pour leur contribution à la protection contre l'érosion et la lutte contre la désertification, ainsi que sur le paysage avec valeur esthétique [86, 87]. La production mondiale de liège atteint environ 300.000 tonnes par an [88] (Fig. I.8).

La production de liège est généralement considérée comme durable car on ne coupe pas le tronc d'arbre pour obtenir du liège. Seule l'écorce est décapée pour récolter le liège.

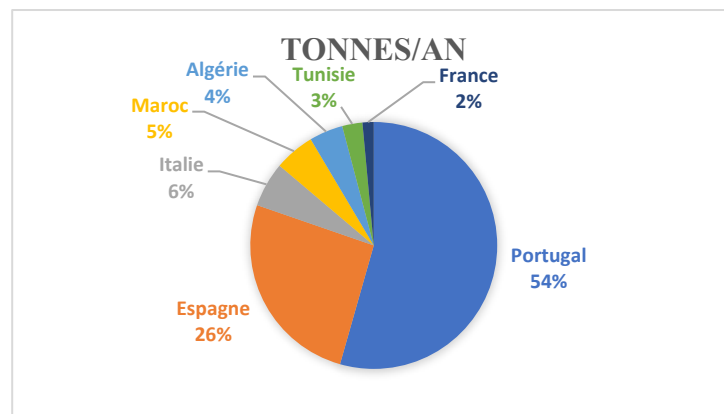


Figure I.8 : Production mondiale du liège en Tonnes par an [3]

L'arbre a une durée de vie de 250-350 ans. Chaque arbre de liège donne son fruit dès la troisième année (Fig. I.9).

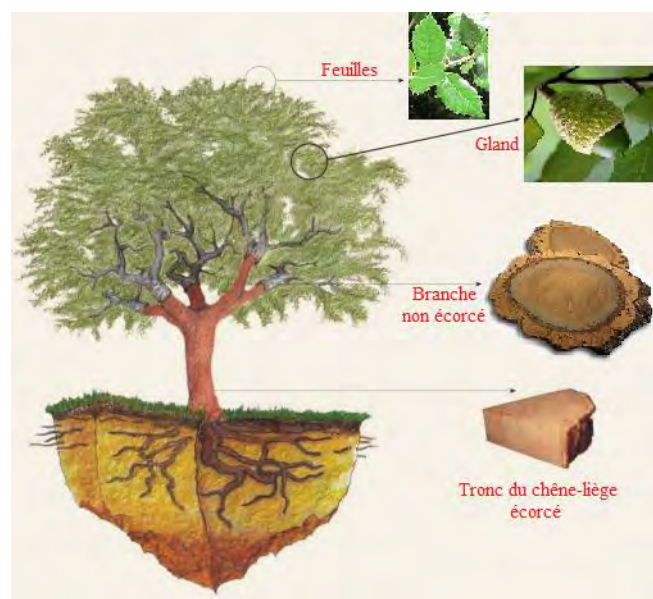


Figure I.9 : Description du chêne-liège

I.4.2 Récolte

Le liège est extrait du début mai à la fin août, lorsque le liège peut être écorcé de l'arbre sans causer des dommages. Lorsque l'arbre atteint 25-30 ans et environ 60 cm de circonférence totale, le liège peut être retiré pour la première fois. Cependant, cette première récolte produit toujours du liège de qualité médiocre ou "vierge". L'écorce des premières récoltes peut être utilisée (forme agglomérée) pour la fabrication de revêtements de sol, de chaussures, d'isolation et d'autres produits industriels.

Les chênes-lièges sont récoltés tous les neuf ans, une fois arrivés à la maturité, bien qu'il puisse prendre jusqu'à 13 ans pour atteindre une taille acceptable.

Un extracteur utilise une hache très tranchante pour faire deux types de coupes sur l'arbre : une coupe horizontale autour de la plante, appelée couronne ou collier, à une hauteur d'environ 2 à 3 fois la circonférence de l'arbre, et plusieurs coupes verticales appelées règles ou ouvertures. C'est la phase la plus délicate du travail car, même si la coupe du liège nécessite une force importante, l'extracteur ne doit pas endommager le phellogène sous-jacent, sinon l'arbre sera endommagé (Fig. I.10).



Figure I.10 : Extraction de la blanche du liège

Ces parties libérées du liège sont appelées planches. Les planches sont généralement enlevées à la main. Le liège est empilé en tas dans la forêt ou dans les cours d'une usine et est généralement laissé à sécher à l'air libre, après quoi il peut être transporté pour la transformation. La bonne manière de stockage est sur du béton plutôt que sur de la terre nue, réduisant ainsi le risque de contamination.

L'année de la récolte est marquée sur le tronc, afin que chaque arbre ne soit pas récolté au mauvais moment (Fig. I.10). Si le produit est de haute qualité, il est appelé liège "doux", sert à la fabrication des bouchons de bouteilles [89].

I.4.3 Structure physique du liège

Le liège est une enveloppe biologique naturelle qui protège le chêne de liège contre les variations climatiques, les incendies et les attaques biologiques. Il est utilisé dans le monde entier dans diverses applications, notamment les dispositifs flottants, les produits d'étanchéité et les matériaux d'isolation [90].

La structure de liège a été étudiée pour la première fois il y a très longtemps par Hooke [91], ensuite, elle a été actualisée par une description de la cellule dans les trois directions du liège : longitudinale, transversale et radiale [92, 93]. La caractérisation structurale physique et anatomique du liège ouvre un horizon spectaculaire dans des domaines d'utilisation très variés.

La bonne qualité du liège est évaluée par l'absence des canaux lenticulaires (lenticelles), qui endommage la rigueur de la structure et à travers laquelle ils font l'échange des gaz entre l'environnement et l'arbre [94]. Cette caractéristique de l'état de surface du liège a fait l'objet de plusieurs études [95, 96] pour enrichir récemment ces études par Oliveira [97].

Les cellules prismatiques de liège ont une forme hexagonale et sont organisées selon une structure en nid d'abeilles dans le plan radial et reliant base à base (Fig. I.11. a). En revanche, dans les plans axial et tangentiel, elles présentent une forme plutôt parallélépipédique (forme de briques), avec la présence d'ondulations sur la longueur de la paroi dans la direction tangentielle (Fig. I.11. b).

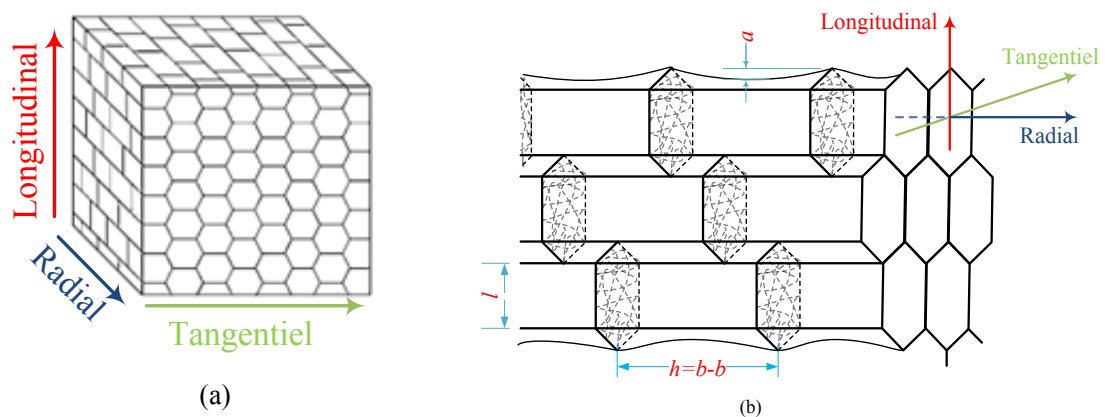


Figure I.11 : Sens orthotropique du liège.

Sa formation et son développement à travers le phellogène qui produit le périderme de l'écorce, une couche méristématique (c'est-à-dire avec une capacité de division cellulaire) ont été caractérisés par Graça [98].

La taille et la forme des cellules de liège sont présentées dans la littérature d'une façon prospère [5, 99]. La figure I.12 représente, de manière schématique, la structure d'une seule cellule en forme de prisme avec ses dimensions caractéristiques : La surface de la base du prisme est de $4 \text{ à } 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ avec un bord moyen de la base du prisme de $13 \text{ à } 15 \mu\text{m}$; La hauteur du prisme est généralement comprise entre $30 \text{ et } 40 \mu\text{m}$. Le volume cellulaire moyen est d'environ $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ et le nombre de cellules par unité de volume est compris entre 4×10^7 et 7×10^7 . Les parois des cellules sont minces et ont une épaisseur de $1 \text{ à } 1,5 \mu\text{m}$. La fraction volumique solide du liège est donc très faible, environ 10% [23]. Ces dernières peuvent varier en fonction de la saison ou encore de l'âge de l'arbre.

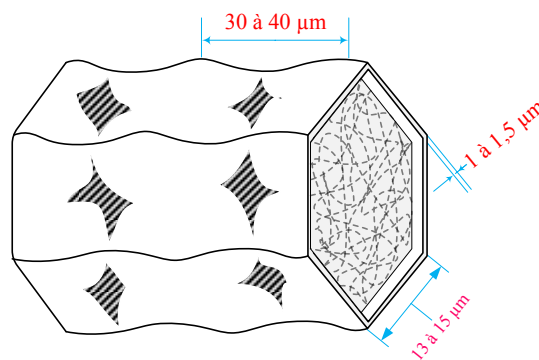


Figure I.12 : Structure schématique d'une cellule de liège.

I.4.4 Anatomie du liège

En botanique, le liège représente la partie externe de l'écorce du chêne (*Quercus suber* L.). Il est constitué de cellules mortes subérisées produites par le phellogène (Fig. I.13) [100], et représente la croissance secondaire de la tige, même il joue le rôle d'une barrière entre les cellules de la tige et les agressions du milieu environnant [101].

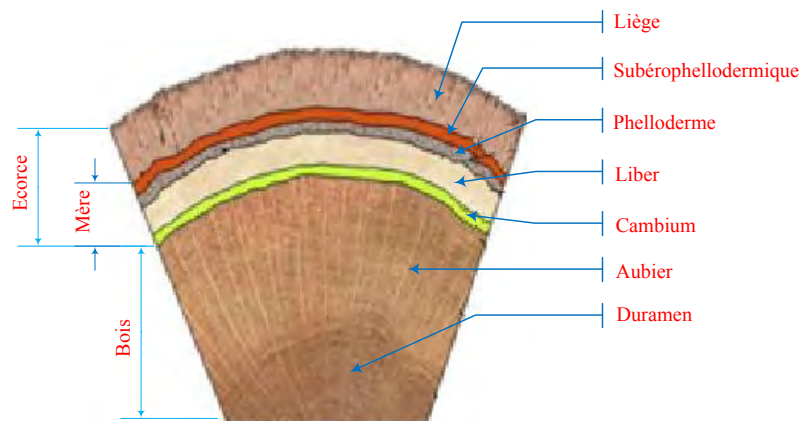


Figure I.13 : Coupe transversal du chêne de liège.

La présence des canaux cylindriques, orientés radialement à l'axe de l'arbre, favorisent les échanges gazeux avec le milieu environnant et assurent le renouvellement des cellules [6].

Le liège a la faculté de se reproduire par ce nouveau phellogène. Le premier écorçage, appelé démasclage, a lieu lorsque l'arbre atteint l'âge de 25-30 ans. Ce liège est appelé liège male vierge (Fig. I.14.a). Ensuite, un écorçage après tous les neuf ans conduit à une épaisseur d'environ (27 mm). Au-delà de la deuxième récolte, on remarque une amélioration successive de la qualité de liège [102]. Il possède une structure déjà plus régulière, plus lisse d'une meilleure qualité est appelée 'liège femelle' (Fig. I.14.b). Cette structure a fait l'objet d'une étude de caractérisation très objective donnée par Oliveira [103].

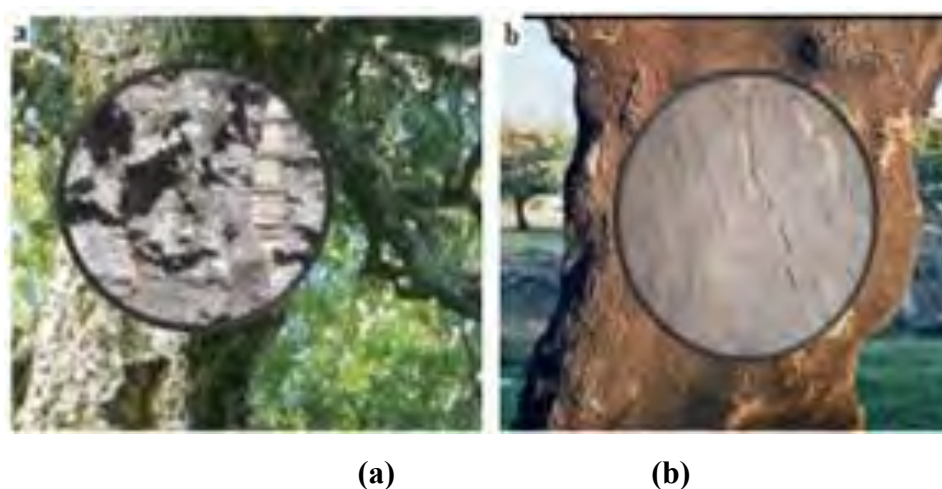


Figure I.14 : Différents types de liège.

I.4.5 Composition chimique du liège

Les premières tentatives de caractérisation de la composition chimique du liège remontent à 1787 par Brugnatelli à 1815 par Cheveul [104]. La répartition de ces composés dans les parois cellulaires par d'autres auteurs a eu lieu en utilisant un grand nombre d'échantillons [105, 106, 107]. La composition chimique du liège dépend de plusieurs facteurs influençant tels que l'origine géographique, le climat, les conditions du sol, l'origine génétique, la dimension de l'arbre et l'âge (vierge ou reproductrice) [108]. Cette variabilité avec la présence de la subérine offre toujours des propriétés meilleures d'élasticité et de faible perméabilité [109, 110].

Silva [111] a montré que la structure cellulaire de la paroi en liège consiste en une mince lamelle moyenne (paroi primaire interne), riche en lignine, et en une paroi secondaire épaisse constituée d'une alternance de lamelles de subérine, cire et de la lignine ajouté par Bento [112], et en une mince paroi tertiaire en polysaccharides (Fig. I.15).

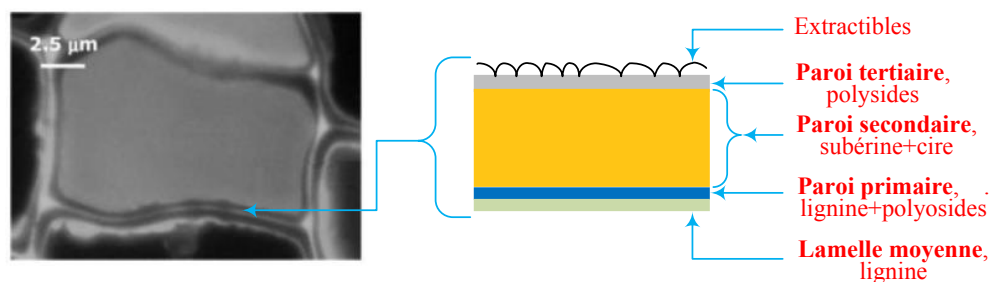


Figure I.15 : Structure de la paroi cellulaire en chêne-liège

Dans cette partie, on consacre une brève description de la subérine de liège, de la lignine et des polysaccharides afin de mieux comprendre les effets de leur composition chimique et de leur architecture sur les propriétés du liège (Fig. I.16).

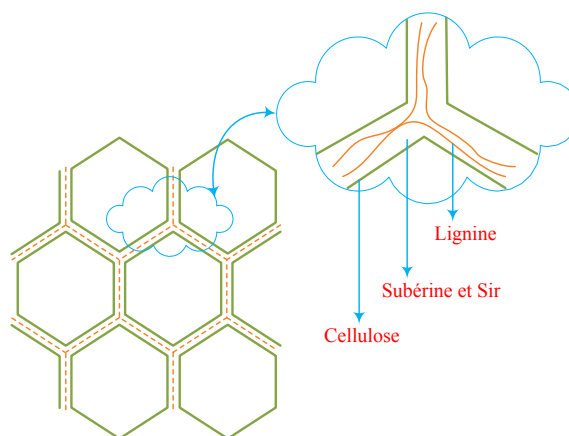


Figure I.16 : Représentation schématique des cellules de liège.

I.4.5.1 Subérine

La subérine est le composant biopolymère le plus important dans le tissu de liège. Il a été quantifié de 37,8% [44, 113] à 60-62% [114, 115]. Il participe à la stabilité de la structure des cellules de liège, comme il a été observé expérimentalement l'effondrement des cellules après l'avoir partiellement enlevé [44].

La subérine est un polyester amorphe naturel aliphatique-aromatique selon Gandini [116]. Il est composé de deux domaines réticulés par des liaisons ester et des liaisons glycérol : le polyaliphatique de subérine SPAD et le poly-aromatique (ou poly-phénolique) de subérine SPPD [117], présentent 50% de la subérine [118]. Cette valeur est très variable d'un auteur à un autre [114, 115, 119, 120], en fonction des protocoles utilisés et de la précision de mesure.

Le polyaliphatique de subérine est principalement composé : d'acide-hydroxyalcanoïque (jusqu'à 52% des monomères subérinés [120]), puis les acides α , -alcanedioïques (jusqu'à 46%), et enfin les acides aliphatiques et les acides gras.

Ces longues chaînes de carbone (C16 à C26) sont associées à la flexibilité et à l'hydrophobicité des tissus de liège. Certains des plus abondants, les composés présents dans le SPAD sont représentés à la figure I.17 [116].

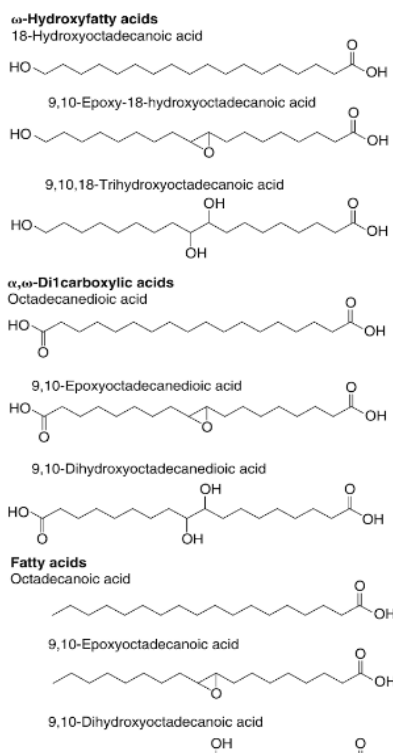


Figure I.17 : Représentation des monomères typiques composant le SPAD du liège, organisés de haut en bas par ordre de concentration décroissante [116].

Zimmermann [50] a montré que le tissu subérisé contient une quantité importante d'acides hydroxycinnamiques et une quantité relativement plus faible de monolignols telle que celle attendue pour un tissu lignifié [117], ce qui a permis de définir ce domaine de la subérine : SPPD, (Fig. I.18).

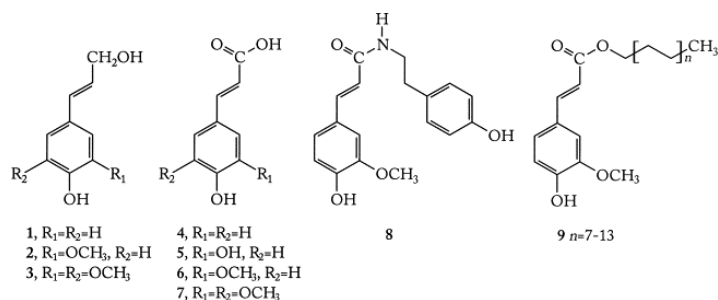


Figure I.18 : Précurseurs phénoliques détectés dans le domaine SPPD du liège [117].

Après une synthèse actualisée, la subérine est le principal polymère structural des parois des cellules en liège et représente plus de 50%. Le domaine aliphatique réticulé donne la souplesse de la paroi cellulaire et la partie aromatique (principalement des acides, comme les acides hydroxycinnamiques) liée par estérification, liaison éther et réticulation du glycérol au domaine aliphatique, confère leur rigidité aux parois cellulaires. La structure de la subérine n'est donc pas encore clairement définie. Seul un modèle de structure ayant été proposé pour la subérine du liège (Fig. I.19).

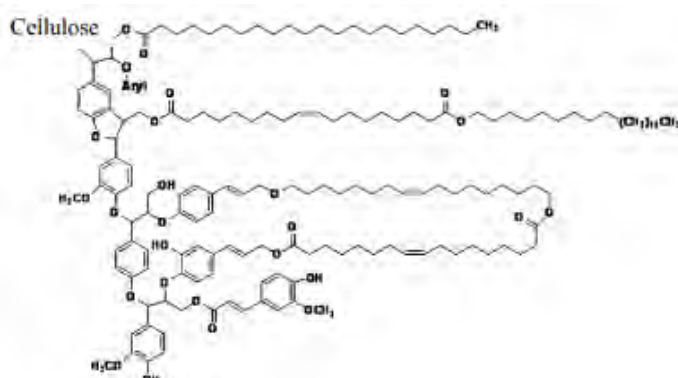


Figure I.19 : Structure proposée pour la subérine du liège [111].

I.4.5.2 Lignine

On a également remarqué l'apparition d'un deuxième type de domaine de liège polyaromatique, la fraction de lignine bien connue. La lignine est le deuxième composant en importance du liège, représentant environ 22% en poids des parois cellulaires [114]. Comme il a été démontré pour la subérine, si la lignine est retirée de la paroi cellulaire, la cellule de liège se serait effondrée [44]. Dans ce sens, la lignine est également un polymère structural de la paroi cellulaire du liège.

La lignine est le résultat de la déshydrogénation de précurseurs phénoliques, comme l'alcool de coniféryle (Fig. I.20), via un processus de couplage radicalaire [121]. Le couplage différent entre les unités de précurseurs phénoliques et la structure cyclique du carbone aromatique confère à la lignine une structure chimique rigide qui contribue aux propriétés mécaniques du liège.

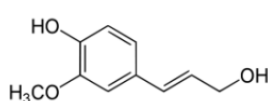


Figure I.20 : Alcool de coniféryle.

La lignine est un composant de la paroi cellulaire primaire ; Elle compose la matrice dont laquelle est intégré le domaine polyaromatique de la subérine. Les autres composants de cette matrice sont des polysaccharides

I.4.5.3 Polysaccharides

Le troisième polymère structural de la cellule végétale est la cellulose (homopolymère) et l'hémicellulose (hétéropolymère), représentant environ 20% en masse de la composition chimique du liège. Les polysaccharides sont beaucoup moins abondants dans le liège que dans le bois ou dans d'autres tissus de l'écorce (environ 70%) [44]. Comme pour la subérine et la lignine, l'importance structurale des polysaccharides a été démontrée en les retirant de la cellule de liège et en observant l'effondrement des cellules [44]. La cellulose est un homopolysaccharide linéaire de molécules de glucose liées par des liaisons glycosidiques 1-4 (Fig. I.21 ; I.22). Dans la cellule de liège, la cellulose (environ 10% en poids) est située dans les parois primaires (paroi externe) et tertiaire (paroi intercellulaire).

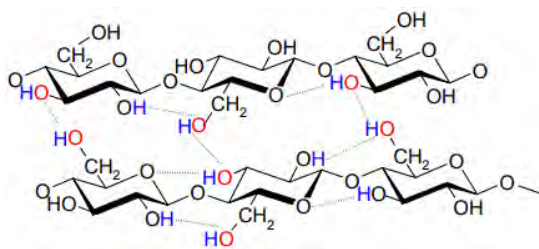


Figure I.21 : Cellule unitaire en cellulose, avec une liaison glycosidique β -(1-4)[122].

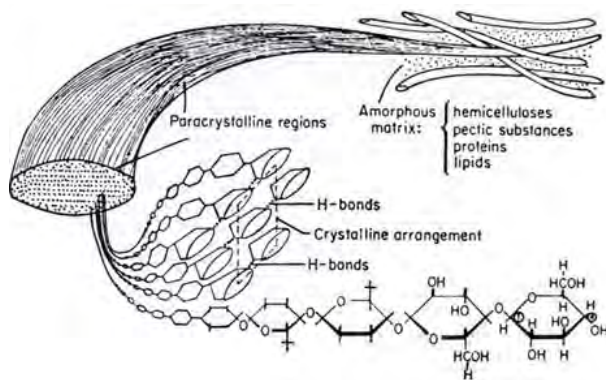


Figure I.22 : Composition chimique et types de liaisons dans l'hémicellulose.

La présence de la subérine et la lignine dans le liège offre une place très spéciale en termes de propriétés entre les autres matériaux naturels ou synthétiques. La quantité de la subérine dans la composition chimique du liège a été rapportée par différents auteurs, à commencer par la composition donnée par Klauber [123]. La subérine, représentant 58% de la masse de liège, se

trouve dans ses tissus situés dans le périderme des écorces en tant que composant structural de ses parois cellulaires, a également été identifiée comme étant responsable des propriétés mécaniques et du profil hydrophobe du liège par Fortes [124]. Son rôle est de protéger la plante contre les agressions environnementales telles que les incendies. Sa stabilité chimique la distingue pour son imperméabilité aux liquides et aux gaz [125].

Pereira [23] a rétabli la couverture la plus large possible en composition chimique du liège de plusieurs sites. Le tableau I.5 montre la composition chimique du liège par rapport à la masse sèche au four et en proportion des composants structuraux [23]. La subérine représente dans cette étude en moyenne de 53% des composants structuraux et le deuxième composé majoritairement présent dans le liège est la lignine ; Environ 25 % en masse. Son rôle est d'apporter une certaine rigidité aux parois cellulaires en complément de la subérine.

La cellulose et les hémicelluloses représentent respectivement environ 10 et 11% des composants de la paroi cellulaire structurale.

Tableau I.5 : Composition chimique du liège selon différents auteurs.

Type de liège	Subérine (%)	Polysaccharide (%)	Lignine (%)	Cendre (%)	Références
Non Spécifié	58	22	12	1	[126]
Non Spécifié	45	12**	27	5	[127]
Natif	38.6	18.2	21.7	15.3	[23]
Reproduction	33.5	25	26	2.5	[23]
Natif	45	12	27	5	[111]
Natif	-	23*	33	4	[129]
Reproduction	21.1 à 53.1	2.3 à 33	14.8 à 31	0.4 à 3.3	[128]
Reproduction	48	12	29	2.1	[130]
Reproduction	40	18	22	15	[108]

* Carbohydrates ** Cellulose + Polysaccharides

Le liège contient également une quantité appréciable de substances extractives comprenant à la fois des composés non polaires et polaires respectivement 6 et 10% de la masse de liège séché au four [23]. Malgré ces études très élargies, la connaissance exacte de la structure chimique des principaux composants du liège reste inconnue [124], en raison de l'influence directe de la méthode utilisée sur le résultat final d'une part, et de la variabilité naturelle du liège provenant de la même forêt [22] et du même arbre d'autre part [106].

I.4.6 Propriétés physiques et mécaniques du liège

Le chêne-liège est la seule espèce au monde à produire de telles écorces épaisses, de structure uniforme, qui se développent spontanément pour recouvrir les tissus en train de mourir. L'écorce de cet arbre, en langage courant, le "liège" est un tissu constamment nécrotique formé au cours du cycle de vie de ces arbres par la coupe transversale en expansion constante de leurs troncs et de leurs branches [99]. En raison de sa structure morphologique et de sa composition chimique particulière, le liège présente des propriétés uniques. Sa structure en nid d'abeilles composée de minuscules cellules prismatiques de forme hexagonale qui sont disposées en colonnes parallèles à la direction radiale de l'arbre et reliant base à base [93].

Il y a des variations périodiques de la taille et de la densité des cellules au cours de la saison de croissance annuelle avec formation d'anneaux de croissance sous l'effet climatique et nature de sol [131].

L'analyse par MEB de Pereira [93] a conduit à la description des cellules de liège idéales en tant que polyèdres à 14 côtés. Les propriétés du liège découlent naturellement de la structure et de la composition chimique de ses membranes cellulaires extrêmement résistantes et flexibles, qui sont étanches à l'eau et à l'air. Étant donné qu'environ 89% du tissu de l'écorce est constitué de matière gazeuse, la densité de liège est extrêmement faible, ce qui témoigne de l'énorme différence entre le volume et le poids du matériau.

Leur composition chimique comprend : en quantité dominante la subérine qui est le composant principal des parois cellulaires, responsable de l'élasticité du liège ; la lignine ; la cellulose et les polysaccharides qui composent les parois cellulaires qui aident à définir la texture du liège ; l'acide tannique "Tanins" composés polyphénoliques responsables de la couleur ; la cire c'est des composés hydrophobes qui garantissent l'imperméabilité du liège et d'autres substances telles que l'eau, de la glycérine et divers ingrédients [132]. La structure physico-chimique a offert aux industriels ces propriétés avantageuses :

I.4.6.1 Légèreté

L'air contenu dans les microcellules en liège représente 90% de son volume, ce qui lui confère une densité allant de 190 à 250 kg / m³. C'est donc un matériau cinq fois plus léger que l'eau, et comme il n'absorbe pas l'eau, il est pratiquement insubmersible. Pendant des milliers d'années, c'est sa caractéristique la plus évidente et la plus célèbre [133]. Depuis l'antiquité, le liège est utilisé dans les équipements de pêche.

I.4.6.2 Imperméabilité aux liquides et aux gaz

Le liège doit cette particularité à la présence accrue de subérine (mélange complexe d'acides gras et d'alcools organiques lourds) qui rend le liège imperméable aux liquides et aux gaz. La teneur pondérale est de 39 à 45% de la masse du liège, ce qui le place en tête pour la fabrication des bouchons [134, 135].

I.4.6.3 Propriétés d'isolation thermique

La conductivité thermique de ce matériau est comprise entre 0,037 et 0,040 W/(m.K) [136]. Outre cet avantage, il convient de noter sa très grande capacité calorifique spécifique [137]. Cette valeur se traduit par une grande inertie thermique du liège. Contrairement aux autres matériaux, il conserve ses propriétés isolantes sur une très large plage de températures.

À cet égard, il est de loin supérieur, par exemple, à la mousse de polystyrène, qui s'évapore sous l'influence de températures élevées. En raison de la faible conduction thermique, le liège est toujours agréable au toucher ; il est très isolant thermiquement en contact avec le corps.

I.4.6.4 Propriétés acoustiques et anti-vibration

Le liège peut absorber de 30 à 71 % de l'énergie acoustique dans la plage de fréquences de 400 à 4000Hz. La structure du liège et sa flexibilité lui permettent de supprimer simultanément les bruits aériens et les bruits de choc et d'éliminer les zones de ponts sonores [138]. Le liège, grâce à sa structure spécifique, absorbe les ondes sonores et les vibrations.

I.4.6.5 Flexibilité et compressibilité

Les membranes cellulaires du liège sont très flexibles, ce qui signifie qu'il reste compressible et élastique et qu'après avoir retiré la pression, il reprend sa forme antérieure [139]. Lorsque le liège est soumis à des contraintes élevées, le gaz dans les cellules est comprimé et sa structure diminue en volume. Lorsque la pression est relâchée, le liège reprend immédiatement sa forme et son volume d'origine, ne laissant apparaître aucune trace de déformation appréciable.

