



**HAL**  
open science

# Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

Jonathan Leboucher

► **To cite this version:**

Jonathan Leboucher. Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses. Mécanique des solides [physics.class-ph]. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMMLH30 . tel-02507656

**HAL Id: tel-02507656**

**<https://theses.hal.science/tel-02507656>**

Submitted on 13 Mar 2020

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

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

# THESE

## Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Mécanique des solides, génie mécanique, productique, transport et génie civil

Préparée au sein de l'Université Le Havre Normandie

## Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

Présentée et soutenue par

**Jonathan Leboucher**

Thèse soutenue publiquement le 28 Novembre 2019 devant le jury composé de		
Alain Dufresne	Professeur, INP-Pagora, Grenoble	Président du jury
Philippe Bazin	Ingénieur de recherche, Université de Caen Normandie, Caen	Examinateur
Bernard Cathala	Directeur de recherche, INRA, Nantes	Rapporteur
Marie-Pierre Laborie	Professeur, Université de Fribourg, Allemagne	Rapporteur
Antoine Barbulée	Ingénieur R&D, Teillage Vandecandelaere, Bourguébus	Co-encadrant de thèse
Joël Bréard	Professeur, Université Le Havre Normandie, Le Havre	Directeur de Thèse
Benoît Duchemin	Ingénieur de recherche, Université Le Havre Normandie, Le Havre	Co-encadrant de thèse

Thèse dirigée par Joël Bréard et encadrée par Benoît Duchemin, Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, UMR 6294, Université Le Havre Normandie et Antoine Barbulée, Teillage Vandecandelaere, DEPESTELE







WWW.PHDCOMICS.COM



## Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mon encadrement, sans qui ces travaux n'auraient pas pu avoir lieu. Un grand merci à Benoît Duchemin, Joël Bréard et Antoine Barbulée, pour m'avoir suivi, encadré, aidé, guidé et formé au cours de ces 3 années passées. Merci aussi de m'avoir permis de présenter mes résultats dans diverses conférences, en France comme à l'étranger. Soyez certain que je sais ce que vous m'avez apporté et que je vous en suis grandement reconnaissant.

Je remercie également les membres du jury : Alain Dufresne, président du jury, Philippe Bazin, Bernard Cathala et Marie-Pierre Laborie. Merci de votre disponibilité ainsi que pour cette discussion, très plaisante et intéressante ainsi que vos avis sur vos différents champs d'expertise. Merci à vous tous, malgré vos calendriers chargés, d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et pour vos remarques qui m'ont permis de l'améliorer (je l'espère) encore un -peu.

Je souhaite aussi remercier les gens qui m'ont permis d'avancer dans mes travaux. A Philippe Bazin, merci pour cet accueil et cette collaboration, me permettant de pouvoir avancer dans ces travaux, et les précieux conseils apportés. Pour les mêmes raisons, je souhaite aussi remercier Didier Goux (CMABio 3, université de Caen). Je souhaite aussi remercier Nicolas Hucher et Céline Picard (URCOM, université Le Havre) pour m'avoir permis d'accéder à leur laboratoire ainsi que leur aide et les discussions que nous avons eues. Je souhaite aussi remercier Bernard Cathala, merci pour l'accueil au sein de votre laboratoire, les différentes discussions que nous avons pu avoir ainsi que les invitations à votre GDR.

Des remerciements aussi pour l'ANRT et BPI France pour le support financier, sans quoi cette thèse n'aurait pas pu voir lieu.

Et ce n'est pas fini.

Je tiens aussi à remercier Innocent Mutabazi, directeur du LOMC, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. De même, je remercie également Marc et Valentin Depestele, pour m'avoir accueilli au sein de du groupe Depestele et sur le site à Bourguébus.

Je souhaite aussi remercier Carole, Séverine, Claude et Faroudja (LOMC), pour toute leur aide apportée au cours de ces 3 ans, pour leur disponibilité, leur patience et leur gentillesse. Il en est de même pour Christine Le Bodo (université Le Havre).

Je souhaite aussi remercier Lydie, Pierre, Eric et Cedric, du Teillage Vandecandelaere, pour les mêmes raisons. Ainsi que David et toute son équipe de l'atelier, merci pour tout.

Mais ce n'est pas fini, je souhaite maintenant remercier les différents collègues,

A tous les permanents et les chercheurs des différentes entités dans lesquelles j'ai pu travailler. Pour les différentes discussions et les moments passés ainsi que pour tous les conseils donnés, merci beaucoup.

Il y a aussi tous les collègues post doctorants et doctorants du LOMC, avec qui j'ai passé beaucoup de temps au cours de cette thèse. Vous êtes beaucoup donc, désolé si j'en oublie certains. Je commence par les anciens, ceux qui m'ont accueilli et intégré, donc merci Céline, Anthony, Bouchra, JB, Timothée, Nezha, Mélanie et Sixtine. Ainsi que tous ceux qui ont commencé en même temps que moi et après. Safa, Ragav, Nihad, Camille, Marc, Hoan, Abdillah, Rachid, Abdessamad, Ahmad,

Une mention spéciale aussi pour Nico et Valentin, qui sont devenus des amis au cours de ces années et sans qui ces trois années auraient été bien plus longues et difficiles. Merci beaucoup les gars.

Ainsi que les collègues du CNRT, Paul, Valentin, Philippe, Abdel et Zakaria, merci beaucoup, (ainsi que pour le thé, merci les gars).

Une mention spéciale pour Julien qui, en plus, m'a aidé et formé sur le rhéomètre que j'ai pu utiliser, ainsi que pour l'aide apporté lors de la préparation de ma soutenance.

Un merci aussi aux anciens de l'ESCOM, Ben, Mélissa, Marine, Pauline (et Guillaume), et Julie. Merci de m'avoir supporté pendant ces trois années.

Et enfin, merci à mes PARENTS, qui m'ont aidé, encouragé, poussé, remotivé, supporté pendant ces trois années, MERCI pour tout.







## Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>9</b>
<b>Table des figures</b>	<b>13</b>
<b>Table des tableaux</b>	<b>18</b>
<b>Production scientifique</b>	<b>20</b>
<b>Abréviations</b>	<b>21</b>
<b>Contexte de l'étude</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b>	<b>31</b>
<b>1 Le lin</b>	<b>32</b>
<b>1.1 Généralités</b>	<b>32</b>
<b>1.2 Les fibres</b>	<b>33</b>
<b>1.2.1 Formation des fibres</b>	<b>33</b>
<b>1.2.2 Caractérisations des fibres</b>	<b>33</b>
<b>1.3 Les anas</b>	<b>35</b>
<b>1.3.1 Composition</b>	<b>35</b>
<b>1.3.2 Utilisation des anas</b>	<b>36</b>
<b>2 La cellulose</b>	<b>36</b>
<b>2.1 Contexte biologique</b>	<b>36</b>
<b>2.2 Structure</b>	<b>37</b>
<b>2.2.1 Du monomère au polymère</b>	<b>37</b>
<b>2.2.2 Du polymère au cristal</b>	<b>38</b>
<b>2.2.2.1 Généralités</b>	<b>38</b>
<b>2.2.2.2 Cellulose I : structure cristalline et liaisons hydrogènes</b>	<b>39</b>
<b>2.2.2.3 Ultrastructure et modèle frange-micelle</b>	<b>42</b>
<b>2.3 Extraction</b>	<b>44</b>
<b>3 Les méthodes de caractérisations</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Diffraction des rayons X aux grands angles</b>	<b>46</b>
<b>3.1.1 Analyse d'un diffractogramme</b>	<b>46</b>
<b>3.1.2 Analyse d'un diffractogramme avec l'élargissement anisotrope des raies de diffraction</b>	<b>47</b>
<b>3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</b>	<b>47</b>
<b>3.2.1 Assignation complète des raies de la cellulose mesurées par FTIR</b>	<b>47</b>
<b>3.2.2 Modification du spectre infrarouge avec la température</b>	<b>48</b>
<b>3.3 Un outil d'analyse puissant : la deutération</b>	<b>50</b>
<b>3.4 Attribution des pics du signal FTIR de la cellulose deutérée</b>	<b>53</b>
<b>4 Les nanocelluloses</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Les nanocristaux</b>	<b>56</b>
<b>4.1.1 Découverte et mécanisme réactionnel de l'hydrolyse</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Etat de l'art des méthodes de production des NCC</b>	<b>58</b>
<b>4.2.1 Hydrolyse acide</b>	<b>58</b>
<b>4.2.1.1 Acide sulfurique</b>	<b>58</b>
<b>4.2.1.2 Acide chlorhydrique</b>	<b>58</b>
<b>4.2.1.2.1 État liquide</b>	<b>58</b>
<b>4.2.1.2.2 État vapeur</b>	<b>59</b>
<b>4.2.1.3 Autres acides</b>	<b>60</b>
<b>4.2.2 Persulfate d'ammonium</b>	<b>60</b>
<b>4.2.3 Liquides ioniques</b>	<b>61</b>

4.2.4	Broyage à bille	62
4.3	Nanofibres	62
4.3.1	Historique	63
4.3.2	Progrès faits dans la production des NFC	63
4.3.2.1	Importance des prétraitements	63
4.3.2.2	Nanofibrillation en présence de polymères non cellulosique	65
4.3.3	Rhéologie des suspensions de nanofibres de cellulose	69
4.3.3.1	Influence de la géométrie et de la concentration	70
4.3.3.2	Autres paramètres influençant la viscosité de la suspension	71
<b>Chapitre 2 : Production de NCC</b>		<b>73</b>
<b>Résumé du chapitre</b>		<b>73</b>
<b>Introduction</b>		<b>75</b>
1	Blanchiment et hydrolyse des anas de lin	77
1.1	Matériaux et méthodes	77
1.1.1	Matériaux	77
1.1.2	Blanchiment des anas de lin	77
1.1.3	Microscopie de la tige de lin et des anas	77
1.1.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée	78
1.1.5	Diffraction des rayons X	78
1.2	Résultats	78
1.2.1	Caractérisation microscopique des anas avant traitement	78
1.2.2	Rendement	79
1.2.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	80
1.2.4	Diffraction des rayons X	81
2	Taille et forme des NCC	83
2.1	Méthodes	83
2.1.1	Hydrolyse acide	83
2.1.2	Rendement	83
2.1.3	Microscopie à force atomique	83
2.1.4	Microscopie électronique en transmission	83
2.1.5	Spectroscopie RMN du <sup>13</sup> C en polarisation croisée et rotation de l'angle magique	84
2.1.6	Potentiel ζ	84
2.1.7	Diffraction des rayons X	84
2.1.7.1	Mesures	84
2.1.7.2	Elargissement anisotrope des raies de diffraction	85
2.1.7.3	Implémentation et modèle triphasique	87
2.2	Résultats	88
2.2.1	Rendement, microscopie et potentiel ζ	88
2.2.2	Cristallinité	94
2.2.3	Spectroscopie RMN <sup>13</sup> C CP/MAS	96
3	Spectroscopie IR avec montée en température et échange isotopique	101
3.1	Méthodes	101
3.1.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée	101
3.1.2	ATR-FTIR à haute température	101
3.2	Résultats	102
3.2.1	Spectroscopie infrarouge de contrôle	102
3.2.2	ATR-FTIR selon la température	104
3.2.2.1	Eau et liaisons hydrogène	104
3.2.2.2	Effets d'hystérèses	111
<b>Conclusion du chapitre</b>		<b>113</b>

<b>A retenir</b>	<b>115</b>
<b>Chapitre 3 Production de nanofibres de cellulose</b>	<b>117</b>
<b>Résumé du chapitre</b>	<b>117</b>
<b>Introduction</b>	<b>119</b>
<input type="checkbox"/> Augmente en volume ;	119
<input type="checkbox"/> Reste homogène au sens macroscopique ;	119
<input type="checkbox"/> Subisse une perte partielle de sa cohésion interne, mais pas une élimination de celle-ci	119
<input type="checkbox"/> La fraction de liaison hydrogène et la fraction polaire du paramètre de solubilité	120
<input type="checkbox"/> La diminution du volume molaire du solvant	120
<input type="checkbox"/> L'accessibilité de la source cellulosique	120
<b>1 Criblage de l'efficacité des agents gonflants pour la défibrillation par ultrasons</b>	<b>121</b>
<b>1.1 Matériaux et Méthodes</b>	<b>121</b>
<b>1.1.1 Matériaux</b>	<b>121</b>
<b>1.1.2 Préparation des suspensions de cellulose</b>	<b>121</b>
<b>1.1.3 Préparation des agents gonflants</b>	<b>122</b>
1.1.3.1 Polyéthylène glycol	122
1.1.3.2 Pectine	122
1.1.3.3 Alcool Polyvinylique	122
1.1.3.4 Carboxyméthyl cellulose	122
1.1.3.5 Tensioactifs (Dodécyl Sulfate et Cétyleméthylammomium Bromide)	123
1.1.3.6 Mercerisation dans la soude	123
1.1.3.7 Chlorure de 1-butyl,3-méthylimidazolium avec du diméthylsulfoxyde	123
<b>1.1.4 Solvants Eutectiques Profonds Naturels</b>	<b>123</b>
1.1.4.1 Préparation des NADES	123
1.1.4.2 Acide Acétique : Acide Citrique	125
<b>1.1.5 Microscopie optique</b>	<b>125</b>
<b>1.2 Résultats</b>	<b>125</b>
<b>2 Production de nanofibres de cellulose à partir d'anas de lin et au moulin ultrafin et caractérisations dimensionnelles</b>	<b>135</b>
<b>2.1 Matériaux et Méthodes</b>	<b>135</b>
<b>2.1.1 Matériaux</b>	<b>135</b>
<b>2.1.2 Préparation des suspensions</b>	<b>135</b>
<b>2.1.3 Production des suspensions de NFC avec les meules de grandes capacités</b>	<b>135</b>
<b>2.1.4 Production des suspensions de NFC avec les meules fines</b>	<b>135</b>
<b>2.1.5 Microscopie optique</b>	<b>136</b>
<b>2.1.6 Microscopie électronique à balayage</b>	<b>136</b>
<b>2.1.7 Microscopie à force atomique</b>	<b>136</b>
<b>2.2 Résultats</b>	<b>136</b>
<b>2.2.1 Production de NFC avec les meules de grandes capacités</b>	<b>136</b>
<b>2.2.2 Production de NFC avec des meules fines</b>	<b>138</b>
<b>3 Caractérisations physico-chimiques des anas de lin broyés</b>	<b>142</b>
<b>3.1 Méthodes</b>	<b>145</b>
<b>3.1.1 DRX</b>	<b>145</b>
<b>3.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</b>	<b>145</b>
3.1.2.1 Films réalisés à partir des suspensions	145
3.1.2.2 Surnageant de la suspension eau	146
<b>3.2 Résultats et Discussion</b>	<b>146</b>
<b>3.2.1 Diffractogrammes, cristallinité et tailles des cristallites</b>	<b>146</b>
<b>3.2.2 FTIR des films de NFC</b>	<b>148</b>
<b>3.2.3 FTIR du surnageant de la suspension eau</b>	<b>150</b>

<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>153</b>
<b>A retenir</b>	<b>155</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>157</b>
<b>Annexes</b>	<b>163</b>
<b>1. Annexe 1 : Spectroscopie de corrélation 2D</b>	165
<b>1.1. Corrélation synchrone</b>	165
<b>1.2. Corrélation asynchrone</b>	165
<b>1.3. Traitement mathématique</b>	166
<b>1.3.1. Spectre dynamique</b>	166
<b>1.3.2. Fonction de corrélation</b>	167
<b>1.3.3. Calcul numérique</b>	168
<b>1.3.4. Calcul numérique</b>	169
<b>1.4. Résultats</b>	170
<b>2. Annexe 2 : Dissolution de la cellulose et détermination du DP</b>	171
<b>2.1. Avec une solution de cupri-éthylènediamine</b>	171
<b>2.2. Avec le système LiCl/DMAc</b>	172
<b>2.3. Essais de dissolutions de la cellulose isolée lors du blanchiment des anas dans un mélange DMAc/LiCl</b>	174
<b>2.3.1. Méthodes</b>	174
2.3.1.1. Préparation d'un mélange LiCl/DMAc	174
2.3.1.2. Dissolution des nanocristaux de cellulose dans un mélange DMAc/LiCl à 8% de LiCl	174
2.3.1.3. Détermination du degré de polymérisation des nanocristaux de cellulose	175
<b>2.4. Résultats</b>	175
<b>3. Annexe 3 : Temps de passage des suspensions au moulin ultrafin</b>	177
<b>3.1. Rappel du protocole de production des suspensions de NFC</b>	177
<b>3.2.4 Rappel du protocole de microscopie optique</b>	177
<b>3.2. Suspensions produites avec les meules de grande capacité</b>	178
<b>3.3. Suspensions produites avec les meules fines</b>	179
<b>3.4. Aire des particules en fonction des temps de passages cumulés</b>	180

## Table des figures

<i>Figure 1 Surfaces et rendements des récoltes de lin textiles en 2017</i> <sup>1</sup> .....	23
<i>Figure 2 Microscopie optique en transmission d'une coupe de tige de lin faite à l'ultramicrotome à deux grossissements : 50X (A) et 200X (B)</i> .....	24
<i>Figure 3 Microscopie électronique à balayage d'anas de lin non broyés grossis 40X (A) et 1000X (B) en mode électrons rétrodiffusés</i> .....	24
<i>Figure 5 Différentes méthodes de production de nanocelluloses : CNC obtenus en voie liquide par hydrolyse dans de l'acide sulfurique concentré (CNC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>28</sup>, CNC obtenus en voie liquide par hydrolyse dans de l'acide chlorhydrique concentré (HCl<sub>(l)</sub>)<sup>25</sup>, CNC obtenus en voie gazeuse par hydrolyse dans de l'acide chlorhydrique concentré (CNC HCl<sub>(g)</sub>)<sup>23</sup>, CNC obtenus en voie liquide par hydrolyse dans du persulfate d'ammonium concentré (CNC APS)<sup>29</sup>, CNF obtenus sur sisal blanchi sans prétraitement spécifique<sup>30</sup>, CNF obtenus avec un prétraitement enzymatique (CNF prétraitement enzymatique)<sup>31</sup> et CNF obtenus avec une oxydation TEMPO (CNF oxydation TEMPO)<sup>32</sup> Toutes les barres d'échelles ont pour dimension 500 nm</i> .....	27
<i>Figure 6 Images de microscopie optique d'une coupe à l'ultramicrotome d'une tige de lin (A) en lumière blanche (X 100) et (B) en contraste interférentiel différentiel (X 500). On peut voir sur l'image (A) l'épiderme (ep), le parenchyme (pc), les fibres (f), le phloème (ph) et le xylème secondaire (ou anas) (xs). L'image de droite met en évidence la présence de matériaux cristallins dans les fibres par la biréfringence observée.</i> .....	33
<i>Figure 7 Schéma de l'arrangement des polysaccharides pariétaux dans une fibre de lin, avec l'angle microfibrillaire.</i> <sup>49</sup> .....	34
<i>Figure 8 Anas de lin observés en microscopie électronique à balayage (mode électron rétrodiffusés). Il est possible de noter la présence de ponctuations ligneuses sur la paroi des anas. La présence d'éléments minéraux (points blancs) est aussi visible par contraste avec la matière purement organique.</i> .....	35
<i>Figure 9 Les trois principaux monomères de la lignine</i> <sup>62</sup> .....	36
<i>Figure 10 Représentation de la cellulose et des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires de la cellulose I<sub>β</sub></i> <sup>69</sup> .....	37
<i>Figure 11 Conversion de différents polymorphes de la cellulose</i> <sup>66</sup> .....	39
<i>Figure 12 Les conformations possibles du O(6) : gt(a), gg(b) et tg(c)</i> <sup>66</sup> .....	40
<i>Figure 13 Représentation de la cellulose I<sub>α</sub> (a) et I<sub>β</sub> (b) selon deux projections : sur le plan a-c (colonne de gauche) et sur le plan a-b (colonne de droite)</i> .....	41
<i>Figure 14 Représentation de la cellulose IV sur le plan a-c (gauche) et sur le plan a-b (droite)</i> .....	42
<i>Figure 15 Illustration de la structure frange micelle modifiée proposée par Hearle</i> <sup>92</sup> .....	43
<i>Figure 16 Modèle proposé par Fengel</i> <sup>93</sup> .....	44

<i>Figure 17 Etude des spectres IR de la cellulose <math>I_{\beta}</math> en température dans la région comprise entre 3600 et 3100 <math>\text{cm}^{-1}</math>. (a) Spectres IR, (b) dérivé seconde des spectres et (c) position des pics en fonction de la température. Figure issue de la publication de Watanabe.</i> <sup>126</sup> .....	49
<i>Figure 18 Deutération d'un échantillon (source Frilette 1948)</i> <sup>136</sup> .....	51
<i>Figure 19 Spectres IR réalisés par Tsuboi de (a) cellulose amorphe humide, (a') cellulose amorphe sèche, (b) cellulose amorphe deutérée et humide et (c) fibres de in gonflées dans la soude</i> <sup>140</sup> .....	52
<i>Figure 20 Mécanisme de l'hydrolyse acide</i> <sup>16</sup> .....	57
<i>Figure 21 Mécanisme de greffage des groupements sulfates</i> <sup>16</sup> .....	57
<i>Figure 22 Nombres de contacts (<math>N_c</math>) des particules selon le rapport d'aspect ainsi que la fraction volumique des particules</i> .....	69
<i>Figure 23 Viscosité des suspensions selon le nombre de passages</i> <sup>231</sup> .....	71
<i>Figure 24 microscopie optique polarisée (A) d'une tige de lin avec l'épiderme (e), la fibre (f) et le xylème (x) ; image MEB d'anas de lin broyés (B) utilisé pour ce travail (barre d'échelle : 100 <math>\mu\text{m}</math>)</i> .....	79
<i>Figure 25 Spectres IR en absorbance des matériaux à différents stades de l'extraction avec, de haut en bas : anas broyés, anas dégraissés, anas ayant subi le traitement à la soude et anas blanchis</i> .....	81
<i>Figure 26 Diffractogrammes sur poudre des anas broyés, anas dégraissés, anas traités à la soude et anas blanchis (de haut en bas).</i> .....	82
<i>Figure 27 Diffractogrammes simulés de (a) cristaux isotropes de cellulose <math>I_{\beta}</math> avec <math>m = n = 1</math> et <math>r_x = r_y = r_z</math>, (b) cristaux allongés de cellulose <math>I_{\beta}</math> avec <math>m = n = 1</math> et <math>r_x = r_y = 2 \text{ nm}</math>, (c) cristaux de cellulose <math>I_{\beta}</math> déformés latéralement avec <math>r_x = r_y = r_z = 2 \text{ nm}</math> et <math>m = 1</math> et (d) cristaux de cellulose <math>I_{\beta}</math> déformés longitudinalement avec <math>r_x = r_y = 2 \text{ nm}</math>, <math>r_z = 5 \text{ nm}</math> et <math>n = 1</math>.</i> .....	86
<i>Figure 28 Représentation d'un diffractogramme de poudre standard (gauche) obtenu par le calcul et distribution spatiale des tailles (droite) pour <math>m = n = 1</math>, <math>r_x = r_y = 20 \text{ \AA}</math> et <math>r_z = 50 \text{ \AA}</math>. La « coque discrète » est une représentation des points projetés sur la forme de super ellipsoïde pour chaque plan (hkl). Les raies de diffraction les plus intenses correspondant au plan (110), (110), (102), (200) et (004) sont représentées par des points rouges sur les deux figures</i> .....	87
<i>Figure 29 Microscopie électronique en transmission des NCC déposés sur un film de formvar. Colonne de gauche : barre d'échelle de 400 nm. Colonne de droite : barre d'échelle de 20 nm. (A) et (B) : Pas d'hydrolyse, (C) et (D) : après 30 min d'hydrolyse, (E) et (F) : après 1h d'hydrolyse</i> .....	89
<i>Figure 30 Microscopie électronique en transmission des NCC déposés sur film de formvar. Colonne de gauche : barre d'échelle de 400 nm. Colonne de droite : barre d'échelle de 20 nm. (A) et (B) : après 2h d'hydrolyse, (C) et (D) : après 4h d'hydrolyse, (E) et (F) : après 8h d'hydrolyse.</i> .....	90
<i>Figure 31 Microscopie à force atomique des NCC. (A) sans hydrolyse, (B) après 30 min d'hydrolyse, (C) après 1h d'hydrolyse, (D) après 2h d'hydrolyse, (E) après 4h d'hydrolyse et (F) après 8h d'hydrolyse. Les dimensions des images sont 2*2 <math>\mu\text{m}</math>.</i> .....	91

## Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

<i>Figure 32 Diagrammes en boites des dimensions des nanoparticules après plusieurs temps d'hydrolyse</i> .....	93
<i>Figure 33 Résonance magnétique nucléaire des anas de lin (en haut), de la cellulose isolée des anas de lin blanchis (milieu) et de la cellulose hydrolysée pendant 8h. Les carbones allant de C-1 à C-6 sont les bandes cellulosiques. La lettre h indique des épaulements d'hémicelluloses</i> .....	97
<i>Figure 34 Diffractogrammes expérimentaux (lignes noires) et simulés (cercles gris) après différents temps d'hydrolyse. La simulation de l'échantillon de référence est en bas de l'image avec le signal du fond diffus (gris clair), la cellulose IV<sub>1</sub> (gris) et la cellulose I<sub>β</sub> (gris foncé). L'image montre la forme cristallographique des NCC obtenus après 8 heures d'hydrolyse</i> .....	98
<i>Figure 35 Spectres IR de la cellulose hydrolysée (zone CH). De haut en bas : sans hydrolyse, après 1h d'hydrolyse, après 2h d'hydrolyse, après 4h d'hydrolyse et après 8h d'hydrolyse</i> .....	103
<i>Figure 36 Spectres IR de la cellulose hydrolysée (zone 1700-1200 cm<sup>-1</sup>). De haut en bas : sans hydrolyse, après 1h d'hydrolyse, après 2h d'hydrolyse, après 4h d'hydrolyse et après 8h d'hydrolyse</i> .....	103
<i>Figure 37 Spectres IR de l'échantillon non hydrolysé (ligne du haut) et de l'échantillon hydrolysé pendant 8h (ligne du bas). De gauche à droite : échantillon obtenu après le processus de production (gauche), après échange isotopique avec du D<sub>2</sub>O (centre) et après l'échange isotopique, séchage et ré-échange (droite). Les mesures sont réalisées entre la température ambiante et 260°C</i> .....	104
<i>Figure 38 Positions des pics dans les zones d'élongations –OH et –OD pour l'échantillon de référence (ligne continue) et l'échantillon hydrolysé (pointillé). En noir les échantillons sont deutérés et en gris deutérés et réhydrolysés</i> .....	105
<i>Figure 39 Maximum des trois bandes principales des liaisons hydrogènes en fonction de la température</i> .....	107
<i>Figure 40 Intensités (u.a, axe de gauche sur chaque graphique) des bandes principales en fonction de la température pour l'échantillon non hydrolysé (ligne du haut) et hydrolysé 8h (ligne du bas). La colonne de gauche concerne l'échantillon non échangé et celle de droite l'échantillon ayant subi l'échange isotopique. La courbe bleu représente la liaison intramoléculaire O(3)H...O(5), la courbe grise la liaison intermoléculaire O(6)H...O'(3) et la courbe orange la liaison intramoléculaire O(2)H...O(6). La courbe jaune représente le ratio de l'intensité de la liaison O(6)H...O'(3) par rapport à la liaison O(3)H...O(5) et est la seule donnée reportée sur l'axe des ordonnées de droite de chaque graphique</i> .....	108
<i>Figure 41 Ratio de groupes accessibles (r<sub>access</sub>) pour l'échantillon non hydrolysé (○) et l'échantillon hydrolysé 8h (●)</i> .....	109
<i>Figure 42 Fraction deutérée relative des échantillons deutérés (D) et deutérés puis reprotés (DH) à température ambiante avant (gris foncé) et après (gris clair) le cycle de chauffage</i> .....	109
<i>Figure 43 Position des bandes principales intra et intermoléculaires de la région ν<sub>OH</sub> à température ambiante avant (gris foncé) et après (gris clair) le cycle de chauffage</i> .....	110
<i>Figure 44 Position des bandes principales dans la région ν<sub>CH</sub> à température ambiante avant (gris foncé) et après (gris clair) le cycle de chauffage</i> .....	110



Figure 45 Position des 4 liaisons C-O trouvées dans les chaînes de cellulose à température ambiante avant (gris foncé) et après (gris clair) le cycle de chauffage. .... 111

Figure 46 Etude de l'impact des solvants purs pour la défibrillation de la cellulose (papier whatman) après un passage aux US : A) NFC commerciale, B) eau, C) EG à température ambiante, D) EG avec une nuit au congélateur, E) toluène à température ambiante, F) toluène avec une nuit au congélateur, G) mélange eau/éthanol à température ambiante, H) mélange eau/éthanol avec une nuit au congélateur, I) DMSO à température ambiante, J) DMSO avec une nuit au congélateur. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ . .... 126

Figure 47 Images des suspensions traitées par US après introduction de la cellulose dans un mélange A) EG/PEG<sub>300</sub>, B) EG/PEG<sub>300</sub> avec une nuit au congélateur, C) EG/PEG<sub>1450</sub>, D) EG/PEG<sub>1450</sub> avec une nuit au congélateur, E) EG/PEG<sub>3350</sub> et F) EG/PEG<sub>10000</sub>. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ . .... 127

Figure 48 Images des suspensions traitées par US après introduction de la cellulose dans un mélange avec de la pectine (colonne de gauche) ou de l'alcool polyvinylique (colonne de droite). Les solvants sont A) et B) de l'EG, C) et D) le mélange eau/EtOH, et E) et F) du DMSO. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ . .... 128

Figure 49 Images des suspensions traitées par US après introduction de la cellulose dans un solvant A) eau/CMC<sub>lv</sub>, B) eau/CMC<sub>lv</sub>, C) eau/dodécyl sulfate, D) EG/dodécyl sulfate, E) eau/cétylméthylammomium bromide et F) EG/cétylméthylammomium bromide. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ . .... 129

Figure 50 Etude de l'impact des NADES pour la défibrillation de la cellulose (papier whatman) après un passage aux US. La colonne de gauche représente les résultats des suspensions laissées à température ambiante, la colonne de droite représente les suspensions ayant passé une nuit à -17°C. A) et B) : chlorure de choline et acide citrique, C) et D) : chlorure de choline et acide maléique, E) et F) : chlorure de choline et glucose (ratio 3 : 2), G) et H) : chlorure de choline et glycérol (ratio 1 : 2). La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ . .... 130

Figure 51 Etude de l'impact du mélange chlorure de choline - urée 1 : 2 avec différents ratios molaires dans l'eau pour la défibrillation de la cellulose (papier whatman) après un passage aux US. La colonne de gauche représente les résultats des suspensions laissées à température ambiante, la colonne de droite représente les suspensions ayant passées une nuit à -17°C. A) et B) 0.01 : 1, C) et D) 0.02 : 1, E) et F) 0.04 : 1, G) et H) 0.06 : 1. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ . .... 131

Figure 52 Etude de l'impact du mélange chlorure de choline - urée 2 : 1 avec différents ratios molaires dans l'eau pour la défibrillation de la cellulose (papier whatman) après un passage aux US. La colonne de gauche représente les résultats des suspensions laissées à température ambiante, la colonne de droite représente les suspensions ayant passées une nuit à -17°C. A) et B) 0.01 : 1, C) et D) 0.02 : 1, E) et F) 0.04 : 1, G) et H) 0.06 : 1. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ . .... 132

Figure 53 Images des suspensions traitées par US après introduction de la cellulose dans différents mélanges à température ambiante (colonne de gauche) ou ayant passé une nuit au congélateur (colonne de droite). Les mélanges sont de l'acide citrique et A) et B) acide acétique (1:1), C) et D) acide acétique (1:2 en acide acétique) et E) et F) acide malique. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ . .... 133

Figure 54 Image AFM de la suspension de cellulose dans un mélange EG/PEG<sub>300</sub> après défibrillation aux ultrasons. Imagerie de phase, hauteur : 2  $\mu\text{m}$ , largeur : 2  $\mu\text{m}$ . .... 134

<i>Figure 55 Suivi des suspensions lors du broyage : de gauche à droite : solvant eau, EG, mélange EG/PEG<sub>300</sub> et glycérol. De haut en bas : suspension avant la production (P0), après le 1<sup>er</sup> passage (P1), après le 3<sup>ème</sup> passage (P3), après le 6<sup>ème</sup> passage (P6) et après le 10<sup>ème</sup> passage (P10). La barre d'échelle représente 400 µm. ....</i>	137
<i>Figure 56 Dimensions des particules observées par microscopie optique polarisée en fonction du nombre de passage au moulin ultrafin. ....</i>	138
<i>Figure 57 Microscopie optique (x200) des suspensions d'anas de lin dans divers agents gonflants passées au moulin ultrafin dix fois : (A) eau, (B) éthylène glycol, (C) mélange EG/PEG<sub>300</sub>, (D) glycérol. La barre d'échelle représente 400µm. ....</i>	139
<i>Figure 58 Dimensions des particules observées par microscopie optique polarisée après le 10<sup>ème</sup> passage au moulin ultrafin. ....</i>	139
<i>Figure 59 Microscopie électronique à balayage. Les images montrent une suspension de NFC provenant de Grenoble (A), la face claire du film des anas broyés dans l'eau (B), la face sombre du film des anas broyés dans l'eau (C), la face claire du film des anas broyés dans l'EG (D), la face sombre du film des anas broyés dans l'EG (E), la face claire du film des anas broyés dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> (F), la face sombre du film des anas broyés dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> (G), la face claire du film des anas broyés dans le glycérol (H) et la face sombre du film des anas broyés dans le glycérol (I). ....</i>	141
<i>Figure 60 Image AFM de NFC produits avec des anas de lin broyés dans l'eau.....</i>	141
<i>Figure 60 Images AFM d'anas broyés au moulin ultrafin (A) et (C): sans délignification et (B) et (D) après une délignification partielle. ....</i>	142
<i>Figure 61 Images réalisées au microscope électronique à balayage (A) d'une suspension de NFC de Grenoble, (B) des anas broyés sans délignification et (C) d'anas délignifiés partiellement puis broyés au moulin ultrafin. ....</i>	143
<i>Figure 62 Diffractogrammes des poudres des suspensions de NFC produites respectivement dans (de haut en bas) : de l'eau, de l'éthylène glycol du glycérol et le mélange EG/PEG<sub>300</sub>. La courbe violette représente la simulation du fond amorphe et la courbe verte la simulation de la cellulose I<sub>β</sub>. Les courbes en pointillé représentent les diffractogrammes simulés et les courbes continues les diffractogramme réels.....</i>	147
<i>Figure 62 Spectres IR (zone OH-CH) des films d'anas de lin grindés dans : (A) de l'eau, (B) de l'EG, (C) le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et (D) le glycérol. Le spectre gris clair représente le côté clair du film et le gris foncé la face hydrophile. ....</i>	148
<i>Figure 63 Spectres IR (zone 1800-850 cm<sup>-1</sup>) des films d'anas de lin broyés dans : (A) de l'eau, (B) de l'EG, (C) le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et (D) le glycérol. Le spectre gris clair représente le côté clair du film et le gris foncé la face hydrophile. ....</i>	150
<i>Figure 64 Spectre IR du surnageant présent de la suspension de NFC produite avec des anas de lin dans de l'eau et à l'aide d'un moulin ultrafin.....</i>	150
<i>Figure 65 Organisation du manuscrit de thèse.....</i>	157
<i>Figure 66 Evolution des anas de lin lors de la production de NCC.....</i>	158

## Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

Figure 67 Dimensions des NCC et des nanoparticules .....	159
Figure 68 Protocole mis en place pour la défibrillation des anas de lin .....	160
Figure 69 Schéma de spectre de corrélation 2D synchrone (gauche) et asynchrone (droite) <sup>306</sup> .....	166
Figure 70 Expérience de Dupont sur la dissolution de la cellulose avec un chauffage du DMAc <sup>309</sup> .....	173
Figure 71 Expérience de Dupont sur la dissolution de la cellulose avec un échange via un solvant <sup>309</sup> .....	174
Figure 72 Durée de chaque passage lors du prétraitement avec les meules de grande capacité. En bleu, l'agent gonflant utilisé est l'eau, en jaune l'EG, en vert le mélange EG/PEG <sub>300</sub> et en rouge le glycérol. ....	178
Figure 73 Durée de chaque passage lors de l'étape de production avec les meules de grande capacité. En bleu, l'agent gonflant utilisé est l'eau, en jaune l'EG, en vert le mélange EG/PEG <sub>300</sub> et en rouge le glycérol.....	178
Figure 74 Durée de chaque passage lors du prétraitement avec les meules fines. En bleu, l'agent gonflant utilisé est l'eau, en jaune l'EG, en vert le mélange EG/PEG <sub>300</sub> et en rouge le glycérol.....	179
Figure 75 Durée de chaque passage lors de l'étape de production avec les meules fines. En bleu, l'agent gonflant utilisé est l'eau, en jaune l'EG, en vert le mélange EG/PEG <sub>300</sub> et en rouge le glycérol .....	180
Figure 76 Aires des particules en fonction du temps total de cisaillement. L'agent gonflant utilisé est l'eau (en bleu), l'EG (en jaune), le mélange EG/PEG <sub>300</sub> (en vert) et le glycérol en rouge. Les cercles représentent les meules de grande capacité et les triangles les meules fines.....	181

## Table des tableaux

Tableau 2 Prix de ventes des anas de lin et de différents nanomatériaux cellulosique en 2019 ( celluloselab.com, consulté le 09/09/2019) <sup>8</sup> .....	25
Tableau 3 Paramètres cristallins des différentes allomorphes de la cellulose <sup>81</sup> .....	42
Tableau 4 Composition de différentes sources cellulosiques <sup>59</sup> .....	44
Tableau 5 Rapport entre les fréquences de vibration des liaisons OH et OD dans une cellulose deutérée <sup>140</sup> ....	54
Tableau 6 Différentes appellations des nanocelluloses trouvés dans la littérature. ....	55
Tableau 7 Exemples tirés de la littérature de CNF produits à partir de substrats comportant une fraction ligneuse .....	66
Tableau 8 Régime d'une suspension selon la relation entre la fraction volumique et le rapport de forme des particules.....	69
Tableau 9 Résultats de la DRX sur les différents échantillons lors du blanchiment et de l'hydrolyse. ....	82
Tableau 10 Tableau récapitulatif des dimensions moyennes ( $\pm$ écart-types) mesuré(e)s par MET, AFM, potentiel $\zeta$ et rendement de l'hydrolyse en fonction de la durée d'exposition aux vapeurs d'HCl. ....	94

## Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

<i>Tableau 11 Résultats des simulations de diffractogramme de rayons X utilisant la analyse de routine de Rietveld avec un modèle de superellipsoïde pour décrire la forme tri-dimensionnelle des NCC .....</i>	<i>98</i>
<i>Tableau 12 Différentes combinaisons de NADES et leurs ratios molaires .....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 13 Différentes combinaisons de ChCl :Urée <sup>297</sup> .....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 14 Résultats de la DRX sur les anas de lin, anas de lin blanchis et anas de lin broyés au moulin ultrafin dans différents agents gonflants .....</i>	<i>147</i>

## Production scientifique

### Article

**Jonathan Leboucher**, Philippe Bazin, Didier Goux, Hussein El Siblani, Arnaud Travert, Antoine Barbulée, Joël Bréard, Benoît Duchemin, Cellulose, 2020, *High-yield cellulose hydrolysis by HCl vapor: co-crystallization, deuterium accessibility and high-temperature thermal stability*, <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03002-2>

### Présentations orales

Conférences Internationales : **Jonathan Leboucher**, Antoine Barbulée, Joël Bréard, Benoît Duchemin, *Cellulose nanocrystals from flax shives using HCl vapour hydrolysis: accessibility of the hydroxyl groups, crystallite shapes and three-dimensional arrangement*, TAPPI International conference on nanotechnology for renewable materials (2018), Madison, USA

**Jonathan Leboucher**, Antoine Barbulée, Joël Bréard, Benoît Duchemin, *Production of lignocellulosic nanofibers with different swelling agent*, EPNOE International Polysaccharide Conference (2019), Aveiro, Portugal

Conférence nationale : **Jonathan Leboucher**, Antoine Barbulée, Joël Bréard, Benoît Duchemin, *Nanoparticules cristallines issues d'anas de lin*, Matériaux 2018, Strasbourg, France

GDR : **Jonathan Leboucher**, Antoine Barbulée, Joël Bréard, Benoît Duchemin, *Nanoparticules cristallines de cellulose issues d'anas de lin*, Journée d'automne du GDR Symbiose, 2018, Paris, France

## Abréviations

AFM : Microscope à force atomique

APS : Persulfate d'ammonium

ATR : Réflectance totale atténuée

BSE : Electrons rétro-diffusés

DP : Degré de polymérisation

DRX : Diffraction des rayons X

EDS : Analyse dispersive en énergie

EG : Ethylène glycol

FE-SEM: Microscope électronique à balayage en champs d'émission

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

FWHM : Largeur de pic à mi-hauteur

G : Guaiacyle

Gg : Gauche gauche (conformation)

Gt : Gauche trans (conformation)

H : Hydrogène

HPSEC : Chromatographie d'exclusion stérique haute performance

IR : Infrarouge

LI : Liquide ionique

LODP : *Level off degree of polymerization* ou valeur asymptotique du degré de polymérisation

MEB : Microscope électronique à balayage

MET : Microscope électronique à transmission

MFA : Angle microfibrillaire

NADES : Solvants eutectiques profonds naturels

NCC : Nanocristaux de cellulose

NFC : Nanofibres de cellulose

PEG : Polyéthylène glycol

pH : Potentiel hydrogène

PVA : Alcool polyvinylique

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

RMN : Résonance magnétique nucléaire

Rpm : Rotations par minute

tg : Trans-gauche (conformation)

T<sub>g</sub> : Transition vitreuse

S : Syringyle

SE : Electrons secondaires

TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpiperidin-1-yl)oxyl

UV : Ultraviolet

## Contexte de l'étude

La production de lin textile est localisée majoritairement (80 %) dans les régions situées le long de la Manche, de la Normandie aux Pays-Bas. La Normandie, à elle seule, comprend 50% des surfaces cultivées pour le lin, faisant de la France le leader mondial de la production de lin textile. Cette production fortement localisée s'explique notamment par des conditions pédoclimatiques, un savoir-faire culturel et des industries de transformation de proximité qui rendent favorables la culture du lin.

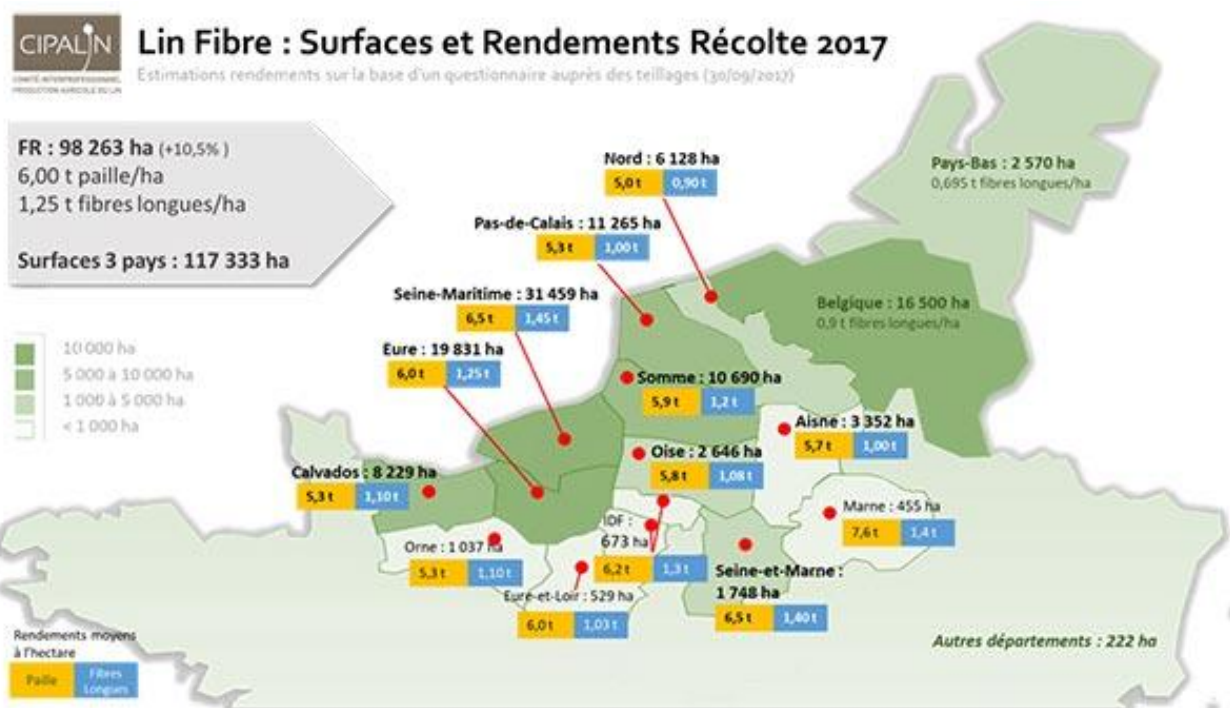


Figure 1 Surfaces et rendements des récoltes de lin textiles en 2017<sup>1</sup>

La culture de fibres de lin textiles produit à la fois des fibres longues et des anas (figure 1). La fibre longue est particulièrement recherchée par l'industrie textile pour son confort et sa légèreté. Cette fibre qui présente des propriétés mécaniques élevées est aussi recherchée par l'industrie de la plasturgie et des matériaux composites.

Afin d'obtenir ces fibres longues, la culture du lin, plante à croissance annuelle, commence par un semis aux alentours du mois de mars. La plante va pousser puis fleurir courant juin. Suite à cela, la plante est arrachée en juillet. L'étape du rouissage s'ensuit, de juillet à septembre. Le rouissage consiste à coucher la plante arrachée dans les champs et à la laisser soumise aux conditions climatiques. Enfin la plante est récoltée puis la séparation des fibres longues et des anas est effectuée dans les centres de teillage. Cette séparation est une opération mécanique uniquement, dite de *teillage*. Les anas sont le tissu vasculaire de la plante.



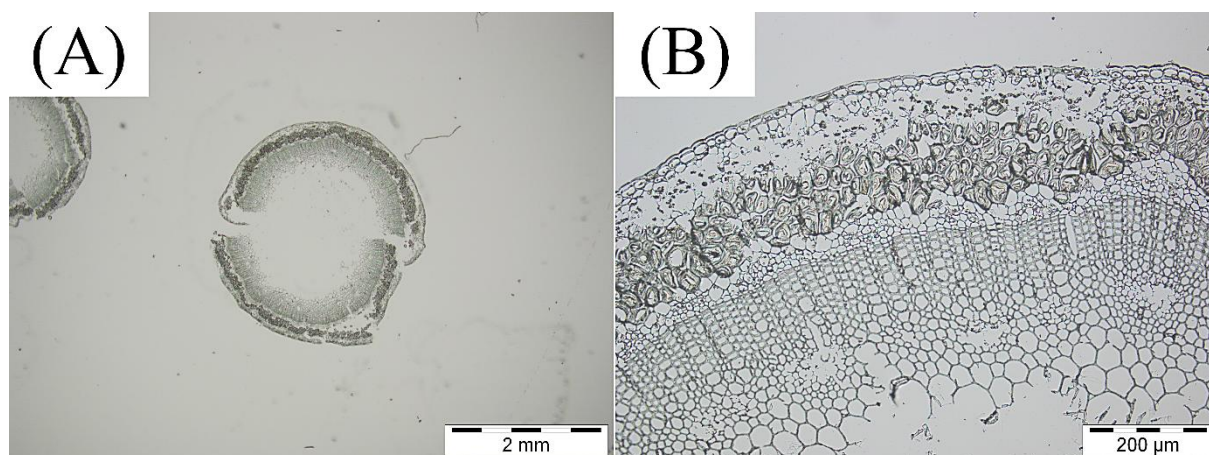


Figure 2 Microscopie optique en transmission d'une coupe de tige de lin faite à l'ultramicrotome à deux grossissements : 50X (A) et 200X (B)

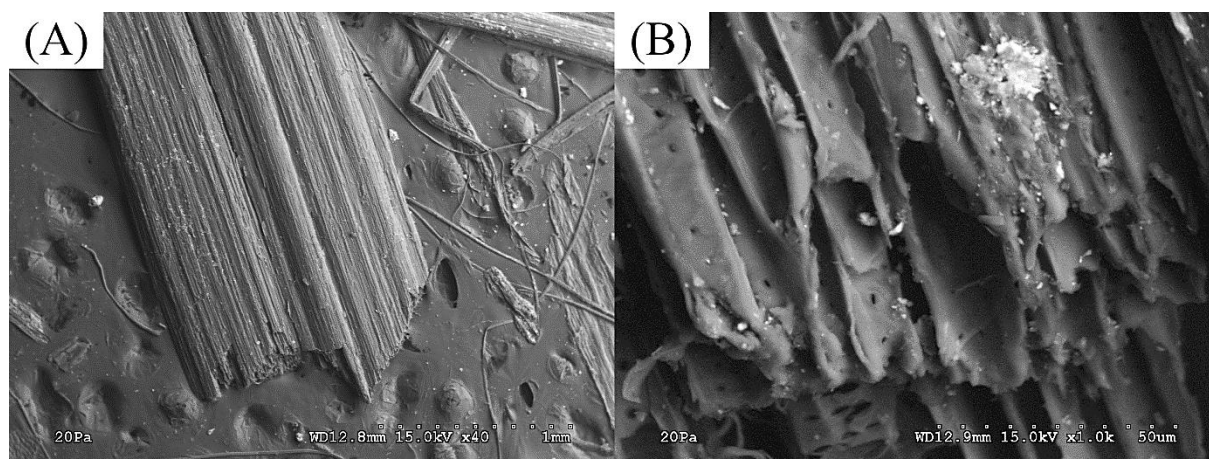


Figure 3 Microscopie électronique à balayage d'anas de lin non broyés grossis 40X (A) et 1000X (B) en mode électrons rétrodiffusés

Alors que les débouchés des fibres longues sont certains dans l'industrie du textile et dans celle des composites, qu'en est-il des anas de lin ? Coproduits majoritaire du teillage, ils sont utilisés en tant que paillage horticole, pour la litière animale (équine en particulier), dans des panneaux de bois agglomérés ou encore en tant que combustible. Ces applications n'amènent que peu de valeur ajoutée (0,15 euros/kilos, source interne), et la question qui se pose alors est comment valoriser au mieux ce matériau produit en grande quantité.

Les anas de lin n'ont malheureusement fait l'objet que de peu d'études scientifiques. Néanmoins, quelques travaux publiés comprennent une détermination de leur composition, le plus souvent par extraction séquentielle.<sup>2-4</sup> Le composant majoritaire est la cellulose (34-53 %), qui est accompagné de lignine (23-31 %), d'hémicelluloses (13-26 %), ainsi que d'autres composés minoritaires tels des cendres, des cires et de composés phénoliques facilement extractibles. Au regard de la composition des anas, il peut être intéressant de valoriser la cellulose contenue en leur sein sous forme de nanocelluloses : les nanocelluloses suscitent un

intérêt croissant de la part de la communauté scientifique depuis les années 2000 et une forte plus-value est possible (tableaux 1 et 2).

*Tableau 1 Prix de ventes des anas de lin et de différents nanomatériaux cellulosiques (centre de production de l'université du Maine, 2015) <sup>6</sup>*

<i>Matériaux</i>	<i>Quantité</i>	<i>Prix/kg sec</i>
Anas dépeussierés	<i>Sortie d'usine</i>	<i>0.15 euros</i>
Nanocristaux par hydrolyse acide (suspension à 11.8%)	<i>210 litres</i>	<i>490 euros</i>
Nanofibres de cellulose, séchées (spray dried)	<i>0,225 kg</i>	<i>1 570 euros</i>
Nanofibres de cellulose (suspension à 3%)	<i>0,45 kg</i>	<i>100 euros</i>

De façon schématique, les nanocelluloses recouvrent deux types principaux de matériaux : les nanocristaux de cellulose (NCC), obtenus le plus souvent par voie chimique, et les nanofibres de cellulose (NFC), produites par une opération mécanique (figure 5). Les nanocristaux sont des nano-objets ayant une structure cristalline. Un nano-objet est une portion discrète de matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes sont nanométriques. Les nanofibrilles sont des nano-objets avec au moins deux dimensions externes nanométriques. <sup>7</sup>

*Tableau 2 Prix de ventes des anas de lin et de différents nanomatériaux cellulosique en 2019 ( celluloselab.com, consulté le 09/09/2019) <sup>8</sup>*

<i>Matériaux</i>	<i>Quantité</i>	<i>Prix/kg sec</i>
Anas dépeussierés	<i>Sortie d'usine</i>	<i>0.15 euros</i>
Nanocristaux par hydrolyse acide (suspension de 0.5 à 12 % )	<i>1kg de CNC sec</i>	<i>2 500 \$</i>
Nanofibres de cellulose TEMPO (poudre)	<i>1kg de CNF sec</i>	<i>17 500 \$</i>
Nanofibres de cellulose produites au supermass colloïder (suspension à 1-3 %)	<i>1 kg de CNF sec</i>	<i>1 750 \$</i>

La méthode usuelle pour obtenir les NCC est une hydrolyse acide à l'acide sulfurique. Cette méthode a initialement été proposée en 1949 par Bengt G. Rånby, professeur suédois en chimie des polymères.<sup>9</sup> Bien qu'optimisée depuis, les étapes principales de cette méthode sont restées les mêmes. Dans cette méthode, une suspension d'acide sulfurique et de cellulose est chauffée à une température déterminée et mélangée pendant un certain temps. Une trempe chimique est réalisée pour stopper la réaction d'hydrolyse, et cette trempe est suivie par une centrifugation dont la finalité est de séparer les NCC nanométriques des résidus micrométriques non fractionnés. La suspension est alors passée aux ultrasons afin de finaliser la dispersion des agrégats cellulosiques et de produire un colloïde stable.<sup>10,11</sup> De la température de chauffage, du rapport acide/cellulose, du type d'acide, de la durée de réaction dépendent notamment les dimensions, la polydispersité, et le rendement.<sup>12-15</sup> Un rendement de 59,5 % a notamment été atteint avec l'optimisation du temps d'hydrolyse.<sup>12</sup> L'hydrolyse avec l'acide sulfurique mènera à l'obtention de NCC avec des charges de surface négatives, dues à l'estérification des groupes hydroxyle de la cellulose et du greffage de groupements sulfate sur les nanoparticules.<sup>16</sup> De même, d'autres acides (chlorhydrique, formique, phototungstique) peuvent être utilisés pour hydrolyser la cellulose et obtenir des nanocristaux.<sup>14,17-22</sup> Le protocole d'obtention à l'acide chlorhydrique est relativement similaire à celui employant de l'acide sulfurique.<sup>10,23-25</sup> La différence principale viendra de l'absence de charges de surface. Cette absence de charges de surface entraîne une insuffisance de répulsion électrostatique et donc une mauvaise stabilité du colloïde. D'excellents rendements peuvent néanmoins être atteints pour la production de NCC avec d'autres acides: 75% avec de l'acide formique ou même 93% avec de l'acide chlorhydrique (*hydrothermal hydrolysis*).<sup>14,17,21</sup> Une découverte de rupture a eu lieu au début de ce projet avec la publication d'une nouvelle méthode permettant d'obtenir des NCC avec un rendement de 98% sur une source cellulosique provenant de coton. Cette méthode est une hydrolyse particulière dans laquelle l'exposition du substrat solide à l'acide chlorhydrique est faite en phase vapeur et non en phase liquide.<sup>23,26,27</sup> A ce stade, il n'était pas clair si cette méthode était transposable à d'autres substrats que du coton ou à des substrats comprenant des résidus de polysaccharides ou d'agents polyphénoliques résiduels de la paroi végétale.

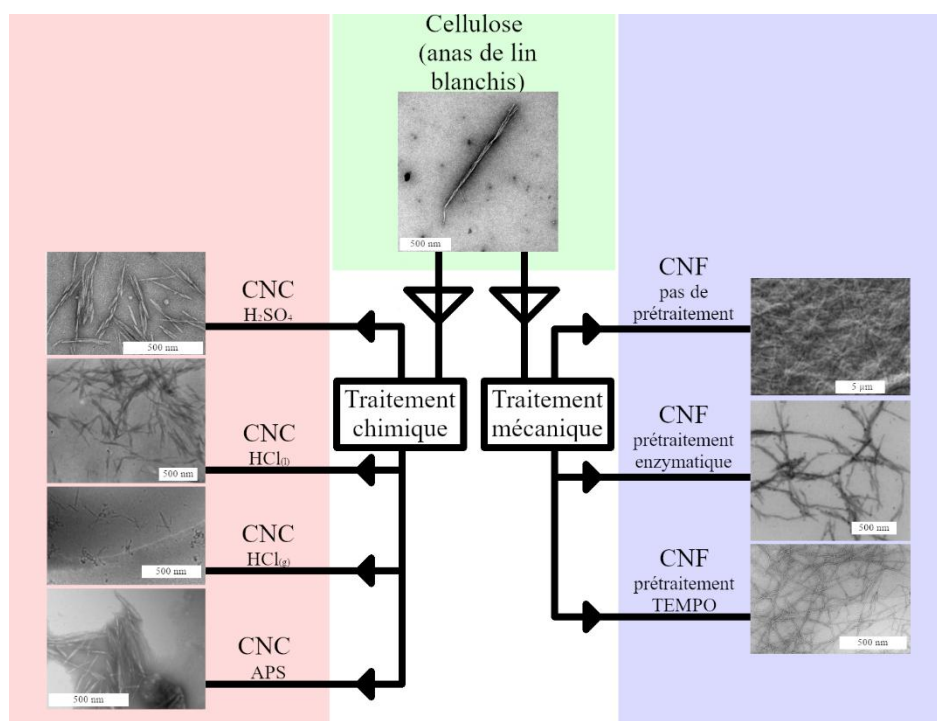


Figure 4 Différentes méthodes de production de nanocelluloses : CNC obtenus en voie liquide par hydrolyse dans de l'acide sulfurique concentré ( $CNC H_2SO_4$ )<sup>28</sup>, CNC obtenus en voie liquide par hydrolyse dans de l'acide chlorhydrique concentré ( $HCl_{(l)}$ )<sup>25</sup>, CNC obtenus en voie gazeuse par hydrolyse dans de l'acide chlorhydrique concentré ( $CNC HCl_{(g)}$ )<sup>23</sup>, CNC obtenus en voie liquide par hydrolyse dans du persulfate d'ammonium concentré ( $CNC APS$ )<sup>29</sup>, CNF obtenus sur sisal blanchi sans prétraitement spécifique<sup>30</sup>, CNF obtenus avec un prétraitement enzymatique ( $CNF$  prétraitement enzymatique)<sup>31</sup> et CNF obtenus avec une oxydation TEMPO ( $CNF$  oxydation TEMPO)<sup>32</sup> Toutes les barres d'échelles ont pour dimension 500 nm.

La production de NFC est effectuée par une délamination mécanique. Historiquement proposée par Albin F. Turbak, professeur à Georgia Tech, en 1983, cette méthode ne permettait initialement que de produire des nanofibrilles avec des diamètres  $> 100$  nm à partir de pâtes à papier, sans prétraitement particulier et avec un homogénéisateur haute-pression (*homogenizer*).<sup>33</sup> L'homogénéisation haute pression consiste à soumettre une suspension aqueuse de cellulose à un très fort cisaillement par passage dans une valve. La suspension y est pompée avec une grande pression et la valve, mobile, alterne très rapidement ouvertures et fermetures. De nos jours, trois appareils principaux servent à faire des NFC : outre l'homogénéisateur, toujours très utilisé, le microfluidificateur à haute pression (*microfluidizer*) et le moulin « ultrafin » (*grinder*) ont largement démontré leur efficacité. Le microfluidificateur fait passer la suspension aqueuse de fibres de cellulose dans une chambre de dimension micrométrique sous une haute pression, ce qui résulte en un fractionnement des fibres micrométriques en fibres nanométriques par cisaillement. Le moulin applique lui aussi un cisaillement, mais celui-ci est généré par rotation d'une meule. La suspension est chargée au centre du moulin dans une partie contenant deux meules : une fixe (*stator*) et une tournante sur elle-même (*rotor*). La suspension passe entre les deux meules par action mécanique et centrifuge, et les forces de cisaillement permettent de défibriller efficacement la fibre

cellulosique. Nécessitant une plus faible consommation énergétique, il faut préciser que les fibres peuvent être abimées, la longueur des NFC diminuée, et par conséquent des propriétés modifiées.<sup>34</sup> D'autres méthodes comme l'extrusion bi-vis (*twin-screw extrusion*), ou le broyage cryogénique (*cryocrushing*) existent.<sup>35</sup> Quelle que soit l'opération de défibrillation mécanique, un prétraitement des fibres cellulosiques peut améliorer le procédé de façon spectaculaire. Parmi les pré-traitements les plus employés, on trouve l'attaque enzymatique ou l'oxydation TEMPO.<sup>10,24,36</sup> Ces prétraitements servent à favoriser la défibrillation en diminuant la connectivité du réseau fibrillaire et/ou en générant des forces de répulsion électrostatiques. Ainsi, des nanofibres de plus petites dimensions peuvent être produites. De plus, les prétraitements peuvent grandement réduire la consommation énergétique du procédé, ce qui est important car les étapes mécaniques exigent une importante consommation énergétique, frein à leur développement.<sup>37-39</sup> Afin de répondre à cette problématique, une recherche soutenue sur les prétraitements et les phases mécaniques de défibrillation est activement menée.<sup>5,36</sup>

Cette thèse porte sur l'étude de la production de nanomatériaux cellulosiques à partir d'anas de lin. En particulier, une constante de ce travail sera d'essayer de produire des nanocelluloses à partir d'anas conservant une fraction ligneuse. Ce projet est porté conjointement par le LOMC (Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, UMR 6294, CNRS, Normandie Université) et la société DEPESTELE. L'intérêt d'une telle collaboration vient d'une part de l'expertise du LOMC sur la cellulose et des moyens expérimentaux mis à disposition par le laboratoire (moyens de manipulation et de caractérisation tels que la diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, les essais mécaniques, la microscopie électronique, la microscopie à force atomique (AFM), la rhéologie, *etc*), et d'autre part de l'appui scientifique, technique et financier de l'entreprise DEPESTELE.

La thèse est dirigée par le Professeur Joël Bréard et co-encadrée par Benoît Duchemin (Docteur - ingénieur de recherche) du LOMC, et Antoine Barbulée (chef de projet, Docteur - ingénieur R&D) du teillage Vandecandelaere, filiale de la SARL DEPESTELE.

L'objectif de cette thèse est donc de produire des matériaux nanocellulosiques à partir d'anas de lin, de mesurer le rendement de ces productions et de caractériser les produits obtenus. Dans cette optique, ce projet est divisé en deux parties, avec premièrement la volonté de produire des nanocristaux de cellulose par voie chimique puis ensuite l'isolement de nanofibres cellulosique par une opération mécanique, cette étape se réalisant au sein du Teillage Vandecandelaere.

Pour ces différentes études, la matière première fournie correspond à des anas de lin dépoussiérés. Tout d'abord micronisés par une société prestataire, il a fallu procéder à l'extraction de la cellulose présente dans les anas de lin, par une méthode ne produisant pas de gaz chloré.<sup>40</sup> La production de nanocristaux de cellulose a été réalisée par une nouvelle méthode en début de thèse (novembre 2016) et faisant usage d'une vapeur d'acide chlorhydrique pour réaliser l'hydrolyse.<sup>23,10,24,41</sup> Cette méthode présente un rendement

exceptionnel de 98 % sur de la cellulose issue de coton. Au vu des résultats obtenus lors de la caractérisation, il a été décidé d'approfondir la caractérisation du matériau avec un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier lors d'une montée en température et après échange isotopique, ainsi qu'une caractérisation plus approfondie par DRX.<sup>42,43</sup>

La production de nanofibres est réalisée avec un moulin Masuko (*ultrafine grinder*). L'avantage de cet appareil est la possibilité d'obtenir des quantités importantes de produits finis, associée à une faible consommation énergétique en comparaison des autres appareils de défibrillation.<sup>37-39</sup> Les suspensions de nanofibres ont servi ensuite à produire des nanopapiers, qui sont analysés par plusieurs techniques de caractérisation. La diminution de la consommation énergétique est favorisée par un choix de liquides appropriés. En effet, en plus de l'eau, les anas de lin sont mis dans du glycérol, de l'éthylène glycol et un mélange d'éthylène glycol et de polyéthylène glycol 300 à 1% en masse de PEG<sub>300</sub>. L'aspect des suspensions est alors analysé par microscopie optique et les temps de passage lors de la production des NFC sont mesurés. Les propriétés des fibres produites sont comparées et caractérisées par microscopie électronique à balayage, par microscopie à force atomique, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par diffraction des rayons X. Ces suspensions peuvent notamment être utilisées pour la production de films de nanocellulose.

Le manuscrit de thèse est donc présenté suivant trois chapitres.

Le chapitre 1 est un rappel du contexte du projet, des différents types de nanocelluloses, de leurs méthodes de production ainsi que des outils de caractérisations utilisés durant la thèse.

Le chapitre 2 présente les travaux concernant l'étape préalable de blanchiment, afin d'isoler la cellulose des autres composés présents dans les anas de lin. La suite de ce chapitre concerne la production de nanoparticules cristalline à partir de la cellulose isolée. Ces nanoparticules sont caractérisées par une nouvelle méthode de DRX ainsi qu'une analyse par spectroscopie infrarouge en température avec un échange isotopique.

Le chapitre 3 a pour sujet la production de nanofibres lignocellulosiques avec quatre agents gonflants différents. Les NFC sont ensuite caractérisés chimiquement et physiquement.

Cette thèse se déroulant en deux parties (NCC et NFC), les travaux conduits durant les trois années sont présentés sous forme de deux chapitres, permettant ainsi de suivre l'évolution des différentes analyses réalisées, et de bien comprendre la complémentarité de ces deux études afin de mieux appréhender la production de nanocelluloses à base d'anas de lin.



## **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

Ce chapitre a pour but de présenter le contexte des études menées dans cette thèse et justifier les études réalisées dans les chapitres suivants. En premier lieu, une description de la tige de lin et de ses deux principales valorisations industrielles, les fibres et les anas, est proposée et permet de positionner la suite des travaux. Les anas sont la matière première de ces travaux et nous avons cherché à mieux les valoriser par la production de nanocelluloses. Une seconde partie est dédiée à la cellulose ainsi qu'aux méthodes d'extraction, communément appelées blanchiment. Les techniques de caractérisations utilisées lors des travaux décrits dans la suite de ce manuscrit sont présentées dans la troisième partie de ce chapitre. Enfin, une dernière partie est dédiée à la description des différentes nanocelluloses avec une attention particulière portée aux nanocristaux de cellulose et aux différentes stratégies de préparation. Le même travail est ensuite effectué pour la production des nanofibres. Le rôle que peuvent jouer les différents polysaccharides pariétaux dans les cycles de production des NFC y est également développé.



# 1 Le lin

## 1.1 Généralités

La culture du lin pour l’approvisionnement en graines et fibres est très ancienne et des études d’archéobotanique suggèrent que celle-ci remonte à plus de 5000 ans.<sup>44</sup> L’utilisation de lin sauvage serait encore plus ancienne de plusieurs milliers d’années. Il existe en tout plus de 200 espèces et sous-espèces de lin, offrant une palette conséquente d’options vis-à-vis des conditions de culture (stress hydrique, climat, compaction du sol, fertilisation, apport en zinc, compétition avec d’autres graminées, densité de semis, etc.) et des applications (lin textile ou lin oléagineux).

Le lin dont il est question dans ce chapitre et tout au long de ce manuscrit est le lin textile (*linum usitatissimum*) cultivé. Sa production est majoritairement située dans les zones géographiques proches de la Manche, et dont le leader mondial de la production est la France, notamment grâce à la région Normandie qui cultive le lin sur plus de 60 000 ha (année 2017, figure 1).<sup>1</sup> Le lin oléagineux, lui, est préférentiellement cultivé en Amérique du Nord mais une production annuelle de l’ordre de 24 000 t sur 12 000 ha est faite en France. Les graines obtenues contiennent 34 à 40% de matières grasses et elles sont aussi riches en protéines.<sup>45</sup> Cette plante est plus petite que le lin textile, avec des graines plus grosses, et possédant moins de « branches ».<sup>45</sup>

Le climat normand est propice à la culture du lin textile. Des températures douces et des précipitations régulières de mars à juillet sont idéales pour la croissance de la plante ainsi que pour la phase suivante correspondant au rouissage. Voilà pourquoi le lin textile est principalement cultivé le long de la Manche et surtout en Normandie. Cette culture nécessite cependant plus de temps que des cultures céréalières ainsi qu’un vrai savoir-faire, notamment pour le rouissage.

Plante à croissance annuelle, elle est semée au début de l’année (fin février-mars) et croit en 100 jours. La floraison a lieu vers le mois de juin. La plante est alors arrachée puis rouie. Le rouissage consiste à coucher les tiges de lin dans les champs et à les laisser soumises aux conditions climatiques. Le rôle du rouissage est d’éliminer des constituants de la plante, notamment la pectose, afin de séparer la lignine des fibres textiles.

Une fois cette étape terminée (septembre) le lin est ramassé puis vendu par l’agriculteur. C’est à ce moment qu’intervient le teillage, opération mécanique servant à séparer les fibres longues des anas et des autres constituants de la plante. A l’issue de cette opération, l’ensemble des constituants du lin peut être utilisé : les fibres longues (textiles), les anas ainsi que les graines et les fibres courtes.

## 1.2 Les fibres

### 1.2.1 Formation des fibres

La création des cellules de la plante se fait en bout de tige. Tout d'abord indifférenciées, les cellules se divisent petit à petit au fur et à mesure de la croissance et se différencient selon leurs positions.<sup>46</sup> Les cellules vont ensuite s'allonger selon deux phases, tout d'abord lentement (dimensions finales de 200  $\mu\text{m}$  de longueur avec un diamètre compris entre 4 et 7  $\mu\text{m}$ ) grâce à une pression de turgescence.<sup>46</sup> Une seconde élévation a lieu au cours de laquelle les cellules vont atteindre une longueur de plusieurs millimètres et un diamètre compris entre 5 et 75  $\mu\text{m}$ .<sup>46-49</sup> Ces dimensions seront les dimensions finales des fibres. Leur variabilité dépend aussi de facteurs extrinsèques à la plante tels que le climat, la durée entre le semis et l'arrachage, les conditions de rouissage, etc.

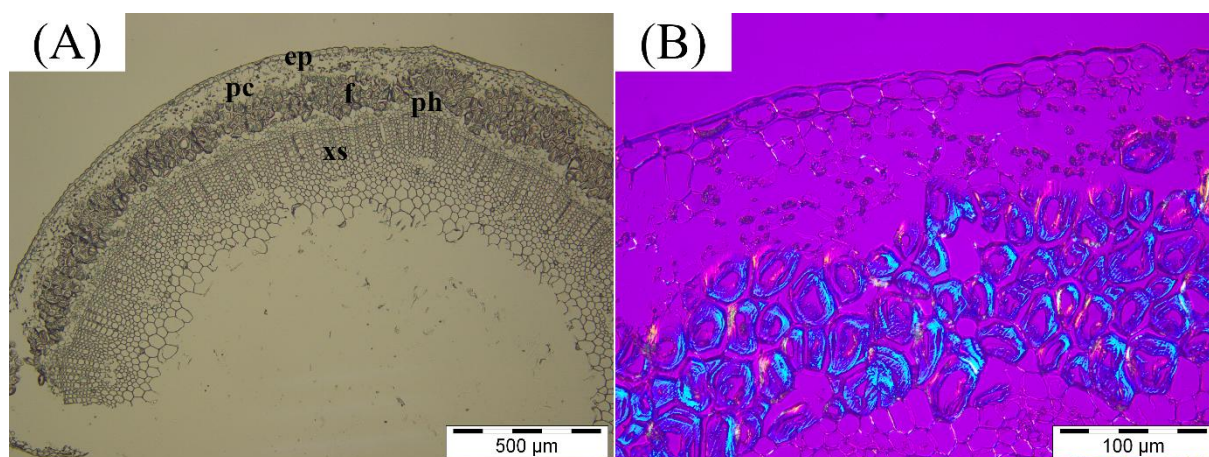


Figure 5 Images de microscopie optique d'une coupe à l'ultramicrotome d'une tige de lin (A) en lumière blanche (X 100) et (B) en contraste interférentiel différentiel (X 500). On peut voir sur l'image (A) l'épiderme (ep), le parenchyme (pc), les fibres (f), le phloème (ph) et le xylème secondaire (ou anas) (xs). L'image de droite met en évidence la présence de matériaux cristallins dans les fibres par la biréfringence observée.

