



HAL
open science

Valorisation de la "partie lignine" des effluents de prétraitement de biomasse forestière : élaboration et caractérisation d'agrocomposites

Amélie Tribot

► **To cite this version:**

Amélie Tribot. Valorisation de la "partie lignine" des effluents de prétraitement de biomasse forestière : élaboration et caractérisation d'agrocomposites. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2020. Français. NNT : 2020CLFAC030 . tel-03048262v2

HAL Id: tel-03048262

<https://theses.hal.science/tel-03048262v2>

Submitted on 10 Dec 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.

Université Clermont Auvergne

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA VIE,
SANTÉ, AGRONOMIE, ENVIRONNEMENT

Thèse présentée à l'Université Clermont Auvergne pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

(SPECIALITÉ : Gestion de l'environnement)

Soutenue publiquement le 03 Juillet 2020

Amélie TRIBOT

VALORISATION DE LA « PARTIE LIGNINE » DES EFFLUENTS DE PRÉTRAITEMENT DE BIOMASSE FORESTIÈRE : ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'AGROCOMPOSITES

Rapporteurs : Mme Adeline GOUILLEUX, Maître de Conférences HDR, Université de Picardie Jules Verne
M. Éric RECORD, Directeur de Recherche INRAE Provence-Alpes-Côte d'Azur

Examinatrice : Mme Tatiana BUDTOVA, Directrice de recherche CNRS CEMEF - CNRS/MINES ParisTech

Directeurs de thèse : M. Philippe MICHAUD, Professeur des Universités, Université Clermont Auvergne
Mme Hélène de BAYNAST, Maître de Conférences HDR, Université Clermont Auvergne
M. Cédric DELATTRE, Maître de Conférences HDR, Université Clermont Auvergne, Institut Universitaire de France

Institut Pascal, Axe Génie des Procédés, Énergétique et Biosystèmes

Remerciements

Je souhaiterais remercier chaleureusement toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à ce projet de thèse. Leurs expérience, soutien, accueil, enthousiasme ou écoute ont été de précieux vecteurs pour mener à bien ce travail de trois années.

Je remercie M. Claude-Gilles Dussap, directeur de l'axe GePEB à l'Institut Pascal pour avoir proposé le projet Régional « Ressourcement S3, Systèmes agricoles durables – Bioraffinerie » ; je remercie également la Région Auvergne-Rhône-Alpes et le FEDER pour l'avoir financé. Merci à M. Jean-François Liaboef, responsable du développement économique Vichy Val d'Allier pour son soutien tout au long de la thèse. Mes remerciements vont aussi à l'Ecole Doctorale SVSAE de l'Université Clermont Auvergne et en particulier à Mme Monique Alric, directrice de l'ED SVSAE et Mme Rita Bouzaboune pour l'accompagnement de qualité dispensé aux doctorants. Merci à Mme Evelyne Gil, directrice de l'Institut Pascal, pour son accueil au sein des locaux de l'Institut Pascal.

Ce travail de recherche a pu être mené à bien grâce à l'encadrement de mes trois directeurs de thèse, les Pr. Philippe Michaud, Dr. HDR Hélène de Baynast et Dr. HDR Cédric Delattre que je remercie chaleureusement pour m'avoir fait bénéficier de leurs compétences croisées, pour avoir été disponibles afin d'échanger de manière fructueuse tout au long de la thèse et pour m'avoir laissée une grande liberté d'expérimentation témoignant de l'ouverture d'esprit des équipes du laboratoire. Merci à Narimane Mati-Baouche pour m'avoir inspirée, encadrée durant la première année et fait bénéficier de ses qualités humaines et pédagogiques. Un grand merci à M. Laurent Massacrier, directeur de l'entreprise GBCC, sans qui une grande partie de ce travail n'aurait pas vu le jour. Le partage enthousiaste de ses compétences techniques, de sa vision du marché des bioplastiques et de ses contacts pour mettre en œuvre les matériaux furent pour moi des aspects extrêmement enrichissants durant la thèse. Également, je souhaiterais remercier M. Eric Badel, grâce à qui nous avons pu réaliser des essais au PIAF, INRAE. Sa participation à l'encadrement de la thèse et nos échanges auront ainsi été pour moi une source d'inspiration supplémentaire.

Parmi les personnes ayant contribué à guider le projet, j'adresse mes remerciements aux Pr. Didier Lecerf et Dr. Jean-Philippe Costes pour leurs conseils avisés et leurs encouragements à la suite des deux comités de thèse.

Je remercie les organismes nous ayant fait parvenir des matières premières, à savoir FPIinnovations, Limagrain, Vegepolys Valley et Terre de lin et en particulier M. Naceur Jemaa et M. Jean Hamel, scientifiques chez FPIinnovations, M. Guillaume Tranquard, responsable exploitation maïserie sur le site d'Ennezat, M. Geoffrey Perchet, animateur projets chez Vegepolys Valley et M. Tristan Mathieu, responsable des applications techniques et composites chez Terre de lin.

La multidisciplinarité de ce travail a nécessité le recours à des techniques expérimentales variées. Je souhaiterais donc remercier tous les chercheurs, enseignants et professionnels nous ayant ouvert les portes de leur laboratoire ou de leur établissement pour réaliser des essais ou partager un savoir-faire. Merci à l'entreprise Valagro Carbone Renouvelable de m'avoir chaleureusement accueillie pour les tests d'extrusion bi-vis et particulièrement à M. Eric Leroy, chef de projet plasturgie, qui a été garant dans la bonne humeur, du bon déroulé des essais. Merci également à Mme Sandra Martin, gérante de Futuramat pour son accueil le même jour. Je souhaiterais féliciter les enseignants des Lycées Professionnels Germaine Tillon et Jean Zay de Thiers pour leur dévouement dans des projets originaux et innovants permettant de mettre en valeur et motiver leurs élèves tout en les accompagnant dans leur insertion professionnelle. Un grand merci à M. Pascal Le Moing, proviseur du Lycée Germaine Tillon, pour son accueil au sein de l'établissement et pour m'avoir invitée à participer, aux côtés de son équipe pédagogique, à la 9^{ème} Edition de la Journée de l'Innovation à la Gaîté Lyrique à Paris. Son dynamisme et ses qualités humaines et de partage nous auront permis de démarrer rapidement un projet avec les lycéens et de réaliser avec succès des tests d'injection plastique. Je remercie M. Raphaël Dalbera de s'être rendu disponible, d'avoir supervisé les essais et partagé ses compétences techniques. Merci aux lycéens Corentin Chombeau, Romain Gerenton, Thibault Rodrigues et Clément Pichot d'avoir pris part au déroulement des essais. Merci aussi à M. Philippe Cherau pour le début de collaboration entrepris. Je remercie ensuite sincèrement l'équipe du Laboratoire PBS de l'Université de Rouen pour la formation à la technique de SEC-MALLS dispensée et particulièrement M. Christophe Rihouey et le Pr. Didier Lecerf pour le traitement des données et l'aide à l'analyse des résultats.

J'adresse mes remerciements au Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand et aux chercheurs Julia Eychenne, Krzysztof Suchorski, Lucia Gurioli et Raphaël Paris pour m'avoir formée et permis de travailler dans leurs locaux sur l'analyse d'images. Également, merci à Benjamin Niez et Pierre Conchon (PIAF, INRAE) pour leur aide précieuse sur les tests mécaniques et la microtomographie RX. Les tests acoustiques ont été réalisés grâce au Pr. Philippe Leclaire que je souhaiterais remercier tout comme l'équipe du laboratoire DRIVE de l'Université de Bourgogne. Pour l'apport de leurs compétences en biologie végétale, merci à Nicole Brunel du PIAF et Marie-Dominique Daguisy de l'IUT Génie Biologique Clermont-Ferrand. Pour leur aide technique à de nombreuses reprises pendant ce travail de thèse et l'apport de leur expérience en Génie Civil je remercie sincèrement Laurent Phelippe, Gaël Godi, et le Pr. Sofiane Amziane de Polytech Clermont-Ferrand ainsi qu'Alexis Gravier et Clément Weigel de SIGMA Clermont.

Je remercie naturellement tout le personnel de l'axe GePEB de l'Institut Pascal et les permanents Fabrice Audonnet, Frédéric Brun, Gwendoline Christophe, Jean-François Cornet, Catherine Creuly, Jérémie Dauchet, Pascal Dubessay, David Duchez, Claude-Gilles Dussap, Pierre Fontanille, Jean-Pierre Fontaine, Christine Gardarin, Fabrice Gros, Céline Laroche, Christian Larroche, Béatrice Loiseau, Alain Marcati, Guillaume Pierre, Laurent Poughon, Agnès Pons et Christophe Vial pour leur participation directe ou indirecte au bon déroulement de la thèse. Merci aux amis doctorants et stagiaires d'avoir communiqué votre bonne humeur, merci pour les moments de convivialité passés ensemble et l'esprit d'entraide pendant ces trois années à vos côtés. Je pense aux anciens doctorants Nelly, Alexandre, Lucie, Benoît, Hajar, Sima, Fatima, Clément, Faiez ainsi qu'aux futurs docteurs Paolo, Nastasia, Maarouf, Amaury, Bhawna, Victor, Caroline, Vincent, Soukaina, Jihane, Myriam, Farah et Zeineb. Un remerciement particulier à Kricelle, ton accent brésilien et ton soutien furent un vrai rayon de soleil pendant les derniers mois de thèse. Merci à Mélissa, Thibault, Nolwenn, Mélyny, Orianne, Alicia, Imad, Hasna, Kurt, Maisa et à tous ceux ayant communiqué leur joie de vivre au passage d'un stage au laboratoire. Un remerciement spécial à Latifa et Takashi pour leur contribution au projet de thèse durant leurs stages d'Ecole d'Ingénieur et de Master.

Merci à l'Association Doct'Auvergne d'œuvrer pour permettre aux doctorants et jeunes chercheurs de la région de se rencontrer, d'échanger et de créer ensemble. Je remercie les amis doctorants et jeunes chercheurs venant de différentes disciplines ou d'autres Universités que j'ai eus la chance de rencontrer, pour avoir communiqué optimisme,

persévérance ou avoir su trouver les bons mots aux moments opportuns. Merci à Maud, Léo, Mélina, Camille ainsi qu'à tous les amis rencontrés à Clermont-Ferrand. Merci aux grimpeurs du SUAPS et à notre entraîneur, Christophe Ergot de nous avoir permis de nous dépasser dans un sport nécessitant concentration, endurance et assiduité ; un enseignement transposable dans nos études et notre travail.

Cette thèse aurait été différente sans l'expérience de la vulgarisation scientifique. Je remercie donc cordialement la Conférence des Présidents d'Université et le CNRS pour l'organisation du concours « Ma thèse en 180 secondes ». Je remercie Sébastien Saint Martin et Rachida Nachat pour le coaching qu'ils m'ont dispensé ainsi que les demi-finalistes de l'édition 2019 de MT180 pour leurs bienveillance, créativité et énergie positive durant le concours. Je suis reconnaissante envers la Radio France Bleu Pays d'Auvergne de m'avoir invitée dans leurs studios et avoir ainsi eu la chance de vulgariser en direct ces travaux de recherche sur leurs ondes.

Finalement, je remercie mes proches de m'avoir, depuis toujours, soutenue et encouragée. Merci à mon père, ma mère, mes grands-parents, Florentin, Raphaël, Edouard, Lola, Fanette, Stéphane, Marine et Ianis.

Table des matières

Remerciements	
Symboles & Abréviations	
Symboles :	
Abréviations :	
Composés chimiques :	
Index des Figures	
Index des Tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique	7
1. Contexte de l'étude : le rôle central des forêts dans les modèles de bioéconomie	7
1.1. Un concept visant à atténuer le changement climatique anthropique	7
1.1.1. Préambule	7
1.1.2. Concept de bioéconomie	8
1.1.3. Bioraffinage forestier : le potentiel Européen aux horizons 2030 et 2050	9
1.2. Ressource « bois »	11
1.2.1. Rôle dans la réduction des émissions de CO ₂	11
1.2.2. Répartition et production en France métropolitaine	13
1.2.3. Structuration cellulaire et composition chimique du bois	15
1.3. Utilisation de la ressource « bois »	17
1.3.1. Présentation de la filière-bois en France métropolitaine	17
1.3.2. Produits de la filière bois et du bioraffinage	20
1.3.3. Des limitations nécessaires	24
1.3.3.a. Réduction de la déforestation	24
1.3.3.b. Agroforesterie	25
1.3.3.c. Protection de la forêt et de sa biodiversité	25
2. La lignine	27
2.1. Préambule	27
2.2. Lignine native	28
2.2.1. Lignine et évolution des plantes	28
2.2.2. Présentation de la structure de la lignine	30

Table des matières

2.2.3.	Biodégradation	36
2.3.	Lignines techniques et procédés d'extraction	36
2.3.1.	Principaux procédés d'extraction de la lignine	36
2.3.1.a.	Vue d'ensemble	36
2.3.1.b.	Procédé Kraft	40
2.3.1.c.	Procédé Soda	43
2.3.1.d.	Procédé Sulfite	44
2.3.1.e.	Procédé Organosolv	46
2.3.2.	Valorisation des lignines techniques	47
2.3.2.a.	Applications industrielles	47
2.3.2.b.	Incorporation dans les matériaux polymériques.....	48
3.	Composites à matrice polymère et fibres naturelles (NFPC)	51
3.1.	Matériaux composites : définitions et mises en œuvre	51
3.2.	Présentation des composites à matrice polymère et fibres naturelles (NFPC)	53
3.2.1.	Préambule	53
3.2.2.	Evolution du marché	57
3.2.3.	Performances environnementales	57
3.2.4.	Enjeux relatifs à l'utilisation de fibres naturelles	60
3.3.	Matrices polymère bio-sourcées et/ou biodégradables	60
3.3.1.	Classification et mise en œuvre	60
3.3.2.	Polymères biodégradables.....	61
3.3.3.	Polymères bio-sourcés.....	62
3.4.	Impact des fibres naturelles dans les NFPC	63
3.4.1.	Considérations environnementales et économiques.....	63
3.4.2.	Paramètres d'influence sur les performances mécaniques des NFPC	65
3.4.2.a.	Propriétés mécaniques intrinsèques.....	66
3.4.2.b.	Fraction volumique et répartition	67
3.4.2.c.	Rapport de forme et orientation.....	68
3.4.2.d.	Résistances à la chaleur et à l'humidité	69
3.4.3.	Solutions relatives à l'amélioration de l'interface fibre-matrice	69
3.4.4.	Autres propriétés : exemple de l'isolation acoustique.....	71
3.5.	Cas particulier des « <i>Wood Plastic Composites</i> » (WPC)	74

Table des matières

3.6.	Valorisation de la lignine dans les NFPC	76
3.6.1.	Vue d'ensemble	76
3.6.2.	L'exemple d'Arboform®	77
Chapitre 2 : Matériel et Méthodes.....		81
1.	Matières premières	81
1.1.	Polymères bio-sourcés	81
1.1.1.	Lignosulfonates.....	81
1.1.2.	Lignines Kraft	81
1.1.3.	Acide polylactique	82
1.1.4.	Poly(butylène succinate).....	82
1.2.	Fibres végétales (rafle de maïs).....	83
1.3.	Enzymes (laccases).....	84
2.	Mise en œuvre de composites bio-sourcés	84
2.1.	Préparation d'agrocomposites à base de LS et rafles de maïs.....	84
2.1.1.	Préparation des particules de renfort	84
2.1.2.	Préparation des agrocomposites.....	85
2.1.3.	Plan d'expérience composite centré	87
2.1.4.	Analyse statistique des données du plan d'expérience.....	88
2.2.	Préparation d'agrocomposites à base de LS et rafles de maïs en présence de laccases	90
2.2.1.	Etude préliminaire sur la réticulation des LS en solution	90
2.2.2.	Protocole de préparation des agrocomposites.....	91
2.3.	Moulage de la lignine par compression moyenne pression	94
2.3.1.	Principe du moulage par compression de thermdurcissables.....	94
2.3.2.	Conditions expérimentales en compression moyenne pression	95
2.4.	Préparation de composites à base de lignine et polymères thermoplastiques bio-sourcés.....	95
2.4.1.	Procédé d'extrusion bi-vis.....	95
2.4.1.a.	Principe et fonctionnement d'extrusion de thermoplastiques	95
2.4.1.b.	Mise en œuvre expérimentale	97
2.4.2.	Procédé d'injection plastique.....	97
2.4.2.a.	Principe et fonctionnement du procédé d'injection plastique	97

Table des matières

2.4.2.b. Mise en œuvre expérimentale	100
3. Dosages colorimétriques.....	100
3.1. Test anti-radicalaire par dosage au DPPH.....	100
3.2. Dosage de composés phénoliques	101
3.3. Dosage de l'activité laccase.....	102
4. Analyse quantitative de la teneur en lignine des rafles de maïs.....	103
4.1. Préparation du matériel végétal.....	103
4.2. Lignine de Klason	104
5. Méthodes chromatographiques.....	104
5.1. Analyse de mélanges de monosaccharides par chromatographie échangeuse d'anions	104
5.1.1. Principe de la chromatographie échangeuse d'anions haute performance	104
5.1.2. Hydrolyse acide des rafles de maïs.....	106
5.1.2.a. Hydrolyse au TFA.....	106
5.1.2.b. Hydrolyse à l'H ₂ SO ₄	106
5.1.3. Paramètres de l'analyse HPAEC-PAD.....	106
5.2. Analyse SEC-MALLS (<i>Size Exclusion Chromatography - Multi-Angle LASER Light Scattering</i>).....	107
5.2.1. Principe de la SEC-MALLS couplée à un réfractomètre différentiel (dRI)	107
5.2.2. Paramètres expérimentaux.....	109
6. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	109
7. Caractérisations physico-chimiques	110
7.1. Granulométrie laser.....	110
7.2. Analyse élémentaire quantitative du carbone.....	110
7.3. Mesure de tension de surface par une méthode d'angle de contact	111
7.4. Caractérisations acoustiques.....	114
8. Analyses thermiques.....	116
8.1. Conductivité thermique	116
8.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	117
8.2.1. Principe de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	117
8.2.2. Principe de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage à température modulée (DSC-m).....	118
8.2.3. Application de la DSC aux polymères	119

Table des matières

8.2.4.	Mise en œuvre expérimentale	121
8.3.	Analyse thermogravimétrique.....	122
9.	Caractérisations mécaniques	123
9.1.	Propriétés mécaniques en compression.....	123
9.1.1.	Principe d'un essai de compression	123
9.1.2.	Partie expérimentale	125
9.2.	Caractérisation des propriétés mécaniques en flexion	125
9.3.	Duretés Vickers.....	128
10.	Techniques d'imagerie	129
10.1.	Coloration safranine/bleu Astra des cellules de la rafle de maïs	129
10.2.	Microtomographie à rayons X	131
10.2.1.	Principe	131
10.2.2.	Paramètres expérimentaux	132
10.3.	Analyses morpho-granulométriques.....	133
10.4.	Microscopie électronique à balayage	136
11.	Expression des résultats	136
Chapitre 3 : Résultats et discussions		139
1.	Caractérisations physico-chimiques des matières premières	139
1.1.	Caractérisation des lignines	139
1.2.	Caractérisation des rafles de maïs.....	147
2.	Agrocomposites à matrice LS préparés par compression-moulage.....	154
2.1.	Résultats statistiques de morpho-granulométrie des particules de rafle de maïs.....	156
2.2.	Obtention des matériaux	161
2.3.	Résultats du plan d'expérience composite centré	162
2.4.	Etude de l'interface renfort-matrice	168
2.5.	Propriétés de conductivité thermique.....	170
2.6.	Propriétés d'affaiblissement acoustique	172
2.7.	Effet des laccases sur les LS et les propriétés mécaniques en flexion des agrocomposites.....	174
2.7.1.	Polymérisation des LS en présence de laccases.....	176
2.7.1.a.	LS en solution.....	176

Table des matières

2.7.1.b.	Action des laccases sur les LS	178
2.7.1.c.	Dosage des composés phénoliques	188
2.7.2.	Incorporation de laccases dans des agrocomposites	191
2.7.2.a.	Obtention des matériaux.....	191
2.7.2.b.	Résultats de propriétés mécaniques en flexion	192
2.7.2.c.	Résultats d'activité enzymatique des laccases au sein des agrocomposites.....	198
2.8.	Conclusion sur les agrocomposites LS/rafles de maïs	199
3.	Composites bio-sourcés à base de lignine et à matrice thermoplastique.....	203
3.1.	Obtention des matériaux	204
3.1.1.	Résultats sur le moulage par compression moyenne pression de la lignine : étude de faisabilité	204
3.1.2.	Commentaires sur la mise en œuvre de composites bio-sourcés par extrusion et injection plastique en présence de lignine	206
3.1.2.a.	Préparation des granulés par extrusion bi-vis.....	206
3.1.2.b.	Préparation d'éprouvettes par injection plastique	208
3.2.	Propriétés mécaniques des composites bio-sourcés	210
3.2.1.	Dureté Vickers	210
3.2.2.	Propriétés mécaniques en flexion	213
3.2.2.a.	Rigidité des matériaux.....	213
3.2.2.b.	Résistance à la flexion	214
3.2.2.c.	Plasticité.....	216
3.2.2.d.	Conclusion sur les propriétés mécaniques en flexion	217
3.3.	Caractérisation FT-IR.....	218
3.4.	Propriétés thermiques	224
3.4.1.	Stabilité thermique	224
3.4.1.a.	Composites à matrice PLA et renforts KL et/ou RM	224
3.4.1.b.	Composites à matrice PBS et renforts LS et/ou RM	228
3.4.2.	Cristallisation, Fusion, Température de transition vitreuse	230
3.4.2.a.	Composites à matrice PLA et renforts KL et/ou RM	230
3.4.2.b.	Composites à matrice PBS et renforts LS et/ou RM	234
3.5.	Observations des biocomposites par microscopie électronique	235
3.6.	Tensions de surface	238

Table des matières

3.7. Conclusion sur les composites bio-sourcés à matrice thermoplastique en présence de lignine.....	240
Conclusion générale et perspectives	245
Références bibliographiques	251
Webographie.....	271
Annexes	275
Annexe 1 : Liste des publications.....	276
Annexe 2 : Liste des communications.....	279
Communications orales :	279
Communications par affiche :	280

Symboles & Abréviations

Symboles :

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

$\Delta R(\theta)$: rapport de Rayleigh

° : degré

°C : degré Celsius

A : masse atomique

A : absorbance

A_{CE} : aire cercle équivalent

A_{CH} : aire de l'enveloppe convexe

b : largeur

C : concentration

cos : cosinus

c_p : capacité calorifique massique

D : portée

d : densité

dB : décibel

D_{CE} : diamètre cercle équivalent

D_p : taille de particule

\mathcal{D} : polydispersité

E_c : module d'élasticité en compression

E_f : module d'élasticité en flexion

E_t : module d'élasticité en traction

F : force

G : centre de gravité

g : gramme

G : grossissement

h : épaisseur

h : heure

ha : hectare

HV : dureté Vickers

Hz : Hertz

$h\nu$: énergie lumineuse

I : moment quadratique

I_0 : intensité lumineuse

J : Joule

Symboles & Abréviations

j : jour
K : Kelvin
L : litre
 L : longueur
 L_1 : largeur
 L_2 : longueur
 m : masse
m : mètre
 m_h : masse humide du composite
Mha : million d'hectares
min : minute
 Mm^3 : million de mètres cube
 M_n : masse molaire en nombre
mol : mole
 m_s : masse sèche du composite
 M_w : masse molaire en masse
N : Newton
 n_0 : indice de réfraction
Na : nombre d'Avogadro
 P : pression
 P_{CH} : périmètre de l'enveloppe convexe
Q : chaleur
 R^2 : coefficient de détermination
 R^2_{aj} : coefficient de détermination ajusté
rad : radian
 R_g : rayon de giration
rpm : tour par minute
s : flèche
s : seconde
S : surface
 S_0 : section initiale
sin : sinus
 T : température
 t : temps
t : tonne
 T_c : température de cristallisation
 T_f : température de fusion
 T_g : température de transition vitreuse
tr : tour
U : unité enzymatique
V : volume