Les produits du liège ont une résistance mécanique élevée et sont capables de conserver des propriétés mécaniques dans la plage de températures allant de 80°C à 140°C. De plus, il est complètement biodégradable, renouvelable et recyclable.

I.4.7 Propriétés chimiques du liège

I.4.7.1 Inertie et résistance chimique

Le liège est chimiquement inerte. Sa structure est non seulement imperméable aux liquides et aux gaz, mais également en contact avec eux, elle ne réagit pas chimiquement. Le liège conserve également la neutralité du goût et de l'odeur et n'absorbe pas les odeurs [140].

I.4.7.2 Résistance à la corrosion biologique

La corrosion est due à l'humidité et aux conditions favorables de décomposition biochimique. La résistance accrue à la corrosion biologique du liège est due, entre autres, à la présence de tanins et à l'absence de matière protéique susceptible de se dégrader. Il conserve également la résistance aux champignons et aux moisissures. Ses surfaces et ses structures ne constituent pas un milieu propice à la moisissure et ne créent pas de conditions propices à leur fixation [141].

I.4.7.3 Respect de l'environnement et retard de flamme

Le liège est un matériau provenant d'arbres autorégénérant. Son utilisation ne nuit donc pas à l'environnement. Les panneaux de liège sont difficilement inflammables en raison de leur grande inertie thermique ; Il ne propage pas les flammes et ne libère pas de gaz toxiques pendant la combustion [142].

I.4.7.4 Propriétés antistatiques

La surface du liège n'accumule pas de charges électriques ; En d'autres termes, le liège n'est pas électrisé, de sorte que le phénomène d'attraction et d'absorption de la poussière n'a pas lieu. Les surfaces en liège sont donc faciles à nettoyer. Pour les personnes allergiques et les asthmatiques, l'utilisation du liège dans les zones qu'ils utilisent permet de limiter leur contact avec les allergènes.

I.4.7.5 Durabilité

Le liège est classé parmi les matériaux organiques les plus durables. Il n'est pratiquement pas sujet au vieillissement et malgré le passage des années, même sans subir d'imprégnation, il ne perd pas ses propriétés.

I.4.7.6 Facilité de Recyclable et utilisation

Le liège peut être traité avec de simples outils de coupe et de sciage. Il adhère bien aux surfaces inégales car il épouse leur forme [143]. Il a de bonnes propriétés adhésives, le rendant facile à coller à diverses surfaces. Comme le produit peut être recyclé et, après broyage, le granulé obtenu est utilisé dans d'autres produits. Pour précision.

I.4.7.7 Propriétés hypoallergéniques

Ce matériau n'est pas nocif pour la santé. Il n'est pas toxique, au contact avec la peau ne provoque aucune allergie, ni en cas d'ingestion accidentelle dans le tractus gastro-intestinal [144]. Parce qu'il n'absorbe pas la poussière, il ne pose aucun risque pour les personnes asthmatiques. Chubar et Sen [145, 146] ont étudié le liège en tant que biosorbant des métaux lourds, les hydrocarbures aromatiques polycycliques [147] et le pétrole [148].

Les propriétés uniques du liège font de lui un matériau très ciblé par les chercheurs. Ces caractéristiques ont trait aux performances d'isolation pour les quatre modes de transfert : thermique ; massique ; phonique et antivibratoire (tableau I.6).

Tableau I.6 : Performances et domaines d'utilisations de liège

Performances	Utilisations	Références
Léger	Matériel de pêche	[133]
Elastique et compressible	Revêtement	[149, 146, 147]
Isolant massique	Bouchon de bouteille	[148, 135]
Isolant thermique	Bâtiments	[150, 151]
Ignifuge	Bâtiments	[5, 152]
Isolant acoustique	Salles de conférences et les théâtres	[153]
Electriques et diélectriques	Bâtiments, industries	[154, 155]
Ecologiques	Revêtement	[156]
Anti vibratoire	Dalles et les supports des machines	[21, 157]
Résistant à l'abrasion	Surfaces en contact	[153]

I.4.8 Conclusion

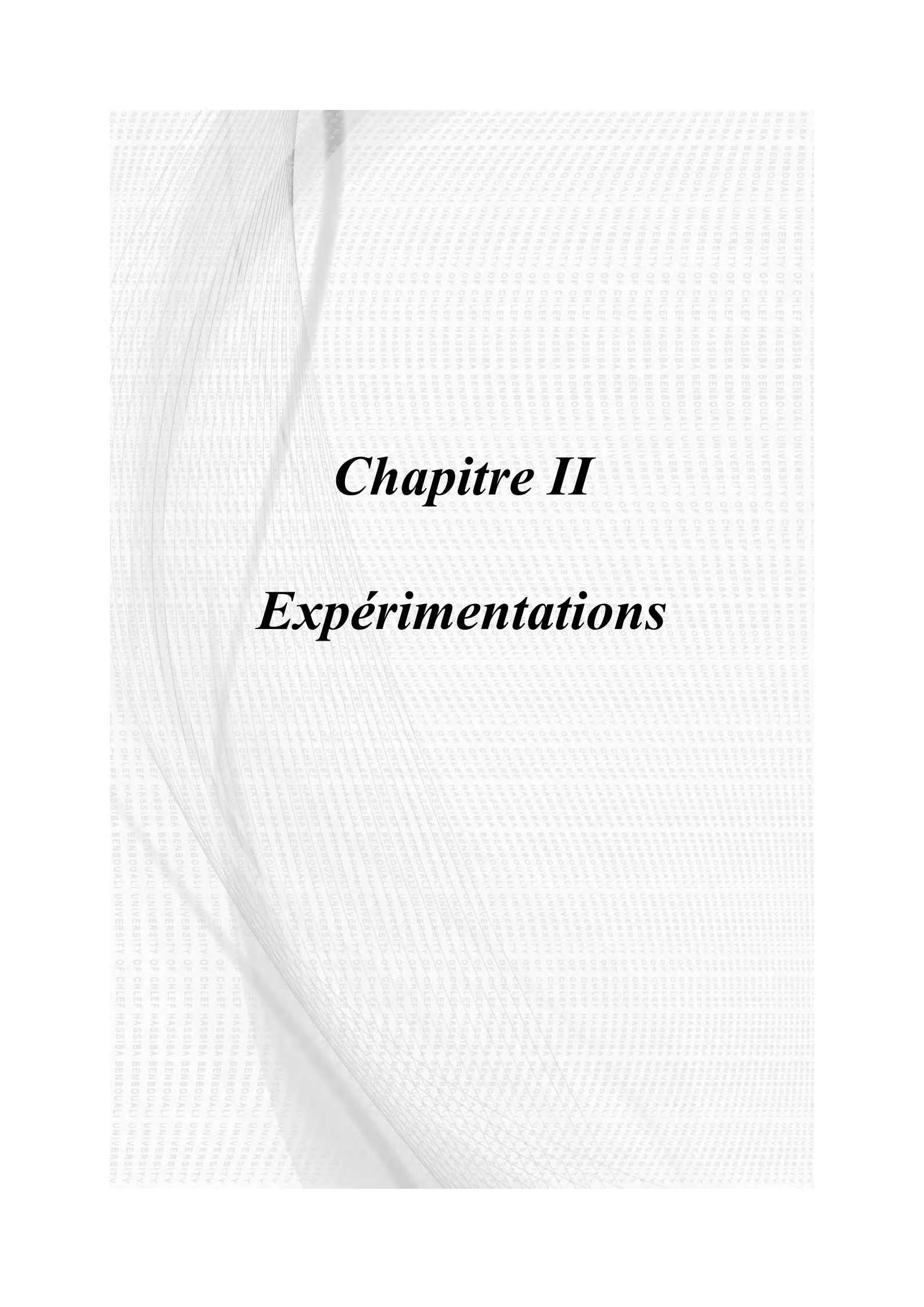
Dans cette partie, on a donné l'évolution de l'application des matériaux d'isolation, du naturel au synthétique à l'hybride. On a présenté quelques résultats sur l'effet du taux d'intégration de la fibre naturelle sur les propriétés mécaniques et hydrofuges. On a conclu que nous devons passer aux nouveaux matériaux écologiques qui présenteraient des caractéristiques d'isolations meilleures. Dans ce sens, on a retenu le liège tout en étant motivé par ses bonnes caractéristiques pour lui faire subir un traitement thermique en vue d'améliorer davantage ses propriétés d'isolation.

Cette étude bibliographique nous a permis la synthèse suivante :

- Confirmer que le liège est un matériau très complexe du point de vue structure, anisotropie, porosité, hygroscopicité. Les différents états de l'eau adsorbée sont donnés en termes d'isothermes d'adsorption ;
- Pour une meilleure performance d'isolation, la connaissance profonde de ses propriétés physiques et mécaniques sont un impératif ;
- Plusieurs techniques pour l'acquisition des caractéristiques du milieu poreux ont été présentées succinctement ;
- Pour la durabilité ou l'amélioration de ses performances, on a donné l'état de l'art des traitements chimiques et thermiques par ébullition ;
- Pour simplifier le phénomène de diffusion dans le milieu, on a considéré la deuxième loi de Fick pour un milieu isotrope pour établir la loi régissant la cinétique de désorption.

La richesse et la diversité des résultats issus de cette étude bibliographique nous ont confirmé que le liège est un matériau très complexe au niveau de sa structure, vu l'hétérogénéité, l'anisotropie, la porosité et l'hygroscopicité du matériau.

L'approvisionnement en matières premières exige la connaissance approfondie de ses propriétés chimiques en vue de sa préservation. Malgré les différentes méthodes et résultats communiqués par l'ensemble des auteurs, on trouve toujours une ressemblance des données expérimentales tant sur le plan de variations des pourcentages des éléments chimiques associées aux régions et qu'aux espèces.



Chapitre II

Expérimentations

II.1 Introduction

Pour ses applications diverses, le traitement thermique est l'un des procédés de la transformation du liège en produits finis. Ce procédé a pour objectif principal l'amélioration des caractéristiques liées à sa limitation d'échange (matière, chaleur et phonique) avec son milieu environnant tout en réduisant au minimum les pertes éventuelles de ses qualités pour son exploitation.

A cette fin, la valorisation du matériau liège passe impérativement par la présentation de l'ensemble des avantages qui ont conduit, dans un premier temps, à développer son application dans différents domaines (isolation massive, thermique, phonique et antivibratoire) d'une part, de faire ressortir par ailleurs les raisons inhérentes à la limitation de son spectre potentiel d'applications d'autre part.

Dans cette optique, nous nous sommes focalisés sur un traitement écologique en vue d'analyser le comportement mécanique de la nouvelle configuration physicochimique du liège, en adoptant différents cycles, avec des vitesses de chauffage variables caractérisées par des paliers d'homogénéisation des propriétés au sein de l'échantillon.

Après quoi et sur la base de résultats expérimentaux, on va analyser sa résistance au transfert massique via un modèle où on a introduit le coefficient de diffusion comme paramètre. Ce dernier a été identifié et optimisé par une technique algorithmique. Sur la base de tels résultats, on sera en mesure de fournir aux industriels intéressés par le matériau les meilleures conditions opératoires pour la formulation de nouvelles structures adaptables aux applications désirées.

Dans ce cadre, il sera apporté des modifications chimiques et physiques au liège naturel après traitement par THT et combiné à l'ébullition. L'étude de la performance d'échange massique est approchée par la méthode conductimétrique, jugée précise et testée fiable selon le protocole donné par González-Adrados [140].

Dans ce chapitre, nous allons aborder le matériel et les méthodes utilisées pour l'amélioration des propriétés d'isolation. Dans cet objectif, tout d'abord, nous présenterons le matériel biologique ainsi que le meilleur protocole de traitement expérimental. Ensuite, il sera mis l'accent sur les techniques de caractérisation physico-chimique du matériau traité. Le traitement du liège naturel permet un gain d'avantages bien plus que de l'utiliser en aggloméré.

II.2 Expérimentation et manipulation

II.2.1 Préparation des échantillons

Le liège est un biomatériau révélant une structure alvéolaire anisotrope et ce en rapport avec les lenticelles constituant sa porosité. Dans ce travail, le protocole expérimental consiste en une préparation de copeaux de liège naturel, issus de la région de Skikda en Algérie, collectés à l'unité industrielle "EPE Jijel Liège Étanchéité SPA". Ce sont donc de bonnes plaquettes qui ont donné de bons échantillons [159]. C'est un liège haut de gamme qui n'a subi aucun traitement (pas de lavage, ni de traitement de surface).

Les échantillons ont été découpés sous forme de bloc orthotropique selon une direction (Fig. II.1). Les dimensions sont dérivées des tailles appropriées, valables pour la méthode conductimétrique. Pour la détermination du coefficient de diffusion apparent (D_{app}), on a utilisé des plaquettes dont la surface moyenne de la facette est de $1,934 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ avec $5,91 \times 10^{-3} \text{ m}$ d'épaisseur moyenne selon une direction.

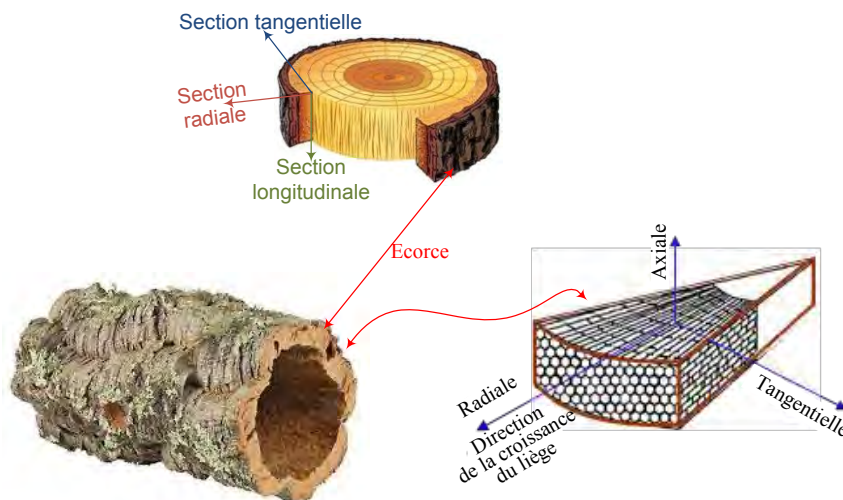


Figure II.1 : Différentes directions de la cellule dans une section de liège

II.2.2 Analyse morphologique

II.2.2.1 Microscope Électronique à Balayage

La structure cellulaire du liège étudié a été observée suivant les trois plans (axial, radial et tangentiel), par microscopie électronique à balayage. Les échantillons ont été préalablement recouverts d'une mince couche de carbone pour être enfin dégazés avant son observation au

MEB. Le microscope utilisé est du type JEOL-JSM, 6400 F avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV.

II.2.2.2 Détermination de la masse volumique du liège

Nous l'avons déterminée par technique de pesée en mesurant le volume de 10 échantillons issus de la même planche de liège de forme cylindrique normalisée élaborés par une tubeuse automatique (Tableau II.1). La hauteur de chaque cylindre est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse, avec une précision de 0.01 mm. Le volume moyen d'un cylindre élémentaire vaut alors $V_{\text{cylindre}} = 2.03524 \times 10^{-2} \text{ m}^3$. Les pesées sont réalisées à l'aide d'une balance (ARRV70 OHAUS) de haute précision de 0.001g. La masse d'un cylindre élémentaire de liège est évaluée à 3.140g. Finalement, on obtient une masse volumique du milieu poreux sec de : $\rho_{\text{moy}} = 154.2814 \text{ kg/m}^3$.

Tableau II.1 : Comparaison de la masse volumique moyenne des échantillons avec celle de la littérature

Échantillon	Hauteur (10 ³ m)	Diamètre (10 ³ m)	Volume (10 ⁶ m ³)	Masse (10 ³ kg)	Masse volumique (kg/m ³)
1	44,28	24,25	20451,3	3,084	150,7972
2	43,60	24,30	20220,4	2,324	114,9337
3	44,10	24,30	20452,2	3,308	161,7426
4	44,25	24,25	20437,4	3,390	165,8720
5	44,18	24,16	20253,9	3,278	161,8451
6	43,48	24,44	20397,7	3,161	154,9682
7	44,18	24,48	20794	3,162	152,0630
8	43,42	24,15	19889	3,083	155,0099
9	44,06	24,25	20349,7	3,489	171,4522
10	44,27	24,15	20278,4	3,121	153,9076

Σ ; ρ_{moy}	Nos résultats	20352,4	31,4	154,2814
ρ	[160]			167

II.2.3 Analyse TGA

Parmi l'ensemble des méthodes développées pour la quantification de ces changements, on note l'analyse calorimétrique à compensation de puissance (DSC), l'analyse mécanique dynamique (AMD) ou encore l'analyse thermomécanique (ATM) et la thermogravimétrie (TGA). Cette dernière a été retenue car elle semble, avec l'AMD, être privilégiée par le milieu industriel désirant étudier les caractéristiques des matériaux [161].

La thermogravimétrie (TGA) est une technique d'analyse thermique reposant sur la variation de masse d'un échantillon soumis à cycle de chauffe définie sur des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme) dans une atmosphère contrôlée [162].

A travers cette analyse quantitative (Fig. II.2), il a été permis de mettre en évidence les transformations se produisant au sein du liège à des températures de traitement et dans une atmosphère contrôlée avec précision. Ces analyses sont réalisées à l'aide de l'appareil NETZSCH STA 409 PC/PG (URMPE, UMB, Boumerdes, Algérie). Le programme est ajusté à un taux linéaire de montée en température de 5°C/min pour aller de la température ambiante jusqu'à 600°C.

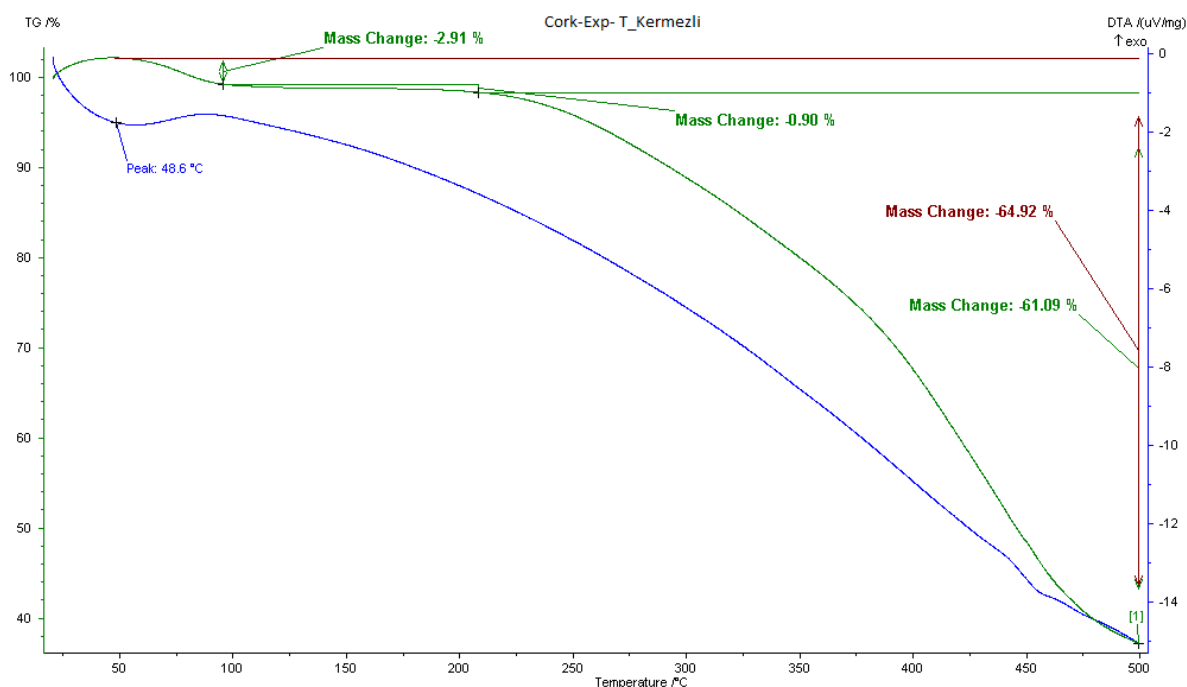


Figure II.2 : Analyse TGA du liège de Skikda 'Algérie'

Grace à cette analyse, on a pu suivre la perte de masse des échantillons en fonction de la température. Cette perte a fourni de précieuses informations et une vision plus claire de l'impact des paliers de température de traitement THT sur les zones de dégradation de certains

constituants responsables de la durabilité du matériau (Cellulose 215°C, hémicellulose 385°C, lignine 460°C), de même que sur le palier d'homogénéisation thermique du liège à 175°C ainsi qu'au niveau du début la courbe où la pente est plus abrupte laquelle correspond à une perte de masse importante.

Lors du chauffage des échantillons, les produits volatils sont libérés à différents niveaux de température. Il se dégage que cette dernière a une grande influence sur la composition chimique du liège traité. A travers cette analyse thermogravimétrique du liège natif de reproduction (Fig. II.2), il est démontré qu'au début du chauffage, une perte de masse d'environ 3% commence à se produire jusqu'à une température de 175°C. La première zone ($T < 200^{\circ}\text{C}$) correspondant à la phase de séchage pendant laquelle l'humidité résiduelle est éliminée. Ainsi, jusqu'à 240°C, le liège est relativement stable thermiquement ; il perd seulement 6 % de sa masse totale et les principaux constituants ne sont pas encore dégradés.

Dans la fourchette de température 175°C - 500°C, la perte de masse enregistrée est de 64,99% avec un profil linéaire constant.

Selon notre analyse bibliographique et sur la base des résultats expérimentaux, on peut avancer que l'hémicellulose est le premier constituant structural qui a tendance à se dégrader occupant ainsi la deuxième zone (Fig. II.2) jusqu'à 370°C, d'après Órfão [163]. La zone de dégradation est limitée entre 177°C et 427°C, or les résultats publiés par Periera [109] indiquent que la dégradation des hémicelluloses se situe généralement entre 200°C et 300°C ; la subérine étant plus stable, sa dégradation couvre la plage de 230°C - 370°C. Le changement de pente de la courbe se produit au début de la troisième zone, qui se situe entre 370°C et 457°C. Dans cette fourchette, il est indiqué un changement chimique dans la structure provoquée par la dégradation de la cellulose. Globalement, les auteurs mentionnent que les différentes celluloses affichent une vitesse maximale de décomposition entre 365 et 440°C [164].

La séparation des lignines est rendue difficile pour leur étroite association avec d'autres composés dans les parois cellulaires. Elles sont dans la plupart des cas dégradées ou modifiées. La quatrième zone, au-dessus de 457 °C, est celle où se prolonge la dégradation de la lignine, déjà citée dans des travaux sur le liège et le bois [165, 25, 166]. La poursuite de la perte de masse corrobore les résultats de la littérature en établissant que la cinétique de dégradation de la lignine est plus lente que celle des autres composés [167, 168]. Sous atmosphère inerte, ces valeurs se décalent vers des températures plus élevées (plus 30°C) [169].

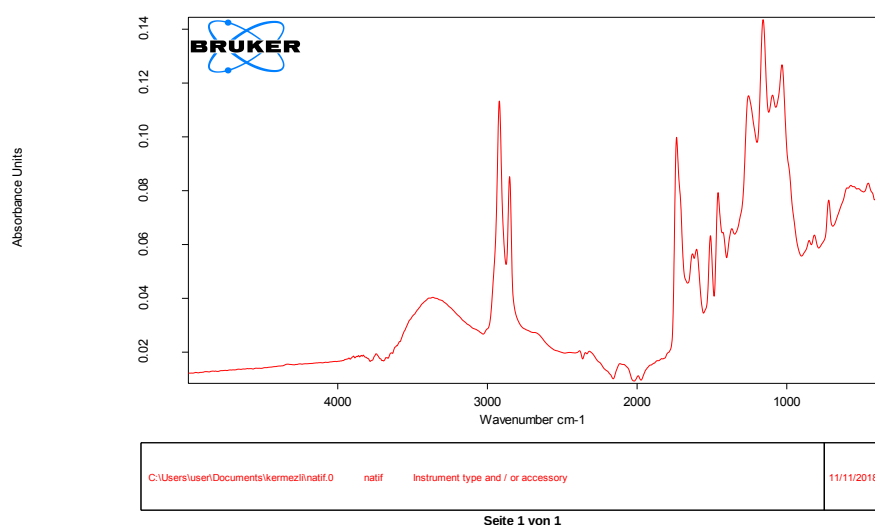
Tableau II.2 : Intervalles de températures de dégradation des éléments chimiques du Liège.

Réf	Ambiante	220 - 230°C	230- 315°C	315- 370°C	370- 400°C	400- 457°C	457- 490°C	490- 600°C	600°C- plus
[168]			Subérine						
	Lignine								
	Hémicellulose								
				Cellulose					
[170]		Hémicellulose							
			Cellulose						
[53]	Zone 1	Zone 2			Zone 3		Zone 4		
			Hémicellulose						
		Subérine							
				Cellulose					
	Lignine								

Selon les données du tableau II.2, on distingue clairement que la superposition des domaines conduit à l'identification des zones de dégradation des éléments pour refléter bien la perte de masse par TGA.

II.2.4 Caractérisation physico-chimique du liège par FTIR

Pour confirmer la modification de la structure chimique on a testé notre matériau traité et non traité par le FTIR.

**Figure II.3:** Analyse spectrale du liège natif de reproduction par FTIR

On a analysé par FTIR les échantillons de reproduction de liège en état natif et traité selon les protocoles du tableau II.3 de la même planche utilisée en expérimentation (Fig. II.3).

II.2.5 Traitement THT et ébullition

Le protocole comporte quatre variantes (tableau II.3). La première et la quatrième consistent à faire bouillir les deux lots 'A et D' dans de l'eau distillée à 100°C pendant 1h. Pour le lot 'A', cette opération a été suivie d'un cycle de THT à différentes vitesses de chauffe (Fig. II.4), en utilisant un four du type NABERTHERM 'MORE THAN HEAT 30-3000°C' (Fig. II.5). La deuxième et la troisième consistent à faire traiter les deux lots 'B' et 'C' par THT aux mêmes taux d'échauffement sous gaz inerte (Argon). Ensuite, le lot 'B' subit un traitement par une ébullition. L'allure du cycle de THT est inspirée des travaux de l'Association finlandaise de Thermowood [171], avec une variation de taux d'échauffement et un niveau du palier d'homogénéisation thermique du copeau à 175°C au lieu de 165°C, laquelle est en relation avec la température de la fusion totale de la subérine et le début de la courbe du perte de masse où la pente devient plus aiguë telle que présenté dans le spectre de l'analyse de TGA. Après chaque traitement d'ébullition, les copeaux sont séchés à l'air libre pendant une période de 15 jours environ jusqu'à l'atteinte l'humidité à l'équilibre qui correspond à une valeur moyenne comprise entre 2 et 9%.

Dans une étuve, l'ensemble des lots est soumis à un séchage à 103°C pendant 3 heures. La variation de la masse et les dimensions des échantillons en fonction du temps ont été mesurées. Les échantillons ont été pesés avant l'essai, par la suite, des pesées ont été effectuées pour chaque palier de température pour quantifier la perte instantanée de masse et la dimension.

Tableau II.3 : Différentes variantes du protocole expérimental.

		Protocole A			Protocole B			Protocole C			Protocole D
Lot d'échantillons	Traitement	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1
1 ^{ère} étape	Ébullition	✓	✓	✓							✓
2 ^{ème} étape	THT	0.5°C	1°C	5°C	0.5°C	1°C	5°C	0.5°C	1°C	5°C	
3 ^{ème} étape	Ébullition				✓	✓	✓				

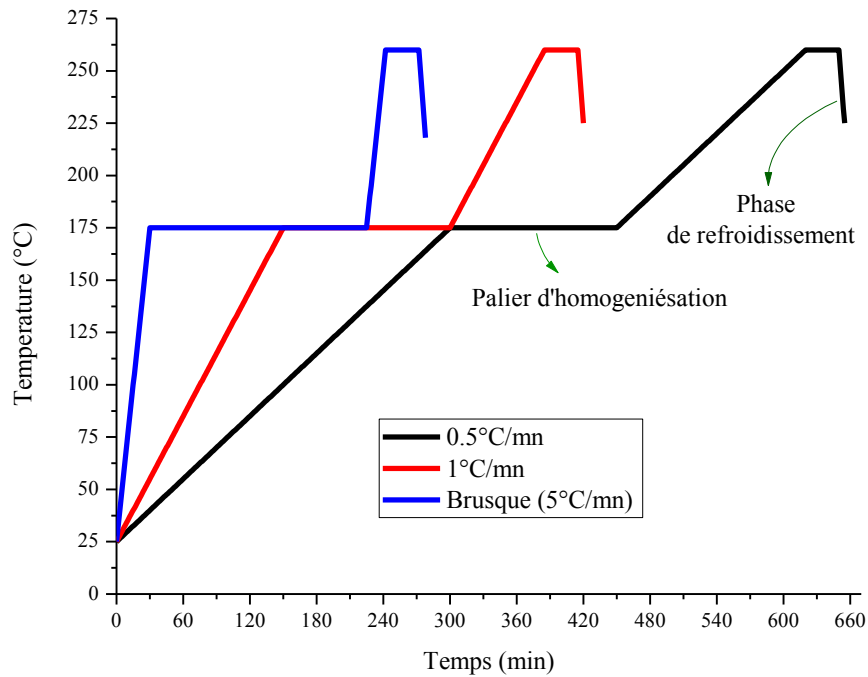


Figure II.4 : Cycle de THT sous un gaz inerte à différents taux de chauffe.



Figure II.5 : Four de THT 'L.M. Ecole Militaire Polytechnique'

II.2.6 Analyse par MEB

Des échantillons, de type liège de reproduction natif et traités, ont été analysés au microscope électronique à balayage *MEB Quanta 250* de la compagnie *FEI* (Fig. II.6) dans le cadre d'une prestation de service demandée à la Filiale du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimique (CRAPC EXPERTISE, Bou-Ismaïl, Tipaza) au profit du laboratoire MATERIAUX ET ENVIRONNEMENT de l'Université de Médéa.

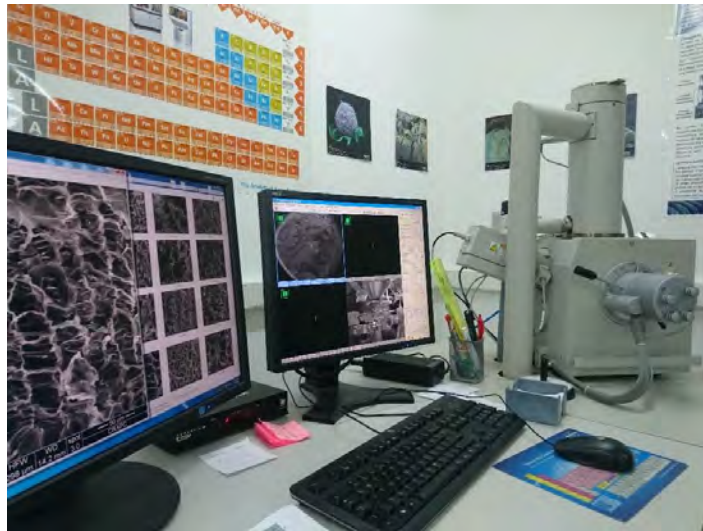


Figure II.6 : Photo du MEB

Plusieurs acquisitions d'images ont été réalisées à la surface de l'échantillon en mettant en évidence sa topographie avec différents agrandissements. Les paramètres d'analyse choisis sont les suivants :

- Mode de pression : Vide faible (60 et 50 Pascal)
- Faisceau des électrons primaires : 15 et 20 KV
- Taille du faisceau électronique (spot) : 3
- Détecteur des électrons secondaires : LFD (contraste de morphologie)
- Distance de travail (WD) : de 8.1 à 14.2mm
- Agrandissement : 500 X, 2000 X et 2 500 X

II.2.7 Etapes de détermination du D_{app}

En régime transitoire de diffusion de matière, le coefficient de diffusion massique apparent (D_{app}) est un facteur très significatif dans l'étude de l'intensité du phénomène de transfert de matière d'une espèce chimique dans un milieu poreux (Liège). Les étapes de calcul sont illustrées dans l'organigramme présenté ci-dessous (Fig. II.7).