### 1.2.2 Caractérisations des fibres

Les fibres de lin, aussi appelées fibres libériennes, présentent une section polygonale.<sup>47,49</sup> Il est possible de représenter la fibre de lin comme un cylindre constitué de deux parois, primaire (P) et secondaire (S). La paroi secondaire est elle-même la superposition de trois couches coaxiales. Une fine couche S3 située du côté du lumen ; S3 est entourée d'une couche S2 qui constitue l'essentiel de la paroi secondaire en épaisseur ; enfin, la couche fine S1 forme la couche externe de la paroi secondaire, en contact intérieur avec P.<sup>49-51</sup> Une épaisseur en contact extérieur avec P, appelée lamelle moyenne, entoure et lie les fibres.

Les fibres de lin sont principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses et de pectines.<sup>47,50,52</sup> D'autres composants sont présents en de plus faibles quantités, tels des composés phénoliques ou des protéines.<sup>51,53</sup> La cellulose existe dans la paroi végétale sous forme de microfibrilles présentant des diamètres de 1 à 6 nm.<sup>51,54</sup> Ces microfibrilles sont enroulées de manière hélicoïdale autour de l'axe de symétrie de la fibre. Cet enroulement est caractérisé par un angle microfibrillaire (MFA) (figure 7), qui est l'angle compris entre l'axe

de la fibre et celui des microfibrilles de cellulose.<sup>47,49</sup> Les angles microfibrillaires des couches S1 et S3, compris entre 30° et 70°, sont très différents du MFA de S2 qui vaut environ 10° (données internes mesurées par diffraction des rayons X).<sup>46,47,55</sup> Cette structure en couches avec des angles microfibrillaires différents explique l'anisotropie des retraits entre les couches S1, S2 et S3.

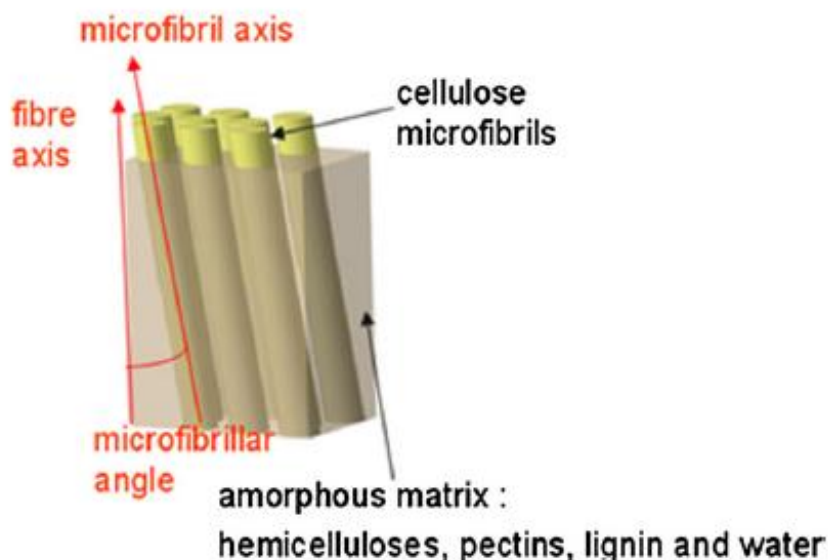


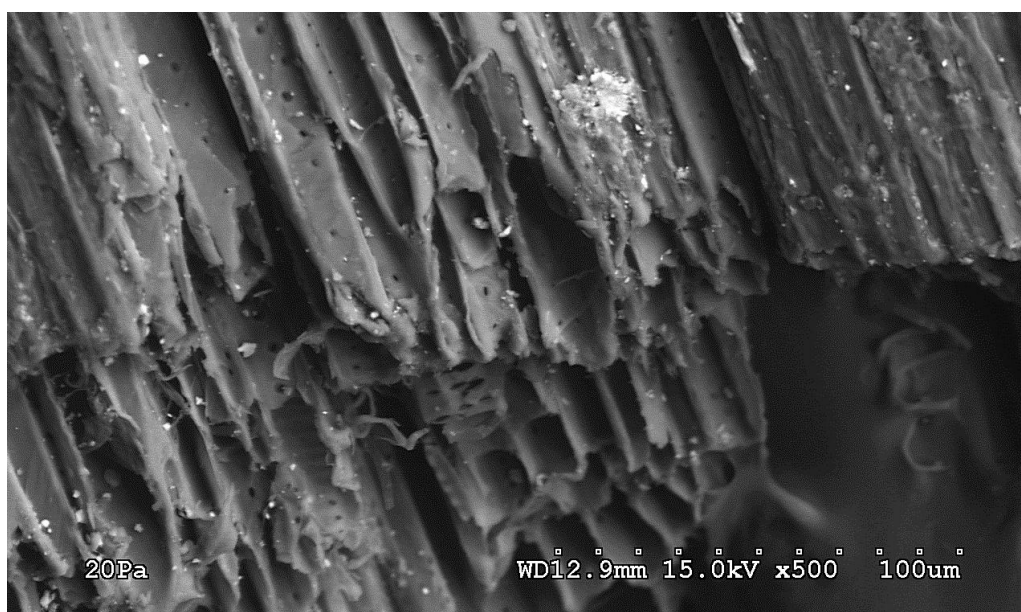
Figure 6 Schéma de l'arrangement des polysaccharides pariétaux dans une fibre de lin, avec l'angle microfibrillaire.<sup>49</sup>

Un des intérêts principaux de la fibre de lin réside dans ses propriétés mécaniques, proches du verre et supérieures à celles d'autres fibres végétales telles que le coton ou le jute. En effet, les fibres de lin présentent une résistance en traction comprise entre 400 et 2000 MPa, une déformation à la rupture allant de 1 à 3% et un module d'Young compris entre 30 et 110 GPa.<sup>46,49,56,57</sup> Les variabilités observées peuvent s'expliquer par le fait que le lin est une fibre naturelle. Ces valeurs mécaniques sont proches de celles de la fibre de verre ( $\sigma \sim 3400$  MPa,  $\epsilon_{\text{rupture}} \sim 4.8$  % et  $E_{\text{Young}} \sim 73$  GPa), et sa densité est plus faible.<sup>49</sup> Une étude récente montre que le MFA est lié aux propriétés mécaniques.<sup>47</sup> Plus le MFA est petit, plus le module d'Young des fibres est élevé.<sup>47</sup> La teneur en acide uronique semble avoir un rôle important : plus cette teneur est élevée, plus le module d'Young de la fibre est élevé.<sup>47</sup> Ces bonnes propriétés mécaniques font de la fibre de lin un candidat idéal pour les matériaux composites. Ainsi, la fibre de lin technique a des applications dans le secteur automobile, dans celui de l'aéronautique, dans la facture d'instruments de musique, ou dans la fabrication d'articles de sport et loisirs. Les propriétés mécaniques des fibres de lin seront cependant affaiblies suite à une exposition aux rayons UV ou à la pluie.<sup>49,58</sup>

## 1.3 Les anas

### 1.3.1 Composition

Les anas de lin sont obtenus lors du teillage, opération servant à séparer les fibres longues du reste de la plante. Lors du teillage d'une tonne de fibres, il est récupéré de 2 à 6 tonnes d'anas. Cela dépend bien évidemment de plusieurs facteurs : type de lin, récolte, conditions météorologiques, rouissage .... Les anas forment les tissus vasculaires de la plante, c'est-à-dire le phloème et surtout le xylème (figure 6) ; il est ainsi fréquent d'observer des ponctuations ligneuses par microscopie (figure 8), à la différence des fibres. Leur composition diffère également fortement des fibres : ils sont composés principalement de cellulose (34-53 %), d'hémicelluloses (13-26%) et lignines (23-31 %). On constate que la principale différence est la présence de lignine et l'absence de pectine (composition des fibres de lin : 65-75 % de cellulose; 20 % de polysaccharides non cellulosiques et une quantité très faible de lignine).<sup>59</sup> Les anas présentent en outre de faibles quantités de composés phénoliques hors lignine, de cires et de cendres.<sup>3,4,60</sup>



*Figure 7 Anas de lin observés en microscopie électronique à balayage (mode électron rétrodiffusés). Il est possible de noter la présence de ponctuations ligneuses sur la paroi des anas. La présence d'éléments minéraux (points blancs) est aussi visible par contraste avec la matière purement organique.*

La lignine est un polymère polycondensé incrustant les microfibrilles de cellulose. Elle regroupe les trois monomères précurseurs que sont le guaiacyle (G), le syringyle (S) et l'alcool para-coumarilyque (ou *p-hydroxyphenyl*), tous trois présents dans les anas.<sup>61</sup> Le rapport G/S dans les anas est très élevé.<sup>61</sup> La lignine fait partie intégrante de la stratégie de la plante car elle repousse les herbivores et elle apporte une certaine résistance mécanique à la fibre exposée à la sève brute (xylème) ou élaborée (phloème). A titre de comparaison, le bois normal comprend 25 à 35 % de lignine.

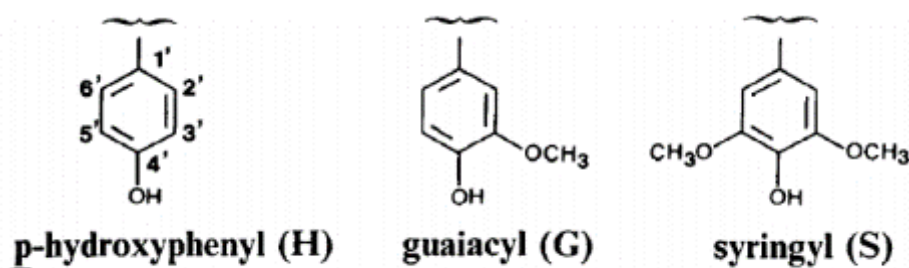


Figure 8 Les trois principaux monomères de la lignine <sup>62</sup>

### 1.3.2 Utilisation des anas

Actuellement, les anas sont utilisés en tant que paillage horticole ou dans des panneaux agglomérés. Absorbant généralement plus d'eau que les fibres de bois, les anas font une très bonne litière animale, souvent utilisée dans la filière équine.<sup>3</sup> Une autre application possible est de brûler les anas afin de récupérer la chaleur produite, et de les valoriser en tant que combustible. Toutes les valorisations du coproduit principal du teillage ont cependant un faible coût de revente.

Aussi, des procédés divers visant à valoriser les lignines ou la cellulose des anas ont été testés. Une séparation des deux composés est proposée avec de l'eau à haute température (compris entre 100 et 374 °C) et pressurisée (pression inférieure à 22 MPa).<sup>61</sup> D'autres auteurs ont essayé d'hydrolyser complètement les anas avec de l'acide sulfurique, afin d'obtenir un charbon actif poreux servant à piéger des métaux lourds. Une fois l'absorbant saturé en métaux lourds, il est possible de le réutiliser en retirant les métaux piégés sans perdre en efficacité.<sup>63</sup> Enfin, des celluloses obtenues par blanchiment d'anas de lin et sur lesquelles un greffage d'acide acrylique assisté par micro-ondes a été réalisé peuvent constituer un matériau super absorbant.<sup>64</sup>

## 2 La cellulose

### 2.1 Contexte biologique

La cellulose est présente dans diverses parois des cellules végétales comme le bois, le coton, le lin. La source cellulosique peut aussi être bactérienne ou encore animale. Comme exemple de source animale, les tuniciers produisent de la cellulose dans leur revêtement, ou tunique. Ces différentes sources font de la cellulose le polymère naturel le plus répandu sur terre. Sa production annuelle était estimée à  $1,3 \cdot 10^{10}$  tonnes par an en 1973 et à  $1,5 \cdot 10^{12}$  tonnes par an en 2005.<sup>11,65</sup>

Les cellules végétales sont délimitées par une membrane plasmique qui est entourée d'une paroi. La plupart de ces cellules possèdent une paroi dite primaire qui vient renforcer la membrane plasmique et éviter qu'un excédent d'eau n'y pénètre. Certaines cellules, dont celles des fibres, possèdent une paroi secondaire qui est intercalée entre la membrane plasmique et la paroi primaire. Elle est également bien plus épaisse que la paroi primaire, elle-

même plus épaisse que la membrane plasmique. La partie intercalée entre deux cellules adjacentes, et donc entre deux parois primaires, est nommée lamelle moyenne.

Les microfibrilles de cellulose présentes dans la paroi primaire et la paroi secondaire vont avoir un arrangement différent. Dans la paroi primaire, ces microfibrilles sont moins ordonnées et offrent une résistance forte aux contraintes radiales exercées par pression osmotique de la cellule vers la paroi. Dans la paroi secondaire, leur arrangement est plus dense avec un alignement généralement plus marqué et orienté selon l'angle microfibrillaire comme décrit plus haut.<sup>66</sup> La cellulose est principalement utilisée dans l'industrie papetière et dans l'industrie textile.<sup>24</sup> Il convient maintenant de présenter de manière plus précise la cellulose en tant que polymère et ses modalités d'assemblage dans la paroi.

## 2.2 Structure

### 2.2.1 Du monomère au polymère

En 1838, Anselme Payen, scientifique français, présente les résultats de ses travaux et propose une première formule brute de la cellulose dans ses travaux sur la *composition du ligneux*.<sup>24,67</sup> Cette formule sera par la suite affinée, et les véritables avancées sur la physico-chimie de la cellulose proviendront de la compréhension de ses conformations. La cellulose est un homopolymère semi-cristallin syndiotactique composée d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons  $\beta$ -1,4. Son monomère est le glucopyranose dans une conformation énergétiquement favorable de type chaise  ${}^4C_1$  (C1 est situé au-dessous du *plan moyen* du cycle). La liaison glycosidique peut être une liaison  $\alpha$  ou  $\beta$ , selon la fonction OH lié au C(1). Si la fonction OH est en position équatoriale (dans le plan de la molécule) vis-à-vis du cycle, c'est un  $\beta$ -glucose et donc une liaison  $\beta$ . Si la fonction OH est en position axiale, c'est-à-dire perpendiculaire au plan du cycle, c'est alors un  $\alpha$ -glucose et donc une liaison  $\alpha$ . Généralement, la liaison  $\beta$  est plus forte qu'une liaison  $\alpha$ .<sup>66,68</sup>

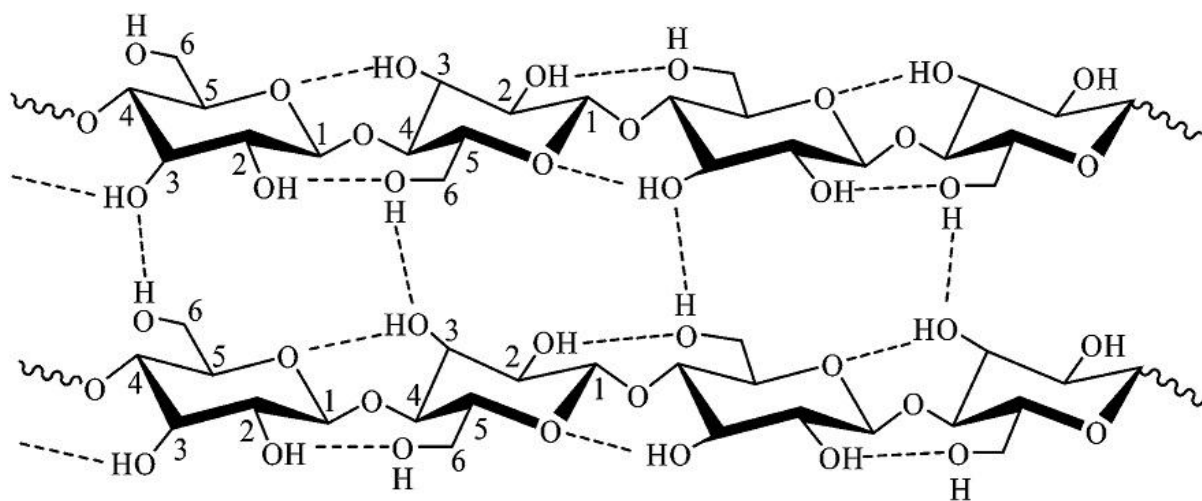


Figure 9 Représentation de la cellulose et des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires de la cellulose  $I_{\beta}$ <sup>69</sup>

Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose dépend de la source cellulosique. Staudinger, en 1932, mesure la viscosité de solutions de polymères et trouve un DP minimum de 2000 pour la cellulose I (native) et un DP compris entre 400 et 800 pour la cellulose II (artificielle). Le DP moyen du coton est de 6500 et celui d'une fibre de lin 8000.<sup>70</sup>

Malgré les avancées faites dans les techniques de chromatographie d'exclusion stérique, les longueurs de chaînes de la cellulose sont difficiles à mesurer du fait de la mauvaise solubilité de la cellulose et de son association dans la paroi végétale à d'autres polymères. La cellulose issue du bois a une longueur estimée entre 3500 et 5000 nm *via* un calcul utilisant le degré de polymérisation et la longueur du monomère.

## 2.2.2 Du polymère au cristal

### 2.2.2.1 Généralités

La cellulose a la propriété remarquable de cristalliser et cette cristallisation est induite par un jeu de liaisons hydrogènes ( $-H\cdots O$ ) intra- et intermoléculaires, ainsi que par des interactions de Van der Waals entre chaînes empilées.

La cellulose I, aussi appelée cellulose native, est produite naturellement. Elle présente deux allomorphes nommés cellulose  $I_\alpha$  et cellulose  $I_\beta$ . La forme dominante des allomorphes de la cellulose I dépend de la source dont est issue la cellulose. Cellulose  $I_\alpha$  et  $I_\beta$  ont un squelette polymérique identique, mais un empilement différent.<sup>71,72</sup> Les organismes primitifs (algues, bactéries) fourniront en majorité de la cellulose  $I_\alpha$  tandis que les plantes vasculaires, ou trachéophytes, auront un mélange de cellulose majoritairement composé de cellulose  $I_\beta$ . Les proportions relatives  $I_\alpha/I_\beta$  dépendent alors de la source. Certains bois peuvent contenir jusqu'à 50% de cellulose  $I_\alpha$  alors que les fibres de lin n'en contiendraient que 8%.<sup>51,73</sup> Lorsqu'elle coexiste avec de la cellulose  $I_\beta$ , la cellulose  $I_\alpha$  peut être traitée comme un défaut d'empilement ou comme un domaine nanométrique inclus dans une matrice de cellulose  $I_\beta$ .<sup>72,74</sup> La présence de cellulose  $I_\alpha$  coexistant avec la cellulose  $I_\beta$  peut affecter la réactivité de la cellulose I, la cellulose  $I_\alpha$  étant métastable et donc plus réactive que la cellulose  $I_\beta$ . Yamamoto, en 1989, et Debzi en 1991 ont montré qu'il était possible de transformer la cellulose  $I_\alpha$  en cellulose  $I_\beta$  par un chauffage dans divers solvants.<sup>75,76</sup> A 270°C, une majorité de cellulose  $I_\alpha$  est convertie en cellulose  $I_\beta$ .<sup>66</sup>

Un autre allomorphe très commun, mais artificiel, est la cellulose II. Une différence notoire entre cellulose I et II est celle de l'empilement des chaînes, qui sont parallèles dans la cellulose I et antiparallèles dans la cellulose II, résultant aussi en un réseau de liaisons hydrogène notablement différent entre les deux allomorphes.<sup>66</sup> La cellulose II peut être obtenue de deux manières. La méthode la plus commune est la mercerisation : c'est un gonflement de la structure de la cellulose I dans une solution d'hydroxyde de sodium concentrée, suivi d'une élimination de la soude dans de l'eau et d'un séchage. L'autre méthode d'obtention de la cellulose II est celle dite de régénération : la cellulose est solubilisée dans un solvant puis précipitée dans un non-solvant avant d'être séchée. La transformation de la cellulose I en cellulose II est irréversible. La cellulose II est donc la forme cristalline thermodynamiquement la plus stable de la cellulose, tandis que la forme I est

une forme métastable. Un traitement à l'ammoniaque, à la méthylamine ou à l'éthylamine permettra d'avoir de la cellulose III à partir de cellulose. Si la cellulose initiale est de la cellulose I, alors le résultat sera une cellulose III<sub>I</sub>. Si de la cellulose II est utilisée, il en résultera de la cellulose III<sub>II</sub>. Cette transformation est réversible. Les celluloses IV<sub>I</sub> et IV<sub>II</sub> sont obtenues en chauffant à 260 °C respectivement de la cellulose III<sub>I</sub> ou de la cellulose III<sub>II</sub> dans du glycérol.<sup>24</sup> La cellulose IV est souvent considérée comme une forme désordonnée de cellulose I, et c'est pourquoi nous la mentionnerons souvent dans le reste de ce manuscrit.<sup>77,78</sup>

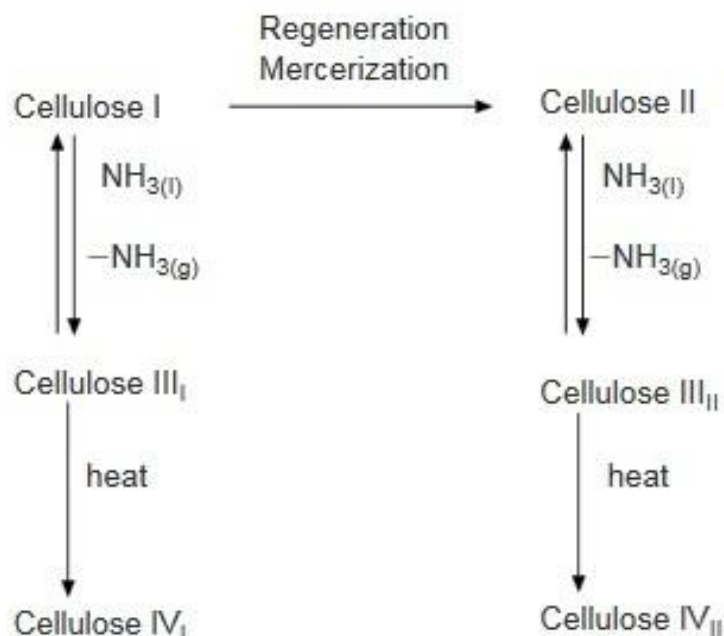


Figure 10 Conversion de différents polymorphes de la cellulose<sup>66</sup>

### 2.2.2.2 Cellulose I : structure cristalline et liaisons hydrogènes

Comme souligné précédemment, il existe deux allomorphes de la cellulose *naturelle*. Cependant, cette découverte n'est que récente et il est en général admis que la preuve définitive fut apportée en 1984 par Rajai Atalla et David VanderHart par résonance magnétique nucléaire (RMN) du <sup>13</sup>C sur différentes sources de cellulose I.<sup>79</sup> Sugiyama, en 1991, identifia aussi les deux phases de cellulose I par diffraction des électrons et spectroscopie infrarouge.<sup>80</sup> Les deux structures cristallines de la cellulose I ont ensuite été finement détaillées par diffraction des électrons, avec une structure monoclinique à deux chaînes dans l'unité de maille pour la cellulose I<sub>β</sub> et une structure triclinique à une chaîne par maille pour la cellulose I<sub>α</sub>.<sup>81</sup> Les auteurs ont aussi proposé que la cellulose I<sub>β</sub> appartienne au groupe d'espace *P2*<sub>1</sub> et que la cellulose I<sub>α</sub> appartienne au groupe d'espace *P1*.<sup>81,82</sup> La meilleure technique permettant de déterminer les longueurs et angles des liaisons, ainsi que les caractéristiques géométriques de l'échantillon serait la diffraction sur monocristal, mais celle-ci est impossible sur ce matériau ; à défaut, de la diffraction sur des fibres ou sur des



films de nanocristaux très orientés permet d'obtenir des informations précieuses. Il reste cependant certains points à expliquer comme les réflexions des plans (001) et (003), que certains auteurs observent tandis que d'autres ne les observent pas.<sup>81</sup> La présence de ces réflexions pourrait remettre en cause le groupe d'espace  $P2_1$  ou être expliquées par des lacunes partielles ou des torsions de chaîne.

L'ordre du système, ou *a contrario* le désordre, dépend grandement des liaisons hydrogènes et de leur régularité. Les liaisons hydrogènes du système impliquent de s'intéresser à la conformation du C(6). Il existe trois conformations possibles : la trans-gauche (*tg*), la gauche-gauche (*gg*) et la gauche-trans (*gt*), qui ont des stabilités différentes dues à la proximité du O(5) et du C(4).<sup>66</sup>

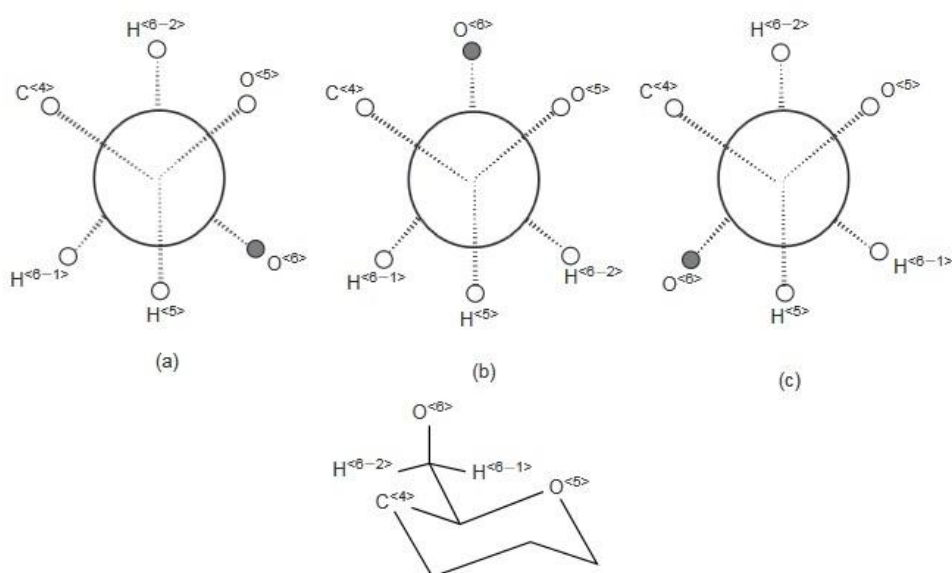


Figure 11 Les conformations possibles du O(6) : *gt*(a), *gg*(b) et *tg*(c)<sup>66</sup>

La conformation majoritaire de la cellulose I est la *tg*. La conformation du C(6) est néanmoins différente entre la cellulose  $I_\alpha$  et  $I_\beta$ . La cellulose  $I_\beta$  comprend plus de 90 % de C(6) ayant la conformation *tg* tandis que la cellulose  $I_\alpha$  ne comprend que 81 % de C(6) en *tg*.<sup>83,84</sup> Celle de la cellulose II est par contraste la conformation *gt*. Des études de la conformation du O(6) et des liaisons intra- et intermoléculaires ont été proposées pour la cellulose I. La cellulose I va avoir des liaisons hydrogènes intramoléculaires entre le O(5) et O'(3) ainsi qu'entre le O(2) et O'(6). Une liaison intermoléculaire est aussi présente avec la liaison entre O(3) et O''(6).<sup>66</sup>

Il est aussi intéressant de mentionner les caractéristiques de la cellulose IV, du fait de son apparenté avec la cellulose I. Gardiner et Sarko proposent un groupe d'espace  $P1$  et les paramètres de maille de la cellulose  $IV_1$  sont  $a = 8.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.13 \text{ \AA}$  et  $c = 10.34 \text{ \AA}$ . On a donc un paramètre  $a$  presque équivalent au paramètre  $b$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . On remarque donc bien que les paramètres de la cellulose  $IV_1$  sont très proches de la cellulose  $I_\beta$ . Les liaisons hydrogènes de la cellulose  $IV_1$  sont les mêmes que celles de la cellulose  $I_\beta$ , auxquelles sont

ajoutées deux liaisons intra-feuillets.<sup>81</sup> Un décalage de 2.3 Å est présent entre le coin et le centre de la chaîne, ce qui est aussi comparable à la cellulose  $I_{\beta}$ .<sup>66,81</sup>

Enfin, il est nécessaire de mentionner que la cellulose existe aussi, dans une proportion variable, sous forme de matière désordonnée, plus ou moins « amorphe ». Ces formes intermédiaires ont fait l'objet de divers travaux et il n'est pas clair à présent si la cellulose naturelle comporte vraiment une portion amorphe *stricto-sensu*, c'est-à-dire isotrope et désordonnée, ou si sa portion la moins ordonnée n'est qu'une forme plus petite de cristallites donnant lieu à un matériau ayant à la fois un plus grand rapport surface/volume et des raies de diffraction très larges. Les diffractogrammes mesurés par rayons X pourraient aussi résulter de défauts du premier ordre (défaut d'empilement ponctuel tel une lacune ou un atome interstitiel, défaut d'empilement linéaire sous forme de dislocation ou défaut planaire sous forme de défaut d'empilement) ou du second ordre (paracristallinité, ou fluctuations continues dans la distribution spatiale de la maille élémentaire par rapport à un empilement « parfait »).<sup>85-87</sup> Les défauts du premier ordre planaires ont fait l'objet d'une étude et les défauts du second ordre ont été simulés.<sup>72,88-91</sup> Ces dernières remarques sur l'ordre et le désordre de la structure cellulosique appellent tout naturellement une description de l'ultrastructure de la cellulose dans le paragraphe suivant.

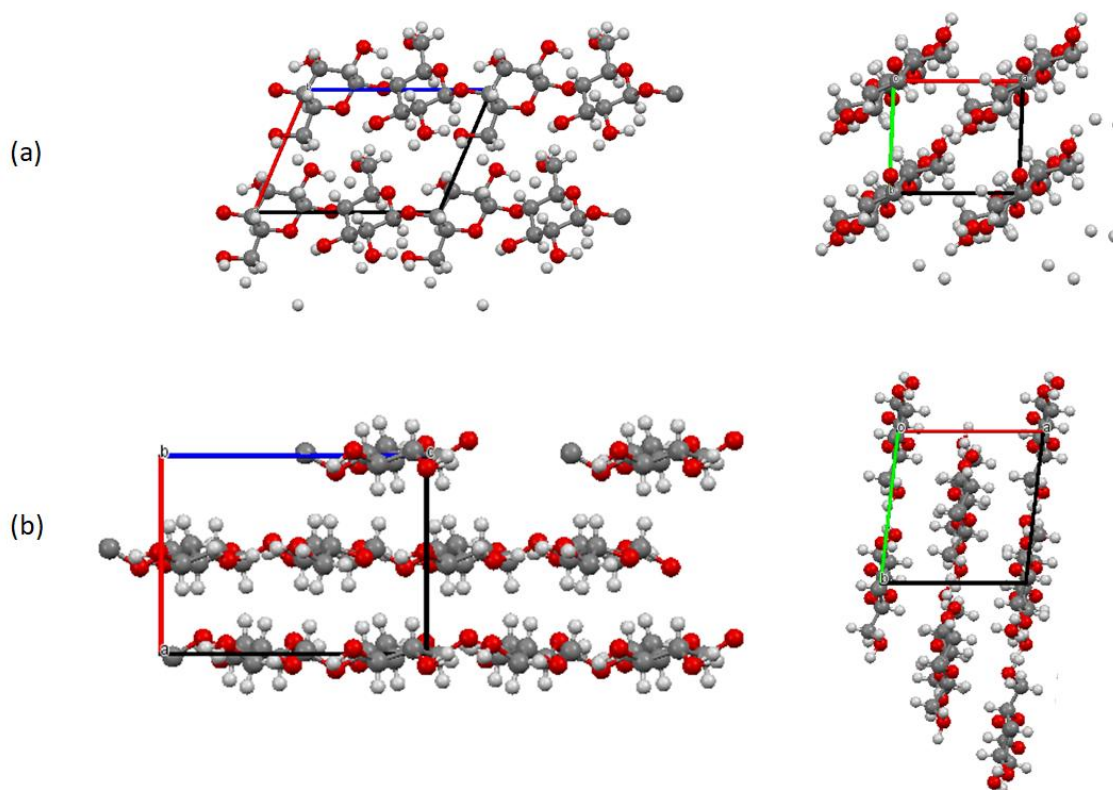


Figure 12 Représentation de la cellulose  $I_{\alpha}$  (a) et  $I_{\beta}$  (b) selon deux projections : sur le plan a-c (colonne de gauche) et sur le plan a-b (colonne de droite)

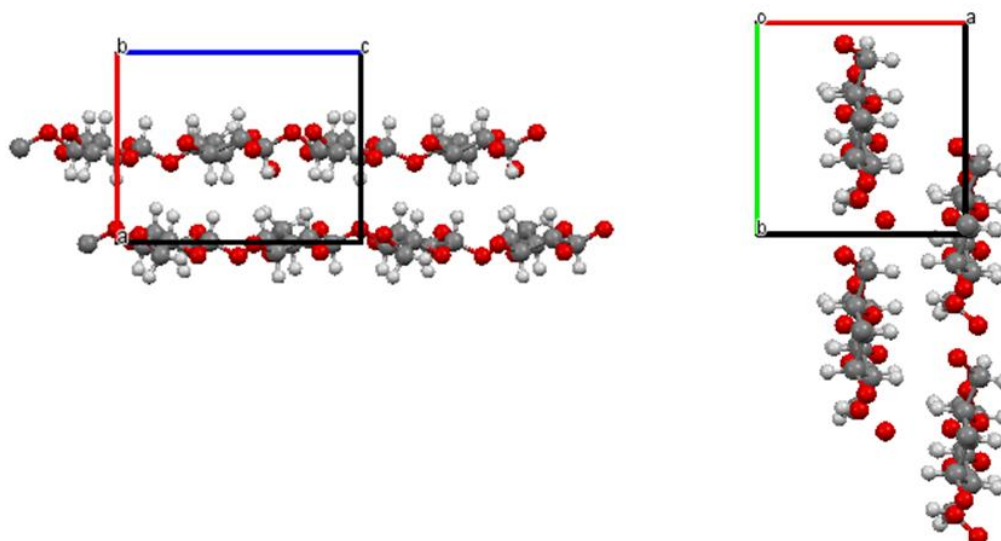


Figure 13 Représentation de la cellulose IV sur le plan a-c (gauche) et sur le plan a-b (droite)

Tableau 3 Paramètres cristallins des différentes allomorphes de la cellulose <sup>81</sup>

Cellulose	Groupe d'espace	Nombre de chaînes	Paramètres						Référence
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	
<i>I<sub><math>\alpha</math></sub></i>	<i>P1</i>	1	6,4	5,93	10,36	117	113	81	Sugiyama 1991
<i>I<sub><math>\beta</math></sub></i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	2	7,85	8,27	10,38	90	90	96,3	Finkenstadt 1998
<i>II mercerisé</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	2	8,10	9,05	10,31	90	90	117,1	Langan 2001
<i>III<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	2	10,25	7,78	10,34	90	90	122,4	Sarko 1976
<i>IV<sub>1</sub></i>	<i>P1</i>	2	8,03	8,13	10,34	90	90	90	Gardiner 1985
<i>IV<sub>2</sub></i>	<i>P1</i>	2	7,99	8,10	10,34	90	90	90	Gardiner 1985

### 2.2.2.3 Ultrastructure et modèle frange-micelle

Présente sous forme cristalline et désordonnée, la cellulose lorsqu'elle est extraite de la paroi végétale ou synthétisée par des bactéries se présente sous la forme d'un réseau de microfibrilles. Aussi, il convient de trouver un modèle plus global qui résume cette architecture singulière que l'on peut retrouver avec d'autres polymères naturels comme le collagène.

Un développement intéressant de ce concept se trouve dans l'ouvrage « *Fiber structure* » de 1963, et plus précisément dans le chapitre 6 « *the development of ideas of fine structure* » par Hearle.<sup>92</sup> En 1963, il était déjà connu que les parois cellulaires étaient constituées de fibrilles continues. De plus, l'utilisation de la diffraction des rayons X avait déjà permis de prouver la présence de motifs périodiques dans la plante. Hors, il fallait réconcilier ces deux résultats en un modèle plus général : la structure mise en évidence n'est pas parfaitement périodique et elle forme un réseau continu de fibrilles. Le terme « micelle » décrit en général un agrégat moléculaire sphérique, plutôt ordonné. Le terme « frange-micelle » décrit également un agrégat, mais dans lequel les molécules (ici, des chaînes de cellulose) sont arrangées de manière parallèle, ou quasi-parallèle lorsque celles-ci sont incurvées, et passent par des régions d'ordre variable. Par *ordre variable*, il faut comprendre par *périodicité d'empilement variable*. Néanmoins, de nombreuses variantes de ce modèle frange-micelle étaient envisagées, et la principale distinction entre les deux familles de modèle était la suivante : soit les fibres étaient composées de cristallites tenus par les matériaux non cristallins, soit elles formaient une structure pseudo-périodique homogène à l'échelle microscopique.<sup>92</sup> Bien que délaissée, on voit aux remarques faites au paragraphe précédent que cette discussion sur un modèle général est toujours d'actualité et qu'un modèle topologique reste toujours à définir.

Pour reprendre le fil des discussions faites dans le texte de Hearle, la longueur de la molécule étant beaucoup plus grande que celle des cristallites, il fallait envisager qu'une chaîne de cellulose pouvait alternativement parcourir plusieurs régions d'ordre et de désordre. Dans les termes de l'époque, la molécule était comprise dans plusieurs micelles et la substance intermicellaire, non cristalline, liait la structure en formant un réseau continu.<sup>92</sup>

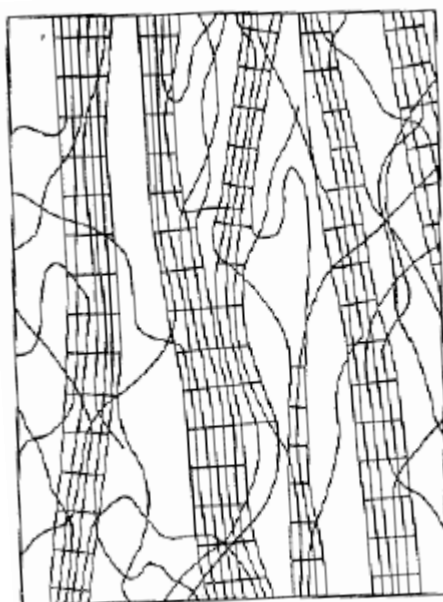


Figure 14 Illustration de la structure frange micelle modifiée proposée par Hearle<sup>92</sup>

Il faut aussi penser que ces théories sont des tentatives de description de la cellulose *in vivo*, c'est-à-dire dans une paroi n'ayant subi ni blanchiment, ni extraction, ni séchage, ni tout autre traitement ayant pu altérer la morphologie du « réseau cellulosique ». Dans cet état, la paroi

est incrustée de lignine et les microfibrilles de cellulose sont couvertes de pectines et d'hémicelluloses. Plusieurs modèles multiphasiques ont été développés, indépendamment du modèle frange-micelle. A titre d'exemple, il a été proposé par Fengel en 1971 que les hémicelluloses entourent les fibres avec « plusieurs couches » et qu'une seule « couche » d'hémicellulose entoure chaque fibre élémentaire. La lignine entoure l'ensemble de la microfibre.<sup>66,93</sup> Souvent, pour obtenir des nanocelluloses, il convient de commencer par extraire la cellulose de la paroi, et cela fera l'objet d'un prochain paragraphe.

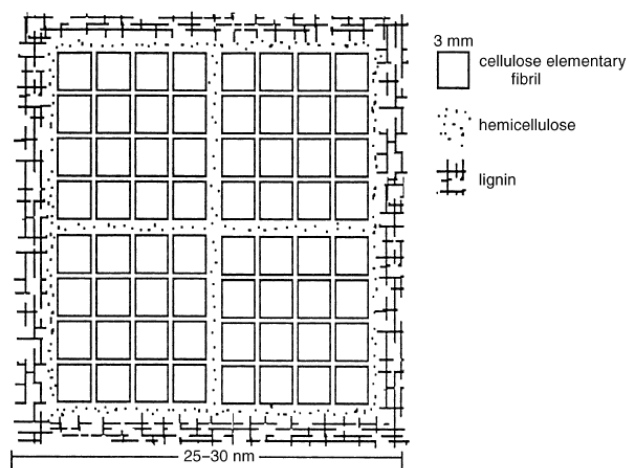


Figure 15 Modèle proposé par Fengel<sup>93</sup>

## 2.3 Extraction

La biomasse d'origine végétale est un ensemble comprenant plusieurs composés organiques. Ces composés seront présents dans des proportions différentes selon la plante ou le tissu étudié (tableau 4). Par exemple, le bois aura souvent un taux de lignine plus important que la fibre de lin, que le coton, le bambou, ou d'autres matériaux lignocellulosiques. En fonction de l'application visée pour une biomasse donnée, il peut être nécessaire d'isoler la cellulose ou d'éliminer la lignine. Tout traitement modifiera potentiellement la composition chimique, la granulométrie ou la porosité de la fibre.<sup>59</sup> Le broyage est souvent un prérequis essentiel puisqu'il favorise les traitements en augmentant les surfaces accessibles du substrat.<sup>24</sup>

Tableau 4 Composition de différentes sources celluloses<sup>59</sup>

Source cellulosique	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
<b>Lin (fibres)</b>	75,9	20,7	3,4
<b>Lin (anas)</b>	39,9	26,8	24,2
<b>Coton</b>	87,5	17,1	0,0
<b>Bois (écorce)</b>	25,2	30,3	44,5

La production de nanocristaux de cellulose, comme celle du papier d'édition, nécessite des traitements préliminaires afin d'isoler la cellulose. Ces traitements visent à désincruster la lignine de la biomasse. Il s'agit donc essentiellement d'une délignification (également appelée lessivage), qui peut partager certaines étapes avec le blanchiment tel qu'utilisé en papeterie. La délignification suit en général les méthodes de production de pâte à papier chimique. Il peut s'agir d'un procédé alcalin comme le procédé kraft ou comme le procédé sulfate. Ce dernier, très répandu, fait intervenir de l'hydroxyde de sodium NaOH et du sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S. Il peut aussi s'agir d'un procédé acide classique comme le procédé bisulfite dans lequel le lessivage est effectué avec une liqueur de cuisson composée d'acide sulfureux H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> et d'ions bisulfite HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Lors de ces étapes, une grande partie des hémicelluloses et pectines est également lessivée, conduisant à des rendements sur bois de l'ordre de 40 à 55%. Il est possible en laboratoire de faciliter les traitements chimiques de délignification avec des ultrasons ou des micro-ondes.<sup>94-96</sup> Enfin, un blanchiment peut être effectué afin de retirer les dernières traces de lignine, d'éclaircir la pâte à papier et d'obtenir un produit final plus homogène. Très souvent, le blanchiment se fera avec plusieurs produits chimiques oxydants tels du dioxyde de chlore, de l'hypochlorite de sodium, de l'oxygène, de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène, en séquence combinée et avec parfois de nouvelles étapes acide ou basique (NaOH). Si ces méthodes sont bien maîtrisées dans les usines de pâte à papier industrielles, elles sont plus délicates à mettre en œuvre à l'échelle d'un laboratoire.

Une méthode d'extraction très connue en laboratoire est la méthode de Jayme-Wise qui est ici détaillée.<sup>97,98</sup> L'échantillon cellulosique est préalablement broyé, puis il subit une extraction en continu avec un mélange de solvants organiques (toluène/éthanol, benzène/éthanol), idéalement dans un Soxhlet.<sup>40,99-103</sup> Cette première étape permet d'enlever tous les composés « légers » qui ne sont pas des polysaccharides pariétaux, comme les cires, une partie des composés phénoliques, des pigments et des huiles. La poudre est ensuite séchée, puis mélangée et chauffée avec une solution d'hypochlorite de sodium (NaClO<sub>2</sub>) et d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) à pH 4,5 pour enlever les lignines.<sup>51,97,98</sup> Le mélange est ensuite filtré, puis la source cellulosique est lavée avec une quantité importante d'eau puis d'éthanol, et elle est ensuite séchée. L'échantillon est ensuite traité par une solution de KOH ou NaOH à température ambiante et/ou chauffée. Le mélange est ensuite filtré pour récupérer le solide blanchi, qui est lavé avec de l'eau. Un inconvénient majeur de cette méthode provient du chlorite de sodium qui, en milieu acide, se décompose spontanément en dioxyde de chlore, gaz toxique et explosif.

Une autre méthode, dont l'avantage est d'être sans chlore, a été testée afin d'isoler la cellulose.<sup>40</sup> Il faut tout d'abord extraire les composés qui ne sont pas des polysaccharides pariétaux avec un mélange de solvants organiques comme dans la méthode de Jayme-Wise. Une fois cette extraction effectuée, la source cellulosique est mélangée avec une solution d'hydroxyde de sodium à température ambiante suivie d'un chauffage. La concentration de la solution est importante. En effet, une concentration trop faible (1%) mènera à une extraction incomplète. La plupart des composés non cellulosiques sont éliminés à partir de 3% et une solution à 5% permettra une extraction plus poussée.<sup>40</sup> Le mélange est ensuite filtré, puis le

solide récupéré est lavé jusqu'à pH neutre avec de l'eau et séché. Le solide est ensuite introduit dans une solution de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Le pH est ajusté à 11,5 par ajout d'hydroxyde de sodium et le mélange est agité et chauffé à 45°C pendant 6h. Suite à ce traitement, le mélange est filtré, le solide récupéré puis lavé à l'eau jusqu'à obtenir un pH neutre des eaux de lavage.<sup>40</sup>

Les transformations induites par les méthodes d'extraction peuvent être suivies par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. En effet, les hémicelluloses, la lignine et les autres composés présents dans la ressource produisent certaines vibrations caractéristiques, et la présence ou la disparition de certains pics apporte une indication sur l'effet du traitement. Par exemple, la présence de pics à 2931  $\text{cm}^{-1}$ , 2852  $\text{cm}^{-1}$  et 1736  $\text{cm}^{-1}$  sera significative de la présence d'hémicelluloses (respectivement des liaisons CH, CH<sub>2</sub> et C=O), et leurs disparitions des spectres IR suite aux différents traitements subis par l'échantillon prouvera la disparition des hémicelluloses.<sup>104,105</sup> Il en est de même pour le pic à 1550  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la lignine.<sup>40</sup> La caractérisation d'échantillon cellulosique par spectroscopie IR est explicitée dans la suite de ce document.

Exposer la ressource cellulosique à un mélange de solvant organique n'est pas la seule solution possible pour préparer le substrat cellulosique aux étapes de délignification : l'explosion à la vapeur permet de générer de très bons résultats et des espèces pauvres en substances extractibles comme le peuplier peuvent directement subir l'étape de délignification.<sup>97,98,106</sup> L'explosion à la vapeur consiste à utiliser des variations brusques de température et de pression. Ces variations de pression et de température sont rapides, entre 10 et 100 secondes par cycle. Elles vont permettre un éclatement substantiel de la structure, une hydrolyse d'une partie des hémicelluloses, une dépolymérisation de la lignine ainsi qu'une défibrillation par cisaillement des parties inter-cristallines.<sup>106,107</sup> Cette opération, qui est décrite comme une auto-hydrolyse par Marchessault, va entraîner une rupture de certaines liaisons glycosidique dans la lignine ( $\beta$ -O-4 et  $\beta$ -éther) et donc une dépolymérisation de la lignine. De plus, elle provoquera des modifications chimiques mineures des glucides ainsi que des ruptures de liaisons entre la lignine et les glucides de la source, tout en préservant la structure cristalline de la source. Selon Marchessault, les conditions maximales de température doivent être aux alentours de 240°C et la pression maximale doit être aux environs de 600 psi, ce qui correspond à 4.14  $10^6$  Pa ou 41.36 bar.<sup>108</sup>

### 3 Les méthodes de caractérisations

#### 3.1 Diffraction des rayons X aux grands angles

##### 3.1.1 Analyse d'un diffractogramme

La cellulose est, comme décrit au paragraphe précédent, un polymère semi-cristallin. Aussi, il est possible d'utiliser la diffraction des rayons X aux grands angles pour déterminer des informations essentielles comme la ou les forme(s) allomorphique(s) présentes dans l'échantillon, la cristallinité ou la taille des cristallites. Cinq raies principales, dont un épaulement, sont bien visibles sur les diffractogrammes de la cellulose I <sub>$\alpha$</sub>  ou de la cellulose I <sub>$\beta$</sub> . En particulier, les raies attribuées aux plans de diffractions (1  $\bar{1}$  0), (110), (102), (200) et (004) sont caractéristiques de la cellulose I <sub>$\beta$</sub> .<sup>109-111</sup> La position en 2. $\theta$  des pics sur une mesure

donnée dépend bien entendu de la longueur d'onde de l'anode utilisée, comme décrit par la loi de Bragg. Un autre élément que l'on peut trouver sur le diffractogramme d'une cellulose  $I_{\beta}$  est la cristallinité de l'échantillon. Une méthode très simple est de calculer l'indice de cristallinité ( $CrI$ ) par une méthode des amplitudes, comme proposé par Segal.<sup>24,109,110,112</sup> Cette méthode est basée sur l'intensité du pic du plan (200) et l'intensité du signal amorphe. L'indice de cristallinité est calculé avec la formule suivante :

$$CrI = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} * 100 \quad (1)$$

L'intensité de la partie amorphe est l'intensité la plus faible à  $18^{\circ}$  avec une source Cu. C'est la valeur minimale située entre le pic (110) et le pic (200). Le pic (200) est lui situé entre  $22,8$  et  $23^{\circ}$  dans ces conditions. Cette méthode est néanmoins sujette à discussions car la mesure n'est qu'un indice, dont la valeur peut varier avec la taille des cristallites ou avec le ratio des chaînes exposées sur la fraction cristalline.<sup>43,78,111</sup>

Enfin il est possible de déterminer la taille des cristaux dans la direction perpendiculaire au plan (200) en utilisant l'équation de Scherrer :

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Avec  $d$  la taille du cristal ( $\text{\AA}$ ),  $K$  une constante fixée à 0.9,  $\lambda$  la longueur d'onde ( $\text{\AA}$ )  $K_{\alpha}$  de l'anode (Cu, Co,...),  $\beta$  la largeur du pic (200) à mi-hauteur en radians, et  $\theta$  l'angle de diffraction du pic (200) en radian.<sup>109,110</sup>

### 3.1.2 Analyse d'un diffractogramme avec l'élargissement anisotrope des raies de diffraction

Afin de proposer une alternative plus rigoureuse à la méthode des amplitudes de Segal, de nombreux auteurs ont utilisé la méthode dite de Rietveld, en introduisant différents degrés de complexité.<sup>72,109,111,113</sup> La méthode de Rietveld repose essentiellement sur une connaissance préalable du réseau cristallin du matériau et différents paramètres tels les paramètres de maille, la taille des cristallites, la présence de microcontraintes ou la texture (orientation préférentielle) peuvent être affinés lors du calcul. Les détails de la méthode sont explicités dans le chapitre traitant les nanocristaux (Chapitre 2).

## 3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

### 3.2.1 Assignation complète des raies de la cellulose mesurées par FTIR

Le spectre du moyen infrarouge peut être découpé en 5 zones : la zone des hydroxyles (OH), comprise entre  $4000$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , celle comprise entre  $3000$  et  $2500 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux élongations des liaisons CH, une zone comprise entre  $1650$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$  relative à l'absorption d'eau par la cellulose, celle comprise entre  $1500$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant principalement aux déformations des liaisons CH et celle entre  $1200$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$  correspondant notamment aux vibrations d'élongation des liaisons CO et recouvrant partiellement la zone nommée « empreinte digitale » du spectre, comprise entre  $1000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ .



Le signal des groupements OH est une superposition de plusieurs bandes. Les pics de faible intensité entre 3650 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  sont généralement attribués à l'eau libre.<sup>114-116</sup> Les bandes de celluloses amorphes sont situées à 3580 et 3555  $\text{cm}^{-1}$  et assignées aux liaisons O(2)H et O(6)H, qui ne sont pas des liaisons H.<sup>116</sup> La liaison intramoléculaire liant les groupes hydroxyles est située à 3485  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>116</sup> Concernant la cellulose I <sub>$\beta$</sub> , les bandes sont attribuées comme indiqué ci-après : celle à 3460-3436  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison intramoléculaire O(2)H...O(6), le pic situé à 3412  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison intermoléculaire O(6)H...O'(3), le pic situé entre 3360 et 3340  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison intramoléculaire O(3)H...O(5), la bande de la liaison intramoléculaire O(2)H...O(6) est située à 3270  $\text{cm}^{-1}$  et enfin la bande à 3230  $\text{cm}^{-1}$  concerne la liaison O(3)H...O'(6).<sup>117-120</sup> Les vibrations à 3340  $\text{cm}^{-1}$  et 3270  $\text{cm}^{-1}$  ont récemment été assignées avec précision par calcul CPMD (*Car-Parrinello molecular dynamics*) et elles ne présentent donc plus d'ambiguïté.<sup>120</sup> La complexité des pics à 3410, 3345 et 3305  $\text{cm}^{-1}$  (correspondant à des liaisons perpendiculaires à la direction de la chaîne) est expliquée par la variation des fréquences d'élongation entre les groupements -OH situés sur chacune des deux chaînes constitutives de la maille élémentaire de cet allomorphe.

Les vibrations d'élongation des fonctions CH et CH<sub>2</sub> de la cellulose sont localisées dans la zone comprise entre 3000 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Quatre pics apparaissent ainsi dans cette zone, à 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 2945  $\text{cm}^{-1}$ , 2900-2903  $\text{cm}^{-1}$  (3 pics recensés à 2903, 2902 et 2900  $\text{cm}^{-1}$ ) et 2853  $\text{cm}^{-1}$  (pour une élongation asymétrique d'un groupe CH<sub>2</sub>).<sup>92, 98, 101</sup> Les vibrations de déformation de la fonction CH apparaissent dans la zone comprise entre 1500 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Une vibration de cisaillement apparaît à 1426  $\text{cm}^{-1}$ , une élongation symétrique (rotation ou balancement) est répertoriée à 1420  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'une autre élongation à 1375  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>121, 123</sup> Une vibration de balancement (CH<sub>2</sub>) est présente à 1317  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>121</sup> Enfin une dernière élongation a lieu vers 1282-1280  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>104, 121</sup>

Les liaisons CO vibrent dans la région comprise entre 1200 et 900  $\text{cm}^{-1}$ . La première vibration est une élongation asymétrique du pont C-O-C à 1155  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>121</sup> Une élongation antisymétrique du cercle apparaît à 1111  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>121</sup> Une vibration d'une liaison CO apparaît à 1055  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la vibration C(6)-O qui est à 1031  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>121, 124</sup> Les vibrations de la liaison  $\beta$ -1,4 réapparaissent à 897  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>124</sup> La dernière vibration, concernant le C(1), apparaît à 895  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>121</sup>

Enfin, certaines vibrations de déformation dans le plan apparaissent, à différents endroits du spectre. Il s'agit des vibrations de déformation des groupements OH, qui sont répertoriées à 1455  $\text{cm}^{-1}$ , 1355  $\text{cm}^{-1}$  et 1205  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>121</sup>

### 3.2.2 Modification du spectre infrarouge avec la température

Les effets de la température sur la structure moléculaire de la cellulose ont aussi été étudiés par spectroscopie IR.<sup>117, 125-128</sup> Généralement, la position des bandes est fortement modifiée aux températures supérieures à 100 °C, ce qui n'est pas le cas avec les variations d'humidité.<sup>119</sup> Ainsi, plusieurs températures singulières ont été mises en évidence et témoignent d'une réorganisation de la structure cellulosique à haute température.<sup>125, 126</sup>

En 2006, Watanabe obtient des spectres IR sur une cellulose  $I_\beta$  issue de tuniciers (*Halocynthia roretzi*). Les spectres IR sont réalisés sur une plage de température allant de 30 °C à 260 °C, avec un incrément de 1 °C (entraînant donc l'obtention de 231 spectres).<sup>126</sup> Dans la région des hydroxyles ( $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ ), une augmentation de la température déplace les pics vers une longueur d'onde plus grande, montrant que les liaisons hydrogène intra et inter-chaînes deviennent plus rigides. La vitesse de déplacement des pics est différente avant et après 220 °C (plus rapide après 220 °C), indiquant un changement de structure dans les liaisons hydrogène intra-chaîne. En effet le déplacement des pics concernant les liaisons  $\text{O}(3)\text{H} \cdots \text{O}(5)$  et  $\text{O}(2)\text{H} \cdots \text{O}(6)$ , liaisons hydrogène intra-chaîne, est plus importante après 220 °C, et donc que le changement de structure est plus important une fois cette température dépassée. L'étude menée montre aussi que la cinétique de rupture des liaisons intra-moléculaires  $\text{O}(3)\text{H} \cdots \text{O}(5)$  et  $\text{O}(2)\text{H} \cdots \text{O}(6)$  est égale. Il en est aussi déduit que les liaisons hydrogènes intra-chaînes sont de plus en plus faibles avec une élévation de la température.<sup>126</sup>

Deux pics à  $3413$  et  $3301 \text{ cm}^{-1}$  et correspondant aux liaisons  $\text{O}(6)\text{H} \cdots \text{O}'(3)$  sont présents à un nombre d'ondes plus élevé ( $3413$ ) et plus faible ( $3301$ ) que les valeurs trouvées par Maréchal et Chanzy. Cette différence s'explique par l'emploi de deux sources cellulosiques distinctes. Ces liaisons sont associées à des liaisons hydrogènes inter-chaînes. Elles disparaissent selon l'étude de Watanabe (2006) vers 200 °C malgré une rigidification progressive entre 30°C et 200 °C. Cependant, ce changement est moins important que la rupture des liaisons intra-chaînes qui est un facteur clé pour la transition de phase.<sup>126</sup>

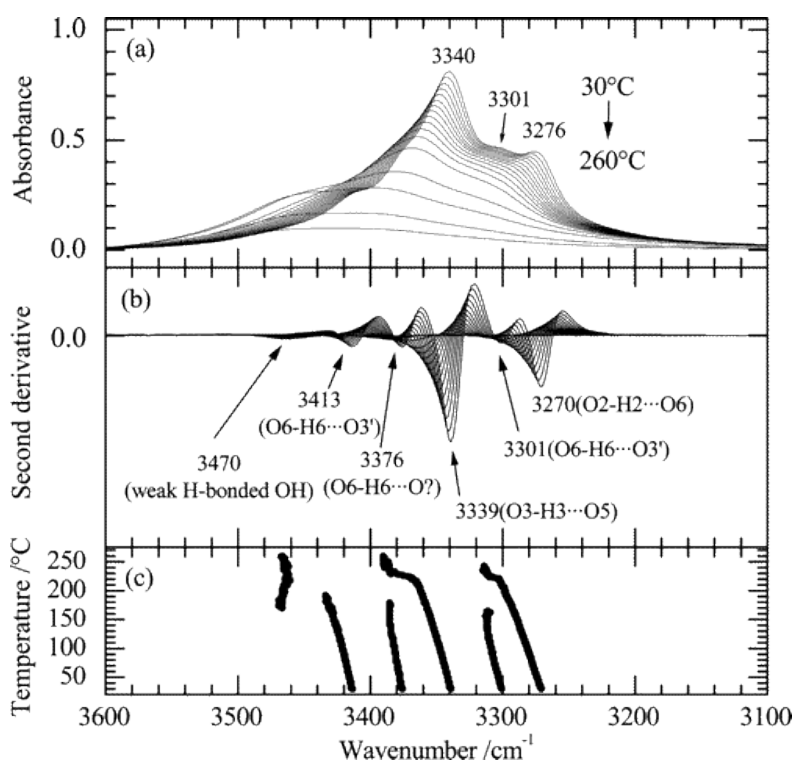


Figure 16 Etude des spectres IR de la cellulose  $I_\beta$  en température dans la région comprise entre  $3600$  et  $3100 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Spectres IR, (b) dérivé seconde des spectres et (c) position des pics en fonction de la température. Figure issue de la publication de Watanabe.<sup>126</sup>

Kokot a lui aussi étudié, en 2002, l'impact de la température sur un spectre IR de cellulose dans la région des hydroxyles.<sup>125</sup> Il étudie les spectres IR de la cellulose dans une plage de température comprise entre 40 et 150 °C, 250 et 325 °C et enfin 350 et 360 °C. Son étude montre une rupture de la liaison O(6)H...O'(3) à une température un peu supérieure à 150 °C malgré une bonne stabilité de la structure cellulosique jusqu'à 150 °C. La cellulose est cependant dégradée dans la deuxième plage de température, et donc par extension dans la troisième. Cette dégradation est le fait de rupture de liaisons hydrogène intrachaîne (O(3)H...O(5) et O(2)H...O(6)).<sup>125</sup> Ces résultats sont cohérents avec les conclusions de Watanabe, pour qui les ruptures de liaisons intrachaînes apparaissent graduellement entre 30°C et 200°C, de façon plus importante au-dessus de 200 °C et de manière drastique à 220°C.<sup>126</sup>

Dans la région concernant les liaisons C-O (1190 – 1040 cm<sup>-1</sup>), il y a deux pics situés initialement à 1113 cm<sup>-1</sup> et 1061 cm<sup>-1</sup> et correspondant respectivement aux liaisons C(2)-O(2) et C(3)-O(3). Le déplacement des pics vers une longueur d'onde plus petite est graduel jusqu'à une température de 220°C.<sup>126</sup> Passé cette température, le déplacement devient plus important. Le pic associé à la liaison β-1,4 C(1)-O-C(4) (1162 cm<sup>-1</sup>) subit la même évolution jusqu'à 220°C.<sup>126</sup> Après 220 °C, l'évolution de sa longueur d'onde vers une valeur plus faible est plus importante. Néanmoins, son déplacement est moindre comparé aux liaisons C(2)-O(2) et C(3)-O(3). Ceci implique que le changement structural de la liaison β-1,4 est moins important et que cette liaison est plus stable thermiquement.<sup>126</sup>

Ces deux régions montrent ainsi que des changements dans la structure de la cellulose I<sub>β</sub> apparaissent vers 220 °C et induisent une transition de phase, comme proposé par Wada par diffraction des rayons X.<sup>126,127</sup>

### 3.3 Un outil d'analyse puissant : la deutération

Le marquage isotopique est une technique d'une grande utilité dans l'analyse des matériaux et le marquage des sites réactifs. Le deutérium a été découvert en 1931 par Harold Urey. Il s'agit d'un isotope stable de l'hydrogène, dont le noyau possède un proton et un neutron. Il est ainsi noté <sup>2</sup>H ou D et possède une masse atomique de 2.01 u (masse de l'hydrogène : 1.01 u). La proportion de deutérium par rapport à l'hydrogène, à l'état naturel, est de l'ordre de 0,015 %.<sup>129</sup> Par la suite, nous appellerons les échanges isotopiques hydrogène-deutérium *deutération*. En règle générale, une simple exposition d'un échantillon de cellulose à une vapeur de D<sub>2</sub>O (aussi appelé oxyde de deutérium ou eau lourde) ou à du D<sub>2</sub>O liquide ne résulte qu'en un échange entre les hydrogènes des groupements hydroxyles labiles et le deutérium du milieu. Ces groupements labiles sont, schématiquement, les portions amorphes du matériau ou les chaînes de cellulose exposées à la surface des microfibrilles de cellulose. La deutération d'échantillons *à cœur* est également possible par immersion dans une solution de NaOD à 0.1 N dans du D<sub>2</sub>O à 210 °C pendant 30 min.<sup>130</sup> Cet échange ne modifie pas la structure cristalline de la cellulose. Un des intérêts de la deutération à cœur est de remplacer tous les atomes d'hydrogènes par des atomes de deutérium, et ainsi mieux comprendre l'organisation et la localisation des atomes d'hydrogène dans la cellulose grâce à des études

par diffraction des neutrons plutôt que par diffraction des rayons X; ces études ont permis de décrire les positions atomiques des atomes de cellulose  $I_\alpha$  et  $I_\beta$  dans les mailles cristallines avec une précision meilleure que  $1 \text{ \AA}$ .<sup>130-133</sup> La diffusion des neutrons aux petits angles sur des échantillons deutérés a aussi été utilisée pour estimer les tailles de microfibrilles de ramie, Fortisan et viscose, par Fischer en 1978.<sup>134</sup>

Dans le reste de cette sous-partie, une perspective historique sur l'utilisation du deutérium dans le cadre de la caractérisation de l'accessibilité de la cellulose est donnée et la deutérotation à cœur ne sera pas détaillée davantage.

Les premières expériences sur la deutérotation de la cellulose datent des années 1930 et ont été réalisées par Bonhoeffer afin de comprendre le comportement et la réactivité de l'oxyde de deutérium ( $D_2O$ ), aussi appelé « eau lourde ». Goldfinger en 1943, mesure les différences de réactivité des domaines cristallins et amorphes de la cellulose.<sup>135</sup> Il en déduit une réactivité rapide des domaines amorphes tandis que les parties cristallines ont une réactivité plus lente. En 1948, la deutérotation de divers échantillons de cellulose (issue du coton, viscose et du bois) par Frilette fut effectuée et donna des résultats similaires pour chaque échantillon : une phase rapide de deutérotation a lieu, et elle est suivie d'une phase plus lente tendant asymptotiquement vers un plateau.<sup>136</sup> Puisque tous les groupements hydroxyles ne sont pas accessibles à la deutérotation, il est aussi conclu que la deutérotation rapide est celle de la cellulose amorphe, tandis que la deutérotation lente est liée aux parties cristallines de la cellulose. Le même résultat est obtenu par Okajima et Kai en 1968.<sup>136-138</sup>

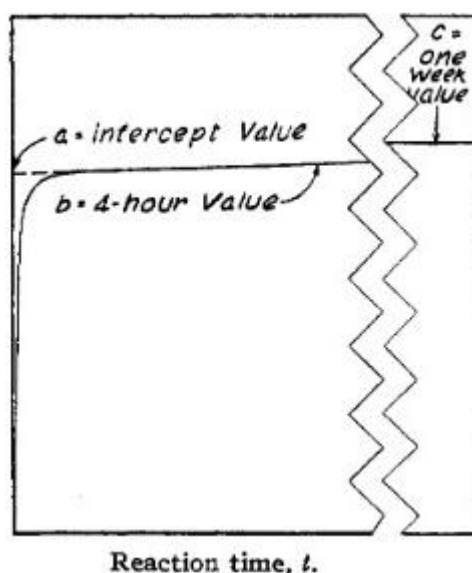


Figure 17 Deutérotation d'un échantillon (source Frilette 1948)<sup>136</sup>

Une étude postérieure menée par Rowen et Plyler élargit le champ des échantillons à deux types différents de celluloses régénérées et à des dérivés cellulosiques.<sup>139</sup> Ces expériences montrèrent aussi que la deutérotation de l'échantillon de cellulose régénérée n'était que partielle, confirmant que tous les groupes hydroxyles de cette structure n'étaient pas

accessibles non plus. Cette étude ainsi que celles qui suivirent ont toutes utilisé la spectrométrie infrarouge.<sup>137</sup>

Tsuboi, dans ses expériences en 1957, fit l'échange isotopique d'un film de cellulose avec une boîte comportant deux compartiments, en l'exposant à des taux d'humidité décroissants jusqu'à l'obtention d'une atmosphère anhydre par utilisation d'une solution d'acide sulfurique et en séchant le film de cellulose. Ensuite, l'acide sulfurique fut échangé avec une solution de  $\text{NaClO}_3$  saturée en  $\text{D}_2\text{O}$  pour effectuer le marquage.<sup>140</sup> La partie analytique de cette étude consistait en un suivi par spectroscopie IR du marquage isotopique des zones amorphes et de l'orientation des liaisons interatomiques selon l'axe de la fibre par dichroïsme circulaire. Les liaisons C-C et C-O (pics compris à un nombre d'onde entre 1200 et 800  $\text{cm}^{-1}$ ) sont orientées parallèlement à l'axe de la fibre cellulosique.<sup>140</sup> Concernant la cellulose amorphe (figure 18), le pic OH ( $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) diminue très fortement en intensité après deutération, la faible intensité restante étant attribuée à des portions de cellulose cristalline restant dans l'échantillon.<sup>140</sup> Deux bandes sont attribuées à la deutération : celle à 2500  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>140</sup> Aucun changement n'apparaît sur 4 bandes, attribuées alors aux liaisons CH : 1426  $\text{cm}^{-1}$ , 1365  $\text{cm}^{-1}$ , 1310  $\text{cm}^{-1}$  et 1275  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>140</sup>

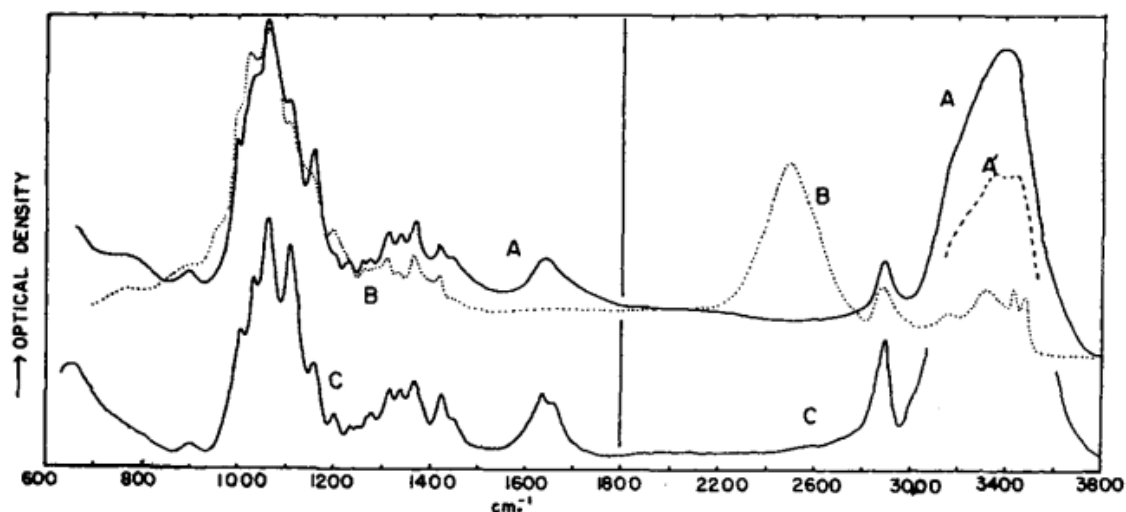


Figure 18 Spectres IR réalisés par Tsuboi de (a) cellulose amorphe humide, (a') cellulose amorphe sèche, (b) cellulose amorphe deutérée et humide et (c) fibres de in gonflées dans la soude<sup>140</sup>

Mann et Marrinan ont étudié la deutération par un liquide et par un gaz d'échantillons de viscosse et de cellulose bactérienne.<sup>141-143</sup> Ils remarquèrent que la deutération était plus rapide dans un système liquide que dans un système gazeux, mais qu'après quatre heures de réaction, la deutération gazeuse donnait un spectre IR identique à la deutération par voie liquide. Ils trouvèrent aussi des groupements OD résistants à la réhydrogénation dans la cellulose bactérienne et la viscosse ; ces groupements OD furent assignés aux domaines cristallins et à une possible recristallisation.