Symboles & Abréviations

V_h : volume hydrodynamique

W : Watts

X_f : pourcentage de fibres

Z : numéro atomique

γ_{SL} : tension interfaciale solide/liquide

ΔL_w : niveau de pression du bruit de chocs

ε : déformation

ε_f : déformée

ε_t : allongement en traction

θ : angle

λ : conductivité thermique

λ_0 : longueur d'onde

ν : paramètre de conformation des chaînes polymères en solution

ρ : masse volumique

σ : contrainte conventionnelle

σ : écart-type

σ_f : contrainte de flexion

σ_l : énergie de surface du liquide

σ_L^D : partie dispersive de la tension de surface du liquide

σ_{lim} : limite d'élasticité

σ_L^P : partie polaire de la tension de surface du liquide

σ_R : résistance à la rupture

σ_s : énergie de surface du solide

σ_s^D : partie dispersive de l'énergie de surface du solide

σ_s^P : partie polaire de l'énergie de surface du solide

τ : coefficient de transmission acoustique

Ω : Ohm

Abréviations :

2G : seconde génération

ACV : analyse du cycle de vie

Alk : alkyle

Ar : aromatique

ATG : analyse thermogravimétrique

CGAER : Conseil Général de l'Alimentation, de l'Agriculture et des Espaces Ruraux

COV : composé organique volatil

ddL : détecteur à diffusion de la lumière

dRI : détecteur réfractométrique différentiel

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

DSC-m : calorimétrie différentielle modulée à balayage

FEDER : Fonds Européen de Développement Régional

FNB : Fédération Nationale du Bois

FT-IR : spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

HDPE : Polyéthylène haute densité

HPAEC-PAD : *High-pH anion-exchange chromatography - pulsed amperometric detection*

IGN : Institut National de l'information Géographique et forestière

KL : lignine Kraft

LS : lignosulfonates

MDF : *Medium Density Fiberboard*

MFR : indice de fluidité

NFPC : composites à matrice polymère et fibres naturelles

nSTL : indice d'affaiblissement acoustique

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

ONF : Office National des Forêts

OSB : *Oriented Strand Board*

PAD : détecteur à ampérométrie pulsée

PCS : pouvoir calorifique supérieur

RF : rapport de forme

RM : rafles de maïs

RMN : résonance magnétique nucléaire

RX : rayon X

SN₂ : substitution nucléophile d'ordre 2

TPE : élastomère thermoplastique

TPS : élastomère thermoplastique à blocs styrène

TPU : polyuréthane thermoplastique

UV : ultra-violet

Composés chimiques :

ABS : acrylonitrile butadiène styrène

ABTS : acide 2,2'-azino-*bis*(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)

AQ : anthraquinone

BBOT : 2,5-bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene

bio-PE : polyéthylène bio-sourcé

bio-PET : poly(éthylène téréphtalate) bio-sourcé

C : carbone

CH₄ : méthane

CHCl₃ : chloroforme

CO₂ : dioxyde de carbone

DMSO : diméthylsulfoxyde

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle

H : hydrogène

H₂SO₃ : acide sulfureux

H₂SO₄ : acide sulfurique

H₃PO₄ : acide phosphorique

HCl : acide chlorhydrique

MA : acide maléique

N : azote

N₂ : diazote

Na : sodium

Na₂CO₃ : carbonate de sodium

Na₂S : sulfure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

NH₄OH : ammoniac

O : oxygène

OH : hydroxyle

PA : polyamide

PBAT : poly(butyrate adipate téréphtalate)

PBS : poly(butylène succinate)

PBSA : poly(butylène succinate adipate)

PC : polycarbonate

PCL : polycaprolactone

PE : polyéthylène

PEA : polyester amide

PE-BD : polyéthylène basse densité

PET : poly(éthylène téréphtalate)

PGA : acide glycolique

Symboles & Abréviations

PHA : polyhydroxycanoate
PHB : polyhydroxybutyrate
PHBV : poly(hydroxybutyrate-*co*-valerate)
PLA : acide polylactique
PLGA : acide poly(lactique-*co*-glycolique)
PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
PMT : *p-Coumaroyl-CoA:monolignol transferase*
POEA : poly(ortho-ester amide)
PP : polypropylène
PS : polystyrène
PTT : polytéréphtalate de triméthylène
PU : polyuréthane
PVC : polychlorure de vinyle
rPP : polypropylène recyclé
rPVC : polychlorure de vinyle recyclé
S : soufre
SAN : poly(styrène/acrylonitrile)
SO₂ : dioxyde de soufre
TFA : acide trifluoroacétique
V₂O₅ : pentoxyde de vanadium

Index des Figures

Figure 1. Emissions de CO ₂ dues à la combustion d'énergie entre 1990 et 2016 [...].	7
Figure 2. Réaction de photosynthèse (d'après Belgacem et Gandini, 2008)	8
Figure 3. Volume de bois récolté en Europe en 2017 en million de m ³ .	10
Figure 4. (a) Surfaces de forêts en Europe [...]. (b) Volumes de forêts en Europe [...]	10
Figure 5. Simplification des réservoirs et flux de CO ₂	11
Figure 6. Taux de boisement des départements de France métropolitaine (IGN, 2018).	14
Figure 7. (a) Organisation [...] (b) Structure des parois cellulaires [...]	16
Figure 8. Répartition des codes d'activité des établissements de la filière-bois	18
Figure 9. (a) Le bois d'œuvre [...] (b) Récolte commercialisée [...]	19
Figure 10. Vue d'ensemble des produits obtenus à partir du bois.	22
Figure 11. Schéma d'une section de bois résineux (Oksman et Sain, 2008).	29
Figure 12. Structures chimiques des trois alcools phénylpropanes	30
Figure 13. Oxydation enzymatique des monolignols	31
Figure 14. Motifs structuraux majoritaires connus de la lignine native.	33
Figure 15. Modèles de structure de la lignine	35
Figure 16. Liaisons chimiques spécifiques des lignines techniques	37
Figure 17. Réactivité de la lignine en conditions alcalines	41
Figure 18. Réactivité de la lignine en conditions alcalines sur un groupement phénolique	42
Figure 19. Réactivité de la lignine dans le cas du procédé Soda	44
Figure 20. Sulfonation de la lignine en position C- α de sa chaîne alky	45
Figure 21. Illustration des voies de valorisation de la lignine	49
Figure 22. Classification des composites en fonction du type de renforts	51
Figure 23. Modes de ruptures classiques [...] matrice polymère	52
Figure 24. Capsules de café HOMEcap® compostables [...]	56
Figure 25. Exemple de bornes des segments d'étude ACV des composites NFPC	58
Figure 26. Stratégie de recyclage des plastiques (adapté de Lisa, 2019)	59
Figure 27. Classification des plastiques en fonction de leur biodégradabilité ou non.	62
Figure 28. Différence entre dispersion et distribution de fibres naturelles [...]	67
Figure 29. Orientation des fibres dans les composites (d'après Strong, 2008)	68
Figure 30. Mécanisme de fissuration de la matrice dû au gonflement des fibres [...]	69
Figure 31. Amélioration de la compatibilité entre fibres naturelles et matrice polymère	70
Figure 32. (a) Modification du PP par l'anhydride maléique. (b) Greffage [...]	71
Figure 33. Illustration des différents types de porosités [...]	71
Figure 34. (a) Structure macroscopique du Luffa [...]	72
Figure 35. Modification de la porosité en présence de matrice polymère	73

Index des Figures

Figure 36. Illustrations des applications pour les WPC.....	74
Figure 37. Produits en matière Arborform®	78
Figure 38. Zone de rupture après essai de traction sur un échantillon Arboform®	78
Figure 39. (a) Structure chimique des lignosulfonates, CAS 8061-51-6..	81
Figure 40. Structure chimique du PLA.	82
Figure 41. Structure chimique du PBS.	83
Figure 42. Rafles de maïs, variété corné-denté, récolte 2016 (Ennezat, France).....	84
Figure 43. Broyeur à couteaux Retsch SM300 utilisé pour le broyage des rafles de maïs	85
Figure 44. Moules en PVC utilisés pour la mise en œuvre d'agrocomposites	85
Figure 45. Processus de mise en œuvre pour la préparation d'agrocomposites.....	86
Figure 46. Processus de mise en œuvre [...] en présence de laccases.....	92
Figure 47. Protocole de séchage des agrocomposites LS/rafles de maïs.	93
Figure 48. (a) Schéma du moulage par compression de thermodurcissables	94
Figure 49. Effets de la pression et de la température [...] des thermodurcissables.....	95
Figure 50. (a) Schéma du procédé d'extrusion bi-vis.	97
Figure 51. (a) Schéma du procédé d'injection plastique	99
Figure 52. Réaction de réduction du DDPPH.....	101
Figure 53. Oxydation de l'ABTS en présence de laccases.	103
Figure 54. Réactions d'oxydation d'un ose au niveau de l'électrode de mesure.....	105
Figure 55. Principe de vague de potentiels en ampérométrie pulsée.....	105
Figure 56. Schéma de l'angle de contact formé à l'interface liquide/solide.....	111
Figure 57. Schéma du protocole [...] énergie de surface des matériaux	113
Figure 58. Courbes isophoniques dans le domaine de l'acoustique du bâtiment	114
Figure 59. (a) Tube d'impédance Mecanum 29 mm	115
Figure 60. Dispositif expérimental de mesure de la conductivité thermique.....	117
Figure 61. Exemple de thermogramme	119
Figure 62. Illustration des pics de cristallisation et de fusion	120
Figure 63. Appareil DSC Q 2000, TA Instruments	121
Figure 64. Dispositif de mesure ATG : appareillage TGA 2050, TA Instruments.	123
Figure 65. Dispositif expérimental des essais de compression.....	124
Figure 66. Courbes déformation-contrainte de matériaux plastiques	124
Figure 67. Dispositif de flexion 3 points.....	126
Figure 68. Répartition des contraintes normales lors d'un essai de flexion 3 points.....	126
Figure 69. Caractéristiques géométriques de la pointe de l'indenteur	128
Figure 70. (a) Principe de la microtomographie RX.....	131
Figure 71. Illustration de la méthode [...] images obtenues au morpho-granulomètre.....	134
Figure 72. Spectres FT-IR de KL-A, KL-B et LS.	139
Figure 73. Pourcentage d'activité anti-radicalaire des lignines LS, KL-A et KL-B.....	141

Index des Figures

Figure 74. Répartitions granulométriques de KL-A, KL-B et LS.	142
Figure 75. Thermogrammes ATG de KL-A et LS entre 20 °C et 900 °C.....	143
Figure 76. Thermogramme DSC-m de LS lors de la 2 ^{ème} montée en température.....	145
Figure 77. Thermogramme DSC-m de KL-A lors de la 2 ^{ème} montée en température.	146
Figure 78. Spectre FT-IR de différentes parties de la rafle de maïs.....	148
Figure 79. Observations en microscopie d'une coupe de rafle de maïs (10 µm).	149
Figure 80. Dégradation thermique de la rafle de maïs entre 20 et 900 °C	153
Figure 81. Agrocomposites obtenus par compression-moulage	155
Figure 82. Dimensions pré-estimée des particules de rafles de maïs	157
Figure 83. Coefficients de corrélation entre les variables D_p , X_f et P	163
Figure 84. Surfaces de réponse de la contrainte maximale en compression	164
Figure 85. Surface de réponse du module d'élasticité en compression	164
Figure 86. Superposition des deux surfaces de réponses.....	167
Figure 87. Images des sections 2D d'échantillons composites	169
Figure 88. (a) Conductivité thermique pour 5 échantillons d'agrocomposites LS/RM	171
Figure 89. Courbes représentatives de l'indice d'affaiblissement acoustique	173
Figure 90. Mécanisme réactionnel proposé par Madad et al. (2013)	175
Figure 91. Chromatogramme d'une solution de LS à 5 g.L ⁻¹ dans l'eau milli-Q.	177
Figure 92. Masses molaires de LS à 5 g.L ⁻¹ en tampon phosphate [...]	179
Figure 93. Masses molaires de LS à 5 g.L ⁻¹ en tampon phosphate t[...].....	179
Figure 94. Rayon hydrodynamique / rayon de giration (R_h/R_g) de LS à 5 g.L ⁻¹	181
Figure 95. Rayons de giration de LS à 5 g.L ⁻¹ en tampon phosphate.....	181
Figure 96. Effets de la quantité de laccases en U.mL ⁻¹ (cinétique de 68 h) [...]	182
Figure 97. Effets du tampon phosphate (cinétique de 68 h) [...].....	183
Figure 98. Effets du tampon phosphate (cinétique de 68 h) [...]	184
Figure 99. Effets de la concentration en g.L ⁻¹ des LS (cinétique de 68 h) [...]	185
Figure 100. Effets de la concentration en g.L ⁻¹ des LS (cinétique de 68 h) [...]	186
Figure 101. Dosage des groupements OH phénoliques.....	190
Figure 102. Agrocomposite à base de LS et rafle de maïs en présence de laccases	192
Figure 103. Courbe déformation – contrainte en flexion pour un agrocomposite [...]	193
Figure 104. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites [...]	193
Figure 105. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites [...]	194
Figure 106. Spectres FT-IR de LS et des agrocomposites broyés [...].....	195
Figure 107. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites [...]	197
Figure 108. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites [...]	197
Figure 109. Absorbance à 420 nm mesurée pour 0,3 g de matériau [...]	198
Figure 110. Absorbance à 420 nm mesurée pour 0,3 g de matériau à 30 U.mL ⁻¹ [...]	199
Figure 111. Résultats du moulage par compression moyenne pression de LS.	205

Index des Figures

Figure 112. (a) Dosage du PBS. (b) Dosage de LS. (c) Extrusion du jonc PBS/LS-30	206
Figure 113. Granulés PLA/KL et PLA/RM préparés par extrusion bi-vis	208
Figure 114. Echantillons de composites bio-sourcés d'épaisseur 4 mm et de largeur 10 mm	209
Figure 115. Duretés Vickers des composites bio-sourcés.....	210
Figure 116. Courbes déformée-contrainte des composites	212
Figure 117. Modules élastiques en flexion des composites bio-sourcés.....	213
Figure 118. Contraintes maximales en flexion des composites bio-sourcés.	216
Figure 119. Déformées maximales en flexion en L/2 des composites bio-sourcés.....	217
Figure 120. Spectres FT-IR des composites PLA/lignine Kraft (KL)/rafle de maïs (RM).	219
Figure 121. Spectres FT-IR (a) PLA ; (b) Composite PLA/rafle de maïs (RM)	220
Figure 122. Réaction d'estérification non-catalysée entre la lignine et le PLA.....	221
Figure 123. Spectres FT-IR (a) PBS ; (b) Composite PBS/LS ; (c) Composite PLA/PBS/LS/RM.....	223
Figure 124. (a) Thermogrammes ATG de la masse des composites en fonction de la température ..	225
Figure 125. (a) Températures de dégradation ONSET et MIDEST.....	226
Figure 126. Thermogramme ATG de la masse des échantillons en fonction de la température.....	227
Figure 127. Thermogramme ATG de la masse du composite PBS/LS-30.....	228
Figure 128. Thermogramme ATG [...] PBS et LS et du composite PBS/LS-30.....	229
Figure 129. Thermogramme ATG [...] PLA/PBS/LS-15/RM en fonction de la température	229
Figure 130. Thermogramme DSC [...] de PLA/KL-30, sous forme de granulé.....	230
Figure 131. Températures de fusion [...] composites à matrice PLA.....	232
Figure 132. Dédoublements des pics de fusion.....	233
Figure 133. Températures de transition vitreuse des composites à matrice PLA.....	233
Figure 134. Thermogramme DSC [...] des composites à matrice PBS.....	235
Figure 135. Observations MEB de la zone de fracture des composites.	236
Figure 136. Régression linéaire pour déterminer la tension de surface du composite [...].	238
Figure 137. Gouttes d'eau de 5 µL déposée à la surface des échantillons PLA et PLA/KL-20.....	239

Index des Tableaux

Tableau 1. Volume sur pied et production biologique [...] (en millions de m ³ de bois fort).....	13
Tableau 2. Répartition de la propriété et des surfaces de forêts en France métropolitaine	14
Tableau 3. Composition chimique de différentes espèces d'arbres (Ek et al., 2009)	15
Tableau 4. Production de pâte à papier, de papiers et cartons et de panneaux en 2018.....	20
Tableau 5. Proportion des unités structurales principales de la lignine native	34
Tableau 6. Proportions moyennes des unités H (alcool p-coumarylique) [.....]	34
Tableau 7. Comparaison des procédés classiques de séparation de la biomasse lignocellulosique	38
Tableau 8. Principaux producteurs communiquant sur leur production de lignines [.....]	39
Tableau 9. Composition de liqueurs noires obtenues par procédés Kraft commerciaux	40
Tableau 10. Températures de transition vitreuse et masses molaires de lignines techniques.	50
Tableau 11. Principaux producteurs Européens de granulés NFPC en 2018	54
Tableau 12. Production européenne annuelle en tonnes de composites bio-sourcés	57
Tableau 13. Principaux avantages et inconvénients des fibres naturelles	64
Tableau 14. Prix moyens des fibres naturelles et synthétiques (Väisänen et al., 2017).	65
Tableau 15. Propriétés mécaniques des fibres naturelles et synthétiques	66
Tableau 16. Propriétés caractéristiques d'un échantillon Arboform®	79
Tableau 17. Caractéristiques des lignines Kraft A et B.	82
Tableau 18. Propriétés physiques et mécaniques du PLA Ingeo™ 4043D et du BioPBS™ FZ91.	83
Tableau 19. Plan d'expérience composite centré suivi pour la préparation des agrocomposites	88
Tableau 20. Essais de réticulation de lignines LS ou KL-B par catalyse enzymatique	91
Tableau 21. Paramètres spécifiques aux expériences 1, 2 et 3.	93
Tableau 22. Paramètres d'extrusion bi-vis [.....] de composites bio-sourcés.	98
Tableau 23. Formulations exploratoires mises en œuvre par injection plastique.....	98
Tableau 24. Gradients utilisés pour l'analyse HPAEC-PAD.	107
Tableau 25. Paramètres de l'analyse quantitative du carbone	111
Tableau 26. Tensions de surface de solvants de référence	113
Tableau 27. Programmes d'analyse DSC et DSC-modulée.....	122
Tableau 28. Bains de déshydratation pour l'inclusion dans la paraffine de matériel végétal.	129
Tableau 29. Etapes pour la coloration safranine/bleu Astra de matériel végétal.	130
Tableau 30. Configurations optiques de l'analyseur de particules automatisé Morphologi® G3.....	133
Tableau 31. Système caméra de l'analyseur de particules automatisé Morphologi® G3.	134
Tableau 32. Définition des paramètres de taille et de forme des particules analysées.....	135
Tableau 33. Attribution des bandes vibrationnelles d'absorption FT-IR des lignines KL-A [.....]	140
Tableau 34. Taux de carbone des lignines techniques déterminés par analyse élémentaire.	140
Tableau 35. Concentrations inhibitrices médianes (IC ₅₀) des radicaux DPPH [.....]	141

Index des Tableaux

Tableau 36. Répartitions granulométriques de KL-A, KL-B et LS.....	143
Tableau 37. Caractéristiques de la dégradation thermique principale de KL-A et LS	144
Tableau 38. Résultats SEC-MALLS [...] de LS et KL-B.....	147
Tableau 39. [...] FT-IR de la rafle de maïs (Guo et al., 2014 ; Kumar et al., 2010).	150
Tableau 40. Dosage des monosaccharides de la rafle de maïs [...].	151
Tableau 41. Dosage des monosaccharides de la rafle de maïs [...].	151
Tableau 42. Données de la littérature sur la composition de la rafle de maïs.	151
Tableau 43. Résultats d'analyse de la rafle de maïs.....	152
Tableau 44. Caractéristiques de la dégradation thermique principale de la rafle de maïs [...].	153
Tableau 45. Valeurs prises par les variables D_p , X_f et P dans le plan d'expérience [...].	154
Tableau 46. Nombre de particules retenues après acquisition et tri des images.....	156
Tableau 47. Résultats statistiques de largeur L_1 (μm) des particules de rafle de maïs broyées.	157
Tableau 48. Résultats statistiques de longueur L_2 (μm) des particules de rafle de maïs broyées.	157
Tableau 50. [...] particules de rafle de maïs analysées par morpho-granulométrie.....	158
Tableau 49. Résultats statistiques de diamètre cercle équivalent D_{CE} (μm).....	159
Tableau 51. Résultats statistiques d'écart d'intensité ΔI (-).....	159
Tableau 52. Résultats statistiques de rapport de forme RF (-)	160
Tableau 53. Résultats statistiques de circularité (-) des particules de rafle de maïs broyées.	160
Tableau 54. Résultats statistiques de solidité (-) des particules de rafle de maïs broyées.	161
Tableau 55. Résultats statistiques de convexité (-) des particules de rafle de maïs broyées.....	161
Tableau 56. Calcul de la taille des particules attendues.....	162
Tableau 57. Résultats de résistance maximale en compression σ_M en MPa (niveau $P = 1$).	165
Tableau 58. Résultats de module d'élasticité en compression E_c en MPa (niveau $P = 1$).	166
Tableau 59. Description qualitative des différentes phases observées par microtomographie RX ...	168
Tableau 60. Quantification par analyse d'image des défauts.....	170
Tableau 61. Conductivité thermique (λ) et densité (d) pour 5 échantillons d'agrocomposites.	171
Tableau 62. Tailles de particules (μm) et taux de fibres X_f des matériaux testés.....	173
Tableau 63. Résultats SEC-MALLS d'une solution de LS à 5 g.L^{-1} dans l'eau milli-Q	178
Tableau 64. Dosage des groupements OH phénoliques de LS ou lignines Kraft B.....	189
Tableau 65. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites de l'expérience n°1.....	194
Tableau 66. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites de l'expérience n°2.....	194
Tableau 67. Attribution des bandes vibrationnelles d'absorption FT-IR des LS.....	196
Tableau 68. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites de l'expérience n°3.....	198
Tableau 69. Influence de la granulométrie des particules de rafle de maïs [...].	201
Tableau 70. Paramètres optimaux déterminés pour le moulage par compression de LS.....	205
Tableau 71. Résultats de résistance mécanique en flexion [...].	211
Tableau 72. Résistance mécanique de composites PLA et Lignine Kraft (KL) [...].	215
Tableau 73. Résultats ATG des composites préparés par extrusion bi-vis et injection plastique.....	224

Index des tableaux

Tableau 74. Taux de carbone des échantillons composites déterminé par analyse élémentaire.	227
Tableau 75. Températures [...] des composites à matrice PLA préparés par injection plastique.	231
Tableau 76. Températures [...]des composites à matrice PBS préparés par injection plastique.....	234
Tableau 77. Résultats de tension de surface	238
Tableau 78. Tensions de surface [...] de composites PLA et lignine Kraft (KL), lignosulfonates [...]....	240

Introduction générale

Dans un contexte d'épuisement des ressources fossiles à l'échelle mondiale et de dérèglement climatique, il est aujourd'hui nécessaire de repenser la production d'énergie, de molécules et de matériaux issus du pétrole afin de proposer des alternatives durables et respectueuses de l'environnement. La biomasse végétale, et le bois en particulier, sont ainsi au cœur des enjeux de transition énergétique du fait de leur caractère renouvelable et de leur biodégradabilité.