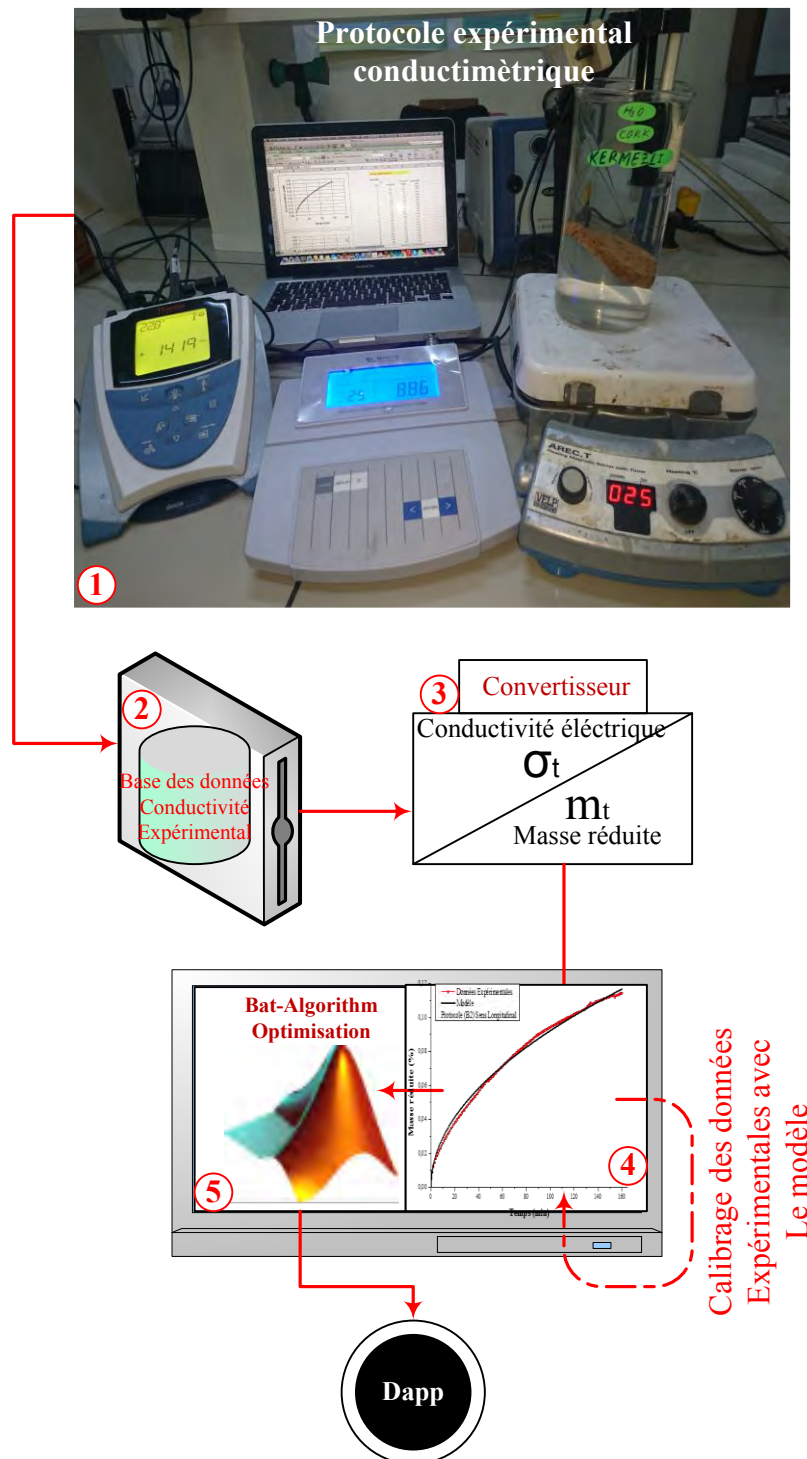


Figure II.7 : Organigramme pour détermination du D_{app} .

- 1° Détermination de la conductivité électrique instantanée de l'échantillon, σ_t suivant le protocole expérimental conductimétrique ;
- 2° Les données expérimentales propres à chaque analyse sont enregistrées ;
- 3° La conductivité électrique est convertie en masse réduite par l'utilisation des équations II.4 et II.5 ;

- 4° Les données de la masse réduite, ainsi obtenues, sont calées par le modèle théorique, présenté par l'équation II.13, en recourant au programme Matlab élaboré à cet effet en vue d'estimer le coefficient D_{app} ;
- 5° La valeur de D_{app} est affinée par le programme d'optimisation Bat-algorithme pour donner le D_{app} final.

II.2.7.1 Méthode conductimétrique

La méthode conductimétrique sert à quantifier l'intensité de transfert de l'espèce chimique dissoute vers le milieu externe. Elle se présente en deux parties :

La première partie est la préparation des échantillons pour l'imprégnation et se fait selon les étapes suivantes :

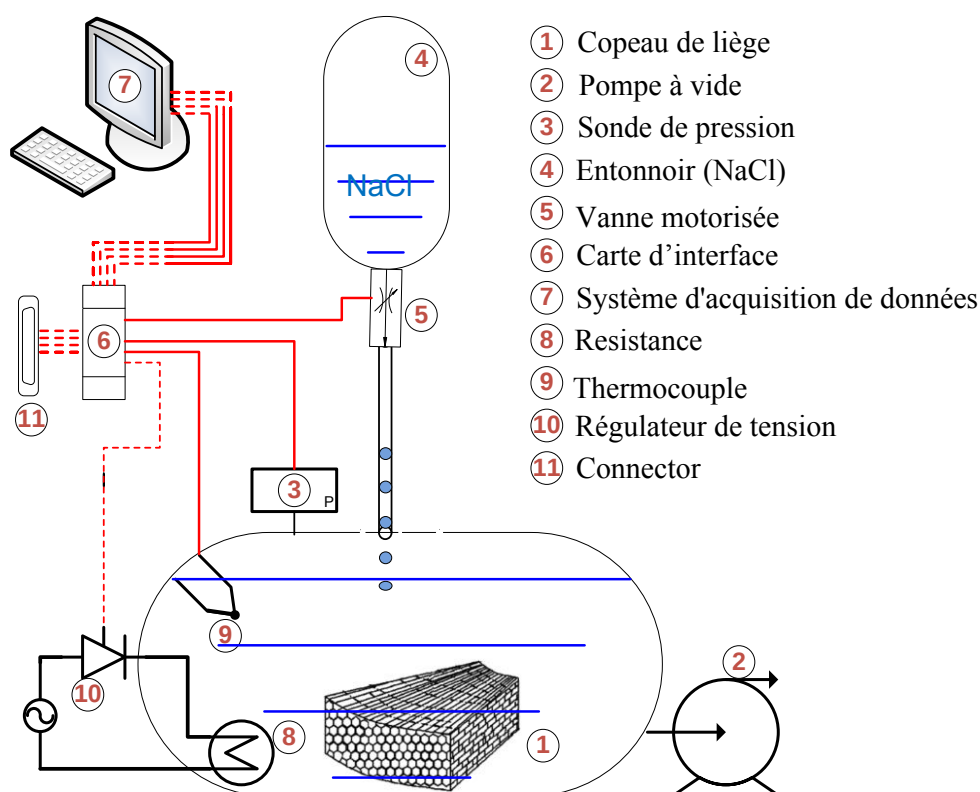
- Découper les copeaux de liège (suivant des directions et des géométries retenues) (Fig. II.8) ;
- Peser les copeaux secs avec la balance numérique ;
- Les sécher dans un dessiccateur à 103°C pendant 3 heures ;
- Mesurer leurs dimensions à l'aide d'un pied à coulisse (Tableau II.4) ;
- Imprégner sous vide les échantillons du soluté (NaCl) selon le mode opératoire illustré dans la figure II.9.



Figure II.8 : Photo de la plaquette du liège étudiée.

Tableau II.4 : Caractéristiques des échantillons étudiés.

Échantillons	Direction	Surface $S \text{ (m}^2\text{)} \times 10^3$	Épaisseur $2l \text{ (m)} \times 10^3$	Masse $m \text{ (kg)}$	Masse volumique $\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$
Lot 1	Radiale	1.925294	5.90	1.76	154.9400
Lot 2	Longitudinale	1.926248	5.92	1.801	157.9355
Lot 3	Tangentielle	1.914822	5.91	1.742	153.9332

**Figure II.9 :** Présentation schématique du procédé de l'imprégnation sous vide.

La deuxième partie est l'établissement du profil de concentration de l'espèce chimique en régime transitoire. Elle consiste à introduire un volume de 1000 ml d'eau distillée et ionisée précisément mesurée dans un bécber pour être soumis à une agitation dont la vitesse d'agitation est fixée à 120tr/min. L'étalonnage du conductimètre est obtenu moyennant une solution tampon (NaCl (0,7M)). La quantification de masse de réactifs est donnée par l'équation suivante :

$$m_{NaCl} = C_{NaCl} \cdot M_{NaCl} \cdot V_{eau} = 40.950g \quad (II.1)$$

Avant introduction du copeau, la concentration initiale de l'eau distillée et ionisée est utilisée pour corriger les concentrations des solutions en cours de réalisation des expériences.

La mesure de la conductivité de la solution (conductimètre CONSORT C832) dans le bécher est effectuée à travers un étage interface avec l'ordinateur, réalisé par des ingénieurs de l'Université de Médéa, pour présenter graphiquement en temps réel les données expérimentales scrutées (Fig. II.10). On note ici que la méthode conductimétrique a été choisie pour sa facilité d'utilisation d'une part et elle nécessite des capteurs simples et des produits localement disponibles.

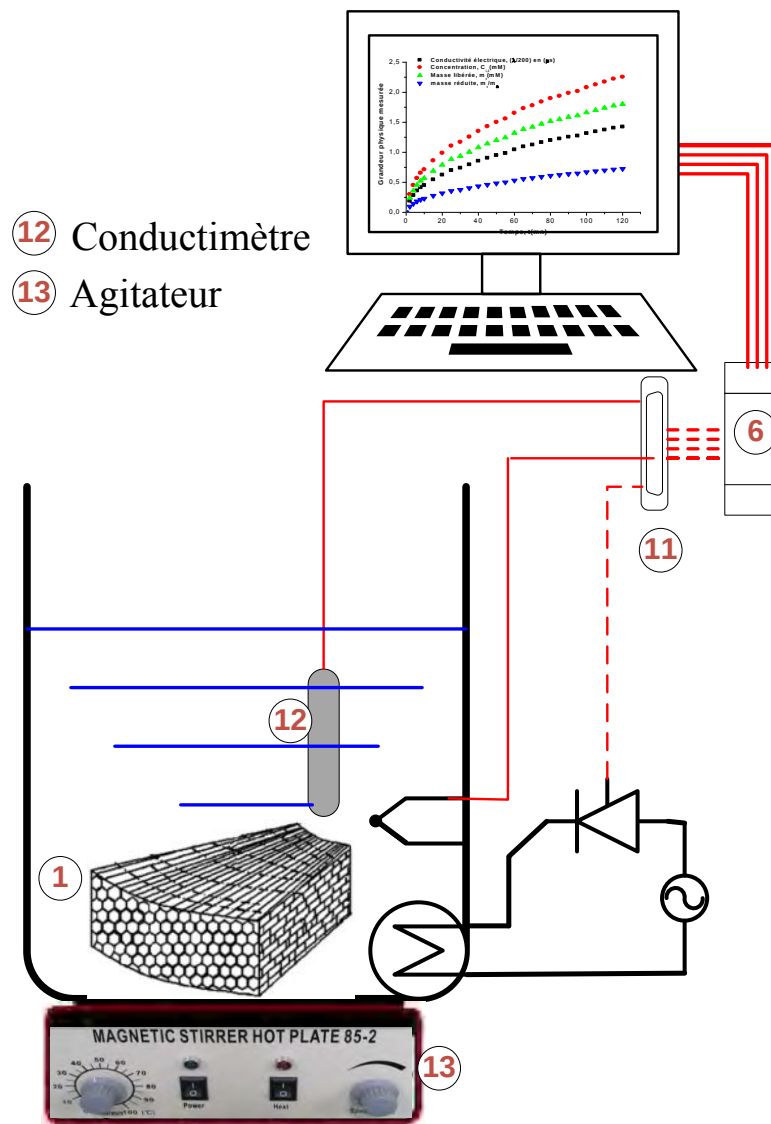


Figure II.10 : Schéma de l'installation de mesure de la concentration.

La chaîne d'acquisition de données de la concentration en NaCl comprend une centrale d'acquisition et un PC (Fig.II.11). La centrale enregistre la conductivité instantanée de l'espèce chimique dans la solution imprégnant l'échantillon par l'intermédiaire d'un multiplexeur avec une période d'échantillonnage programmé à 60 secondes.

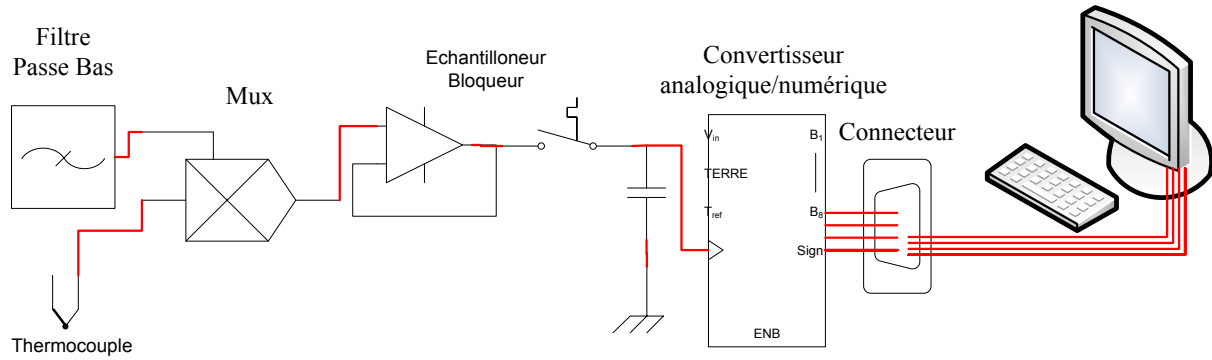


Figure II.11 : Schéma bloc du circuit d'acquisition.

Pour la détermination du coefficient de diffusion, on a besoin de calculer :

- La diffusivité massique $D_X(cm^2/s)$ Pour une solution de NaCl, sa valeur algébrique est calculée selon l'équation II.17 :

$$D_{Na^+Cl^-/H_2O} = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{\frac{1}{Z_{Cl^-}} + \frac{1}{Z_{Na^+}}}{\frac{1}{\lambda_{Cl^-}^0} + \frac{1}{\lambda_{Na^+}^0}} = \frac{8.3143 \cdot T}{96488^2} \cdot \frac{\frac{1}{1} + \frac{1}{1}}{\frac{1}{76.35} + \frac{1}{50.1}} = 5.4033 \cdot 10^{-8} T \quad (II.2)$$

- La concentration du soluté libéré à l'équilibre $m_\infty (mol)$, pour des temps suffisamment longs (160 min). Elle est estimée par l'expression suivante :

$$m_\infty = c_0 \cdot (v_{sol})_{\text{échantillon}} = c_0 \cdot \varepsilon_H \cdot e_H \cdot S_H \quad (II.3)$$

Avec : c_0 , la concentration initiale du soluté contenu dans le copeau humide en (mol/l) , e_H , l'épaisseur du copeau humide en (cm) , S_H , la surface latérale du copeau humide en (cm^2) et ε_H , la porosité à l'état humide de l'échantillon.

Mais la porosité du liège n'est pas équivalente au degré de vide (Fig. II.12), comme c'est le cas dans d'autres matériaux, vu l'absence d'une corrélation entre la densité et la porosité due aux pores non connectés et aux poches des pores [172].

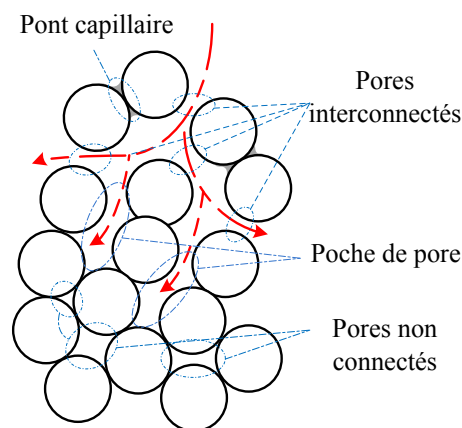


Figure II.12 : Porosité dans un matériau solide.

De même, il sera possible d'atteindre la quantité de la substance libérée expérimentalement $(m_t)_{exp}$ à l'instant t à partir de la concentration instantanée $(c_t)_{exp}$ mesurée par le conductimètre en utilisant l'équation :

$$(m_t)_{exp} = (c_t)_{exp} \cdot v_{sol} \quad (II.4)$$

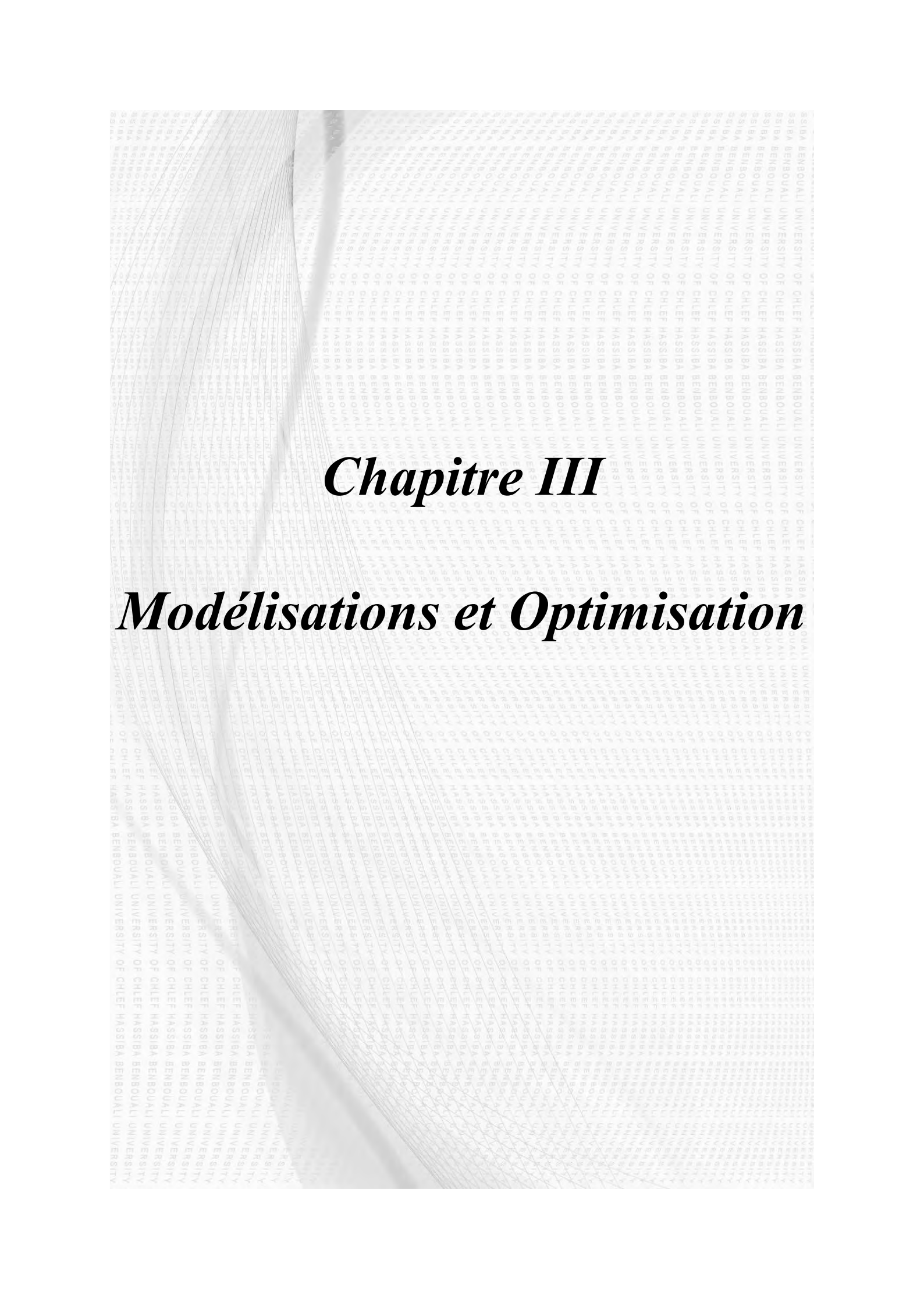
avec :

$$C_t = \frac{\text{Conductivité Instantanée corrigée}}{\text{Conductivité du (cation+Anion)}} = \frac{\sigma_{ct}}{\sum_i (\lambda_i \cdot z_i \cdot c_i)} = \frac{\sigma_{ct}}{c_{NaCl}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})} \quad (II.5)$$

II.3 Conclusion

L'analyse du liège par les techniques TGA et IR a permis d'établir un profil clair du cycle de traitement THT, soumis à plusieurs taux de chauffage. Les informations recueillies concernent l'influence des protocoles du traitement de THT et l'ébullition en fonction des paramètres étudiés (direction de la diffusion, taux de chauffe, vitesse d'agitation) sur la diffusion massique du soluté NaCl à travers la matière constitutive de l'épaisseur des copeaux de liège de reproduction.

Le recours aux techniques de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (TGA) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis d'évaluer les changements apportés à la structure physique des échantillons traités. Toutes ces modifications dans la morphologie du liège pourraient conduire à l'amélioration de l'efficacité de l'isolation en vue d'élargir ses domaines d'applications.



Chapitre III

Modélisations et Optimisation

III.1 Introduction

Dans la littérature peu des travaux analytiques ou numériques concernant la validation du transfert de matière dans les matériaux composites du fait de la complexité de la validation avec les données expérimentales. L'établissement des équations gouvernant les mécanismes de diffusions et les effets paramétriques du matériau sont mis en évidence et intégralement modélisés afin d'évaluer leur contribution respective aux mécanismes de transfert.

Dans le présent travail, le problème est formulé en tenant compte de l'effet de la forme géométrique de la pièce avec des conditions aux limites appropriées.

Après la formulation mathématique de la géométrie plaquette les résultats seront discutés selon solutions existantes dans la littérature aux différents paramètres.

L'objectif majeur de cette partie est de calculer le coefficient de diffusion dans le liège sous l'influence de certains paramètres cités auparavant avec un bon accord entre les valeurs calculées et mesurées des quantités libérées. Pour cela on va essayer de décrire le phénomène physique et les hypothèses simplificatrices et le modèle mathématique qui le gouverne.

III.2 Modélisation du transfert massique

On rencontre dans la littérature, les paramètres des modèles concernant le transfert de matière dans les matériaux composites sont déterminés en utilisant des logiciels de calcul. En adoptant des techniques mathématiques, certains auteurs ont apporté des solutions aux équations de transfert en tenant compte des différentes conditions aux frontières lesquelles tiennent compte éventuellement des conditions liées à l'environnement [173, 174].

D'autres auteurs ont présenté des solutions en recourant à des techniques analytiques ou numériques diverses [175, 176, 177, 178]. Or, peu de travaux expérimentaux sont présentés dans la littérature vu la complexité et les exigences des protocoles de mesure et d'analyse.

Dans le présent travail, le problème est formulé en tenant compte de la géométrie de la pièce avec des conditions aux limites appropriées. Après la formulation mathématique du modèle et sur la base des solutions développées dans la littérature pour des matériaux analogues, nous avons comparé les valeurs du coefficient de transfert ainsi que l'influence de la direction de transfert dans les différents matériaux.

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer le coefficient de diffusion de matière dans le copeau de liège sous l'influence de certains paramètres cités auparavant. Pour cela, on décrira le phénomène physique avec le développement d'un modèle mathématique, basé sur le calcul de bilan, tout en adjoignant des hypothèses simplificatrices.

III.2.1 Modèle physique

Pour le modèle mathématique de diffusion externe de matière du matériau composite, on a supposé que sa concentration initiale est c_0 indépendamment de la position. A l'instant $t=0$, le copeau est plongé dans un milieu agité, de concentration (c_∞). Pour une température donnée et lors du déroulement de la diffusion, la concentration surfacique (c_s) est constante, égale à (c^*) laquelle est en équilibre avec la concentration du milieu externe via l'équation :

$$c^* = k_p \cdot c_\infty \quad (\text{III.1})$$

III.2.2 Hypothèses simplificatrices

Afin d'alléger le modèle mathématique, les hypothèses simplificatrices suivantes ont été avancées :

- L'absence de réaction chimique (interne et/ou externe) ;
- Le milieu poreux indéformable (le copeau) est homogène avec une diffusion unidirectionnelle à son sein ;
- La distribution de la concentration initiale est uniforme au sein du composite ;
- La vitesse de convection est supposée négligeable et pas de limitation par transfert externe au bord des copeaux (milieu parfaitement agité).
- Les propriétés physico-chimiques du composite et celles du fluide diffusant sont indépendantes de la concentration, l'humidité ;
- Le milieu extérieur est de volume fini.

L'objectif de cette modélisation est de valider la réelle aptitude du modèle à prédire les différents profils de concentration avec le temps et dans l'espace constituant le matériau en fonction des paramètres liés aux conditions opératoires de préparation de l'échantillon qui sont :

- Vitesse d'agitation de 120tr/min et 800tr/min ;
- Une épaisseur d'échantillon de $5 \cdot 10^{-3}$ m ;
- Une bonne qualité de liège de classe A ;
- Les échantillons en forme de plaquette ;
- Sens de découpage ;
- Vitesses de chauffe $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ et $5^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Palier d'homogénéisation de 175°C ;
- Protocole de traitement THT et/ou ébullition.

III.2.3. Modèle mathématique

La Modélisation mathématique repose sur le bilan massique de l'espèce chimique diffusante (i) à travers un élément de volume infinitésimal (dv) du composite :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Flux molaire de (i)} \\ \text{qui entre dans le système} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Flux molaire de (i)} \\ \text{qui sort du système} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Taux de formation molaire de (i)} \\ \text{à partir de réactions chimiques} \end{array} \right) \quad (III.2)$$

$$= \left(\begin{array}{c} \text{taux de changement temporel molaire de (i)} \\ \text{à l'intérieur du système} \end{array} \right)$$

En l'absence de réaction chimique et d'écoulement du fluide dans le composite :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Terme de} \\ \text{Production} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Terme de} \\ \text{convection} \end{array} \right) \Rightarrow R_i = \frac{\partial [c_i(\zeta, t) \cdot U_c]}{\partial \zeta} \quad (III.3)$$

L'équation de bilan de matière se réduit à :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Terme} \\ \text{d'accumulation} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Terme de} \\ \text{diffusion} \end{array} \right) = 0 \quad (III.4)$$

Soit :

$$\frac{\partial c_i(\zeta, t)}{\partial t} - D_{iapp} \left[\frac{\partial^2 c_i(\zeta, t)}{\partial \zeta^2} - \frac{\beta}{\zeta} \cdot \frac{\partial c_i(\zeta, t)}{\partial \zeta} \right] = 0 \quad (III.5)$$

Avec : c_i la concentration de l'espèce chimique (i) diffusante (mol/m^3), t le temps de la diffusion (s), ζ la coordonnée de l'espace ($\zeta = x$ pour une coordonnée axiale à partir du centre du copeau et $\zeta = r$ pour une coordonnée radiale), β une constante dépendante de la géométrie du composite ($\beta = 0$ pour une géométrie plaquette). Les copeaux de liège utilisés ont une forme parallélépipédique de longueur (a), d'épaisseur ($2l$) et de hauteur (b). R_i le débit de production relatif à la réaction chimique $\{ R_i = k_r \cdot c_i^n \}$ où k_r la constante de vitesse et n l'ordre de réaction chimique, D_{iapp} la diffusivité de (i) apparente et U_c la vitesse de convection barycentrique de l'ensemble des constituants $\{ U_c = \sum_i N_i / \sum_i c_i \}$ où N_i la densité de flux molaire de (i).

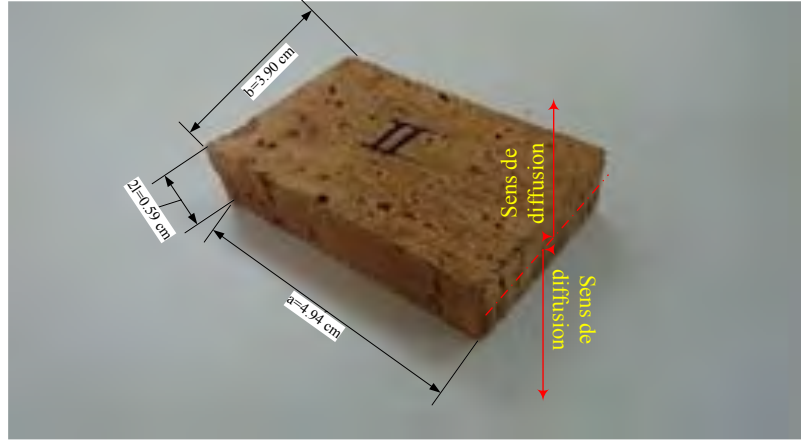


Figure III.1 : Sens de diffusion à travers l'échantillon

En tenant compte du phénomène étudié, le modèle de diffusion en régime transitoire comportant les conditions aux limites et la condition initiale prend la forme suivante :

$$\left. \begin{aligned} D_{i\text{app}} \frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} &= 0 \\ c_i(x,t) \Big|_{t=0}^{x>0} &= c_{i0} \\ c_i(x,t) \Big|_{t>0}^{x=l} &= c_{ip} \\ \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \Big|_{t>0}^{x=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.6})$$

Dans la résolution de l'équation du modèle, la concentration à l'interface du copeau est supposée égale à c_{ip} . En toute rigueur, cette dernière est affectée par l'agitation du milieu de diffusion et la prise en considération de son impact conduit à des solutions analytiquement complexes.

En utilisant la transformée de Laplace :

$$\frac{c_i(x,t) - c_{i0}}{c_{ip} - c_{i0}} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{D_{i\text{app}} \cdot t}} \right] + \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{D_{i\text{app}} \cdot t}} \right] \right\} \quad (\text{III.7})$$

Avec : m_t la masse de la substance libérée au temps t :

$$m_t = \int_0^t J_0 dt \quad (\text{III.8})$$

La variation de la concentration de l'espèce diffusante est donnée par la résolution de l'EDP. L'expression analytique prend la forme :

$$\frac{c_i(x,t) - c_{i0}}{c_{ip} - c_{i0}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n+1)} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{iapp}}{4l^2} t\right) \right\} \quad (\text{III.9})$$

Sachant que :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = \frac{c_t}{c_{\infty}} \quad (\text{III.10})$$

Donc à la paroi ($x=l$), la variation temporelle de la masse diffusante est donnée par :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{iapp}}{4l^2} \cdot t\right) \right\} \quad (\text{III.11})$$

Avec : m_t la masse de la substance libérée à l'instant t ; m_{∞} la masse de la substance transférée après désorption totale du copeau à un temps infini ; c_t la concentration instantanée et c_{∞} la concentration à l'équilibre.