Une étude menée par Hofstetter et une autre par Sturcova ont mis en évidence la force des liaisons hydrogène de la cellulose en la soumettant à des contraintes mécaniques en utilisant de l'eau lourde.<sup>118,144</sup> Il est aussi possible de mieux connaître les processus d'hydratation et

d'étudier le comportement de la cellulose lors d'interaction avec d'autres molécules ou pendant une adsorption.<sup>137</sup>

Lindh fit deux études sur l'accessibilité de la cellulose par échange isotopique.<sup>42,145</sup> L'expérience consiste à faire barboter du N<sub>2(g)</sub> dans du D<sub>2</sub>O pour ensuite injecter un mélange avec une proportion de N<sub>2</sub> deutéré et de N<sub>2</sub> sec dans une enceinte. Ce procédé permet de contrôler le taux d'humidité de l'atmosphère d'exposition. Pour obtenir une atmosphère saturée à 95% en humidité, l'échantillon cellulosique peut être placé dans un dessiccateur avec une solution de D<sub>2</sub>O saturé en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>42,145</sup> Les études furent menées avec du coton afin de déterminer l'accessibilité de la cellulose ainsi que les cinétiques d'échange, et elles ont permis de déterminer que les agrégats de cellulose seraient proche de 3 fibrilles par agrégat (avec des fibrilles contenant 12\*12 chaînes de cellulose).<sup>42,145</sup>

La deutération de la cellulose est donc une méthode permettant de mieux comprendre la structure de la cellulose en elle-même (orientation des liaisons, liaisons de cellulose cristalline ou amorphe) ou son accessibilité et les cinétiques d'échanges, permettant ainsi de mieux comprendre les interactions possibles de la cellulose.

### 3.4 Attribution des pics du signal FTIR de la cellulose deutérée

La deutération d'un échantillon permet de remplacer les liaisons C-H et O-H par des liaisons C-D et O-D.<sup>146</sup> Le deutérium possédant un neutron en plus de l'hydrogène, cet élément est plus lourd et les fréquences de vibration associées des liaisons seront donc différentes. Ces différences peuvent être quantifiées dans un cadre simple par le modèle de l'oscillateur harmonique. Deux atomes A et B de masse respective m<sub>A</sub> et m<sub>B</sub> sont reliés par une liaison assimilée à un centre de gravité G entre les deux atomes et deux ressorts de longueurs r<sub>A</sub> et r<sub>B</sub> reliant A et B à G. Le système a donc les mêmes énergies cinétiques et potentielles qu'un système à une masse réduite μ pour laquelle :

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (3)$$

La fréquence des vibrations du système diatomique  $\bar{\nu}$  se calcule alors :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} * \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière et  $k$  la force de la liaison interatomique.  $\bar{\nu}$  s'exprime en cm<sup>-1</sup>. Ainsi, si la masse réduite du système varie, c'est-à-dire si la masse d'un ou des deux atomes du système étudié varie, alors sa fréquence de vibration va également changer, et cela se répercutera sur le spectre IR.<sup>147</sup>

Tableau 5 Rapport entre les fréquences de vibration des liaisons OH et OD dans une cellulose deutérée<sup>140</sup>

OD (cm <sup>-1</sup> )	OH (cm <sup>-1</sup> )	Ratio
2527	3410	1.35
2484	3350	1.35
2462	3288	1.34
2440	3250	1.33

L'intérêt de la deutération réside donc dans le suivi quantitatif de l'échange isotopique : la position des vibrations d'élongation  $\nu_{OD}$  est proche de 2500 cm<sup>-1</sup> alors que celles des vibrations d'élongation  $\nu_{OH}$  se situe vers 3600-3200 cm<sup>-1</sup>. Les travaux de Tsuboi lui ont permis d'établir un rapport compris entre 1.33 et 1.35 entre la fréquence de vibration des liaisons OD et la fréquence de vibration des groupements OH.<sup>140</sup> Il est donc très simple de différencier le signal des liaisons OD des liaisons OH. L'échange deutérium-hydrogène n'induisant pas de changement structural ou fonctionnel, le marquage est une méthode « silencieuse » de mise en relief sur les spectres FTIR de certains groupements hydroxyles accessibles ou non accessibles. Les régions 1500-1000 cm<sup>-1</sup> et 700-400 cm<sup>-1</sup> voient aussi quelques modifications apparaître entre le spectre de la cellulose hydrogénée et celui de la cellulose deutérée.<sup>130</sup>

Dans le cas des échantillons deutérés en surface uniquement, le signal –OD ne compte qu'une seule large bande  $\nu_{OD}$  proche de 2500 cm<sup>-1</sup>. Cette bande ne présente pas d'orientation préférentielle lorsqu'elle est analysée par polarisation, ce qui suggère la présence de groupements –OD non orientés ou *non structurés*.<sup>118,148,149</sup> Ce résultat est confirmé par diffusion inélastique des neutrons.<sup>150</sup> La cellulose I et la cellulose IV<sub>I</sub> ont des bandes  $\nu_{OH}$  bien identifiées et similaires entre 3800 et 3000 cm<sup>-1</sup> sur le spectre. Ceci renforce l'hypothèse que la cellulose IV<sub>I</sub> est une forme de cellulose I <sub>$\beta$</sub>  plus petite et désordonnée, hypothèse défendue dans les analyses de diffraction suivantes.<sup>151,152</sup>

Un échange « doux » à température ambiante a été fait dans plusieurs travaux sur l'échange isotopique H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O afin d'évaluer l'accessibilité des substrats cellulosiques.<sup>137,145,148,153</sup> Dans ces expériences, les groupes hydroxyles des chaînes cellulosiques situées à l'intérieur des cristaux sont plutôt non affectés.<sup>117,137,145,148</sup> Par conséquent, les groupes –OD n'établissent pas de liaisons hydrogènes avec leurs environnements.<sup>117</sup> Parfois, le protocole d'échange ou de ré-échange implique un séchage qui peut mener à un piégeage du deutérium par co-cristallisation.<sup>145,148,153-157</sup> Ces possibles artefacts furent décrits dès 1962 par Rousselle et Nelson qui proposèrent une méthode permettant de déterminer l'accessibilité à la cellulose par un ré-échange isotopique à l'état humide, sans aucun séchage et donc sans co-cristallisation possible.<sup>153</sup>

Des échanges plus drastiques peuvent être faits avec une deutération totale, ou à cœur, de l'échantillon. Si on étudie le déplacement des pics de la zone des hydroxyles dans les spectres IR d'un échantillon orienté hydrogéné et d'un échantillon orienté complètement deutéré d'*Halocynthia*, on remarque que la deutération a l'air d'être presque parfaite et que les vibrations d'élongation des OH sont bien toutes déplacées dans la zone de vibration d'élongation des OD, avec notamment des pics passant de 3411 à 2532 cm<sup>-1</sup>, 3370 à 2509 cm<sup>-1</sup>, 3351 à 2490 cm<sup>-1</sup>, 3339 à 2480 cm<sup>-1</sup>, 3305 à 2458 cm<sup>-1</sup> et 3272 à 2437 cm<sup>-1</sup>.<sup>130</sup>

## 4 Les nanocelluloses

Il est possible de séparer les nanocelluloses en deux grandes familles, les nanocristaux de cellulose (NCC), les nanofibres de celluloses (NFC).<sup>10,36</sup> Toujours dans le cadre du présent manuscrit (chapitres 2 et 3), une distinction sera effectuée selon la méthode de production. Si un traitement chimique hydrolytique est effectué pour rendre le matériau nanométrique, il sera produit des nanocristaux de cellulose. Dans le cas d'un traitement mécanique dédié et en l'absence d'hydrolyse spécifique, les nanocelluloses obtenues seront des nanofibres (avec un prétraitement chimique ou non).

Une synonymie touffue, et parfois confondante, est employée dans la littérature pour décrire les nanocelluloses. Afin de favoriser la compréhension et d'uniformiser les différents termes pouvant être utilisés dans la littérature, le manuscrit suit la norme ISO/TS 20477 : 2017(fr) *Nanotechnologies – Termes normalisés et leur définition pour les nanomatériaux à base de cellulose* (tableau 6).

Tableau 6 Différentes appellations des nanocelluloses trouvés dans la littérature.

Types de nanocellulose	Autres noms
Nanofibres de cellulose	<i>Microfibrillated cellulose, nanofibrils, microfibrils, microfibrillated cellulose</i>
Nanocristaux de cellulose	<i>Cellulose nanocrystals, whiskers, nanocrystalline cellulose, rodlike cellulose, trichites, nanotrighites de cellulose</i>



## 4.1 Les nanocristaux

### 4.1.1 Découverte et mécanisme réactionnel de l'hydrolyse

En 1949, Rånby propose une méthode permettant d'isoler des NCC, qu'il nomme alors « micelles de cellulose ».<sup>9</sup> La cellulose, issue du bois ou du coton, est traitée à l'acide sulfurique 2,5 N, pour une durée comprise entre 1 et 8 heures. La suspension est ensuite mélangée avec de l'eau distillée afin d'arrêter l'hydrolyse. Elle est ensuite centrifugée plusieurs fois. Des NCC sont alors présents dans le surnageant : celui-ci ressemble à une suspension colloïdale et ce colloïde est stable plusieurs mois après stérilisation à 100°C si son pH est supérieur à 3,5 et inférieur à 9,5. Séchées, les nanoparticules analysées par diffraction des rayons X ou des électrons présentent des diffractogrammes typiques d'une structure cristalline de cellulose I.

Cette méthode de production a été largement reproduite et modifiée en variant les sources et les différents paramètres (temps d'hydrolyse, acide utilisé, concentration en acide, température de chauffage) ; une optimisation de la méthode a ainsi permis d'améliorer le rendement.<sup>12,41</sup> Ces deux points sont détaillés dans les parties suivantes. Le reste de cette partie vise à préciser le mécanisme réactionnel engagé.

L'hydrolyse de la cellulose se déroule en 3 étapes. Tout d'abord, le proton de l'acide va venir réagir avec un oxygène, préférentiellement celui de la liaison  $\beta$  1-4 (figure 19a). Cette réaction entraîne la rupture de la liaison C-O et la formation d'un carbocation cyclique (figure 19b). Une hydratation permet alors de libérer un proton, donc d'avoir une nouvelle extrémité réductrice qui va stabiliser le produit (figure 19c). Le proton de l'acide peut aussi réagir avec un oxygène du cycle, et donc former un carbocation non cyclique (figure 19b'), qui reformera un cycle lors de l'hydratation. Cette hydrolyse aura lieu au niveau des parties amorphes ou présentant des défauts cristallins (défauts d'empilement, dislocations), plus accessibles et susceptibles de se faire hydrolyser.<sup>16,158,159</sup>

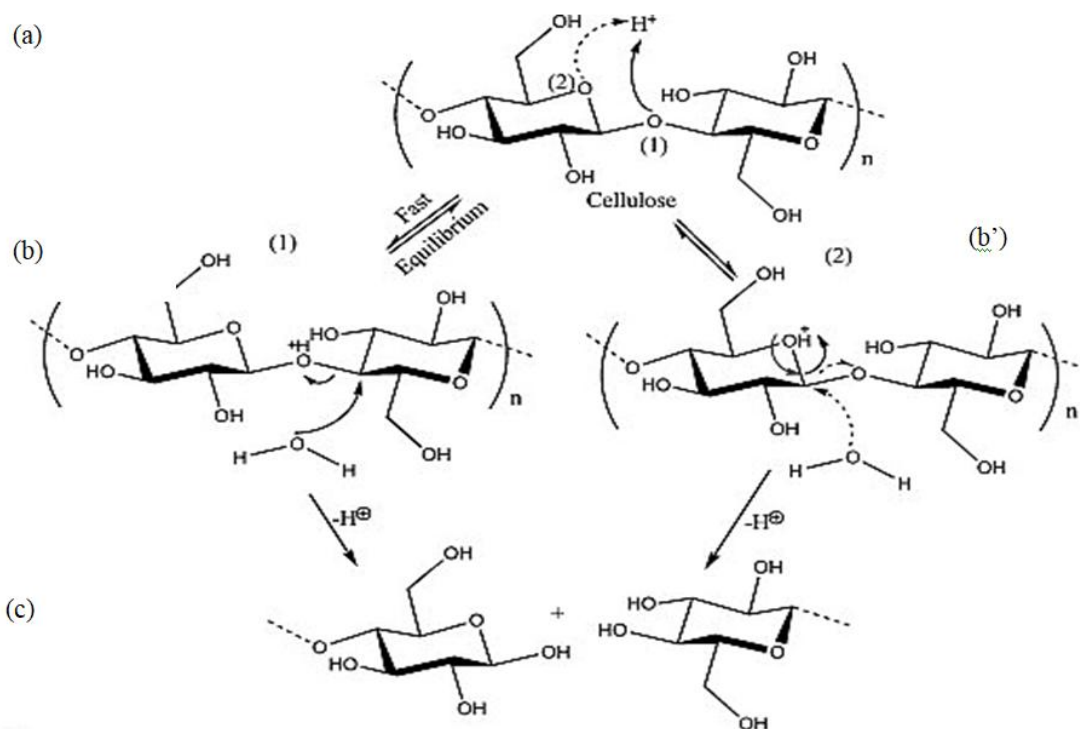


Figure 19 Mécanisme de l'hydrolyse acide <sup>16</sup>

L'utilisation de l'acide sulfurique conduit à la génération de charges négatives à la surface des NCC. L'acide sulfurique, tout en hydrolysant la cellulose, va estérifier les groupes hydroxyles et entraînera le greffage de groupements sulfates sur les chaînes extérieures à la surface des NCC (figure 20).

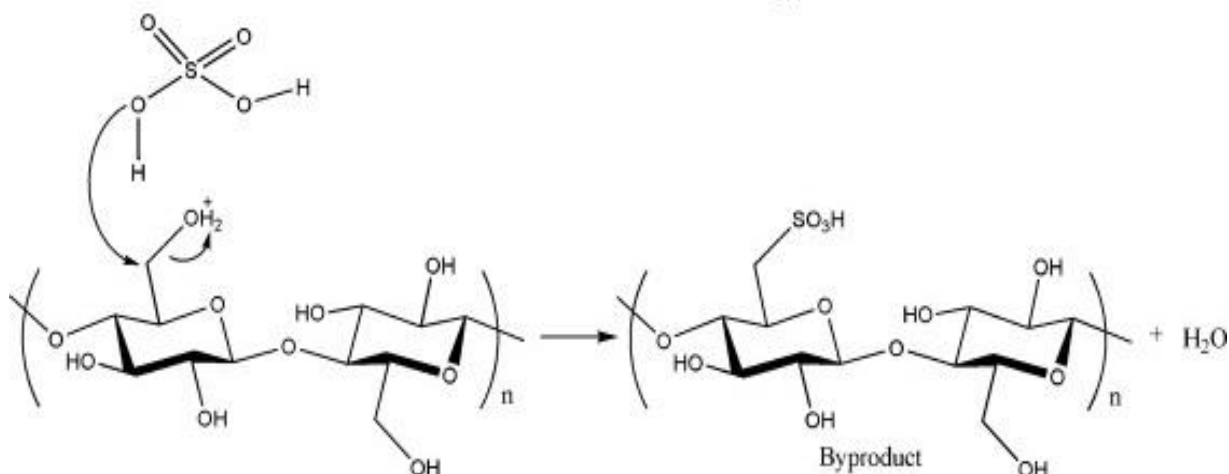


Figure 20 Mécanisme de greffage des groupements sulfates <sup>16</sup>

## 4.2 Etat de l'art des méthodes de production des NCC

### 4.2.1 Hydrolyse acide

#### 4.2.1.1 Acide sulfurique

L'isolement des nanocristaux de cellulose (NCC) à l'acide sulfurique tel que pratiqué couramment aujourd'hui ressemble énormément à l'expérience initiale de Rånby. Les conditions de réaction trouvées dans la littérature sont souvent les suivantes : un acide sulfurique à 64 % en masse, une température d'hydrolyse entre 20°C et 70°C, et une durée de réaction comprise entre 15 min et quelques heures, selon la température.<sup>14,15</sup>

La réaction effectuée, le mélange est noyé dans l'eau froide pour stopper la réaction (trempage chimique). La suspension est ensuite centrifugée, puis le surnageant est dialysé jusqu'à ce que le pH de l'eau soit stable. La suspension est alors traitée par ultrasons pour rompre les agrégats de nanocristaux. Le sonication de la suspension de NCC a lieu, de préférence, dans un bain de glace afin d'éviter une surchauffe ainsi que la désulfatation des nanocristaux.<sup>16</sup> Enfin, la suspension est filtrée. La suspension peut être stockée (ou mise en contact avant la dernière filtration) avec une résine pour éliminer les électrolytes résiduels.<sup>9</sup>

Différentes études ont été menées afin de comprendre les effets des différents paramètres. Actuellement, les rendements les plus importants pour les NCC issus de bois (ou similaire) sont compris entre 66 et 69 %.<sup>12</sup> Pour la cellulose microcristalline, l'optimisation du protocole permet d'obtenir un rendement de 54%.<sup>41</sup> La température a une influence sur la taille des nanocristaux : une augmentation de la température d'hydrolyse entraînera des nanocristaux plus courts, sans pour autant altérer leur largeur.<sup>12,13</sup> La durée de l'hydrolyse est elle aussi importante. Une réaction trop longue donnera uniquement des molécules de sucre (glucoses), alors qu'une hydrolyse trop rapide laissera de nombreux agrégats et fibres non dispersés (déjà présentes initialement). L'optimisation du temps de réaction permet donc d'obtenir un meilleur rendement (59,5 % pour une durée d'hydrolyse de 105 minutes).<sup>12</sup> L'effet du ratio acide/cellulose va avoir un impact sur la taille des nanocristaux ainsi que sur la polydispersité de cette taille. Un ratio plus important entraînera l'obtention de nanocristaux plus petits (environ 12%), et ayant une polydispersité moindre.<sup>13,14</sup> L'observation de genoux indique une hydrolyse acide incomplète.<sup>13</sup>

#### 4.2.1.2 Acide chlorhydrique

##### 4.2.1.2.1 État liquide

Il est aussi possible d'obtenir des nanocristaux de cellulose avec une hydrolyse à l'acide chlorhydrique.<sup>10,23-25</sup> La cellulose est traitée avec une solution d'HCl généralement entre 40 et 80°C, puis centrifugée jusqu'à l'obtention d'un surnageant ayant l'apparence d'une suspension colloïdale, ce qui correspond à un pH d'environ 4. Le surnageant est alors dialysé et traité aux ultrasons.<sup>23,25</sup> Le protocole est donc assez similaire au protocole de l'hydrolyse acide avec de l'acide sulfurique. Cependant, les NCC d'HCl donneront une suspension moins stable. En effet, l'hydrolyse à l'acide chlorhydrique n'introduit pas (ou vraiment très peu) de charges de surface sur les NCC, et donc il n'y a pas de répulsion électrostatique qui pourrait stabiliser la suspension.<sup>24</sup> Cette suspension de NCC peut ensuite être stabilisée par de l'ammoniaque, greffant ainsi des groupements ammonium sur les NCC.<sup>14</sup>

Une autre méthode possible est d'introduire la cellulose dans une solution d'HCl liquide, puis d'introduire la suspension dans un réacteur scellé pour une durée choisie à une température suffisamment élevée (110°C) pour hydrolyser efficacement le substrat cellulosique. La suspension est ensuite diluée à l'eau distillée puis neutralisée.<sup>14</sup> Selon les conditions d'hydrolyse, les nanocristaux ont une longueur allant d'environ 258 nm et un diamètre d'environ 16 nm pour un rendement de 93.7 %. Le rapport d'aspect des NCC est d'environ 16. L'augmentation de la quantité d'acide pour une même quantité de cellulose donne des cristaux plus petits. Une durée d'hydrolyse plus longue permet aussi d'avoir des cristaux moins longs, tout comme l'augmentation de la température lors de la réaction.<sup>14</sup>

#### 4.2.1.2.2 État vapeur

Une autre méthode, récente, propose une hydrolyse acide de la cellulose *via* des vapeurs d'acide chlorhydrique.<sup>14,23,160,161</sup>

Dans une expérience de laboratoire type, le bas d'un dessiccateur est rempli d'acide chlorhydrique liquide. La valve du dessiccateur est laissée ouverte pendant plus de 48 heures, jusqu'à obtenir un équilibre liquide vapeur.<sup>23</sup> La valve du dessiccateur est alors fermée, puis l'hydrolyse commence en plaçant rapidement la cellulose (un papier filtre Whatman) dans le dessiccateur. Le degré de polymérisation de la cellulose peut être réduit à environ 170 ce qui confirme l'hydrolyse. L'hydrolyse se termine en enlevant la cellulose du dessiccateur et en la plongeant dans de l'eau distillée pendant 15 minutes afin de dissoudre l'HCl adsorbé. La cellulose est ensuite essorée, puis broyée en grains de 100 micromètres de diamètre et introduite dans une solution d'acide formique. La concentration de la suspension est de 10 g.dm<sup>-3</sup>. La suspension est soumise aux ultrasons durant 72h dans un bain à ultrasons. Le rendement est mesuré en évaporant l'acide formique à l'évaporateur rotatif.<sup>23,160</sup>

La cellulose hydrolysée peut aussi être broyée grossièrement, afin de désintégrer les fibres macroscopiques, en la mélangeant avec une petite quantité d'eau et en effectuant un broyage dans un broyeur à billes (8\*3 min, avec des pauses de 15 min entre chaque broyage). La suspension est ensuite séparée des billes par un tamisage et un lavage à l'eau. Ce procédé permet d'obtenir une suspension de NCC sous forme d'agrégats. Les agrégats sont composés de NCC individuels et parallèles.<sup>160</sup> Les NCC peuvent ensuite être redispersés par ajout de tensioactifs afin de former un colloïde stable : l'ajout de xyloglucan et de carboxyméthylcellulose est probant, mais il existe certainement d'autres tensioactifs permettant d'obtenir d'excellents résultats.<sup>160,161</sup>

Les NCC obtenus avec cette méthode de production à partir de coton ont une longueur comprise en 100 et 300 nm, et un diamètre moyen de 7-8 nm. Le rapport d'aspect des nanocristaux est alors compris entre 12 et 43. Le rendement de cette méthode est de 99%. Le rendement augmente considérablement si l'on compare cette méthode à une hydrolyse à l'acide chlorhydrique liquide qui est de 11% (à l'exception de la méthode hydrothermale, ayant un rendement de 93%).<sup>14,23</sup> La cristallinité de l'échantillon augmente lorsque la pression de vapeur d'HCl augmente, sans changer la taille des cristallites. Il faut ainsi prendre en

compte une possible recristallisation qui n'a pas lieu en phase liquide.<sup>23</sup> La méthode vapeur a plusieurs avantages majeurs : le rendement, la simplicité et l'élimination facile de l'acide.

#### 4.2.1.3 Autres acides

D'autres acides peuvent être utilisés pour hydrolyser la cellulose comme l'acide formique, phosphorique, bromhydrique ou phototungstique.<sup>17-20</sup> Avec ces acides, l'étape d'hydrolyse de la cellulose est suivie d'une trempe puis d'une centrifugation, comme c'est le cas avec l'acide sulfurique. Lorsque l'acide formique est utilisé, sa concentration varie entre 88% et 98 %.<sup>17</sup> Cependant, l'utilisation d'acide formique à 88% nécessite un chauffage ainsi qu'un catalyseur.<sup>17,21</sup> Le rendement d'une hydrolyse de la cellulose à l'acide formique est compris entre 70 et 82 %. Les nanocristaux produits à partir de pâtes à papier d'eucalyptus ont une longueur comprise entre 1630 et 375 nm. Selon l'auteur, les régions amorphes seraient moins bien éliminées avec l'acide formique qu'avec l'acide sulfurique.<sup>17</sup> L'acide phosphorique, lui, permet d'obtenir des nanocristaux d'une longueur de 315 nm et d'une largeur de 31 nm, avec un rendement compris entre 76 et 80% lorsque du papier filtre Whatman est utilisé.<sup>19</sup> L'utilisation de l'acide phosphotungstique mène à l'obtention de nanocristaux d'une longueur comprise entre 600 et 800 nm et entre 15 et 40 nm de largeur, avec un rendement compris entre 20 et 60 % selon les conditions opératoires lorsque de la pâte à papier de bois est utilisée.<sup>20</sup> Enfin, il est possible de produire des NCC avec de pulpe blanchie de canne à sucre et de l'acide citrique, avec un rendement de 32%, une longueur moyenne de 483 nm et un diamètre moyen de 30 nm.<sup>162</sup>

#### 4.2.2 Persulfate d'ammonium

Le persulfate d'ammonium (APS) peut aussi être utilisé afin d'obtenir des NCC directement à partir d'un substrat lignifié. A notre connaissance, c'est la seule méthode simultanée de blanchiment et de production de NCC. Pour cela, la cellulose va être introduite dans une solution aqueuse d'APS avec un ratio de 0,01 g/mL, puis mélangée pendant 30 min à température ambiante et enfin chauffée et mélangée pendant 16 heures à 60°C. C'est lors de cette étape que se fait la réaction. Après les 16 heures de réaction, la suspension est centrifugée pendant 10 min à 12 000 rotations par minute (rpm) (RCF = 22 100), le surnageant est écarté et le solide est mélangé avec de l'eau distillée. Cette étape est répétée jusqu'à obtenir une conductivité du surnageant égale à 5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , correspondant à un pH d'environ 4. Le surnageant est ensuite passé aux ultrasons (1500 W) pour disperser les nanocristaux puis il est stocké au réfrigérateur ou lyophilisé.<sup>29,163,164</sup>

Cette méthode présente donc l'avantage de ne pas nécessiter de prétraitement de délignification ou de blanchiment car le persulfate d'ammonium se dissocie à haute température. Des radicaux libres  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  sont alors formés ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{chauffage} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{\cdot-}$ ). En condition acide (pH = 1), il est aussi formé du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Ensemble, les radicaux et le peroxyde d'hydrogène vont pénétrer dans les régions « amorphes » de la cellulose et les hydrolyser. Le peroxyde d'hydrogène ainsi que les radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  vont aussi délignifier le matériel en ouvrant les cercles aromatiques de la lignine. Les NCC produits par cette méthode auront des diamètres plus petits (3-6 nm)

comparés aux NCC produits par acide sulfurique (10-20 nm) ainsi qu'une meilleure stabilité thermique (220-270 °C contre 150-200°C). Ils auront une apparence similaire à celle des NCC produits par hydrolyse à l'acide sulfurique. Une différence notable porte sur les charges de surface, qui seront des groupements carboxyles, au contraire des NCC produits par acide sulfurique dont les charges de surface seront des groupements sulfates.<sup>29,163,164</sup>

Néanmoins, la densité de charge introduite par la méthode est conséquente et permet l'obtention d'un colloïde stable, à la différence des NCC produits par HCl sans post-traitement.

### 4.2.3 Liquides ioniques

Le terme liquide ionique (LI) fait référence à des sels caractérisés par des faibles températures de fusion (<100 °C).<sup>164</sup> Il existe un grand nombre de liquides ioniques possibles (de l'ordre de 10<sup>12</sup> mélanges).<sup>164,165</sup> Les différentes méthodes de production des LI (notamment ceux à base d'imidazolium) entraînent la présence d'impuretés résiduelles. Les LI doivent alors être purifiés avant d'être utilisés.<sup>164,166</sup> Les propriétés des LI en font une alternative remarquable aux solvants organiques usuels grâce à une bonne stabilité thermique, une faible pression de vapeur saturante, des fonctionnalités à façon, la possibilité d'être biosourcés et biodégradables, et parfois une très faible viscosité (dépendant du type d'anion utilisé).<sup>164,167,168</sup>

Concernant la cellulose, les cations methylimidazolium et methylpyridinium font partie des plus intéressants, notamment pour leur capacité à solubiliser la cellulose ou à induire un gonflement. Cela est dû à leur polarité et à leur capacité d'établir des liaisons hydrogène.<sup>164</sup> Il a donc été possible de produire des NCC avec des LI issus de ces deux cations. Comme vu précédemment, la production de NCC nécessite une hydrolyse. Dans ce but, un gonflement seul ne suffit pas à produire des NCC, il faut donc des LI acides. Concernant le gonflement de la cellulose, celui-ci est homogène et a lieu avec du 1-butyl-3-méthylimidazolium hydrogénosulfaté ([Bmim]HSO<sub>4</sub>) pur ou dilué. La température joue un rôle important, permettant notamment de réaliser une hydrolyse de la cellulose au-dessus de 50°C. Du [Bmim]HSO<sub>4</sub> a été utilisé pour obtenir des NCC avec des longueurs comprises entre 50 et 300 nm et des largeurs allant de 14 à 22 nm.<sup>169</sup> Il est possible d'obtenir un rendement proche de 48% avec une production en une seule étape et aussi de recycler le LI. Les NCC présentent cependant moins de charges de surface sulfate que les NCC obtenus avec de l'acide sulfurique (0.46 % en masse de soufre avec le LI, entre 0,5 et 0,75% en masse de soufre avec l'acide sulfurique, mesurée à l'EDS).<sup>170</sup> Découpler la production en deux étapes (gonflement dans le LI puis hydrolyse initiée par l'ajout d'eau) permet d'obtenir un rendement de 66% avec de la MCC (de 41 et 52 % avec une source cellulosique issue de conifère et de feuillu, toutes deux blanchies).<sup>171</sup>

Il est aussi possible d'obtenir des NCC et des NFC à partir d'imidazole seul.<sup>172</sup> Le même protocole est suivi lors des deux productions, le changement intervenant sur la quantité d'eau présente avec l'imidazole. Pur, il permet d'obtenir des NFC tandis qu'une suspension imidazole/eau (25 % en masse d'eau) permet d'obtenir des NCC. L'ajout d'eau permet à l'imidazole d'améliorer sa capacité à dégrader la cellulose et produire l'hydrolyse nécessaire à la production de NCC. Dans les deux cas, la cristallinité des échantillons est de 70%.<sup>172</sup> Les

dimensions obtenues sont de 8 nm de diamètre et plusieurs microns de longueur pour les NFC avec un rendement de 10 %.<sup>172</sup> La source cellulosique est de la pâte à papier d'un bois feuillu blanchi (avec 12 % de xylose restant).<sup>172</sup> Les suspensions sont obtenues avec un gonflement de 24h à 120°C suivi d'un traitement aux ultrasons.<sup>172</sup> Des NCC de 4 nm de diamètre et 156 nm de longueur sont obtenus avec un rendement de 20 %.<sup>172</sup>

#### 4.2.4 Broyage à bille

Récemment, plusieurs travaux pionniers ont montré qu'il était possible de former des nanocristaux ou des nanofeuillets de cellulose directement par action mécanique dans un broyeur planétaire à bille. Il est bien connu qu'un broyage à sec permet d'amorphiser la cellulose qui, réexposée à l'humidité, va avoir tendance à recristalliser sous forme de cellulose II.<sup>173-176</sup> Néanmoins, un broyage à bille de cellulose avec une phase liquide ne donnera pas le même résultat qu'un broyage à bille à sec.<sup>177,178</sup> En particulier, il a été démontré par plusieurs auteurs dès 2004 qu'un broyage en milieu hydrophobe, par exemple en présence de toluène, avait pour effet de supprimer l'amorphisation de la cellulose I.<sup>175,177</sup> Dans une publication de 2016, Zhao et ses collègues ont démontré qu'un broyage à billes dans différents liquides apolaires (PDMS, acide stéarique, toluène) pouvait aussi conserver la structure cristalline initiale de l'échantillon en utilisant une grande variété de substrats.<sup>178</sup> De plus, cette méthode permet de produire des nanocelluloses sous forme de nanofeuillets ayant une épaisseur unitaire de ~4,28 nm ou sous forme d'empilements de plusieurs de ces nanofeuillets.<sup>178</sup> Une étude plus récente du même groupe a même démontré qu'il était possible de produire des monocouches de cellulose de ~0,4 nm d'épaisseur par prolongation du broyage.<sup>179</sup> L'analyse des spectres IR des différents échantillons montre un impact certain sur les liaisons hydrogène de la cellulose : un déplacement du pic principal de la zone  $\nu_{OH}$  (3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) est observé quand celle-ci est broyée sans solvant ou dans une grande quantité d'eau. Ce pic caractéristique n'est en revanche pas déplacé lors de l'utilisation du PDMS, de l'éthanol, du 1-butanol, ou lors de l'utilisation de l'eau en plus petite quantité (40 ml/g).<sup>177,178</sup>

Enfin une autre étude dans laquelle un ajustement fin des paramètres a été réalisé a permis de produire des nanocristaux de cellulose par broyage à bille dans de l'eau, et donc en l'absence de tout produit chimique délétère.<sup>180</sup> Dans ce travail, la concentration de cellulose en suspension dans l'eau déionisée était de 5 % m. et les échantillons étaient non séchés ou lyophilisés afin certainement d'éviter une recristallisation ou une réagrégation.

### 4.3 Nanofibres

Dans cette partie, un bref rappel historique sera fait sur la production des NFC. Un travail de fond visant à diminuer les postes de dépenses énergétiques potentiels a été entrepris par de nombreuses équipes au cours des quatre dernières décennies. Ainsi, la mise au point de prétraitements spécifiques a permis des avancées majeures dans la fabrication de NFC plus homogènes et selon un cycle de production moins énergivore. Une autre approche formant un domaine de recherche très actif au moment de la rédaction de ce manuscrit est celle de la nanofibrillation sans délignification préalable. Un paragraphe décrivant certaines des

caractéristiques rhéologiques des fibres est ensuite proposé, car l'utilisation de ces matériaux comme modificateur rhéologique est un des débouchés principaux.

### 4.3.1 Historique

Contrairement aux nanocristaux de cellulose, les nanofibres ont un très grand rapport d'aspect (inférieur à 100 pour les NCC, supérieur à 1000 pour les NFC).<sup>36</sup> La paternité des NFC, alors appelée cellulose microfibrillée ou *microfibrillated cellulose* dans le texte original, est attribuée à Turbak et Sandberg en 1983.<sup>33</sup> Dans ce travail, une pâte à papier prédécoupée à 0,6/0,7 mm de longueur était mise en suspension à 2% m. et passée 12 fois dans un homogénéisateur à une pression de 55 MPa. Un système de refroidissement permettait de maintenir la suspension à une température comprise entre 70 et 80°C.<sup>33</sup> L'eau, mais aussi la glycérine et le propylène glycol furent essayés, mais seuls les résultats pour l'eau ont été reportés dans ce papier, certainement pour des motifs de confidentialité (les auteurs travaillaient à l'époque pour la compagnie ITT Rayonier Inc.).

Les premières constatations de cette étude furent les suivantes :

- Le diamètre des microfibrilles produites est compris entre 25 et 100 nm.
- Le traitement mécanique employé permet d'augmenter la rétention d'eau en ne diminuant que légèrement le DP de la cellulose.
- La surface spécifique du matériau augmente avec le nombre de passages à l'homogénéisateur.
- Le processus demande néanmoins beaucoup d'énergie.

Il était déjà proposé dans ce travail que la thixotropie des suspensions de cellulose microfibrillée permettait de former des gels visqueux à très faible contenu solide, ce qui pouvait être valorisable pour les industries de la transformation alimentaire, de la formulation cosmétique, de la peinture ou du pétrole. D'autres applications de ce matériau ont depuis été envisagées, avec notamment la production de nanopapiers aux propriétés mécaniques élevées, de renforts dans les composites, de substrats dans le domaine médical, de matériaux pour l'emballage, ou encore de supports biosourcés pour impressions électroniques.<sup>5,181,182,183,184,185,186,187</sup> Néanmoins, ces applications n'étaient envisageables qu'à partir du moment où la production de cellulose microfibrillée devenait moins énergivore et permettait de produire des matériaux mieux contrôlés, et si possible davantage défibrillés.

### 4.3.2 Progrès faits dans la production des NFC

#### 4.3.2.1 Importance des prétraitements

Les NFC sont en règle générale obtenues par une désintégration mécanique et en l'absence d'hydrolyse. Cependant, cette désintégration requiert une forte consommation d'énergie. Spence, Venditti, Rojas, Habibi et Pawlak (2011) ont publié une étude comparative de l'énergie utilisée pour fabriquer des NFC ; cette étude comprend la mesure d'un certain nombre de propriétés de films produits par moulage et séchage (*film casting*).<sup>39</sup> Ces propriétés étaient la surface spécifique, la densité, la rugosité, les propriétés barrière à la vapeur d'eau, l'opacité et l'absorptivité optique, et les résultats d'essais de traction. L'utilisation d'un moulin de broyage ou d'un microfluidificateur est de l'ordre de 5 à 10 fois moins énergivore



que l'homogénéisateur haute-pression, mais restant néanmoins supérieur à 5000 kJ/kg. Les films celluloses produits à moindre coût énergétique ne sont pas moins qualitatifs car ils possèdent des énergies à la rupture plus importante (*toughness*). L'homogénéisateur permet néanmoins d'obtenir des NFC avec une surface spécifique plus grande.<sup>39</sup> D'autres techniques plus marginales, ou à l'étape de développement, comme l'extrusion bi-vis, le cryo-broyage ou encore les ultrasons à hautes intensités existent mais n'ont pas été appliquées dans ce travail.  
102,188,189,190,191

La demande énergétique pour la production de NFC étant importante, il convient de s'en préoccuper. Afin de réduire la consommation énergétique, deux traitements principaux ont émergé : le premier traitement est une oxydation dite TEMPO, du nom du produit utilisé la (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl, et le second une hydrolyse enzymatique et assez partielle du substrat.

L'oxydation TEMPO est une méthode désormais classique et initialement introduite en 1998 par Akira Isogai et Yumiko Kato de l'Université de Tokyo.<sup>192</sup> Elle fait intervenir du 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxyl (TEMPO) et du NaBr en milieu basique (pH 10-11) à température ambiante ; dans la méthode originelle, NaClO est utilisé comme oxydant primaire. Les groupements hydroxyles primaires en C6 sont convertis en carboxylates de sodium.<sup>5,193,194</sup> Néanmoins, les pertes de degré de polymérisation sont importantes avec cette méthode et les nanocelluloses produites peuvent avoir des DP aussi petits que 40 à 80, alors que le matériau de départ a des DP entre 380 et 1200.<sup>194</sup> Afin de minimiser l'agressivité de cette oxydation, un protocole employant un mélange TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> en milieu légèrement acide a été formulé avec succès.<sup>194</sup> Il a été démontré dès 2006 que le prétraitement TEMPO pouvait permettre de simplifier grandement la demande énergétique nécessaire à la production de NFC puisqu'un simple broyage dans un mixeur de laboratoire devient suffisant pour réussir la nanofibrillation.<sup>194,195</sup> Cette méthode reste onéreuse du fait de la difficulté à recycler le catalyseur de la réaction.<sup>196</sup> Plus récemment, l'utilisation d'enzymes oxygénase dont l'action consiste en une scission de la liaison glucosydique a permis de produire des NFC avec succès.<sup>197</sup> Cette méthode est prometteuse en termes environnementaux par rapport à l'approche TEMPO.

L'autre grande méthode de prétraitement possible est une hydrolyse enzymatique, méthode publiée initialement en 2007.<sup>182,198,199</sup> Dans cette méthode, une hydrolyse sélective des liaisons entre les microfibrilles de cellulose est conduite, ce qui a pour effet négatif de réduire le DP mais pour effet positif d'homogénéiser grandement le diamètre des nanofibres et de permettre la production de gels de cellulose à très faible fraction solide. Cela est réalisé avec des enzymes appelées endoglucanases.<sup>5</sup> Cette hydrolyse permet aussi de réduire significativement l'énergie nécessaire afin de produire des NFC.<sup>10</sup> Cependant, à l'instar de l'oxydation TEMPO, cette hydrolyse n'est pas testée ni utilisée dans ce manuscrit, et ne sera donc pas explicitée davantage.

Enfin, cette partie ne serait pas complète si la méthode de carboxyméthylation n'était pas mentionnée. Cette méthode est néanmoins plus marginale dans la littérature, bien qu'intéressante. A l'inverse de l'oxydation TEMPO, les fibres carboxyméthylées nécessitent toujours un traitement mécanique conséquent à l'aide d'un microfluidificateur.<sup>36</sup>

Au sein de la famille des NFC, on peut donc *schématiquement* distinguer trois familles principales: les nanofibres sans prétraitement, possédant un diamètre parfois inférieur à 50 nm, les NFC prétraitées enzymatiquement, avec un diamètre compris en 10 et 40 nm, et enfin les NFC obtenues par oxydation TEMPO, avec un diamètre très régulier compris entre 2.5 et 5 nm.<sup>5</sup> Les deux prétraitements explicités ici permettent d'obtenir des nanofibres plus petites et de dimensions homogènes, ce qui est un avantage supplémentaire à la moindre consommation énergétique de l'étape mécanique de défibrillation.

#### 4.3.2.2 Nanofibrillation en présence de polymères non cellulosique

Comme détaillé dans les premiers paragraphes, la cellulose est en général associée à de la lignine ou à des hémicelluloses dans la paroi végétale. Il a aussi été mentionné que la production de NFC nécessite une consommation énergétique assez importante et que des études sont menées pour la réduire, notamment par des prétraitements. L'étape de délignification permet d'isoler la cellulose des autres polysaccharides pariétaux, mais elle reste une étape préliminaire à la production de NFC. Elle est donc elle aussi consommatrice de ressources. La question soulevée dans ce paragraphe est donc celle de la nécessité d'une délignification.

Tableau 7 Exemples tirés de la littérature de CNF produits à partir de substrats comportant une fraction ligneuse

Matériau	Traitement/contenu lignine	Méthode/ rendement	Diamètres	Application/ conclusion	Référence
Pâte à papier broyée non blanchie	Lessivage à 20% NaOH à 180°C pendant 1,5h Blanchiment à divers degrés dans 8% NaClO Battage mécanique	Homogénéisateur haute-pression ; rendement : 22,9% (non blanchies) à 34,0% (blanchies)	39,5 nm (non blanchies) à 35,7 nm (blanchies)	Renforcement pâte à papier, meilleurs résultats obtenus pour matériau blanchi	Delgado-Aguilar 2016 <sup>196</sup>
Pâte à papier obtenue par défibrillation mécanique	Raffinage à 0,18 mm	Moulin de microbroyage Masuko, suspension à 2% m fraction solide, meule #80	> 1,75 µm après 6 h de fibrillation	Saccharification, résultats nettement moins bons que pour substrat de référence blanchi, microfibrillée et plus accessibles	Hoeger 2013 <sup>200</sup>
Sciure de bambou	Traitement organosolv dans mélange eau : éthanol à 190°C Défibrage mécanique dans 1% NaOH aq. (14,4% lignine) Blanchiment dans NaClO acide pour comparaison (1,6 % lignine)	Moulin de microbroyage Masuko, suspension à 2% m fraction solide, meule #80 5 à 20 passages	18,2 nm (5 passages) à 11,8 nm (20 passages)	Production de NFC avec une meilleure résistance à la dégradation que les NFC blanchies après 10 cycles de broyage	Correia 2016 <sup>201</sup>
Bagasse (résidu fibreux de canne à sucre)	Traitement organosolv dans mélange eau : éthanol avec ajout d'acide trifluoroacétique (14,91% lignine) et blanchiments pour comparaison (procédé kraft et blanchiment sans chlore)	Moulin de microbroyage Masuko, 30 min à 7 h de traitement Rendement : 10% (1,5h de broyage) à 50% (7 h de broyage)	11 nm (1,5h de broyage) à 9,2 nm (7 h de broyage)	Production de NFC. Les lignines retardent initialement la défibrillation, mais empêchent la réaggrégation des NFC. La présence de lignine permet d'obtenir des NFC de diamètres ~3 X inférieurs aux fibres blanchies	Jiang 2018 <sup>202</sup>
Pin blanc coréen	Broyage à 0,2 mm Trois conditions : pas de prétraitement (26,5% lignine), traitement vapeur 150°C pendant 2 h (33,2% lignine) ou traitement à l'ozone (11,1% lignine)	Moulin de microbroyage Masuko, 5 passages	Non indiqué mais approximativement entre 20 et 150 nm	Préparation de nanopapiers avec propriétés comparables suivant le temps de broyage pour les trois conditions Les prétraitements diminuent le temps de passage dans le moulin et facilitent la production de NFC	Jang 2013 <sup>203</sup>

## Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

<p>Ecorce de pin tordu (<i>pinus contorta</i>)</p>	<p>Broyage à 2 mm, Extraction dans 1% NaOH à 90°C pendant 120 min (21,3% lignine)</p> <p>Blanchiment dans NaClO acide pour comparaison (5,2 % lignine)</p>	<p>Moulin de microbroyage Masuko, suspension à 2% m fraction solide, 1, 5 et 15 passages</p>	<p>Après 15 passages, diamètres &lt; 100 nm en présence de lignine, et &lt; 50 nm en absence de lignine</p>	<p>Le blanchiment permet d'obtenir une nanofibrillation équivalente à celle des fibres non blanchies avec moins de passages dans le broyeur.</p> <p>Les nanopapiers ligneux sont moins résistants à la traction mais plus résistants à l'humidité.</p>	<p>Nair 2015<sup>204</sup></p>
<p>Pâte à papier chimicothermomécanique jamais séchée</p>	<p>Aucun prétraitement autre. Fraction ligneuse : 28%.</p>	<p>Moulin de microbroyage Masuko, suspension à 1% m fraction solide, 1 passage, meule #80</p>	<p>20 nm à 1 µm</p>	<p>Nanopapiers thermocompressés entre 120 et 180°C à forte résistance mécanique.</p>	<p>Abe 2009<sup>181</sup></p>
<p>Pâtes à papier blanchies ou non</p>	<p>Fraction ligneuse échelonnée entre 0,8% et 31,2%</p>	<p>Raffinage puis homogénéisateur haute pression</p>	<p>Non indiqué mais approximativement entre 40 et 200 nm</p>	<p>Nanopapiers par <i>film casting</i>. Les fibres non blanchies permettent d'obtenir des meilleures propriétés mécaniques.</p>	<p>Spence 2010 et 2011<sup>39,205</sup></p>
<p>Pâte à papier d'épicéa</p>	<p>Procédé SEW (SO<sub>2</sub>, éthanol et eau) résultant en une fraction ligneuse de 1,7%, 3,7% et 13.5 %.</p>	<p>Raffinage puis microfluidificateur haute pression</p>	<p>44 nm, 25 nm et 16 nm pour fraction ligneuse de 1,7%, 3,7% et 13.5 %</p>	<p>Nanopapiers ligneux qui présentent l'avantage d'être plus rapides à essorer, plus hydrophobes et ayant de meilleures propriétés barrière à l'oxygène.</p>	<p>Rojo 2015<sup>206</sup></p>
<p>Peuplier</p>	<p>Traitement à la soude (10% m.) pendant 2h à 100 °C</p> <p>Ratio massique 60 :11 :29 en glucane, xylane et lignine soluble dans l'acide</p>	<p>Moulin de microbroyage Masuko, suspension à 2% m fraction solide, meule #120, 2 à 8 passages</p>	<p>Diamètres équivalent sphères</p> <p>2 passages : 260 nm (DLS) ; 318 nm (diffraction laser)</p> <p>8 passages : 143 nm (DLS) ; 98 nm (diffraction laser)</p>	<p>Coexistence de fibrilles de dimensions micro- et nanométrique</p>	<p>Branciforti 2019<sup>207</sup></p>

Peuplier	Broyage à une dimension à 400 µm Traitement à la soude (1%) pendant 2h à 90 °C puis lavage à l'eau chaude Délicification dans une solution aqueuse d'acide acétique glacial et chlorite de sodium à 75 °C pendant une durée de 0, 0.5, 1, 2, 3 et 5h. Fraction ligneuse respective de 22,1 %, 14,1 %, 8,2 %, 2,0 %, 0,4 % et 0.2 %	Moulin de microbroyage Masuko, suspension à 1% m. de fraction solide, meule #80 20 passages à une consigne de -100 µm et 15 passages à une consigne de -300 µm	Diamètres respectivement (pour un taux de lignine allant de 22,1 % à 0,2 %) de 15,1 nm, 16,4, 15,8, 15,4, 15,8 et 17,1 nm.	NFC avec un haut taux de lignine présentent une très bonne absorption aux UV, une faible viscosité et des propriétés anti-dégradations. Les particules de lignines sont présentes de manière homogène à la surface des NFC. La lignine résiduelle préserve la structure cristalline de la cellulose	Chen 2018 <sup>208</sup>
----------	---	---	--	---	--------------------------

Des essais de production de NFC ont donc été réalisés en présence de lignines par différents auteurs qui notent des différences dans les propriétés obtenues entre les NFC issues d'une source blanchie, partiellement blanchie ou non blanchie (tableau 7). En première lecture, il est évident que les résultats sont assez contrastés d'un auteur à l'autre sur la fonction des lignines lors de la défibrillation. Néanmoins, il apparait deux points importants. Le premier point est qu'il est tout à fait possible de produire des nanofibres de cellulose avec des diamètres inférieurs à 50 nm et contenant de la lignine.<sup>196,201,203,206</sup> Ces nanofibres ont pour avantage leur relative hydrophobicité de la lignine par rapport à celle de la cellulose, c'est-à-dire une cinétique d'essorage plus importante et une meilleure résistance à l'eau, que cela soit mesuré par essai mécanique, perméabilité ou angle de contact sur papier.<sup>39,206</sup> La stabilité thermique des NFC contenant de la lignine peut être plus élevée.<sup>204</sup> Le second point est que la production de NFC ligneuses reste facilitée par les prétraitements qui ouvrent la structure cellulosique, à défaut d'éliminer la fraction ligneuse. Il s'agit par exemple de procédés organosolv, suivis ou non d'un lessivage en milieu basique, ou de procédés déjà en place dans les papeteries industrielles produisant des pâtes à papier par procédé SEW ou CMTP (tableau 7).<sup>196,201,203,206</sup> Lorsque ces conditions sont remplies, c'est-à-dire lorsque le substrat cellulosique est rendu plus accessible au liquide par le prétraitement, les auteurs sont en accord pour dire que la nanofibrillation peut être retardée par la présence de lignine, mais que la présence de lignine agit comme barrière à la réagrégation/recombinaison des microfibrilles de cellulose ; cet effet barrière est attribué à la propension de la lignine à occuper les mécanoradicaux cellulosiques créés par le fort cisaillement caractéristique de la nanofibrillation.<sup>204,209</sup> La lignine agirait alors comme antioxydant et empêcherait les recombinaisons cellulose-cellulose qui auraient normalement lieu du fait de la haute réactivité des mécanoradicaux cellulosiques.

Logiquement, l'hystérèse de séchage entre les prétraitements et le nanofibrillation semble donc jouer un rôle prépondérant, et ce point nécessiterait certainement une étude plus précise et dédiée.<sup>181</sup> Enfin, il est montré que le coût total de production est plus faible avec une source non blanchie et n'ayant pas subi de prétraitement, à défibrillation égale.<sup>39,196</sup> La production de NFC à partir de cellulose non blanchie est donc une voie prometteuse.

Concernant la qualité des nanofibres cellulosique obtenue, un indice de qualité est proposé par Desmaisons en 2017.<sup>211</sup> Cet indice prend en compte la fraction nanométrique, la turbidité de la suspension, le module d'Young et l'aire moyenne des microparticules ( $\mu\text{m}^2$ ). Une version prenant en compte plus de paramètres (porosité, transmittance à 550 nm, homogénéité macroscopique et la résistance à la déchirure) existe aussi et est présentée dans la publication citée précédemment.

### 4.3.3 Rhéologie des suspensions de nanofibres de cellulose

Les suspensions liquides sont des dispersions de fines particules solides dans un liquide. Elles peuvent se présenter sous trois régimes de concentrations différentes : le régime dilué, le régime semi-dilué et le régime concentré. Ceux-ci sont déterminés par le rapport d'aspect des particules  $r$  et la fraction volumique  $\phi$ .<sup>212-215</sup>

La figure 21 montre que le nombre de contacts entre les particules, à fraction volumique égale, augmente avec le rapport d'aspect. Cela montre aussi que le rapport d'aspect est important pour le régime de la suspension (à concentration constante), et donc pour le comportement rhéologique de la suspension.

Tableau 8 Régime d'une suspension selon la relation entre la fraction volumique et le rapport de forme des particules

Régime	Relation $r$ et $\phi$
Dilué	$\Phi < (1/r^2)$
Semi-dilué	$(1/r^2) < \Phi < (1/r)$
Concentré	$(1/r) < \Phi$

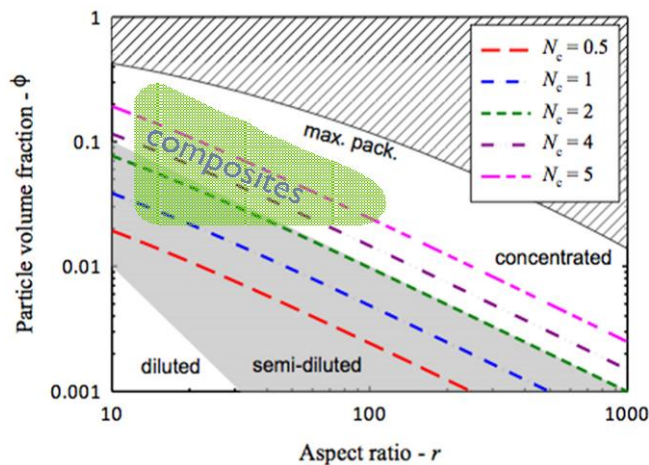


Figure 21 Nombres de contacts ( $N_c$ ) des particules selon le rapport d'aspect ainsi que la fraction volumique des particules

Pour se focaliser plus spécifiquement sur les NFC, deux aspects sont de grande importance pour expliquer le comportement rhéologique des NFC, outre la concentration et la nature du liquide. Le premier point à considérer est d'ordre géométrique : il s'agit des dimensions moyennes des fibres et de leur forme (topologie) en suspension, mais aussi de la fraction volumique.<sup>210-213</sup> Ces paramètres piloteront les interactions fibre-fibre et les différents régimes d'écoulement, avec notamment la création de réseaux microstructurés en suspension : les floccs. Le deuxième point à prendre en compte est la chimie de surface des fibres et celle de la solution. La présence ou non de charges de surface peut avoir des effets sur l'agrégation ou la répulsion des fibres : une répulsion électrostatique peut par exemple engendrer de l'électroviscosité.<sup>210</sup> De même, des paramètres de la solution tels que son pH, la présence de sels, de tensioactifs ou de polymères peuvent jouer un rôle important.<sup>210,214,215</sup> Les caractéristiques (thixotropie, concentration critique, *etc*) des courbes rhéologiques mesurées sur chaque type de NFC seront toujours une fonction de tous les paramètres décrits dans les deux points précédents.

#### 4.3.3.1 Influence de la géométrie et de la concentration

La concentration des suspensions est sans doute le premier facteur utilisé pour ajuster la viscosité de la suspension. Celle-ci augmente avec la concentration en NFC, qu'elles soient prétraitées enzymatiquement ou par oxydation TEMPO.<sup>216-219</sup> Dans les régimes dilués ou semi-dilués, les suspensions de NFC sont généralement liquides. Au-delà d'un certain seuil de concentration, les NFC peuvent former un gel.

Commençons par traiter des conditions dans lesquelles les suspensions sont liquides. Les premières études du comportement rhéologique de NFC viennent de Herrick qui décrit un comportement rhéofluidifiant (c'est-à-dire que la viscosité de la suspension diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement) pour une suspension de NFC à 2% produite avec un homogénéisateur haute pression.<sup>220</sup> Plusieurs études menées sur des suspensions de NFC distinctes (prétraitées enzymatiquement) montrent également un comportement rhéofluidifiant. Ce comportement est généralisé dans une gamme de concentration comprise entre 0,125 et 6%.<sup>36,199,221</sup> Le comportement rhéofluidifiant est aussi observé pour des suspensions de NFC prétraitées avec une oxydation TEMPO.<sup>216,222</sup> Il est possible d'expliquer ce phénomène de rhéofluidification par la réorganisation des NFC dans le sens de l'écoulement (minimisation des interactions fibre-fibre) et par l'agrégation sous forme de floccs des NFC.<sup>36</sup> Cette agrégation est notamment due aux ruptures du réseau continu qui apparaissent avec l'augmentation de la contrainte.<sup>211</sup>

Au-delà d'un certain seuil de concentration, les suspensions de NFC peuvent donc se présenter sous la forme de gels. Du point de vue de la rhéologie, les gels des sont états de la matière intermédiaires dans lesquels le module de conservation  $G'$  est supérieur au module de perte  $G''$ .<sup>216,223,224</sup> La concentration critique au-delà de laquelle  $G' > G''$  est inversement proportionnelle au rapport d'aspect longueur/diamètre des fibres.<sup>199,216,225-227</sup> Dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, le module de conservation est proportionnel à la concentration en nanofibres :  $G' \propto c^n$  avec différentes valeurs de  $n$  comprises entre 2,25 et 5,2.<sup>227-230</sup> Pääkkö obtient un module de conservation 10 fois plus important que le module de perte pour des

NFC produites par hydrolyse enzymatique. Ce comportement rhéologique est expliqué par une très forte défibrillation permettant à faible concentration en NFC de générer un réseau solide dense et continu dans la suspension.<sup>36,199</sup> L'aspect nanométrique des NFC prend tout son sens dans cette caractéristique rhéologique, le même résultat étant impossible à obtenir à fraction massique égale avec une défibrillation micrométrique. Un exemple illustrant l'importance du rapport d'aspect peut être trouvé dans les travaux de Grüneberger.<sup>231</sup> Sur la figure 21, on voit clairement que l'augmentation du nombre de cycles de défibrillation augmente la viscosité de la suspension produite par défibrillation de pâte à papier de bois délignifiée. Le même résultat est applicable à des suspensions prétraitées par oxydation TEMPO ou bien carboxyméthylées.<sup>216,226</sup> Une première caractérisation des suspensions de NFC peut donc être effectuée par des analyses rhéologiques. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la viscosité de la suspension au cours de la production de NFC, ce qui donne un indice sur la défibrillation.

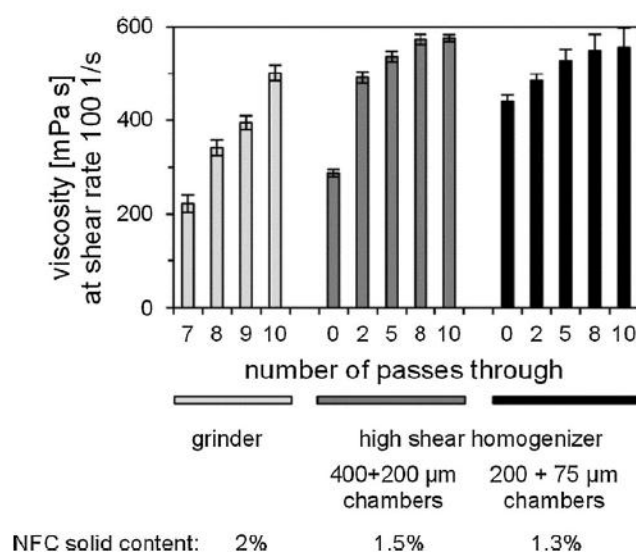


Figure 22 Viscosité des suspensions selon le nombre de passages<sup>231</sup>

#### 4.3.3.2 Autres paramètres influençant la viscosité de la suspension

Expliquons tout d'abord l'effet de la température sur la rhéologie de la suspension. Dans le domaine de viscoélasticité linéaire, la température n'a pas d'effet sur le module de conservation de la suspension mais uniquement sur le module de perte.<sup>199,221,232</sup> Dans le cas d'une mesure de viscosité simple, l'augmentation de la température entrainera une diminution de la viscosité de la suspension.<sup>218,232,233</sup>

Concernant la chimie de surface des NFC, un greffage de PEG sur des NFC TEMPO oxydés entrainera une faible diminution de la viscosité et des propriétés viscoélastiques.<sup>234</sup> Goussé détermine lui que les NFC sur lesquelles sont greffés des groupements silyles présentent un comportement pseudo-plastique, mais pas de structure type "gel".<sup>235</sup> D'un autre côté, Besbes obtient une viscosité plus faible d'une suspension davantage défibrillée mais en faisant varier



le taux de groupement carboxyles, ce qui démontre que l'électroviscosité est également un facteur important dans cette discussion.<sup>217,234</sup> Il est ainsi possible d'ajuster l'électroviscosité en jouant sur la chimie du liquide par ajout de sels (écrantage) ou en variant le pH. Pääkö a par exemple fait une étude sur l'importance du pH.<sup>199</sup> Les nanofibres produites présentent dans son travail des charges de surface négatives, et la diminution du pH de 10 à 2 mène à une augmentation de la viscosité *via* la neutralisation des charges de surface et donc un interaction interfibrillaire accrue.<sup>199</sup>

On peut ainsi voir que plusieurs paramètres pilotent la viscosité des suspensions de NFC. Dans le cadre d'une production industrielle, un suivi rhéologique peut permettre de suivre le bon déroulement de la défibrillation au fur-et-à mesure des cycles mécaniques et toutes choses égales par ailleurs (utilisation d'une même source, du même prétraitement, de la même machine, *etc*).

## Chapitre 2 : Production de NCC

### Résumé du chapitre

Ce chapitre se concentre sur la production de NCC à partir d'anas de lin. Nous avons vu dans le chapitre précédent l'intérêt, voire la nécessité, de valoriser les anas de lin et les différentes manières de fabriquer des NCC et de les caractériser. Ainsi, ce chapitre sera une exploration visant à convertir les anas de lin en NCC avec un haut rendement. La méthode choisie dans ce travail est une hydrolyse par les vapeurs d'acide chlorhydrique, méthode proposée récemment et ayant un rendement de 98% avec de la cellulose issue du coton. Avant de subir cette hydrolyse, les anas de lin seront blanchis avec une méthode sans chlore, afin d'isoler la cellulose des autres composants du lin, et notamment des polysaccharides pariétaux. Les produits obtenus sont caractérisés au cours des différentes étapes, notamment par DRX, ATR-FTIR et microscopie électronique.

La suite de ce chapitre se focalise sur la compréhension du mécanisme d'hydrolyse, avec une étude de la DRX par une méthode d'élargissement anisotrope des raies de diffraction, permettant entre autre de déterminer la taille et la forme des cristaux. Cette méthode prouve une certaine stabilité dans la forme des NCC obtenus et détecte une co-cristallisation sur les faces hydrophiles. Les fractions accessibles de la cellulose issues des anas de lin sont aussi marquées *via* un échange isotopique au deutérium, afin de déterminer l'accessibilité des NCC en comparaison de l'accessibilité des anas de lin blanchis. L'échange isotopique, suivi par spectroscopie IR, est complété par un balayage en température. Cette expérience est destinée à comprendre la déshydratation et les mouvements moléculaires permis dans la structure cellulosique sollicitée à haute température en fonction de l'hydrolyse. Une analyse après retour à température ambiante a aussi été faite pour tester la réversibilité thermique des mouvements moléculaires observés. Les résultats montrent que la co-cristallisation et l'hystérèse de séchage sont réduites par l'hydrolyse, et cela est attribué à la discrétisation du réseau cellulosique en nanoparticules provoquée par l'hydrolyse.



## Introduction

Les NCC sont des cristaux organiques pouvant être extraits de la biomasse lignocellulosique. Les NCC peuvent avoir plusieurs applications, notamment comme renforcement dans des composites afin d'améliorer les propriétés de la matrice.<sup>10,24,236,237</sup> D'autres applications sont possibles dans la biocatalyse, les matériaux photoniques, les matériaux conducteurs ou encore dans les fluides de forage.<sup>238,239</sup>

Les différents procédés de production des NCC impliquent une hydrolyse et cette hydrolyse a généralement de faibles rendements. Ces rendements limitent l'intérêt économique et donc l'utilisation de ces matériaux. La principale méthode de production de NCC est une hydrolyse à l'acide sulfurique liquide. Cette méthode a été proposée par Rånby il y a 70 ans, puis elle fut améliorée pour augmenter le rendement.<sup>9</sup> L'acide sulfurique n'est cependant pas le seul acide pouvant hydrolyser la cellulose et produire des NCC. Les acides chlorhydrique, formique, phosphorique, bromhydrique ou phosphotungstique peuvent aussi être utilisés.<sup>14,17-22</sup> Un rendement de 75% peut être obtenu avec de l'acide formique et du trichlorure de fer, ce dernier jouant le rôle de catalyseur.<sup>17</sup> Un rendement de 93% peut être obtenu avec une hydrolyse en réacteur sous pression dans de l'acide chlorhydrique.<sup>14</sup>

Récemment, une nouvelle méthode a été proposée pour améliorer significativement le rendement.<sup>23,26,27</sup> Contrairement aux méthodes précédentes, ce protocole expose la cellulose à des vapeurs d'acide chlorhydrique et non à un acide en phase liquide. Le rendement de 98% est obtenu avec de la cellulose issue du coton, et l'élimination ultérieure de l'acide résiduel est simplifiée. Contrairement aux NCC obtenus avec de l'acide sulfurique, les NCC produits avec de l'HCl ont de très faibles charges de surface. Ce taux de charges mène à une faible stabilité colloïdale de ces NCC en suspension mais à une meilleure stabilité thermique.<sup>10,23-26,160</sup> La méthode avec les vapeurs d'acide chlorhydrique utilise moins d'eau et résout le problème de réutilisation de l'acide en fin de manipulation.<sup>23,26,240</sup>

Au-delà de l'amélioration du rendement, l'hydrolyse de la cellulose avec de l'HCl gazeux nécessite d'être mieux comprise afin de maîtriser certains paramètres comme les dimensions des NCC ou leur dispersabilité dans divers solvants.<sup>23,26</sup> Il a déjà été démontré que l'hydrolyse de la cellulose par des vapeurs d'HCl induit l'adsorption d'une monocouche d'HCl à la surface du substrat cellulosique et cette monocouche a une concentration supérieure à la limite de solubilité d'HCl dans l'eau.<sup>26,27,240</sup> La présence d'eau est ainsi primordiale pour dissocier les molécules d'HCl et procéder à l'hydrolyse.<sup>27</sup> Cette méthode d'hydrolyse produit une quantité très faible de glucose. Le glucose est rincé lors de la trempe effectuée sur le substrat cellulosique car il n'y a pas de transfert de matière lors de l'hydrolyse, la cellulose étant juste exposée aux vapeurs d'acide.<sup>240</sup> La diminution du degré de polymérisation est non linéaire quand la durée d'hydrolyse augmente. La cinétique de diminution du DP est décrite par un modèle en deux étapes (cinétique du premier ordre).<sup>27,241</sup> Lorsque l'hydrolyse commence, le DP décroît rapidement. Ceci est assigné à l'hydrolyse de la liaison glycosidique  $\beta$ -1,4 des régions facilement accessibles.<sup>23,240,242</sup> Après une longue durée d'hydrolyse, la scission des chaînes atteint un plateau qui est caractérisé par une valeur asymptotique connue sous le nom de *level-off DP* (LODP).<sup>23,242,243</sup> Cette deuxième phase, très lente, peut être due à une

dépolymérisation des cristallites de faibles DP.<sup>27</sup> Les études cinétiques peuvent être complétées par des études microscopiques. Il a été montré par AFM que l'hydrolyse à l'HCl liquide effectuée sur des nanofibres de cellulose carboxylée a lieu préférentiellement aux « genoux ». <sup>159</sup> Les genoux, « *kinks* » en anglais, des nanofibres sont mieux décrits comme des défauts cristallins que des régions « amorphes », même si une certaine incertitude reste permise. <sup>13,244</sup> Ainsi, toutes ces études sont en accord sur la description de cette hydrolyse : elle a préférentiellement lieu dans des régions accessibles à l'eau et aux coudes qui sont situées le long des nanofibres. Cependant, le rôle joué par la possible recristallisation de la cellulose alors qu'elle est exposée aux vapeurs d'HCl n'est pas clair. L'hypothèse fut soumise afin d'expliquer l'excellent rendement de la méthode HCl gazeux et la légère augmentation de cristallinité et d'épaisseur des cristallites mesurée par RMN et DRX. Il est en effet possible d'envisager une recristallisation une fois que la structure fibrillaire du substrat cellulosique est hydrolysée : les chaînes « contraintes » par le réseau deviennent libres de se réorganiser après fragmentation. Néanmoins, la faible augmentation de la cristallinité après la scission en NCC et le rendement très élevé de la méthode posent une question sur la nature des NCC : doivent-ils être considérés comme des NCC parfaits, ou sont-ils des fragments stables et rigides, mais avec un certain degré de désordre structural ?

Dans ce chapitre, les NCC sont produits à partir d'anas de lin. Tout d'abord partiellement délignifiées avec une méthode sans chlore, ils sont ensuite hydrolysés par la méthode utilisant de l'HCl en phase vapeur qui fut proposée par Eero Kontturi en 2016.<sup>23</sup> Les anas de lin non délignifiés peuvent être une source viable de NCC, comme il a été démontré par hydrolyse au persulfate d'ammonium.<sup>162</sup> Il est donc ici question de tester ce substrat lignocellulosique avec la méthode HCl vapeur. Différents temps d'hydrolyse sont ici réalisés et les dimensions des NCC obtenus sont caractérisées par MET et AFM. La diffraction des rayons X est par la suite utilisée pour déterminer la taille et la forme des NCC. Cette méthode prend en compte une distribution bimodale de taille et les possibles défauts d'empilements  $I_{\alpha}/I_{\beta}$ . Enfin, un échange isotopique combiné à une analyse ATR-FTIR entre 30°C et 260°C est ensuite réalisé. Cette série de mesure est utile pour quantifier l'accessibilité du substrat à l'eau et les changements induits par le chauffage, avant et après hydrolyse. Les variations de l'intensité des liaisons inter- et intramoléculaires sont aussi discutées.

# 1 Blanchiment et hydrolyse des anas de lin

## 1.1 Matériaux et méthodes

### 1.1.1 Matériaux

Les anas de lin ont été fournis par le Teillage Vandecandelaere (groupe DEPESTELE), situé en Normandie à Bourguébus. Les anas ont été broyés et tamisés à 315 microns. De l'oxyde de deutérium (D<sub>2</sub>O, 99.8% Atom%D, Roth), du toluène (≥ 99.5%, AnalaR normapur, VWR), de l'éthanol absolu (≥ 99.5%, empura, Merck), de l'hydroxyde de sodium (NaOH, ≥ 99%, Carl Roth), du peroxyde d'hydrogène (35 %, stabilized aqueous solution, Alfa Aesar), de l'acide chlorhydrique (32% for analysis, emsure, Merck) et de l'eau déionisée (18.2 MΩ\*cm) ont été utilisés comme reçus et sans modification. Les filtrations ont été effectuées sur du papier filtre (Whatman n°1) si rien n'est précisé. Des filtres en fibres de verre (90 mm diameter, MN85/70, Macherey-Nagel) et des filtres en nylon (0.45 µm pore size, 90 mm diameter, Whatman) furent utilisés pour certaines filtrations (le choix du filtre est précisé dans la partie concernée).

### 1.1.2 Blanchiment des anas de lin

Les anas de lin ont été prétraités afin d'isoler la cellulose des autres composés non cellulosiques par une méthode sans chlore adaptée de la littérature.<sup>40</sup> La méthode utilisée est la suivante : les anas ont subis une première étape afin d'enlever les cires et autres composants extractibles, c'est à dire les composants autres que la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Cette étape, le dégraissage (ou *dewaxing*), consiste en un traitement avec un mélange de toluène et d'éthanol (2 :1, v/v) dans un extracteur de Soxhlet pendant 20h. Le produit obtenu a été ensuite filtré et séché à 70°C pendant 24h puis à 103°C pendant 2h. Les anas dégraissés ont été ensuite traités avec une solution de soude (5% m NaOH, 3% m anas) pendant 24h à température ambiante puis pendant 5h à 90°C. Le produit obtenu a été alors filtré puis lavé 3 fois afin d'obtenir un filtrat clair au pH neutre. Après le lavage, les anas ont été séchés à 70°C pendant 24h puis 103°C pendant 2h. Le blanchiment a été ensuite effectué pendant 6h à 45°C avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 4% et à un pH de 11.5 (ajusté avec de la soude). Les anas ont été ensuite filtrés, lavés et séchés en utilisant un protocole identique à celui des anas traités à la soude. Les anas obtenus sont appelés anas blanchis lors de la suite de ce travail.