Dans le cas de la ressource bois, traditionnellement utilisée comme bois énergie ou pour l'ameublement, nous pouvons nous attendre à une mutation de l'industrie forestière avec de nouveaux débouchés dans les domaines des biocarburants de seconde génération (2G), de la chimie verte et des matériaux bio-sourcés. L'utilisation de la biomasse végétale pour l'industrie ne peut se faire sans une vision globale d'analyse de cycle de vie (ACV) prenant en compte l'impact environnemental, la production et le traitement des matières premières, les procédés de transformation, les valorisations des co-produits par voie énergétique ou à destination de la chimie et des matériaux ainsi que les recyclages/traitements en fin de vie du produit.

Dans ce contexte, la Région Auvergne-Rhône-Alpes souhaite anticiper la possible mutation de l'industrie forestière avec notamment le projet Régional « Ressourcement S3, Systèmes agricoles durables – Bioraffinerie » soutenu par le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) portant sur la mobilisation et le bioraffinage de la ressource bois pour la production d'éthanol 2G. Ainsi, trois thèses réalisées sur le site Clermontois (Université Clermont Auvergne) s'attachent à répondre aux problématiques liées à :

- 1- L'analyse des conditions de sécurisation de l'approvisionnement en bois pour les projets d'unités industrielles de production de bioéthanol (Doctorante : Amer G.) ;
- 2- L'analyse technico-économique du prétraitement Organosolv du bois pour la production de bioéthanol (Docteur : A. Abdou M.) ;
- 3- La valorisation du co-produit « lignine » dans des matériaux composites bio-sourcés (Doctorante : Tribot A.).

Introduction générale

Le présent manuscrit de thèse correspond au volet n°3 du projet « Ressourcement S3, Systèmes agricoles durables – Bioaffinerie ». Il porte ainsi, à travers le développement d'une preuve de concept, sur l'intégration de lignine dans des matériaux agrocomposites afin de proposer, pour ce biopolymère, de nouvelles voies de valorisation associées à la séquestration optimisée de CO₂.

La lignine est un polymère naturel à unités phénylpropane qui confère, avec la cellulose et les hémicelluloses, une architecture aux parois cellulaires des plantes vascularisées. La lignine est le 2^{ème} biopolymère le plus abondant à la surface de la Terre après la cellulose et compose 20 – 30 % (*m/m*) de la masse sèche du bois. Sa structure chimique est complexe et très hétérogène, contrairement à certains polysaccharides végétaux. La structure et la proportion de lignine varient en fonction de la localisation géographique, du climat, de la source végétale ou de ses tissus cellulaires. La lignine et les polysaccharides constitutifs des parois végétales sont liés par des liaisons faibles et des liaisons covalentes ce qui rend leur extraction selon un bon rendement et leur purification difficiles. En industrie papetière et dans les bioraffineries, le prétraitement du bois vise à séparer la fraction polysaccharidique de celle riche en lignine afin de convertir par la suite la cellulose et les hémicelluloses en fibres papetières ou en éthanol par hydrolyse et fermentation des sucres. La voie de valorisation traditionnelle de la lignine est alors la production d'énergie par combustion.

Les lignines industrielles (ou lignines techniques) diffèrent de la lignine native puisque leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques dépendent de la source de biomasse et des procédés de prétraitement et purification. De nombreux travaux de recherche ont porté sur la valorisation des lignines techniques pour des applications à plus haute valeur ajoutée que la voie énergétique. Des applications variées ont ainsi été proposées par la communauté scientifique mais très peu d'entre elles ont fait l'objet de réels développements industriels. A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation de la lignine comme substituant au phénol dans des résines, comme précurseur pour la production de fibres de carbone ou comme agent surfactant, additif dans certaines formulations (Faruk et Sain, 2016).

Associés à des fibres naturelles issues de filières agricoles, des polymères bio-sourcés comme la lignine permettent l'obtention de matériaux composites écologiques (de type agrocomposites).

Introduction générale

Un matériau composite résulte de l'association d'au moins deux constituants non-miscibles (matrice et renforts) et présente des propriétés supérieures aux deux phases prises séparément (Strong, 2008). La lignine étant une ressource abondante et renouvelable, il est envisageable de l'utiliser comme constituant principal dans des agrocomposites afin de substituer en partie les plastiques synthétiques issus de la pétrochimie dans les domaines de la construction, de l'ameublement, de l'emballage ou encore des biens de consommation. La famille de matériaux composites bio-sourcés Arboform[®] utilise par exemple la lignine (Kraft, Organosolv ou lignosulfonates) comme matrice et des fibres naturelles telles que le chanvre et le lin comme renforts (Nägele et al., 2014).

L'association d'une matrice polymère bio-sourcée avec des fibres naturelles biodégradables est une approche durable sur l'ensemble du cycle de vie du matériau grâce à la réduction, non seulement, des émissions de CO₂ mais aussi de la toxicité environnementale. De plus, il s'agit d'une solution avantageuse d'un point de vue économique puisque, en utilisant des co-produits (issus de productions agricoles, des papeteries ou du bioraffinage), le coût global du matériau diminue. L'utilisation de co-produits de nature lignocellulosique et de fibres naturelles en général comme renfort de composites n'est pas nouvelle mais les auteurs concernés se sont heurtés à des obstacles récurrents. Les principaux problèmes rencontrés sont liés à l'hétérogénéité des ressources (chimique et morphologique), à leur sensibilité vis-à-vis de la température et de l'humidité, ou encore à une mauvaise compatibilité à l'interface fibre-matrice (Misra et al., 2015 ; Väisänen et al., 2017). Ces différents aspects peuvent impacter négativement les propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres naturelles et des solutions portant sur le pré-traitement des fibres ou leur modification chimique/physico-chimique ont été proposées. Néanmoins, la lignine a montré une bonne compatibilité avec les fibres naturelles et a pu être utilisée comme compatibilisant dans les agrocomposites (Faruk et Sain, 2016).

La lignine confère de nombreux atouts aux cellules végétales, notamment grâce à ses propriétés antibactériennes et antioxydantes. En tant que liant naturel, elle participe à leur soutien mécanique tout en les rendant hydrophobes. Néanmoins, une fois extraite, sa mise en œuvre pour l'obtention de matériaux plastiques et composites pose différents problèmes.

Introduction générale

Les lignines techniques ont en effet tendance à rigidifier les matrices thermoplastiques et le plus souvent, une diminution des résistances mécaniques est mesurée (Faruk et Sain, 2016). Elles possèdent une faible plasticité comparée aux plastiques conventionnels ce qui rend difficile leur mise en œuvre par extrusion/injection plastique par exemple. Des modifications chimiques comme l'estérification au niveau de leurs groupements hydroxyle peuvent pallier ce problème (Huang et al., 2019). Autrement, les lignines techniques jouent le rôle de *filler* et diminuent le coût du matériau sans contribuer particulièrement à l'amélioration des propriétés mécaniques. A cause de la structure hétérogène de la lignine, des problèmes de réactivité chimique sont rencontrés. La synthèse de résines thermodurcissables à partir de lignine extraite est ainsi limitée et l'obtention d'un réseau chimique contrôlé passe par des étapes de dépolymérisation (Sun et al., 2018).

Le but principal de la thèse était de proposer une preuve de concept de matériau agrocomposite à base de lignines commerciales puis de le caractériser du point de vue de ses différentes propriétés (mécaniques, thermiques, etc.). Dans cette étude, des rafles de maïs (co-produits de la production agricole de maïs) ont été choisies comme renforts (fibres naturelles) tandis que des lignines techniques, bio-sourcées et biodégradables ont joué le rôle tantôt de matrice, tantôt de renfort dans les formulations exemptes de solvant organique. Deux types de mise en œuvre ont été envisagées :

- Dans la première partie de la thèse, des lignosulfonates hydratés (lignines techniques sulfonées) ont été utilisés comme matrice et des agrocomposites renforcés de particules de rafles de maïs ont pu être développés par procédé de compression-moulage selon un plan d'expérience. Des applications dans le domaine du bâtiment (sols ou panneaux muraux) ont parues adaptées, ainsi les propriétés mécaniques en compression, la conductivité thermique et l'isolation acoustique des agrocomposites ont été mesurées. L'analyse morpho-granulométrique des particules de rafles de maïs et des observations par microtomographie RX des agrocomposites ont permis de caractériser en parallèle l'interface fibre-matrice. Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'humidité des agrocomposites, des enzymes commerciales (laccases de *Trametes Versicolor*) ont par la suite été ajoutées aux formulations, mais les résultats n'ont pas été à la hauteur des espérances.

Introduction générale

Une pré-étude portant sur l'effet des laccases sur la réticulation des lignosulfonates en solution avait pour cela été conduite.

- Dans la deuxième partie de la thèse, des composites bio-sourcés renforcés de particules de rafles de maïs ont été obtenus par extrusion bi-vis puis injection plastique. Cette stratégie a pu être suivie grâce à l'utilisation d'autres polymères bio-sourcés thermoplastiques tels que l'acide polylactique (PLA) et le poly(butylène succinate) (PBS) en mélange avec des lignines Kraft ou des lignosulfonates. Les propriétés mécaniques (résistance en flexion et dureté), physico-chimiques (FT-IR et tension de surface) thermiques (ATG et DSC) des composites bio-sourcés ont été évaluées et comparées avec la littérature. La zone de fracture des matériaux a été observée par microscopie électronique pour étudier qualitativement l'interface fibre-matrice.

Le Chapitre 1 de ce manuscrit présente le contexte de l'étude. Il synthétise les informations disponibles concernant le rôle central des forêts et de la filière bois dans les modèles de bioéconomie ; les différents types de lignines existantes et les procédés industriels associés ; ainsi qu'une vue d'ensemble sur les composites bio-sourcés à matrice polymère renforcés de fibres naturelles. Le Chapitre 2 détaille la méthodologie et les techniques expérimentales employées ayant conduit aux résultats de ce travail de thèse. Le Chapitre 3 présente les deux principales preuves de concept développées avec les caractérisations mécaniques (compression, flexion et/ou dureté), thermiques (conductivité thermique, DSC et/ou ATG), physico-chimiques (FT-IR et/ou tension de surface), acoustiques, morphologiques (morphogranulométrie, microtomographie RX et/ou microscopie électronique) des matériaux obtenus. Finalement, une conclusion et des perspectives viendront clôturer ce manuscrit.

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

1. Contexte de l'étude : le rôle central des forêts dans les modèles de bioéconomie

1.1. Un concept visant à atténuer le changement climatique anthropique

1.1.1. Préambule

Aujourd'hui, nous sommes témoins d'une augmentation croissante de la population mondiale, du fait de son vieillissement et d'une importante fertilité. La population mondiale passera du chiffre inégalé de 7,7 milliards en 2019, à 8,5 – 8,6 milliards en 2030 et 9,4 – 10,1 milliards en 2050 (United Nations, 2019). Cette augmentation rapide représente un défi majeur pour un développement durable avec une pressurisation des ressources naturelles disponibles. Le challenge est d'autant plus grand à relever qu'il doit s'intégrer dans un contexte de changement climatique.

L'impact de l'activité humaine sur l'accélération du réchauffement climatique n'est plus à prouver à ce jour et la synthèse des études sur le climat a été présentée dans le rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) (Masson-Delmotte et al., 2018). Les conclusions convergent sur le fait que l'activité humaine est polluante et libère dans l'atmosphère des gaz à effets de serre (**Figure 1**).

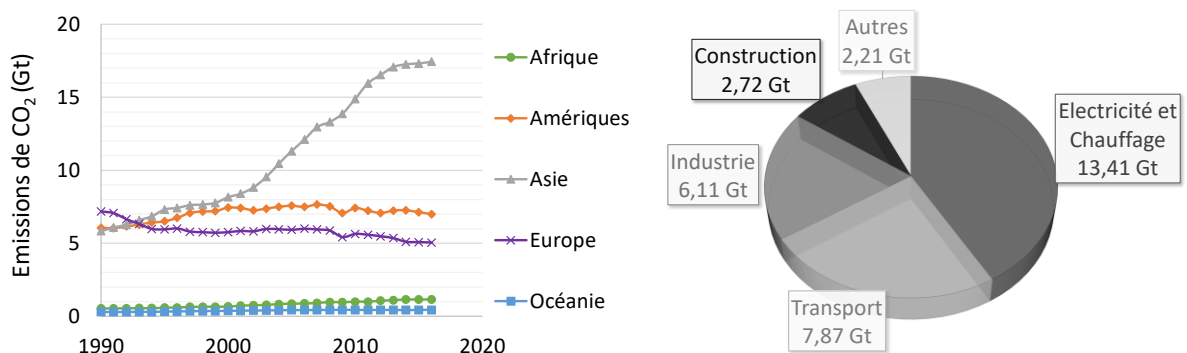


Figure 1. Emissions de CO₂ dues à la combustion d'énergie entre 1990 et 2016 et répartition des sources d'émissions de CO₂ globales (Insee, 2019).

En 2017, 32,8 Gt de dioxyde de carbone (CO₂) ont été générées par la combustion de ressources fossiles pour la production d'énergie, soit une augmentation de 40 % depuis l'année 2000. Les études montrent qu'il est urgent de réduire nos émissions de gaz à effet de serre et de nous affranchir des ressources non-renouvelables (pétrole, sable, etc.) au risque de générer des changements irréversibles sur le climat et la biodiversité. Aujourd'hui plus que jamais, des mesures de sauvegarde des ressources naturelles et de protection des écosystèmes doivent être mises en œuvre à l'échelle mondiale pour assurer la pérennité de la vie sur Terre.

1.1.2. Concept de bioéconomie

Des changements de paradigme se mettent en place dans plusieurs pays, avec la promulgation d'une économie non plus fondée sur l'utilisation de ressources fossiles mais sur l'utilisation innovante des ressources renouvelables naturelles. Les biomasses (Dahlquist, 2012) sont ainsi au cœur des enjeux de transition énergétique. Une biomasse est une ressource produite naturellement, de manière directe ou indirecte par photosynthèse grâce à l'énergie solaire (**Figure 2**).

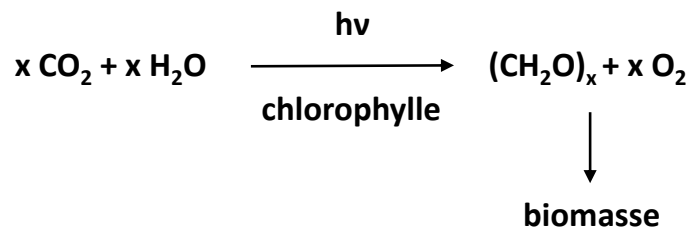


Figure 2. Réaction de photosynthèse (d'après Belgacem et Gandini, 2008) : conversion du dioxyde de carbone en sucres simples et oxygène en présence de lumière et de chlorophylle (pigment). Les sucres simples sont convertis en polysaccharides, lignine, etc. par des réactions de biosynthèse enzymatiques.

Une telle ressource est renouvelable à notre échelle temporelle (mois/années). Le charbon et le pétrole sont des ressources naturelles non-renouvelables à notre échelle temporelle et ne sont pas inclus dans le terme de biomasse contrairement aux plantes terrestres et aquatiques, arbres, animaux et microorganismes (Brodin et al., 2017 ; Carus et Dammer, 2018 ; Dahlquist, 2012 ; Thakur et Kessler, 2015). Les secteurs d'activités forestier, agricole et aquacole sont producteurs et consommateurs de biomasses.

1- Contexte de l'étude

Également, tous les biodéchets doivent pouvoir être valorisés et servir comme source de matière première ou d'énergie, qu'ils proviennent de productions agricoles, industrielles ou des ménages. A l'instar d'un métabolisme cellulaire, nos flux de matière et d'énergie pourraient ainsi circuler en système fermé (Octave et Thomas, 2009). Le terme de « bioéconomie » est reconnu par les instances gouvernementales pour définir cette vision nouvelle de l'économie (Carus et Dammer, 2018), le préfixe « bio » signifiant notamment qu'elle fonctionne dans le respect de l'environnement. La bioéconomie regroupe l'ensemble des activités liées à la production, la transformation et l'utilisation de la biomasse. La bioéconomie englobe le concept d'économie circulaire ; elle vise à répondre durablement aux besoins de l'alimentation humaine et animale, et au maximum aux besoins en matériaux, molécules et énergie (Carus et Dammer, 2018). Elle est synonyme d'innovation car elle découle des nouvelles avancées technologiques de traitement de la biomasse et de l'utilisation d'outils nouveaux de digitalisation (ex : agriculture et sylviculture intelligentes) (FPInnovations, 2018, 2019 ; Kauppi et al, 2018).

1.1.3. Bioraffinage forestier : le potentiel Européen aux horizons 2030 et 2050

D'après les experts, l'Europe serait à même de jouer un rôle clé dans le développement d'une bioéconomie forestière (Antikainen et al., 2017 ; Kauppi et al., 2018 ; Nabuurs et al., 2015). Les forêts de l'UE sont aujourd'hui gérées à 85 % même si 3 millions d'ha de forêts sont préservées de l'intervention humaine (Bouvet et al., 2019). L'exploitation de cette ressource abondante est donc facilitée et l'UE est l'un des principaux producteurs de bois au monde (442 millions de m³ en 2014) (Bouvet et al., 2019 ; FAO, 2018). Au sein de l'UE, la disponibilité et l'exploitation de la ressource sont hétérogènes, avec de fortes disparités entre les pays (**Figures 3 – 4**). Dans leur étude publiée en 2019, Hurmekoski et al. ont recueilli l'opinion de 108 experts selon la méthodologie Delphi sur l'évolution probable de l'économie forestière (scénarios 2030 et 2050) en Europe. Tout d'abord, les auteurs montrent que le développement d'une bioéconomie forestière est fortement influencé par les décisions politiques et pas seulement dépendant des marchés ; les politiques liées aux décisions sur le climat et l'énergie étant les plus influentes. Les experts prévoient un leadership Européen en 2030 sur le développement d'une bioéconomie forestière. Les frontières industrielles entre les secteurs concernés deviendraient de moins en moins définies (textile, biochimie, pharmaceutique, construction, etc.) avec une diversification des chaînes de valeur.

Chapitre 1

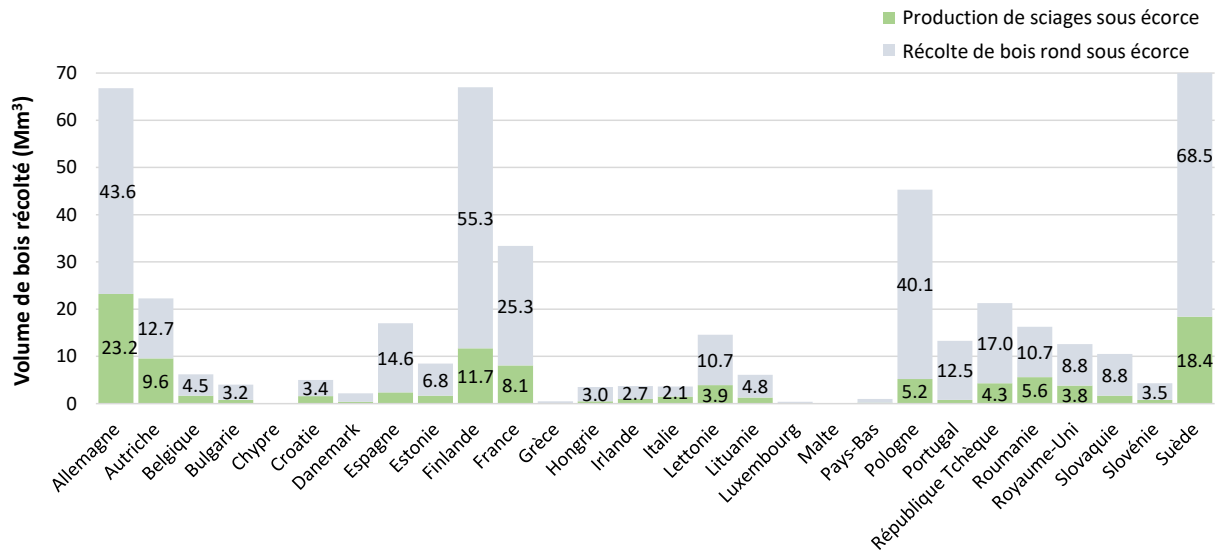


Figure 3. Volume de bois récolté en Europe en 2017 en million de m³ pour un usage industriel hors énergie (Bouvet et al., 2019).

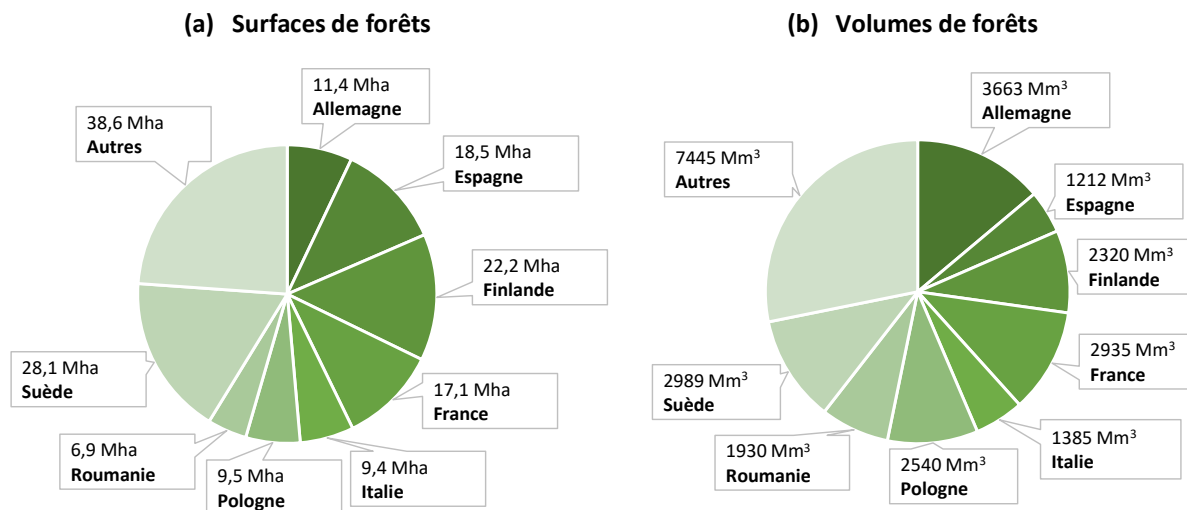


Figure 4. (a) Surfaces de forêts en Europe en 2016 en million d'ha. (b) Volumes de forêts en Europe en 2015 en million de m³ depuis la tige jusqu'au bourgeon terminal (Bouvet et al., 2019).

La construction en bois devrait connaître un essor conséquent en Europe d'ici 2030. De plus, l'attention de l'industrie forestière européenne sera principalement tournée vers la substitution à grande échelle des matériaux et carburants d'origine fossile. En parallèle, des innovations à haute-valeur ajoutée trouveront leurs applications à l'horizon 2050 pour des marchés de niche dans les secteurs industriels liés aux biotechnologies, à la biochimie, à la pharmacie, à la cosmétique ou à l'agroalimentaire.

1- Contexte de l'étude

Par conséquent, les experts prévoient une augmentation significative de la demande en bois dès 2030 avec des risques de faiblesses dans l'approvisionnement. Néanmoins, aucun appauvrissement de la ressource n'est diagnostiqué pour 2050. Un usage plus diversifié des terres d'exploitation devrait se démocratiser, poussé par une demande alimentaire croissante (agroforesterie). L'usage des forêts, à la fois récréatif et productif pourrait devenir moins multifonctionnel avec une séparation des terres à visée productiviste des autres usages.

1.2. Ressource « bois »

1.2.1. Rôle dans la réduction des émissions de CO₂

Une partie du dioxyde de carbone est stockée dans les océans ou captée par la biomasse terrestre où les forêts agissent comme de véritables « puits de CO₂ » (**Figure 5**).