Ainsi, la densité de flux inter-faciale de matière, J_0 s'écrit :

$$J_0 = -D_{iapp} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=\pm l} \quad (\text{III.12})$$

Un programme en langage Matlab a été élaboré pour le calage des résultats expérimentaux avec l'expression analytique de la solution obtenue à partir du modèle, pour le cas de la géométrie retenue de la plaquette.

III.3 Optimisation de la valeur du coefficient de diffusion

Dans l'étape finale dans la détermination du D_{app} , après le calage du modèle avec les

données expérimentales, on a exploré une nouvelle approche d'optimisation avec une meilleure précision. La plupart des techniques de formulations des algorithmes ont été inspirées du comportement des systèmes biologiques et/ou des systèmes physiques dans la nature [179] et des algorithmes génétiques [180].

Tous ces modèles ont une importance scientifique et pratique [181, 182] visant à diminuer l'erreur calculée, grâce à différentes normes mathématiques, entre la sortie de fonction de transfert et celle mesurée. Dans notre cas, cette conception structurale vise à déterminer les solutions optimales et pratiques par le calcul du D_{app} à travers le calage du modèle de transfert massique avec le profil basé sur les résultats expérimentaux.

Parmi d'autres algorithmes existants, le choix de Bat-Algorithm (BA) est l'un des algorithmes d'optimisations métaheuristiques modernes développé par Xin-She Yang en 2010 [183]. Egalement, il est basé sur le comportement d'écholocation de micro chauve-souris avec des fréquences et des niveaux d'impulsion variables afin d'améliorer la diversité des solutions dans la population. Il s'avère, donc, très efficace pour déterminer la solution optimale dans l'espace de recherche d'une fonction objective. Cependant, le BA utilise à la fois l'accord de fréquence, le volume sonore 'loudness' et l'émission d'impulsion.

L'utilisation de la fréquence fournit un moyen de contrôle adaptatif de la façon dont les chauves-souris se déplacent. En outre, le contrôle de l'équilibre de l'exploration et de l'exploitation de l'algorithme est assuré par l'utilisation du volume sonore 'loudness' et du taux d'émission des pulsations. L'algorithme BA a l'avantage de la simplicité et de la flexibilité.

En effet, il est très facile à mettre en œuvre. Cet algorithme simple peut être très flexible pour résoudre un large éventail de problèmes. Il peut être appliqué dans presque tous les domaines de l'optimisation, des classifications, planification, etc. [184].

Cet algorithme est basé sur les règles suivantes [183] :

- ✓ Pour toutes les chauves-souris, lorsque la recherche d'une proie utilise une technique d'écholocation pour déterminer la distance afin de localiser leur victime et peuvent "connaître" la différence entre les aliments (proies) et les obstacles de fond ;
- ✓ Chaque chauve-souris vole aléatoirement de la position x_i avec la vitesse v_i et une fréquence f_{min} , en faisant varier la fréquence f et le volume sonore 'loudness' A_0 pour chasser leur victime. Ils peuvent réguler automatiquement la fréquence de leurs impulsions spéciales et ajuster le taux $r \in [0, 1]$, en fonction de la proximité de leur proie ;

- ✓ Bien que le volume sonore A_i varie de diverses manières, on supposera que A_i diminue de haute valeur A_0 à une valeur faible $A_{\min}$;
- ✓ f est comprise dans une plage $[f_{\min}, f_{\max}]$.

On a appliqué l'algorithme BA pour nos données expérimentales en adoptant comme plage de fréquence centrée autour de la valeur du coefficient $(\pm 10\%) \cdot D_{\text{app}}$, obtenu par le calage, selon l'organigramme présenté dans la figure III.2.

L'algorithme nous a permis de déterminer un coefficient de diffusion avec une précision dont l'erreur est de l'ordre de 10^{-7} .

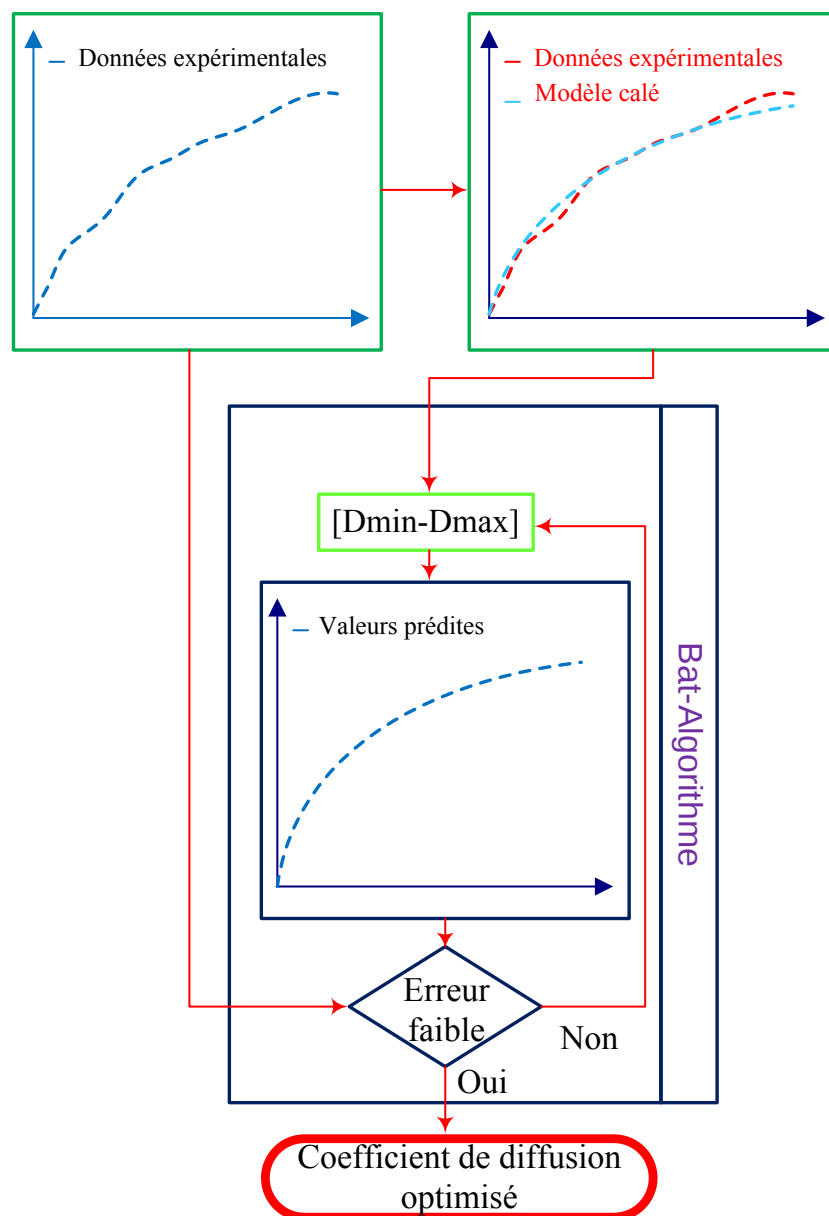
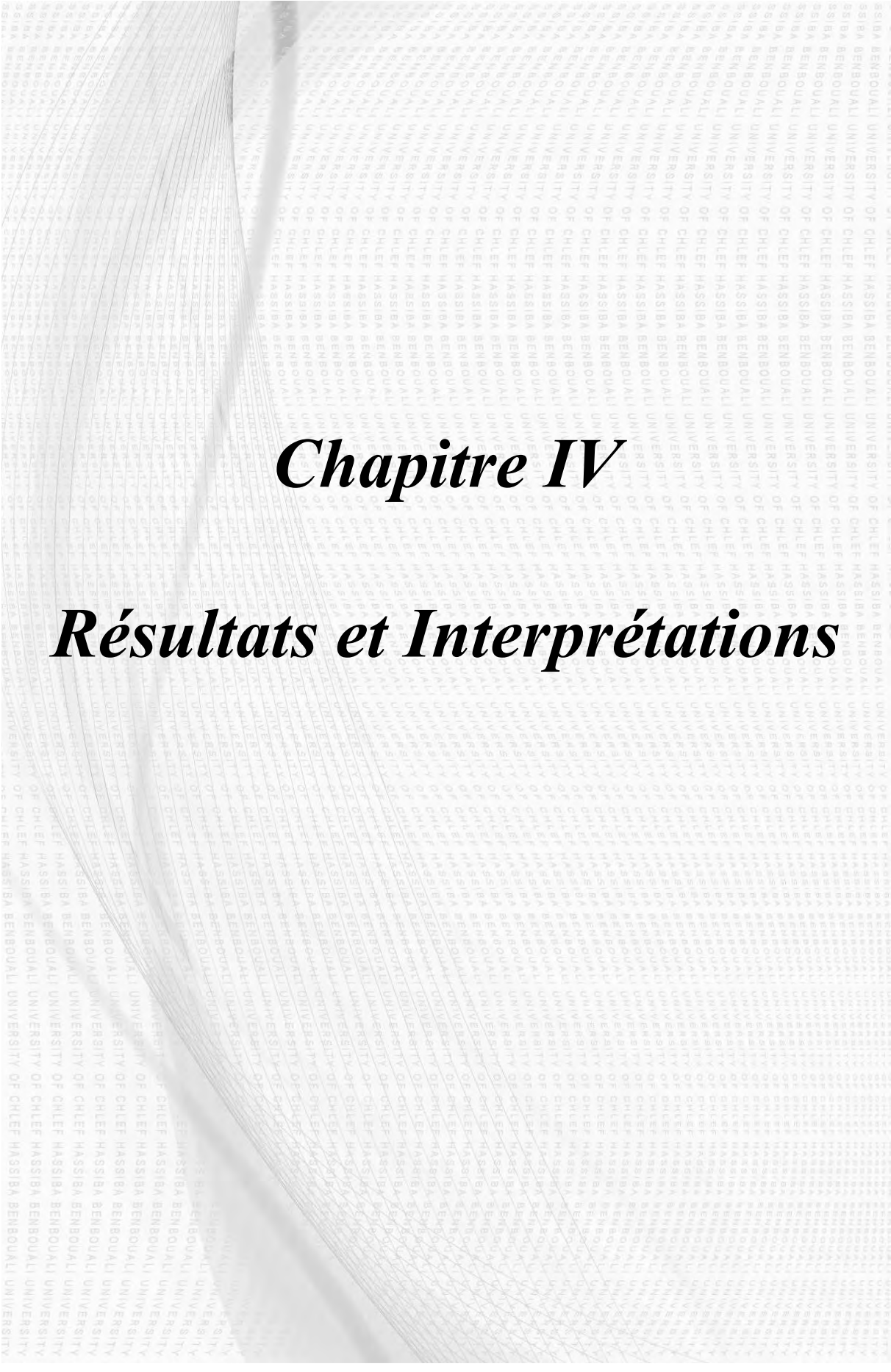


Figure III.2 : Organigramme d'optimisation de la valeur du coefficient de diffusion.

III.4 Conclusion

Les résultats de la diffusion massique obtenue par la méthode conductimétrique nous permis d'accéder au calcul de la diffusivité massique apparente à travers un modèle mathématique élaboré à ce sujet. On précise que ce résultat a été raffiné par le recours à Bat-algorithme. Sur la base de ces coefficients, on a déterminé le protocole de traitement optimal de notre matériau de point de vue isolation massique.



Chapitre IV

Résultats et Interprétations

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va discuter l'effet de certains paramètres (sens de découpage, protocole de traitement et le taux de chauffe) ont un impact sur le changement de la structure physique du liège de reproduction après traitement tout en améliorant l'isolation massique. La mesure de la quantité diffusante du copeau de liège de reproduction en régime transitoire par la méthode conductimétrique permet de calculer la diffusivité apparente D_{app} du soluté dans le milieu poreux à travers le calage avec modèle, on détermine les différents D_{app} , après une optimisation par le Bat-Algorithm.

IV.2 Effet du traitement sur la morphologie du liège

IV.2.1 Propriétés physiques lors du traitement

Le poids et les dimensions des échantillons ont été obtenus avant et après le séchage à différents paliers de température. Les mesures obtenues ont été utilisées pour calculer la masse volumique et la perte en poids par les suivantes équations :

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (IV.1)$$

$$\Delta D = 100 \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1} \right) \quad (IV.2)$$

Où : ρ est la masse volumique (kg/m^3) ; M , Masse de l'échantillon (kg) ; V , Volume de l'échantillon (m^3) ; ΔD , Variation relative de la masse volumique (%) ; ρ_1 , ρ_2 , Masses volumiques initiale et finale à la température de séchage, en kg/m^3 .

Dans une première étape, les traitements thermiques ont été appliqués aux échantillons avec trois paliers de température (100°C , 175°C et 265°C) dont les durées de traitement sont respectivement 4, 8 et 12 h, dans une unité de chauffage contrôlée à pression ambiante.

Comparativement aux échantillons témoins, les résultats de mesure montrent l'influence du traitement thermique, à différentes températures, sur leurs masses volumiques et leurs dimensions. Les variations des mesures étaient statistiquement significatives. Le traitement thermique entraîne, en effet, une diminution de la densité, laquelle dépend de :

1. L'humidité libre et liée ;
2. Une évaporation des agents volatils d'extraction lors du traitement thermique ;

3. Une dégradation des composants du liège, en particulier des hémicelluloses, et de l'évaporation des produits de dégradation.

Le tableau IV.1 regroupe les mesures de dimensions et masses volumiques des deux échantillons séchés à différentes températures. On note que dans l'intervalle de 168°C à 260°C, on assiste à la présence de gonflements de taille variable pour enfin donner fissuration au niveau des lenticelles (Fig. IV.1).

Cependant, les changements de dimensions des échantillons ont lieu suite à un gonflement dans la direction axiale qui croît progressivement avec la température dans les conditions ambiantes (Fig. IV.1 et IV.2).

Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques du liège de reproduction sous l'effet de températures de séchage.

Echantillon		35°C	103°C	168°C		260°C	
Hauteur (10 ³ m)	CL1	43.60	43.10	43.10		49.20	
	CL2	43.66	43.50	43.50		50.10	
Diamètre (10 ³ m)	CL1	24.30	24.20	d _R =24.6	d _T =24.1	d _R =25.9	d _T =28.3
	CL2	24.25	24.10	d _R =24.6	d _T =24.2	d _R =26.1	d _T =28.2
Volume (10 ⁶ m ³)	CL1	20220.361 6	19824.30 102	20068.70279		28323.12596	
masse (10 ³ kg)	CL1	3.204	3.122	2.711		2.651	
	CL2	3.310	3.315	2.818		2.775	
Masse volumique (kg/m ³)	CL1	158,454	157,483	135.085		93.598	
	CL2	159,187	157,786	138.551		95.817	
ΔD	CL1	0	0.613	14.746		40.930	
	CL2	0	0.880	12.963		39.808	

- d_T : Diamètre tangentiel
- CL :Cylindre, Lot

- d_R : Diamètre radial

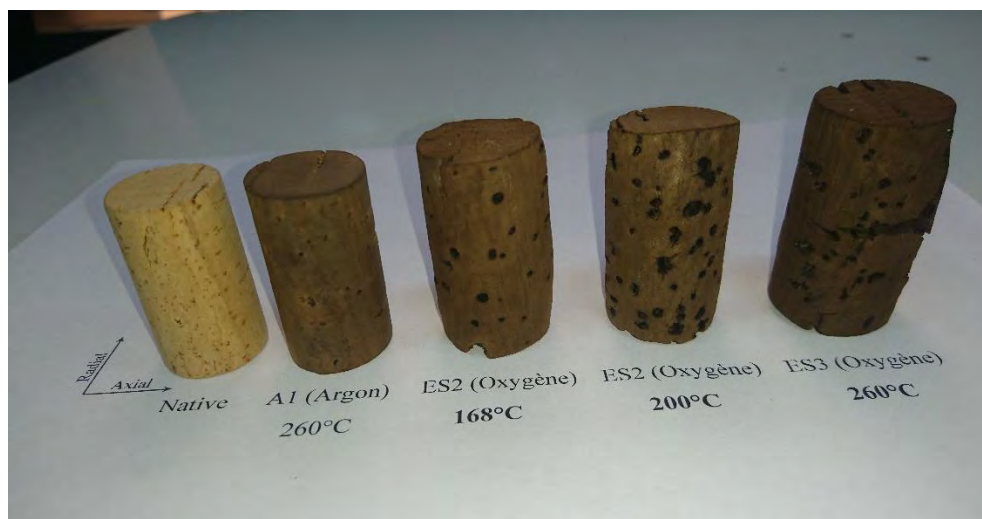


Figure IV.1 : Photos des échantillons séchés aux conditions ambiantes et sous Argon

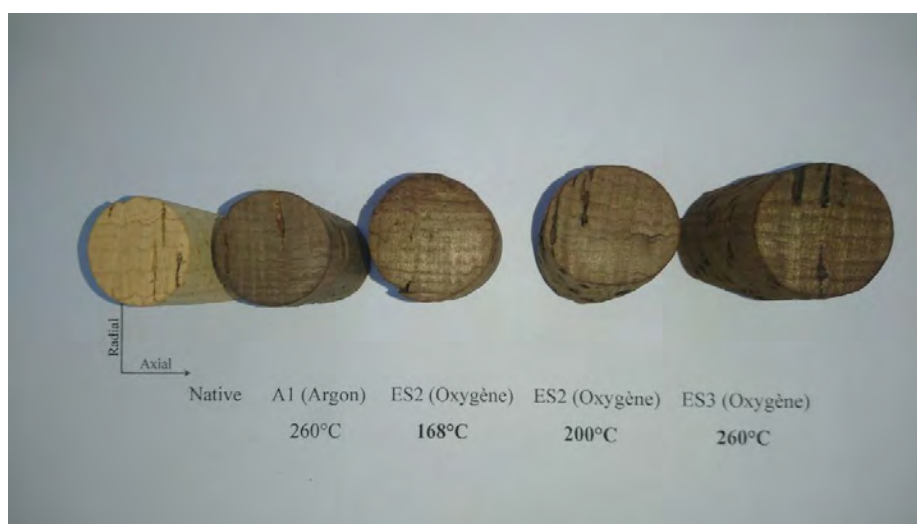


Figure IV.2 : Photo du changement de dimensions des échantillons séchés sous conditions ambiantes et sous Argon.

La figure IV.3 donne une vue sur la variation des dimensions géométriques du cylindre en fonction de la température. Vis à vis du volume initial, on mentionne une augmentation de 40% dans la plage de température de 168-260°C. Une perte conséquente de poids dans la plage de température de 103-168°C a été relevée. Ces résultats concordent pour confirmer une diminution de 60% de la masse volumique sur la totalité de la plage de 103°C à 260°C (Fig.IV.4).

Dans cette fourchette de température, la perte de poids suit une loi quasiment linéaire. Par contre, dans le cas de l'échauffement sous l'Argon, les copeaux préservent des dimensions sensiblement constantes.

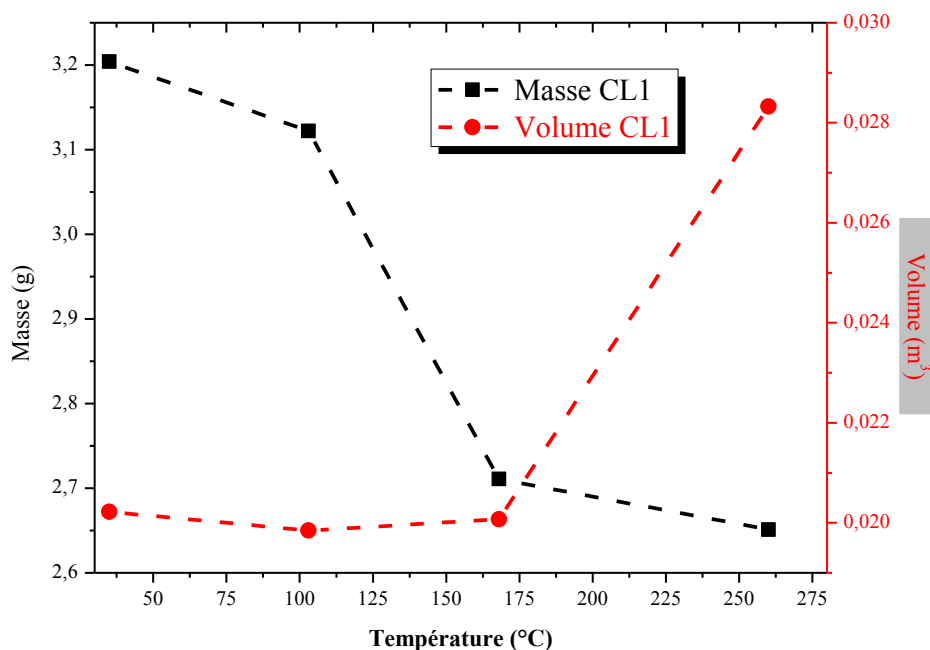


Figure IV.3 : Perte de masse du liège de reproduction en fonction de la température sous conditions ambiantes.

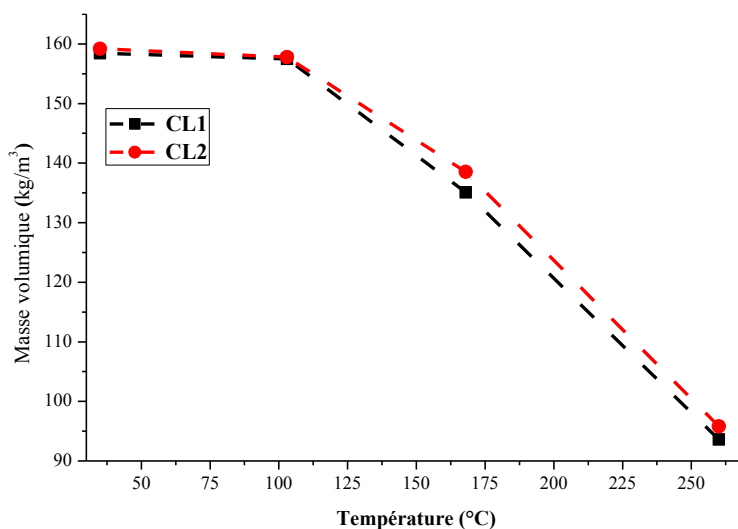


Figure IV.4 : Variation de la masse volumique du liège de reproduction en fonction de la température sous conditions ambiantes.

En deuxième étape de cette étude, on a gardé le même protocole mais sous un gaz inerte (Argon). Dans le tableau IV.2, nous avons récapitulé les propriétés physiques avant et après traitement pour déterminer la masse volumique sur chaque palier de température. Au cours du traitement, l'échantillon a subi globalement des pertes de masse avec des gains de volume très faibles (Fig. IV.5). Les modifications subies par l'échantillon sont indépendantes des directions.

Tableau IV.2 : Caractéristiques physiques du liège (ES6) de reproduction après THT à différentes températures sous Argon.

Températures	35°C	103°C	168°C		260°C	
Hauteur (10³m)	43.48	43.30	43.30		43.70	
Diamètre (10³m)	24.16	24.15	d _R =24.20	d _T =24.25	d _R =24.40	d _T =24.30
Masse (10³kg)	3.161	2.951	2.933		2.493	
Volume (10⁶m³)	19933.03	19834.08	19957.44		20350.14	
Masse volumique (kg/m³)	158,581	148,784	146.963		122.505	

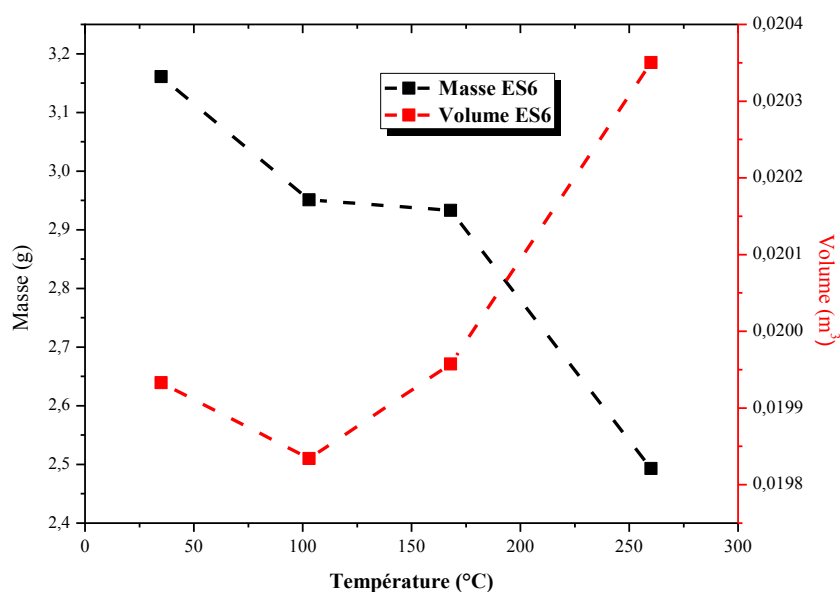


Figure IV.5 : Perte de masse du liège de reproduction par THT à différentes températures sous Argon

La figure IV.6 donne une comparaison de la perte de masse entre les deux modes de traitement. L'échantillon, sous conditions ambiantes, a subi une grande perte de masse entre 103°C et 168°C. Le résultat témoigne que, sous conditions ambiantes, la dégradation de

quelques éléments chimiques se trouve précipitée. Par contre, le traitement sous argon est à l'origine d'un déplacement d'une grande perte de masse jusqu'à la température 168°C. La comparaison de l'influence de gaz de traitement est illustrée dans la figure IV.6.

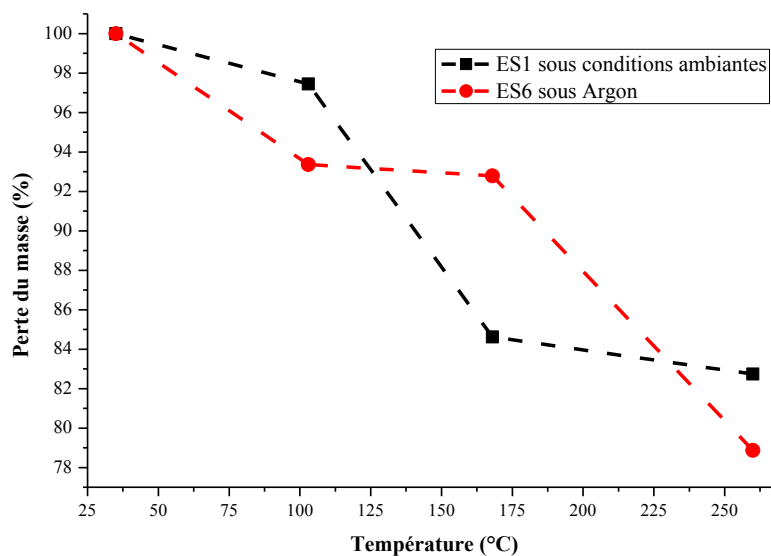


Figure IV.6 : Perte de masse de l'échantillon de liège de reproduction à différentes températures sous conditions ambiantes et sous Argon.

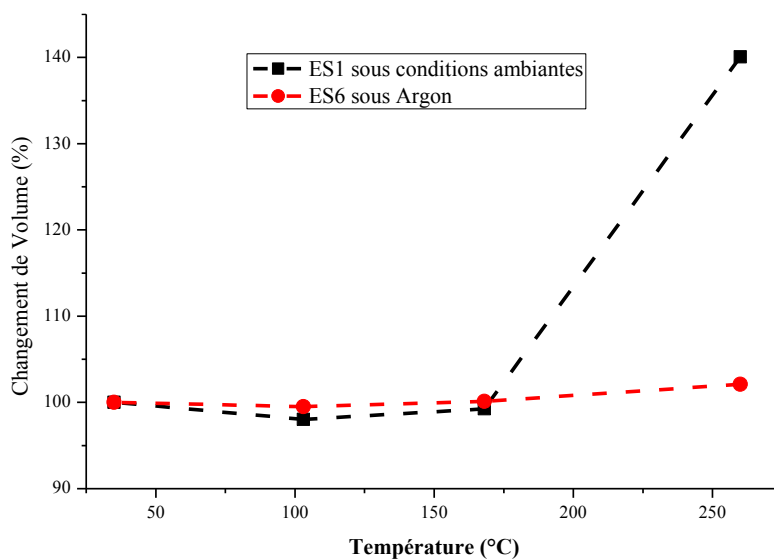


Figure IV.7 : Changement de volume de l'échantillon de liège de reproduction à différentes températures sous conditions ambiantes et sous Argon.

Ainsi, on peut noter que, sous l'argon, l'échantillon a conservé sa forme géométrique, alors que sous conditions ambiantes, a subi une prise de volume de 40% dans la plage de

température 168 à 260°C laquelle est due au flambement des lenticelles provoqué par l'oxygène (Fig. IV.7).

IV.2. 2 Analyse par FTIR

On a consolidé notre étude par l'analyse spectrale (FTIR) afin de mieux argumenter les résultats expérimentaux de l'effet du traitement apporté à la structure chimique, comme le montrent si bien les spectres FTIR des échantillons A3, C1, C2, C3 et N.

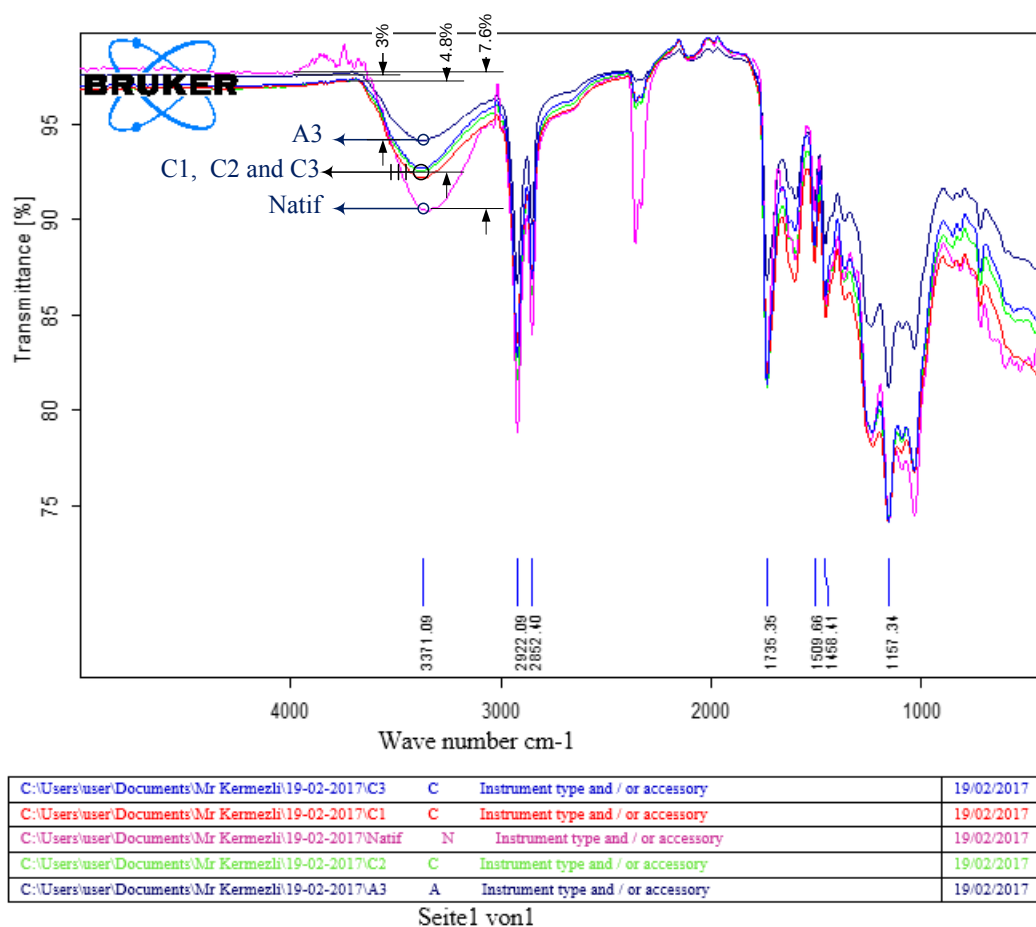


Figure IV.8 : Spectres IR des échantillons des différents protocoles

Les résultats rapportés dans la figure IV.8 donnent un renseignement plus exact sur les modifications structurales apportées aux liaisons présentes dans les molécules du matériau suite aux traitements THT. En effet, on distingue cinq courbes avec une transmittance du natif relativement plus faible. Cependant, pour une fréquence de 3200-3400 cm^{-1} , le pic de large bande est relié à l'élongation de vibration de groupements hydroxyles (OH^-) par le biais des interactions par ponts hydrogène intermoléculaire, dans tous les échantillons testés. Notons, en outre, que les protocoles expérimentaux C1, C2 et C3 conduisent pratiquement à des résultats

quasi identiques, ce qui explique que les interactions par pont hydrogène dans ces trois échantillons n'ont pratiquement pas changé. Toutefois, une amélioration notable est obtenue dans le cas du traitement par le protocole A3. Ce dernier résultat est corrélé à l'impact de l'ébullition sur les propriétés du matériau.