### 1.1.3 Microscopie de la tige de lin et des anas

Les tiges de lin (variété Aramis) prélevées à quasi-maturité (90 jours après semis) ont été enrobées dans de la paraffine et des sections de 2-3 µm d'épaisseur ont été microtomées sur la plateforme CMABio<sup>3</sup> (Maëlle Coquemont, Université Caen Normandie). Des coupes transverses ont été observées avec un microscope optique Olympus BX51 en lumière blanche polarisée (polariseurs croisés). Les anas de lins broyés ont été observés avec un microscope électronique à balayage à émission de champs (*field-emission scanning electron microscope* – FE-SEM) Hitachi S3000N, en mode électrons retrodiffusé (*backscattered electron* – BSE) sous un vide partiel de 5 Pa avec une tension d'accélération de 15 kV. Les échantillons ont été

recouverts d'une couche de carbone en utilisant un évaporateur carbone JEC-530 (JEOL Tokyo, Japon). Le dépôt a été fait par deux cycles de dépôt de 6s chacun sous une tension de 40V.

#### 1.1.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée

Les spectres réalisés correspondent aux différentes étapes du blanchiment. Ils ont été obtenus en réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) sur un spectromètre Frontier (Perkin Elmer). Les spectres ont été réalisés à température ambiante, avec une accumulation de 32 scans à une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$  dans la région comprise entre  $4\ 000$  et  $650\text{ cm}^{-1}$ . Pour chaque échantillon, trois spectres ont été réalisés puis corrigés en ligne de base. Les spectres sont ensuite normalisés et moyennés afin d'obtenir un spectre moyen pour chaque échantillon.

#### 1.1.5 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été mesurés avec un diffractomètre de poudre à focalisation Bragg-Brentano (Xpert-Pro Powder, Panalytical B.V., Almelo, Nederland) équipé d'un tube scellé à anode cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.790307\text{ \AA}$ ) et d'un détecteur à localisation linéaire PIXcel 1D. La tension et le courant d'opération ont été maintenus respectivement à 40 kV et 40 mA. Les mesures ont été réalisées entre  $10$  et  $90^\circ$  avec des pas de  $0.0525^\circ$  pour une durée totale de 3 h 30 min. La divergence latérale du rayon incident est contrôlée par des fentes de Soller de  $0.04^\circ$  et la taille du faisceau est déterminée par un masque de 15 mm. La divergence dans le plan  $2\theta$  est contrôlée avec des fentes de divergence programmable de  $\frac{1}{2}^\circ$  et une fente anti-diffusion fixe de  $1^\circ$ . La dimension latérale des cristaux dans la direction perpendiculaire au plan (200) est déterminée en utilisant l'équation de Scherrer ( $K=0.9$ ) et l'indice de cristallinité est calculé par la méthode de Segal.<sup>78,112,245</sup>

## 1.2 Résultats

### 1.2.1 Caractérisation microscopique des anas avant traitement

Les anas de lin utilisés sont issus d'une partie de la tige du lin et sont un coproduit industriel obtenu lors du teillage des tiges de lin. Les anas correspondent principalement au xylème et, dans une moindre mesure, au phloème qui est moins abondant. S'il est connu que les anas contiennent de la cellulose, la microscopie optique polarisée permet de confirmer la présence de cellulose cristalline dans le xylème grâce à la biréfringence de cette partie de la tige (figure 23A). En effet, la cellulose, qui est cristalline par essence, est le seul polymère de la paroi végétale à être un matériau biréfringent. Ceci confirme *a priori* que les anas sont une possible source de NCC.

Pour la suite de ce travail, les anas de teillage sont broyés en une fine poudre afin de rendre les deux traitements (blanchiment et hydrolyse) les plus homogènes possibles. Les mesures effectuées en MEB (figure 23b) donnent des fragments ayant la forme de tuiles. Leur longueur est comprise entre  $25$  et  $80\ \mu\text{m}$  et leur largeur est comprise entre  $8$  et  $12\ \mu\text{m}$ . Comme visualisé par microscopie optique, les parois des anas sont relativement fines : elles mesurent

entre 2 et 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur alors que les parois des fibres ont une épaisseur de l'ordre de 6 à 13  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur explique la topologie « tuile » observée en MEB.

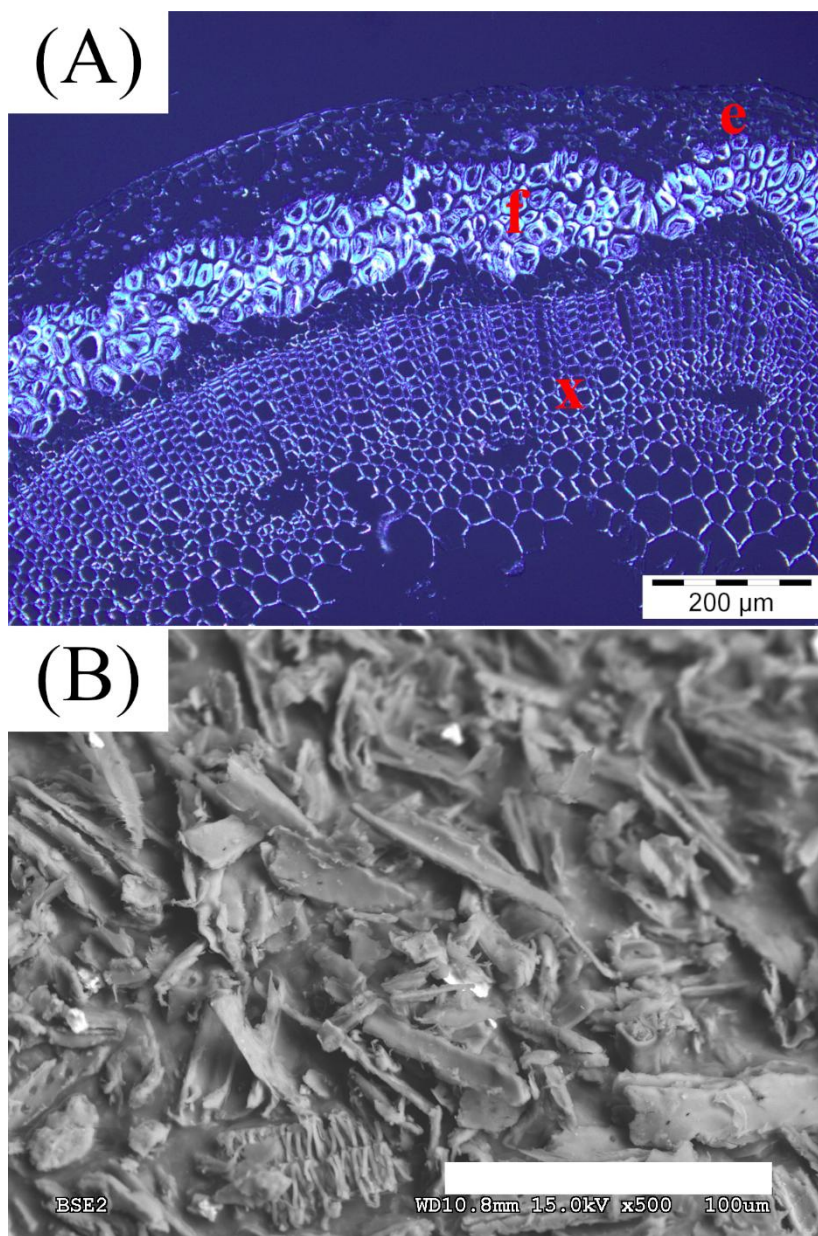


Figure 23 microscopie optique polarisée (A) d'une tige de lin avec l'épiderme (e), la fibre (f) et le xylème (x) ; image MEB d'anas de lin broyés (B) utilisé pour ce travail (barre d'échelle : 100  $\mu\text{m}$ )

### 1.2.2 Rendement

Les anas de lin ont été soumis à un traitement sans chlore en trois étapes afin d'isoler la cellulose qui servira à la préparation de NCC. Le rendement massique de l'extraction au Soxhlet est de 91%, le rendement global après traitement à la soude est de 55%, et enfin celui



du blanchiment est de 54%. Le rendement est supérieur au rendement attendu en cas de délignification totale car (i) la composition en cellulose des anas est en général comprise entre 34 et 53 % (ii) une analyse interne par les méthodes TAPPI T222 et T203 a démontré un taux de cellulose de 39%.<sup>2,3,246</sup> Il convient donc d'analyser les résidus de cette extraction par spectroscopie vibrationnelle afin d'identifier les composants résiduels. C'est l'objet de la partie suivante.

### 1.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge effectuée sur les anas blanchis confirme la présence de cellulose avec des bandes spécifiques de la cellulose I (figure 24). Les bandes caractéristiques de la cellulose (voir chapitre 1) se retrouvent notamment à 3336  $\text{cm}^{-1}$  (C(3)O-H), 3305  $\text{cm}^{-1}$  (C(6)O-H), 2900  $\text{cm}^{-1}$  (élongation -CH), 1422  $\text{cm}^{-1}$  (déformation des  $\text{CH}_2$ ), 1368  $\text{cm}^{-1}$  (déformation -CH), 1158  $\text{cm}^{-1}$  (déformation asymétrique de la liaison C-O-C), 1105  $\text{cm}^{-1}$  (déformation asymétrique du cycle), 1053  $\text{cm}^{-1}$  (déformation du C-O), 1029  $\text{cm}^{-1}$  (déformation de C(6)-O) et 897  $\text{cm}^{-1}$  (vibration de la liaison C-O-C).

La bande à 1732  $\text{cm}^{-1}$ , significative de la présence d'hémicellulose, disparaît après lessivage à la soude (figure 24). Cette bande est visible dans les spectres du xyloglucane, du glucomannane ou du xylane.<sup>247-249</sup> Dans ce travail, sa disparition coïncide avec une perte de 36 % en masse. La quantité d'hémicellulose étant comprise entre 13 et 26% dans la littérature (21% selon mesures internes suivant standard TAPPI), il est probable que l'intégralité des hémicelluloses aient été extraites lors de cette étape. Néanmoins, cette bande concerne la fonction acétyle des hémicelluloses. Une analyse des sucres indiquerait très probablement la disparition complète des hémicelluloses (en prenant en compte le pourcentage massique perdu lors de cette étape). De plus, de la lignine « récalcitrante » a très probablement résisté aux différents traitements : les spectres infrarouges montrent tous des bandes caractéristiques à 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1590  $\text{cm}^{-1}$  et 1508  $\text{cm}^{-1}$  (vibration du squelette aromatique), 1460  $\text{cm}^{-1}$  (déformation C-H) et 1265  $\text{cm}^{-1}$  (étirement d'un cycle).<sup>247,249-252</sup> Deux bandes situées à 2920  $\text{cm}^{-1}$  et 2850  $\text{cm}^{-1}$  (vibration d'élongation C-H de groupes aromatiques ou de molécules aliphatiques) sont absentes après l'extraction au Soxhlet. Ces bandes sont parfois attribuées à la lignine, mais la persistance des bandes de lignine susmentionnées et l'étape d'extraction concernée indiquent plutôt la présence de composés solubles comme les cires.

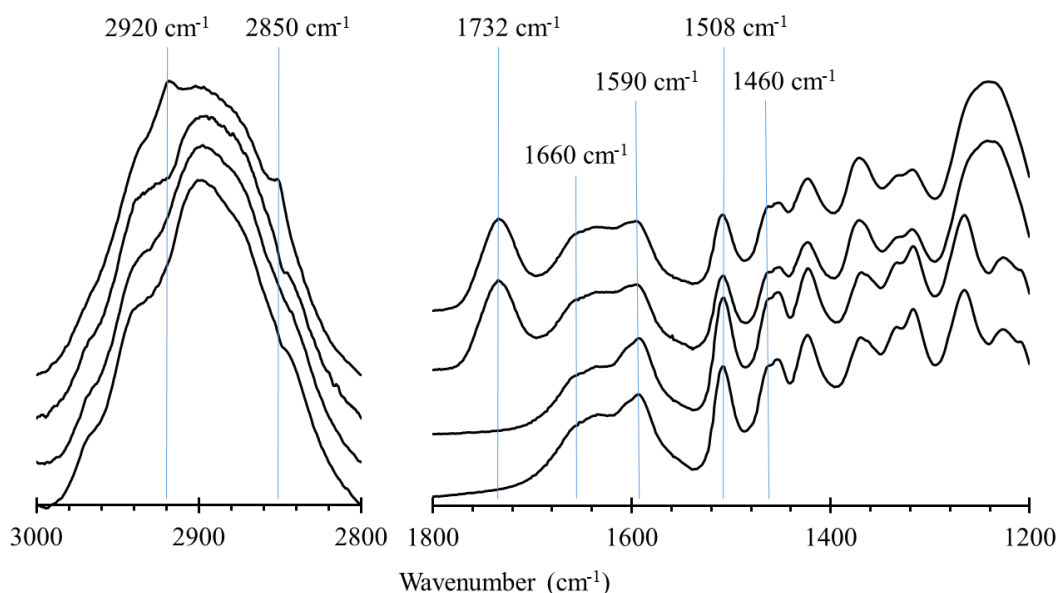


Figure 24 Spectres IR en absorbance des matériaux à différents stades de l'extraction avec, de haut en bas : anas broyés, anas dégraissés, anas ayant subi le traitement à la soude et anas blanchis

#### 1.2.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X confirme la présence de cellulose cristalline avec des diffractogrammes typiques de cellulose I tout au long du procédé (figure 25). Les diffractogrammes montrent la présence de petits cristaux de cellulose en comparaison aux cristaux de coton, fibres de lin ou tuniciers. Leur dimension latérale est estimée selon la direction orthogonale au plan de diffraction (200) et avec l'équation de Scherrer. Les dimensions trouvées sont de 27 Å pour les anas broyés et de 36 Å après blanchiment (voir tableau 9).<sup>253,254</sup> Il est bien connu que la soude peut dissoudre de très petits cristallites, ce qui déplace la distribution de taille moyenne vers des valeurs plus élevées.<sup>255</sup> De plus, les étapes de gonflement et de lessivage des composés pariétaux confèrent une mobilité supplémentaire aux oligomères de cellulose. Cette mobilité accrue peut entraîner une cocristallisation au séchage qui se traduit par une augmentation de la taille apparente des cristallites. Cette augmentation est plus spectaculaire après le lessivage à la soude (+ 19%), ce qui laisse entendre que les hémicelluloses jouent en particulier un rôle d'espaceurs dans l'arrangement des chaînes de cellulose les plus en périphérie des cristallites. On remarque aussi la signature du quartz dans le diffractogramme par la présence d'une raie de Bragg à 31°. Le taux de quartz a été évalué indépendamment à ce travail par la méthode de Rietveld (non présenté) et il a été mesuré une proportion de 0,4% de quartz dans le matériau.

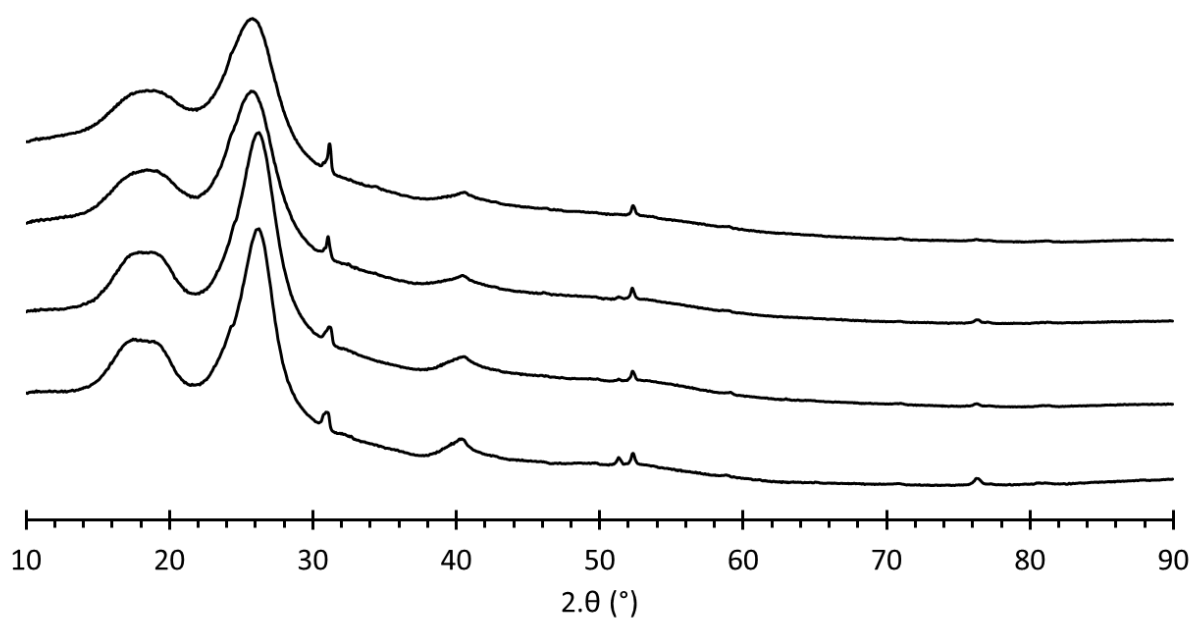


Figure 25 Diffractogrammes sur poudre des anas broyés, anas dégraissés, anas traités à la soude et anas blanchis (de haut en bas).

Tableau 9 Résultats de la DRX sur les différents échantillons lors du blanchiment et de l'hydrolyse.

	<b>Anas broyés</b>	<b>Anas dégraissés</b>	<b>Anas traités à la soude</b>	<b>Anas blanchis</b>
<b>Position du pic (200) (°)</b>	25,86	25,82	26,21	26,18
<b>FWHM (°)</b>	3,47	3,36	2,82	2,65
<b>Taille (Å)</b>	27,3	28,2	33,6	35,8
<b>CrI (%)</b>	36	40	53	54

## 2 Taille et forme des NCC

### 2.1 Méthodes

#### 2.1.1 Hydrolyse acide

Les anas blanchis ont été mis en suspension dans de l'eau puis broyés avec un ultraturrax (IKA T18 Basic) pendant 3 min à 7 000 tours/min puis pendant 2 min à 11 000 tours/min. La suspension a été ensuite filtrée sur un filtre en nylon puis le film a été séché à température ambiante sous une hotte. Le film cellulosique a été alors séparé du filtre.

Le bas d'un dessiccateur a été rempli d'acide chlorhydrique (80 ml dans un dessiccateur de 100 mm de diamètre). Afin d'obtenir un équilibre ( $P_{\text{HCl}} = 2.9 \text{ kPa}$ ), la valve a été ouverte pendant 2 jours puis fermée un jour entier avant de commencer l'hydrolyse. Les films cellulosiques ( $\approx 1,0 \text{ g}$  ; humidité :  $30 \pm 6 \text{ wt. \%}$ ) ont été introduits rapidement dans le dessiccateur. Les durées d'hydrolyse sont de : 30 min, 1h, 2h, 4h et 8h. Les films ont été ensuite introduits dans de l'eau (250 ml) afin de stopper l'hydrolyse. La cellulose hydrolysée a été filtrée puis introduite à nouveau dans 250 ml d'eau. La suspension a été soumise à des ultrasons à haute intensité (Bioblock Scientific, model vibracell 75115, 500 W, 20 kHz) programmés à une puissance de 40% d'une durée de 1h 40 de traitement (consigne : 1h ; 3 s de pulsations, 2 s d'arrêt). L'énergie moyenne transmise à la suspension est de  $171 \pm 5 \text{ kJ}$ . Un échantillon de référence (blanc) est aussi réalisé, utilisant le même processus sans hydrolyse.

#### 2.1.2 Rendement

Des aliquots de 30 ml ont été remplis de la suspension de NCC ( $\approx 3 \text{ g.L}^{-1}$ ) et laissés à sécher sous hotte. Le séchage a été contrôlé en mesurant les poudres de NCC secs trois fois à une demi-journée d'intervalle. Le poids des résidus secs a été alors utilisé pour estimer le rendement de l'hydrolyse. Ce rendement est exprimé en masse sèche de NCC comparé à la masse d'anas blanchis avant hydrolyse. Les mesures sont réalisées en *duplica*.

#### 2.1.3 Microscopie à force atomique

Les NCC ont été observés en utilisant un microscope à force atomique (Innova, Brücker). Les suspensions furent diluées à  $0.06 \text{ g.L}^{-1}$ , une goutte déposée sur un mica fraîchement clivé puis la goutte fut laissée à sécher. Les scans ont été réalisés en mode *tapping* dans l'air avec des pointes Tespa V2 (Brüker, 320 kHz, 42 N/m, 7 nm tip radius). La hauteur des NCC a été mesurée avec le logiciel Nanoscope analysis (Brücker).

#### 2.1.4 Microscopie électronique en transmission

La longueur et la largeur de NCC a été mesurée par microscopie électronique en transmission avec un Jeol JEM-1011 TEM équipé d'un filament en tungstène placé sous une tension d'accélération de 80 kV. Des grilles en cuivre recouvertes par un film de formvar (0.5% dans du dichlorométhane) furent utilisées comme substrat. Les grilles ont été d'abord placées dans un appareil de plasma (glow discharge, Elmo, Cordouan Technologies) afin de rendre les grilles hydrophiles. Chaque suspension ( $0.06 \text{ g.L}^{-1}$ ) fut traitée aux ultrasons à haute intensité

(Vibracell 75115) pendant 5 min (3s de pulsation, 2s de repos, 40% d'intensité, énergie moyenne : 13 367 J) puis une goutte de 3  $\mu$ l fut ensuite déposée sur la grille. Après 10 min, l'excès de suspension fut éliminé, 3  $\mu$ L d'acétate d'uranyle (1,5 %) fut déposé sur la grille pendant 1 min dans une boîte noire, à l'abri de la lumière. Le surplus de liquide fut éliminé et les grilles laissées à sécher sous hotte. Deux grilles furent analysées par échantillon.

### 2.1.5 Spectroscopie RMN du $^{13}\text{C}$ en polarisation croisée et rotation de l'angle magique

Les travaux de  $^{13}\text{C}$  RMN du solide en polarisation croisée avec rotation de l'angle magique ont été réalisés avec un spectromètre Bruker AV III 400 avec une fréquence de résonance du  $^{13}\text{C}$  à 100.66 MHz et équipé avec une sonde Bruker 4 mm à double résonance. Les spectres ont été obtenus à une vitesse de rotation de 12 kHz et 12 288 acquisitions sont additionnées pour constituer le spectre final. Les acquisitions étaient séparées par un délai de recyclage de 1,5 s. Un temps de contact de 2 000 ms fut employé. Les déplacements chimiques du  $^{13}\text{C}$  sont étalonnés sur ceux du tétraméthylsilane.

La quantité relative de cellulose située dans les régions « amorphes » ou à la surface des cristaux est déterminée en mesurant l'aire entre la ligne de base et le spectre entre 79 et 86 ppm. La quantité relative de cellulose située à l'intérieur des cristallites est estimée par l'aire comprise entre 86 et 94 ppm. Le ratio  $I_{\alpha}:I_{\beta}$  est estimé en utilisant les trois bandes C-1 de la cellulose entre 100 et 108 ppm.<sup>51</sup> Le calcul est basé sur les aires relatives après l'ajustement des trois fonctions gaussienne correspondant à la phase  $I_{\beta}$  (104.1 et 105.3 ppm) et la phase  $I_{\alpha}$  (104.7 ppm).

### 2.1.6 Potentiel $\zeta$

Le potentiel  $\zeta$  fut mesuré avec un Zeta Sizer Nano-Z équipé d'une cellule *dip cell* (Malvern Instrument, Malvern UK). Les mesures furent répétées 5 fois et la concentration de la suspension en NCC a été fixée à 0.1 g.L<sup>-1</sup>. Les résultats furent analysés avec le logiciel Malvern (version 7.11, Malvern, UK) et l'équation de Schmoluchowski non corrigée en viscosité.

### 2.1.7 Diffraction des rayons X

#### 2.1.7.1 Mesures

Les diffractogrammes ont été mesurés avec un diffractomètre de poudre à focalisation Bragg-Brentano (Xpert-Pro Powder, Panalytical B.V., Almelo, Nederland) équipé d'un tube scellé à anode cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.790307 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur à localisation linéaire PIXcel 1D. La tension d'opération et le courant ont été maintenus respectivement à 40 kV et 40 mA. Les mesures ont été effectuées entre 10 et 80° avec des pas de 0.0131° pour une durée totale de 8h. La divergence latérale du rayon incident a été contrôlée par des fentes de Soller de 0.04° et un masque de 15 mm. La divergence dans le plan 2. $\theta$  a été contrôlée avec des fentes de divergence programmables de 1/2°.

### 2.1.7.2 Elargissement anisotrope des raies de diffraction

Les résultats ont été analysés avec une méthode de Rietveld adaptée d'une méthode développée au laboratoire et déjà publiée.<sup>43</sup> Cette méthode décrit les cristaux de cellulose I<sub>β</sub> comme des cristaux anisotropes avec une taille et une forme déterminées dans l'espace direct. La méthode est modifiée dans le présent travail afin d'améliorer la description tridimensionnelle des cristaux : alors que la publication originale décrit la distribution de taille des cristallites sous la forme de bâtonnets droits avec une section transverse en forme de superellipse (4 paramètres au total), la méthode utilisée dans ce travail les décrit en tant que superellipsoïde (5 paramètres). Une superellipsoïde est une courbe de Lamé en trois dimensions.

La distribution anisotrope de taille est décrite dans l'espace direct par les équations suivantes :

$$x = r_x \cdot \text{sign}(\cos\omega \cdot \sin\chi) \cdot |\sin\chi|^m \cdot |\cos\omega|^n \quad (1)$$

$$y = r_y \cdot \text{sign}(\sin\omega \cdot \sin\chi) \cdot |\sin\chi|^m \cdot |\sin\omega|^n \quad (2)$$

$$z = r_z \cdot \text{sign}(\cos\chi) \cdot |\cos\chi|^m \quad (3)$$

Avec  $\omega \in [-\pi; \pi[$  and  $\chi \in [-\pi; \pi[$ . L'axe x (respectivement z) est orienté selon l'axe cristallographique **a** (respectivement **c**). L'axe z est donc l'axe long des cristallites. Dès lors,  $m$  décrit la forme longitudinale et  $n$  la forme latérale (ou en section transverse par rapport à l'axe long). Les valeurs proches de 0 décrivent une forme carrée, une valeur de 1 décrit une ellipse, une valeur de 2 décrit une forme de losange et des valeurs supérieures à 2 décrivent des courbes concaves entre les coins du losange. Toutes les valeurs intermédiaires sont bien évidemment envisageables. On trouve parfois le terme *squircle* pour décrire les formes prises par la distribution lorsque  $m$  ou  $n$  ont des valeurs choisies dans l'intervalle ]0 ; 1[. Pour chaque plan de diffraction ( $hkl$ ), le diamètre des cristaux dans la direction orthogonale au plan est :

$$d_{hkl} = 2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (4)$$

Le lien entre la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM) et  $d_{hkl}$  est donné par l'équation de Scherrer avec une valeur de  $K=0,9$ .<sup>245</sup> De plus, une relation homothétique est trouvée entre la forme en 3D de la distribution de taille et le spectre de largeur à mi-hauteur du diffractogramme. Pour chaque plan ( $hkl$ ), il existe un vecteur  $\mathbf{n}^{hkl}$  normal à ce plan qui obéit à l'équation suivante :

$$\mathbf{n}^{hkl} = \begin{pmatrix} n_x^{hkl} \\ n_y^{hkl} \\ n_z^{hkl} \end{pmatrix} = \alpha \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (5)$$

Le vecteur  $\mathbf{n}^{hkl}$  est une fonction des paramètres du réseau cristallin et il est exprimé dans l'espace direct  $\mathbb{R}^3$ . Les équations sont résolues algébriquement afin de déterminer  $\alpha$ ,  $\omega$  et  $\chi$  pour chaque plan ( $hkl$ ) en fonction des paramètres de la superellipsoïde. Résoudre la forme et la taille des cristaux d'un diffractogramme expérimental revient à déterminer les valeurs de  $r_x$ ,  $r_y$ ,  $r_z$ ,  $m$  and  $n$ . Cela peut être facilement résolu par une méthode des moindres carrés afin de minimiser les différences entre les diffractogrammes expérimentaux et les modèles. Des exemples sont montrés ci-dessous (figure 26 et 27). La taille et le rapport d'aspect ont une influence importante sur le diffractogramme (figure 26 a et b). Les pics représentant les plans de diffractions (110) and ( $1\bar{1}0$ ) sont affectés par la forme latérale des cristaux, c'est à dire le paramètre  $n$ . Pour des valeurs de  $n < 1$ , les pics peuvent apparaître bien séparés en deux raies de diffraction alors qu'ils sont superposés pour des valeurs de  $n \geq 1$  (figure 26c). Le paramètre  $m$  correspond à la forme longitudinale et il influe plus modérément sur le diffractogramme en affectant la raie (102) ainsi que les plans de diffraction ( $h k 3$ ) présents pour  $2.\theta > 30^\circ$  (figure 26d). Ces raies de diffraction ne sont généralement pas analysées lors des études par ajustement des courbes qui se focalisent sur les trois raies (110), ( $1\bar{1}0$ ) et (200). Ce modèle est donc nécessaire pour obtenir les informations tridimensionnelles. Il est aussi possible de tracer une coque discrète ou chaque point est placé perpendiculairement au plan de diffraction et à une distance de l'origine égale à la moitié du diamètre du cristallite (figure 27).

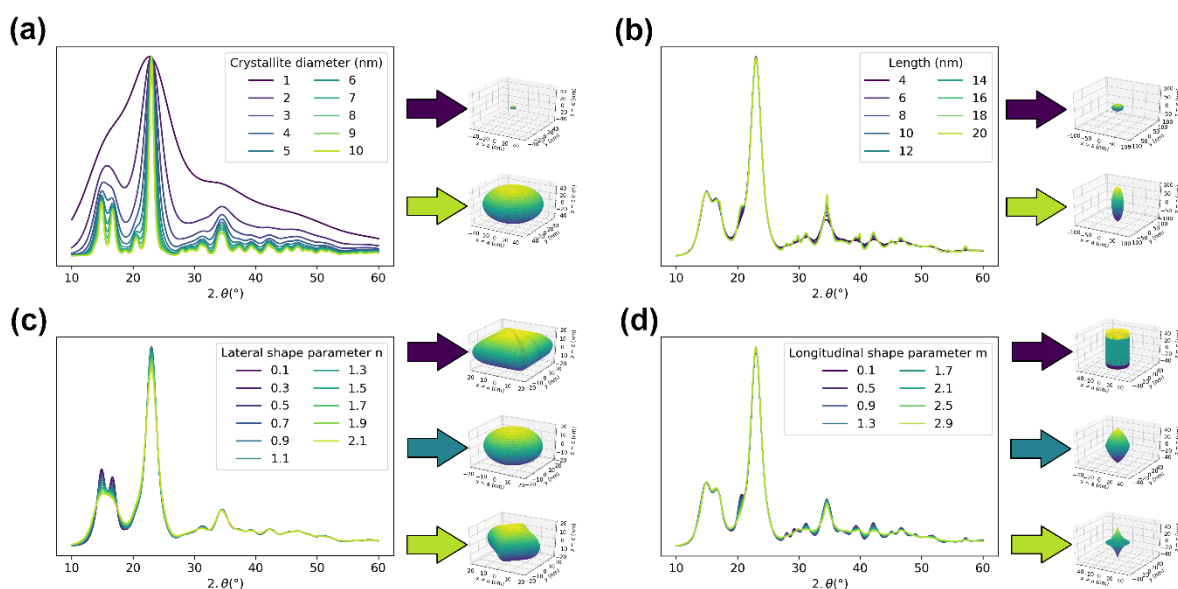


Figure 26 Diffractogrammes simulés de (a) cristaux isotropes de cellulose  $I_\beta$  avec  $m = n = 1$  et  $r_x = r_y = r_z$ , (b) cristaux allongés de cellulose  $I_\beta$  avec  $m = n = 1$  et  $r_x = r_y = 2$  nm, (c) cristaux de cellulose  $I_\beta$  déformés latéralement avec  $r_x = r_y = r_z = 2$  nm et  $m = 1$  et (d) cristaux de cellulose  $I_\beta$  déformés longitudinalement avec  $r_x = r_y = 2$  nm,  $r_z = 5$  nm et  $n = 1$ .

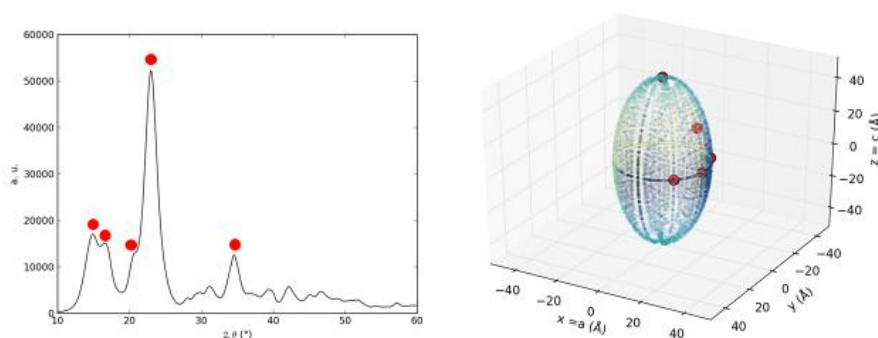


Figure 27 Représentation d'un diffractogramme de poudre standard (gauche) obtenu par le calcul et distribution spatiale des tailles (droite) pour  $m = n = 1$ ,  $r_x = r_y = 20 \text{ \AA}$  et  $r_z = 50 \text{ \AA}$ .

La « coque discrète » est une représentation des points projetés sur la forme de super ellipsoïde pour chaque plan (hkl). Les raies de diffraction les plus intenses correspondant au plan (110), (1 $\bar{1}$ 0), (102), (200) et (004) sont représentées par des points rouges sur les deux figures.

### 2.1.7.3 Implémentation et modèle triphasique

Comme décrit précédemment, le signal est la somme de trois composantes : le fond continu, un signal fortement élargi correspondant à la diffusion du faisceau par des domaines isotropes (en taille et en orientation) de cellulose IV<sub>1</sub> épais de seulement 2 à 3 chaînes, et enfin un signal caractérisé par des raies étroites qui correspondent à la diffraction du faisceau par des cristaux plus larges de cellulose I <sub>$\beta$</sub> , de l'ordre de 25-60 Å de diamètre.<sup>43</sup> Le fond continu comprend une gaussienne centrée à  $2\theta = 0^\circ$  et un polynôme d'ordre zéro (constante). Cette forme prend en compte les contributions principales du fond: la diffusion incohérente (Compton), la diffusion cohérente et la diffusion de l'air.<sup>256</sup> La cellulose IV<sub>1</sub> est sélectionnée comme forme désordonnée de la cellulose I <sub>$\beta$</sub> .<sup>43,77,151,257</sup> L'orientation préférentielle de la cellulose I <sub>$\beta$</sub>  est modélisée d'une manière simple en utilisant l'approche de March-Dollase le long de l'axe  $c$ .<sup>43</sup>

De plus, la proportion de défauts d'empilement  $I_\alpha/I_\beta$  est estimée en utilisant la liste des facteurs de structure publiée par Driemeier et Francisco dans leur travail utilisant le logiciel Diffax.<sup>72</sup> Ces facteurs de structure sont intégrés dans l'analyse. Les équations sont résolues en utilisant un solveur dans Microsoft Excel et la méthode des moindres carrés. Les paramètres suivants sont utilisés pour la cellulose I <sub>$\beta$</sub>  : les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , et  $\gamma$ , l'intensité de l'orientation préférentielle (paramètre de March-Dollase), la contribution (intensité) de la phase, les paramètres de forme  $r_x$ ,  $r_y$ ,  $r_z$ ,  $m$ ,  $n$  et la proportion de défauts d'empilement. Les paramètres des cristaux de cellulose IV<sub>1</sub> sont leur contribution au signal (intensité) et leur largeur, dans l'hypothèse d'une taille isotrope. Concernant le fond, la hauteur et la largeur de la fonction gaussienne centrale ainsi que la valeur du polynôme d'ordre zéro sont calculés. Le calcul a lieu jusqu'à ce que les variations du coefficient de corrélation entre les données expérimentales et les données simulées soient inférieures à 1 ‰. La représentation paramétrique de la forme est dessinée en utilisant les bibliothèques matplotlib et numpy dans Python.



## 2.2 Résultats

### 2.2.1 Rendement, microscopie et potentiel $\zeta$

La production de NCC à partir d'anas blanchis est réalisée par hydrolyse du substrat dans une atmosphère saturée en vapeur d'HCl. Différents temps d'hydrolyse sont étudiés. Le rendement est réalisé par méthode gravimétrique. Les résultats sont compris entre 89 et 92 % en masse de NCC pour tous les temps d'hydrolyse (tableau 2). Un blanc a permis de montrer que 2% de la masse est perdu lors des différentes étapes du processus de production (trempe, filtration, ultrasons...). Les NCC sont observés au MET (figures 28 et 29). Cette technique permet de déterminer la longueur et la largeur des NCC. Généralement, les nanoparticules ont l'apparence de bâtonnets droits et ponctués par des genoux sur leur longueur. Ces genoux sont observés dans d'autres travaux et ils correspondent plutôt à des défauts cristallins qu'à des régions « amorphes », même si une certaine incertitude reste permise.<sup>13,244</sup> La largeur des nanoparticules est comprise entre 10 et 22 nm tandis que la longueur observée est entre 160 et 800 nm (figure 31). Les dimensions diminuent à mesure que le temps d'hydrolyse augmente, mais elles sont relativement stables après deux heures d'hydrolyse à l'HCl (figure 31). La dispersion des dimensions mesurées diminue aussi avec l'augmentation du temps d'hydrolyse tout au long de l'expérience, jusqu'à 8 h d'exposition. Ceci est probablement dû au fractionnement des particules les plus récalcitrantes après un long temps d'hydrolyse. Les nanoparticules apparaissent très souvent comme des agrégats de petits cristallites collés les uns aux autres. Dans ce cas, les plus petits domaines ont des dimensions individuelles de 2 à 4 nm en largeur. On peut parfois observer aussi des disques d'un diamètre compris entre 10 et 35 nm (figure 28 F). Ces disques, du fait de leur topologie et de la discussion sur la composition des anas, sont probablement des nanoparticules de lignine.<sup>258</sup>

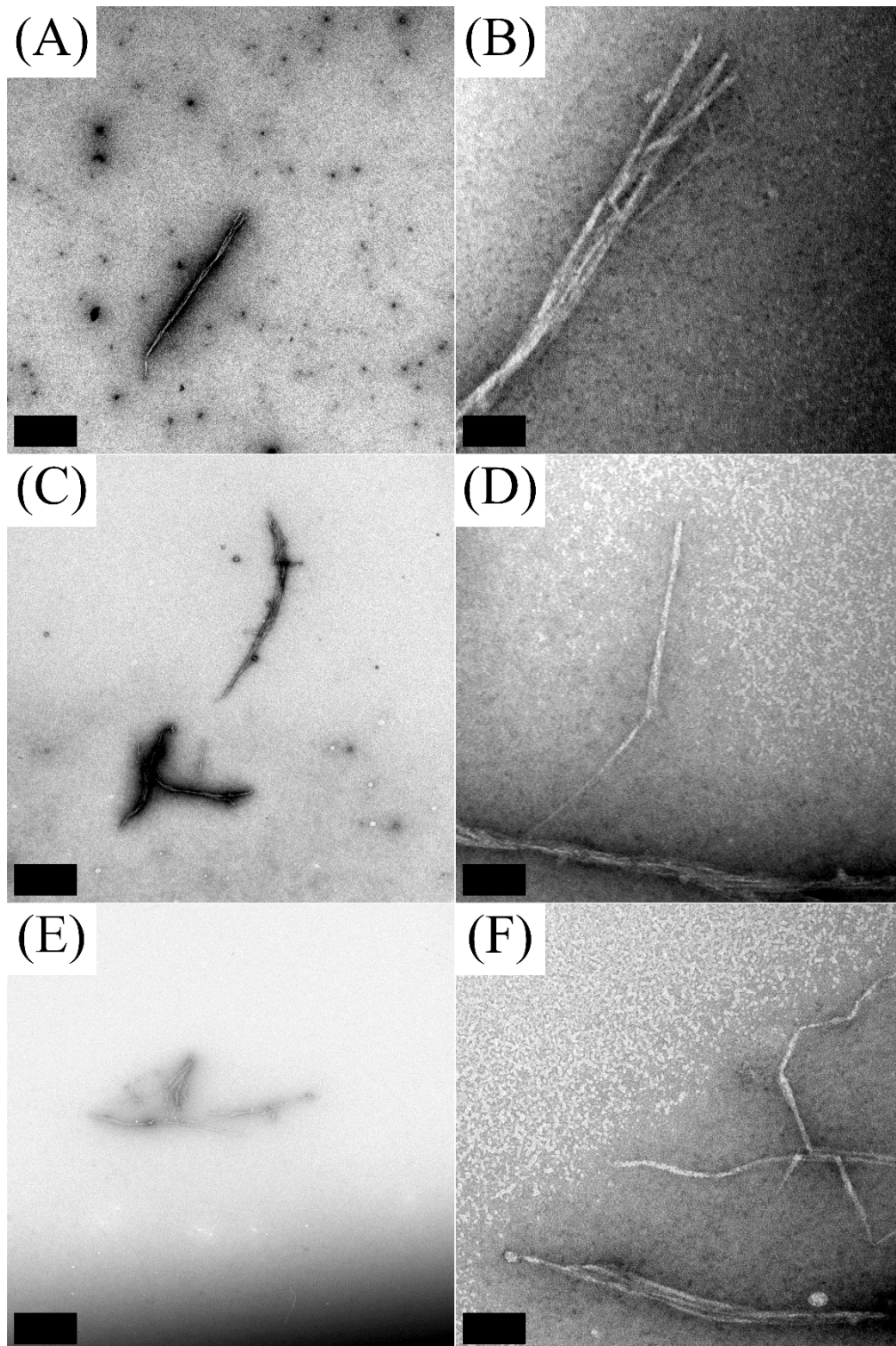
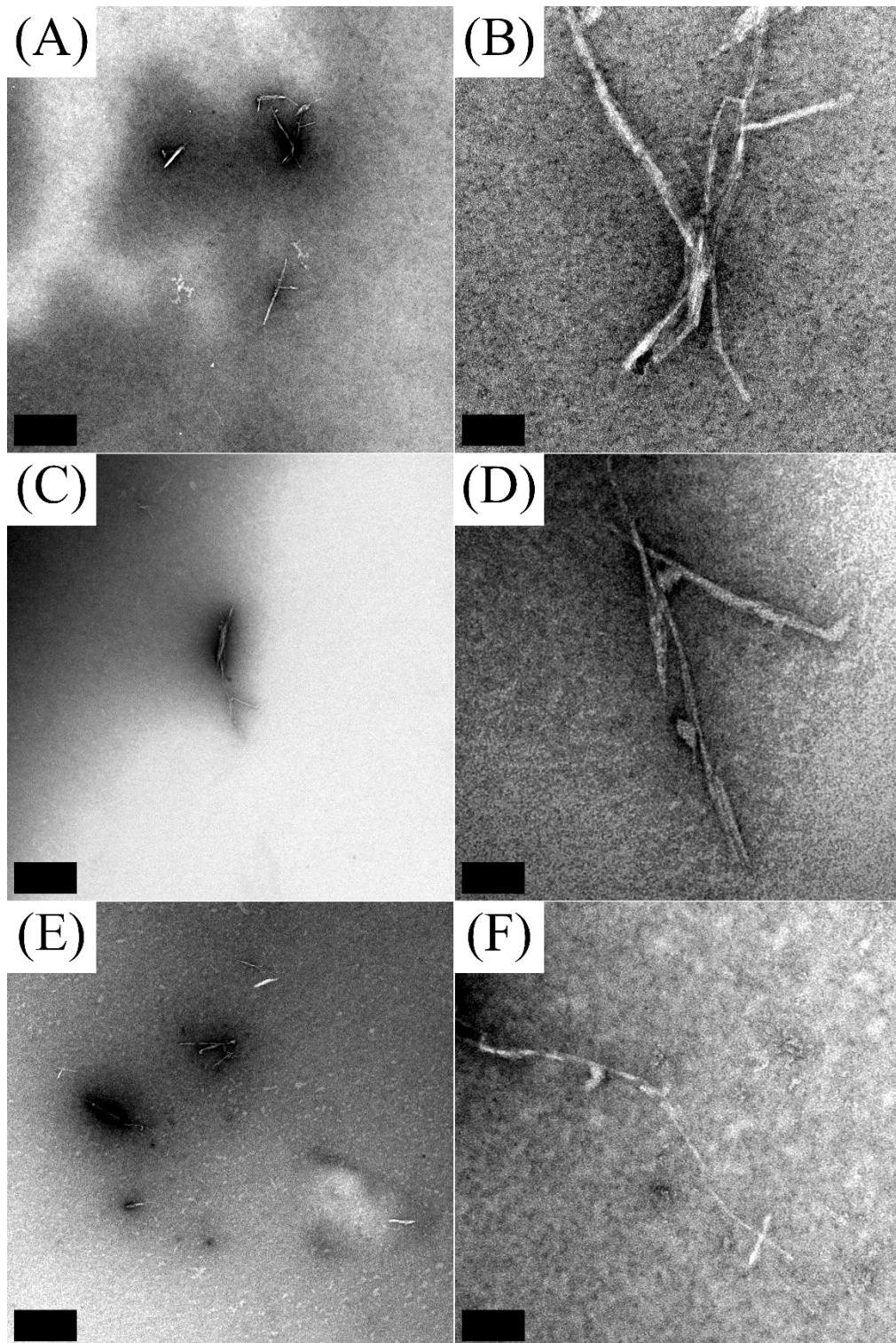
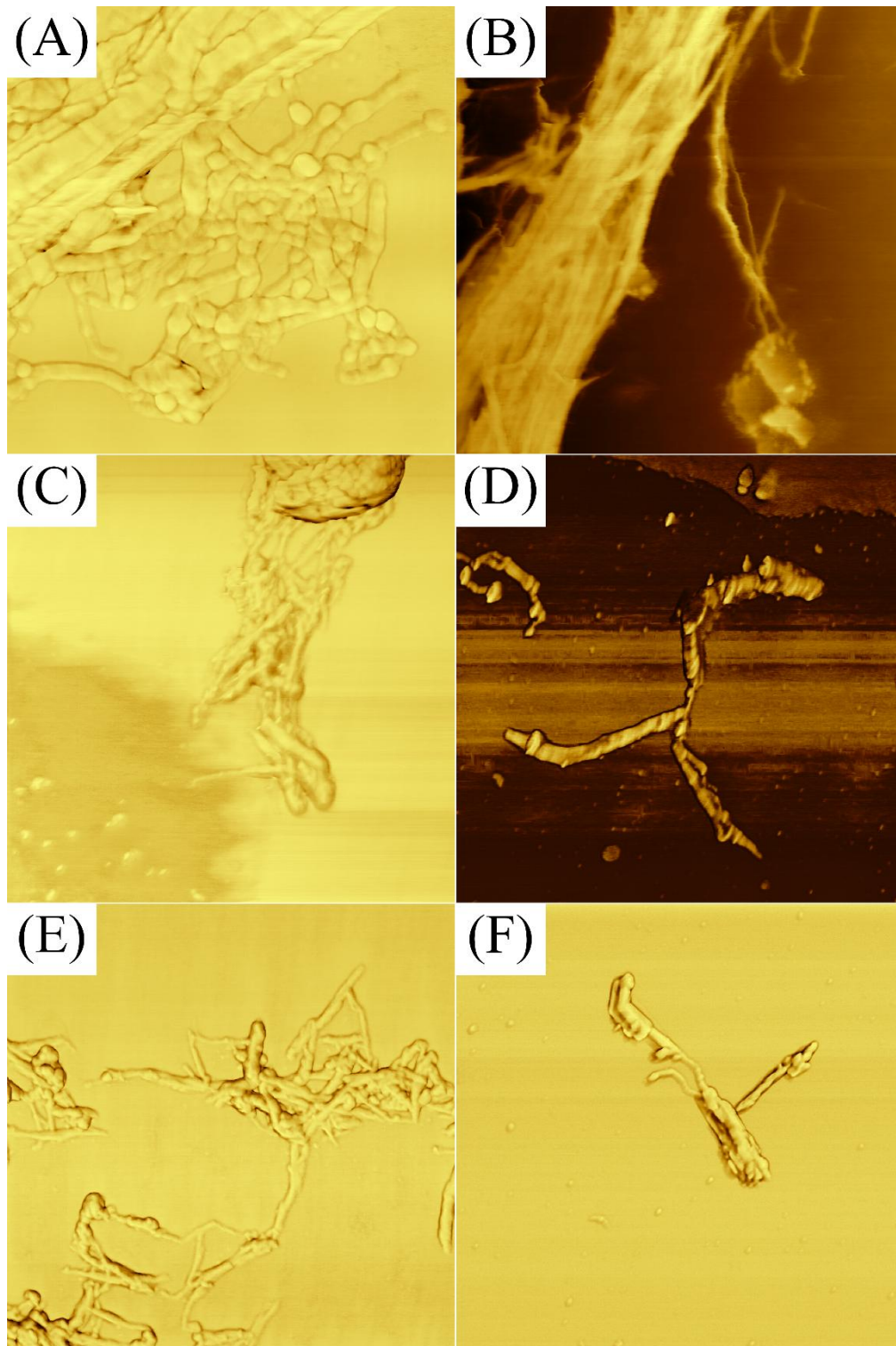


Figure 28 Microscopie électronique en transmission des NCC déposés sur un film de formvar. Colonne de gauche : barre d'échelle de 400 nm. Colonne de droite : barre d'échelle de 20 nm. (A) et (B) : Pas d'hydrolyse, (C) et (D) : après 30 min d'hydrolyse, (E) et (F) : après 1h d'hydrolyse.



*Figure 29 Microscopie électronique en transmission des NCC déposés sur film de formvar. Colonne de gauche : barre d'échelle de 400 nm. Colonne de droite : barre d'échelle de 20 nm. (A) et (B) : après 2h d'hydrolyse, (C) et (D) : après 4h d'hydrolyse, (E) et (F) : après 8h d'hydrolyse.*



*Figure 30 Microscopie à force atomique des NCC. (A) sans hydrolyse, (B) après 30 min d'hydrolyse, (C) après 1h d'hydrolyse, (D) après 2h d'hydrolyse, (E) après 4h d'hydrolyse et (F) après 8h d'hydrolyse. Les dimensions des images sont 2\*2  $\mu$ m.*

La microscopie à force atomique permet d'obtenir des informations complémentaires comme l'épaisseur des nanoparticules déposées sur un mica (figure 30). Les valeurs avant hydrolyse ne sont pas données à cause du biais induit par la présence de microfibrilles de dimensions nanométriques produites par le traitement aux ultrasons : une moyenne en nombre ne saurait refléter une moyenne sur le volume analysé. La hauteur des nanoparticules est mesurée à ~ 30 nm après 30 min d'hydrolyse et ~ 12 nm après 8h d'hydrolyse (tableau 10). Comme la largeur mesurée avec le MET, la hauteur des NCC est relativement stable après 2h d'hydrolyse, mais la dispersion est plus faible après 4 et 8h. Une hydrolyse de 24h a également été réalisée mais les dimensions ne montrent pas d'évolution significative comparées aux dimensions mesurées après 8h d'hydrolyse (les résultats ne sont pas présentés). Ces résultats montrent l'efficacité de la méthode à l'HCl gazeux pour produire facilement des NCC. Leung *et al.* (2011) ont produit des NCC carboxylés avec des anas de lin en utilisant du persulfate d'ammonium (APS) selon une méthode « *one-pot* », à 60°C pendant 16h et sans blanchiment préalable.<sup>162</sup> Les NCC produits dans ce travail sont plus fins (5,1 nm) et plus longs (296 nm), ce qui est possiblement plus intéressant pour des applications en rhéologie ou dans le domaine du composite car le rapport d'aspect est plus important (il faudrait cependant les comparer). Néanmoins, le rendement total de 22% est bien plus faible que le rendement obtenu ici : le rendement est de 49% en prenant en compte le prétraitement effectué sur les anas.

Les NCC produits avec de l'acide sulfurique ou de l'APS possèdent des charges de surface négatives à cause de la présence de groupes ionique greffés. En général, le potentiel  $\zeta$  de ces particules est largement inférieur à -40 mV et de l'ordre de -60 à -70 mV.<sup>259–263</sup> Les NCC produits ici ont un potentiel  $\zeta$  supérieur à -30 mV, ce qui n'est pas assez pour générer une répulsion électrostatique telle que les nanoparticules ne s'agrègent pas (tableau 10). Le fait d'avoir des particules plus larges que celles reportées dans les travaux de Leung et al. peut s'expliquer par cette faible répulsion électrostatique plus que par la quantité de matériau hydrolysé.<sup>162</sup> La recondensation des lignines peut aussi expliquer l'évolution du potentiel  $\zeta$  après une exposition prolongée aux vapeurs d'acide (Pouteau et al. 2005; Papadopoulos et al. 2009).

Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

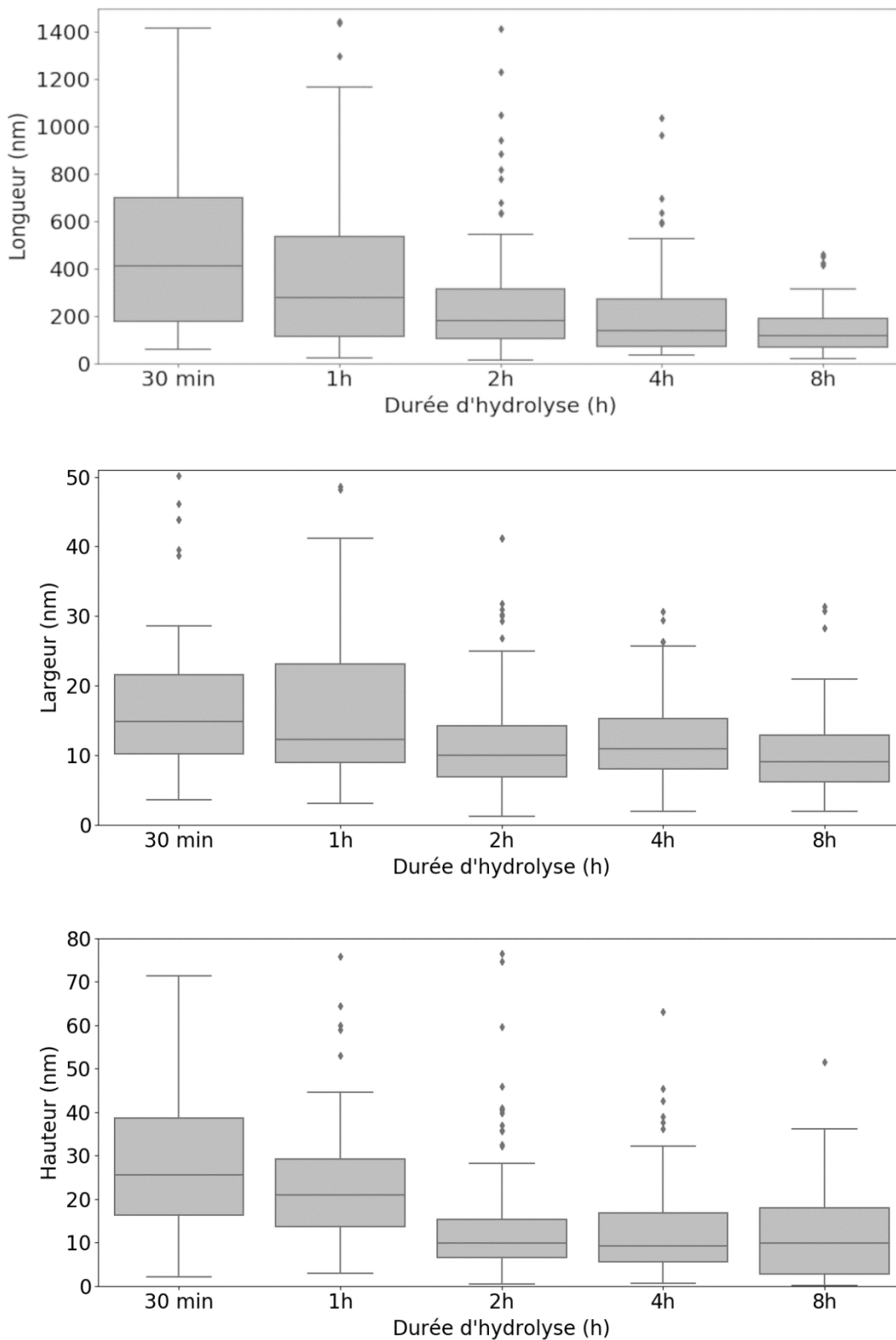


Figure 31 Diagrammes en boîtes des dimensions des nanoparticules après plusieurs temps d'hydrolyse

Tableau 10 Tableau récapitulatif des dimensions moyennes ( $\pm$  écart-types) mesuré(e)s par MET, AFM, potentiel  $\zeta$  et rendement de l'hydrolyse en fonction de la durée d'exposition aux vapeurs d'HCl.

Temps d'hydrolyse	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Rapport d'aspect	Hauteur (nm)	Potentiel $\zeta$ (mV)	Rendement (%)
Reference	23678 $\pm$ 7455	96 $\pm$ 251	22 $\pm$ 17	/	-29	98
30 min	803 $\pm$ 2151	22 $\pm$ 33	31 $\pm$ 20	29 $\pm$ 18	-24	89
1 h	475 $\pm$ 579	21 $\pm$ 24	25 $\pm$ 19	26 $\pm$ 22	-29	90
2 h	247 $\pm$ 231	12 $\pm$ 7	23 $\pm$ 19	13 $\pm$ 11	-19	92
4 h	196 $\pm$ 179	12 $\pm$ 7	16 $\pm$ 11	15 $\pm$ 26	-9	90
8 h	144 $\pm$ 103	10 $\pm$ 6	16 $\pm$ 13	12 $\pm$ 11	-9	90

### 2.2.2 Cristallinité

La cellulose est souvent analysée par diffraction des rayons X. L'analyse des diffractogrammes est très souvent simplifiée pour extraire des données immédiatement discutables. La première méthode commune est une technique d'ajustement de courbe par ajustement de fonctions de distribution. Cette technique se concentre sur les trois à cinq raies de Bragg les plus proéminentes. Néanmoins, un grand nombre de raies de diffraction de faible et moyenne intensités sont alors imputées au fond « amorphe » et non prises en compte dans le calcul.<sup>43,113,264,265</sup> Il n'est pas non plus possible de déterminer la forme des cristaux avec une telle routine, même si une approximation de leur taille dans certaines directions reste largement possible. La deuxième méthode s'appuie sur une simulation du diffractogramme de poudre en entier en utilisant les principes premiers de la diffraction et à condition que la maille élémentaire soit connue; c'est la méthode de Rietveld.<sup>256,266</sup> Cette méthode, bien que puissante, n'implémente pas forcément une routine d'élargissement anisotrope des raies de diffractions qui décrit la forme et la taille de cristallites non sphériques. Quand bien même cette routine est implantée, elle n'est pas forcément bien adaptée à la forme en aiguille des NCC.

Les résultats montrent que les NCC sont des cristaux de cellulose I dont la forme demeure plutôt inchangée lors de l'hydrolyse (tableau 11). La forme latérale est un diamant ( $1.84 < n < 2.25$ ), en accord avec la majorité des modèles employés pour les NCC.<sup>89,267</sup> La forme longitudinale est une bipyramide allongée ( $2.85 < m < 3.59$ ) dont les côtés sont en léger retrait par rapport à une pyramide parfaite ( $m = 2$ ); on peut parler de forme astroïde.

En pratique, les résultats du modèle d'élargissement anisotrope des raies doit être interprété de la manière suivante : le diamètre des cristaux dans la direction orthogonale du plan (200) est  $\sim 2.r_x \pm 7\%$  et le diamètre dans la direction orthogonale au plan (010) est  $2.r_y$ . En termes de valeurs absolues, la dimension latérale mesurée avec cette méthode est plus large que celle mesurée sans prise en compte de cellulose IV<sub>I</sub>. Cela peut être attribué à la forte intensité de la phase paracristalline IV<sub>I</sub> aux deux régions angulaires où le signal de la phase I <sub>$\beta$</sub>  est également le plus fort (*i.e.* (110) et (1 $\bar{1}$ 0) d'une part, et (200) d'autre part). L'hydrolyse à l'acide chlorhydrique entraîne une augmentation nette du diamètre (+22%) dans la direction orthogonale au plan (010); cet épaississement unidirectionnel est attribué à la co-

cristallisation le long des plans hydrophiles  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$  et possiblement  $\{010\}$  (tableau 11).<sup>23,253</sup> Cette co-cristallisation est décrite par une adsorption progressive de certains segments de chaînes sur les côtés des cristallites. Ces segments adsorbés sont probablement des portions de chaînes ayant acquis des degrés de liberté lors de l'hydrolyse.

Les dimensions des NCC sont estimées entre 16 et 26 nm de long et l'hydrolyse n'a pas d'effet sur cette dimension. Toutes les dimensions des cristaux mesurées par diffraction sont en dessous des dimensions mesurées par MET et AFM (tableau 10). Les formes calculées suggèrent une finitude spatiale de la périodicité d'empilement ; celle-ci peut être due à la présence de défauts cristallins (lacunes, dislocations ou défauts d'empilement) et/ou à une certaine aperiodicité (modulation spatiale par flexion ou torsion).<sup>88-90,268</sup> Puisque la dimension *latérale* maximale des cristaux est néanmoins 2 à 3 fois plus faible que celle des nanoparticules observées avec un MET ou par AFM, les nanoparticules produites par hydrolyse acide avec des vapeurs d'HCl sont donc des agrégats de cristallites « parfaits » en largeur, mais aussi en longueur.

La cristallinité déterminée par DRX dans ces travaux ne varie pas, tout comme il n'y a pas de variation des signaux de cellulose I, cellulose IV et du fond (tableau 11). L'indice de cristallinité de Segal (1959) est aussi rapporté dans le tableau 11.<sup>112</sup> Cette valeur augmente très légèrement après l'hydrolyse. Comme il a déjà été démontré dans d'autres travaux, cette augmentation peut être attribuée à l'épaississement des cristaux sans nécessaire changement du ratio cellulose amorphe/cellulose cristalline.<sup>78,264</sup>

La cellulose IV<sub>1</sub> paracristalline modélisée dans ce travail est isotrope avec une taille de 7,4-8 Å, c'est-à-dire pas plus de 2-3 monomères de glucose mis côte-à-côte. De tels domaines peuvent être l'unité de base de la cellulose déposée lors de la synthèse de la microfibrille. Ces petits domaines produisent aussi une diffusion du faisceau de rayons X à des angles précis qui correspondent à des distances interplanaires. Ces domaines paracristallins sont plutôt bien ordonnés et leur présence appuie l'hypothèse d'un modèle biphasique comprenant de larges cristallites de cellulose I<sub>β</sub> et des petits empilements de cellulose IV<sub>1</sub>. Cela semble indiquer que la fibre élémentaire à l'état natif pourrait être formée d'agrégats de nanocristaux interconnectés par des petits domaines paracristallins. La présence de matériau amorphe au sens strict (chaînes non empilées et orientées aléatoirement) n'est pas prise en compte dans ce modèle. Cependant, les données sont décrites avec un bon niveau de précision ce qui indique que de tels domaines ne peuvent être présents qu'en quantité très faible.

Une autre remarque peut être faite au sujet de l'hydrolyse elle-même. D'autres NCC produits avec de l'acide sulfurique ou de l'APS ont été analysés au laboratoire. Néanmoins, l'utilisation du modèle proposé ici a montré que ces autres NCC ne comportent pas ou très peu de cellulose IV<sub>1</sub> (données non présentées), à la différence des NCC produits ici. Ces autres NCC ont aussi été produits avec des rendements bien inférieurs. Ce point est particulièrement intéressant car la méthode d'hydrolyse aux vapeurs d'HCl produit des nanoparticules avec une très faible perte de masse, ce qui peut être expliqué par la préservation des nanodomains de cellulose IV<sub>1</sub> par l'HCl.



D'autres informations peuvent être extraites des diffractogrammes. Les défauts d'empilement  $q$  peuvent être estimés avec une méthode proposée par Driemeier *et al.*<sup>72</sup> Dans le travail présenté ici, les défauts d'empilement sont inférieurs à 20% (tableau 11).

### 2.2.3 Spectroscopie RMN <sup>13</sup>C CP/MAS

La spectroscopie RMN <sup>13</sup>C CP/MAS est complémentaire à la spectroscopie infrarouge et à la diffraction des rayons X pour les informations sur la cellulose (nature allomorphique, cristallinité, taille des cristaux) et la nature des polysaccharides non cellulosiques et des composés phénoliques. Dans ce travail, deux bandes sont enlevées par le blanchiment (figure 32). Ces bandes sont visibles sur le spectre des anas broyés. La première bande est un pic proche de 172 ppm et est le plus souvent attribué à l'acide galacturonique ou d'autres acétyles ou carboxyles.<sup>51,269-272</sup> Le second pic est à 20,7 ppm et c'est un pic caractéristique des groupements acétyles des hémicelluloses.<sup>269,270,272-274</sup> En accord avec les résultats de spectroscopie IR, il est raisonnable de penser que les hémicelluloses et les pectines (présentes en très faible quantité dans les anas) sont extraites des anas pendant le blanchiment. En revanche, plusieurs bandes entre 120 et 160 ppm sont conservées après le blanchiment et l'hydrolyse. Ces bandes sont assignées aux doubles liaisons C=C des groupements guaiacyle et syringile.<sup>270,275,276</sup> Le pic de lignine à 55,5 ppm est aussi présent sur les trois spectres (OCH<sub>3</sub>).<sup>270,275,276</sup> Le blanchiment utilisé n'est donc pas capable d'éliminer toute la lignine et ces résultats de RMN sont aussi en accord avec les résultats de FTIR. Concernant la cellulose, tous les pics caractéristiques sont présents : C-1 à 105 ppm (I<sub>β</sub> :104,1 et 105,3 ppm; I<sub>α</sub>: 104,7 ppm), C-4 "intérieur" à 88,5 ppm, C-4 "extérieur" avec une bande à 83,6-83,8 ppm, C-2,3,5 avec une bande intense à 74,6 et 72,0 ppm et C-6 à 62,4 et 64,6 ppm.<sup>73,270,271,277</sup>

Le signal du C-4 obtenu par RMN du <sup>13</sup>C en polarisation croisée et rotation à l'angle magique (<sup>13</sup>C CP/MAS NMR) apporte permet de quantifier la proportion de cellulose située dans les zones dites accessibles par rapport à celle située à l'intérieur des cristallites. Ce signal montre que 59% des chaînes cellulose sont localisées dans les régions « amorphes » ou exposées à la surface des cristallites avant hydrolyse. Ce ratio est de 55% après 8 h d'hydrolyse (figure 32). Les résultats de RMN et DRX sont donc en accord sur une légère co-cristallisation induite par l'hydrolyse, comme observé par l'équipe d'Eero Kontturi.<sup>23</sup>

Le ratio I<sub>α</sub>:I<sub>β</sub> est aussi estimé en utilisant le signal du C-1 en RMN. Ce ratio n'est pas supérieur à 10% pour l'échantillon de référence et l'échantillon hydrolysé pendant 8h. Cette donnée confirme (i) une bonne cohérence entre la DRX et la RMN et (ii) la prédominance de l'allomorphe I<sub>β</sub> dans les anas.

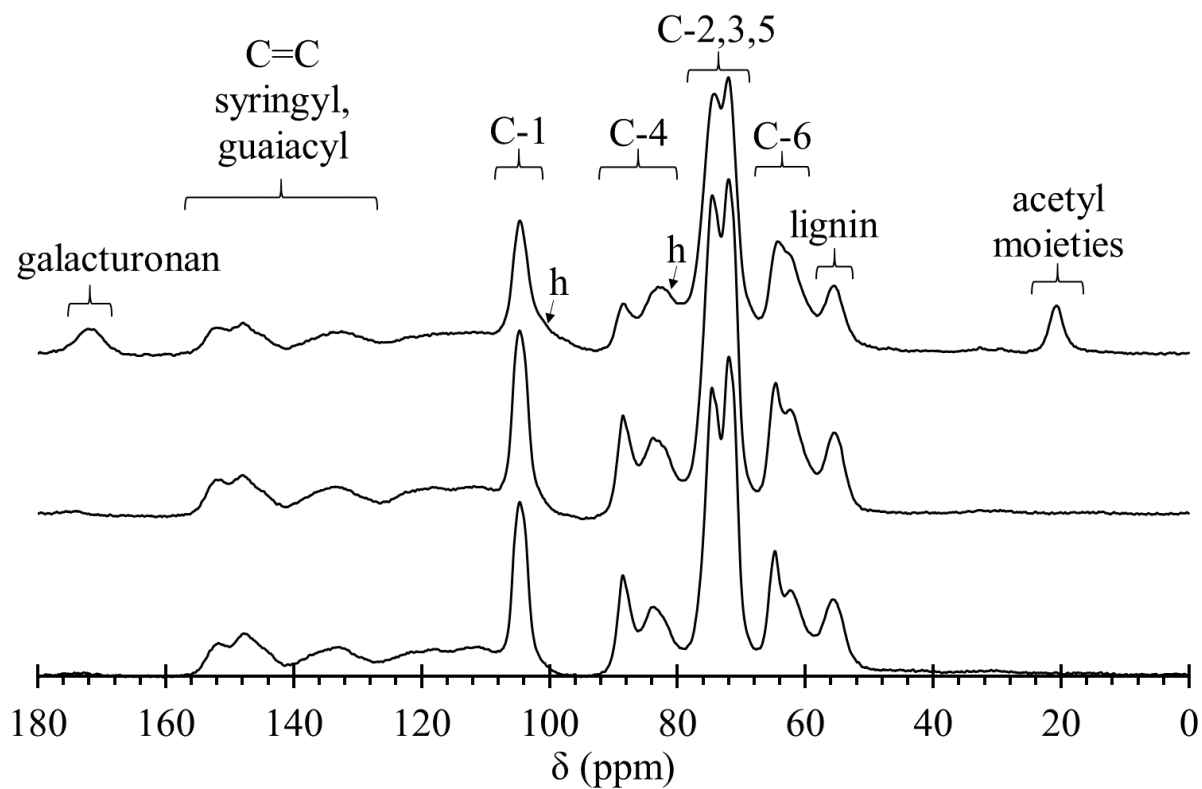


Figure 32 Résonnance magnétique nucléaire des anas de lin (en haut), de la cellulose isolée des anas de lin blanchis (milieu) et de la cellulose hydrolysée pendant 8h. Les carbones allant de C-1 à C-6 sont les bandes cellulosiques. La lettre h indique des épaulements d'hémicelluloses

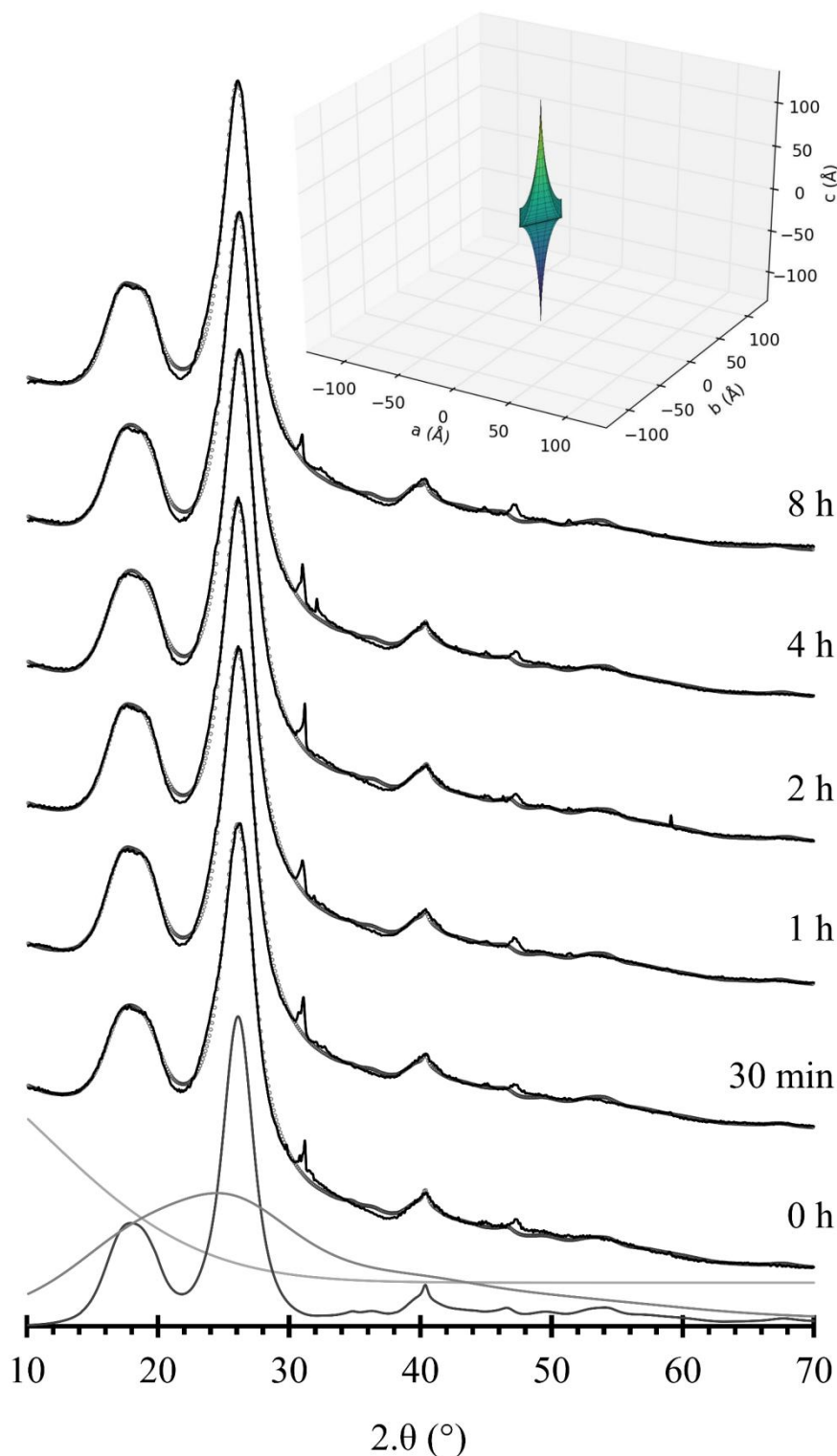


Figure 33 Diffractogrammes expérimentaux (lignes noires) et simulés (cercles gris) après différents temps d'hydrolyse. La simulation de l'échantillon de référence est en bas de l'image avec le signal du fond diffus (gris clair), la cellulose IV<sub>1</sub> (gris) et la cellulose I<sub>β</sub> (gris foncé). L'image montre la forme cristallographique des NCC obtenus après 8 heures d'hydrolyse.