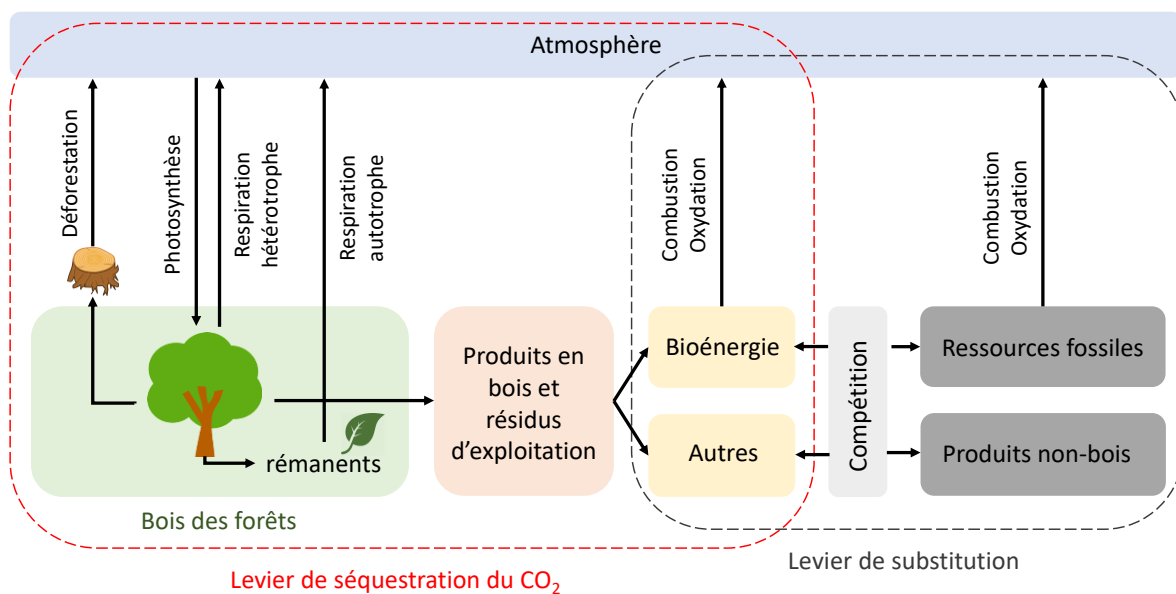


Figure 5. Simplification des réservoirs et flux de CO₂ entre l'atmosphère, la biosphère et les réserves fossiles (Reproduit de Nabuurs et al., 2015).

La surface des forêts à l'échelle mondiale est de 4 milliards d'ha dont 93 % sont d'origine naturelle (FAO, 2018). Les 30,6 % de surface des sols que constituent la biomasse forestière absorbent environ 2 Gt de CO₂ chaque année à l'échelle mondiale (FAO, 2018). Une gestion durable de ces forêts est donc indispensable pour permettre un stockage accru des émissions de CO₂ (Madignier, 2015). Les produits issus de l'industrie forestière stockent le CO₂ pour donner en fin de vie un bilan CO₂ neutre, ou bien fournir de l'énergie (Nabuurs et al., 2017).

Chapitre 1

L'utilisation du bois comme source d'énergie peut être étendue aux déchets de scierie, aux rémanents d'exploitation agricole et aux produits en bois en fin de vie dans le but de limiter l'utilisation de ressources fossiles. Dans le domaine de la construction, le bois est un matériau plus écologique que le béton, le plastique ou le métal. A titre d'exemple, un bâtiment à ossature et bardage en bois émettrait pour une surface de 50 m², 3,45 t de CO₂ de moins qu'un bâtiment en béton, ou encore une tonne de poutres en bois stocke jusqu'à 150 kg de CO₂ tandis que la fabrication d'une tonne de poutres en aluminium en génère 330 kg (FNB, 2019a). Dans cette démarche de valorisation du bois, il faut également veiller à limiter le transport de la ressource afin de ne pas émettre d'émissions de CO₂ supplémentaires.

D'après Nabuurs et al. (2015, 2017), la couverture forestière de 159 millions d'ha en Europe représente 37 % de la surface des sols et celle-ci est en augmentation. On compte 7 % d'ha supplémentaires depuis 1990 grâce notamment à une stabilisation de l'exploitation de sylviculture. Via le processus naturel de photosynthèse, mais aussi grâce à la substitution d'énergies fossiles et certains matériaux par des produits issus du bois, il a été estimé que les forêts peuvent contribuer à limiter de 569 Mt par an les émissions de CO₂, soit 13 % des émissions totales en Europe. En déduisant l'impact des activités forestières en termes d'émissions de gaz à effet de serre, la réduction serait de 441 Mt par an à l'horizon 2050.

D'après le Conseil général de l'alimentation, de l'agriculture et des espaces ruraux (CGAAER), en France métropolitaine, 74 Mt de CO₂ sont captées chaque année directement ou indirectement par la biomasse forestière, ce qui équivaut à diminuer de 23 % les émissions du pays (Madignier, 2015). Environ 5 Mt de CO₂ sont stockées via la construction en bois, les panneaux et les papiers et 69 Mt de CO₂ sont stockées directement par photosynthèse en une année. Il a été estimé que le stockage du CO₂ pourrait être augmenté de 3 à 5 Mt avec une amélioration de la gestion forestière. De plus, la filière-bois pourrait réduire de 25 à 30 Mt par an ses émissions de CO₂ à l'horizon 2030 avec la démocratisation de l'usage du bois à destination de l'énergie et des bioproduits. Dans le domaine de la construction, la substitution de 25 % des matériaux par le bois permettrait d'éviter l'émission de 10 Mt par an de CO₂.

1.2.2. Répartition et production en France métropolitaine

En France métropolitaine, 31 % du territoire est couvert par les forêts. Ainsi, la surface totale des forêts¹ est aujourd'hui de 16,9 millions d'ha pour un volume de bois sur pied² de 2 716 millions de m³ (Bouvet et al., 2019). D'après les données de l'Institut national de l'information géographique et forestière (IGN), la totalité des espaces boisés (forêts et haies) correspondrait à environ 3 900 millions de m³ (IGN, 2018). Ces forêts sont majoritairement exploitées avec 16,1 millions d'ha de forêts de production recensées avec une productivité moyenne de 170 m³ de bois par ha. Depuis 1985, la superficie forestière (peupleraies non-incluses) a augmenté de 2,9 millions d'ha, soit une augmentation de 0,7 % par an. L'étude de la répartition de la couverture forestière a son importance pour une bonne compréhension de l'articulation de la filière bois et fait l'objet d'études approfondies. On dénombre 15 départements avec un taux de boisement inférieur à 15 % et 15 départements avec un taux de boisement supérieur à 45 % (donc 5 avec un taux de boisement supérieur à 60 %) (**Figure 6**). Outre la densité, la nature des peuplements a également son importance. Les feuillus représentent 64 % du volume des forêts sur le territoire métropolitain, soit 1 728 millions de m³ contre 988 millions de m³ pour les conifères (**Tableau 1**).

Tableau 1. Volume sur pied et production biologique annuelle dans les forêts de production et peupleraies (en millions de m³ de bois fort³) (Bouvet et al., 2019).

Forêts	Volume sur pied (Mm ³)	Production biologique (Mm ³ .an ⁻¹)
Peupleraies en plein	25	2,0
Feuillus	1 728	51,8
Résineux	988	35,7
Total	2 742	89,5

¹ « La forêt est un territoire occupant une superficie d'au moins 50 ares avec des arbres pouvant atteindre une hauteur supérieure à 5 mètres à maturité in situ, un couvert boisé de plus de 10 % et une largeur moyenne d'au moins 20 mètres. Elle n'inclut pas les terrains boisés dont l'utilisation prédominante du sol est agricole ou urbaine », (FAO, 2018).

² Arbres de diamètre ≥ 7,5 cm à 1,30 m de hauteur, volume qui englobe la tige principale depuis le niveau du sol jusqu'aux branches de diamètre ≥ 7 cm.

³ Partie d'un arbre (tronc et branches) dont le diamètre à la plus petite extrémité est supérieur à 7 cm.

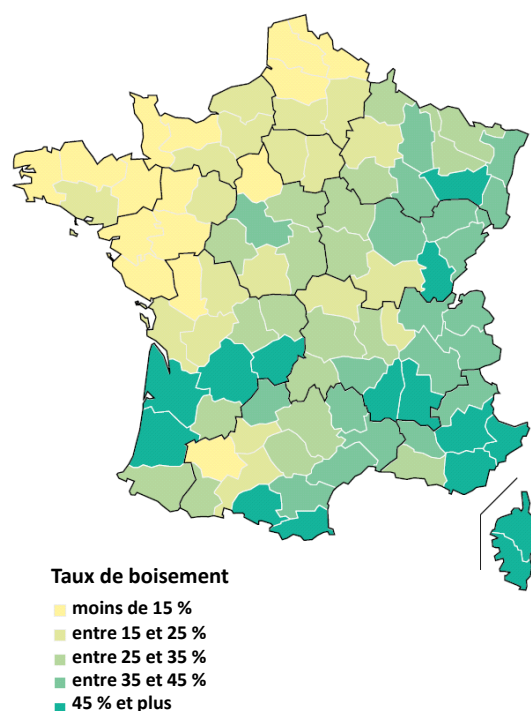


Figure 6. Taux de boisement des départements de France métropolitaine (IGN, 2018).

Les essences les plus représentées sont les chênes (pédonculé, rouvre, pubescent et vert) et les hêtres (respectivement 44 % et 16 % du volume des feuillus). Parmi les conifères, les essences les plus représentées sont l'épicéa commun, le sapin pectiné et le pin sylvestre (respectivement 22 %, 22 % et 16 % du volume des conifères). D'après les dernières estimations (IGN, 2018), seulement $\frac{1}{4}$ des forêts relève de la gestion de l'ONF (forêts publiques) tandis que les $\frac{3}{4}$ restant appartiennent à des acteurs privés. Le grand nombre de propriétaires privés rend la gestion forestière complexe sur le territoire français (**Tableau 2**).

Tableau 2. Répartition de la propriété et des surfaces de forêts en France métropolitaine (Jégouzo, 2018).

Forêts		Surface totale (Mha)	Surface moyenne (ha)	Nombre de propriétaires	Gestion ^a
Publiques	Domaniales	1,8	1 300	-	ONF
	Communales	2,8	190	-	ONF
Privées	-	0,75	< 1	2 400 000	-
	-	1,4	1 – 4	700 000	-
	-	3,3	4 – 25	400 000	-
	-	5,13	> 25	33 500	PSG

^a ONF : Office National des Forêts ; PSG : Plan Simple de Gestion

1- Contexte de l'étude

Sont prélevés en moyenne $46,4 \pm 2,3$ millions de m^3 par an de bois pour une production biologique annuelle de 82,4 millions de m^3 de bois fort (en prenant en compte le taux de mortalité des arbres). Le détail de la production biologique dans les forêts du territoire métropolitain est présenté dans le **Tableau 1**. Les prélèvements annuels sont donc en moyenne de $3,0 m^3 \cdot ha^{-1}$ pour une production biologique annuelle de $5,1 m^3 \cdot ha^{-1}$ (en prenant en compte le taux de mortalité des arbres). La forêt française est en expansion du fait de bonnes pratiques de gestion forestière.

1.2.3. Structuration cellulaire et composition chimique du bois

Le bois est un matériau composite naturel extrêmement complexe, tant du point de vue de son organisation structurale que de sa nature chimique. Les tissus du bois sont constitués de cellules variées, avec des rôles fonctionnels spécifiques (Rowell, 2012), résultat de millions d'années d'évolution (Becker et Marin, 2012). D'un point de vue chimique, le bois est composé de polysaccharides (cellulose, hémicelluloses), de lignine et d'autres composés appelés « extractibles » (Rowell, 2012). La structure hiérarchisée du bois, depuis la structure microcristalline de la cellulose (échelle Å) jusqu'à l'orientation des fibres (**Figure 7a**) (échelle mm) impacte ses propriétés physiques et mécaniques (Sheng-Zuo et al., 2004). La distinction est faite entre les bois de résineux (*softwood*) et les bois de feuillus (*hardwood*) du fait de leurs organisation cellulaire et composition chimique distinctes (**Tableau 3**). Des différences sont également marquées entre le bois normal et le bois dit de « réaction » (bois de compression et bois de tension), entre le bois juvénile et le bois mature, et de manière générale en fonction de l'exposition du bois à un environnement donné (Bajpai, 2018).

Tableau 3. Composition chimique de différentes espèces d'arbres (Ek et al., 2009). Les bois résineux contiennent des hémicelluloses majoritairement de type glucomannane tandis que les feuillus contiennent des hémicelluloses majoritairement de type xylane.

% (m/m)	Extractibles	Lignine	Cellulose	Glucomannane	Xylane	Autres
Epicéa Norvégien	1,7	27,4	41,7	16,3	8,6	4,3
Pin sylvestre	3,5	27,7	40,0	16,0	8,9	3,9
Bouleau	3,2	22,0	41,0	2,3	27,5	4,0
Hêtre	1,2	24,8	39,4	1,3	27,8	5,5
Gommier rouge	2,8	31,3	45,0	3,1	14,1	3,7
Erable rouge	3,2	25,4	42,0	3,1	22,1	4,2

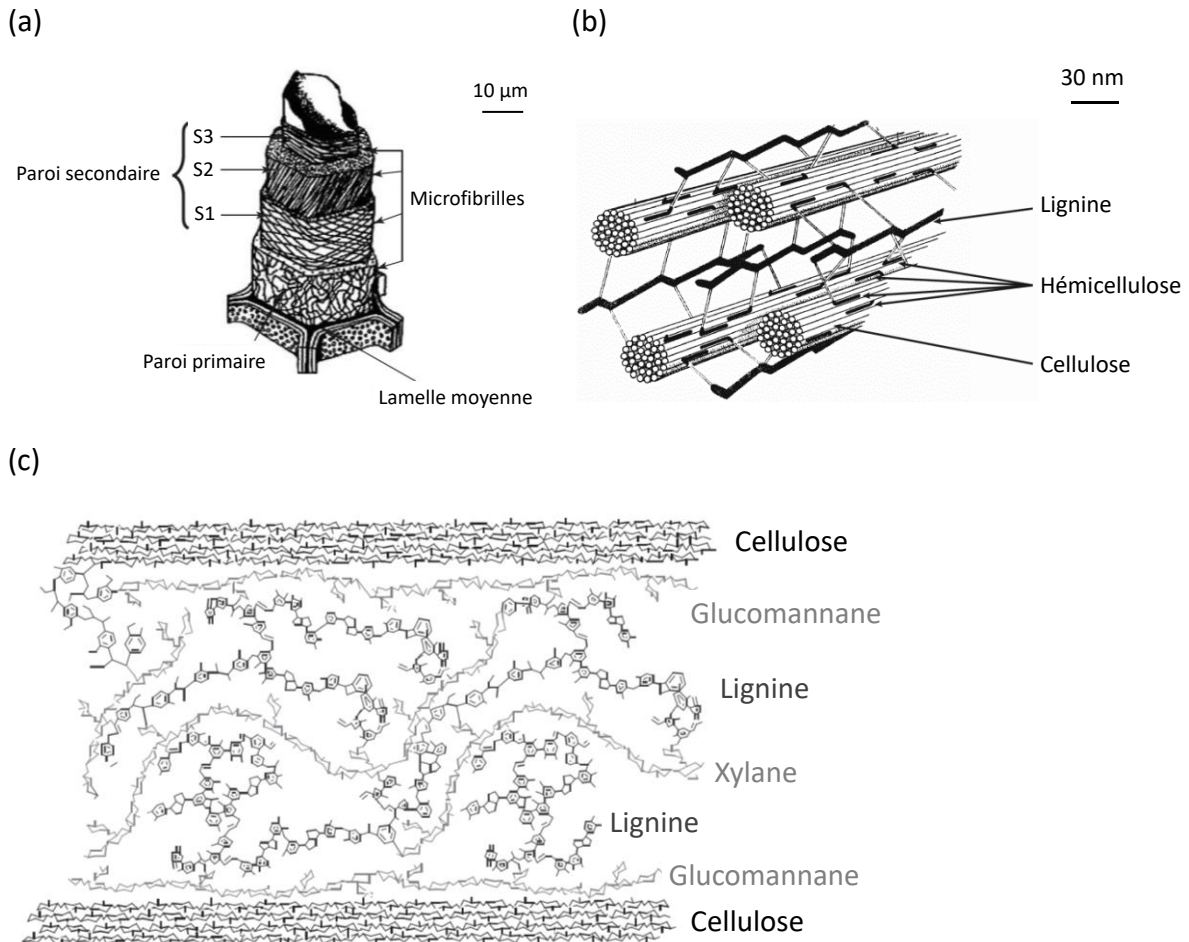


Figure 7. (a) Organisation des parois cellulaires du bois en trois couches : la lamelle moyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire. La paroi secondaire est divisée en sous-couches S1, S2 et S3. Les microfibrilles de cellulose qui composent 40 à 50 % (m/m) des parois cellulaires du bois sont orientées dans les parois primaire et secondaire selon des angles différents (Belgacem et Gandini, 2008). **(b)** Structure des parois cellulaires de la biomasse lignocellulosique. Les macrofibrilles de cellulose sont entourées d'hémicelluloses et de lignine, formant un complexe lignine - polysaccharides (Gnansounou et Dauriat, 2005). **(c)** Illustration du complexe lignine - polysaccharides constitutif des parois secondaires des cellules de bois. La lignine est localisée principalement entre le glucomannane et le xylane, avec l'existence de liaison covalentes. Des interactions faibles ont lieu entre la lignine et la cellulose.

Les parois cellulaires du bois comportent un arrangement cristallin de microfibrilles élémentaires de cellulose (diamètre 2 – 4 nm), complexées entre-elles pour former des macrofibrilles (diamètre d'environ 12 nm) comme schématisé en **Figure 7b**. La cellulose (polymère de D-glucoses liés en β (1,4)) est le constituant principal du bois, à hauteur de 40 – 50 % (m/m). Elle assure la résistance mécanique des cellules du bois. La lignine est le 2^{ème} constituant principal du bois, à hauteur de 20 – 30 % (m/m).

1- Contexte de l'étude

Ce polymère hétérogène à unités phénylpropane entoure les fibrilles de cellulose, agissant comme un liant. Plusieurs hémicelluloses (seconds polysaccharides du bois après la cellulose) tels que glucuronoxylane, glucomannane, galactoglucomannane ou arabinogalactane (Ek et al., 2009) entrent ensuite dans sa composition (**Figure 7c**). Des polymères autres que cellulose, lignine et hémicelluloses tels que les pectines, l'amidon et les protéines sont présents dans le bois en faibles quantités. Parmi les composés extractibles, notons les acides gras (ex : acide linoléique), les stérols et les esters de stérol, les terpènes et les polyterpènes (ex : *cis*-polyisoprène, caoutchouc naturel), ou encore les composés phénoliques tels que les tannins, les stilbènes et les flavonoïdes. L'écorce du bois est particulièrement riche en extractibles (ex : *Quercus suber L.*, 15,3 % (*m/m*) (Pereira, 1988)).

Les parois cellulaires sont constituées de plusieurs couches (**Figure 7a**) (Ek et al., 2009). La lamelle moyenne (épaisseur 0,5 – 2 μm) est lignifiée dans le cas du bois. Elle est composée à 70 % (*m/m*) de lignine et de polysaccharides en plus faibles quantités (hémicelluloses, pectine et cellulose). La paroi primaire est plus fine que la lamelle moyenne (épaisseur 30 – 100 nm). Elle est composée à 50 % (*m/m*) de lignine et elle est riche en pectines (particulièrement dans les parois des cellules parenchyme des résineux). Elle contient également des microfibrilles de cellulose présentant une orientation aléatoire (entre 0 et 90°). La paroi secondaire, riche en cellulose, est divisée en 3 sous-couches : les parois S1 (100 – 200 nm), S2 (0,5 – 8 μm) et S3 (70 – 100 nm). La paroi secondaire, la plus épaisse, est donc représentative de la composition totale des parois cellulaires du bois. Les microfibrilles de cellulose sont orientées, et ce de façon différente entre les sous-couches S1, S2 et S3 (respectivement 50 – 70°, 5 – 30°, > 70°). Les principaux constituants du bois sont liés entre eux soit par des liaisons covalentes soit par des liaisons de type Van der Waals (**Figure 7c**).

1.3. Utilisation de la ressource « bois »

1.3.1. Présentation de la filière-bois en France métropolitaine

D'après la définition de la Fédération Nationale du Bois (FNB), « la filière forêt-bois désigne l'ensemble des acteurs économiques qui participent aux activités de transformations successives de la matière première bois ». La filière-bois est segmentée en fonction des codes d'activités des différentes entreprises ou organismes impliqués (**Figure 8**).

Chapitre 1

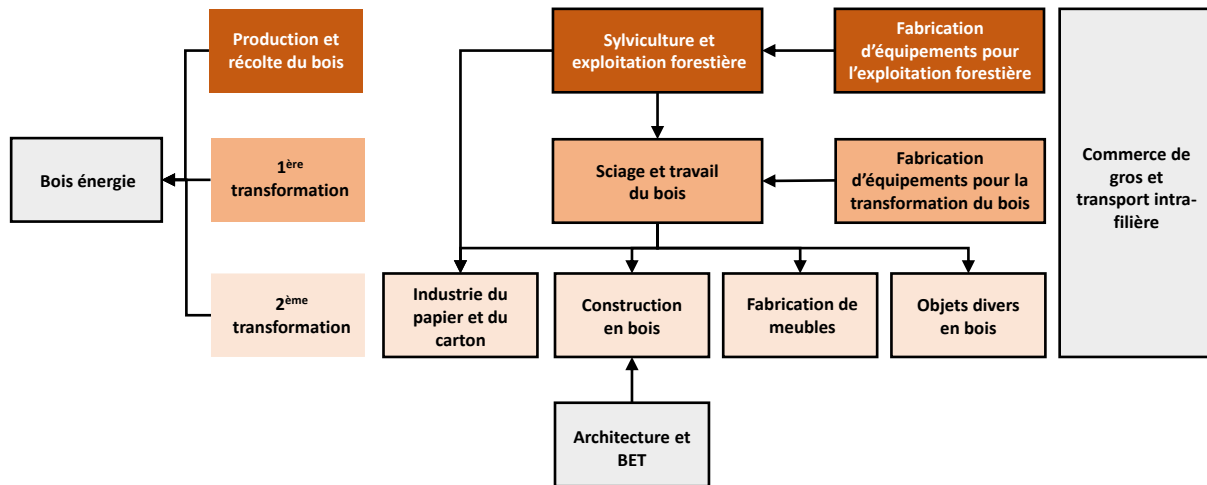


Figure 8. Répartition des codes d'activité des établissements de la filière-bois selon plusieurs catégories en fonction de son organisation. On distingue les activités de production et récolte du bois, de 1^{ère} et 2^{ème} transformations (adapté de Waszak, 2014). BET : Bureaux d'étude techniques.

On distingue ainsi les activités liées à la production et à la récolte du bois, à la 1^{ère} ou à la 2^{ème} transformation du bois et les activités transversales telles que le commerce de gros et le transport intra-filière ou bien les activités liées au bois énergie.

En 2017, 38,3 millions de m³ de bois ont été récoltés et commercialisés en France métropolitaine. En fonction du diamètre des tiges/branches/troncs et de la qualité du bois, celui-ci est orienté pour un usage en bois d'œuvre, bois d'industrie ou bois énergie (**Figure 9**). Le bois d'œuvre subit une action de 1^{ère} transformation, le sciage, qui génère des produits connexes à destination du bois d'industrie et du bois énergie. L'activité du sciage est centrale puisqu'elle génère $\frac{2}{3}$ des produits connexes de la filière-bois (FNB, 2019a), avec 8 millions de m³ de produits de sciages commercialisés en 2017 (Bouvet et al., 2019). Après sciage, tranchage et déroulage, les produits de 1^{ère} transformation du bois d'œuvre sont les placages, panneaux contreplaqués et bois sciés. Après la 2^{ème} transformation du bois d'œuvre, les produits obtenus sont à destination de l'emballage (palettes, caisses, cageots), de la construction (charpentes, menuiseries, parquets, lambris) ou de l'ameublement. Le bois d'industrie est alimenté par des rondins ou déchets de scieries (sciures, copeaux). Il subit une action de 1^{ère} transformation, la trituration, permettant l'obtention de pâtes à papier. Après 2^{ème} transformation du bois d'industrie, les produits obtenus à partir des pâtes à papier sont donc les papiers et cartons.