Ces résultats montrent que ce traitement thermique a un effet sur les propriétés physico-chimiques et la structure du liège, en modifiant les polysaccharides et la lignine. Les hémicelluloses sont les premiers composants à se dégrader du fait de la désacétylation (Fig. IV.9). La lignine des feuillus change plus que la lignine des résineux, à cause de la déméthoxylation, de la perte d'unités S ou de la rupture des chaînes latérales aliphatiques. La structure de la lignine macromoléculaire devient plus condensée avec la présence de groupes conjugués et non conjugués [185]. Les changements induits par le traitement thermique sont dus à différentes réactions chimiques se produisant simultanément. Pour précision, l'influence de la vitesse de chauffe est insignifiante quel que soit le protocole expérimental.

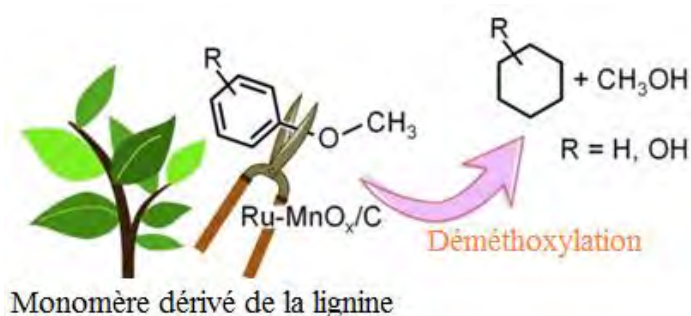


Figure IV.9 : Présentation schématique de la désacétylation

IV.2. 3 Analyse par MEB

Par observation au MEB, il apparaît qu'il n'y a pas de différence visible entre le liège traité de certains protocoles et le liège natif de reproduction. Toutefois, pour d'autres protocoles, le processus de déshydratation a également entraîné un froissement des parois et des réductions de la taille des pores accompagnées d'une augmentation de la tortuosité.

Ces modifications de l'anatomie du liège indiquent que la dégradation chimique bien établie n'est pas la seule cause des modifications des propriétés du liège lors du traitement thermique.

Dans la figure IV.10, un froissement des parois cellulaires des échantillons traités par THT, a été observé par MEB, ce qui nous conduit à une nouvelle morphologie en rapport avec la porosité et la tortuosité. A la lumière de ce résultat, on analyse les changements structuraux dans les différentes directions selon les protocoles retenus.

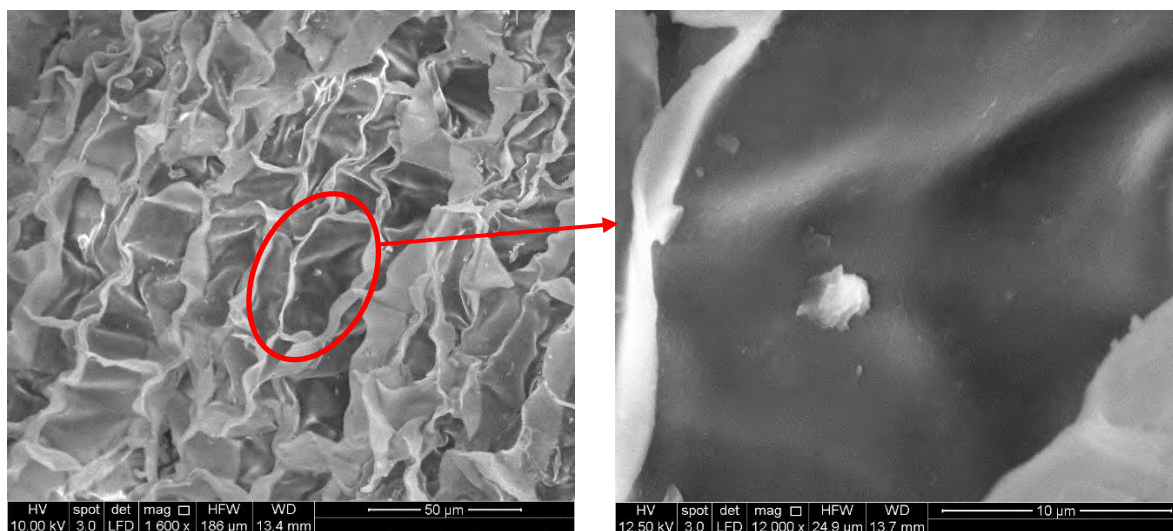


Figure IV.10 : Structure cellulaire du liège après THT observée par MEB.

La structure cellulaire du liège de reproduction natif et traité selon les protocoles cités au tableau III.3, a été observée par MEB, dans différentes directions avec des agrandissements de 500, 2000 et 2500 fois (Fig. IV.11 ; IV.12).

La figure V.11 montre que la configuration des cellules de liège conserve la forme prismatique après traitement par ébullition avec une dilatation des côtés entre 15-20 μ m au lieu de 13-15 μ m pour les échantillons non traités (Photo D1.1.1). Pour les premiers, une augmentation d'épaisseur de la paroi cellulaire a été observée. Cette dilatation provoque un léger froissement dans les directions tangentielle et axiale (Photo D2.1.1). La figure IV.12 présente une comparaison entre le liège traité sous différents gaz. La structure du liège traité sous oxygène à 168°C subit une déformation de sa morphologie dans les trois directions (Photo N1.1) avec une accentuation de la déformation tangentielle pour une température de 260°C (photo N2.1). Par contre, le traitement, sous Argon, on mentionne le maintien global de la forme des cellules, avec des froissements qui ont donné l'amélioration escomptée. Ce flambage est la source de la nouvelle porosité et la tortuosité, pour lequel on aura une bonne isolation massique.

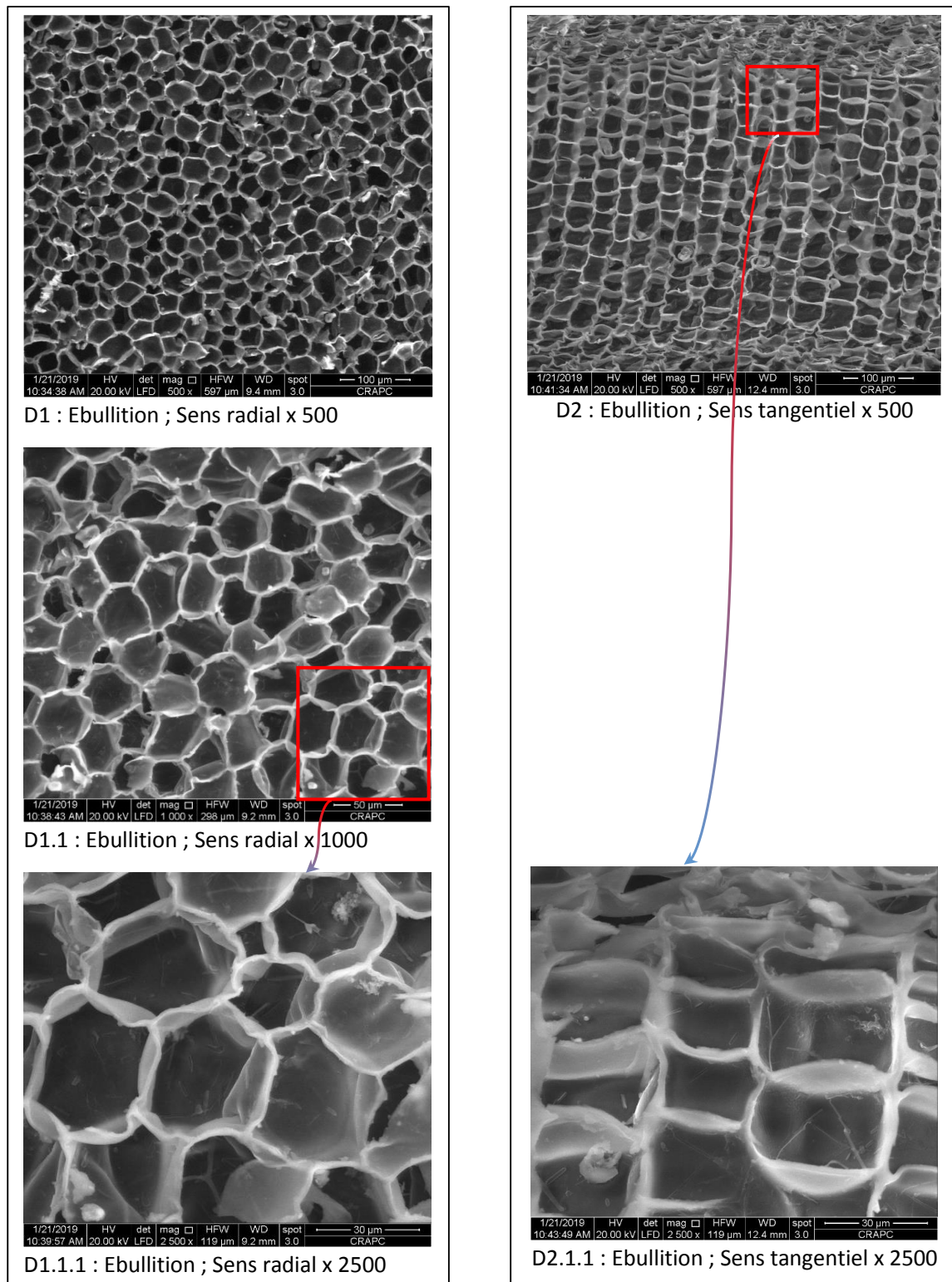


Figure IV.11 : Structure cellulaire observée par MEB du liège bouilli dans les plans orthotropiques.

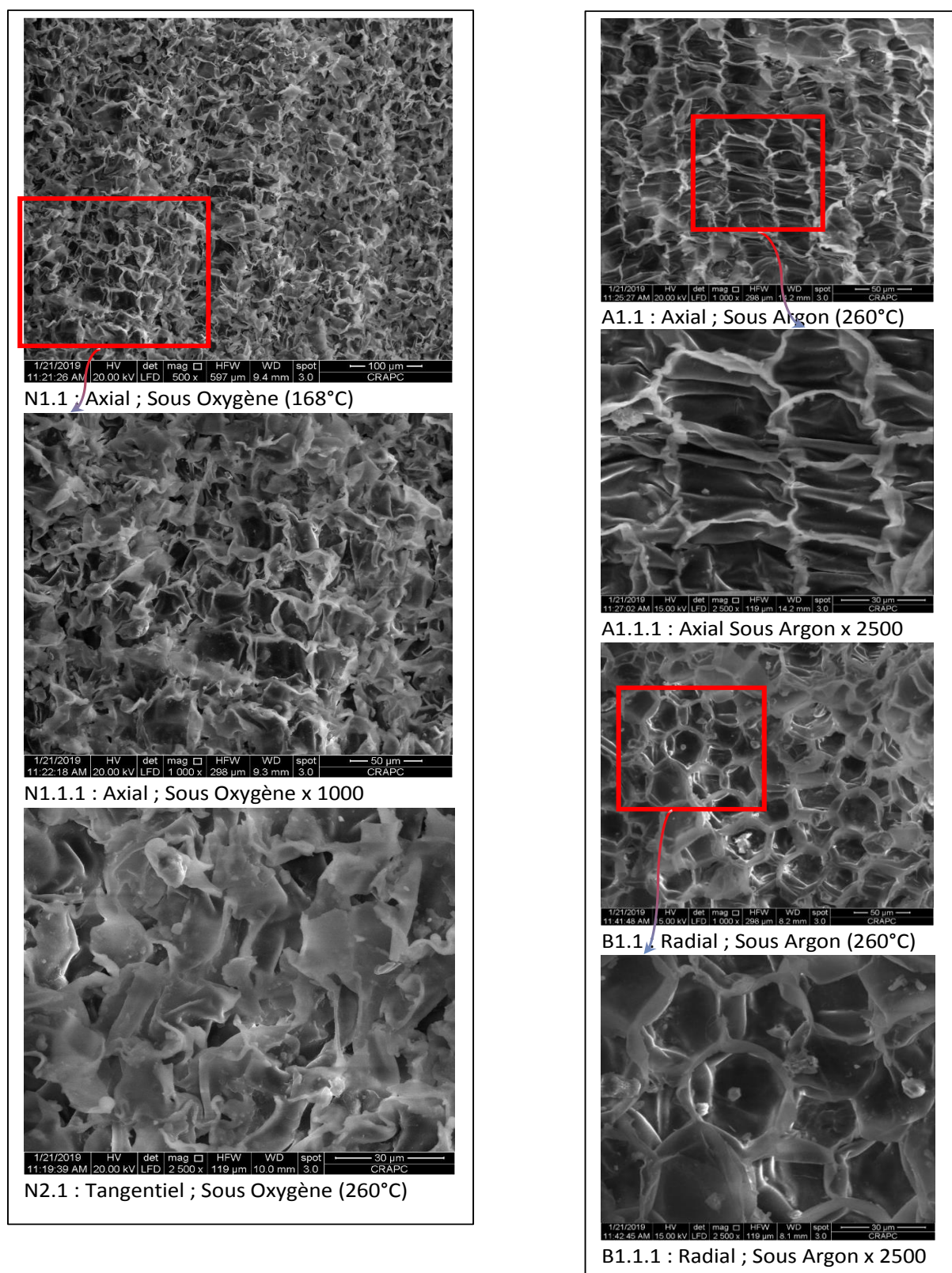


Figure IV.12 : Observation microscopique du liège traité sous différents gaz (Conditions ambiantes et Argon) dans les trois plans de l'échantillon.

En plus de ces résultats, on remarque que la paroi est assez fine dans le cas de l'échantillon du protocole A (Fig. IV.12, A1.1.1) par rapport à l'échantillon du liège bouilli du protocole D (Fig. IV.11, D2.1.1). Par contre, dans le protocole B où le THT précède l'ébullition, la paroi devient plus épaisse (Fig. IV.12, photo B1.1.1).

IV.3 Phénomène de transport

IV.3.1 Effet de la direction sur le coefficient de diffusion

Le liège est un matériau anisotrope (Fig. IV.13). Pour cette raison, on a étudié l'effet de la direction de découpage sur la vitesse de désorption dans les trois directions (radiale, longitudinale et Tangentielle) de la plaquette traitée selon le protocole B avec un taux de chauffage de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Tableau IV.3). On a mesuré la conductivité électrique qui traduit la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique. Cette notion est inversement proportionnelle à celle de la résistivité électrique. La conductivité est directement proportionnelle à la quantité de molécules (sels minéraux) dissoutes dans l'eau. Ainsi, plus la concentration en solide dissous est importante, plus la conductivité est élevée.

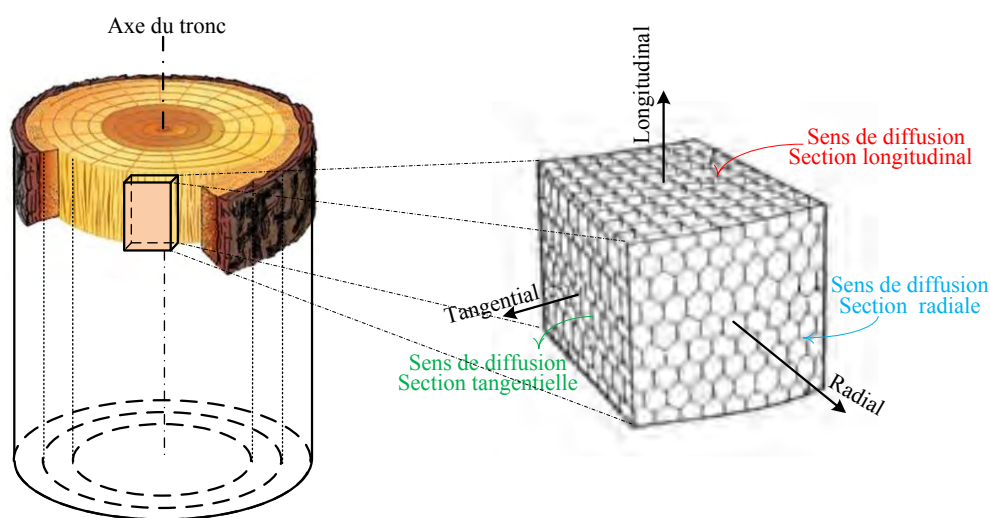


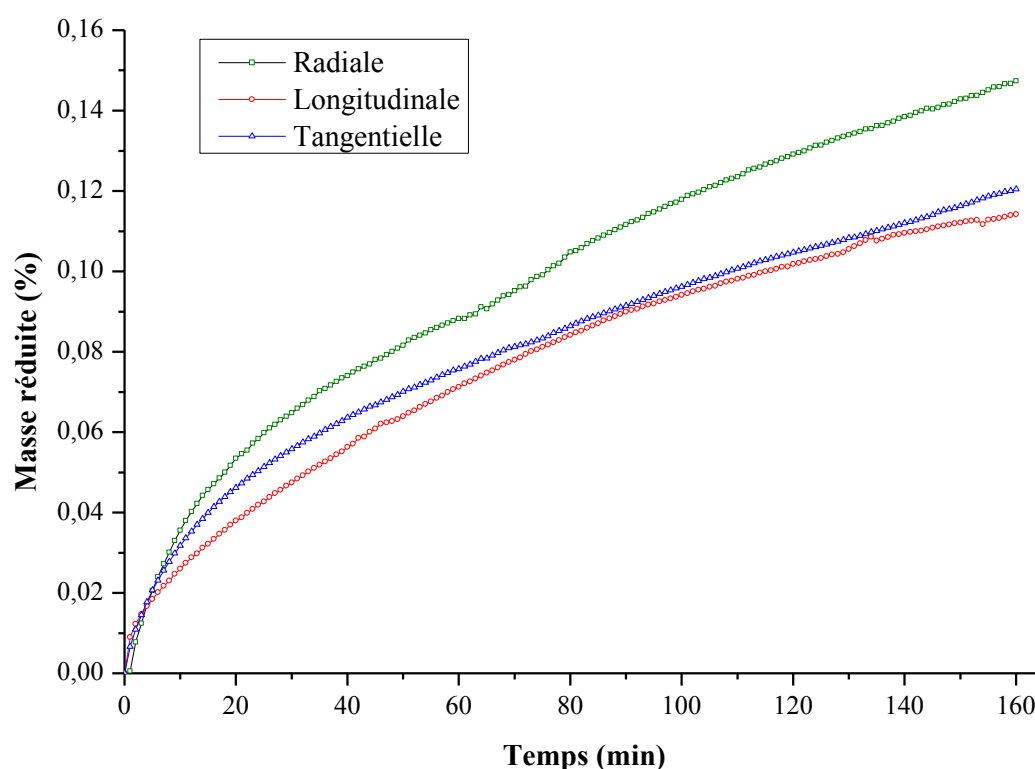
Figure IV.13 : Différents sens de transfert des espèces chimiques.

Les échantillons utilisés sont des plaquettes de liège de longueur L , largeur l et d'épaisseur e , dont les cellules sont orientées pour chaque direction à 90° (tableau IV.3). Le soluté utilisé est le NaCl ($0,7\text{ M}$) avec une température de réalisation d'expérience fixée à 25°C sous agitation de vitesse égale à 120 tr/min .

Tableau IV.3 Données géométriques et structurales des copeaux de liège.

Sens de diffusion	Épaisseur e_H (m)	Surface S_H (m ²)	Porosité ε (-)	Tortuosité τ (-)
Longitudinal	5.92×10^{-3}	1.9262×10^{-3}	0,365	10.4
Radial	5.90×10^{-3}	1.9252×10^{-3}	0,365	35.5
Tangentiel	5.91×10^{-3}	1.9148×10^{-3}	0,365	14.8

D'après la figure IV.14, la routine du traceur chimique NaCl est beaucoup plus rapide dans la direction radiale que dans les directions longitudinale et tangentielle. La direction radiale est en effet la voie privilégiée dans la morphologie du liège pour la diffusion des gaz, de l'eau et des éléments nutritifs, ceci est motivé par la disposition des cellules bien arrangées dans le sens radial. La vitesse de transfert dans la direction longitudinale est sensiblement plus importante que la direction tangentielle compte tenu de l'anisotropie structurale du matériau laquelle influe sur la cinétique de désorption.

**Figure IV.14** : Effet des directions sur l'évolution de la masse réduite du milieu de diffusion en fonction du temps (Protocole B, à 1°C/min).

IV.3.2 Effet de la vitesse d'agitation

La figure IV.15 montre que la vitesse d'agitation a une grande influence sur la cinétique de désorption. Plus la vitesse d'agitation de la solution réceptrice augmente, plus la migration des ions se NaCl est rapide. Dans le cas des grandes vitesses d'agitation, le phénomène de diffusion est turbulent lors du barbotage de la solution pour provoquer une forte diffusion accompagnée de fluctuations de concentrations durant les premiers temps jusqu'à 62min. Au-delà, on a une vitesse de diffusion plus atténuée pour s'annuler pratiquement à l'équilibre.

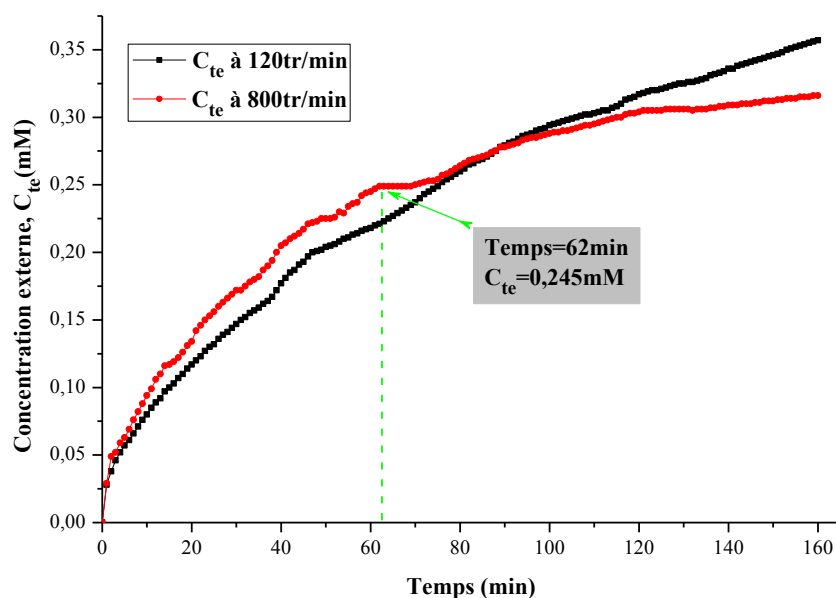


Figure IV.15 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'évolution de la concentration au cours du temps.

IV.3.3 Effet du protocole de traitement

L'objectif de cette exploration étant la détermination du protocole de traitement le plus fiable. L'analyse des résultats obtenus à partir des protocoles 'A', 'B', 'C' et 'D', a permis d'ordonner la vitesse de transfert pour des régimes établis de l'équilibre chimique à partir des figures suivantes :

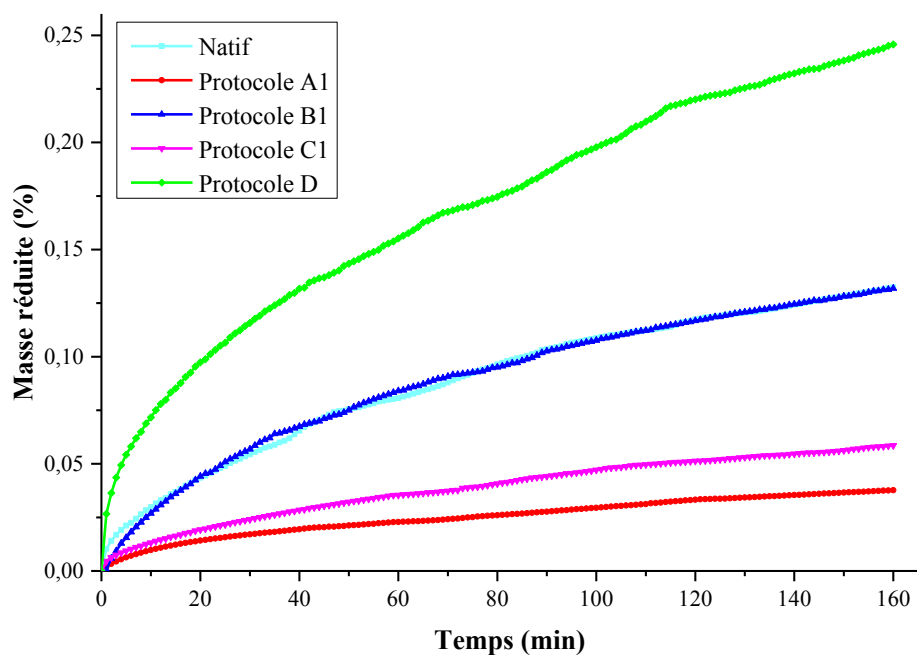


Figure IV.16 : Comparaison entre protocoles de traitement sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps "Vitesse de chauffe 0.5°C/min"

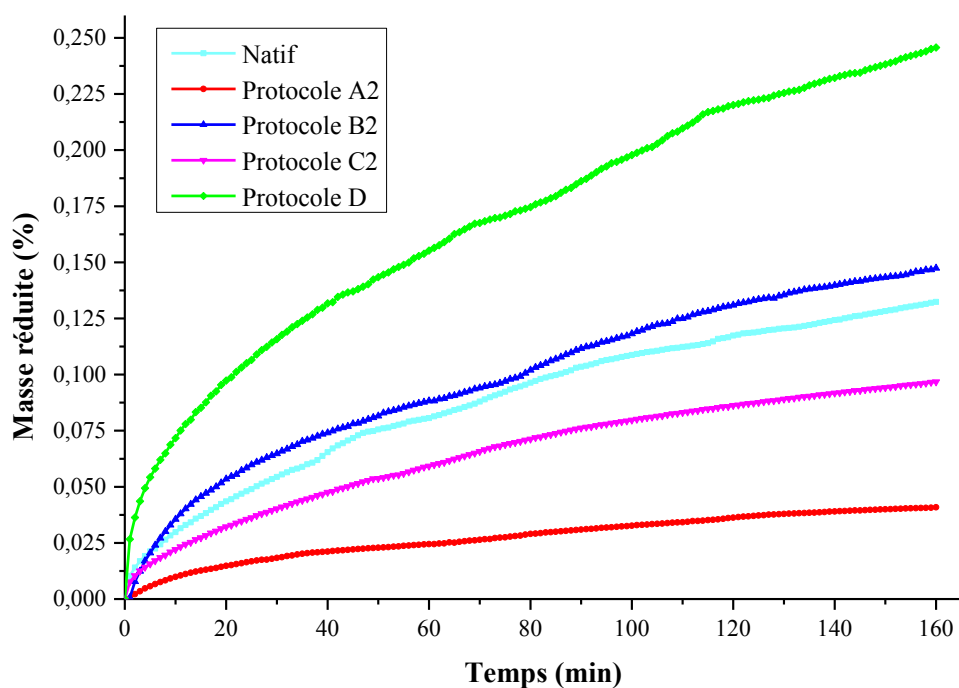


Figure IV.17 : Comparaison entre protocoles de traitement sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps "Taux de chauffe 1°C/min"

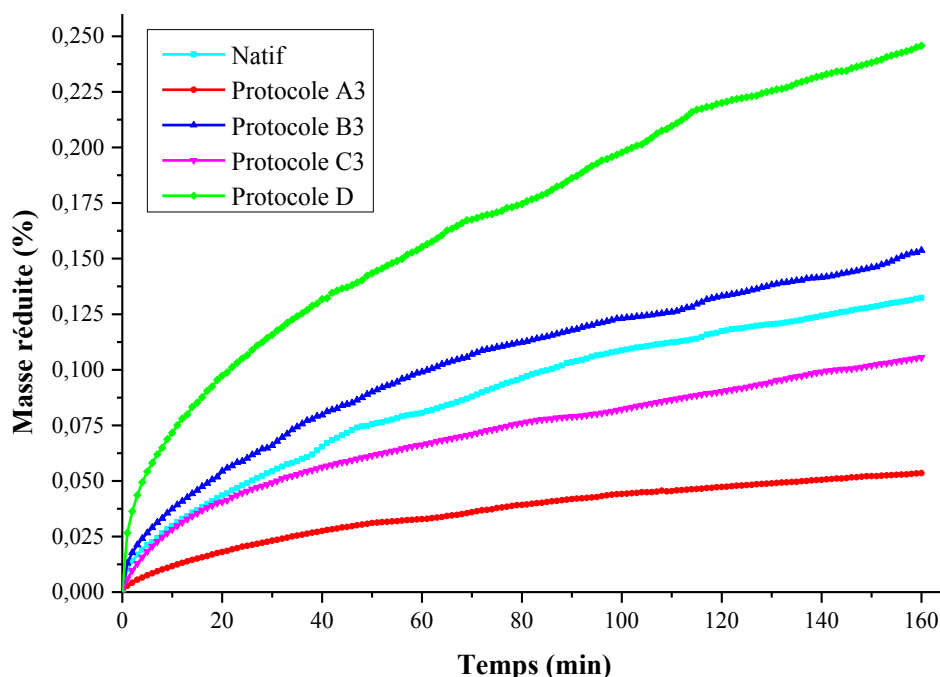


Figure IV.18 : Comparaison entre protocoles de traitement sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps "Taux de chauffe : 5°C/min"

Les figures IV.16, IV.17 et IV.18 ont montré que le protocole de traitement A, donne une résistance à la routine plus grande que dans le cas du protocole C et de degré plus que le protocole B et D et ce grâce à la dilatation provoquée par l'ébullition, suivie du rétrécissement des pores avec une augmentation de la tortuosité par THT. Cependant, le THT, à lui seul, donne un choc thermique provoquant un rétrécissement des pores avec un léger changement de la tortuosité car la lignine représente environ 25% du poids total de la matière et offre le support mécanique et la rigidité des parois cellulaires. C'est un résultat similaire à celui obtenu par l'ébullition après THT avec une légère diminution de la taille de pores suite à la dilatation provoquée avant traitement.