Tableau 11 Résultats des simulations de diffractogramme de rayons X utilisant la analyse de routine de Rietveld avec un modèle de superellipsoïde pour décrire la forme tri-dimensionnelle des NCC

Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

Durée d'hydrolyse	Reference	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
CrI de Segal (%)	53%	55%	56%	57%	57%	56%
Paramètre de maille a (Å)	7,96	7,96	7,97	7,94	7,94	7,98
Paramètre de maille b (Å)	8,17	8,18	8,18	8,15	8,17	8,22
Paramètre de maille c (Å)	10,36	10,36	10,36	10,34	10,36	10,37
$\gamma$ (°)	95,53	95,75	95,73	95,31	95,52	95,82
Intensité de la correction de March-Dollase	1,40	1,52	1,54	1,38	1,54	1,65
$r_x$ (Å)	18	18	18	19	19	19
$r_y$ (Å)	27	28	29	27	30	33
$r_z$ (Å)	113	114	102	82	129	129
Paramètre de forme longitudinale m	3,44	3,59	3,36	2,85	3,46	3,33
Paramètre de forme radiale n	2,02	1,84	1,87	2,25	2,26	2,01
Taille de la cellulose IV <sub>I</sub> (Å)	7,4	7,8	7,8	7,3	7,6	8,0
Fond « amorphe » (%)	42%	42%	42%	38%	41%	44%
Taux de I <sub><math>\beta</math></sub> (%)	22%	23%	23%	25%	23%	21%
Taux de V <sub>I</sub> (%)	36%	35%	35%	37%	36%	35%
Défaut d'empilement q (%)	10	10	10	20	10	10
Coefficient de corrélation R-pattern	0,99896	0,99915	0,99913	0,99905	0,99899	0,99901
	1,97%	1,76%	1,83%	1,86%	1,90%	2,05%



### **3 Spectroscopie IR avec montée en température et échange isotopique**

#### **3.1 Méthodes**

##### **3.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée**

Des spectres IR conventionnels ont été réalisés à l'issue de la production de NCC. Ils ont été acquis selon le protocole de mesure décrit au paragraphe 1.1.4.

##### **3.1.2 ATR-FTIR à haute température**

Les échantillons de cellulose et de cellulose hydrolysée pendant 8h ont été analysés par ATR-FTIR en température entre 20 et 260°C. L'expérience a été réalisée dans différentes conditions de marquage isotopique afin d'obtenir des informations sur l'accessibilité à l'eau avant et après hydrolyse.

Afin de réaliser l'échange hydrogène-deutérium, 0.1g de matériau non séché à l'issue de l'expérience d'hydrolyse a été introduit dans 5 mL de D<sub>2</sub>O et placé dans un bain à ultrasons (VWR, 160 W) pendant 1h. La suspension a été ensuite centrifugée et le surnageant écarté. Un volume de D<sub>2</sub>O (5 ml) fut ajouté. La suspension a alors été mise dans un bain à ultrasons pendant 4h. Cette durée est considérée comme suffisante pour atteindre un échange complet des groupements accessibles.<sup>141-143</sup> Le substrat solide a été à nouveau isolé par centrifugation puis séché toute la nuit sous flux d'azote (N<sub>2</sub>). La moitié de l'échantillon a été placée dans une enceinte étanche (bocal Schott) avec une humidité relative en oxyde de deutérium de 75% par saturation de NaCl avec de l'oxyde de deutérium. La chambre a été fermée puis ré-ouverte uniquement au moment de la spectroscopie. L'autre moitié de l'échantillon a été reprotinée afin de quantifier la quantité de deutérium piégé par l'hystérèse de séchage. Pour cela le protocole de deutération a été répété mais en remplaçant le D<sub>2</sub>O par de l'eau. L'échantillon a été alors stocké dans un contenant avec une humidité relative connue (75% H<sub>2</sub>O). Deux échantillons « natifs » jamais deutérés ont été aussi produits et conservés dans les mêmes conditions d'humidité.

Tous les échantillons ont été étudiés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet iS50 FT-IR, Thermoscientific) équipé d'une cellule ATR à température contrôlée (diamond ATR « golden gate high temperature », SPECAC). Les mesures ont été réalisées en appliquant une rampe de température de 2°C/min entre la température ambiante (20°C) et 260°C. La vitesse d'acquisition des spectres est de 1 spectre toutes les 40s. Chaque spectre résulte de l'accumulation de 64 spectres à 4 cm<sup>-1</sup> entre 4000 et 650 cm<sup>-1</sup>. L'acquisition a été réalisée avec le logiciel OMNIC (v 9.6). Un spectre est réalisé au retour à température ambiante. De plus, les deux échantillons jamais deutérés ont été maintenus à 260 °C pendant 5 min à la fin de la rampe de température, puis refroidis à température ambiante. L'acquisition des spectres a été conservée pendant le maintien en température et le retour à température ambiante. Un fond a été mesuré à toutes les températures afin de corriger les fluctuations de ligne de base induites par la température. Les données sont tracées en utilisant les bibliothèques Python matplotlib et numpy.

Le ratio de groupes échangés (accessibles) est calculé en utilisant la formule :

$$r_{access} = \frac{1,34 * A_{\nu_{OD}}}{1,34 * A_{\nu_{OD}} + A_{\nu_{OH}}} \quad (6)$$

$A_{\nu_{OD}}$  est l'aire du spectre pris entre 2800 et 2360  $\text{cm}^{-1}$  et  $A_{\nu_{OH}}$  est l'aire du spectre pris entre 3680 et 3050  $\text{cm}^{-1}$ . Les aires sont mesurées après une correction de ligne de base. Le traitement de données est réalisé avec le plugin spectroscopie implémenté dans Orange.<sup>279</sup> La spectroscopie de corrélation 2D avec une fenêtre glissante n'est pas étudiée. La formule du  $r_{access}$  est parfois trouvée sans le facteur de correction 1,34.<sup>278</sup> Le facteur 1,34 provient du déplacement du nombre d'onde des fréquences de vibrations des liaisons  $\nu_{OH}$  à  $\nu_{OD}$  après deutération.<sup>118,149</sup> De plus, l'intensité de la bande est proportionnelle au déplacement du nombre d'onde, une mesure plus proche nécessite donc une correction.<sup>142, 310</sup>

## 3.2 Résultats

### 3.2.1 Spectroscopie infrarouge de contrôle

Concernant les spectres IR de contrôle de la cellulose hydrolysée (figures 34 et 35), les bandes observées pour les anas blanchis sont les mêmes que sur tous les spectres d'anas blanchis puis hydrolysés. Il n'y a pas de déplacement de pics lorsque la durée d'hydrolyse augmente. De même, il n'y a pas d'apparition ou de disparition de pic au cours de l'hydrolyse. Une analyse plus approfondie des spectres des anas blanchis et des anas blanchis et hydrolysés pendant 8h est réalisée dans la suite du manuscrit.

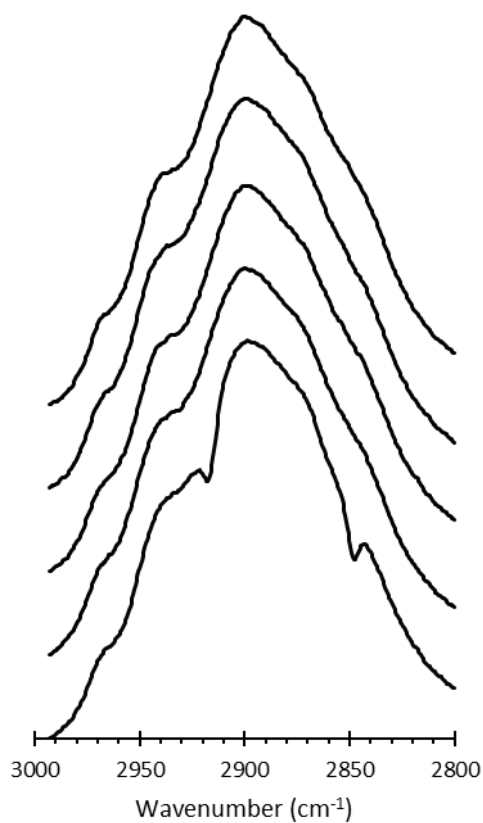


Figure 34 Spectres IR de la cellulose hydrolysée (zone CH). De haut en bas : sans hydrolyse, après 1h d'hydrolyse, après 2h d'hydrolyse, après 4h d'hydrolyse et après 8h d'hydrolyse.

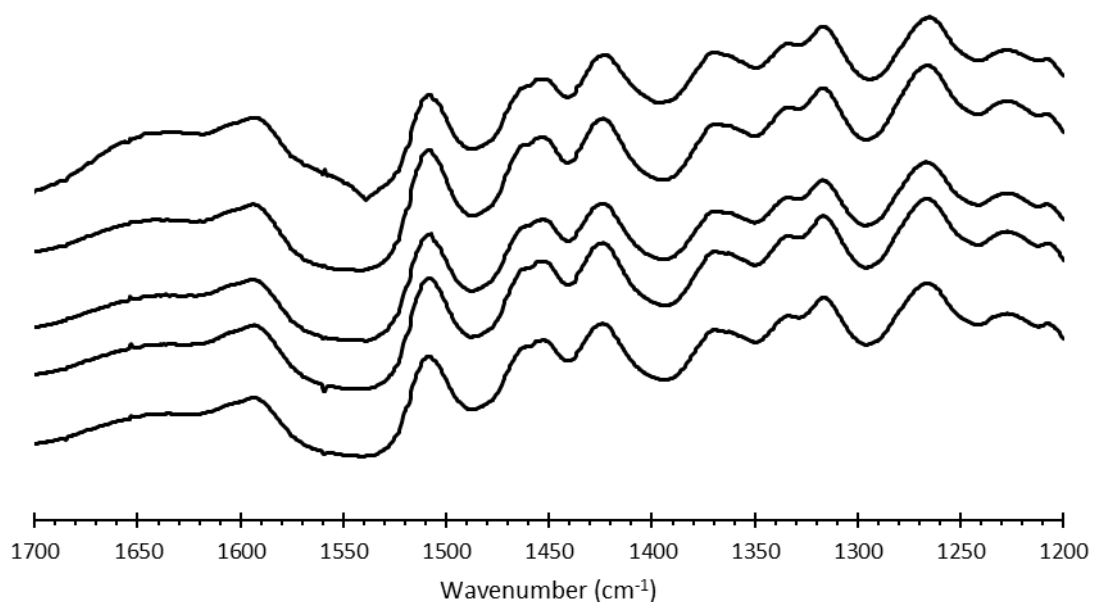
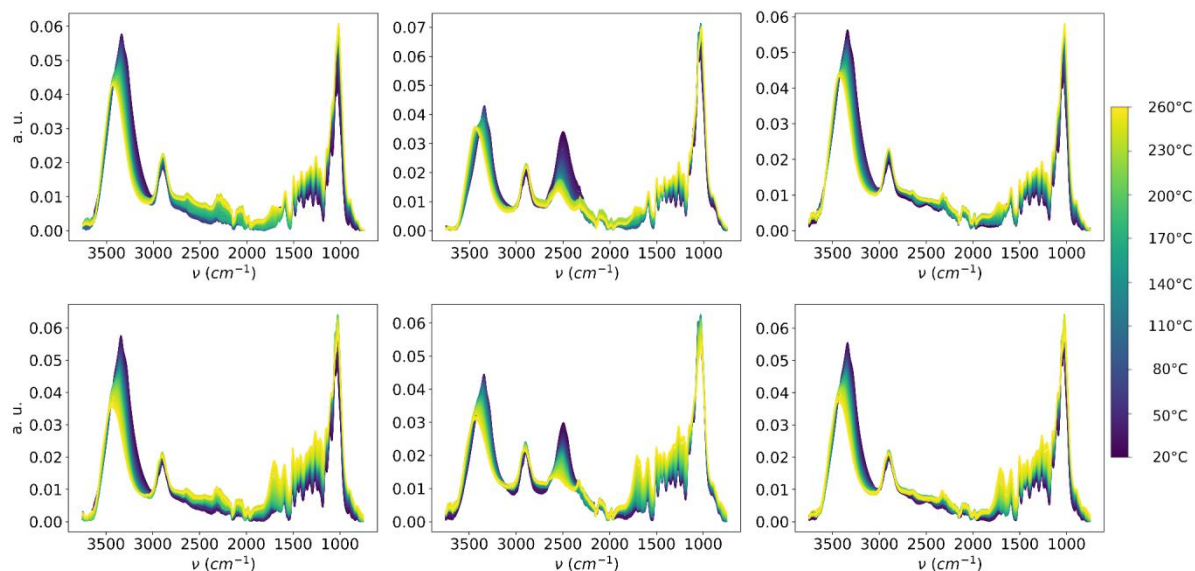


Figure 35 Spectres IR de la cellulose hydrolysée (zone 1700-1200 cm<sup>-1</sup>). De haut en bas : sans hydrolyse, après 1h d'hydrolyse, après 2h d'hydrolyse, après 4h d'hydrolyse et après 8h d'hydrolyse.



### 3.2.2 ATR-FTIR selon la température

Les anas de lin blanchis ainsi que les anas de lin blanchis et hydrolysée pendant 8h sont étudiées. Les deux échantillons sont utilisés (i) dans leurs états protonés (échantillon de départ), (ii) après un échange isotopique au deutérium et (iii) reprotés après l'échange au deutérium et le séchage afin de déterminer la quantité piégée par l'hystérèse de séchage. Les expériences ont été réalisées entre 20°C et 260 °C et les échantillons ont été refroidis à température ambiante afin de vérifier la présence de possibles effets d'hystérèses et changements de phase. Il est admis que la dégradation thermique de la cellulose n'a pas lieu sous les 270 °C.<sup>125,280,281</sup>



*Figure 36 Spectres IR de l'échantillon non hydrolysé (ligne du haut) et de l'échantillon hydrolysé pendant 8h (ligne du bas). De gauche à droite : échantillon obtenu après le processus de production (gauche), après échange isotopique avec du D<sub>2</sub>O (centre) et après l'échange isotopique, séchage et ré-échange (droite). Les mesures sont réalisées entre la température ambiante et 260°C.*

#### 3.2.2.1 Eau et liaisons hydrogène

Les résultats de la spectroscopie infrarouge montrent des changements très importants dans la région  $\nu_{OH}$  avec de grands déplacements de bandes (figure 36), la position du maximum du pic (figure 37) ou encore l'analyse de la dérivée seconde (figure 38). Contrairement à ces résultats, la région des vibrations d'élongation  $\nu_{OD}$  est moins affectée et la large bande  $\nu_{OD}$  n'est que modérément déplacée (figure 38). Le déplacement le plus important de  $\nu_{OD}$  apparaît en dessous de 100 °C, en même temps que le séchage (figures 37 et 38). Lorsque l'on compare l'intensité de la bande -OH et de la bande -OD, on remarque que l'intensité de la bande -OD est fortement réduite par le balayage en température. Il est aussi intéressant d'étudier la proportion  $r_{access}$  de groupements hydroxyles accessibles, c'est à dire de groupements marqués par le deutérium par rapport à l'intégralité des groupements hydroxyles (figure 40). Ce calcul montre que l'échantillon non hydrolysé contient environ 47% de

groupes marqués, tandis que l'échantillon hydrolysé n'en contient que 38 %. Les deux ratios décroissent avec la température. Cependant, la décroissance est plus rapide pour l'échantillon non hydrolysé. Les deux courbes se croisent vers 100 °C et ont un comportement linéaire entre 100°C et 260°C. La fraction accessible  $r_{access}$  est toujours plus élevée pour l'échantillon hydrolysé sur cette dernière plage de température. Le ratio initial est contre-intuitif car l'échantillon hydrolysé devrait avoir le plus grand rapport surface/volume et sa cristallinité est équivalente (résultat de DRX) à celle de l'échantillon non hydrolysé. Cette différence observée à faible température ne peut pas être liée à une plus grande quantité de régions « amorphes » hygroscopiques dans le matériau hydrolysé. Il est donc possible que les pores (peut être des lacunes cristallographiques) trouvés dans le matériau non hydrolysé puissent piéger l'eau. Les pores sont probablement ouverts pendant la production de nanoparticules, ce qui explique le moindre piégeage de D<sub>2</sub>O par les NCC et aussi l'absence de deutérium piégé après le ré-échange eau-deutérium (figure 41).<sup>282</sup>

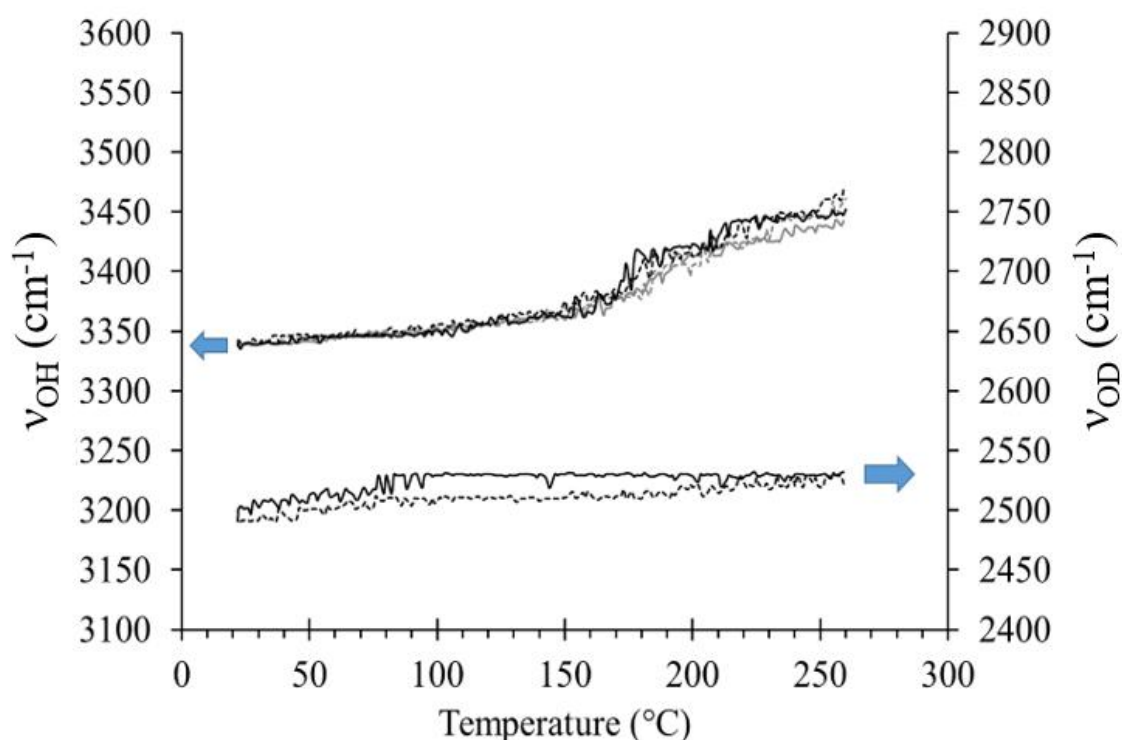


Figure 37 Positions des pics dans les zones d'élongations  $-OH$  et  $-OD$  pour l'échantillon de référence (ligne continue) et l'échantillon hydrolysé (pointillé). En noir les échantillons sont deutérés et en gris deutérés et réhydrolysés.

Le protocole d'échange au deutérium à température ambiante doit donc être utilisé avec précaution car l'accessibilité des pores (si confirmé) peut introduire un biais important dans les mesures de cristallinité. Ce biais est minimisé à partir de 100°C et la spectroscopie IR à haute température apporte des données critiques. De plus, il faut souligner que les échantillons ne contenaient pas de résidu d'eau liquide du procédé, les échantillons étant séchés sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) avant d'être équilibrés avec de l'eau ou du deutérium (75% d'humidité relative) sous le seuil de saturation pour la cellulose pendant au moins une semaine. Les

échantillons non échangés et non hydrolysés contenaient également plus d'eau libre que les échantillons non échangés et hydrolysés : cela est visible avec l'intensité de la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  (donnée non montrée) et confirme le changement structurel majeur induit par l'hydrolyse.

La région des vibrations d'élongation des liaisons  $\text{-OH}$  est sujette à une étude plus approfondie. La représentation de l'évolution de la dérivée seconde montre un déplacement linéaire des 3 pics principaux (figure 38). Le maximum de la dérivée seconde est plus marqué pour la liaison  $\text{O(6)H}\cdots\text{O'(3)}$  à  $3410\text{ cm}^{-1}$ , la liaison  $\text{O(3)H}\cdots\text{O(5)}$  à  $3340\text{ cm}^{-1}$  et la liaison  $\text{O(2)H}\cdots\text{O(6)}$  à  $3280\text{ cm}^{-1}$  (les fréquences des bandes sont celles à température ambiante). La position des maximums est utilisée pour déterminer l'amplitude des trois bandes à toutes les températures (figure 39).

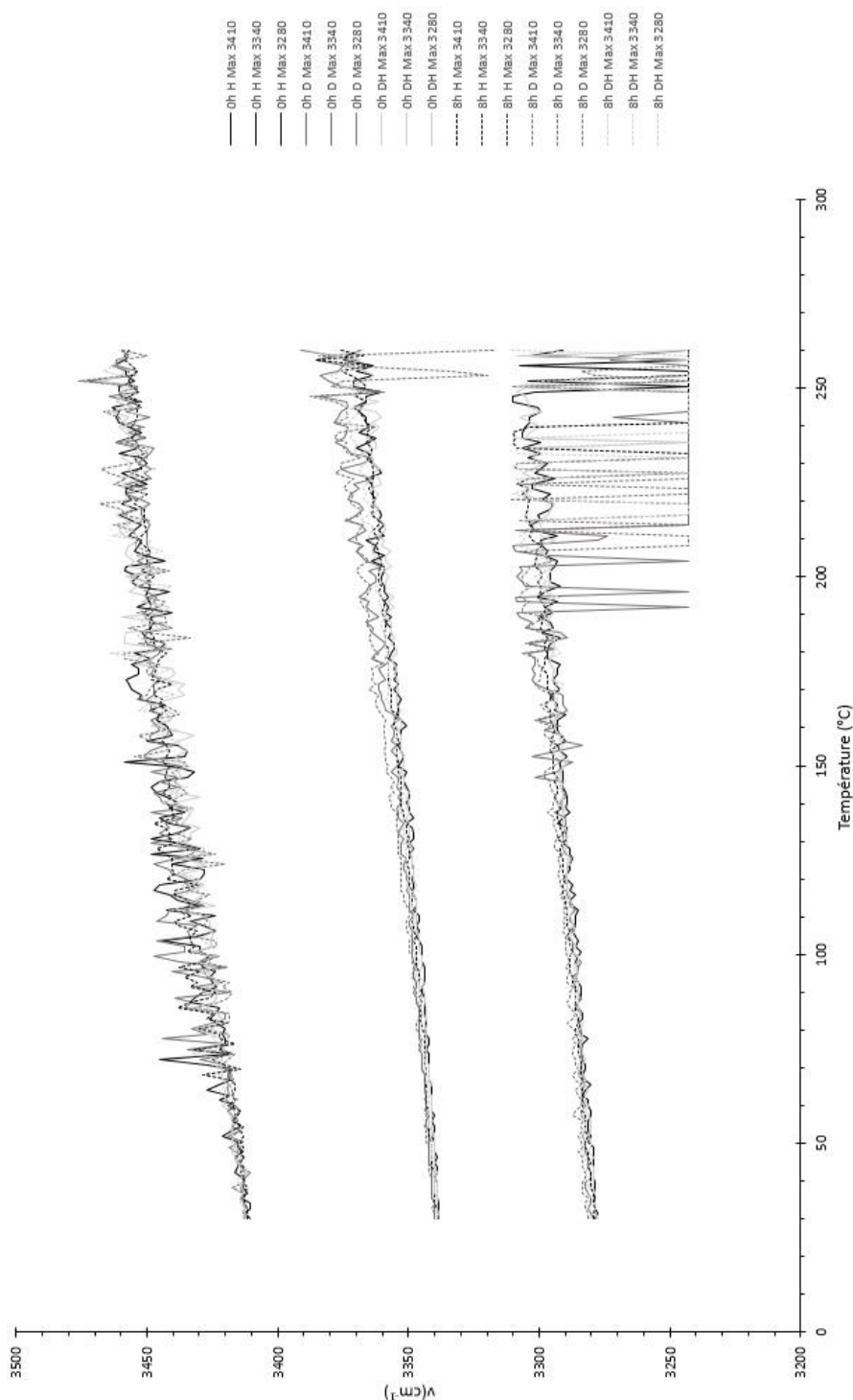
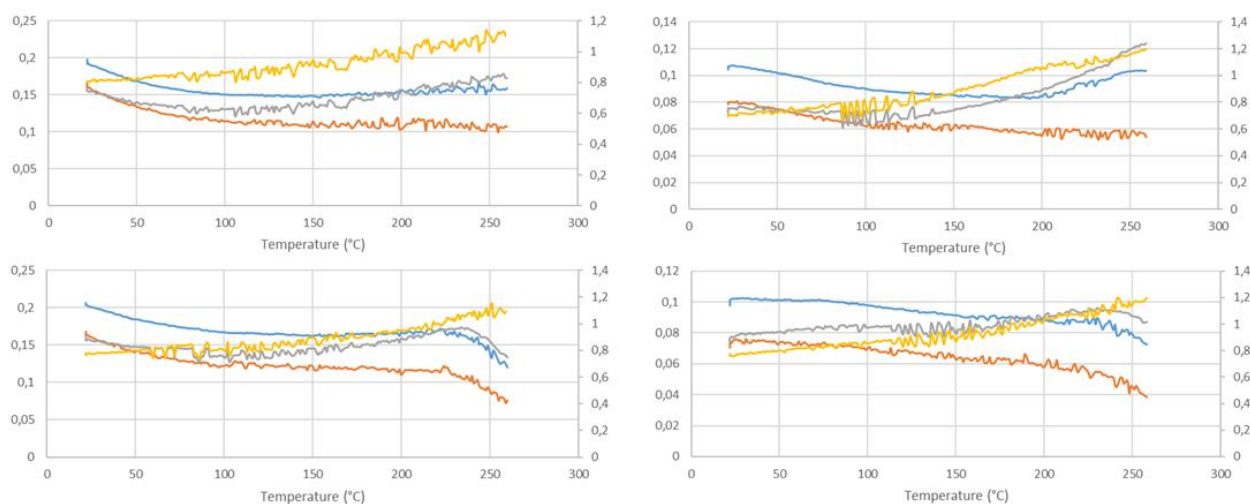


Figure 38 Maximum des trois bandes principales des liaisons hydrogènes en fonction de la température

Nous pouvons observer que l'intensité de la bande de la liaison intermoléculaire  $O(6)H \cdots O'(3)$  devient plus intense entre  $100^{\circ}C$  et  $200^{\circ}C$  environ, tandis que les bandes des liaisons intramoléculaires  $O(3)H \cdots O(5)$  et  $O(2)H \cdots O(6)$  voient leur intensité diminuer. L'hydrolyse n'a pas d'effet marqué sur ces liaisons dans cette gamme de température. Ce

résultat montre une redistribution du réseau de liaison hydrogène lors de la déshydratation et du chauffage. L'hydrolyse a cependant un réel effet vers 230°C. L'intensité de toutes les liaisons subit une forte diminution entre 230°C et 260°C sur le matériau hydrolysé (figure 39). Ce changement d'intensité est concomitant avec une perturbation du réseau d'enchevêtrement des chaînes cellulosiques : il ne peut pas venir d'une différence de cristallinité, comme montré par la DRX. Ce résultat est donc plutôt attribuable aux relaxations viscoélastiques  $\alpha_{2,2}$  et  $\alpha_{2,1}$  de la cellulose I et à la création de cellulose I $_{\beta}$  à haute température.<sup>125,128,281,283,284</sup> Pour cette raison, le réseau de chaînes cellulosique qui est scindé par l'hydrolyse a un rôle important pour la stabilité de la maille cristalline lors d'une montée à haute température.



*Figure 39 Intensités (u.a, axe de gauche sur chaque graphique) des bandes principales en fonction de la température pour l'échantillon non hydrolysé (ligne du haut) et hydrolysé 8h (ligne du bas). La colonne de gauche concerne l'échantillon non échangé et celle de droite l'échantillon ayant subi l'échange isotopique. La courbe bleu représente la liaison intramoléculaire O(3)H...O(5), la courbe grise la liaison intermoléculaire O(6)H...O'(3) et la courbe orange la liaison intramoléculaire O(2)H...O(6). La courbe jaune représente le ratio de l'intensité de la liaison O(6)H...O'(3) par rapport à la liaison O(3)H...O(5) et est la seule donnée reportée sur l'axe des ordonnées de droite de chaque graphique.*

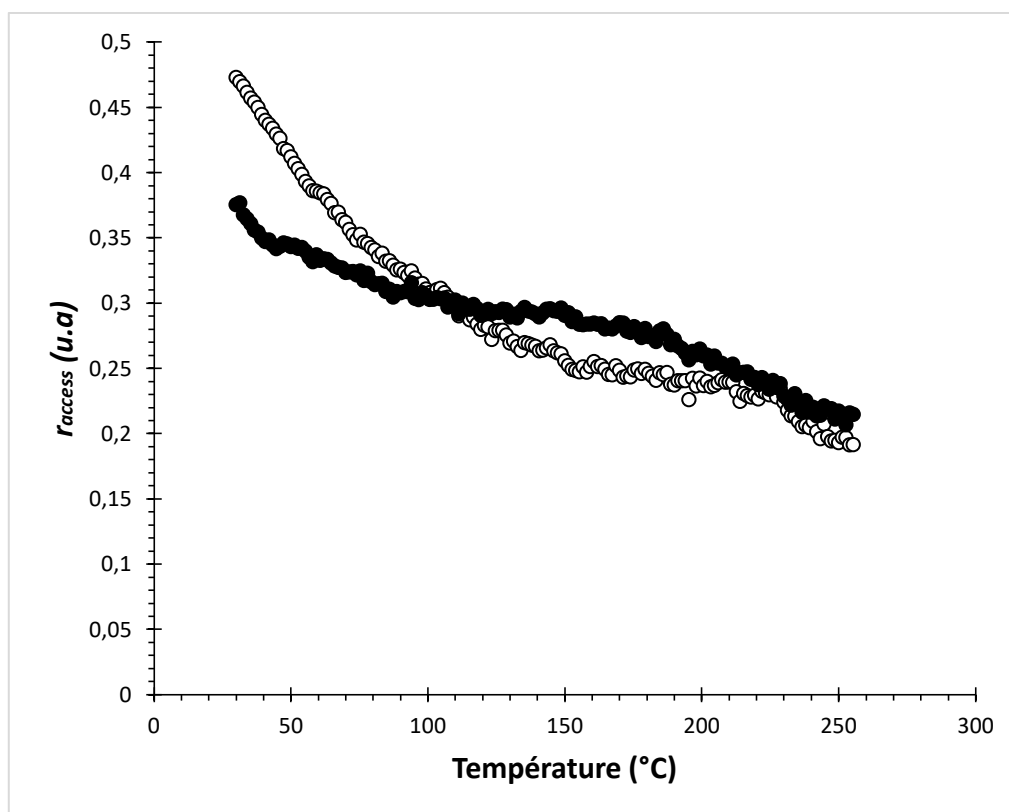


Figure 40 Ratio de groupes accessibles ( $r_{access}$ ) pour l'échantillon non hydrolysé (○) et l'échantillon hydrolysé 8h (●).

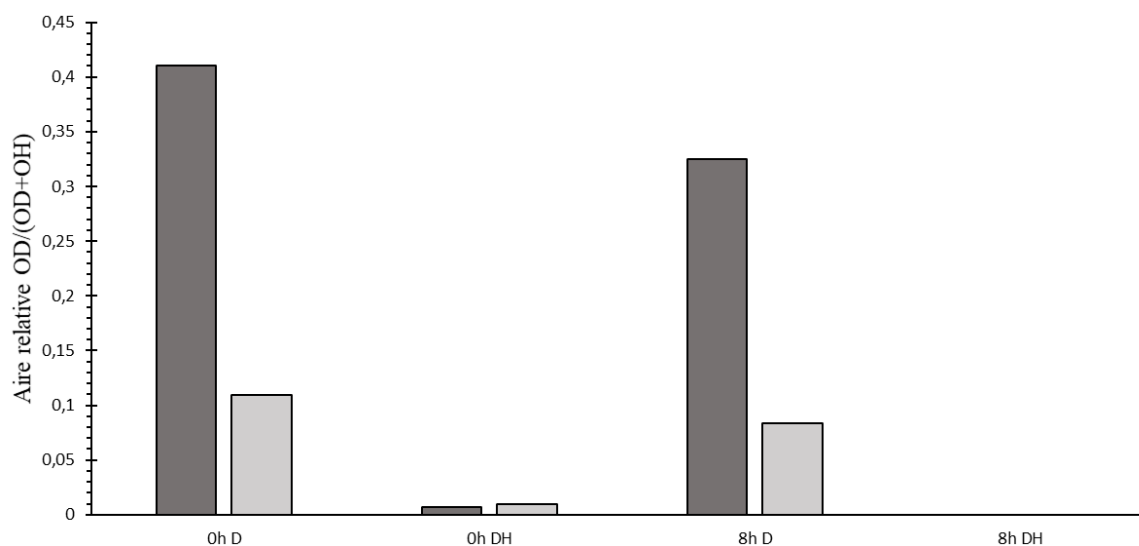


Figure 41 Fraction deutérée relative des échantillons deutérés (D) et deutérés puis reprotoneés (DH) à température ambiante avant (gris foncé) et après (gris clair) le cycle de chauffage.

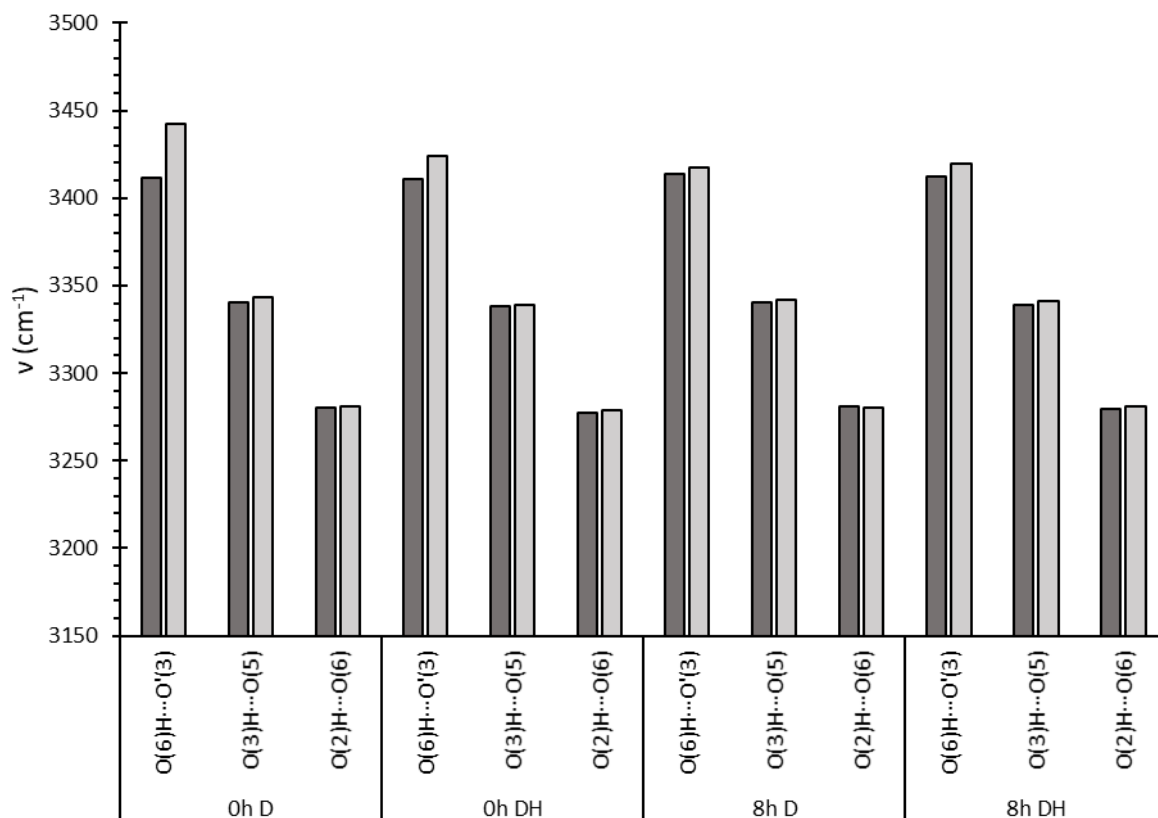


Figure 42 Position des bandes principales intra et intermoléculaires de la région  $\nu_{OH}$  à température ambiante avant (gris foncé) et après (gris clair) le cycle de chauffage.

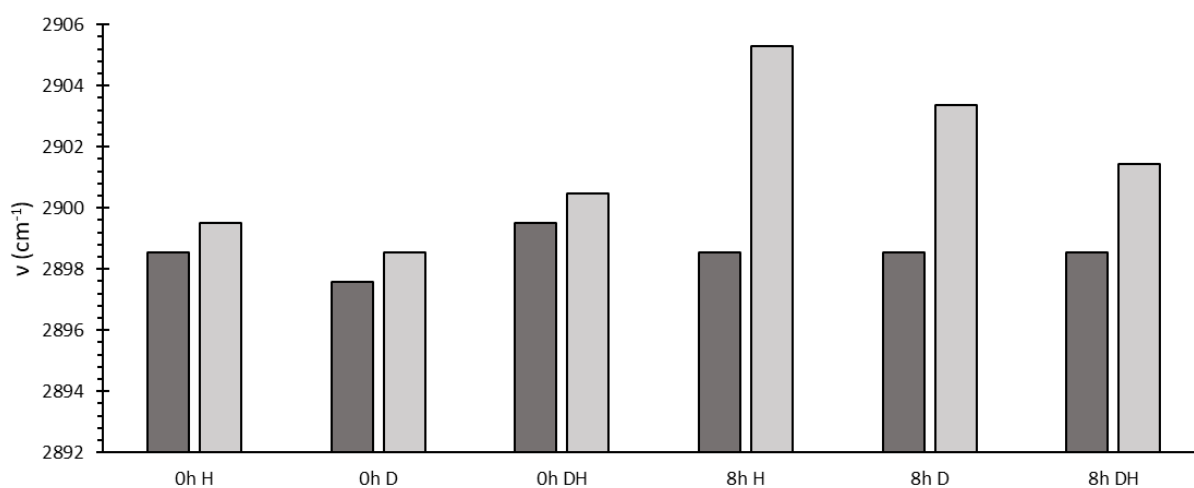


Figure 43 Position des bandes principales dans la région  $\nu_{CH}$  à température ambiante avant (gris foncé) et après (gris clair) le cycle de chauffage.

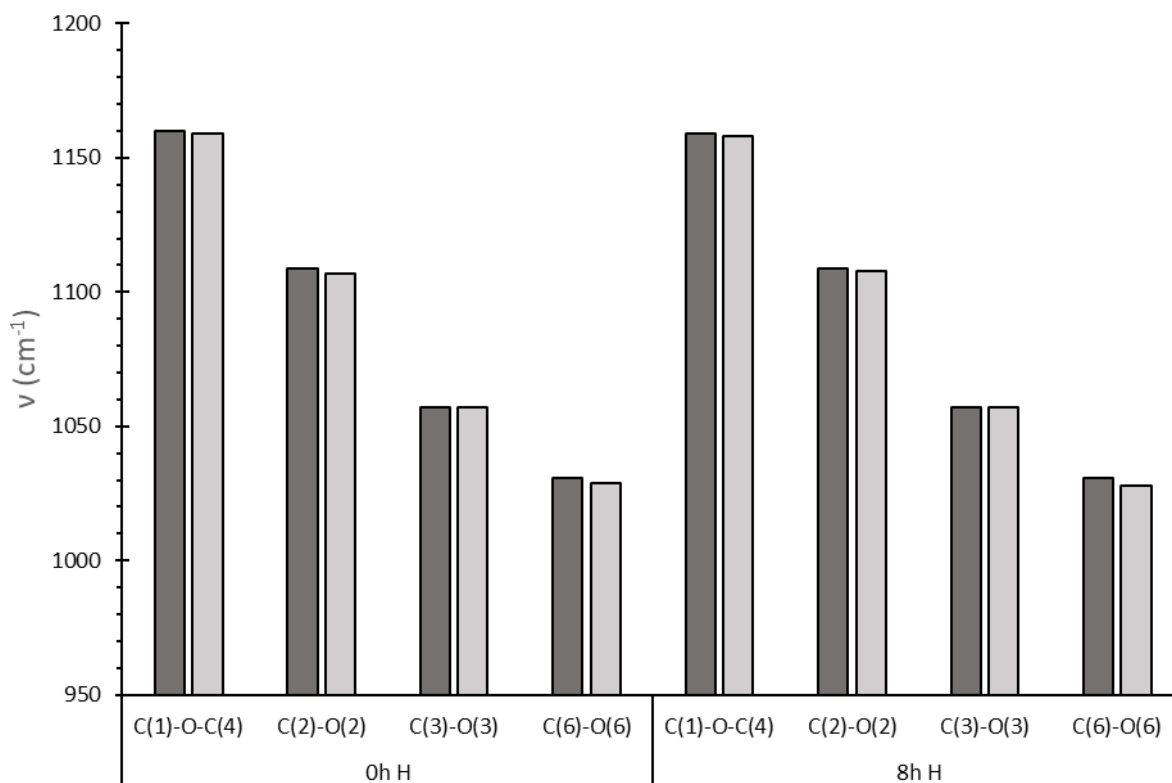


Figure 44 Position des 4 liaisons C-O trouvées dans les chaînes de cellulose à température ambiante avant (gris foncé) et après (gris clair) le cycle de chauffage.

### 3.2.2.2 Effets d'hystérèses

Certains paramètres sont étudiés à température ambiante avant et après l'exposition aux hautes températures (260°C). L'hydrolyse n'a pratiquement aucun effet sur la position des liaisons H (figure 42). Cependant, le cycle de chauffage mène à un déplacement de la liaison intermoléculaire  $O(6)H \cdots O'(3)$ , déplacement qui peut être attribué aussi bien à une évaporation de l'eau qu'à une plastification des chaînes polymère. Ces deux phénomènes induisent une distorsion du réseau des liaisons H et donc une possible réorganisation ou co-cristallisation. Les deux liaisons intramoléculaires sont peu affectées par le procédé, ce qui laisse penser à une distorsion structurale. Ce résultat montre aussi que le phénomène d'effondrement du réseau des liaisons H à haute température pour l'échantillon hydrolysé (figure 39) est en grande partie réversible. La position du maximum de la bande  $-CH$  proche de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  est significativement affectée par le chauffage avec un déplacement d'environ  $5 \text{ cm}^{-1}$  après hydrolyse (figure 43). A ce stade, ce résultat est difficile à interpréter. Il est supposé que le passage d'une structure frange-micelle (enchevêtrée) en nanofragments (discrets) fournit une mobilité longitudinale et latérale supérieure aux chaînes cellulose durant le chauffage. Leur réorganisation peut alors expliquer le déplacement de la bande  $-CH$ . Cette bande est en outre connue pour être sensible à la cristallinité du matériau.<sup>151,285,286</sup>

Lorsque l'on s'intéresse aux liaisons intrachaîne C-O, on peut observer une faible variation des positions lors de l'expérience (figure 44).<sup>117,126</sup> Pour tous les échantillons, la liaison la moins affectée est la liaison C3-O3 ( $\Delta_{0h}$  et  $\Delta_{8h} = 0 \text{ cm}^{-1}$ ) et les plus affectées sont les liaisons



C2-O2 ( $\Delta_{0h} = -2 \text{ cm}^{-1}$  and  $\Delta_{8h} = -1 \text{ cm}^{-1}$ ) et C6-O6 ( $\Delta_{0h} = -2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_{8h} = -3 \text{ cm}^{-1}$ ). La liaison glycosidique C1-O-C4 est moyennement affectée ( $\Delta_{0h}$  and  $\Delta_{8h} = -1 \text{ cm}^{-1}$ ). La non-variation de la liaison C3-O3 est certainement due à sa conformation dans le plan et son orientation parallèle à la liaison C1-O-C4. La singularité de la bande C6-O6 est liée à son rôle central dans le réseau des liaisons hydrogène : son déplacement marqué peut être interprété comme le résultat de la réorganisation des liaisons intermoléculaires O(6)H...O'(3) à haute température. Il peut aussi être expliqué par les déformations induites quand la structure en frange du polymère dans la microfibrille est démantelée. Lorsque cela se produit, les contraintes de réseau à longue distance des polymères sont atténuées : la connectivité longitudinale des chaînes est perdue en raison de leur scission.

## Conclusion du chapitre

L'hydrolyse par acide chlorhydrique en phase vapeur offre une opportunité unique d'« ouvrir » la structure cellulosique sans affecter la cristallinité ni perte de masse significative, comparativement à la technique classique d'hydrolyse à l'acide sulfurique.<sup>23</sup> Dans ces travaux, la source cellulosique (des anas de lin) a été partiellement blanchie puis soumise à une hydrolyse acide en phase vapeur. Une analyse de Rietveld par DRX montre que la cristallinité de l'échantillon ne subit pas de changement significatif contrairement au diamètre des cristallites qui augmente de l'ordre de 22% sur les faces hydrophiles. Le modèle cristallographique mesure une certaine quantité de cellulose paracristalline qui correspond à des stacks de 2 ou 3 monomères arrangés périodiquement. L'hypothèse que les microfibrilles de cellulose sont des agrégats fractals de 3x2 chaînes est en accord avec les connaissances actuelles des complexes terminaux hexamériques et semble possible.<sup>13</sup> La taille et la quantité de ce contenu paracristallin ne sont pas affectées par l'hydrolyse. Ce résultat suggère que l'hydrolyse avec de l'HCl n'est pas une hydrolyse complète des régions les moins ordonnées, contrairement à l'acide sulfurique, ce qui explique le haut rendement de cette méthode. Ce résultat est compatible avec le fait que l'hydrolyse avec de l'HCl a lieu au niveau des genoux ou des régions accessibles.<sup>159</sup>

Le marquage isotopique avec du deutérium et les résultats de spectroscopie IR en température montrent qu'au-delà de 100°C le matériau hydrolysé a un plus grand nombre de sites marqués au deutérium. Ce résultat montre que les pores jouent un rôle important dans la mesure d'accessibilité (ou de cristallinité) par échange isotopique et que les mesures à température ambiante sont biaisées. Un simple échange isotopique n'est donc pas suffisant pour caractériser l'accessibilité de la cellulose, la spectroscopie IR en température doit être pratiquée. Cette technique a aussi permis de montrer une modification très significative (mais réversible) du réseau de liaison H lors d'une augmentation de la température au-delà de 230°C après hydrolyse. Ce résultat montre l'importance des interactions polymère-polymère à longue distance dans la plasticité thermique de la microfibrille de cellulose.

En conclusion, les nanoparticules produites dans ce travail ne sont pas de simples NCC, mais plutôt des fragments stables à l'hydrolyse malgré la présence de défauts structuraux et de régions de très petites tailles. Cela doit aussi être le cas à différents degrés pour la production de NCC avec d'autres acides, en fonction de l'avancement de l'hydrolyse et de l'érosion de la quantité de cellulose paracristalline. Alors que les NCC sont des agrégats stables face aux effets d'hystérèses d'humidification et de séchage (le piégeage du deutérium est annulé par l'hydrolyse), les chaînes de cellulose y sont plus mobiles au-dessus de 230°C. Ces deux effets peuvent être attribués à la topologie du substrat cellulosique (enchevêtrement des chaînes, contiguïté, et continuité des chaînes entre les régions hautement ordonnées) plutôt qu'à leur cristallinité ou à leur accessibilité.



### **A retenir**

- Présence de lignine « récalcitrante » au blanchiment
- Rendement de l'hydrolyse de 90%
- Faibles charges de surface ne permettant pas d'obtenir de phase cristal liquide
- Dimensions observées au microscope supérieures aux dimensions déterminées par DRX. Observation d'agrégats en microscopie.
- Domaines périodiques ayant une forme de bipyramide allongée
- La cristallinité de l'échantillon n'augmente pas par hydrolyse
- Légère co-cristallisation au cours de l'hydrolyse
- Augmentation du diamètre (22%) au cours de l'hydrolyse le long des faces hydrophiles
- Marquage isotopique plus important sur l'échantillon hydrolysé à une température supérieure à 100°C
- Les pores ont un rôle important dans la mesure d'accessibilité et une mesure à 100°C permet d'éliminer le biais introduit par l'eau liquide.
- Modification significative du réseau de liaisons H mais réversible
- Mobilité accrue des chaînes de cellulose au-dessus de 230°C



## Chapitre 3 Production de nanofibres de cellulose

### Résumé du chapitre

Ce chapitre traite des essais de production de nanofibres lignocellulosiques. Une première phase a consisté à tester un grand nombre de solutions (criblage) au LOMC. Dans une seconde phase, des essais de production effectués dans des conditions de pilote industriel ont été réalisés au sein du groupe DEPESTELE sur le site du teillage Vandecandelaere situé à Bourguébus (à proximité de Caen). Les caractérisations (microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique, diffraction des rayons X et spectroscopie IR) ont été réalisées en laboratoire, au LOMC au Havre et dans deux laboratoires du CNRT Matériaux à Caen (LCMT et LCS).

Plus spécifiquement, la phase de criblage a permis de sélectionner des agents gonflants potentiellement facilitateurs de la défibrillation. Ces essais ont été réalisés sur du coton et la défibrillation a été menée avec des ultrasons à haute intensité. Ce travail a permis de faire ressortir deux agents gonflants particulièrement prometteurs parmi une quarantaine de liquides ou mélanges possibles, incluant des liquides ioniques, solvants organiques, tensioactifs et des solvants eutectiques biosourcés. Des essais ont ensuite été réalisés chez DEPESTELE sur des anas non blanchis avec un moulin ultrafin de marque Masuko. Le choix de ne pas lessiver ou délignifier les anas est un choix stratégique visant à concentrer les efforts de recherche sur la ressource cellulosique directement utilisable par l'entreprise. Un travail de microscopie a permis de déterminer les dimensions des anas de lin après gonflement et après traitement mécanique. A l'issue de ces essais, les anas ne sont que partiellement défibrillés. L'utilisation de meules de broyage fines n'a pas permis de produire des nanofibres, même si le résultat est plus prometteur que celui obtenu avec des meules de grandes capacités. Des essais de fabrication de nanopapiers ont également été réalisés par deux méthodes différentes.<sup>181,182</sup> La production des papiers étant infructueuse avec les matériaux obtenus, elle ne sera pas développée dans ce chapitre.

Après broyage et stockage, la présence d'un surnageant coloré a été constatée. Il a été observé que les rétentats séchés avaient deux faces très distinctes visuellement. Afin de mieux comprendre cette séparation de phase assez singulière, des analyses en microscopie à balayage et en spectroscopie FTIR ont été conduites.

Enfin, la conclusion de ce chapitre apporte des préconisations pour améliorer le processus de production et pour essayer de produire des nanofibres de cellulose homogènes à partir d'anas de lin.



## **Introduction**

Les nanofibres de cellulose sont des fibres cellulosiques qui peuvent être produites à partir de n'importe quelle biomasse cellulosique. Les NFC peuvent avoir plusieurs applications, notamment dans la production de nanopapiers avec des propriétés mécaniques élevées, en tant que renforts dans les composites, en tant que matériaux pour le domaine médical, dans le packaging, ou même comme substrats pour l'électronique.<sup>5,181-187</sup>

Comme détaillé dans la partie bibliographie de ce manuscrit, il existe différentes méthodes de production des nanofibres. La méthode historique de production de nanofibres est réalisée avec un homogénéisateur haute-pression par Turbak en 1983.<sup>33</sup> Le principe de cet appareil est de faire passer une suspension dans une ouverture de faible dimension avec une forte pression. Ceci crée des forces de cisaillement importantes permettant de défibriller la cellulose, c'est-à-dire de disperser les nanofibres constitutives en une suspension homogène. D'autres méthodes utilisant les forces de cisaillement ont été développées comme le microfluidificateur, faisant passer la suspension dans une chambre avec des canaux de faibles dimensions, ou le moulin de broyage ultrafin qui consiste à faire passer une suspension entre deux meules séparées par une distance micrométrique. Ces méthodes demandent une importante consommation d'énergie.<sup>39</sup>

L'enjeu majeur de la production de nanofibres est donc de réduire cette consommation énergétique. Pour ce faire, deux prétraitements ont été développés. Il s'agit de l'oxydation TEMPO et de l'hydrolyse enzymatique, comme détaillé dans la partie bibliographie de ce manuscrit. Ces traitements ont l'avantage supplémentaire de produire des nanofibres de cellulose dont les dimensions sont plus petites et plus homogènes. Alors que les nanofibres non prétraitées ont des diamètres compris entre 2 et 50 nm et des longueurs supérieures à 10  $\mu\text{m}$ , les nanofibres produites après une hydrolyse enzymatique et délamination mécanique ont des dimensions comprises entre 15 et 30 nm de diamètre et une longueur supérieure à 2  $\mu\text{m}$  tandis que les nanofibres obtenues après une oxydation TEMPO ont un diamètre compris entre 2 et 5 nm et une longueur d'environ 2  $\mu\text{m}$ .<sup>5</sup>

Une autre solution qui pourrait favoriser la défibrillation pourrait être l'ajout d'agents gonflants (*swelling agents*). En 1994, Mantanis rappelle trois paramètres permettant de décrire un gonflement d'un solide.<sup>287</sup> Mis en contact avec le liquide, il faut que le solide :

- Augmente en volume ;
- Reste homogène au sens macroscopique ;
- Subisse une perte partielle de sa cohésion interne, mais pas une élimination de celle-ci

Une dissolution est différente d'un gonflement en ceci qu'il est accompagné d'une expansion homogène des macromolécules au sein du liquide (*unlimited swelling*) : la structure initiale est alors perdue. Dans le contexte des fibres végétales, le gonflement peut être décrit comme une augmentation en volume de la fibre accompagnée d'une dégradation des liaisons intermoléculaires entre les composants de la paroi.<sup>288</sup> La présence de porosités dans la structure aide au gonflement du fait des forces capillaires. Ces porosités peuvent être le lumen, des porosités ou décollements au niveau de la lamelle moyenne ou même des



microporosités au sein de la paroi primaire ou secondaire. Ces porosités propres à la paroi végétale jouent donc un rôle important vis-à-vis du gonflement et, par extension, vis-à-vis de la dissolution.<sup>289</sup>

Il est possible de faire gonfler la cellulose avec d'autres liquides que de l'eau, et notamment des liquides organiques. En 1973, Philipp, Schleicher et Wagenknecht concluent sur l'importance de trois paramètres particuliers à l'issue d'un test impliquant vingt liquides et douze substrats celluloses représentatifs de la diversité des formes de cellulose existantes (pâtes à papier, coton, rayon, cellophane, etc.) :<sup>290</sup>

- La fraction de liaison hydrogène et la fraction polaire du paramètre de solubilité
- La diminution du volume molaire du solvant
- L'accessibilité de la source cellulosique

Lors de ces essais, les agents gonflants les plus remarquables sont, par ordre décroissant d'efficacité, l'éthanolamine, l'éthylènediamine, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le formamide, la morpholine et l'eau. Dans une autre étude, Mantanis, Young et Rowell (1995) constatent par microscopie que quatre liquides organiques montrent de très bons résultats concernant le gonflement de la cellulose : le formamide, l'éthylène glycol, le DMSO et la butylamine.<sup>288</sup> Leurs conclusions sont en accord avec un point mis en évidence dans l'étude de Philipp *et al.*(1973) : la fraction hydrogène du paramètre de solubilité est un facteur décisif dans la capacité du liquide à faire gonfler la cellulose.<sup>290</sup>

Des études postérieures ont notamment essayé de mieux comprendre le gonflement de la cellulose avec des solvants protiques (susceptibles de donner un proton) et aprotiques (l'opposé).<sup>289,291</sup> Pour les solvants protiques, une relation de corrélation à quatre paramètres (l'acidité du solvant, sa basicité, sa polarisabilité et son volume molaire) permet de prédire avec précision la capacité d'une large gamme de substrats celluloses à absorber un certain nombre de moles de solvants par monomère de cellulose.<sup>289</sup> Concernant les solvants aprotiques, la relation est plus simple car les solvants se comportent comme des accepteurs de liaison hydrogène et les corrélations peuvent être établies avec un seul descripteur solvatochromique, la polarisabilité du solvant étant le paramètre fournissant les meilleures corrélations.<sup>291</sup> Ce résultat démontre que les interactions de dipôle, ou plus précisément la capacité du solvant à stabiliser les dipôles caractéristiques de la chaîne cellulosique, sont d'une grande importance lorsqu'il s'agit d'induire un gonflement. Un autre point important de ces études est qu'il est plus pertinent d'exprimer le gonflement en fonction du nombre de moles de solvant par monomère de cellulose : la mesure en gain de masse ne tient pas compte de l'importance du volume molaire des solvants et elle ne reflète pas l'encombrement stérique associé.<sup>291</sup>

Au cours de ces dernières années, il a été montré que le gonflement était possible avec des solvants eutectiques profonds et des liquides ioniques, ce qui permet d'avoir potentiellement accès à des agents gonflants aussi efficaces que les agents gonflants aminés trouvés par Philipp *et al.* sans les problématiques de toxicité ou de sécurité associées.<sup>290,292-294</sup>

# 1 Criblage de l'efficacité des agents gonflants pour la défibrillation par ultrasons

Cette partie est issue du stage de Mathieu Coureur, étudiant en L3 Chimie à l'université Le Havre Normandie, et supervisé par Benoît Duchemin et moi-même.

## 1.1 Matériaux et Méthodes

### 1.1.1 Matériaux

La source cellulosique est un papier filtre Whatman No.1. Les produits utilisés sont : le diméthylsulfoxyde (DMSO, 99%, VWR prolabo chemicals), l'éthylène glycol (EG, 99%, Alfa Aesar et < 98%, Roth Carl), l'éthanol (EtOH, 98%, VWR prolabo chemicals), divers polyéthylènes glycols (PEG) : PEG<sub>300</sub> (solide blanc, Merck), PEG<sub>1450</sub> (solide blanc, Acros Organics), PEG<sub>3350</sub> (solide blanc, Carbowax 3350, Electron Microscopy Sciences), PEG<sub>10000</sub> (solide blanc, Alfa Aesar), trois carboxyméthylcelluloses (CMC, Low Viscosity, Medium Viscosity et High Viscosity, MP), l'alcool polyvinylique (PVA<sub>115000</sub>/PVOH, VWR prolabo), la pectine (Acros Organics), le dodecyl sulfate (tensioactif, Acros Organics), le cétyleméthylammomium bromide (CMAB, tensioactif, Acros Organics), l' $\alpha$ -D-glucose (VWR Chemicals), l'acide citrique (VWR Chemicals), l'acide malique (VWR Chemicals), le chlorure de choline (ChCl, Sigma Aldrich), le glycérol (VWR prolabo chemicals), la soude (NaOH<sub>(aq)</sub>, VWR), l'acide maléique (Acros Organics), l'acide acétique (10%, Roth Carl), l'urée (VWR), le toluène (Merck), le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIA, Sigma Aldrich) et l'eau purifiée (18 M $\Omega$ .cm, VWR).

### 1.1.2 Préparation des suspensions de cellulose

La cellulose fut ajoutée aux liquides après avoir été découpée grossièrement. Les solvants, les mélanges et les NADES sont préparés puis les différentes suspensions sont préparées à 1% en masse de cellulose. Une fois les suspensions préparées elles ont été passées à l'Ultra-turrax® (IKA® T18 Basic) (7000 tr/min pendant 5 min). Cette étape permet de broyer et disperser plus finement la fibre cellulosique dans l'agent gonflant. Les suspensions ont été ensuite laissées une nuit au repos à température ambiante (T<sub>amb</sub>). Un autre groupe de suspensions a été préparé mais cette fois après une nuit à T<sub>amb</sub> ; il passe une nuit supplémentaire au congélateur (-17 °C) dans l'optique d'éclater et de disperser davantage les fibres cellulosiques. Après le gonflement, les suspensions ont été passées aux ultrasons. Une canne à ultrasons a été utilisée pour disperser les fibres, la canne étant réglée à 50% de puissance, avec un cycle comprenant une pulsation de 3 s et un temps de pause de 2 s pour un temps total effectif de traitement de 20 min (72 kJ). Cette étape permet de défibriller la cellulose après son gonflement. Les échantillons ont été ensuite stockés avant analyse.

### 1.1.3 Préparation des agents gonflants

#### 1.1.3.1 Polyéthylène glycol

Quatre PEG de masses molaires différentes ont été utilisés comme additifs dans l'EG (PEG<sub>300</sub>, PEG<sub>1450</sub>, PEG<sub>3350</sub> et PEG<sub>10000</sub>) et dans le toluène (PEG<sub>300</sub> uniquement) à 1% en masse. Chaque suspension a été préparée suivant le même protocole : le PEG fut ajouté au 25 ml de solvant. Les mélanges ont été agités. Après cela, la cellulose a été ajoutée après avoir été préalablement découpée grossièrement. Puis les suspensions ont été passées à l'Ultraturax®. Ensuite, elles ont été laissées une nuit à T<sub>amb</sub> avant de subir des ultrasons. Enfin, les échantillons ont été stockés pour voir leur évolution dans le temps, les comparer et les analyser.

#### 1.1.3.2 Pectine

Une suspension à 1% en masse de pectine a été préparée pour chaque solvant. Le protocole pour la préparation des mélanges entre les solvants et la pectine est identique au protocole de préparation des mélanges avec les PEG.

#### 1.1.3.3 Alcool Polyvinylique

Une suspension à 1% en masse de PVA<sub>115000</sub> a été préparée pour chaque solvant. Pour l'EG et le DMSO, le PVA<sub>115000</sub> a été introduit dans le solvant puis la cellulose a été ajoutée au mélange. Pour le mélange Eau/EtOH, le PVA<sub>115000</sub> a été d'abord ajouté dans l'eau et mis à chauffer (70°C) toute une nuit pour le solubiliser. L'éthanol a été ensuite ajouté ainsi que la cellulose. Une fois les suspensions préparées, elles ont été laissées au repos toute une nuit. Ensuite, toutes les suspensions ont été passées aux ultrasons puis stockées et analysées.

#### 1.1.3.4 Carboxyméthyl cellulose

Trois carboxyméthyl cellulose (CMC) ont été utilisés comme additifs uniquement dans l'eau pure (pas dans le DMSO, EG et Eau/Ethanol car non soluble) ; CMC<sub>LV</sub>, CMC<sub>MV</sub> et CMC<sub>HV</sub>. Une étape de dialyse (via une membrane de dialyse : 12-14 kDa) a été nécessaire pour activer les CMC, c'est-à-dire, enlever le contre-ion (ici Na<sup>+</sup>) pour que les charges négatives des CMC soient disponibles (polymère anionique). Les CMC ont été pesées et dissoutes dans ~100mL d'eau purifiée chacun avant d'être transvasée dans la membrane de dialyse. La membrane a été ensuite introduite dans un bain d'eau changé régulièrement (matin et soir). La dialyse a été suivie par conductimétrie. Il a fallu environ une semaine pour terminer la dialyse. Une fois la conductimétrie stabilisée, les eaux des membranes contenant les CMC ont été récupérées dans différents béchers et laissées à évaporation jusqu'à obtenir une concentration suffisamment élevée avant d'être introduits dans les solvants. La préparation des suspensions suit le même protocole du PEG.

#### 1.1.3.5 Tensioactifs (Dodécyl Sulfate et Cétylméthylammomium Bromide)

Les deux tensioactifs ont été utilisés comme additifs dans l'eau purifiée ou l'EG à 0.1% en masse. Chaque suspension a été préparée suivant le même protocole :

Les tensioactifs ont été introduits dans de l'eau distillée ou l'EG. Les mélanges ont été soumis à agitation afin de solubiliser les additifs. Puis, la cellulose a été rajoutée après avoir été préalablement découpée. Enfin les suspensions ont été passées à l'Ultra-turrax®. Après cela, elles ont été laissées une nuit à  $T_{amb}$  avant de subir des ultrasons. Enfin, les échantillons ont été transférés dans des tubes à essais pour voir leur évolution dans le temps, les comparer et les analyser.

#### 1.1.3.6 Mercerisation dans la soude

Une solution de soude à 2% en masse fut préparée. La cellulose a été introduite dans la solution de soude après avoir été préalablement découpée, puis les suspensions ont été passées à l'Ultra-turrax®.<sup>255</sup> Après cela, elles ont été laissées une nuit à  $T_{amb}$ , et une nuit supplémentaire au congélateur. Les suspensions ont été ensuite filtrées. L'un des deux filtrats a été directement mis dans 25ml d'EG et laissé une nuit à  $T_{amb}$  sous agitation. L'autre filtrat a été lavé deux fois dans 500ml d'eau pure avant d'être mis dans l'EG et laissé une nuit à  $T_{amb}$  sous agitation. Les deux suspensions (1% m) ont été ensuite défibrillées par ultrasons avant d'être transférées dans des tubes à essais en attendant d'être analysées.

#### 1.1.3.7 Chlorure de 1-butyl,3-méthylimidazolium avec du diméthylsulfoxyde

Une solution de 50/50 en volume de BMIA et de DMSO fut préparée. La cellulose a alors été ajoutée à 1% en masse. La suspension a été préparée suivant le même protocole du PEG.

### 1.1.4 Solvants Eutectiques Profonds Naturels

#### 1.1.4.1 Préparation des NADES

Les mélanges ont été préparés suivant des ratios molaires rappelés dans le tableau 1.<sup>295-297</sup> Les composants ont été mélangés et chauffés dans un bain d'eau à 50°C jusqu'à ce qu'une solution limpide soit obtenue (temps compris entre 30 et 90 min). Deux échantillons de chaque solution ont alors été prélevés. La cellulose a été ajoutée après avoir été préalablement découpée. Puis, les suspensions sont passées à l'Ultra-turrax®. Les premiers échantillons ont été laissés une nuit au repos à  $T_{amb}$ . Les autres ont été laissés une nuit à  $T_{amb}$  et une nuit supplémentaire au congélateur à - 17°C. Après le gonflement, les suspensions ont été soumises aux ultrasons. Enfin, les échantillons ont été stockés pour voir leur évolution dans le temps, les comparer et les analyser.

Tableau 12 Différentes combinaisons de NADES et leurs ratios molaires

<b>Composants</b>	<b>Ratio molaire</b>
<i><math>\alpha</math>-D-Glucose : Acide Citrique : Eau</i>	1 : 1 : 7.5
<i><math>\alpha</math>-D-Glucose : Acide Malique : Eau</i>	1 : 1 : 5
<i>Acide Citrique : Acide Malique : Eau</i>	1 : 1 : 5**
<i>Chlorure de Choline : Acide Maléique : Eau</i>	1 : 1 : 3
<i>Chlorure de Choline : Acide Citrique : Eau</i>	1 : 1 : 3
<i>Chlorure de Choline : <math>\alpha</math>-D-Glucose : Eau</i>	5 : 2 : 6
<i>Chlorure de Choline : Glycérol : Eau</i>	1 : 2 : 1 et 3 : 2 : 2.5**
<i>Chlorure de Choline : Urée</i>	1 : 2 et 2 : 1
<i>Acide Acétique : Acide Citrique</i>	1 : 1* et 1 : 2*

\*Les proportions sont déterminées arbitrairement - \*\* le mélange est instable : précipitation de solide au bout d'un certain temps

Tableau 13 Différentes combinaisons de ChCl : Urée<sup>297</sup>

<b>Composants<sup>a</sup></b>	<b>Ratio molaire<sup>b</sup></b>
<b>Chlorure de Choline : Urée</b>	0.01 : 1
	0.02 : 1
	0.04 : 1
	0.06 : 1

**a** la proportion de ChCl : Urée est toujours de 1 : 2 et 2 : 1 (voir tableau 1) - **b** Ratio molaire de ChCl : Urée par rapport à l'eau<sup>26</sup>

La préparation du mélange ChCl : urée diffère un peu des autres NADES. Les ratios sont indiqués dans le tableau 2. Le mélange a été mis sous agitation jusqu'à ce que tous les solides soient dissous. La cellulose a ensuite été ajoutée après avoir été préalablement découpée. Puis, les suspensions ont été passées à l'Ultra-turrax®. Les premiers échantillons ont été laissés au repos une nuit à T<sub>amb</sub>. Les autres passent une nuit à T<sub>amb</sub> et une nuit supplémentaire au congélateur à -17°C. Après le gonflement, les suspensions ont été soumises aux ultrasons. Enfin, les échantillons ont été stockés pour voir leur évolution dans le temps, les comparer et les analyser.