1- Contexte de l'étude

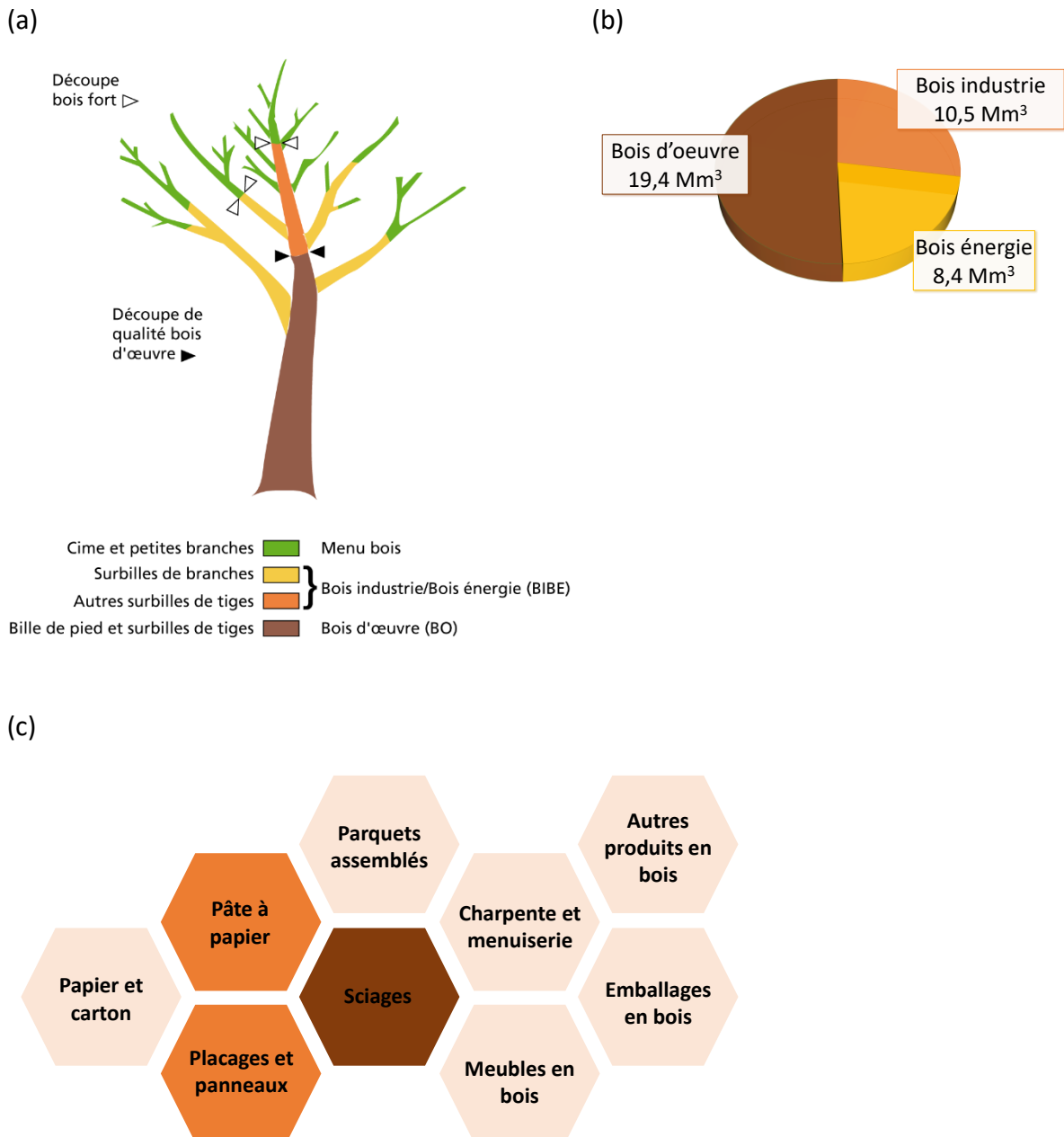


Figure 9. (a) Le bois d'œuvre provient du compartiment de l'arbre contenant la bille de pied et les surbilles de tiges de diamètre fin bout > 7 cm. Le menu bois correspond au compartiment de l'arbre contenant la tige et des branches de diamètre < 7 cm (cime et petites branches), il peut être utilisé comme bois énergie (FNB, 2019b). Le compartiment intermédiaire entre le bois d'œuvre et le menu bois peut servir de bois d'industrie ou de bois énergie. **(b)** Récolte commercialisée de l'exploitation forestière en France métropolitaine en 2017 et proportion du bois d'œuvre, bois d'industrie et bois énergie (d'après Bouvet et al., 2019). **(c)** Marchés traditionnels de la filière-bois en France (d'après Bouvet et al., 2019).

Le bois d'industrie peut aussi être converti en fibres et particules qui, après collage sous pression, permettent l'obtention de panneaux contreplaqués (à destination de l'ameublement principalement).

Le bois énergie fournit des produits tels que les bûches, les plaquettes et les granulés à des fins énergétiques. L'action de 1^{ère} transformation du bois énergie est le broyage. Les marchés traditionnels de la filière-bois en France sont listés en **Figure 9c**. Des données sur les masses/volumes de production des pâtes à papier, papiers et cartons et panneaux en France sont présentées ci-dessous (**Tableau 4**).

Tableau 4. Production de pâte à papier, de papiers et cartons et de panneaux en 2018 (Bouvet et al., 2019).

Produits	Productions
Pâtes mécaniques, chimiques et mi-chimiques	1 613 250 t
Papiers et cartons	7 863 750 t
Panneaux de particules + OSB (<i>Oriented Strand Board</i>)	3 894 059 m ³
MDF (<i>Medium Density Fiberboard</i>)	1 108 024 m ³
Panneaux de fibres durs	70 000 m ³
Contreplaqués	260 000 m ³

En plus de générer des co-produits utilisables pour d'autres industries à hauteur de 60 % (FNB, 2019a), la filière-bois génère des produits généralement recyclables, pour peu qu'ils ne soient pas imprégnés de colles ou de composés toxiques. A commencer par les papiers et cartons puisque selon l'Insee (2016), 1,51 Mt sont recyclées en France sur les 1,94 Mt traitées industriellement. Le bois de rebut des ateliers, les produits bois en fin de vie ou les produits connexes sont valorisés à ce jour par voie énergétique.

1.3.2. Produits de la filière bois et du bioraffinage

La réduction de notre dépendance aux énergies fossiles devrait s'appuyer dans les prochaines décennies en partie sur le secteur forestier (Antikainen et al., 2017 ; Hurmekoski et al., 2018). Alors que les productions de papiers graphiques, pâtes de bois et combustibles ligneux décroissent par rapport au 20^{ème} siècle (Johnston, 2016), de nouveaux produits issus du secteur forestier voient le jour : biocarburants, textiles, emballages, plastiques, molécules à haute valeur ajoutée, etc. (Bajpai, 2018 ; Hurmekoski et al., 2018 ; Paleologou et al., 2011 ; Strassberger et al., 2014 ; Wertz et al., 2017). Les experts s'attendent donc à une mutation de l'industrie du bois avec une diversification de ses usages (Bajpai, 2018 ; FNB, 2019b ; Hurmekoski et al., 2018).

1- Contexte de l'étude

L'utilisation des co-produits des bois d'œuvre et d'industrie est repensée afin de valoriser au maximum cette ressource qu'est la biomasse lignocellulosique ; le bioraffinage du bois devient versatile avec un panel grandissant de procédés brevetés et des projets de construction de bioraffineries modernes 2G (Domsjö Fabriker, 2019 ; Metsä Group, 2018 ; Tjosås, 2017 ; UPM, 2019).

Une bioraffinerie est une installation industrielle intégrant à la fois des procédés d'extraction et de conversion de la biomasse et des équipements dédiés à la production de carburants, chaleur, énergie et/ou produits à haute valeur ajoutée (Bajpai, 2018). La valorisation des différents flux de matière, leur recyclage ainsi que la production d'énergies non-fossiles sont mis en évidence (Poukka, 2016 ; Tjosås, 2017). Alors que certains produits multi-matériaux ne peuvent être recyclés, il faut veiller à recycler les produits dérivés du bois de manière efficace ou bien anticiper leur fin de vie (Antikainen, 2017). Ces derniers ont le potentiel d'avoir un cycle de vie durable, grâce à l'utilisation de matières premières renouvelable. Néanmoins, de nombreux verrous technologiques et logistiques doivent être levés afin de minimiser leur impact sur l'environnement : disponibilité limitée de la ressource, transport de la ressource, utilisation de produits chimiques toxiques, mauvaises pratiques de gestion des déchets, etc. (Bajpai, 2018).

Étant donné sa structure multi-échelle, le bois est valorisable sous plusieurs aspects (**Figure 10**). De manière générale, plus la déconstruction du bois est poussée et plus les produits correspondants sont à haute valeur ajoutée (ex : molécules fines pour des applications pharmaceutiques) (Strassberger et al., 2014 ; Tjosås, 2017). L'utilisation du bois brut ou sous forme de granulés permet de substituer certains matériaux dans les domaines de la construction, l'isolation, l'emballage ou encore l'ameublement. L'obtention de pâtes de bois permet en plus de la production des papiers, celle de nouvelles fibres textiles ou de nouveaux matériaux (stade de recherche ou en développement). Des filaments de cellulose sont obtenus à partir de pâte de bois selon un procédé écologique de pelage mécanique pour des applications de renforcement des papiers notamment (FPInnovations, 2018). Des matériaux conducteurs, l'impression 3D de la cellulose ou la préparation de nanofibres de cellulose ont également été développés (FPInnovations, 2018).

Chapitre 1

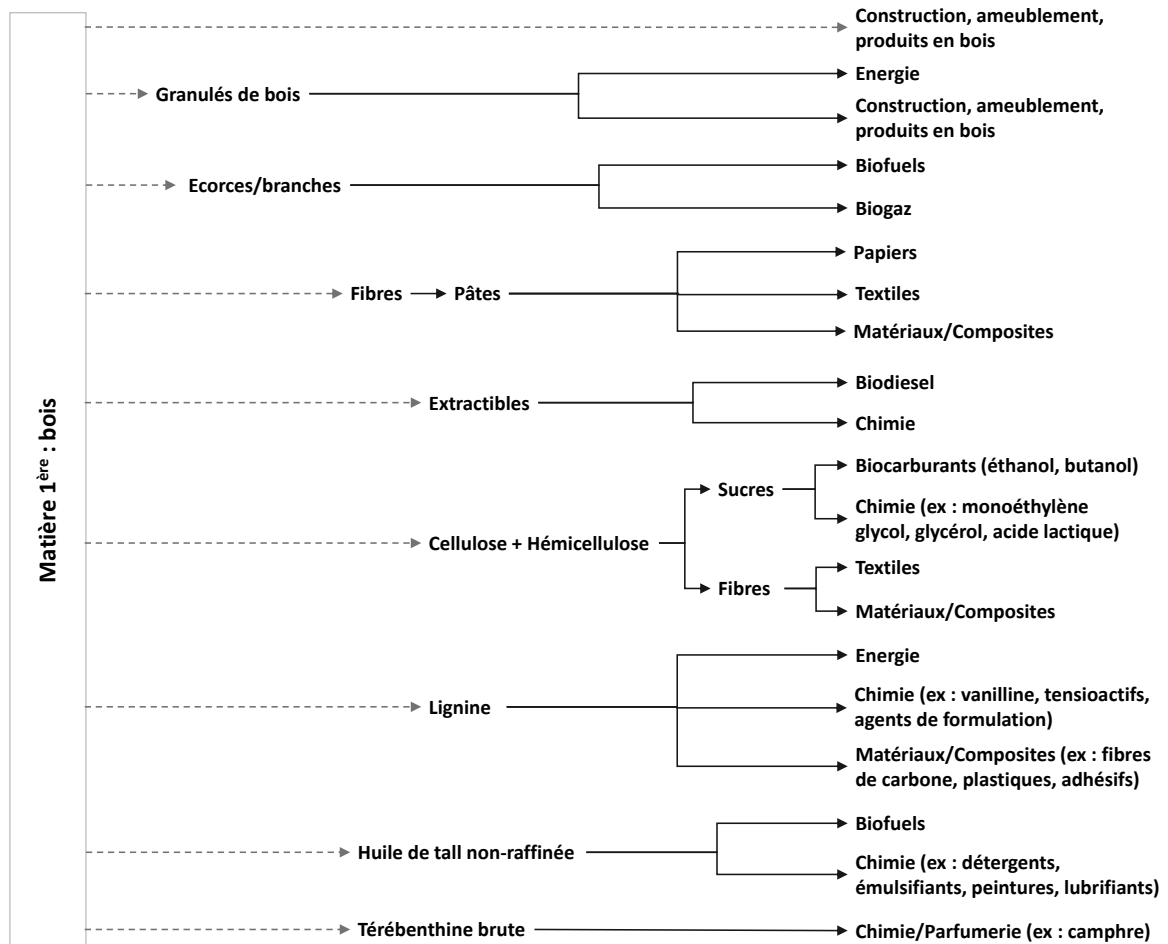


Figure 10. Vue d'ensemble des produits obtenus à partir du bois, depuis son usage brut jusqu'à sa déconstruction chimique/biochimique en molécules pour la chimie ou l'énergie en passant par les usages en tant que papiers, textiles ou matériaux/composites.

Différentes technologies sont mises à l'œuvre pour tirer parti au maximum de la biomasse lignocellulosique. Les procédés biochimiques (pré-extraction des hémicelluloses, précipitation de la lignine ou extraction d'huile de tall) utilisent la vapeur, des réactifs acides ou l'hydrolyse enzymatique tandis que les procédés thermochimiques (production de syngas) utilisent la pyrolyse ou la gazéification (Bajpai, 2018 ; Cao et al., 2019 ; Octave et Thomas, 2009 ; Wertz et al., 2017). Le bois est une source d'énergie à même de se substituer aux combustibles fossiles lorsqu'il est converti en combustible ligneux, huile pyrolytique ou encore diesel renouvelable (FNB, 2019a ; Nabuurs et al., 2015, 2017). Il est possible de produire un diesel renouvelable provenant des résidus de bois avec une nature chimique identique à celle des carburants pétro-sourcés actuellement utilisés, donc interchangeables dans la chaîne d'approvisionnement (FPInnovations, 2019).

1- Contexte de l'étude

Le prétraitement du bois (chimique, thermochimique, thermomécanique, chimico-thermomécanique ou enzymatique) est le point de départ pour l'obtention d'une grande variété de composés chimiques et de macromolécules pour l'énergie, la chimie et les matériaux (Cao et al., 2019 ; Paleologou et al., 2011). Il permet de séparer une fraction riche en cellulose d'une fraction riche en lignine. L'augmentation du taux de conversion de la biomasse est recherchée avec par exemple une augmentation du rendement en sucres C6 et C5, ou une meilleure préservation des fibres.

A partir de la fraction cellulosique, du syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) peut être produit par gazéification, du liquide pyrolytique par pyrolyse et des sucres après hydrolyse (Bajpai, 2018). La fermentation des sucres donne des alcools, des acides carboxyliques ou des éthers. Parmi les produits de sucres C5 ou C6, notons le xylose, l'arabinose, l'acide acétique, le furfural, l'éthanol, le butanol, l'acide lactique, l'acide succinique, le furane, le glycérol, le sorbitol, l'acide lévulinique, le monoéthylène glycol, le monopropylène glycol, etc. (Paleologou et al., 2011 ; Wertz et al., 2017).

A partir de la lignine, riche en carbone, notons la production d'énergie ou de fibres/nanofibres de carbone (Paleologou et al., 2011). La lignine est aujourd'hui utilisée par exemple comme substitut du phénol dans les adhésifs, intermédiaire de la vanilline ou agent de rhéologie dans les bétons (Paleologou et al., 2011 ; Strassberger et al., 2014 ; Tjosås, 2017). La dépolymérisation de la lignine donne lieu à plusieurs synthons chimiques utilisables pour des applications variées (Sun et al., 2018), mais la plupart d'entre-elles sont en développement ou au stade de la recherche.

Parmi les co-produits traditionnels de l'industrie papetière (procédé Kraft), l'huile de tall (*tall-oil* ou *tallöl*) et la térébenthine sont largement utilisées. L'huile de tall - dont la production mondiale s'élève à 450 000 t par an - peut conduire après distillation à du biofuel, des acides gras (savons, détergents, émulsifiants, peintures, etc.), de la rosine (résines, adhésifs, encollage de papiers, etc.) et du *tall-oil* pur (lubrifiants) (Bajpai, 2018 ; Metsä Group, 2018). La térébenthine, fraction liquide obtenue après distillation de résine de conifère, est un mélange d'extractibles volatils. Environ 0,1 million de m^3 de térébenthine sont produits annuellement aux États-Unis. Après évaporation de la fraction volatile, le résidu solide obtenu est la colophane, composée à 90 % d'acides gras de la famille des diterpènes (Metsä Group, 2018).

Pour finir, la valorisation des flux de sous-produits est un objet d'étude important. Les cendres et autres dépôts des bioraffineries forestières peuvent être utilisés comme fertilisants pour les sols, les gaz toxiques peuvent être convertis en acide sulfurique (H_2SO_4) ou en méthanol tandis que les boues d'extraction sont transformées en biogaz et biofuel solide (Metsä Group, 2018 ; Paleologou et al., 2011).

1.3.3. Des limitations nécessaires

Bien que renouvelable, le stock forestier n'est bien entendu pas inépuisable. La protection des forêts doit donc passer par une gestion forestière durable, la réduction de la déforestation, l'afforestation, la reforestation et/ou la plantation d'arbres, l'existence de zones forestières protégées de la sylviculture ou encore l'agroforesterie (Madignier, 2015 ; Nabuurs et al., 2015 ; Nabuurs et al., 2017).

1.3.3.a. Réduction de la déforestation

Tout d'abord, la réduction de la déforestation est primordiale afin que l'on ne voie pas diminuer l'absorption par photosynthèse de CO_2 ainsi que des effets indésirables sur la biodiversité. La déforestation et la dégradation des forêts sont des vecteurs d'accélération du changement climatique. D'après l'Organisation pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), la surface des forêts est passée de 31,6 % de la surface des sols en 1990 à 30,6 % en 2015. Néanmoins, le rythme des pertes en biomasse forestière a ralenti de 50 % entre 1990 – 2000 et 2010 – 2015. Paradoxalement, l'activité de plantation d'arbres n'a pas augmenté entre 2010 et 2015.

La certification des forêts est un indicateur des progrès de réduction de la déforestation (Donofrio, 2017). L'organisme Forest Stewardship Council (FSC®) délivre des certificats assurant d'une gestion forestière respectueuse de l'environnement. Entre 2015 et 2019, la surface de forêts certifiées FSC® a augmenté de 12 % pour atteindre aujourd'hui 20 Mha (FSC, 2019). En effet, le nombre de contrats FSC® est en augmentation avec aujourd'hui 1 648 contrats signés avec 83 Etats. La chaîne logistique qui découle de forêts certifiées FSC® a conduit à la signature de 38 924 contrats avec 127 Etats. Avec 689 millions de m^3 de bois provenant de forêts certifiées (FSC® et PEFC®), sa part dans le volume industriel de grumes (bois sans écorce) est de 38 % (FAO, 2018).

1- Contexte de l'étude

1.3.3.b. *Agroforesterie*

L'agroforesterie donne d'intéressants résultats pour la pratique d'une agriculture durable. La plantation d'arbres n'est alors plus en concurrence avec la production de céréales alimentaires. Une amélioration du rendement des cultures est souvent observée, grâce à une fertilisation des sols (apport d'azote) accrue en présence d'arbres (Ong et al., 2015 ; Pinho et al., 2012). Ceux-ci sont capables de récupérer les nutriments situés en dessous de la zone racinaire des plantes de culture (Buresh et Tian, 1997 ; Palm, 1995). Par des phénomènes de lixiviation et la limitation de l'érosion, les arbres ont la capacité de réduire la perte de nutriments dans le sol.

Le microclimat des cultures est impacté avec par exemple une modification de la balance énergétique des plantes. La canopée intercepte les radiations solaires et protège les plantes des radiations nocives de grande longueur d'onde (Monteith et Unsworth, 2013 ; Ong, 2015). Notons également que la température des sols est diminuée grâce à l'ombre prodiguée par les arbres. En parallèle, l'augmentation des populations de parasites liée à la température est limitée. Les arbres vont aussi permettre d'abriter les prédateurs des populations d'insectes ravageurs, évitant de ce fait le recours aux pesticides.

L'augmentation du rendement de production des plantes/céréales n'est pas systématique car dans les zones d'agroforesterie, une compétition pour la lumière et les nutriments se met en place. Dans les climats humides, la diminution de l'apport de lumière peut être défavorable. Il sera ainsi préférable de choisir des arbres avec une phénologie foliaire inversée par rapport aux plantes (Rao et al., 1998). Dans les zones arides, la compétition pour l'eau est défavorable à la croissance des plantes. Il sera alors nécessaire de choisir des espèces d'arbres qui ne captent pas l'eau et les nutriments à la même profondeur.

1.3.3.c. *Protection de la forêt et de sa biodiversité*

Des mesures de protection des écosystèmes doivent être appliquées dans les zones d'exploitation forestière.

Premièrement, l'indicateur de bois mort sert à évaluer la « bonne santé » des forêts. La décomposition du bois mort enrichit les sols en nutriments, participant à l'établissement d'écosystèmes complexes (Nabuurs et al., 2015 ; Seibold et al., 2015).

Chapitre 1

Ainsi, l'extraction des rémanents pour la production d'énergie ou matériaux modifie l'écosystème forestier. Avec l'intensification de la sylviculture, le volume de bois mort a tendance à diminuer. Or celui-ci abrite 25 % de la biodiversité des forêts, autant d'espèces végétales et animales directement impactées par la perte de leur habitat (IRSTEA, 2019 ; Verkerk et al., 2011). D'après le scénario présenté par Verkerk et al. (2011), l'augmentation de la bioénergie issue du bois aura d'ici 2030 un impact négatif en Europe sur le volume de bois mort et donc affectera la biodiversité. Des mesures de gestion forestière visant à stabiliser le volume de bois mort doivent être envisagées. Dans les forêts de France métropolitaine, on ressenne environ $16 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ de bois mort au sol, avec plus de 80 % dans un « état de décomposition avancé ». Environ 60 % du volume de bois mort au sol est constitué de branches de diamètre inférieur à 20 cm.

Deuxièmement, le mélange d'essences d'arbres au sein des exploitations forestières bénéficierait à la fois au rendement et à la préservation de la biodiversité (Hill et al., 2017 ; Korboulewsky et al., 2016). La forêt française métropolitaine est composée de 50 % de peuplements monospécifiques (ex : pins maritimes du massif landais), 33 % de peuplements à deux essences et 17 % de peuplements à plus de deux essences. Les forêts du nord-est de la France et du Massif central sont les plus diversifiées (IGN, 2018). Les peuplements mixtes ont augmenté de 0,7 Mha depuis 1985 pour atteindre aujourd'hui 1,8 Mha.