IV.3.4 Effet du taux de chauffage

Les figures IV.19, IV.20 et IV.21 ont montré que les vitesses de chauffage ont une influence sur le transfert diffusionnel.

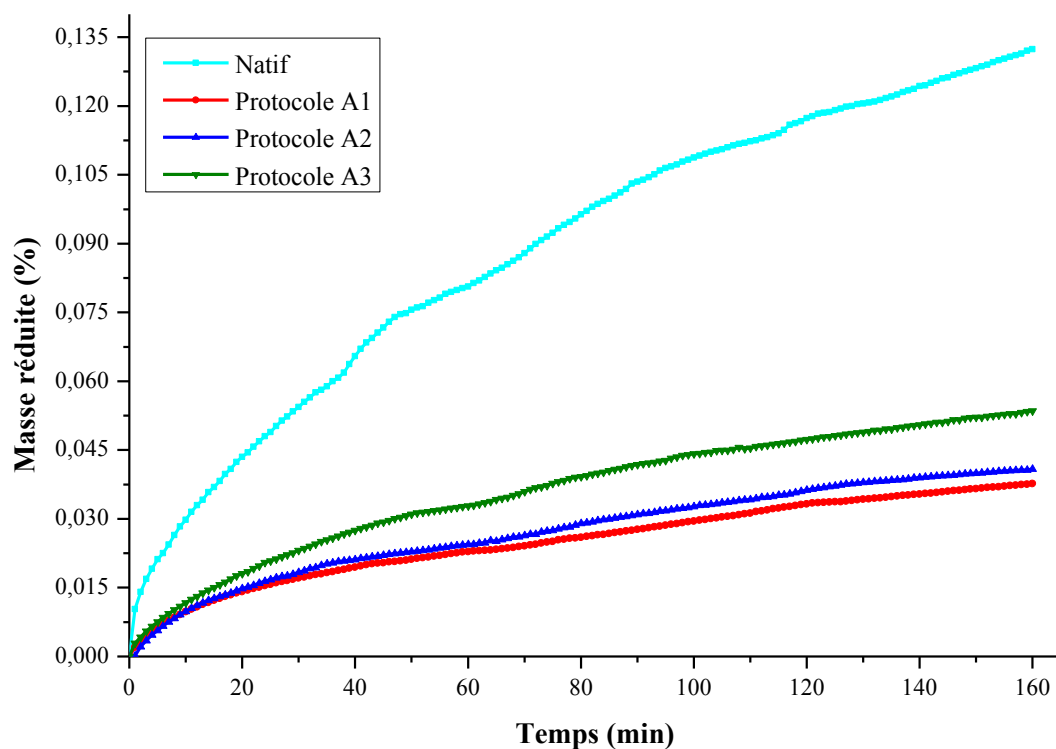


Figure IV.19 : Effet du taux de chauffage sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps pour le "Protocole A"

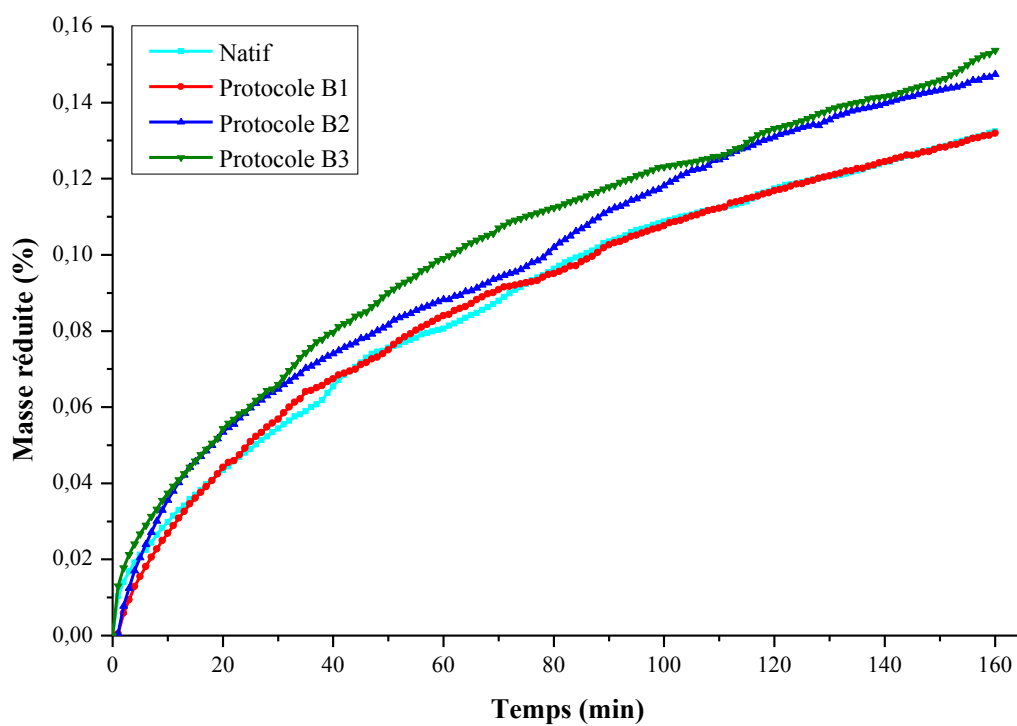


Figure IV.20 : Effet du taux de chauffage sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps pour le "Protocole B"

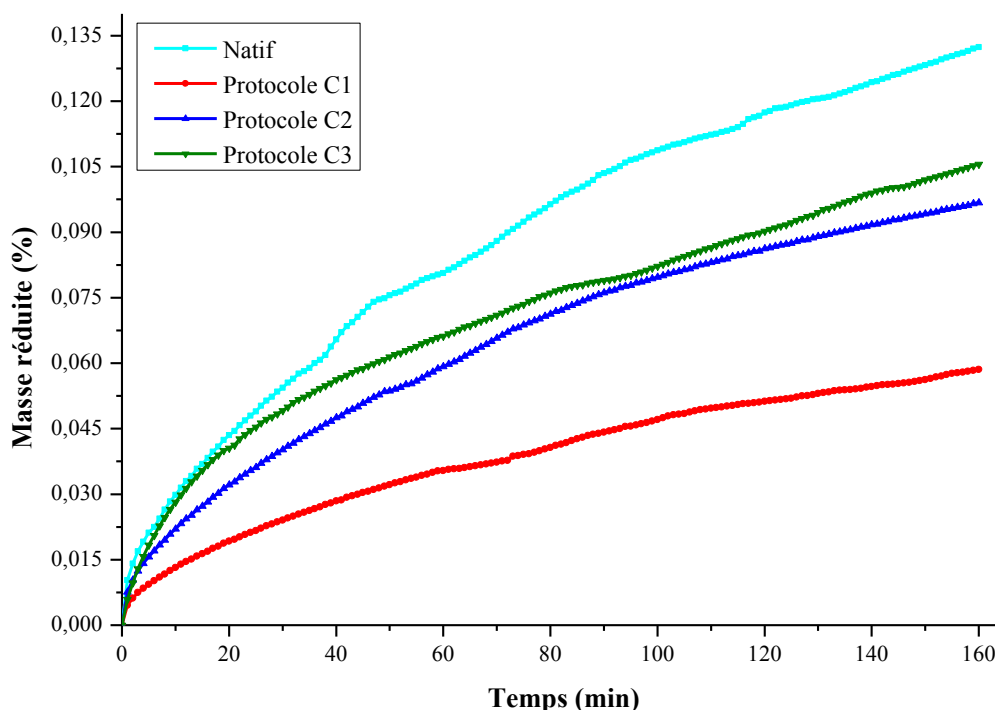


Figure IV.21 : Effet du taux de chauffage sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps pour le "Protocole C"

Indépendamment des trois protocoles A, B et C, le transfert massique du soluté vers le milieu externe, dans le cas du THT, est influencé par le taux de chauffage dans l'ordre suivant :

- Vitesse de diffusion à $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min} < \text{Vitesse de diffusion à } 1^{\circ}\text{C}/\text{min} < \text{Vitesse de diffusion à } 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Toutefois, vis-à-vis des résultats du protocole C, une grande résistance au transfert de matière est clairement établie dans les résultats obtenus par le protocole A. En outre, on peut avancer que la vitesse de diffusion, déterminée par le protocole B est pratiquement similaire à celle du natif.

IV.4 Modélisation de la diffusion massique

IV.4.1 Identification du domaine de vitesse d'agitation sur la validité du modèle

Pour l'estimation du coefficient de diffusion apparente, le calage des résultats expérimentaux par le modèle est une étape incontournable. Compte tenu de l'influence de l'effet de l'agitation sur la cinétique globale de diffusion, on a constaté que, pour les faibles vitesses, les points expérimentaux peuvent être lissés parfaitement par le modèle où on note une superposition de courbes (Fig. IV.22).

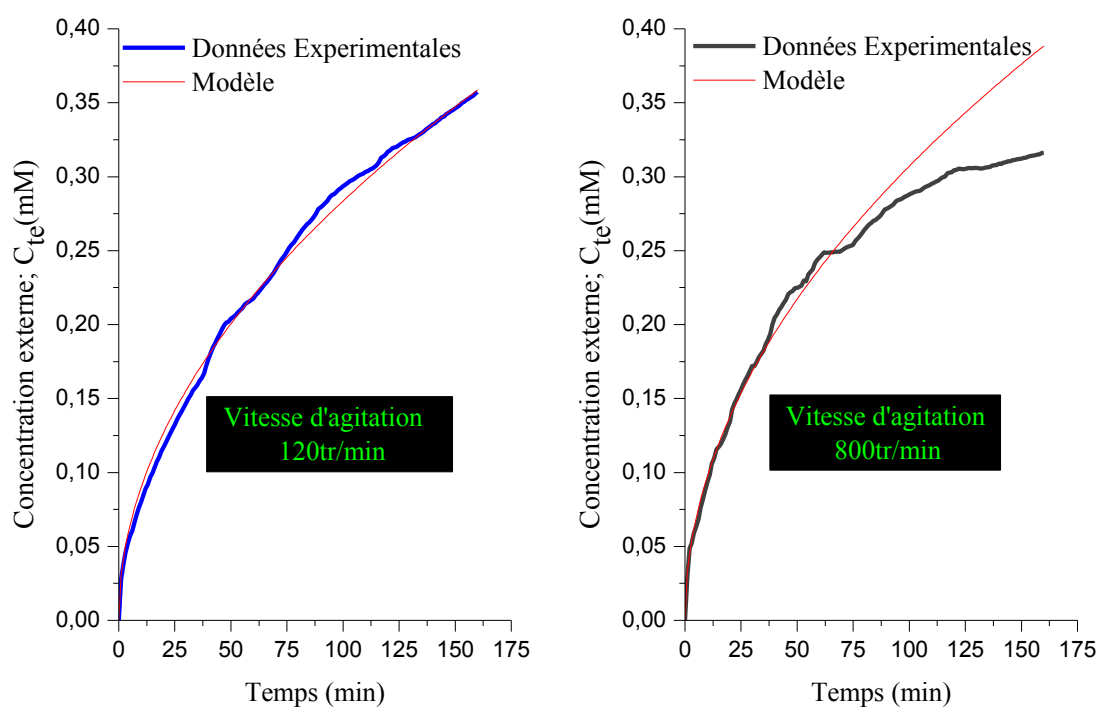


Figure IV.22 : Effet de différentes vitesses d'agitation sur la limitation du domaine d'application du modèle.

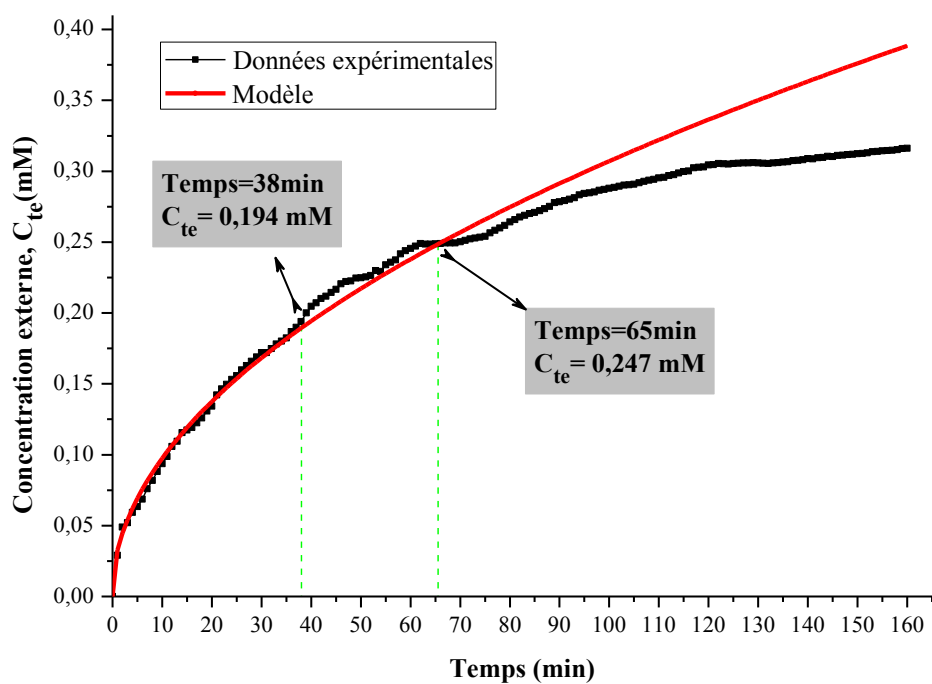


Figure IV.23 : Effet de la vitesse d'agitation sur la limitation du domaine d'application du modèle.

Toutefois, pour des grandes vitesses d'agitation (800 tr/min) (Fig. IV.23), l'application du modèle se trouve validée particulièrement sur un intervalle correspondant au démarrage de la désorption ($t < 38$ min). En effet, des fluctuations du profil de la variation de la masse réduite sont observées dans l'intervalle du temps (38 à 65 min). Au-delà de ce point, le modèle est incohérent et présente une divergence très remarquable avec les points expérimentaux. Cet écart est attribué à la formation de bulles au voisinage de la couche limite entourant les électrodes pour affecter l'exactitude des données expérimentales. En outre, il y a lieu de tenir compte, pour ces vitesses, du régime turbulent pour lequel il y a lieu de changer de modèle pour introduire des concepts statistiques tels que longueur de mélange et/ou théorie de Kolmogorov.

IV.4.2 Validation du modèle selon la direction de diffusion (découpage)

Après avoir estimé le paramètre (D_{app}) selon la direction (radiale ' D_R ', longitudinale ' D_L ' et tangentielle ' D_T ') de diffusion et suite au calage du modèle représentatif de la variation spatio-temporelle de la concentration en NaCl au sein du matériau étudié, nous avons présenté l'allure de l'équation (IV.13) du modèle par les figures IV.24, IV.25 et IV.26. En premier lieu, on note que les écarts absolus entre points expérimentaux et les valeurs calculées par le modèle sont pratiquement nuls ce qui a conduit à retenir la valeur expérimentale du paramètre estimé.

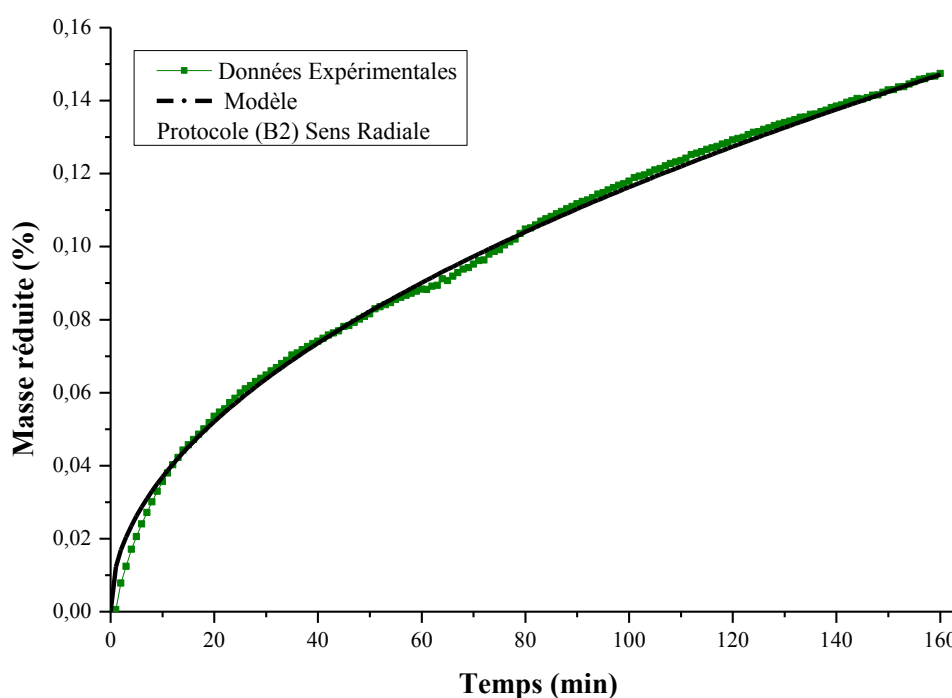


Figure IV.24 : Effet de la direction de diffusion radiale sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps.

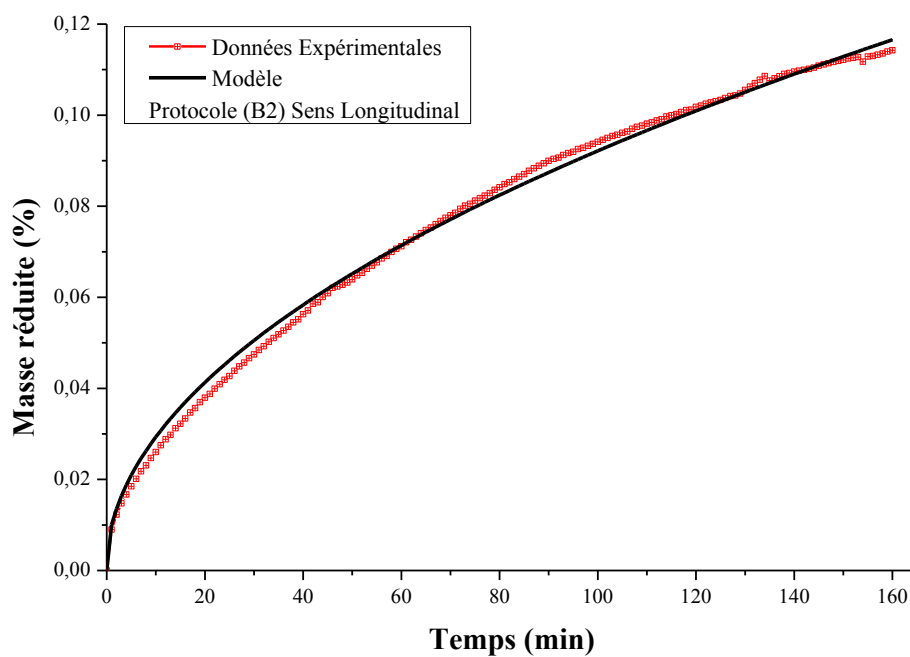


Figure IV.25 : Effet de la direction de diffusion longitudinale sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps.

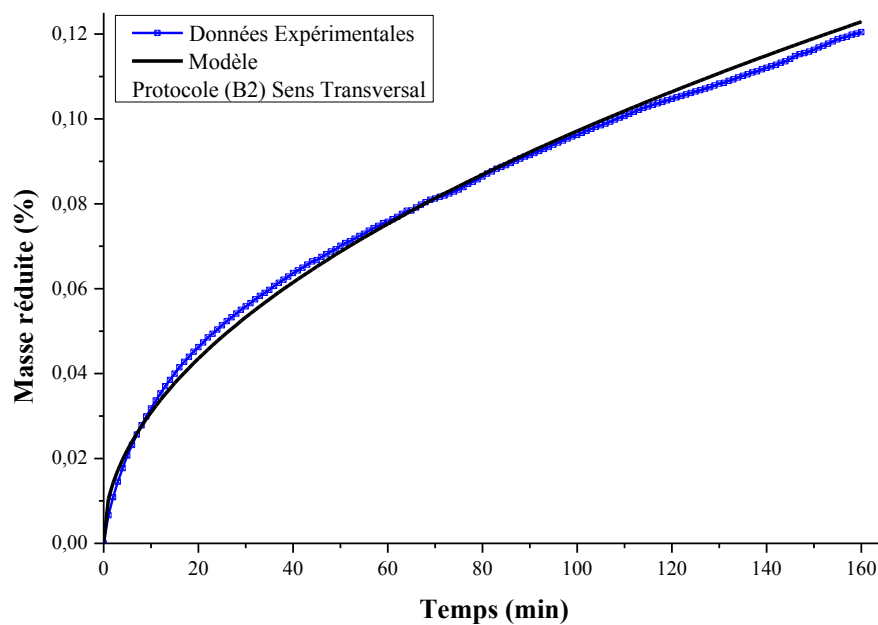


Figure IV.26 : Effet de la direction de diffusion tangentielle sur l'évolution de la masse réduite au cours du temps.

D'après les figures IV.24, IV.25 et IV.26, on remarque que le modèle décrit d'une façon satisfaisante les résultats expérimentaux relatifs à la variation de la masse réduite indépendamment de la direction de diffusion en régime transitoire. Toutefois, on met l'accent sur l'importance du sens de diffusion où on établit que $D_R > D_T > D_L$ (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Coefficients de diffusion pour différentes directions de diffusion.

Directions de découpage	Radiale	Tangentielle	Longitudinale
Coefficient de diffusion apparent (m^2/s)	$D_R = 7,44 \times 10^{-12}$	$D_T = 5,19 \times 10^{-12}$	$D_L = 4,67 \times 10^{-12}$

IV.4.3 Impact du protocole de traitement sur le coefficient de diffusion

Pour répondre à l'influence du protocole de traitement sur la diffusion de la matière à travers le matériau, nous avons adopté une démarche en faisant varier les différents modes de traitements énoncés dans le cadre de cette étude.

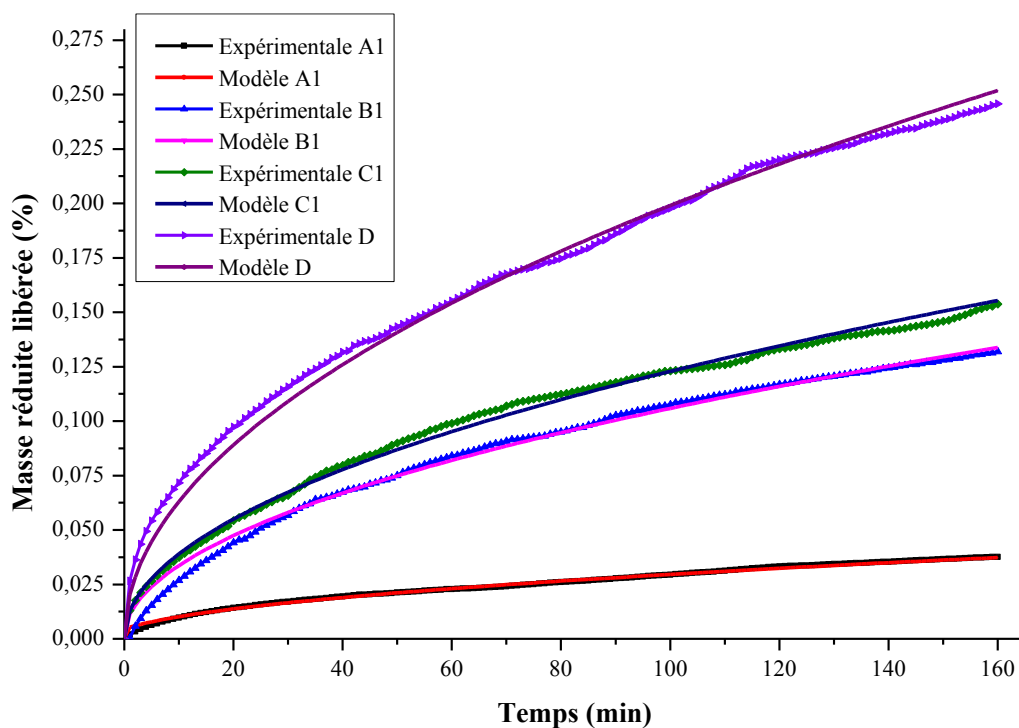


Figure IV.27 : Effet du protocole de traitement sur l'évolution de la masse réduite libérée au cours du temps.

Ayant retenu la validité du modèle de diffusion, nous avons procédé pour chaque protocole au calcul du D_{app} . D'après les courbes de la figure IV.27, il se dégage que le meilleur coefficient de diffusion massique est propre au protocole A. Les valeurs des coefficients de diffusion apparents pour chaque protocole dont le taux de chauffe est de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sont consignées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Coefficients de diffusion pour différents protocole avec la même vitesse de chauffe.

Protocole	A1	B1	C1	D
Coefficient de diffusion apparent (m^2/s)	$D_{A1} = 4,76 \times 10^{-13}$	$D_{B1} = 6,16 \times 10^{-12}$	$D_{C1} = 1,15 \times 10^{-12}$	$D_D = 2,18 \times 10^{-11}$

IV.4.4 Influence de la vitesse de chauffage sur le coefficient de diffusion

Pour apporter une réponse claire à l'influence du taux de chauffe sur la performance de transfert par diffusion radiale, nous avons fait varier le taux de chauffe pour prendre les valeurs $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour les différents protocoles expérimentaux, en l'occurrence A, B et C. Ainsi, les résultats expérimentaux du phénomène de désorption en régime transitoire sont représentés par les figures IV.28, IV.29 et IV.30. Indépendamment du protocole expérimental, il appert que le coefficient de diffusion est très affecté par le traitement thermique du copeau et que la valeur correspondante augmente avec la vitesse de chauffe dans l'ordre suivant :

$$\blacksquare \quad D_{0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}} < D_{1^{\circ}\text{C}/\text{min}} < D_{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$$

Avec : $D_{0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ est le coefficient de diffusion apparent avec un taux de chauffe de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Une fois de plus, on peut avancer que le modèle développé est capable de simuler de manière très satisfaisante les cinétiques de désorption du matériau.

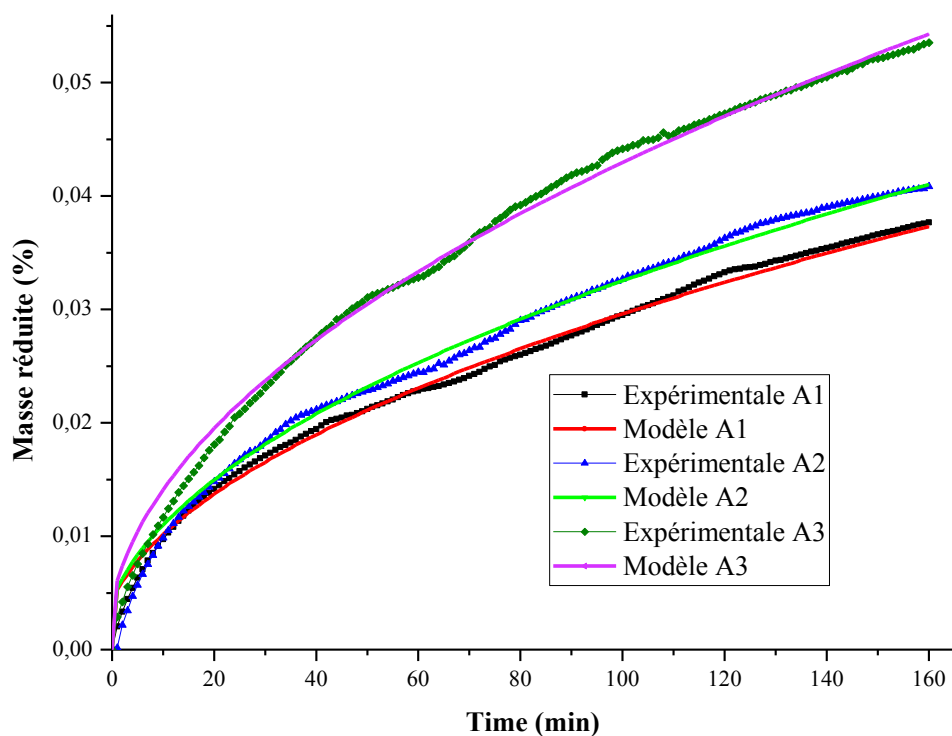


Figure IV.28 : Impact du taux de chauffage (Protocole A) sur l'évolution de la masse réduite libérée au cours du temps.

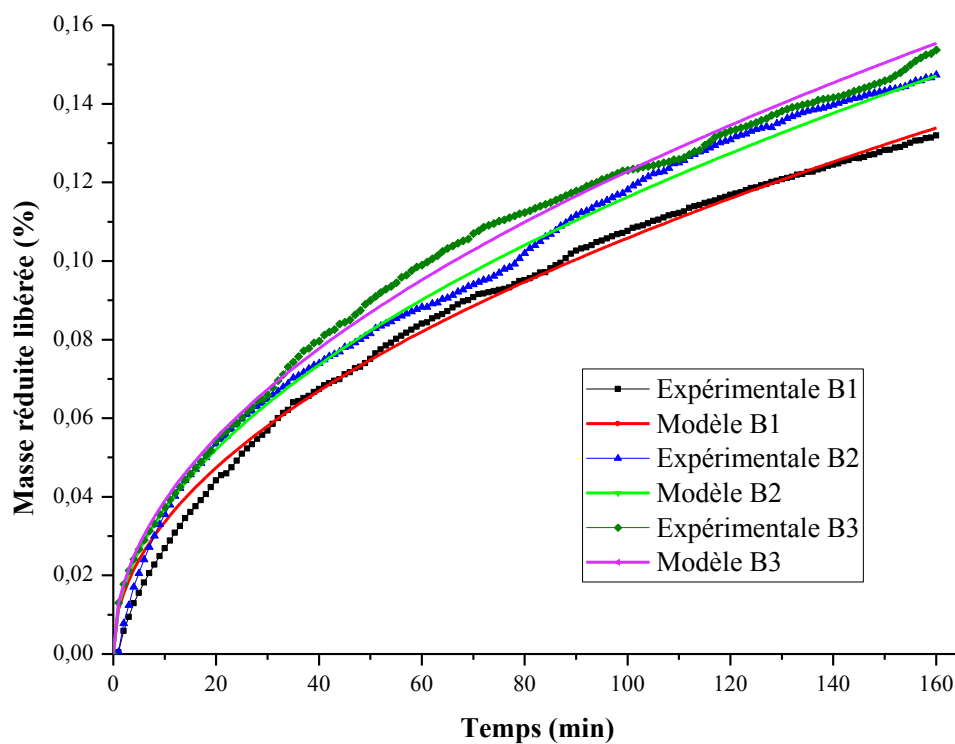


Figure IV.29 : Impact du taux de chauffage (Protocole B) sur l'évolution de la masse réduite libérée au cours du temps.