#### 1.1.4.2 Acide Acétique : Acide Citrique

Les proportions indiquées sont des choix arbitraires. Les composants ont été mélangés pour dissoudre les solides. Les suspensions ont été ensuite préparées suivant le même protocole que pour le mélange  $\text{ChCl}$  : Urée.

#### 1.1.5 Microscopie optique

Le microscope est un Olympus BX-51. La caméra montée sur le microscope est une caméra Olympus UC90. Les échantillons ont été injectés dans des cellules Micro-life (Assistant, no.2426). L'imagerie a été faite avec l'analyseur à  $0^\circ$ , le polariseur en position croisée et une lame compensatrice à 530 nm (contraste interférentiel différentiel ou DIC). Le temps d'ouverture était de 40 ms. L'éclairage était fait en transmission avec puissance réglée à 100%. Le diaphragme était complètement ouvert et celui du focaliseur était réglé à son ouverture la plus faible (réglage 0.1). Toutes les images ont été prises avec la même balance des couleurs et des noirs, en 2080 x 1544 et avec un grossissement de x200. Certains échantillons ont dû être analysés sur les lames à microscope aux bords coupés (Carl Roth, ART. Nr. 0656) car trop visqueux pour la Micro-life. Ils sont ensuite recouverts d'une lamelle de couverture (Menzel-Gläser, #1). Les paramètres d'imagerie du microscope sont restés les mêmes.

## 1.2 Résultats

Les images ci-dessous montrent les résultats de la défibrillation du papier filtre Whatman, et elles sont comparées visuellement avec l'image d'une suspension commerciale de nanofibres de cellulose (figure 45A) fournie par le CTP (Grenoble) dans le cadre d'un projet précédent. Toutes les suspensions n'ont pas fait l'objet d'une prise d'image, une première sélection ayant été effectuée sur l'aspect visuel des suspensions.

Cette première étude nous donne plusieurs informations pour réaliser la suite des travaux qui ont eu lieu avec les anas de lin bruts. Concernant les différents liquides « purs » (figure 45), on peut remarquer une défibrillation un peu plus poussée pour l'eau (figure 45b), l'éthylène glycol (température ambiante et à froid, figure 45C et 45D) et le mélange eau : éthanol (température ambiante et à froid, figure 45G et 45H). Il est aussi possible de remarquer que laisser l'échantillon une nuit à  $-17^\circ\text{C}$  ne permet pas une meilleure défibrillation.

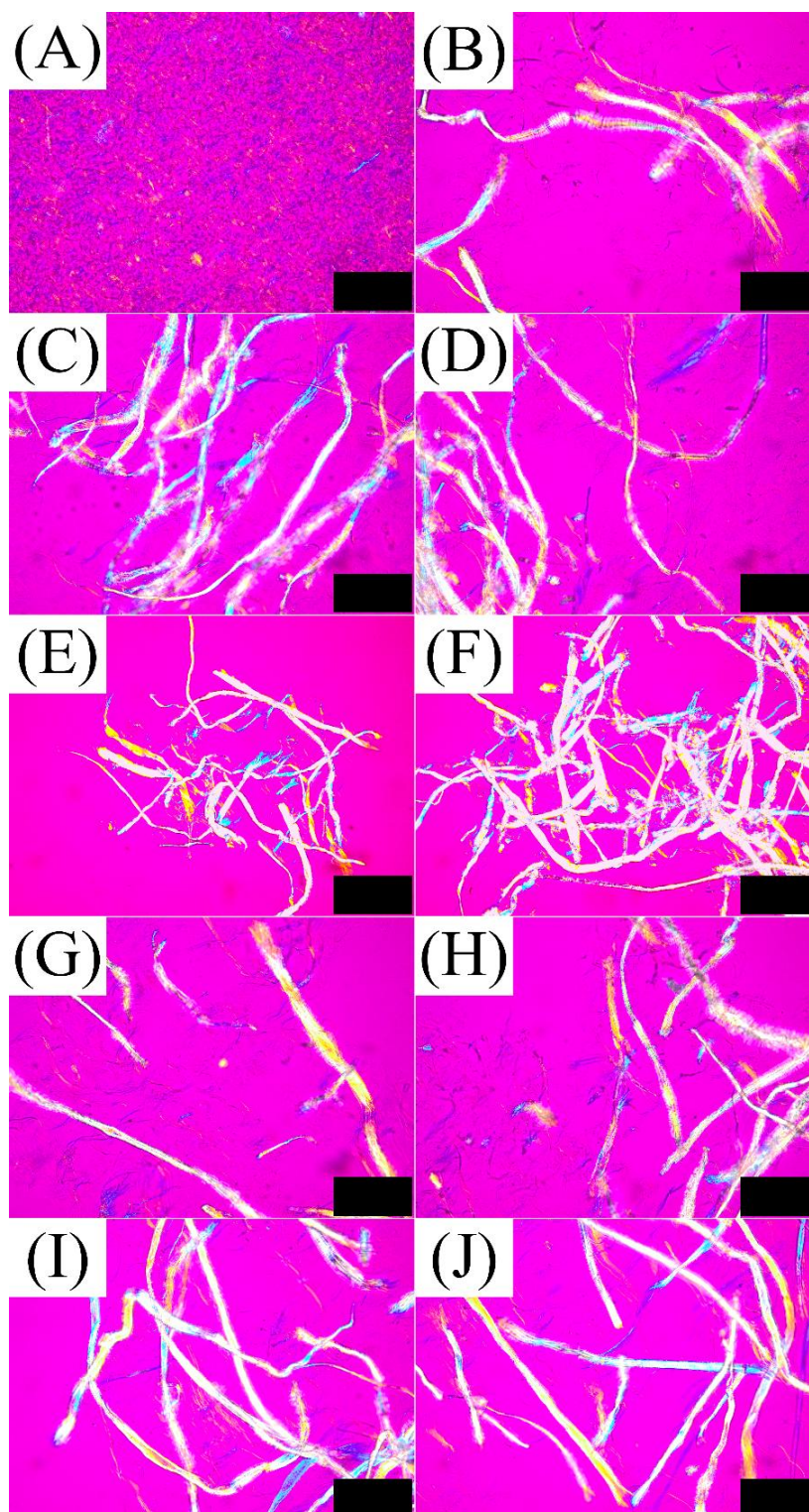
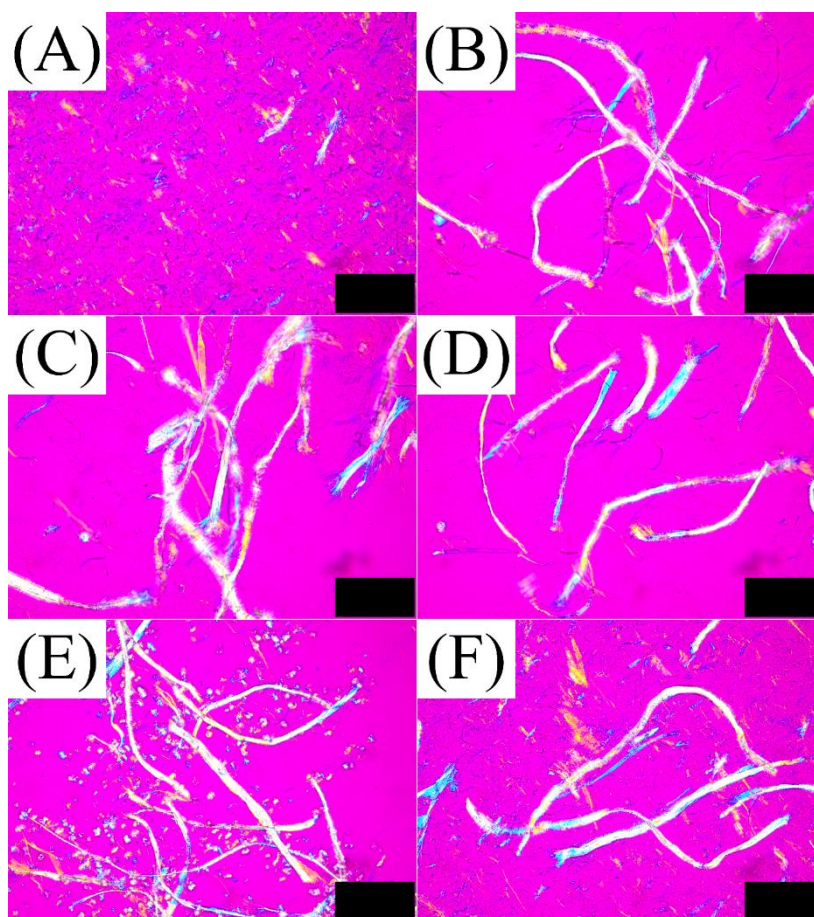


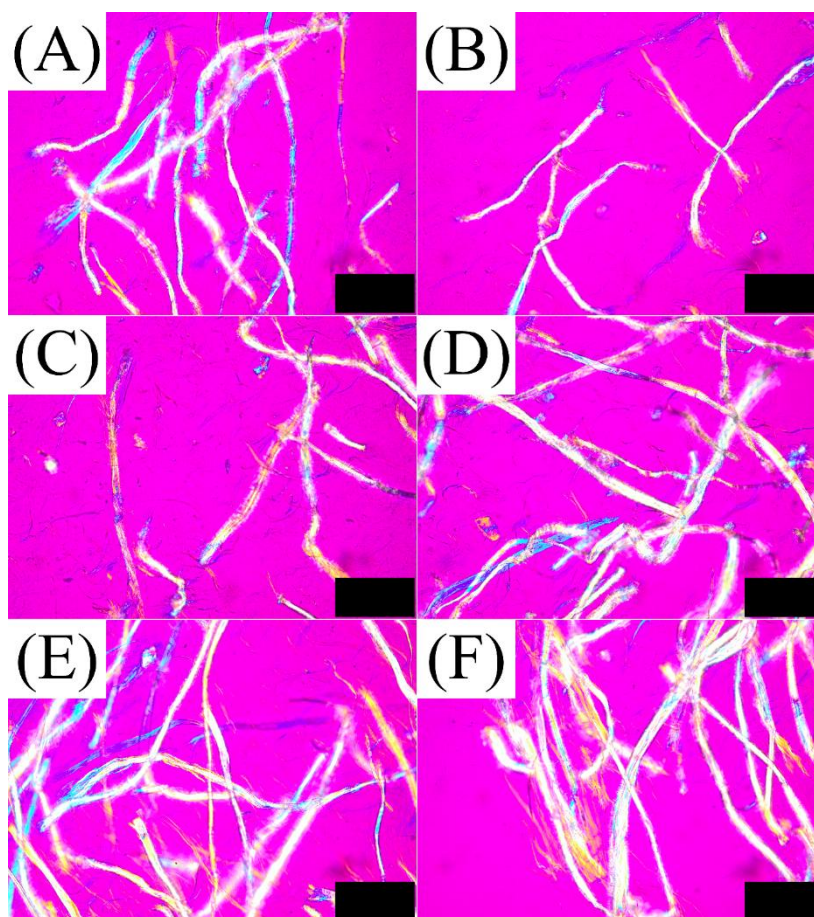
Figure 45 Etude de l'impact des solvants purs pour la défibrillation de la cellulose (papier whatman) après un passage aux US : A) NFC commerciale, B) eau, C) EG à température ambiante, D) EG avec une nuit au congélateur, E) toluène à température ambiante, F) toluène avec une nuit au congélateur, G) mélange eau/éthanol à température ambiante, H) mélange eau/éthanol avec une nuit au congélateur, I) DMSO à température ambiante, J) DMSO avec une nuit au congélateur. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ .



*Figure 46 Images des suspensions traitées par US après introduction de la cellulose dans un mélange A) EG/PEG<sub>300</sub>, B) EG/PEG<sub>300</sub> avec une nuit au congélateur, C) EG/PEG<sub>1450</sub>, D) EG/PEG<sub>1450</sub> avec une nuit au congélateur, E) EG/PEG<sub>3350</sub> et F) EG/PEG<sub>10000</sub>. La barre d'échelle représente 200  $\mu$ m.*

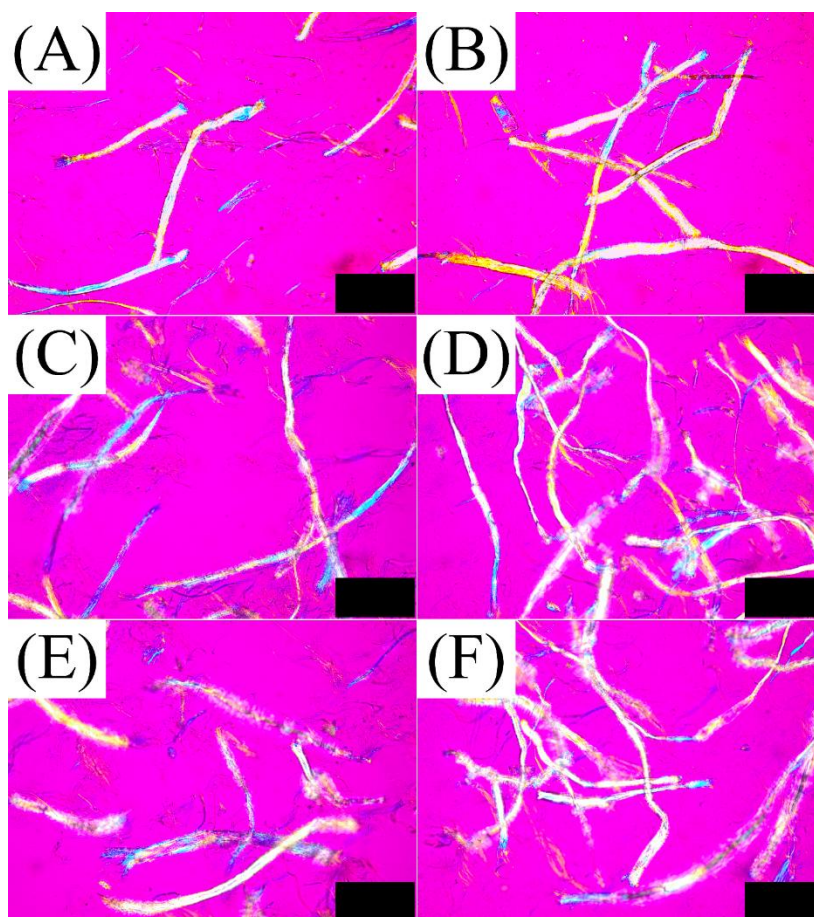
Concernant les mélanges EG/PEG, une image (figure 46A) est similaire à l'image de la suspension de NFC commerciale. Il s'agit du mélange EG/PEG<sub>300</sub>. Cependant, ce résultat n'est pas vu pour la même suspension avec une nuit à -17°C. Le mélange avec du PEG<sub>1450</sub> est similaire au solvant EG, tandis que le mélange avec du PEG<sub>10000</sub> présente une défibrillation plus poussée que la suspension ayant pour agent gonflant l'EG, mais une moins bonne défibrillation que le mélange EG/PEG<sub>300</sub> à température ambiante.





*Figure 47 Images des suspensions traitées par US après introduction de la cellulose dans un mélange avec de la pectine (colonne de gauche) ou de l'alcool polyvinylique (colonne de droite). Les solvants sont A) et B) de l'EG, C) et D) le mélange eau/EtOH, et E) et F) du DMSO. La barre d'échelle représente 200  $\mu$ m.*

Concernant les mélanges avec la pectine et l'alcool polyvinylique, la défibrillation semble plus avancée avec l'ajout de pectine que l'ajout de PVA (figure 47). La défibrillation la plus avancée pour les solvants plus l'additif concerne le mélange eau/éthanol (figure 47C et 47D). Cependant, les images sont plus proches des images de défibrillation avec uniquement l'agent gonflant (figure 45) plutôt que de l'image de défibrillation du mélange EG/PEG<sub>300</sub> (figure 46A) ou la suspension commerciale de NFC (figure 45A).



*Figure 48 Images des suspensions traitées par US après introduction de la cellulose dans un solvant A) eau/CMC<sub>lv</sub>, B) eau/CMC<sub>lv</sub>, C) eau/dodécyl sulfate, D) EG/dodécyl sulfate, E) eau/cétylméthylammomium bromide et F) EG/cétylméthylammomium bromide. La barre d'échelle représente 200 µm.*

La figure 48 montre une défibrillation incomplète et fortement similaire à la majorité des autres défibrillations vues auparavant. L'ajout de CMC ne semble pas améliorer la défibrillation dans l'eau. L'ajout des tensioactifs semble améliorer la défibrillation, mais ne permet pas de passer un cap comme peut le montrer l'image du mélange EG/PEG<sub>300</sub> (figure 46A). On remarque que les défibrillations semblent plus avancées pour les mélanges avec l'EG (figure 48D et 48F) que pour les suspensions avec l'eau et les tensioactifs (figure 48C et 48E).

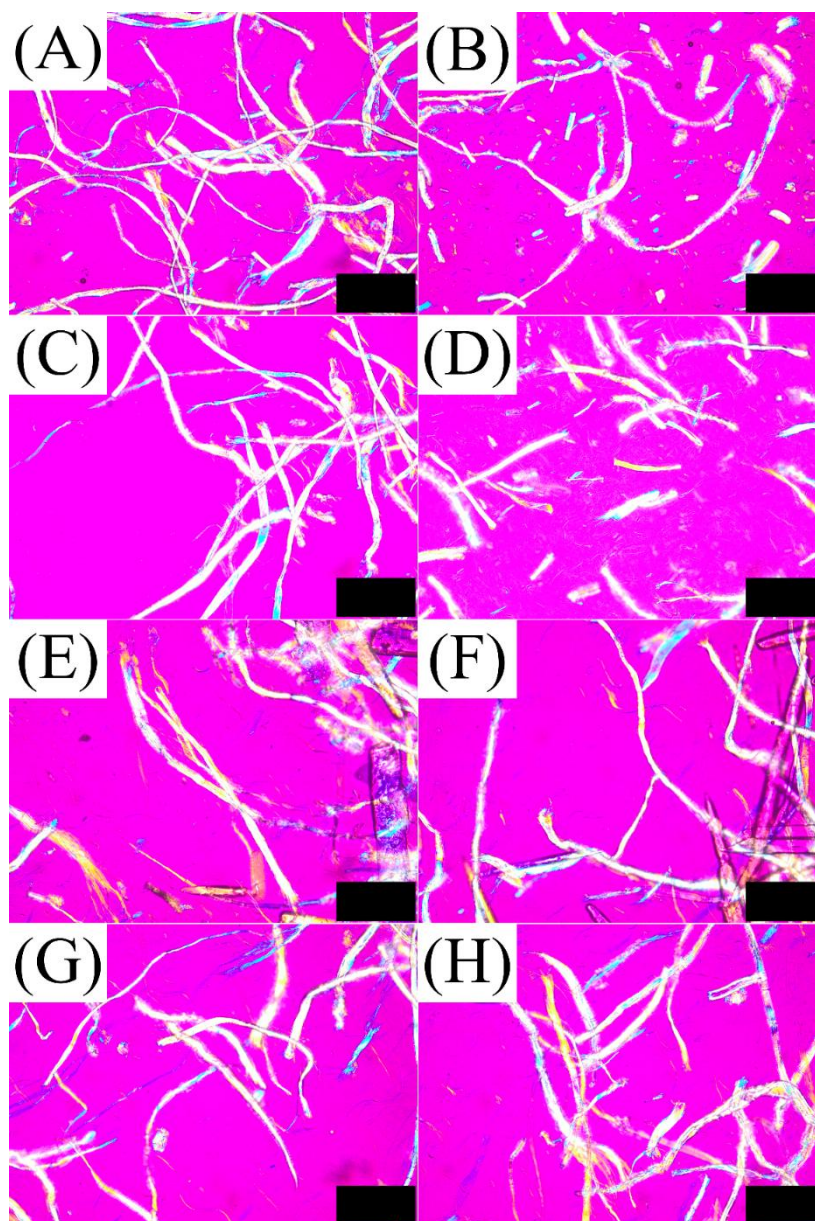


Figure 49 Etude de l'impact des NADES pour la défibrillation de la cellulose (papier whatman) après un passage aux US. La colonne de gauche représente les résultats des suspensions laissées à température ambiante, la colonne de droite représente les suspensions ayant passé une nuit à  $-17^{\circ}\text{C}$ . A) et B) : chlorure de choline et acide citrique, C) et D) : chlorure de choline et acide maléique, E) et F) : chlorure de choline et glucose (ratio 3 :2), G) et H) : chlorure de choline et glycérol (ratio 1 :2). La barre d'échelle représente  $200\ \mu\text{m}$ .

Les NADES utilisés dans la figure 49 ne permettent pas d'obtenir une bonne défibrillation, celle-ci semble inférieure à d'autres défibrillation comme celle avec l'EG (figure 45C). En effet, on observe moins de fibrilles isolées sur ces images (figure 49) que sur les précédentes (figures 45, 46, 47 et 48). La même conclusion s'applique à la figure 50. Il faut néanmoins noter que les mélange chlorure de choline et acide citrique ou acide maléique ont permis de couper les fibres en petits segments après congélation (figures 45 B et D).

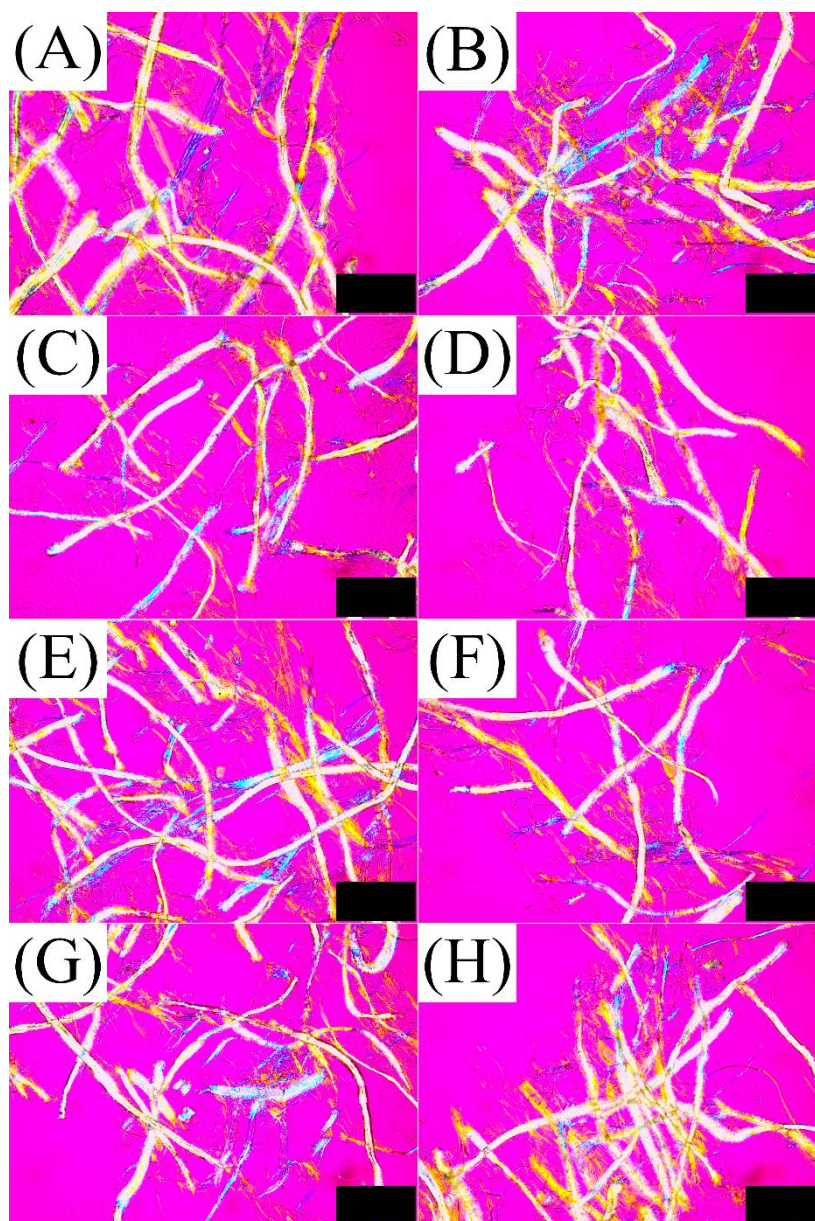
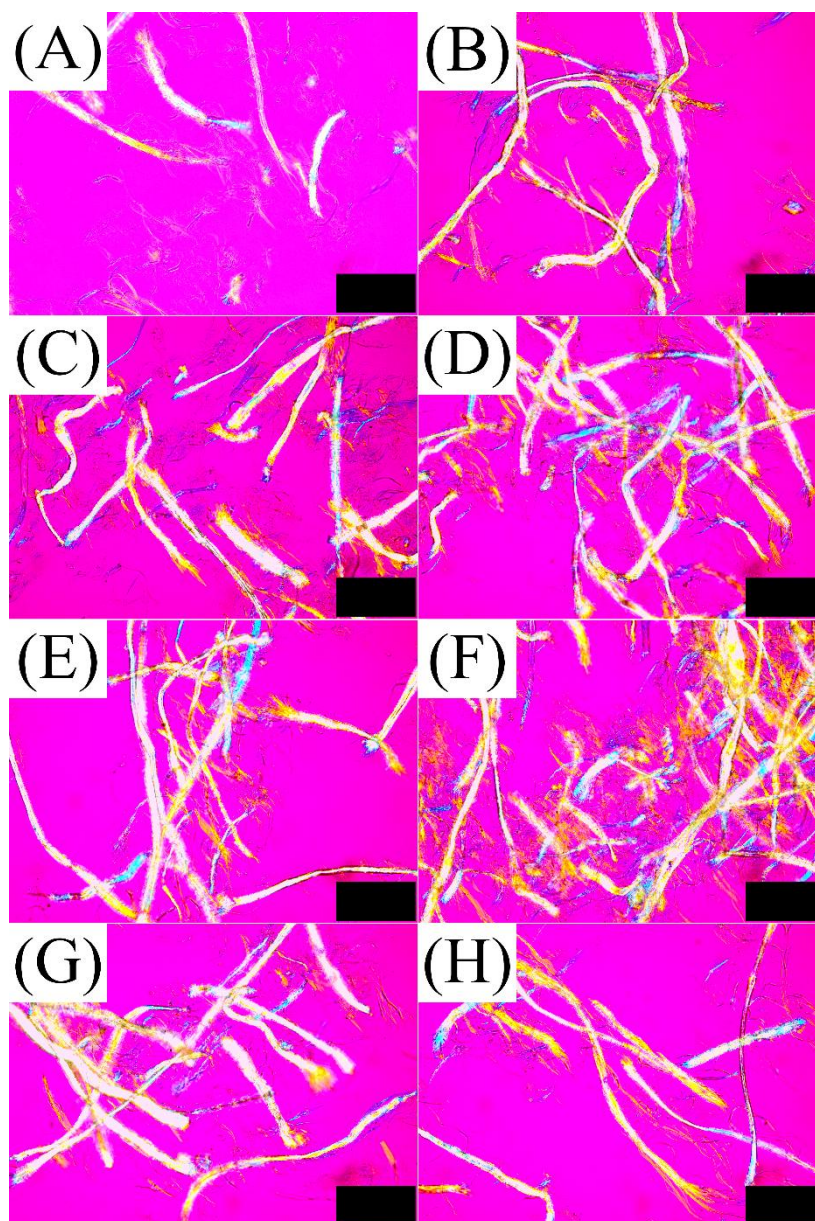
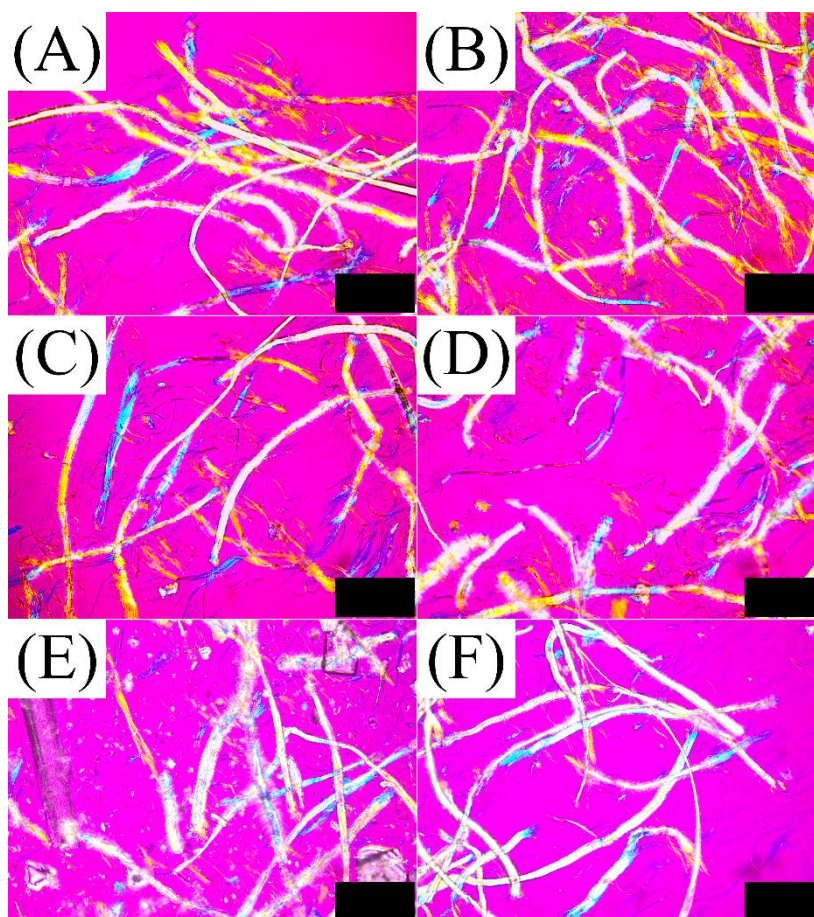


Figure 50 Etude de l'impact du mélange chlorure de choline - urée 1 : 2 avec différents ratios molaires dans l'eau pour la défibrillation de la cellulose (papier whatman) après un passage aux US. La colonne de gauche représente les résultats des suspensions laissées à température ambiante, la colonne de droite représente les suspensions ayant passées une nuit à  $-17^{\circ}\text{C}$ . A) et B) 0.01 :1, C) et D) 0.02 :1, E) et F) 0.04 :1, G) et H) 0.06 :1. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ .



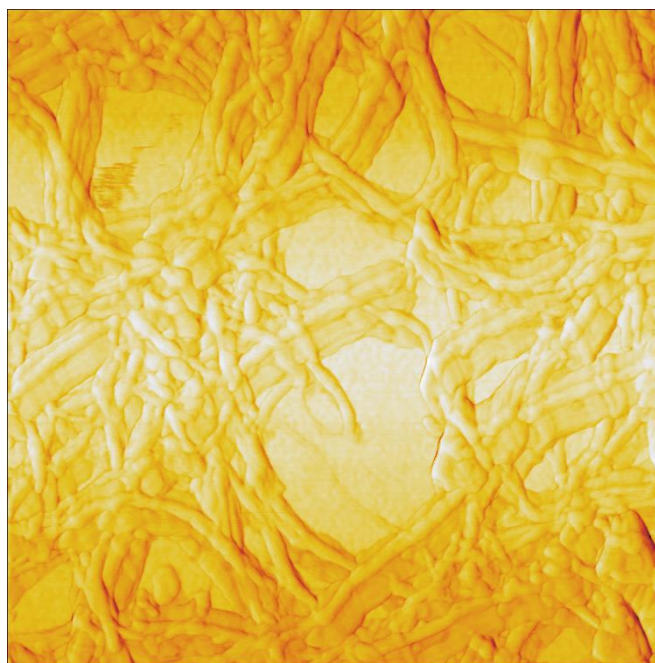
*Figure 51 Etude de l'impact du mélange chlorure de choline - urée 2 :1 avec différents ratios molaires dans l'eau pour la défibrillation de la cellulose (papier whatman) après un passage aux US. La colonne de gauche représente les résultats des suspensions laissées à température ambiante, la colonne de droite représente les suspensions ayant passées une nuit à -17°C. A) et B) 0.01 :1, C) et D) 0.02 :1, E) et F) 0.04 :1, G) et H) 0.06 :1. La barre d'échelle représente 200 μm.*

Sur la figure 51, il est possible de voir une défibrillation plus importante du mélange chlorure de choline urée (2 :1) à température ambiante avec un ratio molaire de 0.01:1 et 0.02:1 par rapport à l'eau (figures 51A et 51C).



*Figure 52 Images des suspensions traitées par US après introduction de la cellulose dans différents mélanges à température ambiante (colonne de gauche) ou ayant passé une nuit au congélateur (colonne de droite). Les mélanges sont de l'acide citrique et A) et B) acide acétique (1:1), C) et D) acide acétique (1:2 en acide acétique) et E) et F) acide malique. La barre d'échelle représente 200  $\mu\text{m}$ .*

Les différents mélanges eutectiques avec des acides (acide acétique/ acide citrique et acide citrique/acide malique) (figure 52) permettent d'obtenir des défibrillations intéressantes, en particulier pour l'utilisation de NADES. Cependant, la défibrillation reste moins avancée que celle ayant lieu avec le mélange EG/PEG<sub>300</sub> (figure 46A). Au vu des résultats obtenus, il a été décidé d'observer la suspension avec le solvant EG/PEG<sub>300</sub> en AFM (figure 53). Le diamètre des fibres mesurées est compris entre 2 et 11 nm, et a permis la défibrillation du papier Whatman.



*Figure 53 Image AFM de la suspension de cellulose dans un mélange EG/PEG<sub>300</sub> après défibrillation aux ultrasons. Imagerie de phase, hauteur : 2 $\mu$ m, largeur : 2 $\mu$ m*

D'après les différentes images obtenues en microscopie optique, plusieurs agents gonflants se montrent prometteur pour réaliser le gonflement des anas. L'utilisation d'une analyse en cluster<sup>1</sup> avec le logiciel Orange Biolab confirme que, du point de vue des images, les mélanges donnant les résultats les plus proches des NFC commerciales sont le mélange EG/PEG<sub>300</sub>, le mélange EG/PEG<sub>10000</sub>, et les solvants eutectiques chlorure de choline : urée (2 :1, ratio molaire (par rapport à l'eau) de 0.01 :1 et 0.02 :1)

Au vu des différents résultats obtenus après le traitement aux ultrasons, il a été décidé d'essayer de produire des nanofibres avec quatre agents gonflants différents : l'eau, l'EG, un mélange EG/PEG<sub>300</sub> à 1% en masse de PEG<sub>300</sub> et du glycérol. Les NADES sont écartés pour des raisons techniques. En effet, le fabricant (Masuko) contre-indique l'utilisation de produits acide ou basique lors du broyage. Néanmoins, cette voie reste à explorer dans de futurs travaux.

**Tous ces résultats ont été générés sur une trop courte période et le calendrier de thèse n'a pas permis de valider ces résultats par duplication des expériences. Un doute est donc permis même si certains résultats sont très encourageants.**

---

<sup>1</sup> Utilisation du cluster Orange : 416 images sont analysées par l'embedder « ainters ». La distance métrique utilisée pour comparer les images est la distance euclidienne, toujours dans le logiciel Orange Biolab.

## **2 Production de nanofibres de cellulose à partir d'anas de lin et au moulin ultrafin et caractérisations dimensionnelles**

### **2.1 Matériaux et Méthodes**

#### **2.1.1 Matériaux**

Les anas de lin ont été fournis par le teillage Vandecandelaere. Ils sont tamisés afin d'enlever les particules de terre restantes, les anas les plus fins (dimensions inférieures à 800 microns) et les poussières. La composition des anas de lin était la suivante : cellulose : 39%, lignines : 40%, hémicelluloses : 20%, cendres : 2,44 % et humidité 9% (Les quantités de lignine et de cellulose ont été déterminées respectivement selon les normes TAPPI T222 et T203, les cendres ont été déterminées selon la norme ASTM E871 et les hémicelluloses par différences. Données interne). Les produits chimiques sont : éthylène glycol (EG, mon droguiste), du glycérol (glycérine végétale, mon droguiste) et du polyéthylène glycol 300 (PEG<sub>300</sub>, Rotipuran® Ph.Eur., Carl Roth). L'eau utilisée est de l'eau osmosée. Le filtre utilisé est un filtre hydrophobe en PVDF (Pall corporation, Versapor®-450, 0,45µm).

#### **2.1.2 Préparation des suspensions**

Les anas ont été introduits dans un liquide à une concentration de 2% en masse. Les liquides utilisés, aussi appelés agents gonflants, sont de l'eau osmosée, de l'éthylène glycol, du glycérol et un mélange éthylène glycol/PEG<sub>300</sub> à 1% en masse de PEG<sub>300</sub>. Les anas sont laissés en suspension toute la nuit.

#### **2.1.3 Production des suspensions de NFC avec les meules de grandes capacités**

La première étape est le prétraitement des anas. La suspension ont été passée au moulin ultrafin à un gap de 800 microns, puis 600 microns, 400 microns, 300 microns, 200 microns, 100 microns, 50 microns. Pour chaque gap, la suspension a été passée quatre fois. Pour la suspension dont le liquide est l'eau, à partir du gap 100 microns, la suspension a été mise lentement dans l'entonnoir du moulin ultrafin, afin d'éviter les pertes par débordement. Les anas ainsi obtenus sont appelés anas prétraités. Les anas prétraités ont été passés au moulin ultrafin à une consigne de gap de -100 microns. La suspension a été chargée alors que la machine ne fonctionne pas, à un gap de 50 microns puis la consigne de gap est mise à -100 microns. La suspension est passée dix fois dans le *moulin ultrafin*. Des prises d'échantillons ont été réalisées au premier, troisième et sixième passage.

#### **2.1.4 Production des suspensions de NFC avec les meules fines**

La première étape est le prétraitement des anas. La suspension a été passée au moulin ultrafin à un gap de 800 microns, puis 600 microns, 400 microns, 300 microns, 200 microns, 100 microns, 50 microns. Pour chaque gap, la suspension a été passée 4 fois. Pour la suspension dont le liquide est l'eau, à partir du gap 100 microns, la suspension a été mise lentement dans l'entonnoir du moulin ultrafin, afin d'éviter les pertes par débordement. Les anas ainsi obtenus sont appelés anas prétraités. Les anas prétraités ont été passés au moulin ultrafin avec une consigne de gap de -100 microns. La suspension a été chargée à un gap de 50 microns puis la consigne de gap est mise à -100 microns. La suspension a été passée dix fois au moulin ultrafin. Pour l'échantillon dont l'agent gonflant est l'eau, la suspension a été chargée lentement afin de ne pas avoir de perte par débordement.



### 2.1.5 Microscopie optique

Une goutte de l'échantillon a été mise sur une lame de microscope, puis recouverte par un couvre-lame. Le surplus de liquide sous le couvre-lame a été évacué. Le couvre lame a été ensuite recouvert de vernis afin de conserver la lame et d'empêcher son séchage. Les échantillons ont été observés avec un microscope Dino-Lite Premier Digital Microscope une platine Dino-Lite Backlight Pad et un polariseur fixé au microscope, à un grossissement de x200. Les images ont été ensuite analysées avec le logiciel ImageJ, afin de déterminer l'aire des particules. Elles ont été chargées en stack, puis transformées en nuance de gris. La luminosité et le contraste ont été ajustés. Les images ont ensuite été seuillées. Ce traitement a été réalisé sur quatre images différentes de chaque stack et les résultats ont été ensuite moyennés. L'écart-type a été déterminé avec les résultats issus des quatre images. L'écart-type est symbolisé par les barres d'erreurs sur les figures 55 et 57. La grandeur des particules mesurées est l'aire (en  $\text{mm}^2$ ).

### 2.1.6 Microscopie électronique à balayage

Les suspensions ont été lavées puis filtrées sur un filtre hydrophobe. Le rétentat obtenu présente une face plus sombre du côté du filtre. Les deux faces ont été ensuite observées avec un microscope électronique à balayage à émission de champs (*field-emission scanning electron microscope* – FE-SEM) Hitachi S3000N, en mode électrons secondaires (SE) avec une tension d'accélération de 5 kV. Les échantillons ont été recouverts d'une couche de carbone en utilisant un métalliseur au carbone JEC-530 (JEOL Tokyo, Japon) pendant 6s à 40V (un seul cycle).

### 2.1.7 Microscopie à force atomique

Les suspensions séchées ont été analysées en utilisant un microscope à force atomique (Innova, Brücker). Les suspensions ont été échangées à l'eau, diluées à 1% en masse, trois gouttes ont été déposées sur un couvre lame puis séchées à 70°C. Les scans ont été réalisés en mode *tapping* dans l'air. Les pointes Tespa V2 (Brüker, 320 kHz, 42 N/m, 7 nm tip radius) ont été utilisées. Les images ont été analysées avec le logiciel Gwyddion. Le plan moyen est soustrait et la valeur minimale est fixée à zéro. L'échelle de couleur est *warp-mono*.

## 2.2 Résultats

### 2.2.1 Production de NFC avec les meules de grandes capacités

Les anas, d'abord laissés pendant une nuit dans l'agent gonflant, ont ensuite été traités mécaniquement par le moulin ultrafin. La production a été suivie par microscopie optique, puis les suspensions finales sont analysées par AFM et MEB.

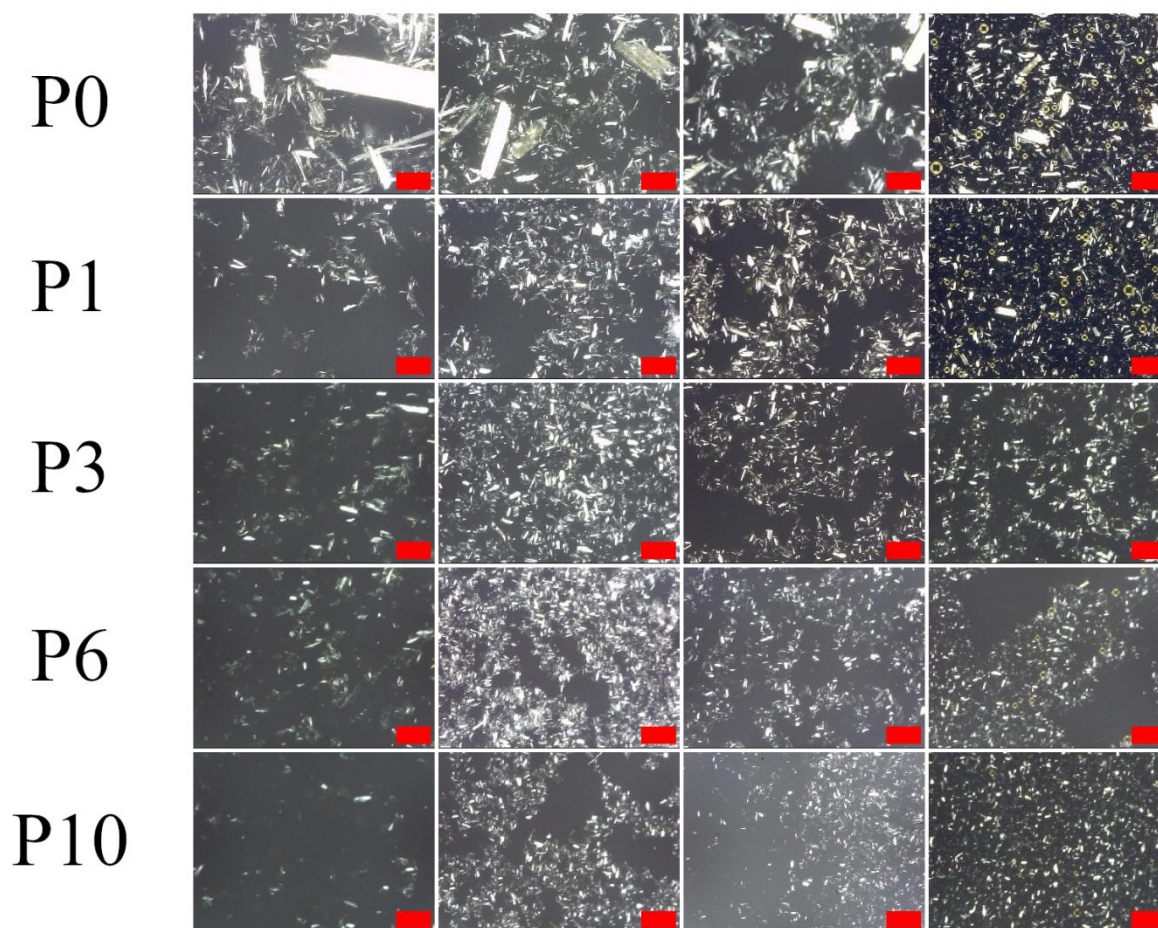


Figure 54 Suivi des suspensions lors du broyage : de gauche à droite : solvant eau, EG, mélange EG/PEG<sub>300</sub> et glycérol. De haut en bas : suspension avant la production (P0), après le 1<sup>er</sup> passage (P1), après le 3<sup>ème</sup> passage (P3), après le 6<sup>ème</sup> passage (P6) et après le 10<sup>ème</sup> passage (P10). La barre d'échelle représente 400 µm.

On peut remarquer que les dimensions des particules diminuent après plusieurs passages au moulin ultrafin (Figure 55). La diminution la plus importante concerne l'eau, avec des dimensions passant de 242 micromètres carrés à 45 micromètres carrés après les dix passages avec une consigne d'espacement négatif. Le mélange EG/PEG<sub>300</sub> donne aussi de bons résultats : les particules passent de 156 micromètres carrés à 43 micromètres carrés après les dix passages à la consigne de gap négatif également. Une telle diminution n'est pas observée pour les suspensions dans le glycérol ou l'éthylène glycol. Ces premières observations sont suivies d'essais d'images AFM. Il n'a cependant pas été possible de réaliser des images correctes des anas broyés dans les différents agents gonflants. Il y a des effets de pointes sur toutes les images réalisées. On peut cependant remarquer quelques NFC à différents endroits.

On peut conclure au vu de ces différents résultats que la production de nanofibres à partir d'anas de lin est possible mais n'est pas très concluante avec cette méthode. Il est donc décidé de tester la production de nanofibres avec un autre type de meule de broyage, ayant un grain plus fin.

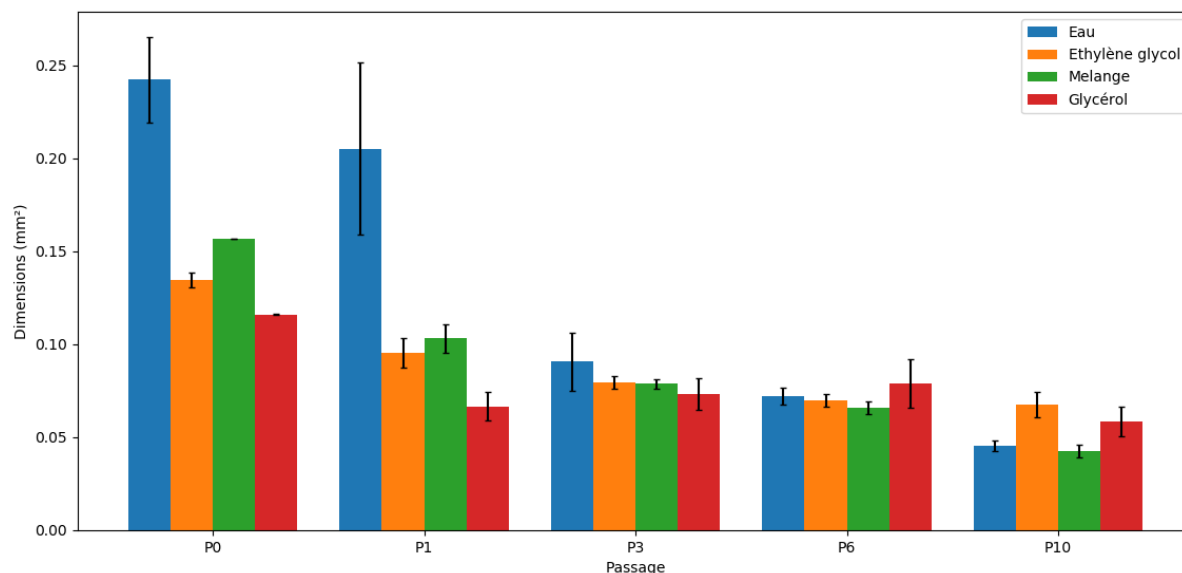


Figure 55 Dimensions des particules observées par microscopie optique polarisée en fonction du nombre de passage au moulin ultrafin.

### 2.2.2 Production de NFC avec des meules fines

On remarque que les suspensions passées au moulin ultrafin avec des meules fines présentent encore des particules de dimensions assez importantes (figures 56 et 57), visibles avec un grossissement assez faible (x200, figure 56). Voir même des particules non défibrillées. Cela indique que la production de NFC n'a probablement pas fonctionné.

Cette hypothèse est confirmée par les images réalisées au MEB (Figure 58). En effet, il existe une vraie différence entre la suspension commerciale de NFC et les échantillons obtenus par broyage, lavage et filtration. Il existe aussi des différences entre les deux côtés du rétentat. Il est observé que la face sombre du rétentat (face inférieure, côté filtre) des anas broyés dans l'eau se rapproche bien plus de la suspension de NFC commerciale que le reste du rétentat : très peu de morceaux d'anas sont présents sur la face sombre, au contraire de la face claire (Figure 58).

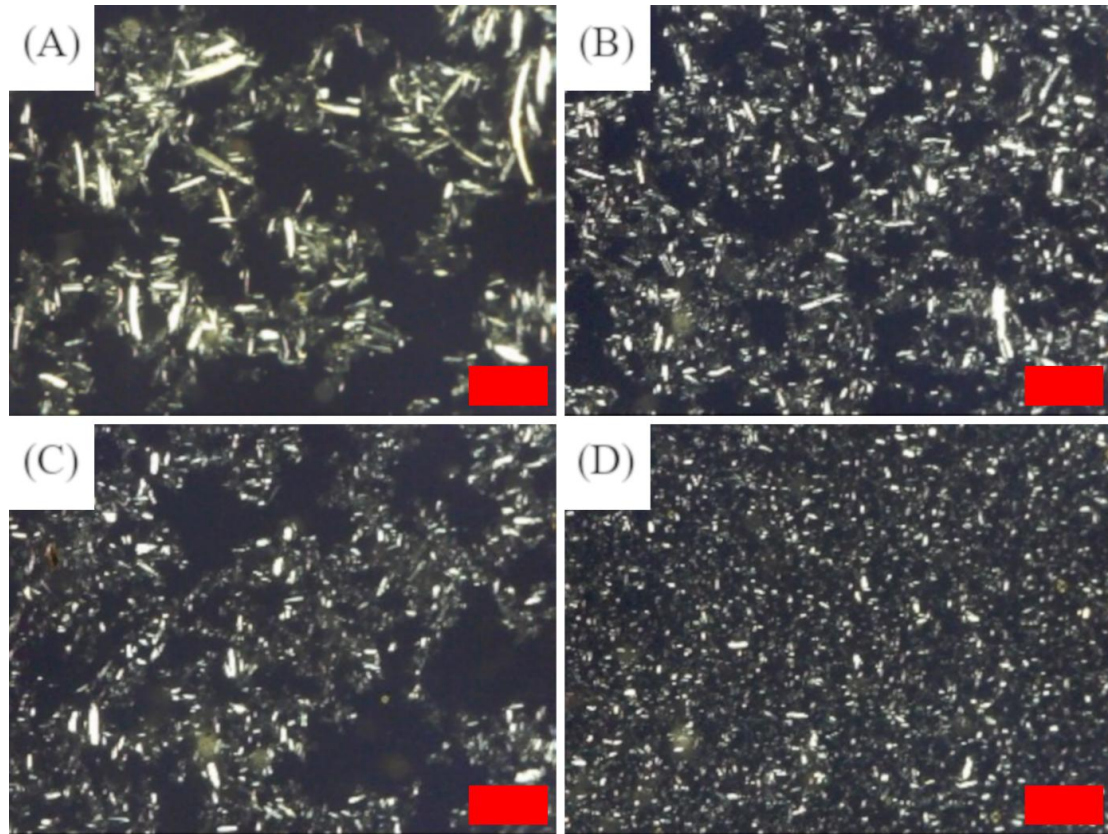


Figure 56 Microscopie optique (x200) des suspensions d'anas de lin dans divers agents gonflants passées au moulin ultrafin dix fois : (A) eau, (B) éthylène glycol, (C) mélange EG/PEG<sub>300</sub>, (D) glycérol. La barre d'échelle représente 400 $\mu$ m.

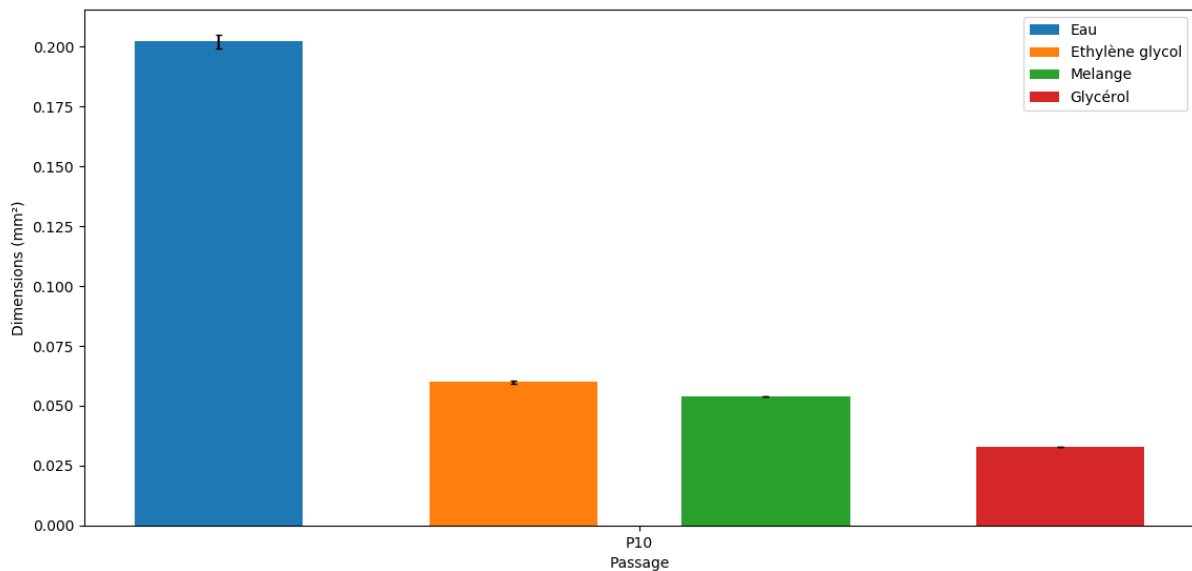


Figure 57 Dimensions des particules observées par microscopie optique polarisée après le 10<sup>ème</sup> passage au moulin ultrafin.

Si l'on compare les images des rétentats les unes par rapport aux autres, on remarque que les images à fort grossissement présentant le moins de morceaux sont les faces sombres des anas broyés dans l'eau et le mélange. Toutes les faces claires, majoritaires dans les rétentats, présentent beaucoup de morceaux, et montrent donc une défibrillation non effective des anas de lin. Une remarque doit être faite également, et ceci n'est pas directement visible sur les images présentées ici car leur histogramme a été adapté pour fournir une bonne qualité d'impression : les faces visuellement les plus sombres apparaissent plus claires en FE-SEM SE ; ceci peut traduire une plus grande présence d'éléments atomiques plus lourds, comme ceux existant dans les charges minérales. La différence est frappante dans le cas de l'eau et elle est aussi très marquée avec le glycérol.

Cependant, il a été possible de réaliser des images AFM de NFC à partir des suspensions échangées à l'eau et lavées pour les anas broyés dans l'eau et dans le mélange. Les NFC produites avec le mélange EG/PEG<sub>300</sub> ont un diamètre compris entre 3 et 4 nm tandis que celles produites dans l'eau ont un diamètre compris entre 7 et 8 nm. **Il faut cependant prendre ces valeurs avec précaution. En effet, peu de nanofibres ont pu être mesurées et les images réalisées présentent elles aussi des défauts (effets de pointe, ...) et ne sont donc pas présentées ici.** Il est donc possible que lors d'une production d'une suspension complète de NFC, les diamètres soient différents. Néanmoins, il est possible dans une certaine mesure de produire une suspension de NFC avec des anas de lin bruts, c'est-à-dire non blanchis. Cependant, la méthode utilisée dans ce paragraphe n'est pas satisfaisante pour produire une suspension de NFC à partir des anas de lin. Il faut améliorer le processus par l'ajout d'un prétraitement et/ou d'un blanchiment.

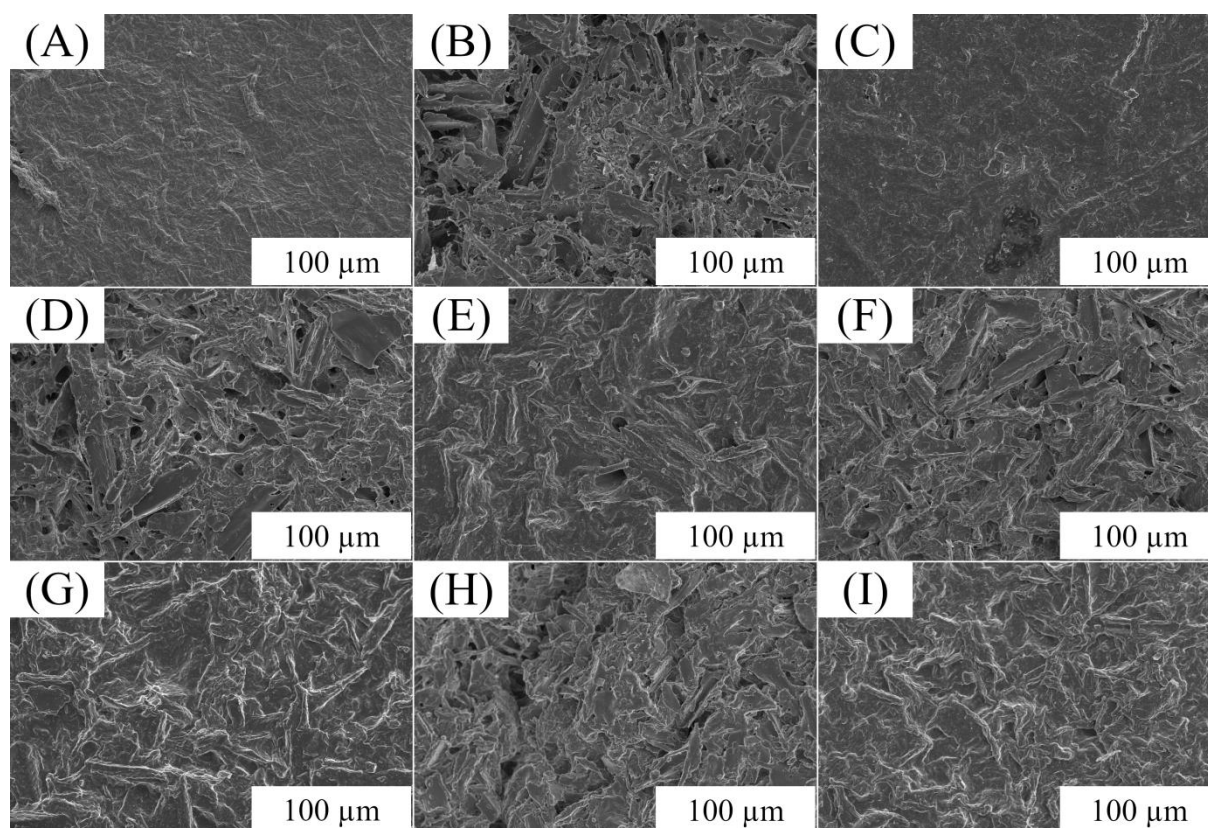


Figure 58 Microscopie électronique à balayage. Les images montrent une suspension de NFC provenant de Grenoble (A), la face claire du film des anas broyés dans l'eau (B), la face sombre du film des anas broyés dans l'eau (C), la face claire du film des anas broyés dans l'EG (D), la face sombre du film des anas broyés dans l'EG (E), la face claire du film des anas broyés dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> (F), la face sombre du film des anas broyés dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> (G), la face claire du film des anas broyés dans le glycérol (H) et la face sombre du film des anas broyés dans le glycérol (I).

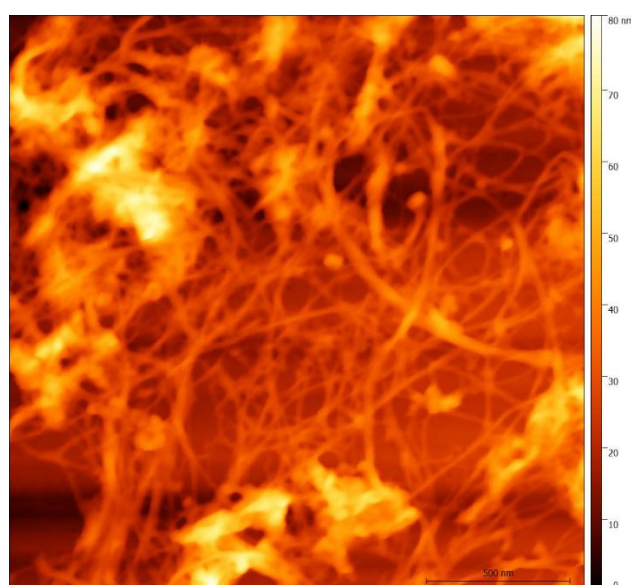


Figure 59 Image AFM de NFC produits avec des anas de lin broyés dans l'eau

### 2.2.3 Production de NFC avec des anas pré-traités avec de la soude

Suite à ces résultats, il a été décidé d'essayer de produire, lors des dernières journées de ces travaux, une suspension de NFC à partir d'anas pré-traités avec de la soude. Les anas sont plongés dans une solution de soude à 10% en masse (suspension à 4% en masse d'anas). Les anas sont immergés dans la solution de soude pendant 24h à température ambiante puis 6h à 70°C. La suspension d'anas est ensuite neutralisée ( $\text{pH} < 8$ ) et la suspension finale (5 kg) est passée au moulin ultrafin selon le même protocole que lors des précédentes productions.

Sur les images de microscopie réalisées (AFM et MEB, figures 60 et 61), il est évident que la suspension est une suspension de NFC. Il est donc clair que la présence de lignine est un facteur limitant l'obtention des NFC à partir des anas de lin. Concernant les images AFM, on remarque que les NFC produites n'ont pas un aspect différent, mais elles sont plus nombreuses et homogènes après traitement à la soude (figure 60).

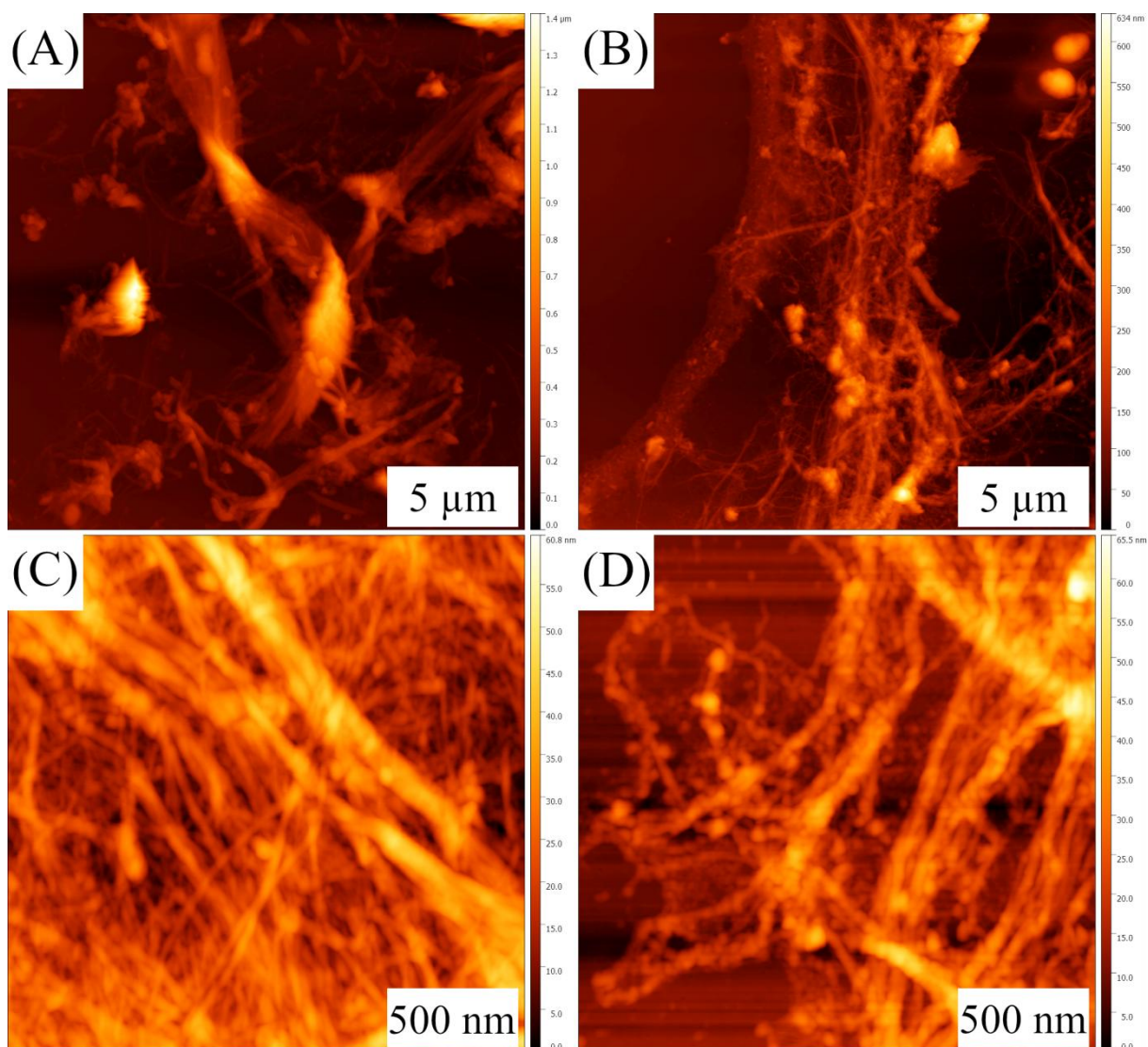
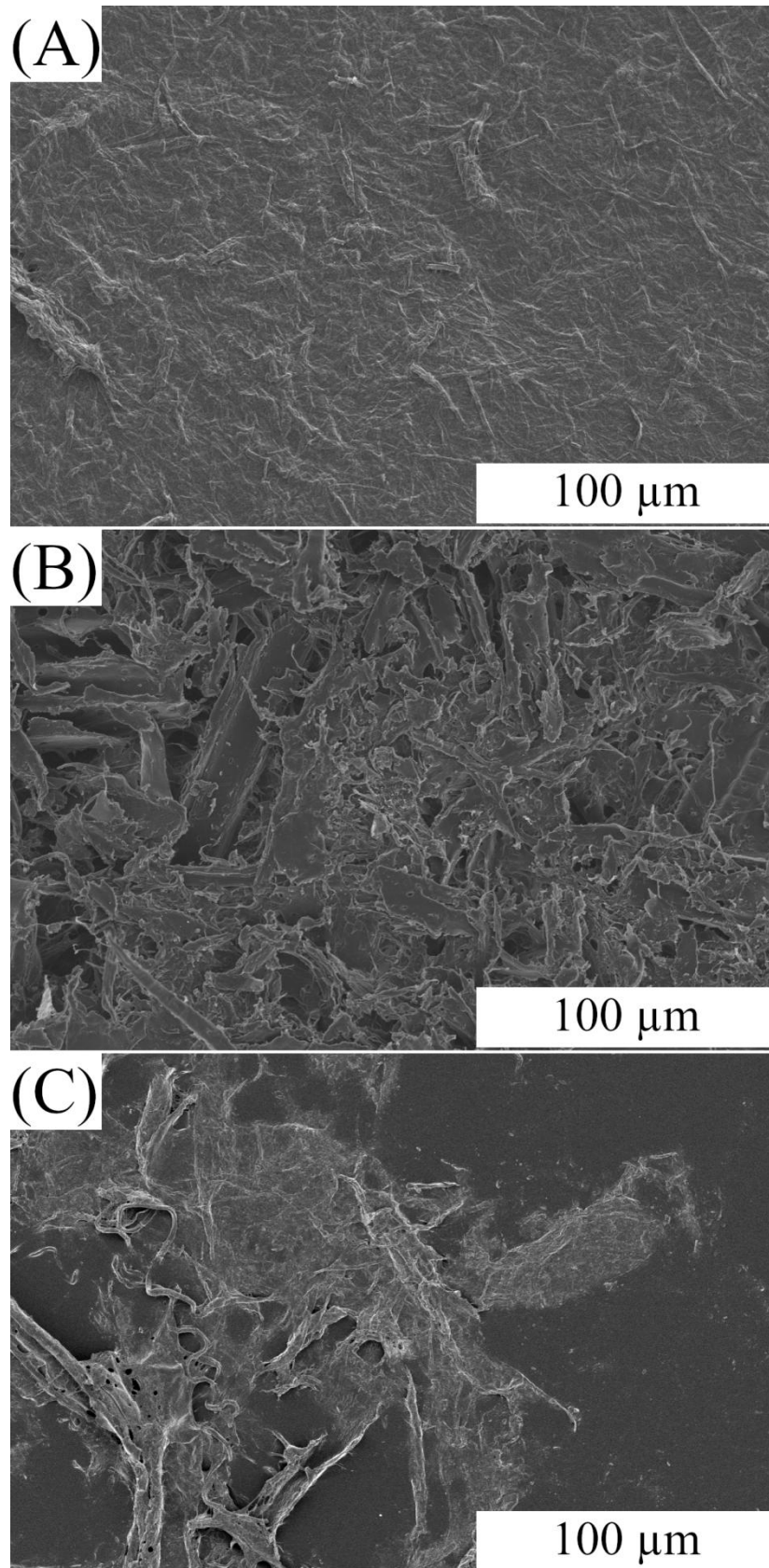


Figure 60 Images AFM d'anas broyés au moulin ultrafin (A) et (C): sans délignification et (B) et (D) après une délignification partielle.



*Figure 61 Images réalisées au microscope électronique à balayage (A) d'une suspension de NFC de Grenoble, (B) des anas broyés sans délignification et (C) d'anans délignifiés partiellement puis broyés au moulin ultrafin.*





### 3 Caractérisations physico-chimiques des anas de lin broyés

**Note :** Toutes les caractérisations du chapitre sont effectuées sur les suspensions réalisées avec les meules fines.

#### 3.1 Méthodes

##### 3.1.1 DRX

Les suspensions ont été diluées à 0.02% en masse de NFC dans de l'eau et mélangées pendant 48h. Elles ont été ensuite filtrées sous vide avec un film hydrophobe, puis séchées à température ambiante. Le film formé a été ensuite réduit sous forme de poudre.

Les diffractogrammes des échantillons séchés puis broyés sous forme de poudre sont mesurés. Les diffractogrammes ont été mesurés avec un diffractomètre de poudre à focalisation Bragg-Brentano (Xpert-Pro Powder, Panalytical B.V., Almelo, Nederland) équipé d'un tube scellé à anode cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.790307 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur à localisation linéaire PIXcel 1D. La tension et le courant d'opération ont été respectivement maintenus à 40 kV et 40 mA. Les mesures ont été réalisées entre 10 et 90° avec des pas de 0.0525° pour une durée de 3 h 30 min. La divergence latérale du rayon incident était contrôlée par des fentes de Soller de 0.04° et un masque de 15 mm. La divergence dans le plan 2. $\theta$  était contrôlée avec des fentes de divergence programmable de 1/2° et une fente anti-dispersion fixe de 1°. La dimension latérale des cristaux dans la direction perpendiculaire au plan (200) est déterminée en utilisant l'équation de Scherrer ( $K=0.9$ ).<sup>78,237</sup>

Le diffractogramme du fond métallique est soustrait au diffractogramme des échantillons en ajustant les pics de référence. Par la suite les diffractogrammes sont analysés par la méthode de Rietveld (présenté dans le chapitre 2) mais en imposant certaines conditions :  $r_x = r_y = r_z$ ,  $m = n = 1$ .<sup>43</sup>

##### 3.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

###### 3.1.2.1 Films réalisés à partir des suspensions

Vingt grammes de suspensions ont été dilués avec 80g d'eau. Le mélange a ensuite été filtré (filtre hydrophobe en PVDF, Pall Corporation, Versapor®-450 ; 0,45 $\mu\text{m}$ ) et lavé avec 100 ml d'eau. Les films ont alors été séchés à l'air libre.