Finalement, le maintien de forêts primaires et de forêts préservées de l'intervention humaine sont nécessaires à la conservation de la biodiversité (Kauppi et al., 2018). Néanmoins, les forêts naturelles sont la cible des aléas climatiques/catastrophes naturelles tels que incendies, tempêtes, épidémies de parasites et le taux de mortalité des arbres augmente avec l'accélération du changement climatique. La FNB atteste qu'une « forêt purement naturelle n'est pas synonyme d'écologie durable », l'accumulation du bois sur pied n'agissant pas toujours en faveur de la résistance des forêts face aux intempéries. L'entretien des forêts grâce à des actions de coupe et de reboisement aiderait à les préserver des aléas climatiques et favoriserait leur renouvellement (FAO, 2018 ; FNB, 2019a).

2. La lignine

2.1. Préambule

La lignine est un polymère naturel qui compose en partie les parois des cellules des plantes vascularisées. L'origine du mot est latine et nous vient du nom « *lignum* » qui signifie « bois ». La lignine possède une structure complexe et hétérogène, composée d'unités phénylpropane ; elle est le résultat de la polymérisation en chaîne de trois monolignols précurseurs (alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique). La lignine est la deuxième macromolécule la plus abondante à la surface de la Terre (après la cellulose) et la première source de composés phénoliques. Elle constitue 20 – 35 % de la masse sèche du bois. La structure de la lignine et sa concentration varient en fonction de la localisation géographique, du climat, de la source végétale (herbacées, conifères, feuillus), des tissus cellulaires, de l'âge des cellules ou encore du type de paroi cellulaire (Dimmel, 2010 ; Ek et al., 2009). Il est important de noter qu'il n'existe pas « une lignine » mais « des lignines ».

La lignine a pour la première fois été identifiée en 1838 par le chimiste Français Anselme Payen, en traitant le bois avec l'acide nitrique puis une solution alcaline (Mc Carthy et Islam, 2000 ; Laurichesse et Avérous, 2014). Il obtient alors un résidu insoluble qu'il nomme « cellulose » et un composé dissout qu'il nomme « lignine ». Dans la continuité de cette découverte, d'autres chimistes pionniers tels que Klason, Freudenberg ou Adler aidèrent à révéler la structure chimique complexe de la lignine (Mc Carthy et Islam, 2000 ; Laurichesse et Avérous, 2014). L'isolement de la lignine a été rapporté pour la première fois en 1956 par Björkman via une extraction dioxane/eau (96/4) pendant 6 semaines sur du bois d'épicéa (Björkman, 1956).

Depuis les débuts de l'industrie papetière, les scientifiques et les industriels se sont intéressés à déconstruire la biomasse végétale dans le but d'en extraire les polysaccharides, notamment pour la production de papiers et cartons, opération au cours de laquelle la structure de la lignine est toujours modifiée. La lignine étant liée de manière covalente avec certaines hémicelluloses et par des liaisons hydrogène avec la cellulose (Lawoko, 2013), l'extraction et la purification des polysaccharides est un réel défi technologique. En fonction des procédés de pré-traitement, plusieurs types de lignines sont obtenus. Elles sont nommées « lignines techniques » pour les différencier de la lignine native.

Au début des années 2000, environ 70 Mt de lignine ont été générées annuellement, dont 50 Mt lors de la production de pâtes à papiers (Gosselink et al., 2004 ; Laurichesse et Avérous, 2014). Le procédé majeur, concernant 95 % de la production de pâtes à papiers, est le procédé Kraft. En présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S) et à des températures de 160 – 180 °C, la majeure partie de la lignine est dissoute tandis que la cellulose est libérée sous forme de pâte (Bajpai, 2018). Les effluents épuisés de la cuisson portent le nom de « liqueur noire ». Pour 1 tonne de pâte, 10 tonnes en moyenne de liqueur noire contenant entre 10 et 50 % (*m/m*) de lignine sont générées (Al-Kaabi et al., 2018). Le pouvoir calorifique de la lignine (26 – 28 MJ.t⁻¹ de matière sèche) étant similaire à celui du charbon, la liqueur noire est traditionnellement utilisée comme combustible (énergie/électricité) après régénération des agents de cuisson (NaOH, Na₂S) (Al-Kaabi et al., 2018 ; Thies et Klett, 2016). On estime à seulement 5 % le taux de lignines industrielles converties en produits à plus haute valeur ajoutée tels que la vanilline, le DMF, le DMSO ou des phénols (Al-Kaabi et al., 2018 ; Laurichesse et Avérous, 2014).

Ces dix dernières années, la valorisation de la lignine a connu un regain d'intérêt dans un contexte d'épuisement des ressources fossiles et de développement des biocarburants 2G. De nouveaux procédés ont été développés, visant à purifier et extraire la lignine des liqueurs noires ou autres opérations de procédés comme par exemple les procédés Lignoboost™ (Fatehi et Chen, 2016), Lignoforce™ (Fatehi et Chen, 2016), Bali™ (Tjosås, 2017) ou TMP-bio® (FPIinnovations, 2018). Seulement 100 000 t de lignine purifiée sont actuellement extraites des liqueurs noires par an (Thies et Klett, 2016). De nombreux travaux portent sur l'élucidation de la structure de la lignine ainsi que sur la compréhension de sa réactivité (Rinaldi et al., 2016 ; Schutyser et al., 2018). Grâce à la valorisation des co-produits de bioraffineries tels que la lignine, les biocarburants 2G devraient devenir compétitifs par rapport aux carburants fossiles (Grossman et Vermerris, 2019).

2.2. Lignine native

2.2.1. Lignine et évolution des plantes

Il y a 600 millions d'années, le sol terrestre était entièrement minéral et dépourvu de plantes. Une atmosphère chargée en CO₂, des températures et radiations solaires élevées étaient un frein au développement de la vie sur Terre.

2- La lignine

En revanche, la biodiversité dans les océans était riche. Les algues poussant à proximité des rivages étaient tantôt découvertes, tantôt recouvertes par l'eau au gré des marées. Afin de résister aux radiations UV, à la sécheresse et à la raréfaction en nutriments du sol lorsque la mer se retirait, leur physiologie évolua (Becker et Marin, 2009). Le groupe phylogénique des trachéophytes comprenant toutes les plantes à graines telles que les angiospermes et les conifères réussit à s'adapter à ce nouvel environnement (Karol et al., 2001 ; Oliver et al., 2000). Les trachéophytes furent les premières à posséder un tissu lignifié, le xylème, ayant pour fonction principale le transport en eau et nutriments (Bajpai, 2018). La formation du xylème constituerait l'un des événements évolutifs les plus importants dans la diversification moléculaire des plantes (Friedman et Cook, 2000). Les cellules caractéristiques du xylème sont les trachéides. Reconnaisables par leur forme allongée (**Figure 11**), elles jouent un rôle clé dans le transport de l'eau chez la plante (Ek et al, 2009 ; Rowell, 2012).

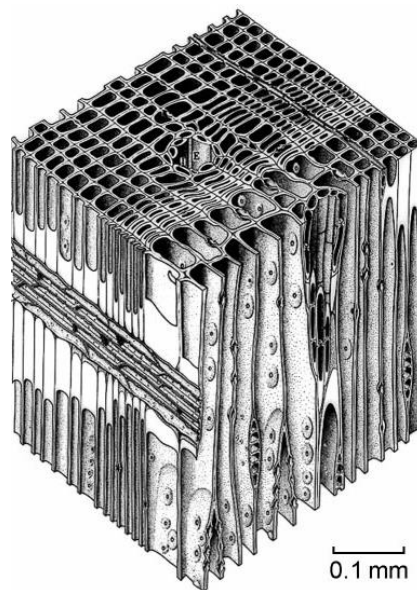


Figure 11. Schéma d'une section de bois résineux (Oksman et Sain, 2008). Les trachéides, cellules les plus allongées dans le sens longitudinal, sont visibles. Leur section se rapproche d'une forme rectangulaire dans le sens radial (face supérieure sur le schéma).

Des travaux laissent à penser que la lignine aurait évolué à partir de molécules radicalaires impliquées dans l'absorption des radiations UV (Renault et al., 2017 ; Rensing, 2018). Les précurseurs de la lignine auraient par la suite conduit à la formation de « cuticules » protégeant les plantes de la sécheresse. A un certain point de l'évolution, la lignine apporta de nouvelles fonctionnalités aux plantes.

Indirectement, elle assura un support mécanique aux vaisseaux conducteurs de sève en agissant comme un liant hydrophobe autour des fibrilles de cellulose. Les cellules du xylème, soumises à des pressions négatives, ne s'effondraient pas grâce aux liaisons hydrogènes lignine - cellulose (Zimmermann et al., 2004). Cette fonction de support des tissus ligneux permît aux plantes de pousser en hauteur afin d'accéder plus aisément à leur source de lumière. La présence de lignine il y a 250 millions d'années a été mise en évidence dans des fossiles du Mésozoïque. Néanmoins, des restes de xylème datant d'il y a 440 millions d'années suggèrent que la lignine était déjà présente pendant l'âge Silurien (Edwards, 2003).

2.2.2. Présentation de la structure de la lignine

La lignine est formée à partir de trois monomères précurseurs hydroxyphénylpropanes (**Figure 12**) de formules brutes $C_9H_{10}O_2$ (alcool p-coumarylique), $C_{10}H_{12}O_3$ (alcool coniférylique) et $C_{11}H_{14}O_4$ (alcool sinapylique).

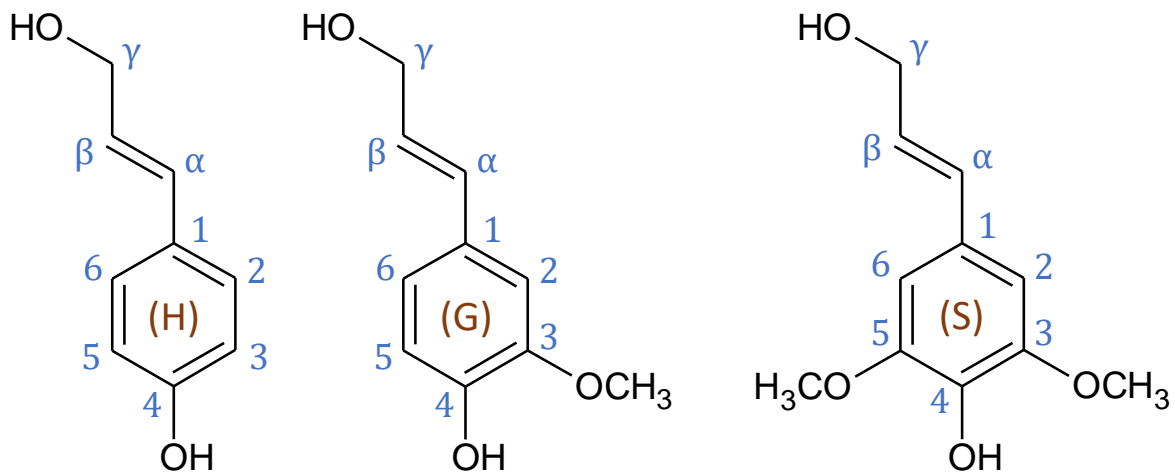


Figure 12. Structures chimiques des trois alcools phénylpropanes ou monolignols précurseurs de la lignine. (H) : alcool p-coumarylique donnant l'unité p-hydroxyphényl, (G) : alcool coniférylique donnant l'unité guaiacyle, (S) : alcool sinapylique donnant l'unité syringyle. Les unités G et S sont respectivement mono- et di-substitués en position C-3 et C-5 du noyau aromatique.

Ils sont composés d'un noyau aromatique fonctionnalisé par un hydroxyle en position -para et par une chaîne aliphatique $C_3H_4(OH)$ sur le carbone numéroté C-1. L'alcool p-coumarylique ne possède pas d'autres substituants. L'alcool coniférylique possède un groupement hydroxyméthyle en position C-3 du noyau aromatique.

2- La lignine

L'alcool sinapylique possède deux groupements hydroxyméthyle, en positions C-3 et C-5 du noyau aromatique. Les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique conduisent aux unités respectives H, G et S dans la structure de la lignine.

La synthèse des monolignols a lieu dans le cytoplasme des cellules végétales via un processus enzymatique complexe, appelé voie du « *Shikimate* » (Grima-Pettenati et al., 2012 ; Zhao et Dixon, 2011). Elle est initiée avec la désamination d'une molécule de phénylalanine. Plus de dix enzymes jouant un rôle dans la synthèse biologique des monolignols ont été identifiées (Herrmann et Weaver, 1999 ; Rippert et al., 2009). Après leur synthèse, les monolignols sont transportés dans les parois cellulaires végétales où ils subissent une oxydation par des laccases, peroxydases et autres oxydases phénoliques (Davin et al., 2008 ; Freudenberg et Neish, 1968 ; Ralph et al., 2004). Les radicaux phénoliques formés sont stabilisés par résonance (positions O-4, C-1, C-3, C-5 et C- β) donnant lieu à plusieurs molécules réactives qui se recombinent par la suite pour former la lignine (**Figure 13**).

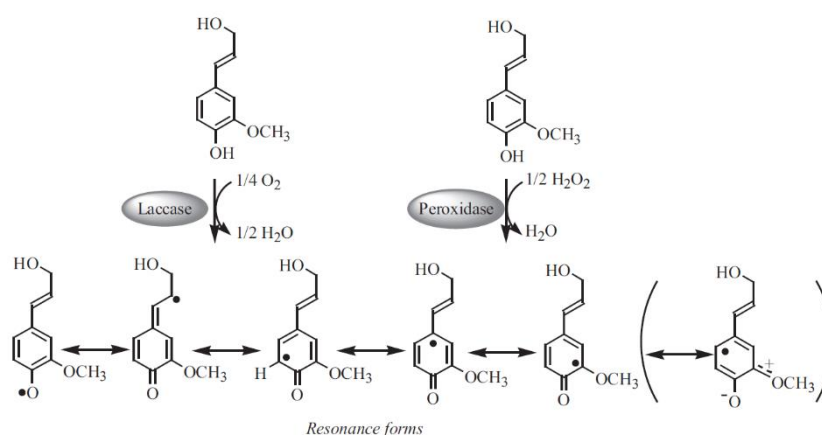


Figure 13. Oxydation enzymatique des monolignols et formation de radicaux phénoliques stabilisés par résonance (Ek et al., 2009).

Le processus de lignification démarre à l'angle des cellules de la lamelle moyenne et dans la paroi secondaire S1 puis se poursuit en direction du lumen (Donaldson, 2001 ; Möller et al., 2006). Le premier produit de la lignification est un dimère formé entre deux monolignols oxydés, mettant en jeu le carbone C- β d'un monomère et les carbones C- β ou C-5 d'un deuxième monomère (Ralph et al., 2004). La polymérisation en chaîne se poursuit avec addition d'un nouveau radical phénolique, etc. Seul un radical peut être présent par chaîne de polymère en croissance (Ralph et al., 2019).

Le délai entre la polymérisation et l'exportation d'une quantité définie de dimères, trimères ou oligomères par les cellules devrait jouer un rôle déterminant dans la structure de la lignine. La découverte de l'enzyme *p-Coumaroyl-CoA:monolignol transferase* (PMT) montre ainsi que la lignification n'est pas uniquement dictée par la présence de monolignols oxydés mais aussi par le processus lié à leur dépôt dans les parois cellulaires (Petrik et al., 2014 ; Wilkerson et al., 2014). Une fois les radicaux générés, la polymérisation en chaîne est un processus décrit comme purement chimique qui ne serait dirigé par aucune enzyme ou protéine. Cette théorie proposée par Freudenberg et Neish (1968) permet d'expliquer la plupart des observations structurales de la lignine grâce à des expériences *in vitro* sur des composés phénoliques (Ralph et al., 2008). La recombinaison des radicaux est aléatoire, donnant lieu à une structure complexe, hétérogène et variable. Quels mécanismes évolutifs pourraient favoriser l'émergence d'une telle structure ? La lignine assure une protection des polysaccharides vis-à-vis des attaques microbiennes. Or, une structure irrégulière serait plus résistante aux agressions environnementales qu'une structure définie et ordonnée (Sederoff et al., 1999). De plus, la combinaison aléatoire de radicaux phénoliques paraît une solution idéale pour que la lignine puisse s'intercaler entre les chaînes ordonnées de polysaccharides, combler les vides et ainsi participer à la formation des parois cellulaires végétales en les rendant hydrophobes (Ralph et al., 2008).

Les motifs structuraux principaux de la lignine sont représentés en **Figure 14**. On retrouve des liaisons éther β -O-4, α -O-4 et 5-O-4 et des liaisons carbone-carbone β -5, 5-5, β -1 et β - β dont les proportions approximatives sont présentées dans le **Tableau 5**. La position C- β est la plus réactive et participe majoritairement à la formation des liaisons de la lignine. On retrouve les unités H principalement dans la lignine du bois de compression et des plantes herbacées, les unités G dans les lignines de conifères et les parois secondaires S2 des cellules de feuillus et les unités S dans les lignines de feuillus (**Tableau 6**). Les unités S de la lignine sont substituées en position C-3 et C-5 du noyau aromatique. Les unités S ne peuvent donc pas participer à la formation de liaisons 5-5, β -5 et 4-O-5. La réticulation qui conduit à une structure condensée de la lignine est augmentée en présence d'unités G et diminuée en présence d'unités S (Dimmel, 2010). Autrement dit, les lignines riches en unités S (bois de feuillus) ont une structure plus linéaire. On retrouve également un taux plus élevé de liaisons éther β -O-4 dans les lignines riches en unités S (Shimizu et al., 2012).

2- La lignine

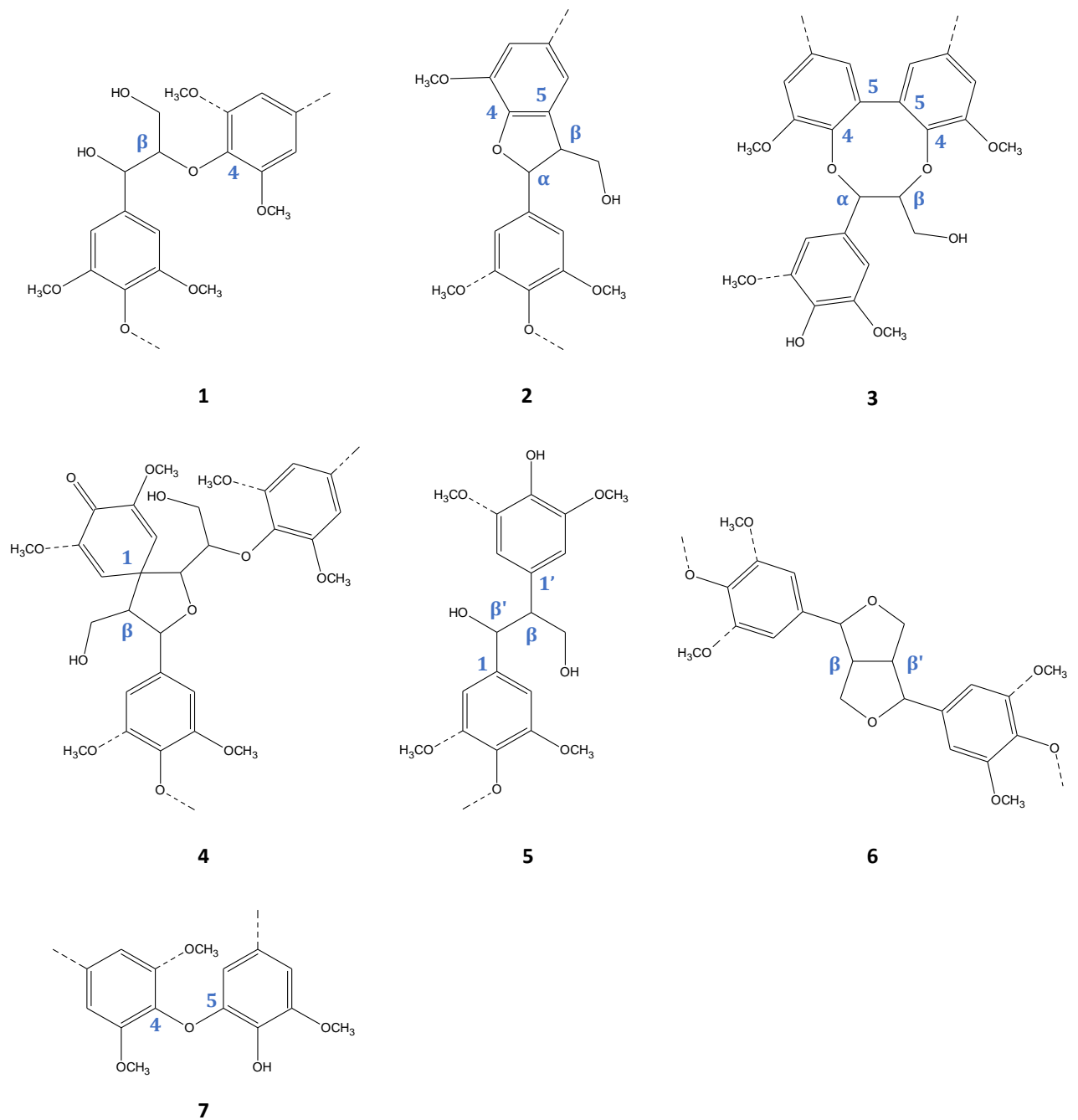


Figure 14. Motifs structuraux majoritaires connus de la lignine native (Ralph et al., 2019). Structure 1 : β -éther, liaison β -O-4 ; Structure 2 : phénylcoumarane, liaisons β -5 et α -O-4 ; Structure 3 : dibenzodioxocine, liaisons β -O-4, 5-5 et α -O-4 ; Structure 4 : spirodiénone (diarylpropane), liaison β -1 ; Structure 5 : diarylpropane, liaison β -1 ; Structure 6 : résinol, liaison β - β ; Structure 7 : biphényl'éther, liaison 5-O-4.

Tableau 5. Proportion des unités structurales principales de la lignine native dans les bois résineux et feuillus (Chakar et Ragauskas, 2004 ; Dimmel, 2010). Les liaisons α -O-4 et 5-5 seraient uniquement présentes dans la structure dibenzodioxocine (Ralph et al., 2019).

Unités (liaisons)	Résineux (% approximatif)	Feuillus (% approximatif)
β -éther (β -O-4)	50	60
Phénylcoumarane (β -5)	11	6
Biphényl (5-5)	18	10
α -éther (α -O-4)	8	8
Diarylpropane (β -1)	7 ^a	7 ^a
Biphényléther (5-O-4)	5	5
Résinol (β - β)	2	2

^a D'après certains auteurs, le groupement OH phénolique reste non-éthérifié dans un motif comprenant une liaison β -1. L'absence de branchement devrait donc conduire à des proportions d'unités H inférieures à 5 % dans les lignines de résineux. (Ralph et al., 2019).

Tableau 6. Proportions moyennes des unités H (alcool *p*-coumarylique), G (alcool coniférylique) et S (alcool sinapylique) dans la lignine des bois résineux, de feuillus et chez les herbacées (Ek et al., 2009).

Origines	Unités H (%)	Unités G (%)	Unités S (%)
Bois résineux (<i>softwood</i>)	< 5	> 95	~ 0
Bois feuillus (<i>hardwood</i>)	0 – 8	25 – 50	46 – 75
Herbacées	5 – 33 ^a	33 – 80	20 – 54

^a Certains auteurs soulignent que les proportions d'unités H sont parfois surestimées en fonction des méthodes analytiques employées et qu'elles ne dépassent en moyenne pas 5 % (Ralph et al., 2019).

Ces liaisons sont plus facilement rompues lors des procédés Kraft. Par conséquent, les bois de feuillus sont moins récalcitrants aux procédés de délignification que les bois résineux. La structure chimique de la lignine n'est pas complètement élucidée. Néanmoins, la RMN 2D est une des avancées analytiques permettant de proposer de nouveaux modèles structuraux de la lignine native, avec une structure plus linéaire que dans les modèles initiaux (**Figure 15**, Ralph et al., 2019).