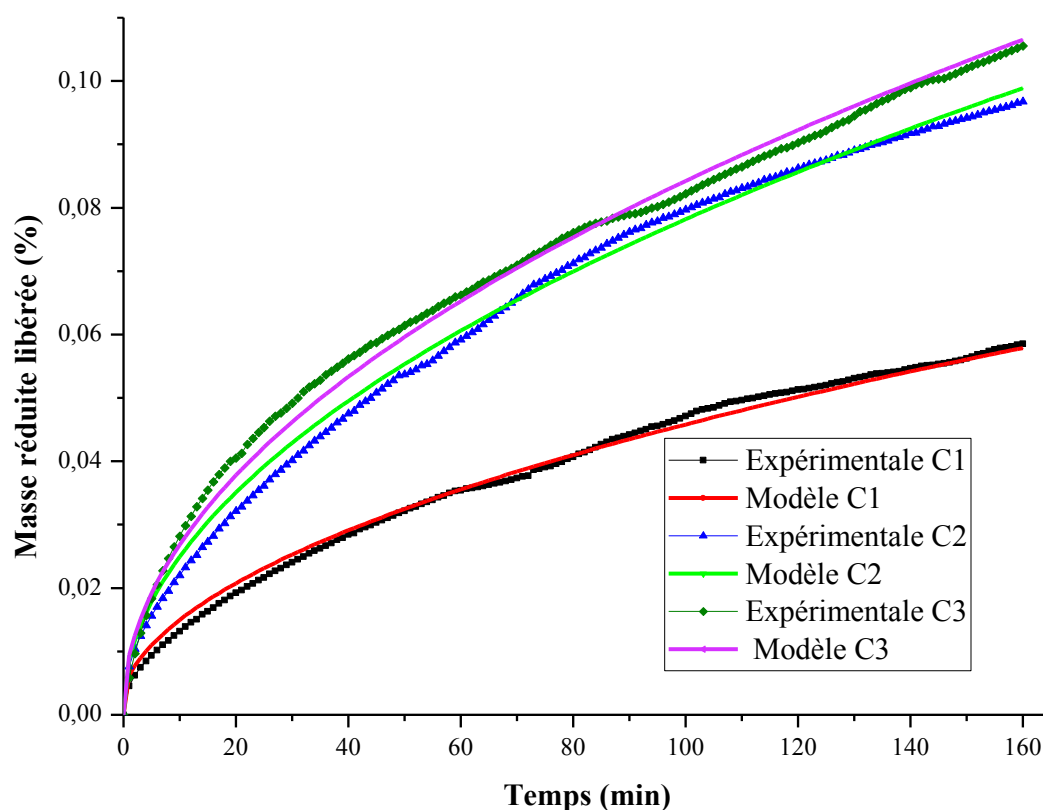


Figure IV.30 : Impact du taux de chauffage (Protocole C) sur l'évolution de la masse réduite libérée au cours du temps.

Faisant abstraction de l'influence du taux de chauffe sur le coefficient de diffusion pour les différents protocoles, l'analyse des résultats présentés dans le tableau IV.6 montre que sa valeur se trouve multipliée par un facteur égal à 1,2 pour le protocole B lors de la variation du taux de chauffe alors qu'il est de l'ordre de 3 pour le protocole C dans les mêmes conditions.

Dans l'ensemble, le traitement par THT et l'ébullition avec les différentes vitesses de chauffage ont une influence très significative sur le coefficient de diffusion par rapport au protocole D et au natif.

Tableau IV.6 : Coefficients de diffusion pour différents protocoles.

Protocole	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D	Natif
$D_{app} \times 10^{12}$	$4,76 \times 10^{-1}$	$5,76 \times 10^{-1}$	1,01	6,16	7,44	8,3	1,15	3,36	3,9	$2,18 \times 10^1$	6,07

IV.5 Optimisation de la valeur du coefficient de diffusion

Pour lever l'ambiguïté du classement de certaines valeurs du coefficient de diffusion avant ou après traitement à différents paramètres liés au protocole expérimental ou de l'échantillon, on a utilisé le Bat-Algorithm pour optimiser ce coefficient apparent.

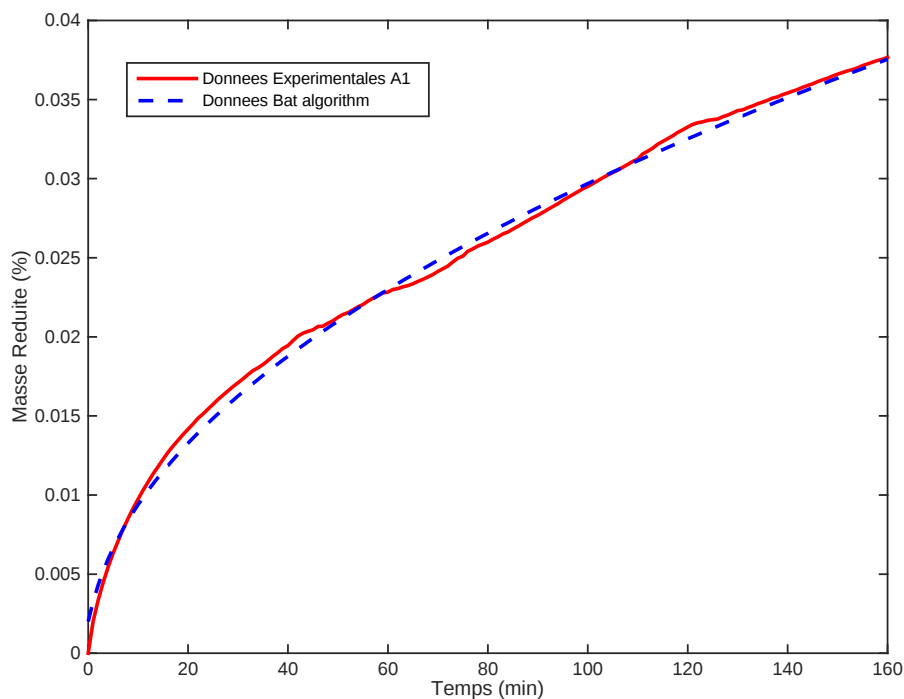


Figure IV.31 : Optimisation du coefficient de transfert massique par BA 'Protocole A1'

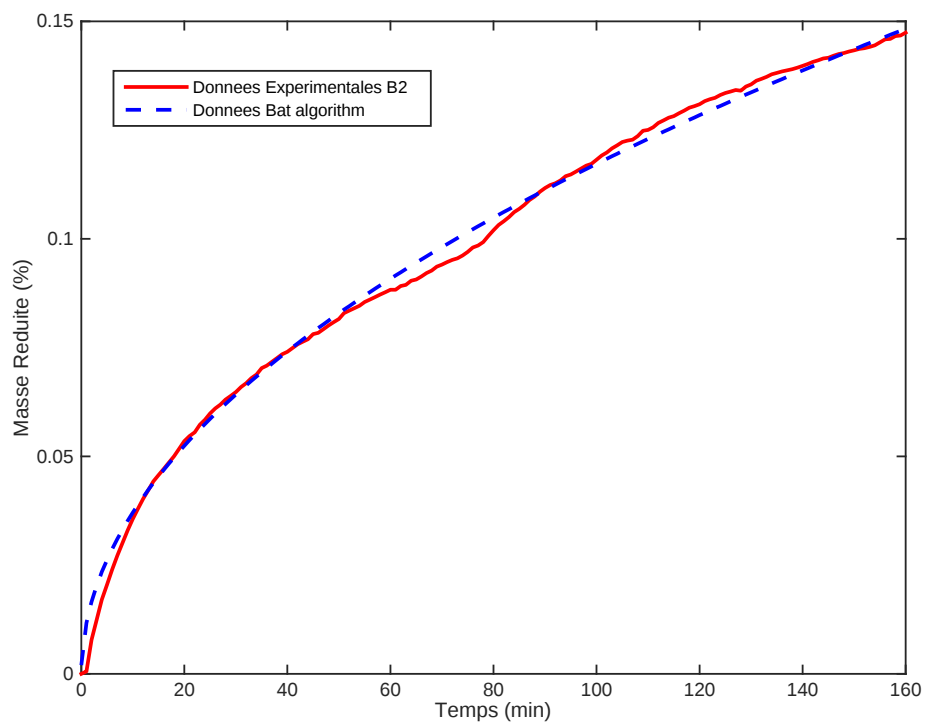


Figure IV.32 : Optimisation du coefficient de transfert massique par BA 'Protocole B2'

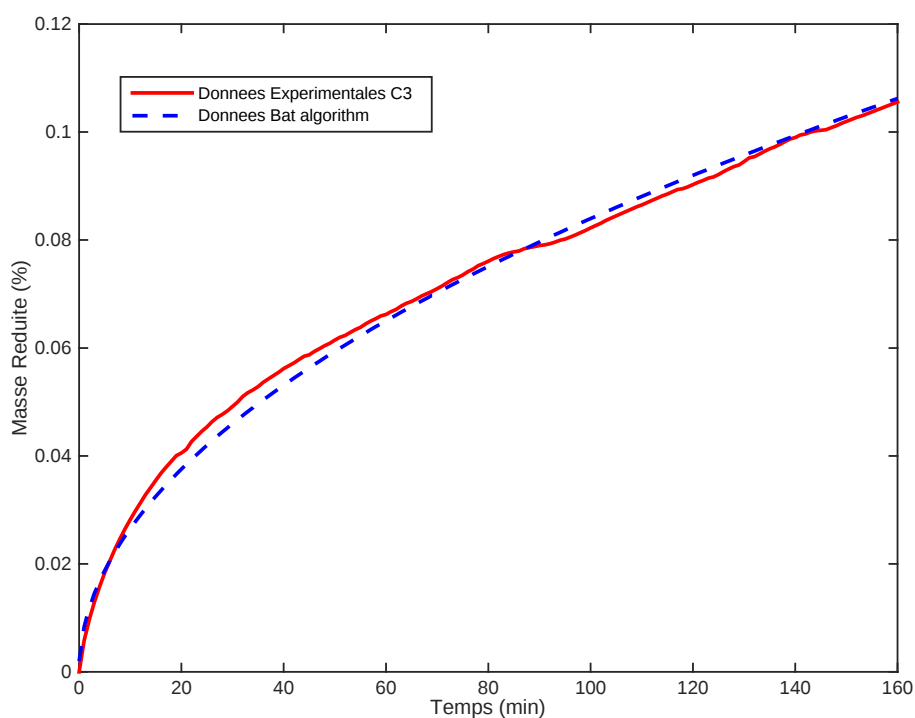


Figure IV.33 : Optimisation du coefficient de transfert massique par BA 'Protocole C3'.

Tableau IV.7 : Coefficients de diffusion optimisés par BA pour les différents protocoles

Protocole	D_{app} (m ² /s)	D_{app} (m ² /s) Bat-Algorithm	Précision de calcul Bat-Algorithm (Erreur relative)
A1	$4,76 \times 10^{-13}$	$5,00 \times 10^{-13}$	$3,033 \times 10^{-7}$
A2	$5,76 \times 10^{-13}$	$5,67 \times 10^{-13}$	$1,022 \times 10^{-6}$
A3	$1,01 \times 10^{-12}$	$1,04 \times 10^{-12}$	$1,140 \times 10^{-7}$
B1	$6,16 \times 10^{-12}$	$6,14 \times 10^{-12}$	$2,450 \times 10^{-6}$
B2	$7,44 \times 10^{-12}$	$7,51 \times 10^{-12}$	$6,049 \times 10^{-6}$
B3	$8,30 \times 10^{-12}$	$8,31 \times 10^{-12}$	$4,851 \times 10^{-6}$
C1	$1,15 \times 10^{-12}$	$1,19 \times 10^{-12}$	$8,721 \times 10^{-7}$
C2	$3,36 \times 10^{-12}$	$3,29 \times 10^{-12}$	$2,380 \times 10^{-8}$
C3	$3,90 \times 10^{-12}$	$4,00 \times 10^{-12}$	$3,420 \times 10^{-6}$
D	$2,18 \times 10^{-11}$	$2,11 \times 10^{-11}$	$5,120 \times 10^{-7}$

Les résultats d'optimisation illustrés dans les figures IV.31, IV.32 et IV.33 montrent que l'algorithme de calcul (AB) a optimisé la valeur du coefficient de diffusion, puisqu'il est capable de prédire sa valeur quel que soit le protocole de traitement du liège. Eu égard aux valeurs de D_{app} présentées dans le tableau IV.7, on note que les courbes données par le modèle, basé sur le coefficient de diffusion optimisé par BA, sont pratiquement superposées aux courbes expérimentales.

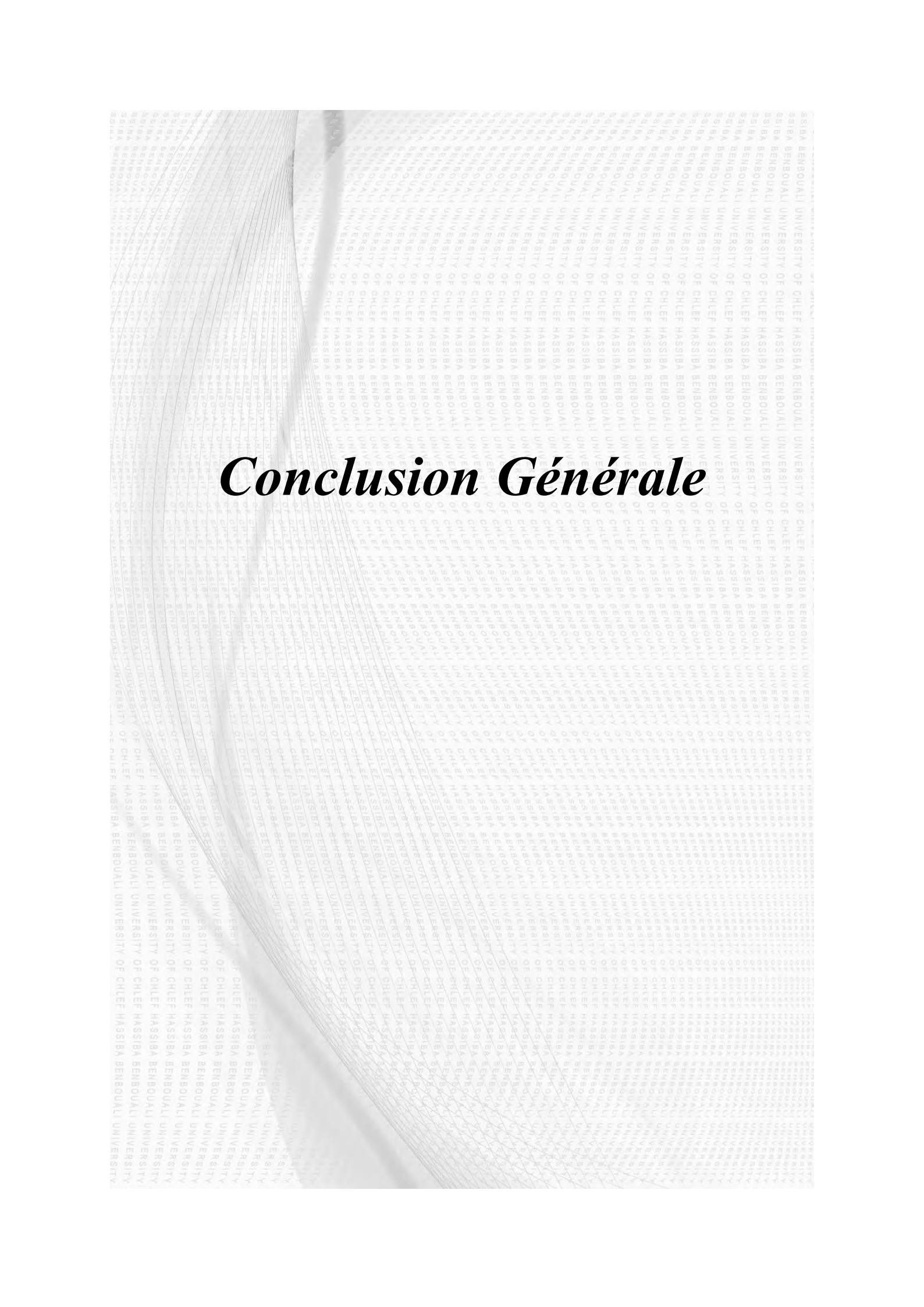
IV.6 Conclusion

Il a été constaté que les procédés de THT et ébullition entraînaient des améliorations dans la morphologie physique et chimique du liège qui mène à un coefficient du transfert massique (D_{app}) optimisé lequel est dépendant de la masse volumique de ce matériau.

Les résultats ont clairement indiqué que les valeurs de D_{app} sont affectées positivement avec la vitesse de chauffage alors que la cinétique globale est particulièrement activée avec la vitesse d'agitation du milieu environnant. Ces résultats ont été observés clairement dans le protocole A1 par rapport au natif. La diminution de la résistance à la routine du soluté était corrélée aux modifications de la structure chimique des composants du liège.

Dans le cas du traitement par THT, on remarque que l'hémicellulose était le premier composant dégradé des cellules de liège. Toujours avec le traitement par THT et pour la température de 260°C, les deux polymères structuraux, la subérine et la lignine, de la paroi cellulaire du liège, se dégradent et provoquent des flambements à la paroi. Ces modifications sont la source de l'amélioration structurelle de liège.

Par ce traitement thermique, certaines propriétés structurales du liège (porosité tortuosité) sont modifiées pour lui conférer de larges applications dans le domaine de l'isolation. En outre, le rétrécissement et le gonflement du liège ayant subi un traitement par THT sont plus stables comparativement au liège traité dans des conditions ambiantes. Par conséquent, le liège traité sous un gaz inerte est très adapté aux applications de revêtement. Les produits de liège n'ayant pas une grande valeur commerciale en tant que telle peuvent être traités thermiquement, ce qui permet de pousser les études afin d'élargir leurs domaines d'applications dans ces différents états (aggloméré) tout en tenant compte d'autres paramètres (lieu de poussée, facteur météorologique, etc.).



Conclusion Générale

Conclusion et Perspectives

Dans cette thèse, on a mené une étude expérimentale sur l'amélioration des propriétés physiques du liège par des traitements thermiques à haute température (THT) et ébullition. Il a été constaté que l'impact de ces traitements sur les fibrilles cellulosiques, la lignine et l'hémicelluloses avaient un effet positif. Un tel résultat relatif à la morphologie du liège a été confirmé par l'analyse IR et MEB. Pour mieux comprendre les effets du traitement THT et de l'ébullition sur les changements apportés aux caractéristiques de l'isolation de phénomènes de transfert de matière, on a déterminé le coefficient de diffusion apparent (D_{app}) par un modèle mathématique que nous avons par les données expérimentales issues de la méthode conductimétrique que nous avons effectué au laboratoire. Afin de choisir un matériau d'une meilleure qualité isolante qu'on pourrait livrer à l'industrie, on a adapté plusieurs protocoles de traitement d'ébullition et/ou THT dont le cycle de THT à différents taux de chauffage ($0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) avec un palier d'homogénéisation de 175°C .

Le choix du protocole optimal s'articule sur la détermination du D_{app} par la méthode indirecte de la mesure conductimétrique pour le suivi de la cinétique de désorption en régime transitoire. De même, la nature de soluté a été diversifiée. Contrairement aux études classiques menées avec l'eau pure, le soluté (NaCl) de concentration $0,7\text{M}$, a été retenu. Il diffuse selon une direction choisie (radiale, longitudinale et tangentielle) de l'intérieur du milieu "liège de reproduction traité sous une forme plaquette" vers le milieu externe à une température de 25°C et sous différentes vitesses d'agitation ($120\text{tr}/\text{min}$ et $800\text{tr}/\text{min}$).

L'identification du D_{app} , pour différentes conditions opératoires, a été faite par le calage des valeurs de la masse réduite expérimentale et celles du modèle analytique établi par solution de la deuxième loi de Fick, pour chaque résultat expérimental. En outre, il a été clairement établi que le traitement a un effet significatif sur la densité ainsi que sur d'autres facteurs tels que la lignine, la cellulose, les teneurs en hémicellulose, y compris la forme prismatique des cellules. La diffusion de l'espèce chimique dans le liège est étroitement liée au sens de découpage avec $D_R > D_T > D_L$. Néanmoins, le modèle est incohérent et présente une divergence très remarquable avec les points expérimentaux dans le cas des grandes vitesses d'agitation ($800\text{tr}/\text{min}$).

Les échantillons présentent un D_{app} en moyenne de l'ordre de $10^{-12}\text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ qui décroît favorablement avec le taux de croissance temporelle de la température du THT. Une analyse des résultats obtenus à partir des protocoles 'A', 'B' et 'C' a permis d'ordonner les valeurs de D_{app} comme suit :

- Protocoles de traitement : $D_A < D_C < (D_B \approx D_N) < D_D$;
- Taux de chauffe : $D_{0.5^\circ\text{C/min}} < D_{1^\circ\text{C/min}} < D_{5^\circ\text{C/min}}$.

Les résultats de la diffusivité massique du liège de reproduction traité étaient étroitement liés à la composition chimique de divers éléments constitutifs de la cellule de liège. Le protocole de traitement dont le cycle A, d'un taux de chauffage de 0.5°C/min , atteint un coefficient de diffusivité massique apparent meilleur de $4.76 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, environ 13 fois plus faible par rapport au coefficient de diffusion du liège de reproduction natif.

Pour pouvoir dégager des résultats plus rigoureux, nous avons dû recourir à l'utilisation des techniques d'optimisation, le Bat-Algorithme qui s'est imposées par sa simplicité relative et son efficacité irréfutable avec une erreur relative de 10^{-7} .

En perspective, d'autres travaux sont à effectuer pour élargir le domaine d'application du liège afin d'étendre leurs domaines d'applications (isolation thermique, phonique et vibratoire) dans ces différents états (aggloméré) tout en tenant compte d'autres paramètres (lieu de poussée, facteur météorologique, etc.) sans négliger pour autant l'impact de la technique de traitement approprié.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

1. John, M. J., & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 71(3), 343-364.
2. Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer science*, 31(6), 576-602.
3. ConsoGlobe2019 <https://www.consoglobe.com/>
4. Vasconcelos, G., Lourenço, P. B., Camões, A., Martins, A., & Cunha, S. (2015). Evaluation of the performance of recycled textile fibres in the mechanical behaviour of a gypsum and cork composite material. *Cement and Concrete Composites*, 58, 29-39.
5. Gil, L. (2009). Cork composites: a review. *Materials*, 2(3), 776-789.
6. Gil L., Moiteiro C. Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology. 6th ed. Wiley-VCH Verlag; Berlin, Germany: 2003. Cork.
7. El Hajj, N., Mboumba-Mamboundou, B., Dheilly, R. M., Aboura, Z., Benzeggagh, M., & Queneudec, M. (2011). Development of thermal insulating and sound absorbing agro-sourced materials from auto linked flax-tows. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 921-928.
8. Briga-Sa, A., Nascimento, D., Teixeira, N., Pinto, J., Caldeira, F., Varum, H., & Paiva, A. (2013). Textile waste as an alternative thermal insulation building material solution. *Construction and Building Materials*, 38, 155-160. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.037>
9. Patnaik, A., Mvubu, M., Muniyasamy, S., Botha, A., & Anandjiwala, R. D. (2015). Thermal and sound insulation materials from waste wool and recycled polyester fibers and their biodegradation studies. *Energy and Buildings*, 92, 161-169.
10. Al-Homoud, M. S. (2005). Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. *Building and environment*, 40(3), 353-366.
11. Nick, A., Becker, U., & Thoma, W. (2002). Improved acoustic behavior of interior parts of renewable resources in the automotive industry. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(3), 115-118.
12. Asdrubali, F. (2006). Survey on the acoustical properties of new sustainable materials for noise control. *Proceedings of Euronoise*, Tampere, Finland, 30.
13. Arenas, J. P., & Crocker, M. J. (2010). Recent trends in porous sound-absorbing materials. *Sound & vibration*, 44(7), 12-1

14. Pargana, N., Pinheiro, M. D., Silvestre, J. D., & de Brito, J. (2014). Comparative environmental life cycle assessment of thermal insulation materials of buildings. *Energy and Buildings*, 82, 466-481.
15. Corticeira Amorim, (2006), Cap sur le développement durable. Rapport de developpement durable, www.corticeiraamorim.com.
16. Carla V., Andreia S.F., Carmen F.S.R., Armando S.J.D., Carlos P.N., (2013), Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers, biomass and bioenergy 55, 148- 155.
17. Knapic, S., Oliveira, V., Machado, J. S., & Pereira, H. (2016). Cork as a building material: a review. *European Journal of Wood and Wood Products*, 74(6), 775-791.
18. El bakkouri, A., Ezbakhe, H., Ajzoul, T., & El bouardi, A. (2005). Etude thermomecanique du beton allège avec du liege et du beton allège avec des grignons dolive. 12 èmes Journées Internationales de Thermiques.
19. Moreira, A., António, J., & Tadeu, A. (2014). Lightweight screed containing cork granules: Mechanical and hygrothermal characterization. *Cement and Concrete Composites*, 49, 1-8. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.01.012.
20. Asdrubali, F., Schiavoni, S., & Horoshenkov, K. V. (2012). A review of sustainable materials for acoustic applications. *Building Acoustics*, 19(4), 283-311.
21. Tewari, V. K., & Dewangan, K. N. (2009). Effect of vibration isolators in reduction of work stress during field operation of hand tractor. *Biosystems Engineering*, 103(2), 146-158.
22. Pereira, H. (2013). Variability of the Chemical Composition of Cork. *BioResources*, 8(2).doi:10.15376/biores.8.2.2246-2256
23. Pereira, H. (2015). The rationale behind cork properties: a review of structure and chemistry. *BioResources*, 10(3), 6207-6229.
24. Pereira, H. (1992). The thermochemical degradation of cork. *Wood science and technology*, 26(4), 259-269.
25. Rosa, M. E., Pereira, H., & Fortes, M. A. (2007). Effects of hot water treatment on the structure and properties of cork. *Wood and Fiber Science*, 22(2), 149-164.
26. Abdallah, F. B., Cheikh, R. B., Baklouti, M., Denchev, Z., & Cunha, A. M. (2010). Effect of surface treatment in cork reinforced composites. *Journal of Polymer Research*, 17(4), 519-528.
27. Udegbe, M. I. (2005). Labour force output on plastering activities in Edo State. The professional builders. *Journal of the Nigerian Institute of Builders*, 1(7), 34-41.
28. Jacques, V. (2000). Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, 3.

29. Satyanarayana, K. G., Sukumaran, K., Mukherjee, P. S., Pavithran, C., & Pillai, S. G. K. (1990). Natural fibre-polymer composites. *Cement and Concrete composites*, 12(2), 117-136.
30. Wang, W., Sain, M., & Cooper, P. A. (2006). Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites science and technology*, 66(3-4), 379-386.
31. Venkateshwaran, N., ElayaPerumal, A., Alavudeen, A., & Thiruchitrambalam, M. (2011). Mechanical and water absorption behaviour of banana/sisal reinforced hybrid composites. *Materials & Design*, 32(7), 4017-4021.
32. Papadopoulos, A. M. (2005). State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. *Energy and buildings*, 37(1), 77-86.
33. Domínguez-Muñoz, F., Anderson, B., Cejudo-López, J. M., & Carrillo-Andrés, A. (2010). Uncertainty in the thermal conductivity of insulation materials. *Energy and Buildings*, 42(11), 2159-2168.
34. Vaz, M. F., and Fortes, M. A. (1998). Friction properties of cork. *J. Mater. Sci.* 33, 2087–2093. doi:10.1023/A:1004315118535
35. Fortes, M. A., and Rosa, M. E. (1988). Densidade da cortiça: factores que a influenciam. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais – Cortiça* 593, 65–68
36. Gil, L. (1998). *Cortiça: Produção, Tecnologia e Aplicação*. Lisbon: INETI.
37. Fortes, M. A., and Nogueira, M. T. (1989). The Poisson effect in cork. *Mater. Sci. Eng. A* 122, 227–232. doi:10.1016/0921-5093(89)90634-5
38. Medeiros, H. (1945). Porquê Isolamentos a Base de Cortiça? *Boletim da Junta Nacional de Cortiça* 76, 165–170.
39. Kermezli, T., Douani, M., & Announ, M. (2018). Enhancement of Mechanical Properties of Cork Through Thermal High-Temperature Treatment (THT) and Boiling. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 1-9.
40. Butcher, J. A., & Drysdale, J. (1978). Efficacy of acidic and alkaline solutions of alkylammonium compounds as wood preservatives. *New Zealand J Forest Sci*, 8(3), 403-409.
41. [198] Kelley, D. C., Williamson, M., Moncla, B. M., & Herbert Jr, K. H. (2005). *U.S. Patent No. 6,953,501*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
42. Conrad, L. S., Sponholz, W. R., & Berker, O. (2000). *U.S. Patent No. 6,152,966*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
43. Kocaefe, D., Poncsak, S., Doré, G., & Younsi, R. (2008). Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. *Holz als roh-und werkstoff*, 66(5), 355-361.

44. Pereira, H. (1988). Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology*, 22(3), 211–218. doi:10.1007/bf00386015
45. Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, surface area and porosity, *Acad. Press, London*, 3.
46. Skaar, C. (1988). Hygroexpansion in wood. In *Wood-water relations* (pp. 122-176). Springer, Berlin, Heidelberg.
47. Epstein, N. (1989). On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical engineering science*, 44(3), 777-779.
48. Quénard, D. (1989). *Adsorption et transfert d'humidité dans les matériaux hygroscopiques: approche du type percolation et expérimentation* (Doctoral dissertation, Toulouse, INPT).
49. Kermezli, T., Bensmaili, A., Benrekia, F., Amokrane, K., & Gacemi, A. (2012). Experimental and ANN Estimation of the Mechanical Behavior for Cork under the Influence of Heat Treatment in Isothermal Conditions. *Contemporary Engineering Sciences*, 5(9), 447-453.
50. Zimmermann, H. M., Hartmann, K., Schreiber, L., & Steudle, E. (2000). Chemical composition of apoplastic transport barriers in relation to radial hydraulic conductivity of corn roots (*Zea mays* L.). *Planta*, 210(2), 302-311.
51. Lopes, P., Saucier, C., & Glories, Y. (2005). Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(18), 6967-6973.
52. Brotto, L., Battistutta, F., Tat, L., Comuzzo, P., & Zironi, R. (2010). Modified nondestructive colorimetric method to evaluate the variability of oxygen diffusion rate through wine bottle closures. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(6), 3567-3572.
53. Kermezli, T., Announ, M., & Bensmaili, A. (2016). The effect of the heat treatment level HT on the mechanical behavior of cork. *Mechanika*, 22(1), 73-78.
54. Ma, X. M., Lu, R., & Miyakoshi, T. (2014). Application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry in lacquer research: a review. *Polymers*, 6(1), 132-144.
55. Sutter, B., Mcadam, A. C., Mahaffy, P. R., Ming, D. W., Edgett, K. S., Rampe, E. B., ... & Steele, A. (2017). Evolved gas analyses of sedimentary rocks and eolian sediment in Gale Crater, Mars: Results of the Curiosity rover's sample analysis at Mars instrument from Yellowknife Bay to the Namib Dune. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(12), 2574-2609.
56. Phillips, D. C., & Smith, J. D. (1990). *U.S. Patent No. 4,913,843*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

57. Picazo-Ródenas, M. J., Royo, R., Antonino-Daviu, J., & Roger-Folch, J. (2013). Use of the infrared data for heating curve computation in induction motors: Application to fault diagnosis. *Engineering Failure Analysis*, 35, 178-192.
58. Gaisford, S., Kett, V., & Haines, P. (Eds.). (2016). *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal society of chemistry.
59. Mydlowska, K., Myśliński, P., Ratajski, J., Gilewicz, A., & Jędrzejewski, R. (2017). Analysis of thermal stability of CrCN coatings deposited on nitrided substrates using modulated temperature thermodilatometry. *Archives of Metallurgy and Materials*, 62(2), 771-776.
60. Yang, L., & Thomason, J. L. (2013). The thermal behaviour of glass fibre investigated by thermomechanical analysis. *Journal of materials science*, 48(17), 5768-5775.
61. Zeltmann, S. E., Prakash, K. A., Doddamani, M., & Gupta, N. (2017). Prediction of modulus at various strain rates from dynamic mechanical analysis data for polymer matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, 120, 27-34.
62. Alhijaj, M., Belton, P., Fabian, L., Wellner, N., Reading, M., & Qi, S. (2018). Novel Thermal Imaging Method for Rapid Screening of Drug–Polymer Miscibility for Solid Dispersion Based Formulation Development. *Molecular pharmaceutics*, 15(12), 5625-5636.
63. Astafyev, A., Lysenko, E., & Surzhikov, A. (2018). Thermomagnetometric analysis of lithium ferrites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-5.
64. Rancourt, J. D., & Taylor, L. T. (1986). Applications of thermoelectrometry to metal-ion modified polyimide films. *Journal of thermal analysis*, 31(5), 1131-1141.
65. Foller, B., Holub, M., & Šesták, J. (2014). Acoustic composite laminates with unidirectional fiber reinforcement by novel pultrusion drawing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116(2), 703-707.
66. Castro, G., Garrido, P. F., Amigo, A., & Brocos, P. (2018). Boosting the use of thermoacoustimetry in micellization thermodynamics studies by easing an objective determination of the cmc. *Fluid Phase Equilibria*, 478, 1-13.
67. Balek, V., Bydžovský, J., Drochytka, R., Buntsewa, I. M., & Beckman, I. N. (2013). Hydration of tricalciumsilicate (Ca₃ SiO₅) investigated by emanation thermal analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111(1), 335-339.
68. Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107(1-2), 1–21. doi:10.1016/0376-7388(95)00102-i
69. Perre, P., Zohoun, S., & Brandao, A. (1996). Détermination de la diffusivité massique en régime permanent : résultats d'une campagne de mesure sur différentes essences tempérées et tropicales. In *Sciences et industries du bois. Colloque* (pp. 157-164).