Les films ont été ensuite analysés par ATR-FTIR (Nicolet iS50 FT-IR, Thermoscientific) équipé d'une cellule ATR à température contrôlée (diamond ATR « golden gate high temperature », SPECAC) mais analysés à température ambiante.

Chaque spectre résulte de l'accumulation de 64 spectres à 4  $\text{cm}^{-1}$  entre 4000 et 650  $\text{cm}^{-1}$ . Pour chaque échantillon, les spectres ont été réalisés trois fois et sur chaque face de l'échantillon.

### 3.1.2.2 Surnageant de la suspension eau

Le surnageant a été étudié avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet iS50 FT-IR, Thermoscientific) équipé avec une cellule ATR à température contrôlée (diamond ATR « golden gate high temperature », SPECAC) mais étudié à température ambiante. Les mesures ont été réalisées toutes les cinq minutes. Chaque spectre résulte d'une accumulation de 64 spectres à  $4 \text{ cm}^{-1}$  entre  $4000$  et  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3.2 Résultats et Discussion

### 3.2.1 Diffractogrammes, cristallinité et tailles des cristallites

Si l'on compare ces résultats de DRX avec ceux issus du diffractogramme des anas de lin (tableau 14), on remarque une légère augmentation de la taille des cristaux : initialement larges de  $27 \text{ \AA}$ , une défibrillation les porte à  $29\text{-}30 \text{ \AA}$ . Une baisse de la cristallinité des échantillons est néanmoins observée : alors que les anas de lin ont une cristallinité de  $36\%$ , la défibrillation la porte à  $33 \%$  lorsqu'elle a lieu dans l'eau, à  $30\%$  dans l'EG, à  $23\%$  dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et à  $24\%$  dans le glycérol. Vu qu'aucun matériau amorphe n'est ajouté, la diminution de la cristallinité des échantillons est imputée à l'action conjointe des agents gonflants et du broyage. Plus spécifiquement, l'agent gonflant va affaiblir les liaisons hydrogène de la cellulose. Ces liaisons sont responsables de la cohésion et de la structure de la cellulose. Ainsi, la structure cellulosique cristalline est affaiblie et en partie détruite lors de la défibrillation. Concernant la taille des cristallites, l'augmentation est peu significative et elle peut être analysée comme une co-cristallisation permise par un retrait de matériaux non-cellulosiques. Il est intéressant de noter que l'augmentation de taille des cristallites est indépendante du liquide utilisé, et c'est donc l'action de broyage qui pilote ce phénomène. Enfin, on notera la présence de raies de diffraction étroites, et notamment d'une raie située vers  $31^\circ$  qui peut être attribuée au quartz. Les autres raies sont probablement dues à des matières minérales issues des sols de culture. Ainsi, la différence de contraste mentionnée dans la partie MEB peut s'expliquer par des éléments minéraux préférentiellement présents sur la face filtre.

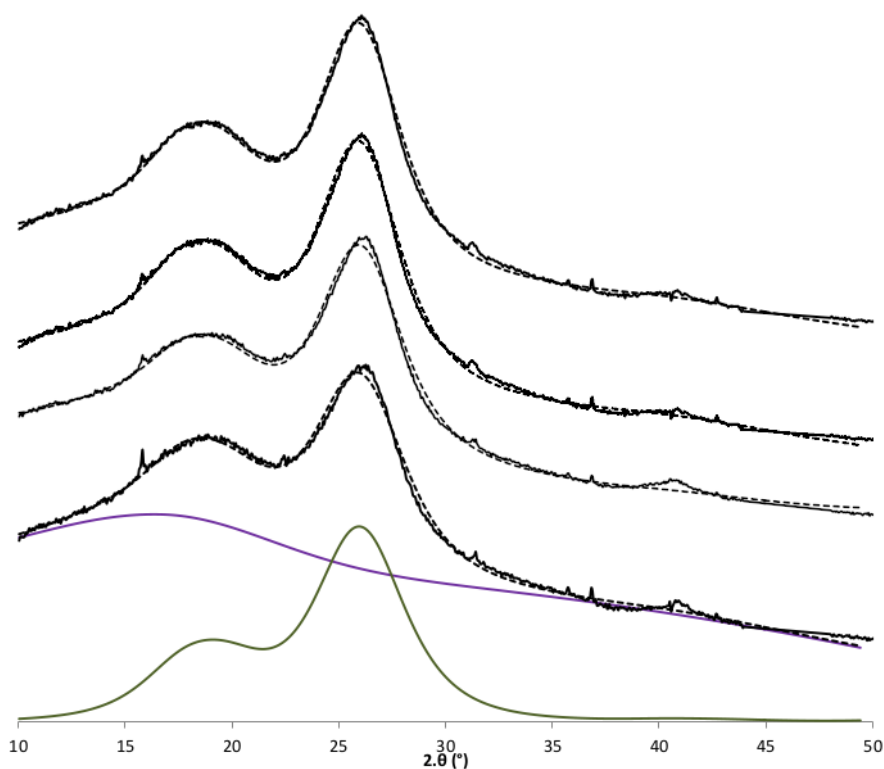


Figure 62 Diffractogrammes des poudres des suspensions de NFC produites respectivement dans (de haut en bas) : de l'eau, de l'éthylène glycol du glycérol et le mélange EG/PEG<sub>300</sub>. La courbe violette représente la simulation du fond amorphe et la courbe verte la simulation de la cellulose I<sub>β</sub>. Les courbes en pointillé représentent les diffractogrammes simulés et les courbes continues les diffractogramme réels

Tableau 14 Résultats de la DRX sur les anas de lin, anas de lin blanchis et anas de lin broyés au moulin ultrafin dans différents agents gonflants

Durée d'hydrolyse	Anas de lin	Anas de lin blanchis	Eau	EG	Mélange EG/PEG <sub>300</sub>	Glycérol
Position du Pic (200)	25,86	26,18	26,12	26,11	26,23	26,20
Largeur de pic à mi-hauteur (radians)	3,470	2,647	3,121	3,284	3,296	3,271
Taille des cristaux selon le plan (200) (Scherrer)	27	36	30	29	29	29
Taux de cellulose I <sub>β</sub> (%)	36	54	33	30	23	24

### 3.2.2 FTIR des films de NFC

Lors de la filtration et donc la réalisation des films, il est obtenu un matériau avec deux faces : une face sombre, très fine et située coté filtre, et une face claire bien plus épaisse formant la partie supérieure du rétentat (gâteau). Les deux faces sont analysées par spectroscopie IR.

Les spectres présentent beaucoup de similitudes (figures 63 et 64). En effet, quelle que soit la face analysée, et quel que soit l'agent gonflant, un pic est présent vers  $3340\text{ cm}^{-1}$  et représente la liaison intramoléculaire  $\text{O}(3)\text{H}\cdots\text{O}(5)$  de la cellulose I.<sup>117-120</sup> Les spectres des faces côté filtre montrent dans la région -CH deux pics prononcés à  $2916\text{ cm}^{-1}$  et  $2849\text{ cm}^{-1}$  (figure 63). Comme discuté dans la partie blanchiment, ces deux pics sont attribués à des cires. Cette zone montre donc une concentration plus importante de la cire et moins importante en cellulose face filtre.

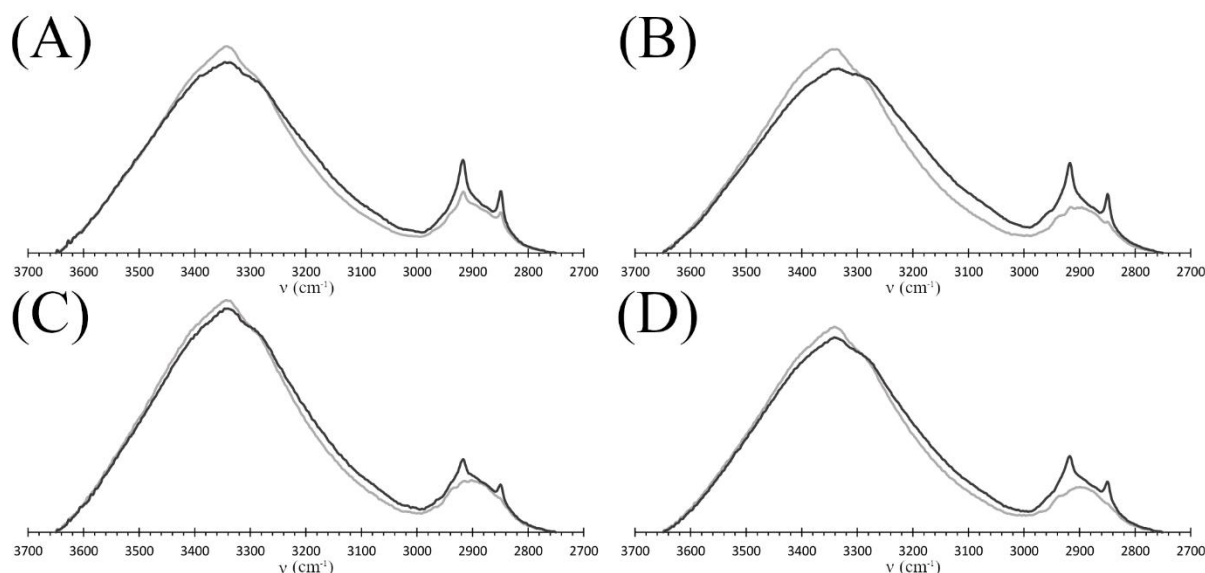


Figure 63 Spectres IR (zone OH-CH) des films d'anas de lin grindés dans : (A) de l'eau, (B) de l'EG, (C) le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et (D) le glycérol. Le spectre gris clair représente le côté clair du film et le gris foncé la face hydrophile.

Le pic caractéristique de la liaison C=O des hémicelluloses est aussi présent sur tous les échantillons, à  $1733\text{ cm}^{-1}$  (figure 64).<sup>247</sup> Cependant, ce pic est plus intense pour les spectres du côté du filtre que du côté de la face supérieure. Il y a donc plus d'hémicellulose face air que face filtre. Le pic des lignines à  $1508\text{ cm}^{-1}$  est lui aussi présent sur tous les spectres.<sup>247,249-252</sup> La zone comprise entre  $1500$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  comprend 6 pics présents sur tous les spectres et caractéristiques de la cellulose ( $1463\text{ cm}^{-1}$  (- OH dans le plan),  $1453\text{ cm}^{-1}$  (- OH dans le plan,  $1423\text{ cm}^{-1}$  (- CH<sub>2</sub>),  $1371\text{ cm}^{-1}$  (- CH),  $1334\text{ cm}^{-1}$  (- OH dans le plan) et  $1318\text{ cm}^{-1}$  (- CH<sub>2</sub>)).<sup>121,247,249-252</sup> Il en est de même pour certains pics de la zone des liaisons CO avec les pics à  $1106\text{ cm}^{-1}$ ,  $1051\text{ cm}^{-1}$ ,  $1033\text{ cm}^{-1}$  et le pic à  $897\text{ cm}^{-1}$  bien présent sur tous les spectres.<sup>121,122,124</sup> Des pics sont présents entre  $1700$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1250$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Ils présentent cependant des différences de nombre d'onde et/ou d'intensité et sont donc analysés dans la suite de ce travail. La présence de cellulose est donc bien confirmée des deux côtés des rétentats.

Concernant les pics présents entre 1700 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , quatre pics de la lignine sont présents avec des différences. Il s'agit des pics situés à 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1590  $\text{cm}^{-1}$  et 1508  $\text{cm}^{-1}$  (vibration du squelette aromatique) et 1460  $\text{cm}^{-1}$  (déformation C-H).<sup>249,251,252</sup> La première remarque est que l'intensité des pics à 1660 et 1590  $\text{cm}^{-1}$  est plus importante sur la face filtre que sur la face air. La même remarque est applicable, bien que moins visible, sur les pics à 1508 et 1460  $\text{cm}^{-1}$ . La quantité de lignine au sein des échantillons est donc plus importante au sein de la face filtre que dans la face air. Cette différence est d'autant plus marquée entre les deux spectres IR des films produits dans l'EG. Sur le spectre de la face filtre, le pic à 1660  $\text{cm}^{-1}$  présente une intensité bien plus importante que celui de 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est légèrement visible sur les spectres IR des échantillons produits dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et dans le glycérol, et n'est pas présent pour les films produits dans l'eau. Cette différence d'intensité est aussi visible sur les pics situés à 1508  $\text{cm}^{-1}$  et 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre IR de la face filtre présente une intensité plus importante des deux pics en comparaison de la face air. La lignine est donc présente en quantité plus importante dans la face filtre que la face air, et cette quantité est plus importante pour les films créés dans l'EG que dans les autres agents gonflants. Cette plus grande quantité de lignine au sein du matériau a des répercussions sur l'intensité d'autres pics, tels que le pic des hémicelluloses (1735  $\text{cm}^{-1}$ ), pour lequel la différence d'intensité du pic est plus marquée pour les échantillons produits dans l'EG que les autres agents gonflants (pic de la face air est plus intense que le pic de la face filtre).

La deuxième zone présentant des différences est située à un nombre d'onde inférieur à 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Les différences sont perceptibles lorsque l'on compare les spectres des NFC dans l'eau aux spectres de NFC dans les autres agents gonflants. En effet le maximum du pic est situé à 1230  $\text{cm}^{-1}$  pour le film produit avec l'eau, 1248  $\text{cm}^{-1}$  pour l'EG et 1244  $\text{cm}^{-1}$  pour les films du mélange et du glycérol. Plusieurs pics sont présents dans cette zone 1265  $\text{cm}^{-1}$  (lignine), 1242  $\text{cm}^{-1}$  (composés phénolique autre que la lignine) et 1226  $\text{cm}^{-1}$  (C-OH dans le plan, cellulose).<sup>251,252,298,299</sup> Le déplacement du maximum du pic ainsi que la forme indique une quantité moins importante de lignine et composés phénolique dans l'échantillon produit avec l'eau. L'intensité du pic, bien que moyenne pour tous les échantillons, est plus important pour les films produits dans l'eau que les autres agents gonflants. Le deuxième pic présentant des différences importantes se situe à 1152  $\text{cm}^{-1}$  (liaison C-O-C de la cellulose) pour l'eau en ayant une intensité modérée et 1159  $\text{cm}^{-1}$  pour les autres agents gonflants avec une intensité faible.<sup>121,124</sup>

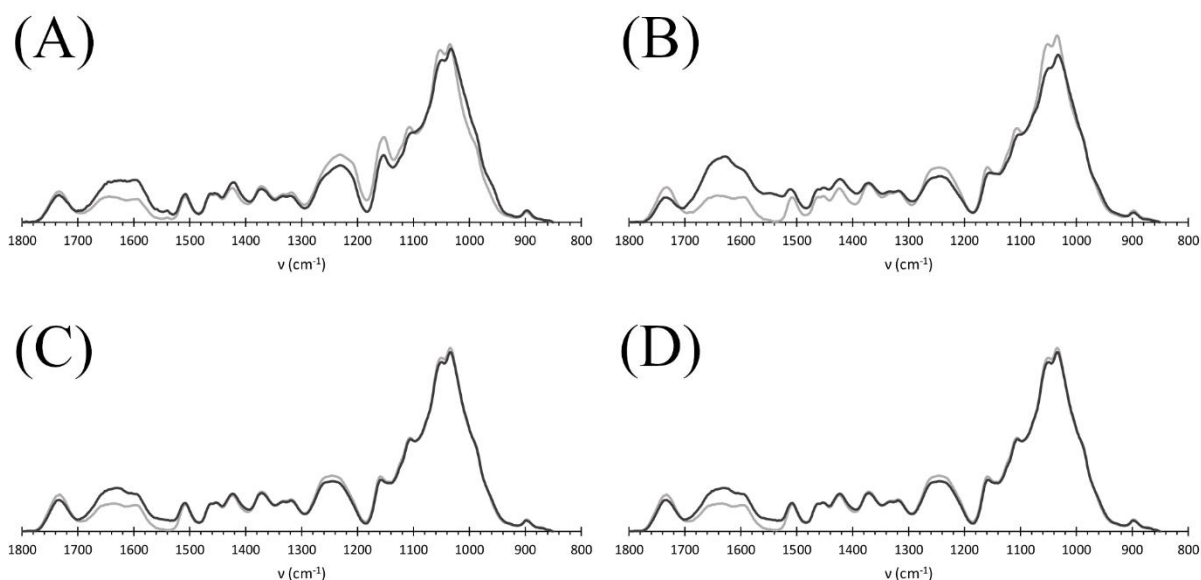


Figure 64 Spectres IR (zone 1800-850  $\text{cm}^{-1}$ ) des films d'anas de lin broyés dans : (A) de l'eau, (B) de l'EG, (C) le mélange EG/PEG300 et (D) le glycérol. Le spectre gris clair représente le côté clair du film et le gris foncé la face hydrophile.

Finalement, les spectres sont représentatifs de la présence de cellulose, avec des pics caractéristiques des lignines et des hémicelluloses. Concernant la lignine, celle-ci est présente en plus grande quantité dans la face coté filtre que dans la face coté air.

### 3.2.3 FTIR du surnageant de la suspension eau

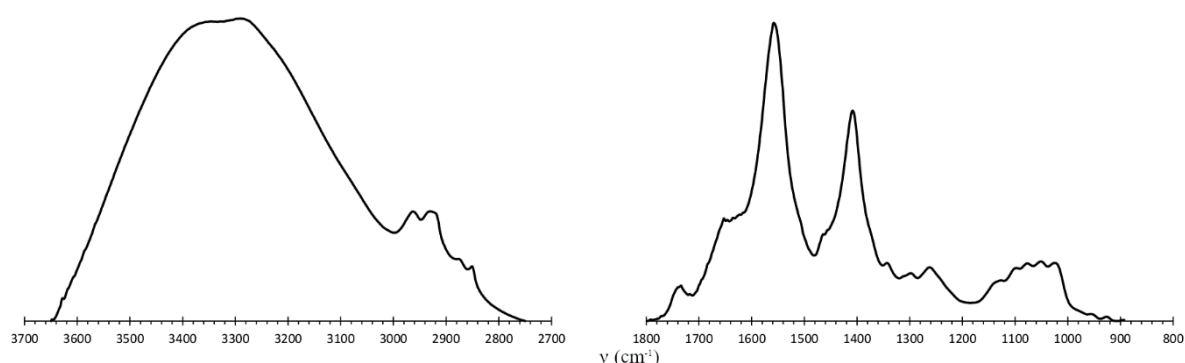


Figure 65 Spectre IR du surnageant présent de la suspension de NFC produite avec des anas de lin dans de l'eau et à l'aide d'un moulin ultrafin

Concernant le surnageant de la suspension de NFC produite avec l'eau, on observe plusieurs pics. Un pic large et intense dans la région des hydroxyles, indiquant la présence de liaisons OH. La région des liaisons CH présente quatre pics à 2964  $\text{cm}^{-1}$ , 2925  $\text{cm}^{-1}$ , 2874  $\text{cm}^{-1}$  et 2850  $\text{cm}^{-1}$ . On a ici deux pics (2925  $\text{cm}^{-1}$  et 2850  $\text{cm}^{-1}$ ) qui sont attribués soit aux lignines soit aux cires et composés extractibles.<sup>121,300</sup>

Le pic à  $1736\text{ cm}^{-1}$  est présent avec une faible intensité sur ce spectre. Ce pic est significatif d'une double liaison C=O et indique donc que cette liaison est présente dans le surnageant. Cette liaison est significative soit des hémicelluloses soit de cires.<sup>300</sup>

Deux pics intenses sont présents à  $1555\text{ cm}^{-1}$  et  $1408\text{ cm}^{-1}$  avec des épaulements respectifs à  $1652$  et  $1455\text{ cm}^{-1}$ . Ces pics ne sont pas présents sur les spectres IR des anas, anas blanchis, anas blanchis et hydrolysés ou anas broyés au moulin ultrafin. Ces pics sont donc significatifs de molécules étant présentes en très faible quantité dans les anas et facilement extractibles. Il est possible que ce soit des pectines. La présence du pic à  $1408\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que ceux à  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2874\text{ cm}^{-1}$  et  $1736\text{ cm}^{-1}$  sont susceptibles d'être des pics liés à la pectine.<sup>301-303</sup>

Des pics de faibles intensités sont présents à  $1343$ ,  $1297$  et  $1263\text{ cm}^{-1}$ . Les différents pics ne sont pas présents sur les spectres précédents de la cellulose. L'absence de pic à  $1245\text{ cm}^{-1}$  indique que les composés phénoliques ne sont pas présents dans le surnageant.

Concernant la zone des liaisons CO, cinq pics sont présents mais avec des intensités faibles. Les pics sont situés à  $1126\text{ cm}^{-1}$ ,  $1098\text{ cm}^{-1}$ ,  $1077\text{ cm}^{-1}$ ,  $1049\text{ cm}^{-1}$  et  $1023\text{ cm}^{-1}$ . Ces pics ne sont pas significatifs de la structure cellulosique, des lignines ou des hémicelluloses.

Ainsi, les différents pics présents montrent que la turbidité observée dans le surnageant de la suspension de NFC broyée au moulin ultrafin avec de l'eau n'est pas due à une présence de nanomatériaux polysaccharidique. Cette turbidité semble être expliquée par la présence des cires et composés facilement extractibles tels que pectines.





## **Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre, l'influence de différents liquides sur le gonflement et la défibrillation par broyage ont été étudiées : agents gonflants, liquides hydrophiles, tensioactifs et NADES. Il a été possible d'obtenir une suspension de NFC avec une défibrillation aux ultrasons dans un mélange EG/PEG<sub>300</sub> (1% en masse de PEG<sub>300</sub>) sur une source cellulosique blanchie de laboratoire (filtre Whatman). Il a donc été décidé d'essayer de défibriller par un procédé pilote les anas de lin avec quatre agents gonflant différents : l'eau, l'EG, le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et le glycérol. La méthode de défibrillation utilisée est un moulin *Masuko* à disque rotatif.

Deux meules de broyage ont été testées, avec des grains différents. Aucune n'a permis de produire une suspension de NFC avec les anas de lin (montré par microscopie optique, électronique et à force atomique). On peut cependant constater que les matériaux des suspensions produites avec les meules ayant le grain le plus fin sont plus défibrillées que celles produites avec les meules grossières.

Concernant les propriétés des anas passés au broyeur (appelés NFC), on peut voir des spectres IR extrêmement similaires. Les films produits par filtration présentent une hétérogénéité transverse de composition. Les rétentats sont ainsi plus riches en lignine et en cires du côté des filtres que du côté de la surface libre. Le surnageant de la suspension de l'eau n'est pas composé de polysaccharides pariétaux.

La cristallinité des NFC est différente selon l'agent gonflant utilisé. Les NFC produites dans l'eau sont celles ayant la cristallinité la plus importante, au contraire de celles produites dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub>, ayant la plus faible cristallinité. La cristallinité est expliquée par l'influence des agents gonflants : le remplacement des liaisons hydrogène cellulose-cellulose par des liaisons cellulose-solvant entraîne une plastification du matériau et donc une facilitation de sa décristallisation lors du broyage.

L'impossibilité de production de suspensions de nanofibres vient très probablement de la très forte présence de lignine (40%) dans notre matériau de départ. Relativement hydrophobe et incrustant fortement la cellulose, la lignine empêche la défibrillation des microfibrilles. De futurs travaux seront faits pour prétraiter les anas et explorer l'utilisation d'agents gonflants pour faciliter la défibrillation sur un matériau partiellement délignifié.



**A retenir**

- Résultats prometteurs lors du criblage, notamment avec le mélange EG/PEG<sub>300</sub>
- Productions infructueuses d'une suspension de NFC avec les anas de lin gonflés non prétraités. La lignine joue un rôle important dans ce résultat.
- Altération de la structure cristalline de la cellulose par les agents gonflants et l'énergie apportée par le broyage
- L'utilisation conjointe d'agents gonflants et d'une défibrillation est une mécano-chimie permettant en partie de séparer des fractions plus riches en lignine.



## Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse prennent place dans le contexte de valorisation des anas de lin. Ce coproduit de l'industrie textile est actuellement valorisé avec une marge de revente très faible en tant que litière animale ou paillage horticole. Néanmoins, sa disponibilité augmente avec l'accroissement des surfaces de lin cultivées. Une valorisation possible des anas de lin pourrait être faite par la production de matériaux à forte valeur ajoutée : les nanocristaux (NCC) et les nanofibres de cellulose (NFC).

Les travaux de valorisation menés dans cette thèse se sont donc déroulés sur deux axes indépendants: un axe visant à une production efficace de NCC par une méthode utilisant des vapeurs d'acide chlorhydrique, et un autre axe visant à faciliter la production de NFC contenant des lignines par l'utilisation de milieux liquides induisant un gonflement de la paroi végétale.

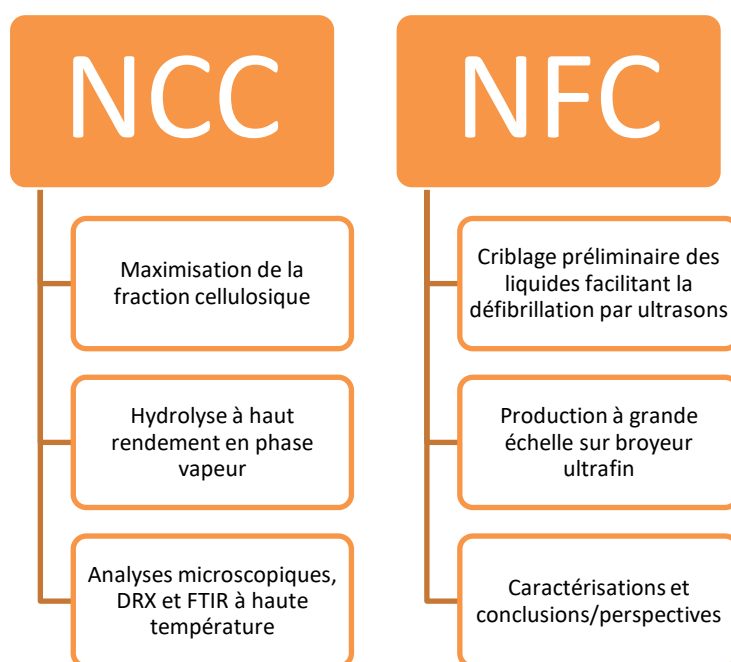


Figure 66 Organisation du manuscrit de thèse

Dans la première partie, la production de NCC fut réalisée en deux étapes. La première étape consista à extraire la cellulose des autres polymères pariétaux, et en particulier des hémicelluloses et de la lignine. La méthode utilisée est une méthode sans hypochlorite de sodium en milieu acide, et donc sans dégagement de dichlore. Ce dégagement gazeux est le principal inconvénient de la méthode de blanchiment « en laboratoire » car le dichlore est toxique et irritant, notamment pour les voies respiratoires. Le rendement de cette étape est de 54%. Le blanchiment n'est cependant pas complet, il reste en effet des lignines à hauteur de ~28% dans le produit blanchi, et malgré une élimination de ~72% des lignines présentes initialement. Cette lignine résiduelle est retrouvée par FTIR, RMN et plus tard par MET dans l'analyse des NCC. La deuxième étape de cette partie dédiée aux NCC est une hydrolyse par des vapeurs d'acide chlorhydrique. Cette hydrolyse permet une production de NCC avec un

rendement de 90% sur le matériau blanchi, ce qui est très élevé au regard de l'état de l'art. Il est ainsi possible de produire des NCC comprenant une part de lignine à partir d'anas de lin avec un rendement de 45%.

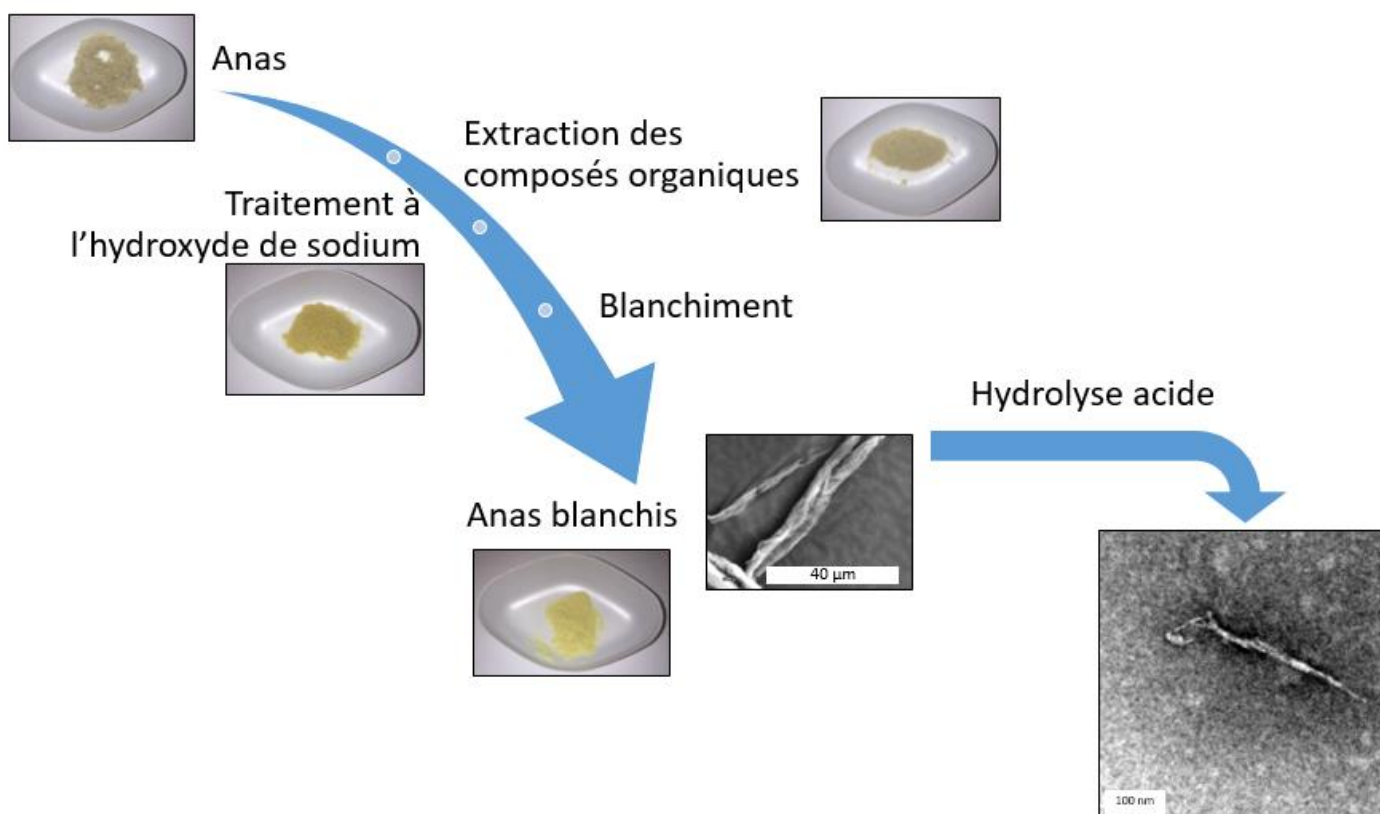


Figure 67 Evolution des anas de lin lors de la production de NCC

Les nanoparticules observées par MET et AFM ont des dimensions d'environ 150 nm de long et un diamètre compris entre 10 et 12 nm. Néanmoins, les dimensions latérales mesurées sont différentes des dimensions mesurées par DRX et analyse de Rietveld : les dimensions latérales des cristallites de cellulose  $I_{\beta}$  sont de 4 et 6 nm avec cette méthode.

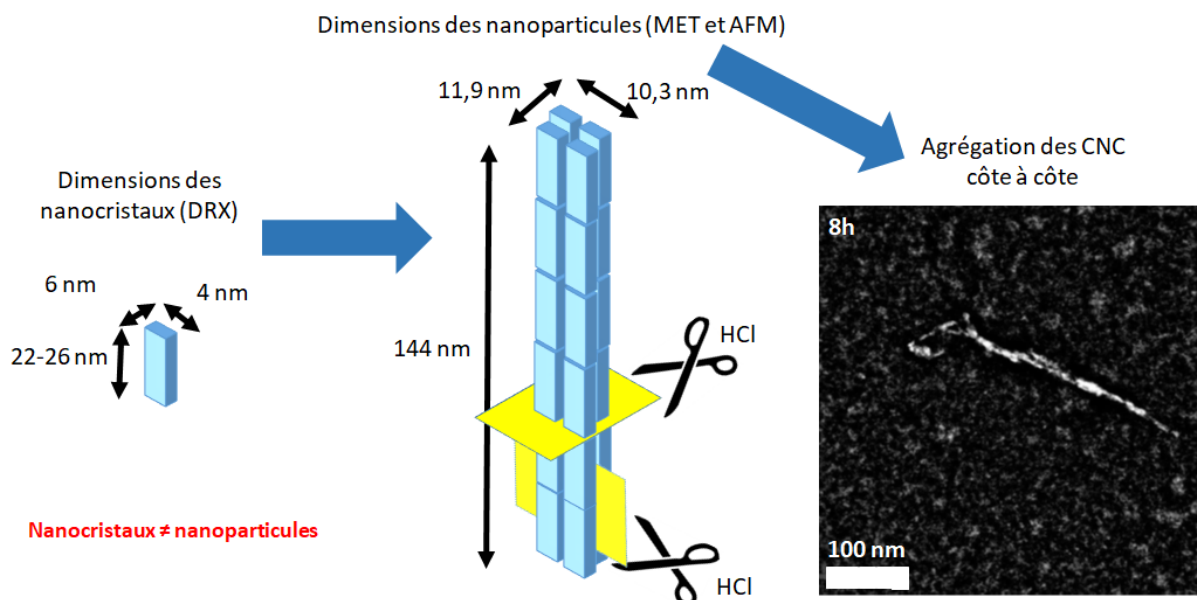


Figure 68 Dimensions des NCC et des nanoparticules

Le modèle de diffraction utilisé permet de décrire les diffractogrammes sans introduire de phase amorphe au sens strict. La matière la moins cristalline (cellulose IV<sub>1</sub>) est constituée d'empilements de 2 à 3 chaînes et elle coexiste avec les cristallites de cellulose I<sub>β</sub> susmentionnés. La cristallinité de l'échantillon, c'est-à-dire les proportions de cellulose I<sub>β</sub> et IV<sub>1</sub>, n'évolue pas lors de l'hydrolyse. Les résultats suggèrent donc une hydrolyse indifférenciée dans ces deux régions, les empilements les moins larges ne sont pas dépolymérisés au point de disparaître. L'échange isotopique et la spectroscopie IR en température montrent l'importance des pores dans l'hydrolyse ainsi que la réversibilité du réseau de liaisons hydrogènes lors d'une augmentation de la température et donc l'importance des liaisons polymères-polymères à longue distance pour la plasticité thermique de la cellulose. En effet, les pores sont probablement ouverts pendant l'hydrolyse (déterminé par la quantité de D<sub>2</sub>O échangée et l'absence de deutérium piégé après le ré-échange). La réversibilité du réseau de liaison H est prouvée par la stabilité des bandes νOH observées en spectroscopie IR des liaisons H avant et après montée en température.

Les perspectives de ces travaux sont multiples. Il serait tout d'abord souhaitable de fonctionnaliser les NCC formés par greffage de groupements fonctionnels ou ajout de tensioactifs afin de leur conférer une meilleure stabilité colloïdale. Une autre voie serait la production de NCC avec des liquides ioniques ou de l'APS sans blanchiment préalable. Enfin, leur utilisation comme charges dans des matrices polymères pourrait constituer une suite à cette étude. La reproduction des résultats obtenus en spectroscopie infrarouge avec marquage isotopique sur d'autres substrats celluloses (fibre de lin, papier filtre Whatman, etc) serait aussi une possibilité, tout comme le suivi de l'hydrolyse par spectroscopie IR *in situ*.

La seconde partie de cette thèse était focalisée sur la production de NFC à partir d'anas de lin sans blanchiment préalable. Dans une première sous-partie, un grand nombre de liquides



susceptibles d'être utilisés pour induire un gonflement de la paroi et faciliter la défibrillation ont été analysés. Cette étude préliminaire a notamment permis d'indiquer que le mélange éthylène glycol /poly(oxyéthylène) 300 (noté EG/PEG<sub>300</sub>) à 1% en masse de PEG<sub>300</sub> pouvait aider à produire des NFC, mais ces résultats demandent à être reproduits.

Par la suite, il a été tenté de produire des nanofibres avec un moulin ultrafin (broyeur de marque Masuko) à partir d'anas de lin gonflés dans de l'eau, de l'éthylène glycol, dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et dans du glycérol. La production est suivie par microscopie optique et les fibres produites sont observées à l'AFM et au MEB. Les premiers essais, réalisés avec les meules ayant la plus grande capacité de broyage, ne furent pas concluants, même si la microscopie montre que les anas gonflés dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> sont les plus défibrillés. Une production avec des meules plus fines a ensuite été testée afin d'améliorer le procédé, mais le résultat n'était fondamentalement pas différent bien que globalement meilleur. Quelques nanofibres avec des diamètres de l'ordre de 4 nm ont été produites dans le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et des nanofibres avec des diamètres de l'ordre de 7 nm ont été produites dans l'eau.

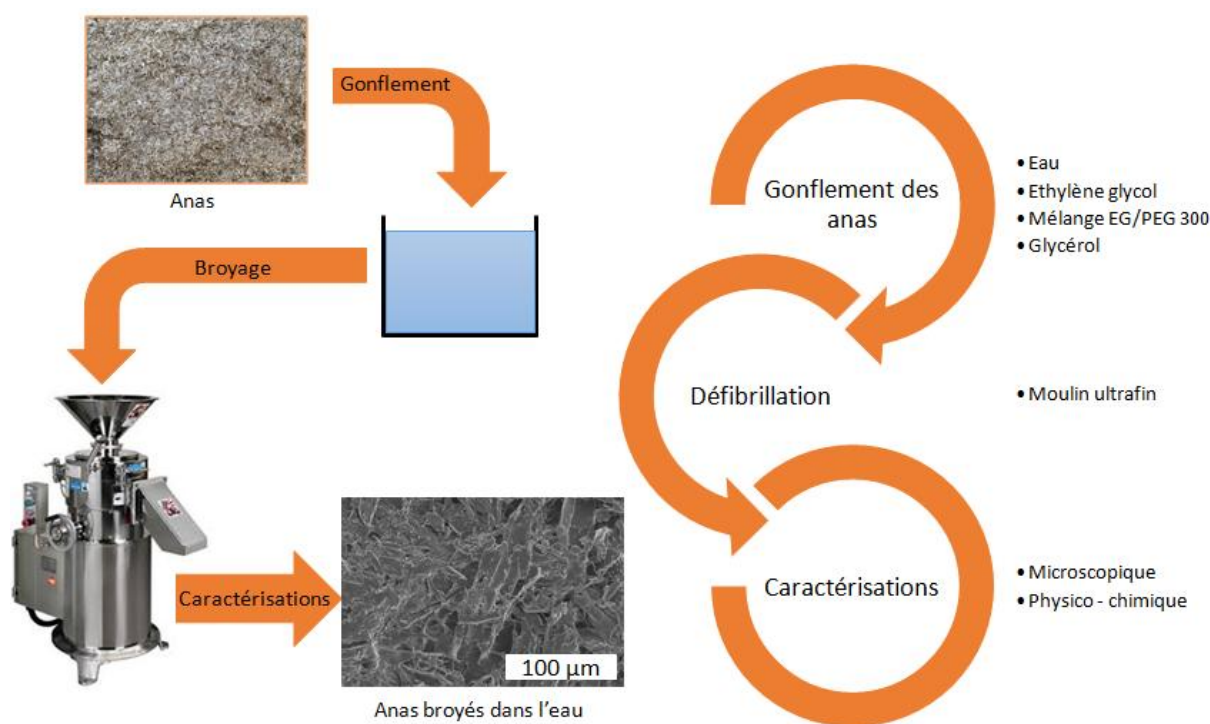


Figure 69 Protocole mis en place pour la défibrillation des anas de lin

Des différences de cristallinité entre les produits sont néanmoins mesurées par DRX : les matériaux obtenus dans l'eau sont les plus cristallins et ceux produits dans l'EG/PEG<sub>300</sub> sont les moins cristallins. L'EG étant connu pour être un agent gonflant supérieur à l'eau, il est envisagé que ce produit soit plus disruptif envers les liaisons intermoléculaires de la cellulose. L'application d'une forte contrainte mécanique de cisaillement sur la paroi alors gonflée à

l'EG résulte en des déformations plus importantes des parties ordonnées de la cellulose que si de l'eau était utilisée.

Concernant les spectres IR, ils ont été réalisés sur les films séchés produits par filtration. Les films présentent deux faces distinctes : une face sombre fine et située côté filtre, et une épaisse face claire côté supérieur. Les spectres sont tous des spectres de cellulose I $\beta$  avec des pics caractéristiques de la présence de lignines et d'hémicelluloses. La face sombre est en revanche bien plus riche en lignine et en composés gras. La différence entre les deux faces est la plus marquée lorsque l'EG est utilisé comme agent de suspension. Bien qu'incomplète, cette séparation est intéressante car il s'agit là d'une méthode de séparation d'une fraction plus riche en lignine par des voies mécanique avec peu de produits chimiques agressifs. Concernant la rhéologie des suspensions, des premiers essais ont été réalisés mais ils mériteraient d'être confirmés.

Il serait maintenant intéressant de produire les NFC après un blanchiment contrôlé, afin d'éliminer en grande partie la lignine, ciblée comme gênant la production de NFC. L'expérience de défibrillation dans des liquides gonflants pourrait alors être reproduite sur ces anas modifiés. Enfin, une analyse plus précise des effets d'un gonflement sur une défibrillation (consommation énergétique, ajout d'étapes de filtration supplémentaires, etc) serait une suite justifiée à cette étude car la défibrillation de la cellulose reste industriellement verrouillée par une grande consommation énergétique.



## **Annexes**

*Les annexes présentent ci-après concernent des travaux qui ne sont pas présentés dans le manuscrit. Ces travaux sont le fruit d'études bibliographiques puis d'expériences réalisées mais non concluantes.*

Annexe 1 : Spectroscopie de corrélation 2-D

Annexe 2 : Dissolution de la cellulose

Annexe 3 : Durée de production des suspensions de NFC



## 1. Annexe 1 : Spectroscopie de corrélation 2D

Le produit caractérisé est soumis à un *stimulus*  $\nu$  pendant un intervalle de temps  $t$ . Le *stimulus* peut être électrique, chimique, thermique, magnétique, mécanique... Chaque interaction va affecter le système de manière unique, du niveau macroscopique jusqu'au niveau atomique. Les excitations et relaxations des différents constituants de l'échantillon sont contrôlées par une sonde infra-rouge dans le cas présent. Il en résulte un spectre  $y$  dépendant de  $\nu$  et  $t$ , ou encore  $y(\nu, t)$ . De l'ensemble des spectres  $y(\nu, t)$ , on peut obtenir le spectre dynamique  $\tilde{y}$  dépendant de  $\nu$  et  $t$ , ou encore  $\tilde{y}(\nu, t)$ . De plus, un spectre de référence noté  $\bar{y}$  est défini. Les changements sur le spectre  $\tilde{y}$  sont transformés en spectre 2D en utilisant une corrélation. Il existe deux corrélations possibles, la corrélation synchrone et la corrélation asynchrone. Les définitions mathématiques sont données dans un paragraphe suivant.<sup>304-306</sup>

### 1.1. Corrélation synchrone

Le spectre de corrélation synchrone représente les changements simultanés de l'intensité spectrale mesurée. C'est un spectre symétrique par rapport à une diagonale. Les pics sur la diagonale sont appelés « autopic ». L'intensité des autopic représente les mesures globales des fluctuations dynamiques de l'intensité spectrale en respectant l'intensité du spectre de « référence ». S'il y a des changements d'intensité on a un autopic, sinon il n'y a pas de pic. Il existe aussi des « crosspics », situés hors de la diagonale. Ils représentent un changement à deux longueurs d'ondes différentes. Il est alors possible de tracer des carrés de corrélation qui indiquent des variations cohérentes à ces longueurs d'ondes. Si les autopic ont toujours un signe positif, les crosspics peuvent avoir un signe positif ou négatif. Si l'intensité des pics évolue de la même manière, c'est-à-dire si les deux intensités augmentent ou diminuent simultanément, alors le signe du pic sera positif. Dans le cas contraire, le pic aura un signe négatif. Dans l'exemple de la figure 70, l'intensité de la bande A varie différemment de l'intensité de la bande C, d'où le signe négatif, alors que l'intensité des bandes B et D varie de la même manière, d'où le signe positif.<sup>304-306</sup>

### 1.2. Corrélation asynchrone

Le spectre de corrélation asynchrone représente les changements séquentiels, ou asynchronisés, de l'intensité des pics. Le spectre est antisymétrique par rapport à une diagonale (comme la corrélation synchrone). Le spectre ne présente aucun autopic, uniquement des crosspics. Il est aussi possible de construire des carrés de corrélation asynchrones. Des crosspics apparaissent si les changements d'intensité de deux vibrations distinctes sont dissimilaires. Cependant, si l'intensité du spectre de corrélation synchrone est inférieure à 0, alors cette règle s'inverse. Dans l'exemple de la figure 70, le changement d'intensité des bandes B et D se produit avant le changement des bandes A et C. L'apparition des crosspics des spectres asynchrones indique que les bandes spectrales viennent de sources différentes ou de groupements avec un environnement différent. En effet, même si les bandes sont proches les unes des autres, le crosspic asynchrone développera les différences qui existent entre elles avec l'apport du *stimulus* extérieur.<sup>304-306</sup>

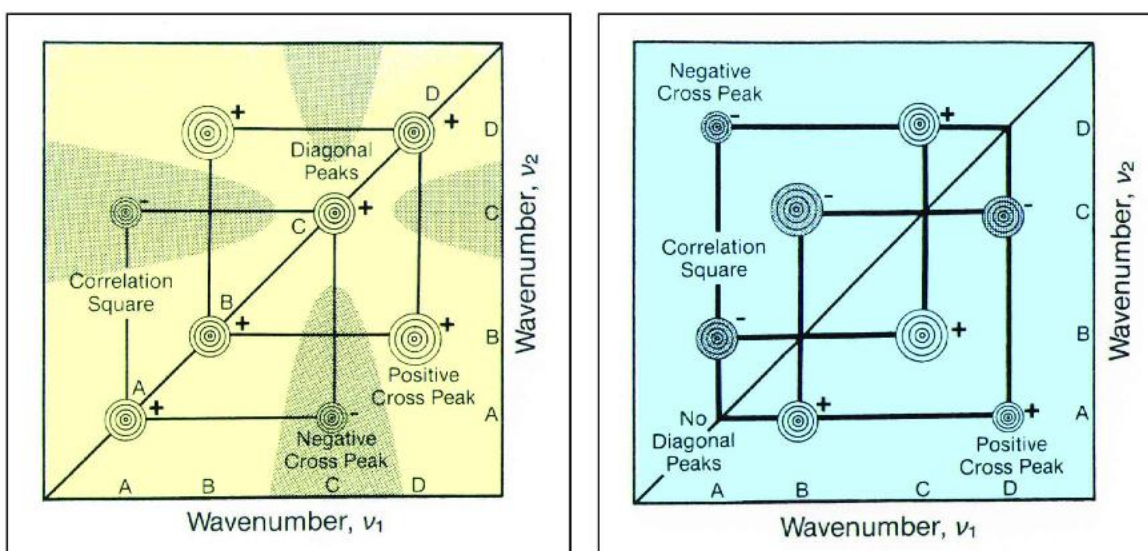


Figure 70 Schéma de spectre de corrélation 2D synchrone (gauche) et asynchrone (droite)<sup>306</sup>

### 1.3. Traitement mathématique

#### 1.3.1. Spectre dynamique

Le spectre  $y(\nu, t)$  observé pendant une période comprise entre  $T_{\min}$  et  $T_{\max}$ , va subir des changements induits par la perturbation à laquelle le système est soumis. Le spectre dynamique est défini comme

$$\tilde{y}(\nu, t) = y(\nu, t) - \bar{y}(\nu, t)$$

pour  $t$  compris entre  $T_{\min}$  et  $T_{\max}$ . Dans les autres cas,  $\tilde{y}(\nu, t) = 0$ .

$\bar{y}(\nu, t)$  est le spectre « moyen », défini dans la plupart des cas comme

$$\bar{y}(\nu) = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} y(\nu, t) dt$$

Cependant, on peut aussi choisir le spectre de référence à un moment donné ( $t = T_{\text{ref}}$ ). Ce moment peut être avant la perturbation ( $t = -\infty$ ), au premier moment de la perturbation ( $t = T_{\min}$ ) ou à la fin ( $t = T_{\max}$ ), ou après la dernière perturbation ( $t = +\infty$ ). Le spectre de référence peut aussi être égal à 0. Le spectre dynamique est alors identique aux variations observées de l'intensité spectrale.<sup>306</sup>

### 1.3.2. Fonction de corrélation

La corrélation 2D est juste une comparaison des variations observées selon deux variables entre  $T_{\min}$  et  $T_{\max}$ . Le spectre de corrélation peut s'écrire :

$$X(v_1, v_2) = \langle \tilde{y}(v_1, t) \cdot \tilde{y}(v_2, t') \rangle$$

Avec  $X$  représentant la mesure de la fonction de comparaison des variations de l'intensité spectrale  $\tilde{y}$  mesurée aux différentes variables spectrales  $v_1$  et  $v_2$  durant un intervalle de temps  $t$ .  $\langle \rangle$  représente la fonction de corrélation (opération mathématique). La fonction de corrélation est calculée entre deux variables  $v_1$  et  $v_2$ , et cela mène à la nature 2D de cette analyse.<sup>306</sup>

Le traitement de  $X(v_1, v_2)$  se fait en tant que nombre complexe tel que :

$$X(v_1, v_2) = \Phi(v_1, v_2) + i\Psi(v_1, v_2)$$

Avec  $\Phi(v_1, v_2)$  l'intensité de corrélation 2D synchrone et  $\Psi(v_1, v_2)$  l'intensité de corrélation 2D asynchrone.

La corrélation 2D synchrone représente la similarité globale entre deux variations d'intensité spectrale mesurées à différentes variables spectrales. La corrélation 2D asynchrone peut être considérée comme une mesure d'un avance/retard des variations de l'intensité spectrale.<sup>306</sup>

La corrélation généralisée s'écrit<sup>306</sup>

$$X(v_1, v_2) = \frac{1}{\pi(T_{\max} - T_{\min})} * \int_0^{+\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega$$

Avec  $\tilde{Y}_1(\omega)$  la transformée de Fourier directe de  $\tilde{y}(v_1, t)$ , donnée par :

$$\tilde{Y}_1(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{y}(v_1, t) e^{-i\omega t} dt$$

Et  $\tilde{Y}_2(\omega)$  la conjuguée de la transformée de Fourier de  $\tilde{y}(v_2, t)$ , donnée par :

$$\tilde{Y}_2(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{y}(v_2, t) e^{+i\omega t} dt$$



### 1.3.3. Calcul numérique

La corrélation 2D est une comparaison des variations observées selon deux variables entre  $T_{\min}$  et  $T_{\max}$ . Le spectre de corrélation peut s'écrire :

$$X(v_1, v_2) = \langle \tilde{y}(v_1, t) \cdot \tilde{y}(v_2, t) \rangle$$

Avec  $X$  représentant la mesure de la fonction de comparaison des variations de l'intensité spectrale  $\tilde{y}$  mesurée aux différentes variables spectrales  $v_1$  et  $v_2$  durant un intervalle de temps  $t$ .  $\langle \rangle$  représente la fonction de corrélation (opération mathématique). La fonction de corrélation est calculée entre deux variables  $v_1$  et  $v_2$ , et cela mène à la nature 2D de cette analyse.<sup>306</sup>

Le traitement de  $X(v_1, v_2)$  se fait en tant que nombre complexe tel que :

$$X(v_1, v_2) = \Phi(v_1, v_2) + i\Psi(v_1, v_2)$$

Avec  $\Phi(v_1, v_2)$  l'intensité de corrélation 2D synchrone et  $\Psi(v_1, v_2)$  l'intensité de corrélation 2D asynchrone.

La corrélation 2D synchrone représente la similarité globale entre deux variations d'intensité spectrale mesurées à différentes variables spectrales. La corrélation 2D asynchrone peut être considérée comme une mesure d'un avance/retard des variations de l'intensité spectrale.<sup>304,306</sup>

La corrélation généralisée s'écrit<sup>304</sup>

$$X(v_1, v_2) = \frac{1}{\pi(T_{\max} - T_{\min})} * \int_0^{+\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega$$

Avec  $\tilde{Y}_1(\omega)$  la transformé de Fourier directe de  $\tilde{y}(v_1, t)$ , donnée par

$$\tilde{Y}_1(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{y}(v_1, t) e^{-i\omega t} dt$$

$$\tilde{Y}_1(\omega) = \tilde{Y}_1^{Re}(\omega) + i\tilde{Y}_1^{Im}(\omega)$$

Et  $\tilde{Y}_2^*(\omega)$  le conjugué de la transformé de Fourier de  $\tilde{y}(v_2, t)$ , donnée par

$$\tilde{Y}_2^*(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{y}(v_2, t) e^{+i\omega t} dt$$

$$\tilde{Y}_2^*(\omega) = \tilde{Y}_2^{Re}(\omega) - i\tilde{Y}_2^{Im}(\omega)$$

L'intensité de corrélation 2D est définie par :

$$\Phi(v_1, v_2) + i\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{\pi T} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega$$

Il est ainsi possible de déduire que le spectre de corrélation 2D synchrone est donné par :

$$\Phi(v_1, v_2) = \frac{1}{\pi T} \int_0^{+\infty} \tilde{Y}_1^{Re}(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^{Re}(\omega) + \tilde{Y}_1^{Im}(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^{Im}(\omega)$$

Et le spectre de corrélation 2D asynchrone par :

$$\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{\pi T} \int_0^{+\infty} \tilde{Y}_1^{Im}(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^{Re}(\omega) - \tilde{Y}_1^{Re}(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^{Im}(\omega)$$

#### 1.3.4. Calcul numérique

En 2000, Noda propose une nouvelle méthode en utilisant la transformé de Hilbert. Cette technique est décrite par Noda comme plus efficace que la méthode avec la transformé de Fourier pour un nombre total de spectres dynamiques inférieures à 40.<sup>305</sup>

Pour un nombre  $m$  de données du spectre dynamique collectées entre  $T_{\min}$  et  $T_{\max}$ , on a :

$$\Delta t = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{m - 1}$$

Le spectre de corrélation synchrone est donné par :<sup>306</sup>

$$\Phi(v_1, v_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(v_1) \cdot \tilde{y}_j(v_2)$$

Avec

$$\tilde{y}_j(v_i) = \tilde{y}(v_i, t_j) \quad i = 1, 2$$

Et le spectre de corrélation asynchrone est donné par :

$$\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(v_1) \cdot \sum_{k=1}^m N_{jk} \cdot \tilde{y}_k(v_2)$$

Avec  $N_{jk}$  l'élément de la j-ième ligne et de la k-ième colonne de la matrice de transformation de Hilbert-Noda

$$N_{jk} = \begin{pmatrix} 0 & \text{si } j = k \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & \text{dans les autres cas} \end{pmatrix}$$

#### 1.4. Résultats

Après avoir envisagé d'effectuer des cartes de corrélations 2D synchrone et asynchrone, il a été décidé de ne pas poursuivre cette caractérisation. En effet, avec la montée en température, nous avons pu voir que le nombre d'onde ainsi que l'intensité des pics évolués simultanément, rendant ainsi les cartes trop complexes pour être analysés. Il fut donc décidé de ne pas suivre l'évolution des spectres IR lors de la montée en température avec cette méthode.

## 2. Annexe 2 : Dissolution de la cellulose et détermination du DP

Le degré de polymérisation de la cellulose peut être déterminé en mesurant la viscosité d'une solution de cellulose dissoute dans un solvant. Plusieurs solvants peuvent être utilisés tels que le N-méthylmorpholine-N-Oxide (NMMO), du chlorure de lithium et du diméthylacétamide (LiCl/DMAc) ou encore un complexe amine-métal lourd (réactif de Schweizer, solution de cupri-ethylenediamine).<sup>18,23,307</sup> La méthode de dissolution de la cellulose dans un système LiCl/DMAc et une solution de cupri-ethylenediamine (CED) est expliquée ci-dessous, ainsi que la méthode pour connaître le DP de la cellulose.

### 2.1. Avec une solution de cupri-ethylènediamine

Afin de déterminer le DP de la cellulose, il existe une norme TAPPI (ainsi qu'un standard ISO (5351 :2010) correspondant à la norme TAPPI). Afin de dissoudre la cellulose dans le solvant, il est possible de laisser la cellulose et le solvant dans un flacon fermé (contenant alors des billes de verre) ou ouvert. Le risque de laisser le flacon ouvert est de voir la solution de CED s'oxyder, et d'obtenir dans ce cas des résultats erronés.

Dans le processus de la dissolution de la cellulose dans un flacon fermé, il faut introduire tout d'abord des billes de verres (6 mm de hauteur dans un tube de dissolution de 19 mm de diamètre interne et 150 mm de hauteur). Une quantité de cellulose est ajoutée dans le tube puis de l'eau distillée (concentration de la suspension : 0.1 g.mL<sup>-1</sup>). Le tube est fermé puis mélangé et enfin laissé au repos pour 2 min. Une quantité de CED (1M) identique à la quantité d'eau est ajoutée. Le tube est purgé à l'azote pendant 1 min, puis la bouteille est fermée et mélangée jusqu'à ce que la cellulose soit dissoute. Le flacon est ensuite dégazé pendant 2 min. La viscosité de la solution est ensuite mesurée. En connaissant la viscosité de la solution, il est possible de remonter à la masse molaire moyenne viscosimétrique avec la loi de Mark-Houwink-Sakurada.

$$[\eta] = K * M^\alpha$$

Où  $\eta$  est la viscosité de la suspension, M la masse molaire moyenne viscosimétrique, K et  $\alpha$  deux coefficients dépendant du couple solvant/polymère et de la température de la solution.

Une fois la masse molaire moléculaire moyenne viscosimétrique déterminée, on remonte facilement au DP viscosimétrique via la formule du degré de polymérisation

$$\overline{DP} = \frac{\overline{M}}{M_0}$$

Ou  $\overline{DP}$  est le degré de polymérisation moyen,  $\overline{M}$  la masse molaire moyenne viscosimétrique précédemment déterminée et  $M_0$  la masse molaire du monomère.

Ainsi, déterminer le degré de polymérisation moyen en dissolvant la cellulose est possible mais nécessite un étalonnage au préalable afin de déterminer les deux coefficients  $K$  et  $\alpha$  dépendant du solvant et de la température. Sans étalonnage, ces mesures serviront uniquement à déterminer l'évolution de la masse molaire moyenne viscosimétrique et donc du DP moyen des nanocristaux obtenus.

## 2.2. Avec le système LiCl/DMAc

La dissolution de la cellulose est aussi possible dans du N,N-diméthylacetamide (DMAc). Afin de rendre cette dissolution possible, il faut faire intervenir du chlorure de lithium dans le processus. McCormick fait mention de plusieurs essais sur des sels de lithium ne fonctionnant pas dans le processus de dissolution de la cellulose, celui-ci fonctionnant uniquement avec du chlorure de lithium.<sup>308</sup>

Dupont présente en 2003 une optimisation de la méthode de dissolution de la cellulose dans le système DMAc/LiCl.<sup>309</sup> Il existe deux possibilités pour dissoudre la cellulose, en préparant le mélange DMAc/LiCl avant puis en ajoutant la cellulose, ou en mélangeant la cellulose avec le DMAc puis en l'ajoutant au LiCl. Les conditions de réaction ont bien évidemment un impact dans la dissolution de la cellulose.

La première méthode nécessite de chauffer du DMAc à 150°C (juste en dessous de sa température d'ébullition qui est de 164°C). La cellulose est alors introduite dans le vial de DMAc puis laissée à activation pendant un certain temps. Une fois l'activation terminée, la température est baissée à 100°C. Le chlorure de lithium est alors ajouté dans le vial puis laissé sous chauffage et agitation la durée souhaitée.

La seconde méthode nécessite de faire intervenir un solvant intermédiaire. La cellulose est d'abord mise dans de l'eau, puis un échange est effectué avec du méthanol et enfin avec le DMAc. Afin de changer le liquide entre chaque étape, il est possible de filtrer sous vide. La centrifugation, bien que possible, est moins appropriée car entraînant une sédimentation partielle et une perte de matière plus importante qu'avec la filtration. Une fois la dernière filtration du DMAc effectuée, un mélange DMAc/LiCl est ajouté à la cellulose dans le vial, puis laissé sous agitation.

Après plusieurs essais et en faisant varier différents paramètres, Dupont conclue que la méthode utilisant le méthanol est [meilleur, plus rapide et plus reproductible].<sup>309</sup>

Une fois la dissolution effectuée, la viscosité de la solution est mesurée et il est possible de revenir à la masse molaire moyenne viscosimétrique de la cellulose via l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.

## Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses

### High temperature activation and dissolution experiments

No.	Sample	Activation	LiCl concentration	Dissolution time and efficiency	Yellowing
1a	W <sup>a</sup> unsized unaged, RC <sup>b</sup>	1 h DMAc 150 °C	(1) 5%, 100 °C, 3 days (2) After 3 days, added to 10%, 100 °C	(1) 3 days, no dissolution (2) 5 days, mostly dissolved	– <sup>c</sup> –
1b	W/A5 <sup>d</sup> aged 4 days, RC	1 h DMAc 150 °C	(1) 5%, 100 °C, 3 days (2) After 3 days, added to 10%, 100 °C	(1) 3 days, no dissolution (2) 11 days, mostly diss., crystalline deposit	+ <sup>c</sup>
1c	W/A5 aged 13 days, RC	1 h DMAc 150 °C	(1) 5%, 100 °C, 3 days (2) After 3 days, added to 10%, 100 °C	(1) 3 days, no dissolution (2) 11 days, mostly diss., crystalline deposit	+
2	W unsized unaged, RC	22 h DMAc 150 °C	(1) 8%, 100 °C, 6 days (2) After 6 days, added to 12%, 100 °C	(1) 6 days, no dissolution (2) 9 days, little dissolved	+ +
3	W unsized unaged, RC	1 h DMAc 150 °C	10%, 100 °C	5 days, mostly dissolved	+/-
4	W/K12.5 <sup>e</sup> , RC	1 h DMAc 150 °C	13%, 100 °C	8 days, mostly diss., gelatine precipitated	++
5a	W unsized unaged, C <sup>f</sup>	1 h DMAc 150 °C	(1) 8%, 100 °C (2) T° immediately lowered to 50 °C	3 days, mostly dissolved	–
5b	W unsized aged 91 days, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 8%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	3 days, mostly dissolved	–
5c	W/K0.5 <sup>g</sup> aged 91days, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 8%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	3 days, mostly dissolved	–
6a	W unsized unaged, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 12%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	(1) 3 days, partly dissolved (2) no further dissolution with ↑ time	–
6b	W unsized unaged, RC	1 h DMAc 150 °C	(1) 12%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	(1) 3 days, partly dissolved (2) no further dissolution with ↑ time	–
7a	W unsized unaged, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 5%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	11 days, partly dissolved	–
7a'	W unsized unaged, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 8%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	11 days, partly dissolved	–
7b	W unsized unaged, dry <sup>h</sup>	1 h DMAc 150 °C	(1) 5%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	11 days, partly dissolved	–
7b'	W unsized unaged, dry	1 h DMAc 150 °C	(1) 8%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	11 days, partly dissolved	–
8a	W/N0.5 <sup>i</sup> aged 91 days, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 10%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	4 days, little dissolved, no further dissol.	–
8b	W/N2 <sup>i</sup> aged 91 days, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 10%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	4 days, little dissolved, no further dissol.	–
8c	W/K0.5 <sup>i</sup> aged 91 days, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 10%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	4 days, little dissolved, no further dissol.	–
8d	W/K2 <sup>i</sup> aged 91 days, C	1 h DMAc 150 °C	(1) 10%, 100 °C (2) T ↓ 50 °C	4 days, little dissolved, no further dissol.	–

<sup>a</sup> Whatman No.1 paper.

<sup>b</sup> Room environment conditions.

<sup>c</sup> '–' = no yellowing; '+' = yellowing.

<sup>d</sup> A5 = sample immersed in 5% aqueous alum solution (wt/v).

<sup>e</sup> K12.5 = sample sized with Kind and Knox (K) gelatine 12.5% uptake (wt/wt).

<sup>f</sup> C = conditioned to 23 °C and 50% rH [37].

<sup>g</sup> K0.5 = sample sized with K gelatine, 0.5% uptake (wt/wt).

<sup>h</sup> Sample dried in a desiccator over drierite for 7 days.

<sup>i</sup> N0.5, N2, K0.5 and K2 = samples sized with Norland (N) and K gelatines, 0.5 and 2% uptake (wt/wt).

*Figure 71 Expérience de Dupont sur la dissolution de la cellulose avec un chauffage du DMAc*<sup>309</sup>

Polar medium exchange activation and warm, ambient or cold temperature dissolution experiments

No.	Sample type	Activation phase	Solvent preparation	Dissolution phase	Cellul conc	Dissolution time and efficiency
1	W unsized unaged	(1) 60 min H <sub>2</sub> O room T° (2) 30 min MeOH room T° (3) 1 h DMAc room T° (4) 65 h DMAc room T°	LiCl added to DMAc room T°	8% LiCl/DMAc room T°	1%	Dissolution in 48 h
2	W unsized unaged	(1) 30 min H <sub>2</sub> O room T° (2) 15 min MeOH room T° 2x (3) 15 min DMAc room T°, 2x	LiCl added to hot DMAc <sup>a</sup>	6.7 % LiCl/DMAc room T° <sup>b</sup>	0.83 %	Dissolution in 9 days
3	W unsized unaged	Same as sample '2'	LiCl added to hot DMAc	6.7 % LiCl/DMAc at 40 °C	0.83 %	Diss. incomplete after 9 days
4a	W unsized unaged	(1) 60 min H <sub>2</sub> O 40 °C	LiCl added to cooled DMAc	8 % LiCl/DMAc room T°	1 %	Diss. in less than 48 h both
4b	W unsized aged 94 days	(2) 45 min MeOH room T° 2x (3) 45 min DMAc room T°, 2x				
5a	W/K2 <sup>c</sup> unaged	(1) 30 min H <sub>2</sub> O 40 °C, 2x	LiCl added to cooled DMAc	8% LiCl/DMAc room T°	1%	Diss. in less than 48 h both
5b	W/K0.5 <sup>d</sup> aged 94 days	(2) 45 min MeOH room T° 2x (3) 45 min DMAc room T°, 2x				
6	W unsized unaged	(1) 3 h H <sub>2</sub> O 40 °C (2) 15 min MeOH room T° 2x (3) 15 min DMAc room T°, 2x	LiCl added to cooled DMAc	8% LiCl/DMAc room T°	1%	Dissolution in 48 h
7	W unsized unaged	(1) 16 h H <sub>2</sub> O 40 °C (2) 15 min MeOH room T° 2x (3) 15 min DMAc room T°, 2x	LiCl added to cooled DMAc	8% LiCl/DMAc room T°	1%	Dissolution in 48 h
8	W unsized unaged	(1) 60 min H <sub>2</sub> O 40 °C (2) 45 min MeOH room T° 2x (3) 45 min DMAc room T° (4) 16 h DMAc room T°	LiCl added to dry DMAc <sup>e</sup>	(1) 8% LiCl/DMAc room T° (2) Placed at 4 °C after 16 h	1%	Dissolution in 48 h

<sup>a</sup> DMAc heated to 100–110°C for 10 min to drive off the moisture.

<sup>b</sup> 6.7% LiCl/DMAc achieved by adding 5 ml 8%LiCl/DMAc and 1 ml of DMAc to the cellulose sample.

<sup>c</sup> K2 = sample sized with K gelatine, 2% uptake (wt/wt).

<sup>d</sup> K0.5 = sample sized with K gelatine, 0.5% uptake (wt/wt).

<sup>e</sup> DMAc dried with molecular sieve.

Figure 72 Expérience de Dupont sur la dissolution de la cellulose avec un échange via un solvant<sup>309</sup>

## 2.3. Essais de dissolutions de la cellulose isolée lors du blanchiment des anas dans un mélange DMAc/LiCl

### 2.3.1. Méthodes

#### 2.3.1.1. Préparation d'un mélange LiCl/DMAc

Du tamis moléculaire a été mis au four toute une nuit à 200°C. Du DMAc a été ensuite mis en contact avec le tamis moléculaire. Une deuxième quantité de tamis a été mis au four à 200°C toute la nuit ainsi que du LiCl et un filtre en fibre de verre. Le tamis a été introduit dans le DMAc déjà séché sur tamis et laissé mélanger pendant 2h. Le DMAc a été alors filtré sur le filtre en fibre de verre et mélangé avec le LiCl à 40°C pendant 24h. Le mélange était à 8% en masse de LiCl et a été stockée sous dessiccateur (sous gel de silice) une fois fini.

#### 2.3.1.2. Dissolution des nanocristaux de cellulose dans un mélange DMAc/LiCl à 8% de LiCl

Un volume de chaque suspension a été prélevé afin d'obtenir 0.2g de nanocristaux de cellulose. Ce volume a été centrifugé, le surnageant a été écarté, 30 ml d'eau distillé ont été

ajoutés, la nouvelle suspension a été de nouveau centrifugée puis le surnageant a été écarté. 30 ml d'éthanol absolu ont été alors introduits avec la cellulose, mélangés pendant 45 min puis centrifugés et le surnageant a été écarté. Cette opération a été effectuée 3 fois. 30 ml de DMAc séché sur tamis moléculaire ont été introduits avec la cellulose, mélangés pendant 1h puis centrifugés. Cette étape a été répétée mais en mélangeant toute la nuit, puis reproduit de nouveau avec un mélange d'une heure. Enfin, 40 mg de nanocristaux de cellulose (mouillés par le DMAc) ont été prélevés puis ont été mélangés avec 4 ml du mélange DMAc/LiCl à 8%.

#### 2.3.1.3. Détermination du degré de polymérisation des nanocristaux de cellulose

La suspension de nanocristaux à 8% de LiCl a été diluée avec une solution de DMAc/LiCl à 0.9% (1 mL de suspension de nanocristaux dans 7 mL de solution de DMAc/LiCl à 0.9%). La solution finale a été mélangée sur table d'agitation pendant 1h. 1 mL de la solution finale a été prélevé dans une seringue, filtré avec un filtre de seringue (0.45µm, en PTFE) et injecté dans un vial.

Le vial a été ensuite introduit dans l'appareil (chromatographie d'exclusion stérique haute performance) et l'analyse a été lancée.

## 2.4. Résultats

Différents essais ont été réalisés pour cette dissolution. Malheureusement, la dissolution ne fut jamais complète. Ceci est très probablement dû à la présence de lignine « récalcitrante » dans les échantillons issus des anas de lin blanchis et hydrolysés. De ce fait, les courbes obtenues ne sont pas exploitables (extrêmement bruitée ou concentration trop faible), et donc il n'a pas été possible de déterminer le DP de nos anas blanchis puis hydrolysés avec cette méthode.