2- La lignine

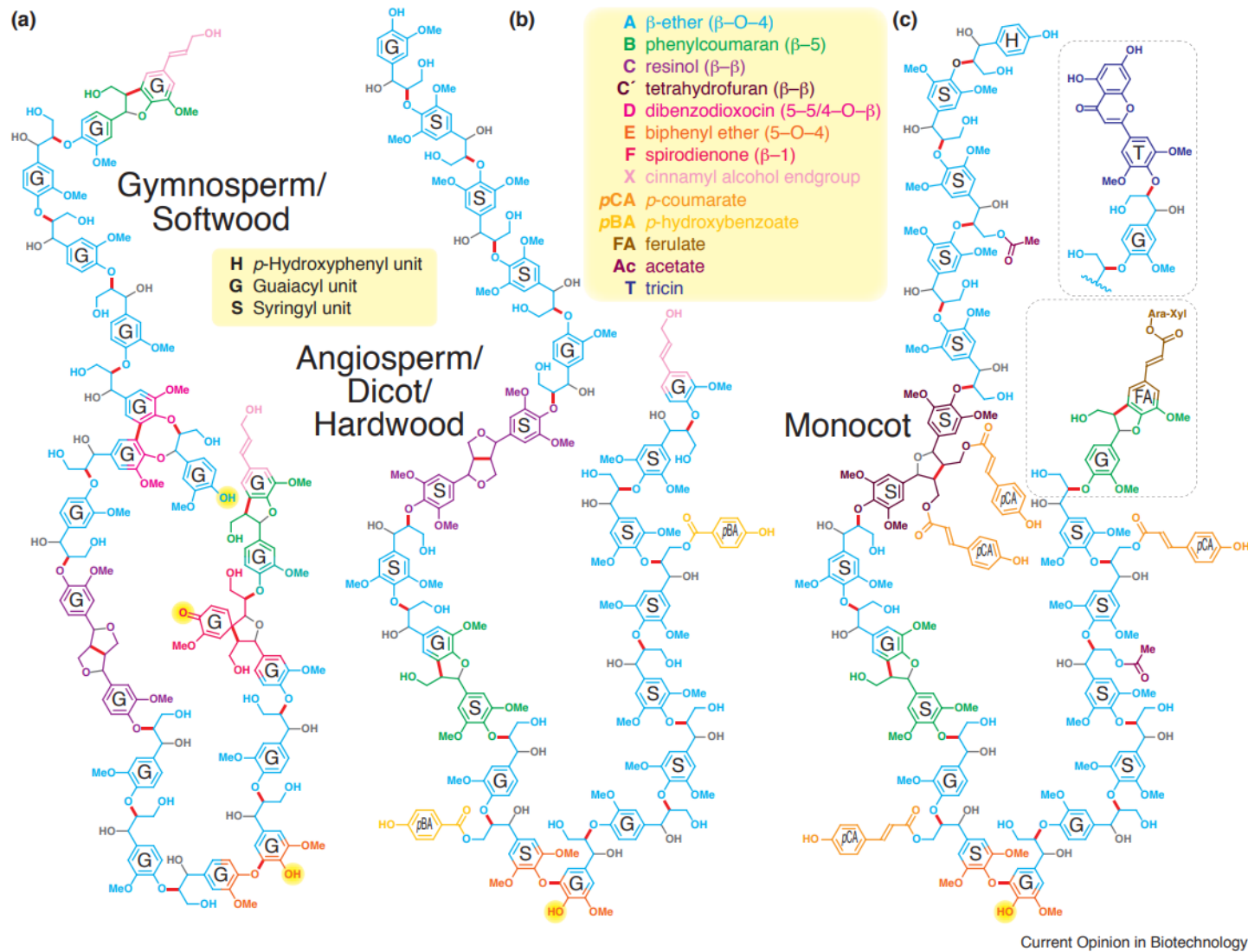


Figure 15. Modèles de structure de la lignine. **(a)** Lignine de bois résineux. **(b)** Lignine de bois de feuillus ; **(c)** Lignine d'herbacées (Ralph et al., 2019).

2.2.3. Biodégradation

Les parois fortement lignifiées contenant un pourcentage important d'unités G sont plus résistantes aux attaques des champignons « *white-rot* », probablement pour des raisons d'encombrement stérique (Ek et al., 2009). Les champignons « *brown-rot* » tels que *Gloeophyllum trabeum* attaquent préférentiellement les polysaccharides (réaction Fenton) mais ils sont aussi capables de modifications structurales légères de la lignine. Les taux de lignine et d'unités G n'influencent pas la vitesse de biodégradation des « *brown-rot* » (Ek et al., 2009). La compréhension des mécanismes naturels de biodégradation de la lignine a son intérêt dans un but d'amélioration des procédés de bioraffinage du bois. Ces mêmes espèces sont utilisées afin de prétraiter des copeaux de bois avant un bioraffinage mécanique, thermomécanique et/ou chimique. Les oxydoréductases lignolytiques peuvent être modifiées par bio-ingénierie afin de développer de nouveaux biocatalyseurs (Camarero et al., 2014).

2.3. Lignines techniques et procédés d'extraction

2.3.1. Principaux procédés d'extraction de la lignine

2.3.1.a. Vue d'ensemble

Quatre principaux procédés sont aujourd'hui développés pour extraire la lignine de la biomasse lignocellulosique : les procédés Kraft, Soda, sulfite et Organosolv. Ils sont basés sur l'utilisation d'agents chimiques ou de solvants organiques. Les deux premiers sont des procédés conduits en conditions alcalines, en présence le plus souvent de soude (NaOH). Le procédé Kraft combine l'utilisation de NaOH et de sulfure de sodium (Na_2S). Le procédé sulfite est conduit en présence d'acide sulfureux (SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-}) sur des gammes de pH variables entre 1,5 et 9. Le procédé Organosolv a lieu en présence de solvants organiques (tels que des mélanges eau/éthanol). Ce dernier n'est pas utilisé à l'échelle industrielle du fait de son coût élevé. Les procédés Soda et Organosolv conduisent à des lignines exemptes de sulfure et de résidus inorganiques. Historiquement, le procédé Soda inventé en Angleterre en 1851 par Burgess et Watts, a été le premier à être industrialisé (Bajpai, 2018). Il a été rapidement supplanté par le procédé Kraft, introduit en 1879 par le chimiste allemand Dahl (Bajpai, 2018). Aujourd'hui, 95 % des pâtes et papiers sont produits via le procédé Kraft (Belgacem et Pizzi, 2016). Le procédé Organosolv s'est développé dans les années 1970 dans le but de dégrader efficacement la biomasse sans utiliser de réactifs soufrés (Belgacem et Pizzi, 2016).

2- La lignine

Chacun de ces procédés opère à des conditions réactionnelles spécifiques avec des avantages/inconvénients propres (**Tableau 7**). Le **Tableau 8** présente les principaux producteurs de lignine dans le monde. Les lignines techniques produites en plus fort tonnage sont les lignosulfonates et les lignines Kraft. La **Figure 16** présente le type de liaisons que peuvent contenir les lignines techniques. La lignine extraite des procédés Kraft, sulfite et Soda est obtenue sous forme de liqueur noire. Comme précédemment décrit, les liqueurs noires sont source d'énergie lorsqu'elles sont converties par voie thermo-chimique telles que la combustion (électricité, vapeur), la pyrolyse (fuel liquide), la conversion hydrothermique (« hydrochar ») ou la gazéification (H₂, CO, CO₂). Les liqueurs noires peuvent être valorisées grâce à des procédés de purification ayant pour but l'élimination des cendres et la régénération de la lignine (Thies et Klett, 2016). La pureté des lignines techniques obtenues dépend non seulement des procédés d'extraction mais aussi des procédés de purification des liqueurs noires. Des lignines de haute pureté peuvent par exemple être obtenues via le procédé Kraft (ex : procédé Lignoboost™) (Tomani, 2010).

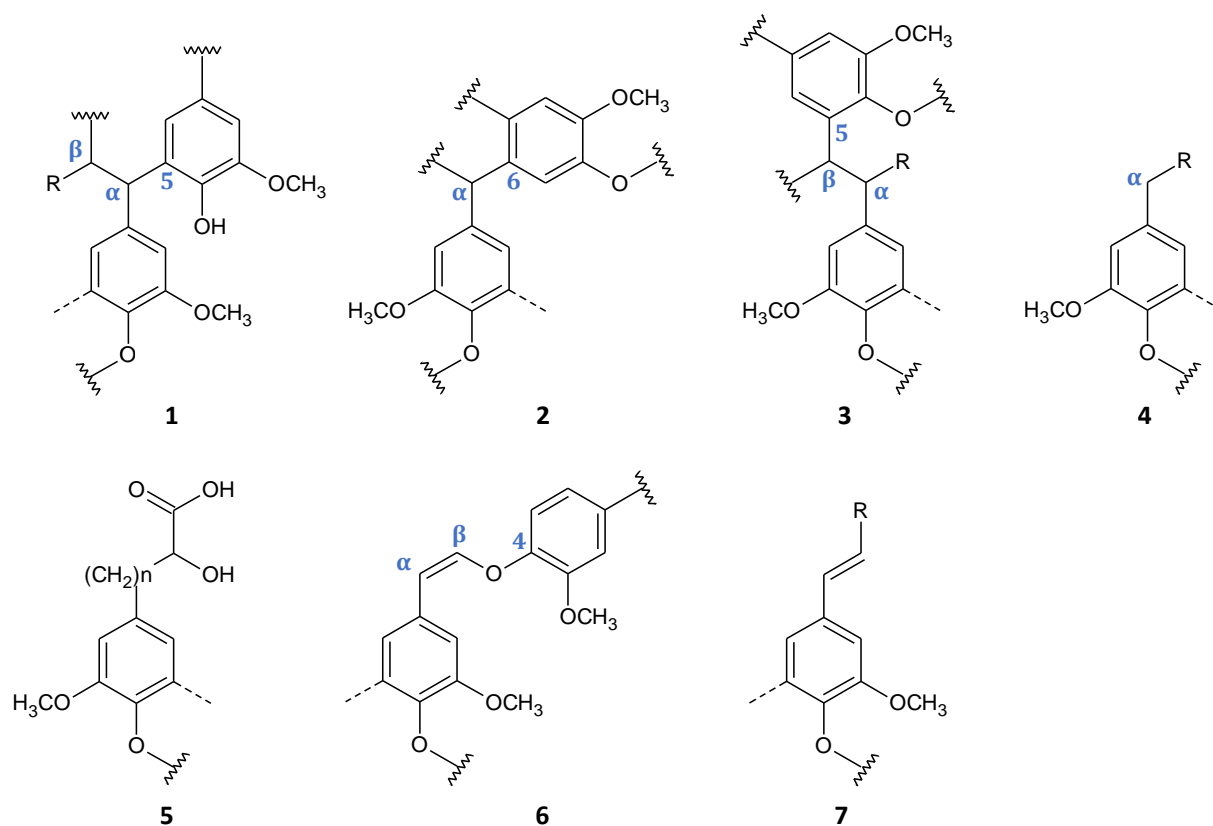


Figure 16. Liaisons chimiques spécifiques des lignines techniques. Structure 1 : R= OAr / OAlk, OH / Ar, Alk, H ; Structure 3 : R= Alk, H / OAlk, OH ; Structures 4 et 7 : R= Ar (Berlin et Balakshin, 2014).

Chapitre 1

Tableau 7. Comparaison des procédés classiques de séparation de la biomasse lignocellulosique (Al-Kaabi et al., 2018 ; Annergren et Germgård, 2014 ; Doherty et al., 2011 ; Mandlekar et al., 2018 ; Muurinen, 2000 ; Prinsen et al., 2013 ; Thies et Klett, 2016).

Procédés	Caractéristiques réactionnelles		Biomasses les plus utilisées	Avantages	Inconvénients
Kraft (alcalin)	160 – 180 °C		Bois feuillus Bois résineux	Pâtes résistantes et de qualité	Délignification incomplète
	pH 9 – 13,5 2 h Na ₂ S + NaOH			Efficacité Rapidité Autonome en énergie	Protonation des groupements acides de la lignine Odeur (mercaptans)
Soda (alcalin)	150 – 200 °C		Bois feuillus Herbacées	Pas de sulfure Utilisation de ressource non-forestière possible	Pâtes de moins bonne qualité que le procédé Kraft
	pH 9 – 10 NaOH 10 – 16 % (m/m) Réacteur pressurisé			Lignine moins dégradée que dans le procédé Kraft Régénération des agents de cuisson peu coûteuse Traitement des effluents efficace.	
Sulfite	120 – 180 °C	Sulfite acide (pH 1,5 – 2)	Bois feuillus	Bonne sélectivité vis-à-vis de la délignification Procédé flexible Variété d'agents de cuisson et de bases Procédé mono ou multi-étapes	% S élevé (4 - 8 % (m/m)) Régénération des agents de cuissons parfois difficile Peu ou pas d'utilisation de bois résineux
	pH 5 – 7 2 – 7 h SO ₂ + HSO ₃ ⁻ + SO ₃ ²⁻ + Na ⁺ / Ca ²⁺ / Mg ²⁺ / NH ₄ ⁺	Bisulfate (pH 3 – 5) Sulfite neutre (pH 6 – 9)			
Organosolv (solvants organiques)	140 – 220 °C		-	Lignine ultra-pure Pas de sulfure Peu d'impuretés métalliques et de cendres	Coût élevé Pâtes de moins bonne qualité que le procédé Kraft Non-autonome en énergie Température et pression élevées

2- La lignine

Tableau 8. Principaux producteurs communiquant sur leur production de lignines extraites par bioraffinage 2G et données de production. Tous les producteurs principaux de lignine ne sont pas listés, notamment ceux d'Asie. Seules les lignines Kraft et les lignosulfonates sont produits à l'échelle industrielle. Les lignines Organosolv sont produites à échelle pilote. Le procédé Soda a été supplanté par le procédé Kraft (Al-Kaabi et al., 2018). Le procédé Lignoboost™ permet d'extraire la lignine des liqueurs noires par précipitation au CO₂ suivi d'un lavage à l'H₂SO₄ (Tomani, 2010). Le procédé Lignoforce™ fonctionne également par précipitation au CO₂ de la lignine précédée d'une oxydation O₂ des liqueurs noires. Le procédé TMP-bio® combine un traitement chimique, mécanique et d'hydrolyse enzymatique (FPInnovations, 2018).

Organismes	Implantations principales	Exemples de bioraffinerie	Capacités moyennes (2018)	Types de lignine (marques déposées)	Procédés	Références
Stora Enso	Finlande	Sunila	50 000 t.an ⁻¹	Lignine Kraft (Lineo™)	Technologie Lignoboost™	Li et al., 2019 Stora Enso, 2019
Domtar Corporation	Amérique du Nord	Plymouth	30 000 t.an ⁻¹	Lignine Kraft (BioChoice®)	Technologie Lignoboost™	Domtar, 2019 Li et al., 2019
Borregaard LignoTech	Norvège	Sarpsborg	150 000 t.an ⁻¹	Lignosulfonates	Technologie Bali™	Tjosås, 2017 Wertz et al., 2017
Borregaard & Rayonier Advanced Materials	USA	Floride	100 000 t.an ⁻¹	Lignosulfonates	Procédé au sulfite	Borregaard LignoTech, 2019
Domsjö Fabriker	Suède	Örnsköldsvik	120 000 t.an ⁻¹	Lignosulfonates	Procédé au sulfite	Domsjö Fabriker, 2019
West Fraser	Canada	Hinton, Alberta	120 t.j ⁻¹	Lignine Kraft (Amallin™)	Technologie LignoForce™	West Fraser, 2019
FPInnovations	Canada	Thunder Bay et Pointe-Claire	30 t.j ⁻¹ Pilote	Lignine Kraft Lignine-H™	Technologie LignoForce™ Technologie TMP-bio®	FPInnovations, 2018
UPM	Finlande	Kaukas	-	Lignine Kraft (BioPiva™)	Procédé Kraft	UPM, 2019
Nippon Paper Group	Japon	Gotsu	-	Lignosulfonates (SAN X®, VANILLEX® et PEARLLEX®)	Procédé au sulfite	Nippon Paper Group, 2019

2.3.1.b. Procédé Kraft

Le procédé Kraft conduit à l'obtention d'une lignine technique hydrophobe contenant 2 – 3 % de sulfure sous forme de thiols qualifiée de lignine Kraft (Berlin et Balakshin, 2014 ; Mandlekar et al., 2018). Des impuretés de nature polysaccharidique ou des cendres sont aussi présentes. Dans le procédé Kraft, une solution alcaline appelée liqueur blanche, contenant les réactifs NaOH et Na₂S est mise à réagir avec les copeaux de bois dans un digesteur (réacteur). La matière lignocellulosique est traitée à des températures d'environ 170 °C pendant 2h, ceci ayant pour effet de dissoudre la lignine et de libérer les fibres cellulosiques sous forme de pâte (Bajpai, 2018 ; Thies et Klett, 2016). La délignification a lieu après une étape de diffusion des réactifs, elle est conduite pendant une montée en température, de 150 à 170 °C environ (Doherty et al., 2011). Des fragments de lignine solubles en milieu alcalin sont générés dans les effluents de liqueurs noires. Les liqueurs noires Kraft comportent également des produits de décomposition des polysaccharides (acides glycolique, lactique, formique, acétique) et des composés extractibles (Diop, 2014). La composition des liqueurs noires (**Tableau 9**) dépend de la source de bois et des conditions réactionnelles.

Tableau 9. Composition de liqueurs noires obtenues par procédés Kraft commerciaux (Fatehi et Chen, 2016).

Source de liqueur noire	% Solide (m/m)	% Lignine (m/m)	Taux de cendre (% (m/m))	pH
Résineux	40,0	30,2	52,5	13,6
Résineux	41,0	29,6	47,0	13,3
Feuillus	49,7	27,9	48,4	13,5
Résineux	18,3	6,38	8,43	13,4
Résineux	12,7	4,0	-	-
Résineux/Feuillus	21,0	7,1	-	-

Afin de récupérer la lignine, elle est précipitée en diminuant le pH (5 – 7,5) à l'H₂SO₄ ou au CO₂ (Doherty et al., 2011). Néanmoins, d'autres méthodes d'extraction de la lignine des liqueurs noires Kraft existent : par électrochimie, par utilisation de cations métalliques, de membranes céramiques ou de liquides ioniques par exemple (Belgacem et Pizzi, 2016 ; Diop, 2014). Les masses molaires des lignines Kraft sont de l'ordre de 1 000 – 3 000 g.mol⁻¹ (Mandlekar et al., 2018). Les conditions alcalines du procédé sont responsables de la scission de liaisons éther.

2- La lignine

Les liaisons α -O-4 de la lignine seraient plus facilement rompues que les liaisons β -O-4, mais les liaisons diaryléther 4-O-5 ne seraient pas modifiées (Doherty et al., 2011). Le pourcentage de groupements hydroxyle phénoliques et de groupements carboxyliques est plus important dans la lignine Kraft que dans la lignine native (Diop, 2014). Les mécanismes mis en jeu lors du procédé Kraft ont été largement étudiés. En conditions alcalines, les groupements phénoliques libres sont déprotonés ($-O^-$ en position para). Si un groupement $-OH$ ou $-OR$ (alkoxy, phénoxy) est présent en position α de la chaîne alkyl, alors celui-ci est premièrement hydrolysé conduisant à la formation spontanée d'un intermédiaire méthyle quinone (Belgacem et Pizzi, 2016 ; Schutyser et al., 2018) (**Figure 17**). Deuxièmement, une attaque nucléophile a lieu sur le C- α . Dans le cas du procédé Kraft, une attaque nucléophile de l'anion HS^- forme un intermédiaire benzyl mercaptide. S'en suit directement le clivage de la liaison β -O-4 pour donner un épisulfide en position C- β de la chaîne alkyl et un anion phénolique libre (Schutyser et al., 2018).

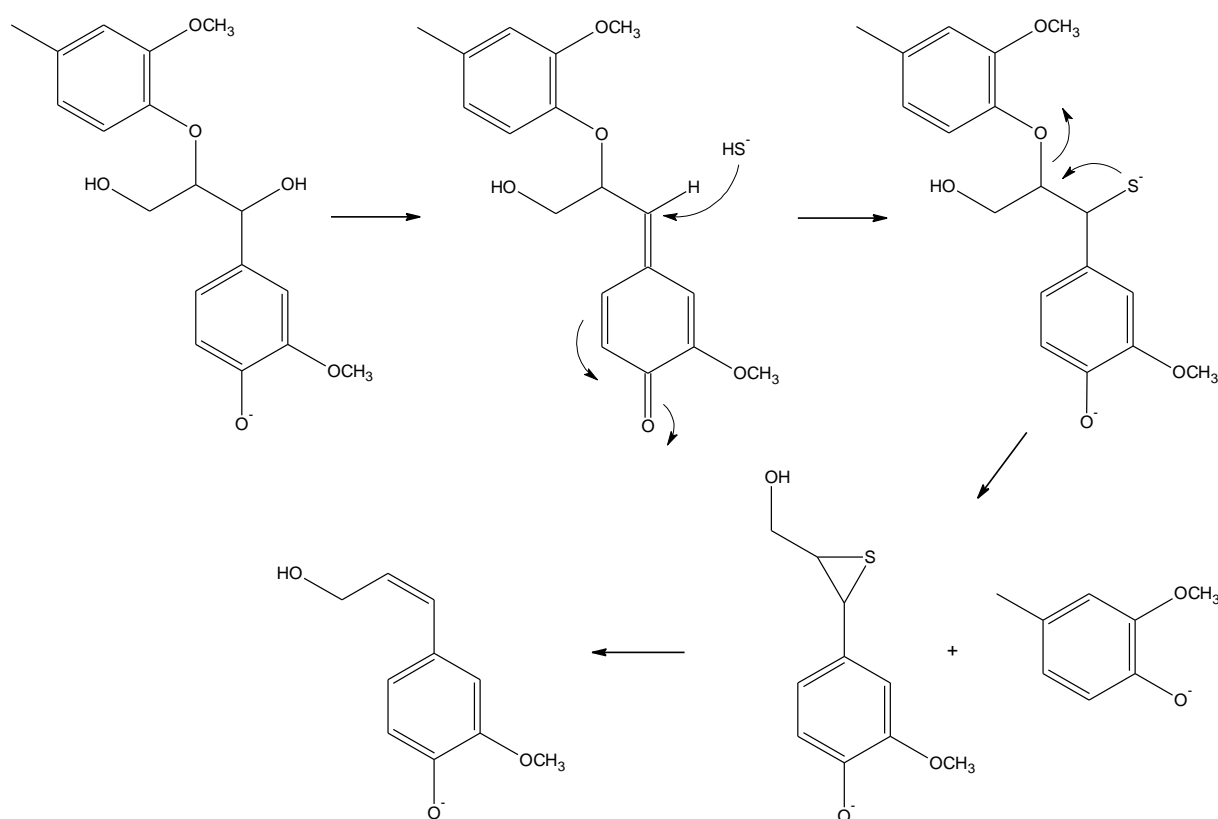


Figure 17. Réactivité de la lignine en conditions alcalines, exemple du procédé Kraft. Déprotonation du $-OH$ phénolique libre, formation de l'intermédiaire méthyle quinone, attaque nucléophile du réactif HS^- , scission de la liaison β -O-4, formation d'un épisulfide et d'un anion phénolique, formation de l'alcoolate coniférylique (Belgacem et Pizzi, 2016 ; Schutyser et al., 2018).