70. Wong, C. L., Soriano, A. N., & Li, M. H. (2009). Infinite dilution diffusion coefficients of [Bmim]-based ionic liquids in water and its molar conductivities. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(1), 77-83.
71. Ahouannou, C., Jannot, Y., Sanya, E., & Degan, G. (2010). Détermination expérimentale et modélisation des isothermes de désorption de produits agricoles tropicaux. *Afrique Science*, 6(3), 1-17.
72. Nkouam, G. B. (2007). *Conservation des fruits du karité (Vitellaria paradoxa Gaertn.) et de l'aiélé (Canarium schweinfurthii Engl.): isothermes de sorption d'eau et extraction des matières grasses des fruits stockés* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
73. Rizvi, S. S. (2014). Thermodynamic properties of foods in dehydration. In *Engineering Properties of Foods, Third Edition* (pp. 261-348). CRC Press.
74. Hernández RE, Pontin N (2006) Shrinkage of three tropical hardwoods below and above the fiber saturation point. *Wood Fiber Sci* 38:474–483
75. Hoffmeyer, P., Englund, E. T., & Thygesen, L. G. (2011). Equilibrium moisture content (EMC) in Norway spruce during the first and second desorptions. *Holzforschung*, 65(6), 875-882.
76. [143] Thompson, T. L., Peart, R. M., & Foster, G. H. (1968). Mathematical simulation of corn drying—a new model. *Transactions of the ASAE*, 11(4), 582-0586.
77. Pálková, Z., Rudolfová, M., Georgin, E., Ayoub, M. W. B., Fernicola, V., Beltramino, G., Heinonen, M. (2017). Effect of handling, packing and transportation on the moisture of timber wood. *International Journal of Thermophysics*, 38(10), 153.
78. Kaleemullah, S., & Kailappan, R. (2004). Moisture sorption isotherms of red chillies. *Biosystems Engineering*, 88(1), 95-104.
79. Basunia, M. ., & Abe, T. (2001). Moisture desorption isotherms of medium-grain rough rice. *Journal of Stored Products Research*, 37(3), 205–219. doi:10.1016/s0022-474x(00)00022-9
80. Mohamed, A., Kouhila, M., Jamali, A., Lahsasni, S., & Mahrouz, M. (2005). Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves (*Citrus aurantium*). *Journal of food Engineering*, 67(4), 491-498.
81. Van Der Berg, C.; Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems; theoretical aspects. In *Water Activity: Influences on Food Quality*, (L.B. Rockland and G.F. Stewart, eds.) pp. 1-61, Academic Press, New York.
82. Henderson, S. M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33, 29-32.

83. Smith, S. E. (1947). The sorption of water vapor by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69(3), 646-651.
84. Ouafi, N., Moghrani, H., Benaouada, N., Yassaa, N., Maachi, R., & Younsi, R. (2015). Moisture sorption isotherms and heat of sorption of Algerian bay leaves (*Laurus nobilis*). *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17(4), 759-772.
85. Park, K. J., Vohnikova, Z., & Brod, F. P. R. (2002). Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.). *Journal of Food Engineering*, 51(3), 193-199.
86. Surová D, Surový P, Ribeiro NA, Pinto-Correia (2011) Integration of landscape preferences to support the multifunctional management of the Montado system. *Agroforest Syst.* doi: 10.1007/s10457-011-9373-8
87. Pinto-Correia, T., Ribeiro, N., & Sá-Sousa, P. (2011). Introducing the montado, the cork and holm oak agroforestry system of Southern Portugal. *Agroforestry Systems*, 82(2), 99.
88. ConsoGlobe2018 <https://www.consoglobe.com/>
89. Cooke, G. B., & Ebert, M. S. (1942). U.S. Patent No. 2,293,805. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
90. Walsh, J., Kim, H. I., & Suhr, J. (2017). Low velocity impact resistance and energy absorption of environmentally friendly expanded cork core-carbon fiber sandwich composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 101, 290-296.
91. Gest, H. (2005). The remarkable vision of Robert Hooke (1635-1703): first observer of the microbial world. *Perspectives in biology and medicine*, 48(2), 266-272.
92. Gibson, L. J., Easterling, K. E., and Ashby, M. F. (1981). "The structure and mechanics of cork," *Proc. Roy. Soc. London A* 377(1769), 99-117. DOI: 10.1098/rspa.1981.0117
93. Pereira, H., Fortes, M. A., & Emília Rosa, M. (1987). The Cellular Structure of Cork from *Quercus Suber* L. *IAWA Journal*, 8(3), 213–218. doi:10.1163/22941932-90001048
94. Lagorce-Tachon A, Karbowiak T, Champion D, Gougeon RD, Bellat JP (2015) Mechanical properties of cork: effect of hydration. *Mater Design* 82:148–154
95. Donepudi, V. R., Cesareo, R., Brunetti, A., Zhong, Z., Yuasa, T., Akatsuka, T., & Gigante, G. E. (2010). Cork embedded internal features and contrast mechanisms with Dei using 18, 20, 30, 36, and 40 keV Synchrotron X-rays. *Research in Nondestructive Evaluation*, 21(3), 171-183.
96. Teti, A. J., Rodriguez, D. E., Federici, J. F., & Brisson, C. (2011). Non-destructive measurement of water diffusion in natural cork enclosures using terahertz spectroscopy and imaging. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 32(4), 513-527.

97. Oliveira, V., van den Bulcke, J., van Acker, J., Schryver, T., and Pereira, H. (2015). "Cork structural discontinuities studied with X-ray microtomography," *Holzforschung* (ahead of print). DOI: [10.1515/hf-2014-0245](https://doi.org/10.1515/hf-2014-0245)
98. Graça, J., & Pereira, H. (2004). The periderm development in *Quercus suber*. *Iawa Journal*, 25(3), 325-335.
99. Miranda, I., Gominho, J., & Pereira, H. (2013). Cellular structure and chemical composition of cork from the Chinese cork oak (*Quercus variabilis*). *Journal of wood science*, 59(1), 1-9.
100. Silva S.P., Sabino M.A., Fernandes E.M., Correlo V.M., Boesel L.F., Reis R.L., (2005), Cork: Properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50: 345-365.
101. Pereira, H. (2007). The chemical composition of cork. *Cork: biology, production and uses*, 55-99.
102. Teixeira, R. T., & Pereira, H. (2009). Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells. *Microscopy and Microanalysis*, 15(6), 539-544.
103. Oliveira, V., Lopes, P., Cabral, M., & Pereira, H. (2015). Influence of cork defects in the oxygen ingress through wine stoppers: Insights with X-ray tomography. *Journal of Food Engineering*, 165, 66-73.
104. Silva, M. E. C. M. (2010). Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais: composição química da madeira. *Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD)*.
105. Pereira, H., & Marques, A. V. (1988). The effect of chemical treatments on the cellular structure of cork. *IAWA Journal*, 9(4), 337-345. Doi: [10.1163/22941932-90001093](https://doi.org/10.1163/22941932-90001093)
106. Conde, E., Cadahía, E., Garcia-Vallejo, M. C., & González-Adrados, J. R. (1998). Chemical characterization of reproduction cork from Spanish *Quercus suber*. *Journal of wood chemistry and technology*, 18(4), 447-469. DOI: [10.1080/02773819809349592](https://doi.org/10.1080/02773819809349592)
107. Dehane, B., benrahou, A., Hamni, F,Z.,and Belhoucine, L. (2014), "Chemical composition of Algeria cork according the origin and the quality" *Int. J. Res. Envir. Studies* 1(2), 17-25.
108. Duarte, A. P., & Bordado, J. C. (2015), Cork—a renewable raw material: forecast of industrial potential and development priorities. *Frontiers in Materials*, 2, 2.
109. Pereira, H. 1981. *Anais Instituto Superior Agronomia*, 40, 17–25.
110. Bernards, M. A., Lewis, N. G. (1998). *Phytochemistry*, 47, 915– 933.
111. Silva, S. P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F., & Reis, R. L. (2005). Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50(6), 345-365.

112. Bento, M. F., Cunha, M. A., Moutinho, A. M. C., Pereira, H., & Fortes, M. A. (1992). A mass spectrometry study of thermal dissociation of cork. *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 112(2-3), 191-204.
113. Sitte, P. (1962). Zum feinbau der suberinschichten im flaschenkork. *Protoplasma*, 54(4), 555-559.
114. Graça, J., & Pereira, H. (2000). Methanolysis of bark suberins: analysis of glycerol and acid monomers. *Phytochemical Analysis: An International Journal of Plant Chemical and Biochemical Techniques*, 11(1), 45-51.
115. Conde, E., Garcia-Vallejo, M. C., & Cadahia, E. (1999). Variability of suberin composition of reproduction cork from *Quercus suber* throughout industrial processing. *Holzforschung*, 53(1), 56-62.
116. Gandini, A., Pascoal Neto, C. & Silvestre, A. J. D. Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Prog. Polym. Sci.* 31, 878–892 (2006).
117. Bernards, M. A. (2002). Demystifying suberin. *Canadian Journal of Botany*, 80(3), 227-240.
118. Graça, J., & Pereira, H. (1997). Cork suberin: a glyceryl based polyester. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 51(3), 225-234.
119. Graça, J., & Santos, S. (2007). Suberin: a biopolyester of plants' skin. *Macromolecular bioscience*, 7(2), 128-135.
120. Bento, M. F. S., Pereira, H., Cunha, M. Á., Moutinho, A. M. C., Van den Berg, K. J., & Boon, J. J. (2001). A study of variability of suberin composition in cork from *Quercus suber* L. using thermally assisted transmethylation GC–MS. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 57(1), 45-55.
121. Lewis, N. G. (1999). A 20 th century roller coaster ride: a short account of lignification. *Current opinion in plant biology*, 2(2), 153-162.
122. Govin, A. (2004). Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment. Modification de l'hydratation du ciment par le bois (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).
123. Klauber, A. (1920). Die Morphologie des Korkes. Berlin.
124. Fortes, M. A.; Rosa, M. E.; Pereira, H. (2004)., A Cortiça. 2nd edition, ISTPress, Lisboa, 50-66.
125. Gil A.M., Lopes M.H., Pascoal N.C., Callaghan P.T., (2000), An NMR microscopy study of water absorption in cork. *Journal of Materials Science*, 35: 1891-1900.

126. Gomes, R. F. D. S. L. (2017). Chemical characterization and biological activity of cork sub-products (Doctoral dissertation).
127. Marques, A. V., & Pereira, H. (1987). On the determination of suberin and other structural components in cork from *Quercus suber* L. *Anais do Instituto Superior de Agronomia*, Vol. 42, p. 321.
128. Jové, P., Olivella, À., & Cano, L. (2011). Study of the variability in chemical composition of bark layers of *Quercus suber* L. from different production areas. *BioResources*, 6(2), 1806-1815.
129. Hardoim, P. R., Guerra, R., Rosa da Costa, A. M., Serrano, M. S., Sánchez, M. E., & Coelho, A. C. (2016). Temporal metabolic profiling of the *Quercus suber*–*Phytophthora cinnamomi* system by middle-infrared spectroscopy. *Forest Pathology*, 46(2), 122-133.
130. Caldas MM, Ferreira JL, Borges M (1986) *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais*. Cortica 578:339-342.
131. Cumbre, F., Lopes, F., & Pereira, H. (2000). The effect of water boiling on annual ring width and porosity of cork. *Wood and fiber science*, 32(1), 125-133.
132. Yafang, L., Ting, J., & Xiaozhou, S. (2012). Chemical composition of cork from *Quercus variabilis*. *Wood and Fiber Science*, 44(2), 214-219.
133. Král, P., Klímek, P., Mishra, P. K., Rademacher, P., & Wimmer, R. (2014). Preparation and characterization of cork layered composite plywood boards. *BioResources*, 9(2), 1977-1985.
134. Fonseca, A. L., Brazinha, C., Pereira, H., Crespo, J. G., & Teodoro, O. M. N. D. (2013). Permeability of Cork for Water and Ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(40), 9672–9679. [Doi:10.1021/jf4015729](https://doi.org/10.1021/jf4015729)
135. Karbowiak, T., Mansfield, A. K., Barrera-García, V. D., & Chassagne, D. (2010). Sorption and diffusion properties of volatile phenols into cork. *Food Chemistry*, 122(4), 1089–1094. [Doi:10.1016/j.foodchem.2010.03.089](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.03.089)
136. Pereira, H. (2007). *Cork: Biology, Production and Uses*, Elsevier, Amsterdam.
137. Cherki, A. B., Remy, B., Khabbazi, A., Jannot, Y., & Baillis, D. (2014). Experimental thermal properties characterization of insulating cork–gypsum composite. *Construction and building materials*, 54, 202-209.
138. Urbaniak, M., Goluch-Goreczna, R., & Bledzki, A. K. (2017). Natural cork agglomerate as an ecological alternative in constructional sandwich composites. *BioResources*, 12(3), 5512-5524.
139. Arteiro, A., Reis, A. L., Nóvoa, P. J., Silva, L. F., Zupan, M., & Marques, A. T. (2013). Low velocity impact and flexural performance of sandwich structures with cork and polymer foam cores. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 25(2), 79-84.

140. González-Adrados, J. R., González-Hernández, F., de Ceca, J. G., Cáceres-Esteban, M. J., & García-Vallejo, M. C. (2008). Wine absorption by cork stoppers. *Spanish journal of agricultural research*, 6(4), 645-649.
141. Gaw, K. O., & Shorey, M. W. (2018). *U.S. Patent Application No. 15/344,001*.
142. Tsakiris, A., Kandyli, P., Bekatorou, A., Kourkoutas, Y., & Koutinas, A. A. (2010). Dry red wine making using yeast immobilized on cork pieces. *Applied biochemistry and biotechnology*, 162(5), 1316-1326.
143. Champney, R. P. (1944). U.S. Patent No. 2,339,458. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
144. Lima, V. N., Oliveira-Tintinno, C.D., Santos, E.S., Morais, L.P., Tintino, S.R., Freitas, T.S., Geraldo, Y.S. Pereira R.L., Cruz, R.P., Menezes, I.R., Coutinho, H.D. (2016). Antimicrobial and enhancement of the antibiotic activity by phenolic compounds: Gallic acid, caffeic acid and pyrogallol. *Microbial Pathogenesis*, 99, 56-61.
145. Chubar, N., Carvalho, J. R., Correia, M. N. J. (2004). Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II), *Colloid Surf A* 230(1-3), 57-65.
DOI: [10.1016/j.colsurfa.2003.09.014](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.09.014)
146. Sen, A., Olivella, M. A., Fiol, N., Miranda, I., Villaescusa, I., and Pereira, H. (2012b). "Removal of chromium (VI) in aqueous environments using cork and heat-treated cork samples from *Quercus cerris* and *Quercus suber*," *BioResources* 7(4), 4843-4857.
147. Olivella, M. À., Jové, P., Şen, A., Pereira, H., Villaescusa, I., & Fiol, N. (2011). Sorption performance of *Quercus cerris* cork with polycyclic aromatic hydrocarbons and toxicity testing. *BioResources*, 6(3), 3363-3375.
148. Pintor, A. M., Silvestre-Albero, A. M., Ferreira, C. I., Pereira, J. P., Vilar, V. J., Botelho, C. M., ... & Boaventura, R. A. (2013). Textural and surface characterization of cork-based sorbents for the removal of oil from water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(46), 16427-16435.
149. Gil, L., Silva, P. (2000). Cork Composites. In ECCM9-Composites: From Fundamentals to Exploitation, Brighton, UK, June 4-7.
150. Castro, O., Silva, JM., Tessaleno, D., Silva, A., Gil, L. (2010). Cork agglomerates as an ideal core material in lightweight structures. *Mater Design* 31:425-432
151. Zenkert, D. (Ed.). (1997). *The handbook of sandwich construction*. Emas.
152. Gil, L. (2007). Cork As a Building Material. Technical Manual; APCOR: Santa Maria de Lamas, Portugal.

153. Abenojar, J., Barbosa, A. Q., Ballesteros, Y., del Real, J. C., Da Silva, L. F. M., & Martínez, M. A. (2014). Effect of surface treatments on natural cork: surface energy, adhesion, and acoustic insulation. *Wood science and technology*, 48(1), 207-224.
154. Carmo Lança, M., Neagu, E. R., Silva, P. C., Gil, L., & Marat-Mendes, J. N. (2006). Study of electrical properties of natural cork and two derivative products. In *Materials science forum* (Vol. 514, pp. 940-944). Trans Tech Publications.
155. Lança, C. N. (2005). ER; Silva, P.; Gil, L.; Marat-Mendes, J. Study of Natural Cork and Two Derivative Products in View of Possible Applications as Smart Sensors. EUROMAT.
156. Pereira, C., Caldeira, F., Ferreira, J. M., & Irle, M. A. (2012). Characterization of cement-bonded particleboards manufactured with maritime pine, blue gum and cork grown in Portugal. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(1-3), 107-111.
157. Santos Silva, J., Dias Rodrigues, J., & Moreira, R. A. S. (2009). Application of Cork Compounds in Sandwich Structures for Vibration Damping. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 12(4), 495–515. [Doi:10.1177/1099636209104538](https://doi.org/10.1177/1099636209104538)
158. Pansu, M., Gautheyrou, J., Aventurier, A., Feller, C., & Bottner, P. (2003). *L'analyse du sol: minéralogique, organique et minérale*.
159. Anjos, O., Rodrigues, C., Morais, J., & Pereira, H. (2014). Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials & Design*, 53, 1089-1096.
160. Anjos, O., Pereira, H., & Rosa, M. E. (2010). Tensile properties of cork in the tangential direction: variation with quality, porosity, density and radial position in the cork plank. *Materials & Design*, 31(4), 2085-2090.
161. Delgado, A. H., Mukhopadhyaya, P., Normandin, N., & Paroli, R. M. (2005). Caractéristiques des membranes d'étanchéité et des matériaux isolants utilisés dans les toitures à faibles pentes. *CNRC-NRC 48180f*.
162. Gutierrez, S. (2007). Introduction aux méthodes d'analyses thermiques. [http:// www.imsi.usherb.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/analyse_thermique.pdf](http://www.imsi.usherb.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/analyse_thermique.pdf) (2007).
163. Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2001). A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. *Thermochimica Acta*, 380(1), 67-78.
164. Orfao, J. J. M., Antunes, F. J. A., & Figueiredo, J. L. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. *Fuel*, 78(3), 349-358.
165. LeVan S.L. (1989), Thermal degradation. *Concise Encyclopedia of Wood & WoodBased Materials*, 1ère Ed; Schniewind, Arno P., Elmsford, 271-273.

166. Assor C., Placet V., Chabbert B., Habrant A., Lapierre C., Pollet B., Perré P., (2009), Concomitant changes in viscoelastic properties and amorphous polymers during the hydrothermal treatment of hardwood and softwood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 6830-6837.
167. KifaniSahban, F., Belkbir, L., & Zoulalian, A. (1996). Study of the Slow Pyrolysis of Moroccan Eucalyptus by Thermal-Analysis. *Thermochimica Acta*, 284(2), 341-349. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(96\)02847-X](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(96)02847-X).
168. Shangguan, W., Chen, Z., Zhao, J., & Song, X. (2018). Thermogravimetric analysis of cork and cork components from *Quercus variabilis*. *Wood Science and Technology*, 52(1), 181-192.
169. Bilbao, R., Mastral, J. F., Aldea, M. E., & Ceamanos, J. (1997). Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 39(1), 53-64.
170. Yu H, Liu F, Ke M, Zhang X (2015) Thermogravimetric analysis and kinetic study of bamboo waste treated by *Echinodontium taxodii* using a modified three-parallel-reactions model. *Bioresour Technol* 185:324–330
171. Handbook, T., & Finnish Thermowood Association. (2003). Helsinki. *Finland, Finnish Thermowood Association*.
172. Anjos, O., Pereira, H., & Rosa, M. E. (2008). Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 66(4), 295. DOI :10.1007/s00107-008-0248-2
173. Kamali, S., Gérard, B., & Moranville, M. (2003). Modelling the leaching kinetics of cement-based materials—influence of materials and environment. *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5), 451-458. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00085-9)
174. Macias-García, A., Cuerda-Correa, E. M., & Díaz-Díez, M. A. (2004). Application of the Rosin–Rammler and Gates–Gaudin–Schuhmann models to the particle size distribution analysis of agglomerated cork. *Materials Characterization*, 52(2), 159-164.
175. Belytschko, T., Gracie, R., & Ventura, G. (2009). A review of extended/generalized finite element methods for material modeling. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(4), 043001.
176. Kocaefe, D., Younsi, R., Poncsak, S., & Kocaefe, Y. (2007). Comparison of different models for the high-temperature heat-treatment of wood. *International Journal of Thermal Sciences*, 46(7), 707-716.
177. Younsi, R., Poncsak, S., & Kocaefe, D. (2010). Experimental and numerical investigation of heat and mass transfer during high-temperature thermal treatment of wood. *Drying Technology*, 28(10), 1148-1156.

178. Kadem, S., Younsi, R., Lachemet, A., & Kocaefe, D. (2015). Transient analysis of heat and mass transfer during heat treatment of wood including pressure equation. *Thermal Science*, 19(2).
179. Dréo, J., Pétrowski, A., Siarry, P., & Taillard, E. (2003). *Métaheuristiques pour l'optimisation difficile* (p. 356). Eyrolles.
180. Holland, J. H. (1992). *Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*. MIT press.
181. Deb, K. (1995), *Optimization for Engineering Design: Algorithms and Examples*, Prentice-Hall, New Delhi.
182. Yang, X. S. (2010). A new metaheuristic bat-inspired algorithm. In *Nature inspired cooperative strategies for optimization (NICSO 2010)* (pp. 65-74). Springer, Berlin, Heidelberg.
183. Yang, X. S., & Hossein Gandomi, A. (2012). Bat algorithm: a novel approach for global engineering optimization. *Engineering Computations*, 29(5), 464-483.
<https://doi.org/10.1108/02644401211235834>
184. Hossein Alavi, A., & Hossein Gandomi, A. (2011). A robust data mining approach for formulation of geotechnical engineering systems. *Engineering Computations*, 28(3), 242-274.
185. Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., & Pereira, H. (2013). Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 15(2), 245-258.



Enhancement of Mechanical Properties of Cork Through Thermal High-Temperature Treatment (THT) and Boiling

T. Kermezli^{1,2} · M. Douani¹ · M. Announ²

Received: 17 August 2017 / Accepted: 18 November 2018 / Published online: 1 December 2018
 © King Fahd University of Petroleum & Minerals 2018

Abstract

The ecological treatment of cork, at high temperature brings about some changes in its mechanical and chemical properties, which make cork a new material with different types of performance (thermal, mass, acoustic and vibratory). For this purpose, our study focuses on determining the optimal thermal cycle by using TGA and IR analyses. In terms of mass insulation, the calculation of the diffusion coefficient, which is a potential indicator of cork improvement, is carried out using new experimental protocols that consist of high-temperature treatment (THT) in addition to boiling. The obtained results show that the lowest value of the apparent diffusion coefficient of cork (D_{app}) is reached when the thermal high-temperature treatment (THT) is preceded by boiling and when the heat rate is $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. The average value of D_{app} is determined through the calibration of theoretical model with the experimental data collected by utilising conductimetric measures. Using the Bat-Algorithm, the D_{app} is determined accurately with a relative error of 10^{-7} . Furthermore, the D_{app} value is affected by the heat rate during the treatment cycle.

Keywords Cork · Heat rate of THT cycle · Boiling · Diffusion model · Optimization · TGA · IR

List of symbols

C_{KCl}	KCl mass concentration (g/l)
$(c_t)_{\text{exp}}$	Instantaneous concentration of KCl measured by the meter (mM)
C_{∞}	Concentration of KCl in the solution after an infinite time (mM)
D_A	Effective diffusivity of KCl (m^2/s)
$(D_{app})_A$	Apparent diffusion coefficient of cork sample A
$D_{A,0.5^{\circ}\text{C}}$	Apparent diffusion coefficient of cork samples A with $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ of rate heat (m^2/s)
D_j^0	Self-diffusion coefficient of ion j
F	Faraday constant (C)

l	Half thickness of sample (m)
M_{KCl}	Molar mass of solute (g/mol)
m_{KCl}	Mass of KCl (g)
$(m_t)_{\text{exp}}$	Mass of the substance released experimentally at time t (g)
m_{∞}	Mass transferred after total desorption after an infinite time (g)
R	Ideal gas constant (J/mol K)
v_{sol}	Volume of the liquid solution immersing the object
V_W	Volume of water (l)
$ Z_j $	Absolute value of the charge of ion j
σ_{ct}	Instantaneous corrected conductivity (S/m)
λ_j^0	Equivalent conductivity limits diffusion of ion j in water at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
ε	Porosity
τ	Tortuosity

✉ T. Kermezli
 t_kermezli@yahoo.fr
 M. Douani
 douani_mustapha@yahoo.com
 M. Announ
 moh_announ@yahoo.fr

¹ LCVVE, Faculty of Technology, University Hassiba Benbouali, Chlef, Algeria

² LME, Faculty of Technology, Université Yahia Fares de Médéa, Médéa, Algeria

Subscripts

IR	Infra-red
KCl	Potassium chloride
OH	Hydroxide
THT	High-temperature treatment
TGA	Thermogravimetry



1 Introduction

Cork is recyclable, biodegradable and a noble biomaterial that possesses an anisotropic alveolar structure. It has unique physicochemical properties, which largely depend on the climatic factors [1,2]. Cork can also be used with other materials in different areas of construction [3]. It is worth mentioning that cork can be damaged either as a result of being exposed to natural attacks (heat and/or water), or when the porous network of the material is attacked by insects which could all result in the proliferation of mould and other fungi. Although cork has excellent properties in terms of reliability and effectiveness in the acoustic, thermal and antivibration insulation linked with the lenticels constituting its porosity [4,5], the present study shows the possibility of enhancing its mechanical performance and durability. The techniques for treating the biomaterial at high temperature (THT) are rapidly evolving and contributing to the development of new material properties. Thus, it is very important to understand the structural modifications resulting from this treatment by studying one of the four phenomena (thermal, mass, sound and vibration insulations). In order to improve the cork properties, it is important first to determine through thermogravimetric analysis (TGA) the temperature ranges where the degradation of the constituents responsible for the mechanical performance and durability of the material takes place before determining the optimum THT cycle of the material. The results of TGA analysis are confirmed by an infrared spectral analysis (IR). Unlike a previous study conducted by Kermezli et al. [6] where Dapp has been determined with THT alone, the current study focuses on the Dapp coefficient which is optimized by using Bat-Algorithm in different conditions including the level of temperature homogeneity in the thermal cycle, the heat rate and the boiling of material in water which itself has been part of a previous study on the treatment of cork [7].

Fig. 1 Various directions of the cell in a section of cork

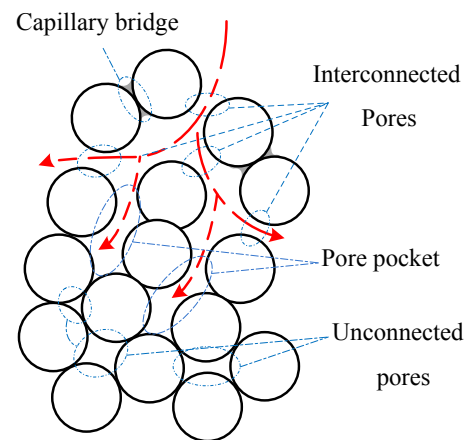
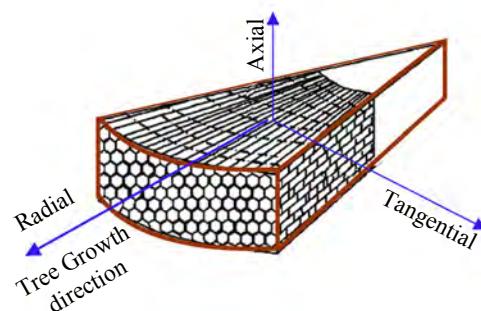


Fig. 2 Types of porosity in cork

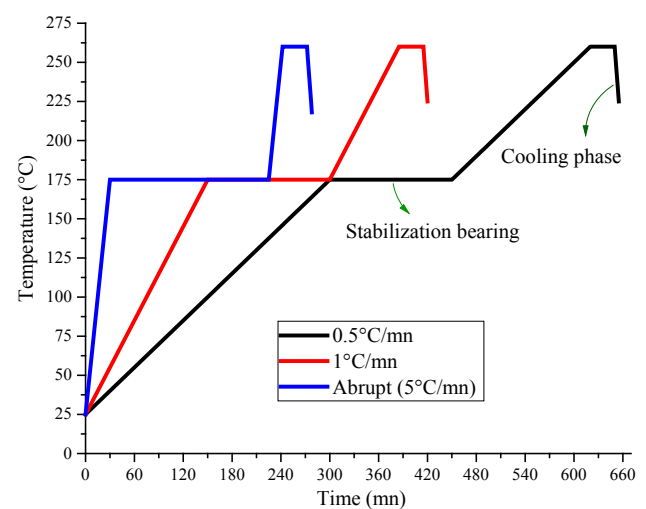


Fig. 3 Cycle of THT under inert gas (Argon) at different heat rates