### **3. Annexe 3 : Temps de passage des suspensions au moulin ultrafin**

#### **3.1. Rappel du protocole de production des suspensions de NFC**

Lors des différentes tentatives de production des suspensions de NFC, les temps de production étaient mesurés. Lorsque la distance entre les meules de broyage était positive, aussi appelé *prétraitement* dans le manuscrit (c'est-à-dire : 800  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ ), le moulin était allumé et la rotation démarrait avant d'introduire la suspension dans l'entonnoir du moulin. Dans le cas où le réglage de la distance entre les meules était une consigne négative (-100  $\mu\text{m}$ ), l'étape est appelée *production* dans le manuscrit. La suspension était chargée à un gap de 50  $\mu\text{m}$ , la consigne étant appliquée le moulin pouvait alors démarrer.

#### **3.2.4 Rappel du protocole de microscopie optique**

Une goutte de l'échantillon a été mise sur une lame de microscope, puis recouverte par un couvre-lame. Le surplus de liquide sous le couvre-lame a été évacué. Le couvre lame a été ensuite recouvert de vernis afin de conserver la lame et d'empêcher son séchage. Les échantillons ont été observés avec un microscope Dino-Lite Premier Digital Microscope une platine Dino-Lite Backlight Pad et un polariseur fixé au microscope, à un grossissement de x200. Les images ont été ensuite analysées avec le logiciel ImageJ, afin de déterminer l'aire des particules. Elles ont été chargées en stack, puis transformées en nuance de gris. La luminosité et le contraste ont été ajustés. Les images ont ensuite été seuillées. Ce traitement a été réalisé sur quatre images différentes de chaque stack et les résultats ont été ensuite moyennés. L'écart-type a été déterminé avec les résultats issus des quatre images. L'écart-type est symbolisé par les barres d'erreurs sur les figures 55 et 57. La grandeur des particules mesurées est l'aire (en  $\text{mm}^2$ ).

### 3.2. Suspensions produites avec les meules de grande capacité

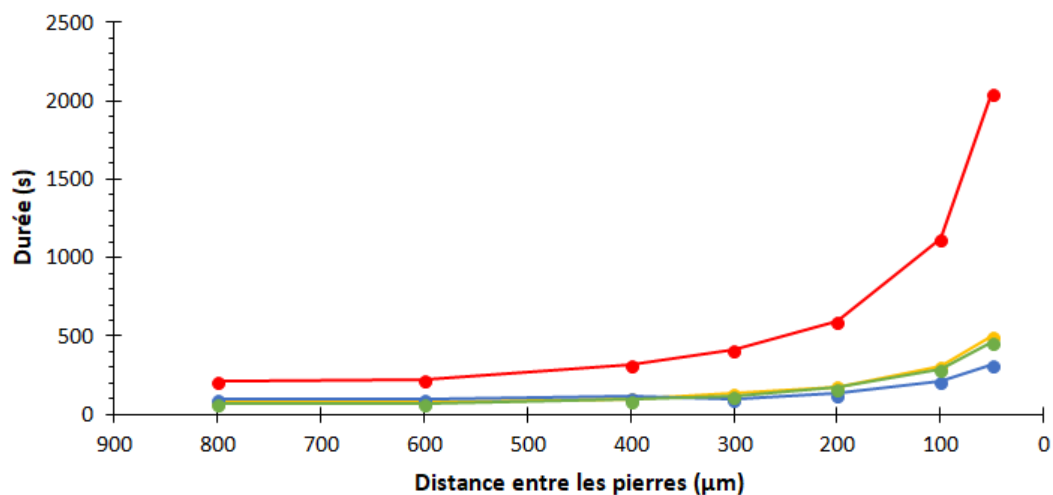


Figure 73 Durée de chaque passage lors du prétraitement avec les meules de grande capacité. En bleu, l'agent gonflant utilisé est l'eau, en jaune l'EG, en vert le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et en rouge le glycérol.

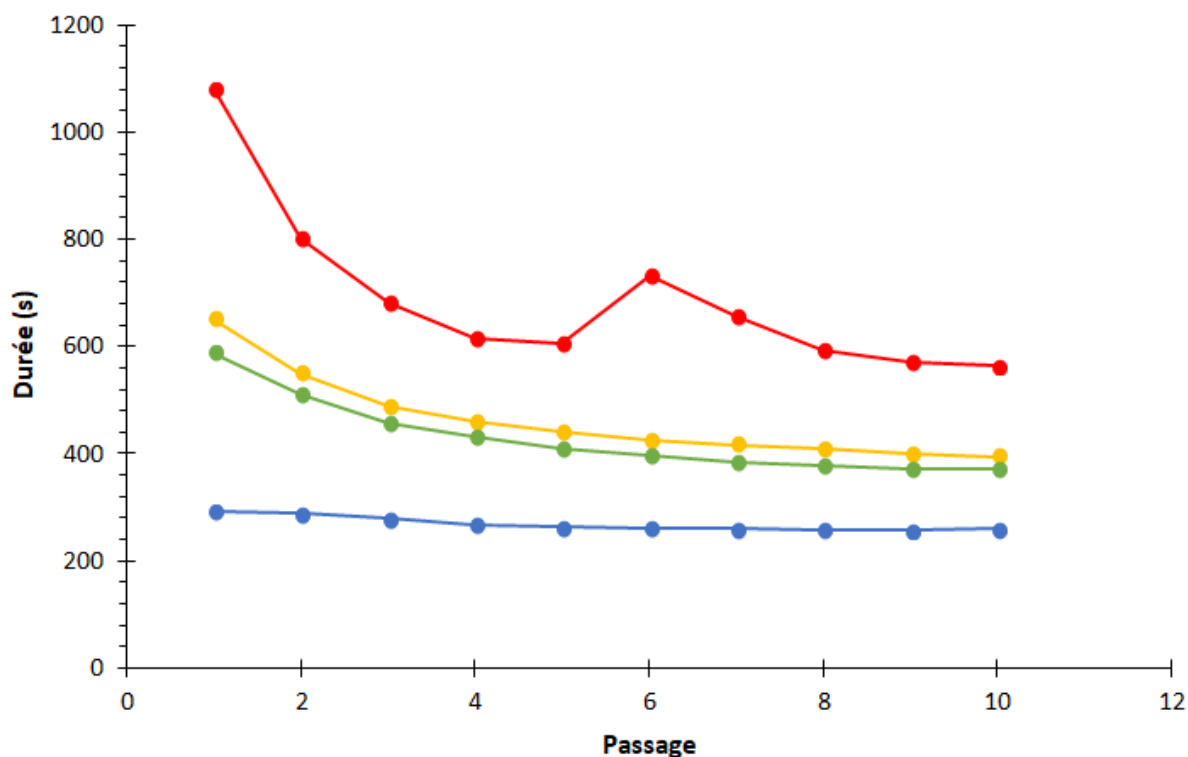


Figure 74 Durée de chaque passage lors de l'étape de production avec les meules de grande capacité. En bleu, l'agent gonflant utilisé est l'eau, en jaune l'EG, en vert le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et en rouge le glycérol.

On remarque que le temps de passage des suspensions augmente lorsque la distance entre les meules diminue. L'agent gonflant le plus visqueux (respectivement le moins visqueux) est celui dont la suspension mène au temps de passage le plus long (respectivement le moins long).

Concernant la production, la remarque relative à la viscosité des agents gonflants et le temps de passage dans le moulin reste identique. Une élévation de la température est constatée lors des passages successifs. L'augmentation de la durée pour la suspension avec le glycérol lors du sixième passage s'explique par une pause dans la production (température de la suspension élevée, longue durée de fonctionnement de la machine).

### 3.3. Suspensions produites avec les meules fines

Pour les durées de passage lors du prétraitement et de la production avec les meules fines, on arrive aux mêmes conclusions que celles apportées pour les meules de grandes capacités. Il n'est pas donné d'explication pour l'augmentation de la durée lors du cinquième passage à l'EG

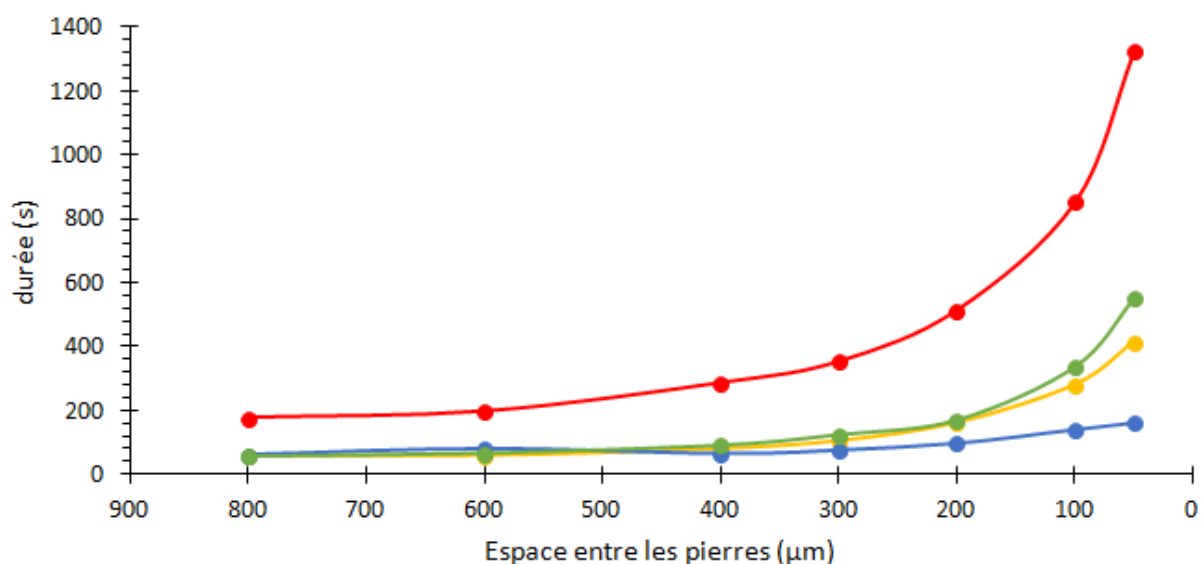


Figure 75 Durée de chaque passage lors du prétraitement avec les meules fines. En bleu, l'agent gonflant utilisé est l'eau, en jaune l'EG, en vert le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et en rouge le glycérol

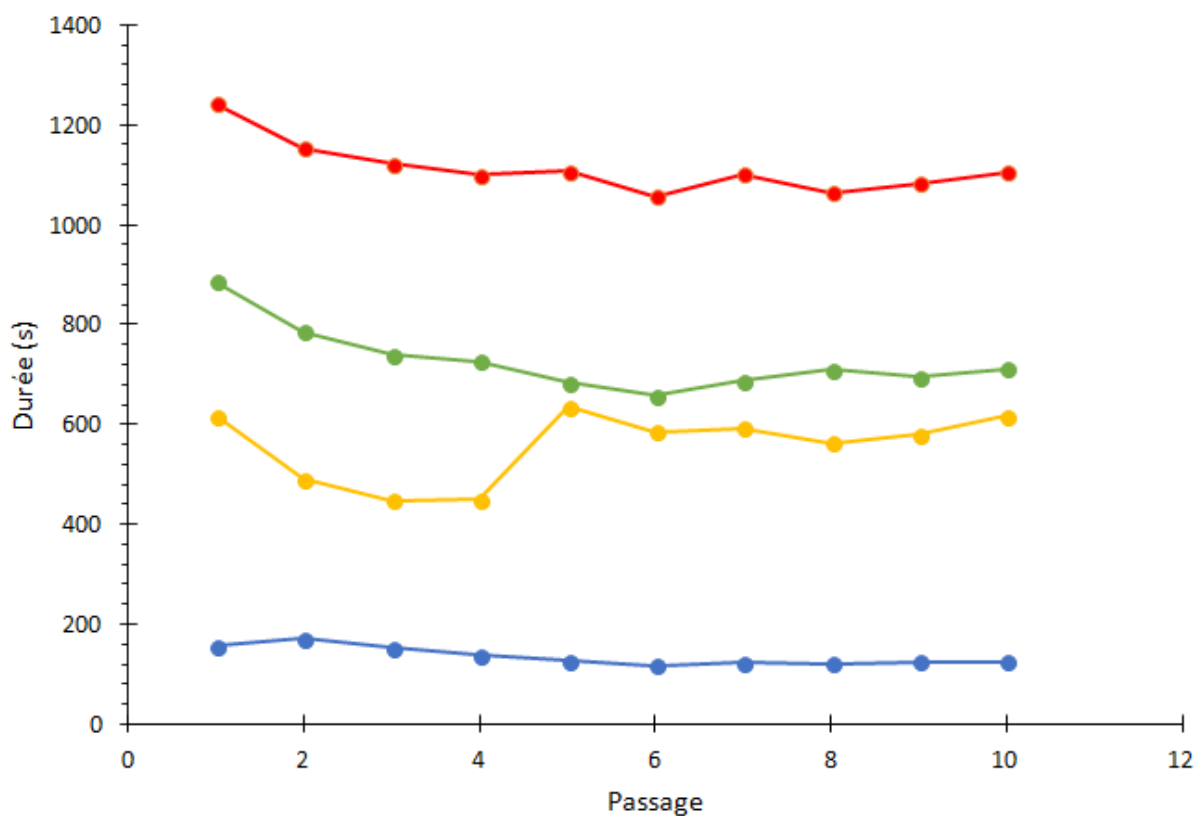


Figure 76 Durée de chaque passage lors de l'étape de production avec les meules fines. En bleu, l'agent gonflant utilisé est l'eau, en jaune l'EG, en vert le mélange EG/PEG<sub>300</sub> et en rouge le glycérol

### 3.4. Aire des particules en fonction des temps de passages cumulés

Concernant l'aire des particules selon le temps cumulé de cisaillement, on remarque que les agents gonflants EG et glycérol mènent à des aires plus petites avec les meules fines. Pour l'eau et le mélange EG/PEG<sub>300</sub>, les aires les plus petites sont obtenues avec les meules de grande capacité. Excepté l'eau, les suspensions ont des temps de passage cumulés plus importants avec les meules fines.

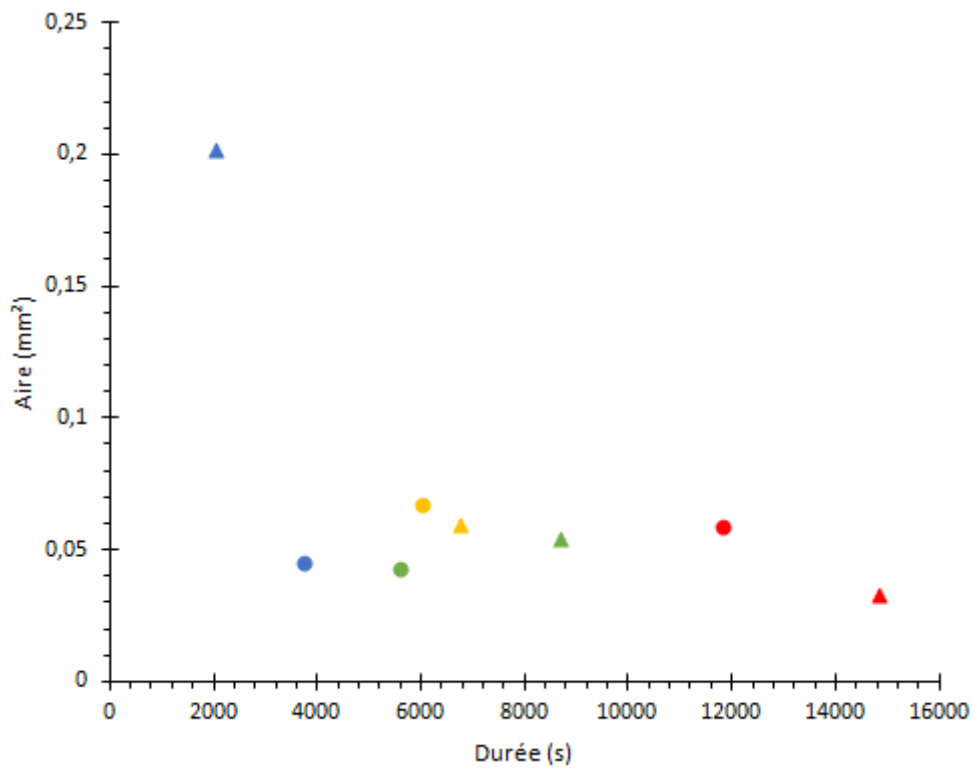


Figure 77 Aires des particules en fonction du temps total de cisaillement. L'agent gonflant utilisé est l'eau (en bleu), l'EG (en jaune), le mélange EG/PEG<sub>300</sub> (en vert) et le glycérol en rouge. Les cercles représentent les meules de grande capacité et les triangles les meules fines.



## Références bibliographiques

1. Les zones de production du lin dans le monde | Le lin côté nature. <https://www.lelin-cotenature.fr/FR/Les-zones-de-production-41.html>.
2. del Río, J. C. *et al.* Structural Characterization of Guaiacyl-rich Lignins in Flax (*Linum usitatissimum*) Fibers and Shives. *J. Agric. Food Chem.* **59**, 11088–11099 (2011).
3. Sain, M. & Fortier, D. Flax shives refining, chemical modification and hydrophobisation for paper production. *Ind. Crops Prod.* **15**, 1–13 (2002).
4. Kim, J.-W. & Mazza, G. Optimization of Extraction of Phenolic Compounds from Flax Shives by Pressurized Low-Polarity Water. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 7575–7584 (2006).
5. Lavoine, N. Conception, mise en oeuvre et caractérisation de nouveaux bio-nanomatériaux fonctionnels. (Université de Grenoble, 2013).
6. Nanocellulose request, université du Maine. <http://umaine.edu/pdc/process-and-product-development/selected-projects/nanocellulose-facility/nanocellulose-requests/>.
7. ISO/TS 20477:2017(fr), Nanotechnologies — Termes normalisés et leur définition pour les nanomatériaux à base de cellulose. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:20477:ed-1:v1:fr>.
8. Celluloselab.com. <https://www.celluloselab.com/wp-content/uploads/2019/08/CelluloseLab%20Product%20Price%20List%202019-8.htm>.
9. Rånby, B. G., Banderet, A. & Sillén, L. G. Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chem. Scand.* **3**, 649–650 (1949).
10. Klemm, D. *et al.* Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5438–5466 (2011).
11. Sandermann, W. Die “wahren” Dimensionen im makromolekularen Bereich. *Holz Als Roh- Werkst.* **31**, 11–11 (1973).
12. Dong, S., Bortner, M. J. & Roman, M. Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for cellulose nanocrystal production: A central composite design study. *Ind. Crops Prod.* **93**, 76–87 (2016).
13. Usov, I. *et al.* Understanding nanocellulose chirality and structure–properties relationship at the single fibril level. *Nat. Commun.* **6**, 7564 (2015).
14. Yu, H. *et al.* Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *J. Mater. Chem. A* **1**, 3938–3944 (2013).
15. Nickerson, R. F. & Habrle, J. A. Cellulose Intercrystalline Structure. *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1507–1512 (1947).
16. Lu, P. & Hsieh, Y.-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydr. Polym.* **82**, 329–336 (2010).
17. Du, H. *et al.* Preparation and characterization of thermally stable cellulose nanocrystals via a sustainable approach of FeCl<sub>3</sub>-catalyzed formic acid hydrolysis. *Cellulose* **23**, 2389–2407 (2016).
18. Habibi, Y., Lucia, L. A. & Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals : Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* **110**, 3479–3500 (2010).
19. Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J. & Weder, C. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. *Biomacromolecules* **14**, 1223–1230 (2013).
20. Liu, Y. *et al.* A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. *Carbohydr. Polym.* **110**, 415–422 (2014).



21. Li, B. *et al.* Cellulose nanocrystals prepared via formic acid hydrolysis followed by TEMPO-mediated oxidation. *Carbohydr. Polym.* **133**, 605–612 (2015).
22. Nevell, T. P. & Upton, W. R. The hydrolysis of cotton cellulose by hydrochloric acid in benzene. *Carbohydr. Res.* **49**, 163–174 (1976).
23. Kontturi, E. *et al.* Degradation and Crystallization of Cellulose in Hydrogen Chloride Vapor for High-Yield Isolation of Cellulose Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 14455–14458 (2016).
24. Dufresne, A. *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials.* (Walter de Gruyter, 2013).
25. Araki, J., Wada, M., Kuga, S. & Okano, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **142**, 75–82 (1998).
26. Lorenz, M., Sattler, S., Reza, M., Bismarck, A. & Kontturi, E. Cellulose nanocrystals by acid vapour: towards more effortless isolation of cellulose nanocrystals. *Faraday Discuss.* **202**, 315–330 (2017).
27. Pääkkönen, T. *et al.* From vapour to gas: optimising cellulose degradation with gaseous HCl. *React. Chem. Eng.* **3**, 312–318 (2018).
28. Sheltami, R. M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A. & Kargarzadeh, H. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydr. Polym.* **88**, 772–779 (2012).
29. Castro-Guerrero, C. F. & Gray, D. G. Chiral nematic phase formation by aqueous suspensions of cellulose nanocrystals prepared by oxidation with ammonium persulfate. *Cellulose* **21**, 2567–2577 (2014).
30. Siqueira, G., Bras, J. & Dufresne, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules* **10**, 425–432 (2009).
31. Qing, Y. *et al.* A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydr. Polym.* **97**, 226–234 (2013).
32. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. & Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **8**, 2485–2491 (2007).
33. Turbak, A. F., Snyder, F. W. & Sandberg, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp U. S.* **37**, (1983).
34. Iwamoto, S., Nakagaito, A. N. & Yano, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Appl. Phys. A* **89**, 461–466 (2007).
35. Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A. & Bras, J. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Prog. Polym. Sci.* (2018) doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002.
36. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. & Bras, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.* **90**, 735–764 (2012).
37. Eriksen, Ø., Syverud, K. & Gregersen, Ø. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **23**, 299–304 (2008).
38. Zimmermann, T., Bordeanu, N. & Strub, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydr. Polym.* **79**, 1086–1093 (2010).
39. Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y. & Pawlak, J. J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose* **18**, 1097–1111 (2011).

40. Jiang, F. & Hsieh, Y.-L. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. *Carbohydr. Polym.* **122**, 60–68 (2015).
41. Bondeson, D., Mathew, A. & Oksman, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* **13**, 171–180 (2006).
42. Lindh, E. L., Bergenstråhle-Wohlert, M., Terenzi, C., Salmén, L. & Furó, I. Non-exchanging hydroxyl groups on the surface of cellulose fibrils: The role of interaction with water. *Carbohydr. Res.* **434**, 136–142 (2016).
43. Duchemin, B. Size, shape, orientation and crystallinity of cellulose I $\beta$  by X-ray powder diffraction using a free spreadsheet program. *Cellulose* 1–15 (2017) doi:10.1007/s10570-017-1318-6.
44. Karg, S. New research on the cultural history of the useful plant *Linum usitatissimum* L. (flax), a resource for food and textiles for 8,000 years. *Veg. Hist. Archaeobotany* **20**, 507–508 (2011).
45. Allaby, R. G., Peterson, G. W., Merriwether, D. A. & Fu, Y.-B. Evidence of the domestication history of flax (*Linum usitatissimum* L.) from genetic diversity of the sad2 locus. *Theor. Appl. Genet.* **112**, 58–65 (2005).
46. Barbulée, A. Compréhension des effets du défibrage sur la morphologie, les propriétés et le comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin : étude d'un composite dérivé lin/époxyde. (Caen, 2015).
47. Bourmaud, A. *et al.* Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Ind. Crops Prod.* **44**, 343–351 (2013).
48. Charlet, K., Jernot, J.-P., Breard, J. & Gomina, M. Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres. *Ind. Crops Prod.* **32**, 220–224 (2010).
49. Thuault, A., Domengès, B., Hervas, I. & Gomina, M. Investigation of the internal structure of flax fibre cell walls by transmission electron microscopy. *Cellulose* **22**, 3521–3530 (2015).
50. Charlet, K., Jernot, J. P., Eve, S., Gomina, M. & Bréard, J. Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils. *Carbohydr. Polym.* **82**, 54–61 (2010).
51. Duchemin, B. *et al.* Ultrastructure of cellulose crystallites in flax textile fibres. *Cellulose* **19**, 1837–1854 (2012).
52. Charlet, K. *et al.* Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **38**, 1912–1921 (2007).
53. Roland, J.-C., Mosiniak, M. & Roland, D. Dynamique du positionnement de la cellulose dans les parois des fibres textiles du lin (*Linum usitatissimum*). *Acta Bot. Gallica* **142**, 463–484 (1995).
54. Rongpipi, S., Ye, D., Gomez, E. D. & Gomez, E. W. Progress and Opportunities in the Characterization of Cellulose – An Important Regulator of Cell Wall Growth and Mechanics. *Front. Plant Sci.* **9**, (2019).
55. Thuault, A. Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique d'une fibre de lin. (Caen, 2011).
56. Baley, C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **33**, 939–948 (2002).
57. Van de Velde, K. & Kiekens, P. Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. *Compos. Struct.* **54**, 355–360 (2001).
58. Le Duigou, A., Bourmaud, A. & Baley, C. In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing. *Ind. Crops Prod.* **70**, 204–210 (2015).
59. García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N. & Bras, J. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Ind. Crops Prod.* **93**, 26–38 (2016).

60. Structural Characterization of Guaiacyl-rich Lignins in Flax (*Linum usitatissimum*) Fibers and Shives - Journal of Agricultural and Food Chemistry (ACS Publications). <https://pubs-acsc-org.ezproxy.normandie-univ.fr/doi/abs/10.1021/jf201222r>.
61. Ross, K. & Mazza, G. Characteristics of Lignin from Flax Shives as Affected by Extraction Conditions. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 4035–4050 (2010).
62. R. Basic lignin chemistry. in (2011).
63. Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution - El-Shafey - 2002 - Journal of Chemical Technology & Biotechnology - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.normandie-univ.fr/doi/full/10.1002/jctb.577>.
64. Feng, H., Li, J. & Wang, L. PREPARATION OF BIODEGRADABLE FLAX SHIVE CELLULOSE-BASED SUPERABSORBENT POLYMER UNDER MICROWAVE IRRADIATION. *BioResources* **5**, 1484–1495 (2010).
65. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3358–3393 (2005).
66. O'sullivan, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* **4**, 173–207 (1997).
67. Brongniart, A. *et al. Annales des sciences naturelles: Botanique et biologie végétale.* (Masson, 1839).
68. Preston, R. D. X-ray analysis and the structure of the components of plant cell walls. *Phys. Rep.* **21**, 183–226 (1975).
69. Lu, B., Xu, A. & Wang, J. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.* **16**, 1326–1335 (2014).
70. Hon, D. N.-S. Cellulose: a random walk along its historical path. *Cellulose* **1**, 1–25 (1994).
71. Jarvis, M. Cellulose stacks up. *Nature* **426**, 611–612 (2003).
72. Driemeier, C. & Francisco, L. H. X-ray diffraction from faulted cellulose I constructed with mixed I $\alpha$ –I $\beta$  stacking. *Cellulose* **21**, 3161–3169 (2014).
73. Newman, R. H. Estimation of the Relative Proportions of Cellulose I alpha and I beta in Wood by Carbon-13 NMR Spectroscopy. *Holzforschung* **53**, 335–340 (2005).
74. Hayashi, N., Kondo, T. & Ishihara, M. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I $\beta$  crystalline domains. *Carbohydr. Polym.* **61**, 191–197 (2005).
75. Structural changes of native cellulose crystals induced by annealing in aqueous alkaline and acidic solutions at high temperatures | *Macromolecules*. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00200a058>.
76. The I $\alpha$   $\rightarrow$  I $\beta$  transformation of highly crystalline cellulose by annealing in various mediums. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00026a002> doi:10.1021/ma00026a002.
77. Wada, M., Heux, L. & Sugiyama, J. Polymorphism of Cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IVI. *Biomacromolecules* **5**, 1385–1391 (2004).
78. Duchemin, B. J.-C. Z., Newman, R. H. & Staiger, M. P. Phase transformations in microcrystalline cellulose due to partial dissolution. *Cellulose* **14**, 311–320 (2007).
79. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms | *Science*. <https://science.sciencemag.org/content/223/4633/283>.
80. Sugiyama, J., Persson, J. & Chanzy, H. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. *Macromolecules* **24**, 2461–2466 (1991).
81. Zugenmaier, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1341–1417 (2001).
82. Sugiyama, J., Okano, T., Yamamoto, H. & Horii, F. Transformation of Valonia cellulose crystals by an alkaline hydrothermal treatment. *Macromolecules* **23**, 3196–3198 (1990).

83. Heiner, A. P., Sugiyama, J. & Teleman, O. Crystalline cellulose I $\alpha$  and I $\beta$  studied by molecular dynamics simulation. *Carbohydr. Res.* **273**, 207–223 (1995).
84. CPMAS carbon-13 NMR analysis of the crystal transformation induced for Valonia cellulose by annealing at high temperatures. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00058a020> doi:10.1021/ma00058a020.
85. Müller, M., Czihak, C., Burghammer, M., Riekkel, C. & IUCr. Combined X-ray microbeam small-angle scattering and fibre diffraction experiments on single native cellulose fibres. *Journal of Applied Crystallography* <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889800099751> (2000) doi:10.1107/S0021889800099751.
86. Thomas, L. H., Altaner, C. M. & Jarvis, M. C. Identifying multiple forms of lateral disorder in cellulose fibres. *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 972–979 (2013).
87. Kondo, T., Togawa, E. & Brown, R. M. “Nematic Ordered Cellulose”: A Concept of Glucan Chain Association. *Biomacromolecules* **2**, 1324–1330 (2001).
88. Hosemann, R., Hentschel, M. P., Balta-Calleja, F. J., Cabarcos, E. L. & Hindeleh, A. M. The  $\alpha$ -constant, equilibrium state and bearing netplanes in polymers, biopolymers and catalysts. *J. Phys. C Solid State Phys.* **18**, 961–971 (1985).
89. Nishiyama, Y., Johnson, G. P. & French, A. D. Diffraction from nonperiodic models of cellulose crystals. *Cellulose* **19**, 319–336 (2012).
90. Determination of cellulose crystallinity from powder diffraction diagrams - Lindner - 2015 - Biopolymers - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.normandie-univ.fr/doi/full/10.1002/bip.22555>.
91. molnar, gergely *et al.* Cellulose crystals plastify by localized shear. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* (2018) doi:10.1073/pnas.1800098115.
92. Hearle, J. W. S. & Peters, R. H. *Fibre Structure*. (Elsevier, 1963).
93. Fengel, D. Ideas on the ultrastructural organization of the cell wall components. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **36**, 383–392 (1971).
94. Lu, P. & Hsieh, Y.-L. Cellulose isolation and core–shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. *Carbohydr. Polym.* **87**, 2546–2553 (2012).
95. Li, W., Zhao, X. & Liu, S. Preparation of entangled nanocellulose fibers from APMP and its magnetic functional property as matrix. *Carbohydr. Polym.* **94**, 278–285 (2013).
96. Purkait, B. S. *et al.* Isolation of Cellulose Nanoparticles from Sesame Husk. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 871–876 (2011).
97. Jayme, G. Preparation of holocellulose and cellulose with sodium chlorite. *Cellulosechemie*, **20**, 43-49 (1942).
98. WISE, L. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Pap. Trade* **122**, 35–43 (1946).
99. Jiang, F. & Hsieh, Y.-L. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydr. Polym.* **95**, 32–40 (2013).
100. Abe, K. & Yano, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Cellulose* **16**, 1017 (2009).
101. Oksman, K., Etang, J. A., Mathew, A. P. & Jonoobi, M. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. *Biomass Bioenergy* **35**, 146–152 (2011).
102. Chen, W. *et al.* Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydr. Polym.* **83**, 1804–1811 (2011).
103. Chen, W. *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose* **18**, 433–442 (2011).
104. Yildiz, O. *et al.* Crystal structure and interactions of the PAS repeat region of the Drosophila clock protein PERIOD. *Mol. Cell* **17**, 69–82 (2005).

105. Popescu, M.-C., Froidevaux, J., Navi, P. & Popescu, C.-M. Structural modifications of *Tilia cordata* wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **1033**, 176–186 (2013).
106. Deepa, B. *et al.* Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresour. Technol.* **102**, 1988–1997 (2011).
107. Cara, C., Ruiz, E., Ballesteros, I., Negro, M. J. & Castro, E. Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification. *Process Biochem.* **41**, 423–429 (2006).
108. Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications ... - Bonaventura Focher, Annamaria Marzetti - Google Livres. <https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=O0zWGiuerYUC&oi=fnd&pg=PA1&dq=marchessault+steam+explosion+a+refining+process+for+lignocellulosic&ots=CbRDTX Eyqv&sig=ahgv68LOtj9iaph1GOTqy- uqio#v=onepage&q=marchessault%20steam%20explosion%20a%20refining%20proces s%20for%20lignocellulosic&f=false>.
109. Duchemin, B., Corre, D. L., Leray, N., Dufresne, A. & Staiger, M. P. All-cellulose composites based on microfibrillated cellulose and filter paper via a NaOH-urea solvent system. *Cellulose* **23**, 593–609 (2015).
110. Nam, S., French, A. D., Condon, B. D. & Concha, M. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II. *Carbohydr. Polym.* **135**, 1–9 (2016).
111. French, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* **21**, 885–896 (2013).
112. Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E. & Conrad, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* **29**, 786–794 (1959).
113. Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A. B. & Ståhl, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose* **12**, 563 (2005).
114. Olsson, A.-M. & Salmén, L. The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* **339**, 813–818 (2004).
115. Fengel, D. Influence of Water on the OH Valency Range in Deconvoluted FTIR Spectra of Cellulose. *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood* **47**, 103–108 (2009).
116. Kondo, T. & Sawatari, C. A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. *Polymer* **37**, 393–399 (1996).
117. Maréchal, Y. & Chanzy, H. The hydrogen bond network in I $\beta$  cellulose as observed by infrared spectrometry. *J. Mol. Struct.* **523**, 183–196 (2000).
118. Hofstetter, K., Hinterstoisser, B. & Salmén, L. Moisture uptake in native cellulose – the roles of different hydrogen bonds: a dynamic FT-IR study using Deuterium exchange. *Cellulose* **13**, 131–145 (2006).
119. Watanabe, A. *et al.* Drying process of microcrystalline cellulose studied by attenuated total reflection IR spectroscopy with two-dimensional correlation spectroscopy and principal component analysis. *J. Mol. Struct.* **799**, 102–110 (2006).
120. Hayakawa, D., Nishiyama, Y., Mazeau, K. & Ueda, K. Evaluation of hydrogen bond networks in cellulose I $\beta$  and II crystals using density functional theory and Car–Parrinello molecular dynamics. *Carbohydr. Res.* doi:10.1016/j.carres.2017.07.001.
121. Carrillo, F., Colom, X., Suñol, J. J. & Saurina, J. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *Eur. Polym. J.* **40**, 2229–2234 (2004).
122. Yue, Y. *et al.* Comparative properties of cellulose nano-crystals from native and mercerized cotton fibers. *Cellulose* **19**, 1173–1187 (2012).

123. Zhang, H., Wu, J., Zhang, J. & He, J. 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose. *Macromolecules* **38**, 8272–8277 (2005).
124. Han, J., Zhou, C., Wu, Y., Liu, F. & Wu, Q. Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying: Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge. *Biomacromolecules* **14**, 1529–1540 (2013).
125. Kokot, S., Czarnik-Matusiewicz, B. & Ozaki, Y. Two-dimensional correlation spectroscopy and principal component analysis studies of temperature-dependent IR spectra of cotton-cellulose. *Biopolymers* **67**, 456–469 (2002).
126. Watanabe, A., Morita, S. & Ozaki, Y. Study on Temperature-Dependent Changes in Hydrogen Bonds in Cellulose I $\beta$  by Infrared Spectroscopy with Perturbation-Correlation Moving-Window Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. *Biomacromolecules* **7**, 3164–3170 (2006).
127. Wada, M. Lateral thermal expansion of cellulose I $\beta$  and III polymorphs. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **40**, 1095–1102 (2002).
128. Watanabe, A., Morita, S. & Ozaki, Y. Temperature-Dependent Structural Changes in Hydrogen Bonds in Microcrystalline Cellulose Studied by Infrared and Near-Infrared Spectroscopy with Perturbation-Correlation Moving-Window Two-Dimensional Correlation Analysis. *Appl. Spectrosc.* **60**, 611–618 (2006).
129. Rankin, D. W. H. CRC handbook of chemistry and physics, 89th edition, edited by David R. Lide. *Crystallogr. Rev.* **15**, 223–224 (2009).
130. Nishiyama, Y., Isogai, A., Okano, T., Muller, M. & Chanzy, H. Intracrystalline deuteration of native cellulose. *Macromolecules* 2078–2081 (1999).
131. Nishiyama, Y., Okano, T., Langan, P. & Chanzy, H. High resolution neutron fibre diffraction data on hydrogenated and deuterated cellulose. *Int. J. Biol. Macromol.* **26**, 279–283 (1999).
132. Sepall, O. & Mason, S. G. Hydrogen Exchange Between Cellulose and Water: II. Interconversion of Accessible and Inaccessible Regions. *Can. J. Chem.* **39**, 1944–1955 (1961).
133. Nishiyama, Y., Langan, P. & Chanzy, H. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9074–9082 (2002).
134. Fischer, E. W., Herchenröder, P., Manley, R. St. J. & Stamm, M. Small-Angle Neutron Scattering of Selectively Deuterated Cellulose. *Macromolecules* **11**, 213–217 (1978).
135. Goldfinger, G., Mark, H. & Siggia, S. Kinetics of Oxidation of Cellulose with Periodic Acid. *Ind. Eng. Chem.* **35**, 1083–1086 (1943).
136. Frilette, Hanle & Marke. Rate of Exchange of Cellulose with Heavy Water - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications). <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01183a071> (1948).
137. Reishofer, D. & Spirk, S. Deuterium and Cellulose: A Comprehensive Review. in *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials* (ed. Rojas, O. J.) 93–114 (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/12\_2015\_321.
138. Okajima, S. & Kai, A. Investigation of the change in the fine structure of Valonia cellulose upon wet heating and mercerization. *J. Polym. Sci. [A1]* **6**, 2801–2817 (1968).
139. Rowen, Plyler. Effect of deuteration, oxidation, and hydrogen-bonding on the infrared spectrum of cellulose (1950).
140. Tsuboi, M. Infrared spectrum and crystal structure of cellulose. *J. Polym. Sci.* **25**, 159–171 (1957).

141. Mann, J. & Marrinan, H. J. The reaction between cellulose and heavy water. Part 1. A qualitative study by infra-red spectroscopy. *Trans. Faraday Soc.* **52**, 481–487 (1956).
142. Mann, J. & Marrinan, H. J. The reaction between cellulose and heavy water. Part 2.— Measurement of absolute accessibility and crystallinity. *Trans. Faraday Soc.* **52**, 487–492 (1956).
143. Mann, J. & Marrinan, H. J. The reaction between cellulose and heavy water. Part 3.—A quantitative study by infra-red spectroscopy. *Trans. Faraday Soc.* **52**, 492–497 (1956).
144. Sturcová, A., Eichhorn, S. J. & Jarvis, M. C. Vibrational spectroscopy of biopolymers under mechanical stress: processing cellulose spectra using bandshift difference integrals. *Biomacromolecules* **7**, 2688–2691 (2006).
145. Lindh, E. L. & Salmén, L. Surface accessibility of cellulose fibrils studied by hydrogen–deuterium exchange with water. *Cellulose* 1–13 (2016) doi:10.1007/s10570-016-1122-8.
146. Kushner, D. J., Baker, A. & Dunstall, T. G. Pharmacological uses and perspectives of heavy water and deuterated compounds. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* **77**, 79–88 (1999).
147. Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/spectrometries-42390210/spectrometrie-d-absorption-dans-l-infrarouge-p2850/>.
148. Priest, D. J. & Shimell, R. J. Determination of the accessibility of cellulose films by infra-red spectroscopy. *J. Appl. Chem.* **13**, 383–391 (1963).
149. Driemeier, C., Mendes, F. M. & Ling, L. Y. Hydrated fractions of celluloses probed by infrared spectroscopy coupled with dynamics of deuterium exchange. *Carbohydr. Polym.* **127**, 152–159 (2015).
150. Müller, M., Czihak, C., Schober, H., Nishiyama, Y. & Vogl, G. All Disordered Regions of Native Cellulose Show Common Low-Frequency Dynamics. *Macromolecules* **33**, 1834–1840 (2000).
151. Marrinan, H. J. & Mann, J. Infrared spectra of the crystalline modifications of cellulose. *J. Polym. Sci.* **21**, 301–311 (1956).
152. O'Connor, R. T., DuPré, E. F. & Mitcham, D. Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons Part I: Physical and Crystalline Modifications and Oxidation. *Text. Res. J.* **28**, 382–392 (1958).
153. Accessibility of Cotton Cellulose by Deuterium Exchange - Marie-Alice Rousselle, Mary L. Nelson, 1971. <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/004051757104100708>.
154. Wadehra, I. L. & Manley, R. S. J. Irreversible exchange of hydrogen in the drying of cellulose at high temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 3499–3502 (1965).
155. Agarwal, U. P., Ralph, S. A., Reiner, R. S. & Baez, C. Probing crystallinity of never-dried wood cellulose with Raman spectroscopy. *Cellulose* **23**, 125–144 (2016).
156. Suchy, M., Virtanen, J., Kontturi, E. & Vuorinen, T. Impact of Drying on Wood Ultrastructure Observed by Deuterium Exchange and Photoacoustic FT-IR Spectroscopy. *Biomacromolecules* **11**, 515–520 (2010).
157. Lemke, C. H., Dong, R. Y., Michal, C. A. & Hamad, W. Y. New insights into nanocrystalline cellulose structure and morphology based on solid-state NMR. *Cellulose* **19**, 1619–1629 (2012).
158. PHILIPP, B., JACOPIAN, V., LOTH, F., HIRTE, W. & SCHULZ, G. Influence of Cellulose Physical Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic, and Enzymatic Degradation of Cellulose. in *Hydrolysis of Cellulose: Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis* vol. 181 127–143 (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1979).
159. Nyström, G., Adamcik, J., Usov, I., Arcari, M. & Mezzenga, R. Nanocellulose Fragmentation Mechanisms and Inversion of Chirality from the Single Particle to the Cholesteric Phase. *ArXiv170506620 Cond-Mat* (2017).

160. Fang, W. *et al.* Noncovalent Dispersion and Functionalization of Cellulose Nanocrystals with Proteins and Polysaccharides. *Biomacromolecules* **17**, 1458–1465 (2016).
161. Tardy, B. L. *et al.* Nanocellulose–surfactant interactions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **29**, 57–67 (2017).
162. Leung, A. C. W. *et al.* Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure. *Small* **7**, 302–305 (2011).
163. Male, K. B., Leung, A. C. W., Montes, J., Kamen, A. & Luong, J. H. T. Probing inhibitory effects of nanocrystalline cellulose: inhibition versus surface charge. *Nanoscale* **4**, 1373–1379 (2012).
164. Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S. & Staiger, M. P. Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. *Chem. Rev.* **109**, 6712–6728 (2009).
165. Forsyth, S. A., Pringle, J. M. & MacFarlane, D. R. Ionic Liquids—An Overview. *Aust. J. Chem.* **57**, 113–119 (2004).
166. Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides – 2: Cellulose - Heinze - 2008 - Macromolecular Symposia - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.normandie-univ.fr/doi/abs/10.1002/masy.200850202>.
167. Seddon, K. R., Stark, A. & Torres, M.-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* **72**, 2275–2287 (2000).
168. Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L. & McEwen, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochim. Acta* **357–358**, 97–102 (2000).
169. Man, Z. *et al.* Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *J. Polym. Environ.* **19**, 726–731 (2011).
170. Mao, J., Osorio-Madrado, A. & Laborie, M.-P. Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: reaction efficiency and whiskers attributes. *Cellulose* **20**, 1829–1840 (2013).
171. Mao, J., Heck, B., Reiter, G. & Laborie, M.-P. Cellulose nanocrystals' production in near theoretical yields by 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([Bmim]HSO<sub>4</sub>) – mediated hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* **117**, 443–451 (2015).
172. Mao, J., Abushammala, H., Hettegger, H., Rosenau, T. & Laborie, M.-P. Imidazole, a New Tunable Reagent for Producing Nanocellulose, Part I: Xylan-Coated CNCs and CNFs. *Polymers* **9**, 473 (2017).
173. Cotton Powder for Infrared Transmission Measurements, With References, U.S National Bureau of Standards, Vol. 45, 1950 - Compilation des sources publiées - MyHeritage. <https://www.myheritage.fr/research/collection-90100/compilation-des-sources-publiees?itemId=413680006&action=showRecord>.
174. Agarwal, U. P., Reiner, R. S. & Ralph, S. A. Cellulose I crystallinity determination using FT–Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose* **17**, 721–733 (2010).
175. Ago, M., Endo, T. & Hirotsu, T. Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose ID polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water. *Cellulose* **11**, 163–167 (2004).
176. Kimura, K., Shimizu, Y. & Hayashi, J. 12 - Structural change of cellulose polymorphs by milling. in *Cellulose and Cellulose Derivatives* (eds. Kennedy, J. F., Phillips, G. O. & Williams, P. A.) 85–92 (Woodhead Publishing, 1995). doi:10.1533/9781845698539.2.85.
177. Ago, M., Endo, T. & Okajima, K. Effect of Solvent on Morphological and Structural Change of Cellulose under Ball-Milling. *Polym. J.* **39**, 435–441 (2007).
178. Zhao, M., Kuga, S., Jiang, S., Wu, M. & Huang, Y. Cellulose nanosheets induced by mechanical impacts under hydrophobic environment. *Cellulose* **23**, 2809–2818 (2016).



179. Zhang, Y., Kuga, S., Wu, M. & Huang, Y. Cellulose nanosheets formed by mild additive-free ball milling. *Cellulose* **26**, 3143–3153 (2019).
180. Kang, X. *et al.* Green Preparation of Cellulose Nanocrystal and Its Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 2954–2960 (2018).
181. Abe, K., Nakatsubo, F. & Yano, H. High-strength nanocomposite based on fibrillated chemi-thermomechanical pulp. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 2434–2437 (2009).
182. Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T. & Nishino, T. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules* **9**, 1579–1585 (2008).
183. Mariano, M., El Kissi, N. & Dufresne, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **52**, 791–806 (2014).
184. Oksman, K. *et al.* Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **83**, 2–18 (2016).
185. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications - Jorfi - 2015 - Journal of Applied Polymer Science - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.41719>.
186. Cherian, B. M. *et al.* Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydr. Polym.* **86**, 1790–1798 (2011).
187. Hoeng, F., Denneulin, A. & Bras, J. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale* **8**, 13131–13154 (2016).
188. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P. & Oksman, K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Compos. Sci. Technol.* **70**, 1742–1747 (2010).
189. Rol, F., Saini, S., Meyer, V., Petit-Conil, M. & Bras, J. Production of cationic nanofibrils of cellulose by twin-screw extrusion. *Ind. Crops Prod.* **137**, 81–88 (2019).
190. Osong, S. H., Norgren, S. & Engstrand, P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* **23**, 93–123 (2016).
191. Jonoobi, M., Harun, J., Mishra, M. & Oksman, K. Chemical composition, crystallinity and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofiber. *BioResources* **4**, 626–639 (2009).
192. Isogai, A. & Kato, Y. Preparation of Polyuronic Acid from Cellulose by TEMPO-mediated Oxidation. *Cellulose* **5**, 153–164 (1998).
193. Saito, T. & Isogai, A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromolecules* **5**, 1983–1989 (2004).
194. Isogai, A., Saito, T. & Fukuzumi, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **3**, 71–85 (2011).
195. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M. & Isogai, A. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **7**, 1687–1691 (2006).
196. Delgado-Aguilar, M. *et al.* The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications. *Ind. Crops Prod.* **86**, 295–300 (2016).
197. Villares, A. *et al.* Lytic polysaccharide monooxygenases disrupt the cellulose fibers structure. *Sci. Rep.* **7**, 40262 (2017).
198. Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A. & Lindström, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur. Polym. J.* **43**, 3434–3441 (2007).

199. Pääkkö, M. *et al.* Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **8**, 1934–1941 (2007).
200. Hoeger, I. C. *et al.* Mechanical deconstruction of lignocellulose cell walls and their enzymatic saccharification. *Cellulose* **20**, 807–818 (2013).
201. Correia, V. da C. *et al.* Grinding process for the production of nanofibrillated cellulose based on unbleached and bleached bamboo organosolv pulp. *Cellulose* **23**, 2971–2987 (2016).
202. Jiang, Y. *et al.* Effects of residual lignin on mechanical defibrillation process of cellulosic fiber for producing lignocellulose nanofibrils. *Cellulose* **25**, 6479–6494 (2018).
203. Jang, J.-H., Lee, S.-H., Endo, T. & Kim, N.-H. Characteristics of microfibrillated cellulosic fibers and paper sheets from Korean white pine. *Wood Sci. Technol.* **47**, 925–937 (2013).
204. Nair, S. S. & Yan, N. Effect of high residual lignin on the thermal stability of nanofibrils and its enhanced mechanical performance in aqueous environments. *Cellulose* **22**, 3137–3150 (2015).
205. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications | SpringerLink. <https://link-springer-com.ezproxy.normandie-univ.fr/article/10.1007/s10570-010-9424-8>.
206. Rojo, E. *et al.* Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. *Green Chem.* **17**, 1853–1866 (2015).
207. Branciforti, M. C., Yang, H.-S., Hafez, I., Seaton, N. C. A. & Tze, W. T. Y. Morphological and rheological behaviors of micro-nanofibrillated NaOH-pretreated Aspen wood. *Cellulose* **26**, 4601–4614 (2019).
208. Chen, Y. *et al.* Effect of high residual lignin on the properties of cellulose nanofibrils/films. *Cellulose* **25**, 6421–6431 (2018).
209. Solala, I. *et al.* Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining. *Holzforschung* **66**, 477–483 (2011).
210. Hubbe, M. A. *et al.* Rheology of Nanocellulose-rich Aqueous Suspensions: A Review. *BioResources* **12**, 9556-9661–9661 (2017).
211. Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow | SpringerLink. <https://link-springer-com.ezproxy.normandie-univ.fr/article/10.1007/s10570-012-9766-5>.
212. Rezayati Charani, P., Dehghani-Firouzabadi, M., Afra, E. & Shakeri, A. Rheological characterization of high concentrated MFC gel from kenaf unbleached pulp. *Cellulose* **20**, 727–740 (2013).
213. Tanaka, R., Saito, T., Hondo, H. & Isogai, A. Influence of Flexibility and Dimensions of Nanocelluloses on the Flow Properties of Their Aqueous Dispersions. *Biomacromolecules* **16**, 2127–2131 (2015).
214. CELLULOSIC NANOCOMPOSITES: A REVIEW | Hubbe | BioResources. [https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_03\\_3\\_0929\\_Hubbe\\_RLS\\_Cellulosic\\_Nanocomposites\\_Rev](https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_03_3_0929_Hubbe_RLS_Cellulosic_Nanocomposites_Rev).
215. Modifying the flocculation of microfibrillated cellulose suspensions by soluble polysaccharides under conditions unfavorable to adsorption - ScienceDirect. <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.normandie-univ.fr/science/article/pii/S0144861714001532>.

216. Lasseguette, E., Roux, D. & Nishiyama, Y. Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose* **15**, 425–433 (2008).
217. Besbes, I., Alila, S. & Boufi, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydr. Polym.* **84**, 975–983 (2011).
218. Iotti, M., Gregersen, Ø. W., Moe, S. & Lenes, M. Rheological Studies of Microfibrillar Cellulose Water Dispersions. *J. Polym. Environ.* **19**, 137–145 (2011).
219. Dinand, E., Chanzy, H. & Vignon, M. R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. *Cellulose* **3**, 183–188 (1996).
220. Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K. & Sandberg, K. R. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp U. S.* **37**, (1982).
221. Lowys, M.-P., Desbrières, J. & Rinaudo, M. Rheological characterization of cellulosic microfibril suspensions. Role of polymeric additives. *Food Hydrocoll.* **15**, 25–32 (2001).
222. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content - ScienceDirect. <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.normandie-univ.fr/science/article/pii/S0144861710010398>.
223. Viscoelastic Evaluation of Average Length of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation | Biomacromolecules. <https://pubs-acsc-org.ezproxy.normandie-univ.fr/doi/abs/10.1021/bm1013876>.
224. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time - ScienceDirect. <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.normandie-univ.fr/science/article/pii/S0144861713008163>.
225. Flocculated flow of microfibrillated cellulose water suspensions: an imaging approach for characterisation of rheological behaviour | SpringerLink. <https://link-springer-com.ezproxy.normandie-univ.fr/article/10.1007/s10570-012-9661-0>.
226. Naderi, A. & Lindström, T. Carboxymethylated nanofibrillated cellulose: effect of monovalent electrolytes on the rheological properties. *Cellulose* **21**, 3507–3514 (2014).
227. Effect of Particle and Salt Concentrations on the Rheological Properties of Cellulose Fibrous Suspensions. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/27/4/27\\_4\\_243/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/27/4/27_4_243/_article/-char/ja/).
228. Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/30/1/30\\_1\\_27/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/30/1/30_1_27/_article/-char/ja/).
229. Naderi, A., Lindström, T. & Sundström, J. Carboxymethylated nanofibrillated cellulose: rheological studies. *Cellulose* **21**, 1561–1571 (2014).
230. Saito, T., Uematsu, T., Kimura, S., Enomae, T. & Isogai, A. Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter* **7**, 8804–8809 (2011).
231. Grüneberger, F., Künniger, T., Zimmermann, T. & Arnold, M. Rheology of nanofibrillated cellulose/acrylate systems for coating applications. *Cellulose* **21**, 1313–1326 (2014).
232. Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N. & Pignon, F. Current Progress in Rheology of Cellulose Nanofibril Suspensions. *Biomacromolecules* **17**, 2311–2320 (2016).
233. Yang, X. H. & Zhu, W. L. Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose* **14**, 409–417 (2007).
234. Moberg, T. *et al.* Rheological properties of nanocellulose suspensions: effects of fibril/particle dimensions and surface characteristics. *Cellulose* **24**, 2499–2510 (2017).
235. Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, M. L. & Fleury, E. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer* **45**, 1569–1575 (2004).

236. Eichhorn, S. J. *et al.* Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **45**, 1 (2010).
237. Lourdin, D. *et al.* Concentration driven cocrystallisation and percolation in all-cellulose nanocomposites. *Cellulose* **23**, 529 (2016).
238. Lin, N., Huang, J. & Dufresne, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale* **4**, 3274–3294 (2012).
239. Lam, E., Male, K. B., Chong, J. H., Leung, A. C. W. & Luong, J. H. T. Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose. *Trends Biotechnol.* **30**, 283–290 (2012).
240. Niinivaara, E., Arshath, S. A. A., Nieminen, K., Bismarck, A. & Kontturi, E. The Effect of Polymorphism on the Kinetics of Adsorption and Degradation: A Case of Hydrogen Chloride Vapor on Cellulose. *Adv. Sustain. Syst.* **2**, 1800026 (2018).
241. Calvini, P., Gorassini, A. & Merlani, A. L. On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation. *Cellulose* **15**, 193 (2007).
242. Level-Off Degree of Polymerization | Industrial & Engineering Chemistry. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50554a046> doi:10.1021/ie50554a046.
243. Calvini, P. The Influence of Levelling-off Degree of Polymerisation on the Kinetics of Cellulose Degradation. *Cellulose* **12**, 445–447 (2005).
244. Nishiyama, Y. *et al.* Periodic Disorder along Ramie Cellulose Microfibrils. *Biomacromolecules* **4**, 1013–1017 (2003).
245. A. Guinier. X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies (P. Lorrain, D. S. -M. Lorrain 共訳), Freeman & Co., 1963, 378頁, 16×24cm, 約4,400. 日本物理學會誌 **19**, 313–314 (1964).
246. Kim, J.-W. & Mazza, G. Extraction and Separation of Carbohydrates and Phenolic Compounds in Flax Shives with pH-Controlled Pressurized Low Polarity Water. *J. Agric. Food Chem.* **57**, 1805–1813 (2009).
247. Duchemin, B. & Staiger, M. P. Treatment of Harakeke fiber for biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 2710–2715 (2009).
248. Åkerholm, M. & Salmén, L. The Oriented Structure of Lignin and its Viscoelastic Properties Studied by Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy. *Holzforschung* **57**, 459–465 (2005).
249. Duarte, A. P., Robert, D. & Lachenal, D. Eucalyptus globulus Kraft Pulp Residual Lignins. Part 1. Effects of Extraction Methods upon Lignin Structure. *Holzforschung* **54**, 365–372 (2005).
250. Marchessault, R. H. Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides. *Pure Appl. Chem.* **5**, 107–130 (2009).
251. Derkacheva, O. & Sukhov, D. Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy. *Macromol. Symp.* **265**, 61–68 (2008).
252. Pandey, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 1969–1975 (1999).
253. Newman, R. H. Carbon-13 NMR evidence for cocrystallization of cellulose as a mechanism for hornification of bleached kraft pulp. *Cellulose* **11**, 45–52 (2004).
254. Daicho, K., Saito, T., Fujisawa, S. & Isogai, A. The Crystallinity of Nanocellulose: Dispersion-Induced Disorder of the Grain Boundary in Biologically Structured Cellulose. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 5774–5785 (2018).
255. Duchemin, B. J. C. Mercerisation of cellulose in aqueous NaOH at low concentrations. *Green Chem.* **17**, 3941–3947 (2015).
256. Ramirez, B. & Lucio, B. Microcrystalline cellulose (MCC) analysis and quantitative phase analysis of ciprofloxacin/MCC mixtures by Rietveld XRD refinement with

- physically based background. <https://link-springer-com.ezproxy.normandie-univ.fr/article/10.1007/s10570-018-1761-z>.
257. Newman, R. H. Simulation of X-ray diffractograms relevant to the purported polymorphs cellulose IVI and IVII. *Cellulose* **15**, 769 (2008).
  258. Beisl, S., Miltner, A. & Friedl, A. Lignin from Micro- to Nanosize: Production Methods. *Int. J. Mol. Sci.* **18**, 1244 (2017).
  259. Kargarzadeh, H. *et al.* Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* **19**, 855–866 (2012).
  260. Reising, A. B., Moon, R. J. & Youngblood, J. P. Effect of particle Alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films. *J. Sci. Technol. For. Prod. Process. Vol. 2 Number 6 2012 Pp 32-41* **2**, 32–41 (2012).
  261. Beltramino, F., Roncero, M. B., Torres, A. L., Vidal, T. & Valls, C. Optimization of sulfuric acid hydrolysis conditions for preparation of nanocrystalline cellulose from enzymatically pretreated fibers. *Cellulose* **23**, 1777–1789 (2016).
  262. Brito, B. S. L., Pereira, F. V., Putaux, J.-L. & Jean, B. Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. *Cellulose* **19**, 1527–1536 (2012).
  263. Zhong, L., Fu, S., Peng, X., Zhan, H. & Sun, R. Colloidal stability of negatively charged cellulose nanocrystalline in aqueous systems. *Carbohydr. Polym.* **90**, 644–649 (2012).
  264. French, A. D. & Santiago Cintrón, M. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose* **20**, 583–588 (2013).
  265. Ahvenainen, P., Kontro, I. & Svedström, K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose* **23**, 1073–1086 (2016).
  266. De Figueiredo, L. P. & Ferreira, F. F. The Rietveld Method as a Tool to Quantify the Amorphous Amount of Microcrystalline Cellulose. *J. Pharm. Sci.* **103**, 1394–1399 (2014).
  267. A priori crystal structure prediction of native celluloses - Viëtor - 2000 - Biopolymers - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.normandie-univ.fr/doi/full/10.1002/1097-0282%2820001015%2954%3A5%3C342%3A%3AAID-BIP50%3E3.0.CO%3B2-O>.
  268. Newman, R. H., Hill, S. J. & Harris, P. J. Wide-Angle X-Ray Scattering and Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Data Combined to Test Models for Cellulose Microfibrils in Mung Bean Cell Walls. *Plant Physiol.* **163**, 1558–1567 (2013).
  269. Jarvis, M. C. & McCann, M. C. Macromolecular biophysics of the plant cell wall: Concepts and methodology. *Plant Physiol. Biochem.* **38**, 1–13 (2000).
  270. Maunu, S. L. NMR studies of wood and wood products. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **40**, 151–174 (2002).
  271. Newman, R. H., Davies, L. M. & Harris, P. J. Solid-State <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Cellulose in the Cell Walls of Arabidopsis thaliana Leaves. *Plant Physiol.* **111**, 475–485 (1996).
  272. Martins, M. A., Forato, L. A., Mattoso, L. H. C. & Colnago, L. A. A solid state <sup>13</sup>C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. *Carbohydr. Polym.* **64**, 127–133 (2006).
  273. Girault, R. *et al.* Galactans and cellulose in flax fibres: putative contributions to the tensile strength. *Int. J. Biol. Macromol.* **21**, 179–188 (1997).
  274. Newman, R. H. & Hemmingson, J. A. Determination of the Degree of Cellulose Crystallinity in Wood by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood* **44**, 351–356 (2009).

275. Newman, R. H., Tauwhare, S. E. K., Scheele, S. & Te, K. R. Leaf-fiber lignins of Phormium varieties compared by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Holzforschung* **59**, 147–152 (2005).
276. Josefsson, T., Lennholm, H. & Gellerstedt, G. Changes in cellulose supramolecular structure and molecular weight distribution during steam explosion of aspen wood. *Cellulose* **8**, 289–296 (2001).
277. Larsson, P. T., Wickholm, K. & Iversen, T. A CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR investigation of molecular ordering in celluloses. *Carbohydr. Res.* **302**, 19–25 (1997).
278. Horikawa, Y., Clair, B. & Sugiyama, J. Varietal difference in cellulose microfibril dimensions observed by infrared spectroscopy. *Cellulose* **16**, 1–8 (2009).
279. Demsar, J. *et al.* Orange: Data Mining Toolbox in Python. 5.
280. Zickler, G. A., Wagermaier, W., Funari, S. S., Burghammer, M. & Paris, O. In situ X-ray diffraction investigation of thermal decomposition of wood cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **80**, 134–140 (2007).
281. Duchemin, B. J. C., Staiger, M. P. & Newman, R. H. High-Temperature Viscoelastic Relaxation in All-Cellulose Composites. *Macromol. Symp.* **340**, 52–58 (2014).
282. Strømme, M., Mihranyan, A., Ek, R. & Niklasson, G. A. Fractal Dimension of Cellulose Powders Analyzed by Multilayer BET Adsorption of Water and Nitrogen. *J. Phys. Chem. B* **107**, 14378–14382 (2003).
283. Wada, M., Hori, R., Kim, U.-J. & Sasaki, S. X-ray diffraction study on the thermal expansion behavior of cellulose I $\beta$  and its high-temperature phase. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 1330–1334 (2010).
284. Hori, R. & Wada, M. The Thermal Expansion of Wood Cellulose Crystals. *Cellulose* **12**, 479 (2005).
285. Ciolacu, D., Ciolacu, F. & Popa, V. I. AMORPHOUS CELLULOSE – STRUCTURE AND CHARACTERIZATION. 9.
286. Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H. & Hinterstoisser, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib. Spectrosc.* **36**, 23–40 (2004).
287. Mantanis, G. I., Young, R. A. & Rowell, R. M. Swelling of wood. *Wood Sci. Technol.* **28**, 119–134 (1994).
288. Mantanis, G. I., Young, R. A. & Rowell, R. M. Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids. *Cellulose* **2**, 1–22 (1995).
289. El Seoud, O. A., Fidale, L. C., Ruiz, N., D’Almeida, M. L. O. & Frollini, E. Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter? *Cellulose* **15**, 371–392 (2008).
290. Philipp, B., Schleicher, H. & Wagenknecht, W. The influence of cellulose structure on the swelling of cellulose in organic liquids. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **42**, 1531–1543 (1973).
291. Fidale, L. C., Ruiz, N., Heinze, T. & El Seoud, O. A. Cellulose Swelling by Aprotic and Protic Solvents: What are the Similarities and Differences? *Macromolecular Chemistry and Physics - Wiley Online Library* <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.normandie-univ.fr/doi/full/10.1002/macp.200800021> (2008).
292. Selkälä, T., Sirviö, J. A., Lorite, G. S. & Liimatainen, H. Anionically Stabilized Cellulose Nanofibrils through Succinylation Pretreatment in Urea–Lithium Chloride Deep Eutectic Solvent. *ChemSusChem* **9**, 3074–3083 (2016).
293. Sirviö, J. A., Visanko, M. & Liimatainen, H. Acidic Deep Eutectic Solvents As Hydrolytic Media for Cellulose Nanocrystal Production. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.biomac.6b00910> (2016)  
doi:10.1021/acs.biomac.6b00910.

294. Suopajarvi, T., Sirvio, J. A. & Liimatainen, H. Nanofibrillation of deep eutectic solvent-treated paper and board cellulose pulps. *Carbohydr. Polym.* **169**, 167–175 (2017).
295. Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R. & Choi, Y. H. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Anal. Chim. Acta* **766**, 61–68 (2013).
296. Paiva, A. *et al.* Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 1063–1071 (2014).
297. Wang, S. *et al.* Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films. *Carbohydr. Polym.* **117**, 133–139 (2015).
298. Corredor, D. Y. *Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass.* (ProQuest, 2008).
299. Colom, X. & Carrillo, F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. *Eur. Polym. J.* **38**, 2225–2230 (2002).
300. Athukorala, Y., Mazza, G. & Oomah, B. D. Extraction, purification and characterization of wax from flax (*Linum usitatissimum*) straw. *European Journal of Lipid Science and Technology* <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejlt.200800269> (2009) doi:10.1002/ejlt.200800269.
301. Kačuráková, M. & Wilson, R. H. Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates. *Carbohydr. Polym.* **44**, 291–303 (2001).
302. Shamolina, I. I. *et al.* Biochemical and physicochemical treatment of flax fibers. *Russ. J. Appl. Chem.* **77**, 1729–1732 (2004).
303. Bocek, A. M., Zabivalova, N. M., Shamolina, I. I. & Grishanov, S. A. Isolation of Pectins from Flax Pedicels and Fibers and Their Characterization. *Russ. J. Appl. Chem.* **75**, 1517–1521 (2002).
304. Noda, I. Generalized Two-Dimensional Correlation Method Applicable to Infrared, Raman, and other Types of Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **47**, 1329–1336 (1993).
305. Noda, I. Determination of Two-Dimensional Correlation Spectra Using the Hilbert Transform. *Appl. Spectrosc.* **54**, 994–999 (2000).
306. Noda, I., Dowrey, A. E., Marcoli, C., Story, G. M. & Ozaki, Y. Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **54**, 236A–248A (2000).
307. Duchemin, B. J.-C. Structure, property and processing relationships of all-cellulose composites. (2008).
308. Solution studies of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00154a010>.
309. Dupont, A.-L. Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions. *Polymer* **44**, 4117–4126 (2003).
310. Janoschek R, Hayd A, G. Weidemann E, et al (1978) Calculated and observed isotope effects with easily polarizable hydrogen and deuterium bonds. *J Chem Soc Faraday Trans 2 Mol Chem Phys* 74:1238–1245. <https://doi.org/10.1039/F29787401238>







# Abstract

The present work investigates the potential of flax shives for the production of nanocelluloses. Two processes were investigated: an acid hydrolysis in the gas phase in order to produce cellulose nanocrystals (CNC) and a mechanical process combined with cell wall swelling for the production of cellulose nanofibers (CNF).

The CNC production was conducted in two steps. A bleaching step was first performed in order to remove hemicelluloses and lignin. An exposure to an HCl vapour was then conducted in order to hydrolyse the substrate. The hydrolysis has a very high yield (> 90%). The process was characterized by several methods: including microscopy (TEM, AFM), solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction and thermal Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) with deuterium labelling. Rietveld analysis of the diffractograms and  $^{13}\text{C}$  NMR proved that the shape of the crystallites wasn't affected by the hydrolysis despite a slight co-crystallisation along the hydrophilic faces. FTIR spectroscopy demonstrated ample dependence of the ratio of deuterium-labelled sites with temperature. This ratio depends on the substrate topology. The « native » continuous microfibril topology implies pores that can trap water. In contrast, a discrete rod-like topology cannot trap water: the hydrophilic faces that were “stabilized” by co-crystallisation are unable to trap water. Drying hysteresis is usually observed after an isotopic re-exchange experiment: the labelled polymer chains co-crystallize and some of them become inaccessible to re-exchange. This hysteresis was cancelled after hydrolysis.

The production of CNF was performed with an ultrafine grinder after swelling. Four swelling agents were selected after an initial screening involving more than 40 different liquids: water, ethylene glycol (EG), an EG/ polyethylene glycol mixture and glycerol. Optical microscopy and scanning electron microscopy demonstrated the intrinsic difficulty of producing CNF from such a lignin-rich substrate without any pre-treatment. The combination of ultrafine grinding and swelling was however capable of reducing the sample crystallinity to a large extent. FTIR demonstrated that a lignin-rich phase could be produced using this mechanical process.

*Key words: flax, shives, cellulose, nanocrystals, bleaching, hydrolysis, hydrochloric acid, XRD, anisotropic size broadening, thermal ATR-FTIR, nanofibers, lignins, electron microscopy, swelling*

# Résumé

Ce travail a porté sur la production de nanocelluloses à partir d'anas de lin. Deux procédés ont été testés : un traitement chimique afin de produire des nanocristaux de cellulose (NCC) et une opération mécanique de défibrillation pour produire des nanofibres de cellulose (NFC).

La production de NCC a été réalisée par hydrolyse acide avec de l'acide chlorhydrique gazeux après blanchiment. Ce blanchiment a permis d'éliminer les hémicelluloses et une partie des lignines. L'hydrolyse a un très haut rendement, de l'ordre de 90%. La production de NCC a été caractérisée par microscopie électronique à transmission, par microscopie à force atomique, par résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  (RMN), par diffraction des rayons X (DRX), et par spectroscopie infrarouge (IR) en température après un échange isotopique. L'analyse de Rietveld des résultats de DRX et l'analyse de la RMN montrent que la forme des cristallites reste inchangée après l'hydrolyse malgré une faible co-cristallisation le long des faces hydrophiles. La spectroscopie IR montre que le ratio de matériau marqué au deutérium varie beaucoup avec la température et ce ratio dépend de la topologie du substrat. Une topologie de type microfibrilles implique la présence de pores dans lesquels de l'eau est piégée alors qu'une topologie de type bâtonnets discrets (NCC), après stabilisation des faces hydrophiles par co-cristallisation, ne permet plus ce piégeage. L'hystérèse de séchage mesurée par ré-échange isotopique induit généralement un piégeage par co-cristallisation d'une partie des chaînes marquées ; ce piégeage n'est en revanche plus mesurable une fois le matériau hydrolysé.

Afin de produire des NFC, une défibrillation mécanique (moulin ultrafin) a été réalisée sans délignification préalable et après un gonflement des anas dans des liquides induisant un gonflement de la paroi végétale. Quatre liquides ont été testés à l'issue d'une phase de sélection impliquant plus de 40 liquides: de l'eau, de l'EG, un mélange EG/PEG<sub>300</sub> et du glycérol. La caractérisation microscopique a démontré que la production de suspensions de NFC sans prétraitement supplémentaire des anas n'était pas viable. La DRX prouve néanmoins que les agents gonflants combinés à la défibrillation peuvent diminuer de manière importante la cristallinité du matériau. La spectroscopie IR a démontré que le matériau était séparé en deux phases à l'issue du traitement et l'une des phases est significativement plus riche en lignine.

*Mots clés : lin, anas, cellulose, nanocristaux, blanchiment, hydrolyse, acide chlorhydrique, DRX, élargissement anisotrope des raies, ATR-FTIR en température, nanofibres, lignine, microscopie électronique, agents gonflants*