Le mécanisme se reproduit sur l'anion phénolique libre nouvellement formé. L'épisulfide se décompose par la suite, ce qui explique le faible taux de sulfure inséré dans la structure de la lignine Kraft comparé aux lignosulfonates. Des composés issus de l'épisulfide, tel que l'alcool coniférylique, sont sujets à la repolymérisation. De nouvelles liaisons C-C sont aussi formées en parallèle via une réaction compétitive à la précédente entre l'intermédiaire méthyle quinone et un fragment de lignine nucléophile formé *in-situ*. La condensation a lieu principalement en position C-5 du noyau aromatique et le degré de condensation de la lignine Kraft est supérieur à celui de la lignine native (Berlin et Balakshin, 2014). Si un bon groupe partant est présent en position C- β , alors la scission de la liaison β -O-4 prédomine sur les réactions de condensation. Une autre réaction de scission de la liaison β -O-4 a été identifiée, plus lente que celle mettant en jeu les ions HS⁻ et la formation d'un benzyl mercaptide. Dans le cas de groupements phénoliques non-libres, le mécanisme ne passe pas par un intermédiaire méthyle quinone (**Figure 18**).

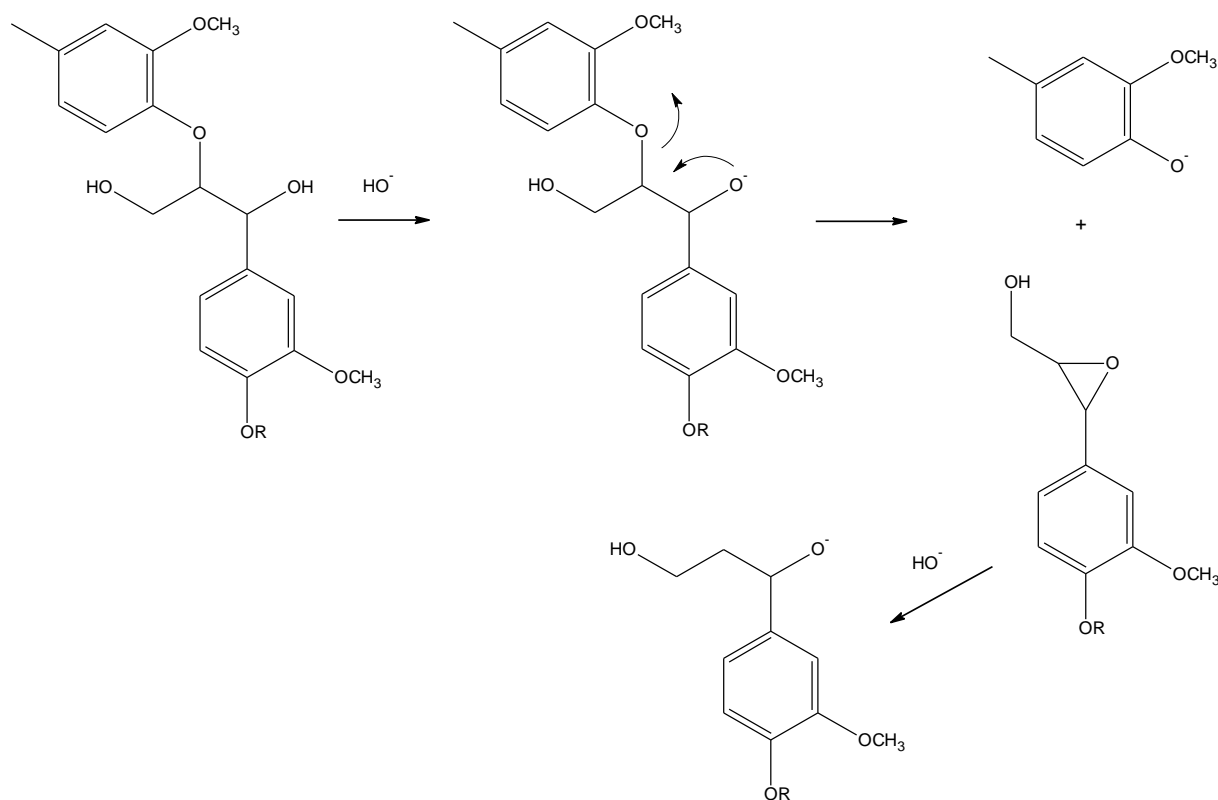


Figure 18. Réactivité de la lignine en conditions alcalines sur un groupement phénolique éther. Hydrolyse du groupement en C- α , scission de la liaison β -O-4, formation d'un oxirane et d'un anion phénolique, ouverture de cycle de l'oxirane (Belgacem et Pizzi, 2016 ; Schutyser et al., 2018).

2- La lignine

Une déprotonation a lieu au niveau des groupements -OR ou -OH en position C- α conduisant à la formation d'un oxirane en position C- β de la chaîne alkyl et d'un anion phénolique libre. La libération de ce dernier est lente et régit la cinétique de la réaction. Les liaisons β -1 et β -5 de la lignine native ne sont pas rompues lors du procédé Kraft mais elles évoluent vers la formation de structures de type stilbène (Berlin et Balakshin, 2014) où la chaîne alkyl entre deux noyaux aromatiques possède une insaturation C=C sans groupement hydroxyle (**Figure 16**, structure 7).

2.3.1.c. Procédé Soda

Le procédé Soda était utilisé à l'origine pour produire des pâtes à papier à partir de ressources non-forestières (herbes, bagasse, kenaf, etc.). Tout comme le procédé Kraft, les conditions sont alcalines et la fraction riche en lignine comprend des impuretés de nature polysaccharidique ou des cendres. En revanche, les lignines obtenues sont exemptes de sulfure. La biomasse lignocellulosique est chauffée sous pression à des températures de 140 – 170 °C en présence de 13 – 16 % (*m/m*) de NaOH (Al-Kaabi et al., 2018). Comme pour le procédé Kraft, la réactivité passe en grande partie par l'intermédiaire méthyle quinone. Les lignines issues du procédé Soda ont une majorité de structures vinyl éther et les liaisons β -O-4 ne sont pas préférentiellement rompues (Berlin et Balakshin, 2014). La délignification est ainsi moins efficace que pour le procédé Kraft. L'efficacité du procédé est améliorée par l'utilisation d'antraquinone (procédé soda-AQ), permettant le clivage des liaisons β -O-4 par attaque nucléophile sur l'intermédiaire méthyle quinone (Prinsen et al., 2013). D'autre part, une délignification plus poussée est observée dans le cas du procédé Soda-O₂ avec un ratio S/G inférieur, conduisant à moins de liaisons β -O-4 et moins de groupements carboxyliques par comparaison avec les lignines Kraft et Soda-AQ (Prinsen et al., 2013).

En l'absence d'un nucléophile (ions HS⁻), la réaction principale consiste pour le procédé Soda en l'élimination du groupement alkyl terminal (-CH₂OH) qui libère du formaldéhyde (**Figure 19**) et conduit à un composé énol-éther (**Figure 16**, structure 6) (Schutyser et al., 2018).

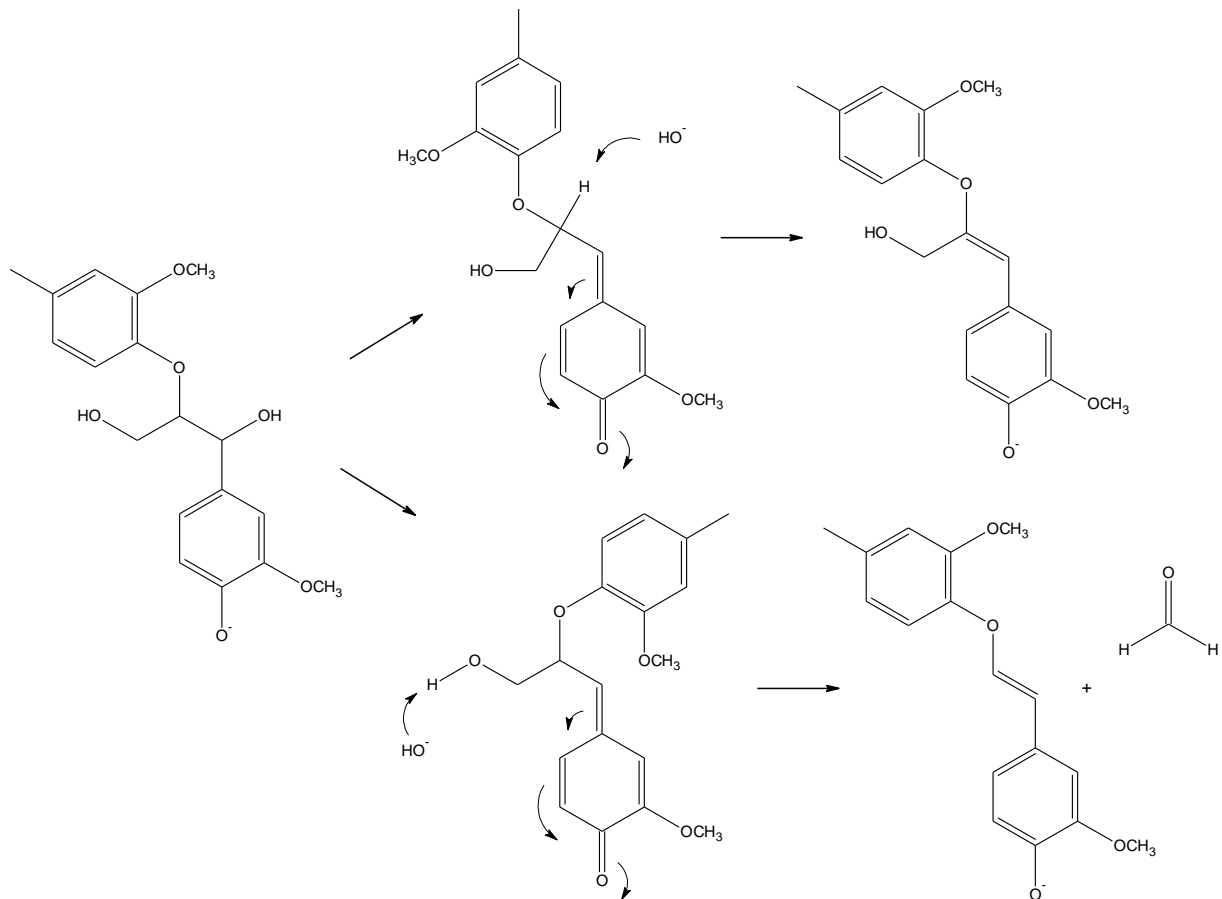


Figure 19. Réactivité de la lignine dans le cas du procédé Soda. La réaction préférentielle sur l'intermédiaire méthyle quinone libère du formaldéhyde (Belgacem et Pizzi, 2016).

2.3.1.d. Procédé Sulfite

Les procédés au sulfite conduisent à des lignines contenant des groupements sulfonate et sont appelées « lignosulfonates ». Elles sont solubles en milieu aqueux contrairement aux autres lignines techniques, même à pH faible (Schutyser et al., 2018). Les réactifs caractéristiques du procédé au sulfite sont le dioxyde de soufre SO₂ dissous dans l'eau et les ions sulfite HSO₃⁻ et SO₃²⁻. En fonction de leurs proportions respectives, le pH des liqueurs de cuisson peut être ajusté. On distingue le procédé sulfite acide (pH 1,5 – 2), bisulfate (pH 3 – 5) ou sulfite neutre (pH 6 – 9) (Hanhikoski, 2014). Les bases utilisées sont principalement les cations Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ et NH₄⁺. Dans le cas du procédé sulfite neutre, du carbonate de sodium (Na₂CO₃) et du NaOH sont ajoutés pour neutraliser le pH (Hanhikoski, 2014).

La réaction entre la lignine et l'H₂SO₃ conduit tout d'abord à la formation d'acide lignosulfonique. Ensuite, la formation de complexes lignosulfonates avec les cations en présence permet la dissolution et la séparation de la lignine. Pour finir, la fragmentation des lignosulfonates a lieu.

2- La lignine

Cette dégradation, qui n'est pas nécessaire pour le transfert de la lignine de la phase solide à la phase liquide, donne lieu à une variété de masses molaires dépendantes des conditions réactionnelles. Les masses molaires des lignosulfonates varient communément entre 10 000 et 40 000 g.mol⁻¹ (Doherty et al., 2011).

La structure de la lignine est fortement modifiée par le procédé au sulfite avec la formation de nouvelles liaisons C-C, une diminution de la proportion de liaisons éther, un pourcentage de soufre de 4 – 8 %, supérieur aux autres lignines techniques (*m/m*) ainsi qu'un taux de cendre élevé (Schutyser et al., 2018). Les liaisons éther β -O-4 et α -O-4 sont clivées par la catalyse acide en passant par un intermédiaire méthyle quinone (**Figure 20**) ou par une substitution nucléophile d'ordre 2 (SN₂) (Doherty et al., 2011). La scission des liaisons aryl éther conduit à la formation de carbocations benzyliques stabilisés par résonance.

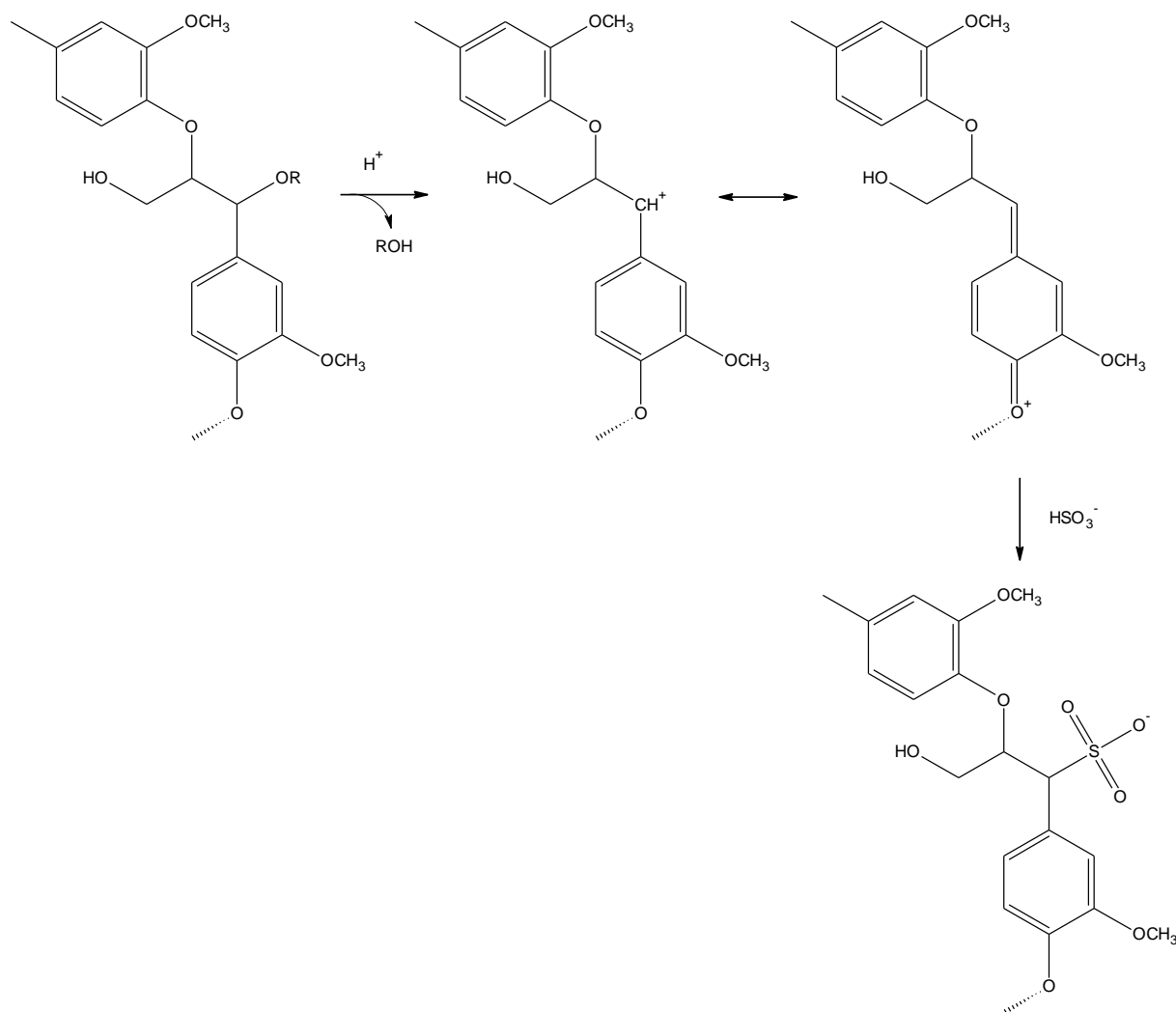


Figure 20. Sulfonation de la lignine en position C- α de sa chaîne alkyl dans le cas du procédé au sulfite.

Ceux-ci se recombinent pour former de nouvelles liaisons C-C. Des réactions de condensation inter ou intramoléculaires peuvent se produire au niveau d'un oxygène benzylique. Les carbocations produits au moment de la scission de liaisons éther réagissent avec les ions bisulfites. Les chaînes pendantes de la lignine sont sulfonées, majoritairement sur la position α (quel que soit le pH) ainsi qu'au niveau des groupements hydroxyle conjugués (Berlin et Balakshin, 2014). Les groupements carbonyle sont également sujets à la sulfonation. La proportion relative de groupements sulfonate est d'environ 13 %, soit un sulfonate pour deux unités phénylpropane et la proportion de groupements carboxyliques est de 4 % (Berlin et Balakshin, 2014). Les lignosulfonates possèdent une structure fortement réticulée.

Les lignosulfonates peuvent être isolés par précipitation dans l'alcool, dialyse, électrodialyse, exclusion ionique, ultrafiltration, filtration membranaire ou extraction par des amines (Xu et Ferdosian, 2017). L'ultrafiltration est la méthode la plus utilisée industriellement bien que la lignine isolée contienne des impuretés telles que des hémicelluloses (Thies et Klett, 2016).

2.3.1.e. Procédé Organosolv

Le procédé Organosolv vise à solubiliser la lignine à l'aide de solvants organiques tout en dégradant le moins possible la cellulose (Muurinen, 2000). Les lignines Organosolv ne contiennent pas de sulfure et ont des masses molaires souvent plus faibles que les autres lignines techniques (environ $5\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Faruk et Sain, 2016). Les solvants les plus couramment utilisés sont les alcools (méthanol, éthanol, butanol), les éthers cycliques (THF, dioxane), les polyols (éthylène glycol, glycérol), ou les cétones (acétone). Des mélanges solvant organique/eau (40 – 80 % (m/m)) à des températures de l'ordre de 140 – 220 °C sont couramment employés (Xu et Ferdosian, 2017 ; Zhao et al., 2009). L'extraction peut être améliorée par usage de catalyseurs acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) ou d'acides organiques (acide formique, acide acétique). Parmi les procédés développés citons, le procédé Alcell - utilisant l'éthanol comme solvant et l'H₂SO₄ comme catalyseur (Pan et al., 2007), le procédé Acetosolv - utilisant l'acide acétique et l'acide chloridrique comme catalyseur (Vázquez et al., 1997) ou encore le procédé Milox ou Formacell - utilisant l'acide peroxyformique (acide formique et peroxyde d'hydrogène) (Ferrer et al., 2011). Des conditions alcalines peuvent accompagner le procédé Organosolv. Dans le cas du procédé Organocell, du NaOH et de l'antraquinone sont ajoutés au solvant méthanol à 30 % (v/v) (Rodríguez et al., 2010).

2- La lignine

Les liaisons β -O-4 sont majoritairement rompues et la structure des fragments de lignine Organosolv s'apparente à celle de la lignine native (Muurinen, 2000). Les réactions de condensation sont limitées en utilisant des solvants alcools plutôt que des acides carboxyliques (Faruk et Sain, 2016). Les lignines Organosolv comportent des groupement alkoxy en position C- α provenant du solvant (**Figure 16**, structure 3). Ces groupements pourraient protéger les liaisons β -O-4 et limiter la dégradation de la structure de la lignine native ainsi que les réactions de condensation. La formation de groupements ester par estérification est observée avec l'utilisation d'acides carboxyliques comme solvants (Schutyser et al., 2018).

2.3.2. Valorisation des lignines techniques

2.3.2.a. Applications industrielles

Bien que la lignine soit une ressource abondante qui suscite l'intérêt de la communauté scientifique à hauteur de 6 000 – 8 000 publications par an, elle est très peu valorisée dans des produits manufacturés à l'échelle industrielle. En plus de servir de source d'énergie (i.e. faible valeur ajoutée), les lignines techniques sont utilisées dans les secteurs suivants (Doherty et al., 2011 ; Garguiak et Lebo, 2000 ; Xu et Ferdosian, 2017) :

- Agriculture : alimentation animale, fertilisants, pesticides, séquestration de métaux ;
- Bâtiment : additifs pour l'asphalte, retardateur de prise ou agent de rhéologie dans les ciments ;
- Industrie chimique : émulsifiant, précurseur de polymère, résines échangeuses d'ions, adhésif ;
- Electronique : carbone activé, circuits imprimés, stockage d'énergie, batteries ;
- Transport : précurseur de résines polymères, fibres de carbone ;
- Textile : dispersant de teintures.

Actuellement, les lignines techniques les plus valorisées sont les lignosulfonates. Elles sont utilisées en priorité comme dispersants, puis comme liant et adhésif. Les lignosulfonates sont de bons tensioactifs pour les teintures, détergents, pesticides, peintures, etc. Dans le domaine de l'alimentation animale, les lignosulfonates servent de liant alimentaire tout en lubrifiant les équipements et en apportant du calcium et du sodium aux animaux.

La valorisation de ce type de lignine en molécules à haute valeur ajoutée a également été étudiée par Borregaard Lignotech pour la synthèse de vanilline (Tjosås, 2017) et par Gaylord Chemical pour la synthèse de DMSO (Laurichesse et Avérous, 2014). Les applications des lignosulfonates sont néanmoins limitées du fait des impuretés (inorganiques, polysaccharides, COV) qu'elles contiennent.

La lignine Kraft commence à être utilisée comme substitut du phénol à hauteur de 10 – 40 % dans les résines et adhésifs, sachant que le marché des résines phénoliques traditionnelles est de 10 – 15 Mt par an (Thies et Klett, 2016). On note également le remplacement des polyols par les lignines Kraft pour la synthèse de mousses de polyuréthane (PU) (Brodin et al., 2017 ; Chung et Washburn, 2013). Une des applications industrielles principales des lignines Kraft est leur conversion en fibres de carbone par la technique de « *melt-spinning* » (Choi et al., 2019 ; Nordström et al., 2013 ; Zhang et Ogale, 2014).

Les lignines Organosolv et Soda sont moins présentes dans les produits industrialisés du fait de leur moindre production. Pourtant, elles présentent un taux de sulfure faible ou inexistant, ce qui présente un avantage pour la synthèse d'adhésifs (ex : résines PU) (Brodin et al., 2017), l'obtention de fibres de carbone (micro ou nano) (Wool, 2005).

La dépolymérisation des lignines techniques par hydrogénolyse produit des synthons chimiques phénoliques. Les composés benzène, toluène et xylène (BTX) servent par exemple de point de départ pour la synthèse de surfactants non-ioniques, lubrifiants, adhésifs, résines phénoliques, additifs dans les polymères, molécules pharmaceutiques, molécules pour la parfumerie ou encore l'agronomie (Sun et al., 2018).

2.3.2.b. Incorporation dans les matériaux polymériques

La lignine est considérée depuis ces dernières décennies comme l'une des matières premières naturelles les plus intéressantes capables de substituer en partie les matériaux issus de la pétrochimie (Mandlekar et al., 2018 ; Ragauskas et al., 2014 ; Wang et al., 2019). Pour certains auteurs, l'utilisation de la lignine, notamment dans le domaine des matériaux polymères (**Figure 21**), est « uniquement limitée par l'imagination » (Stewart, 2008).

Contrairement aux polymères synthétiques, elle présente une bonne compatibilité avec d'autres polymères bio-sourcés ou avec les fibres naturelles pour l'obtention de composites (ex : Arboform®). En fonctionnalisant les groupements polaires de la lignine, la compatibilité est également possible avec des polymères hydrophobes.

2- La lignine

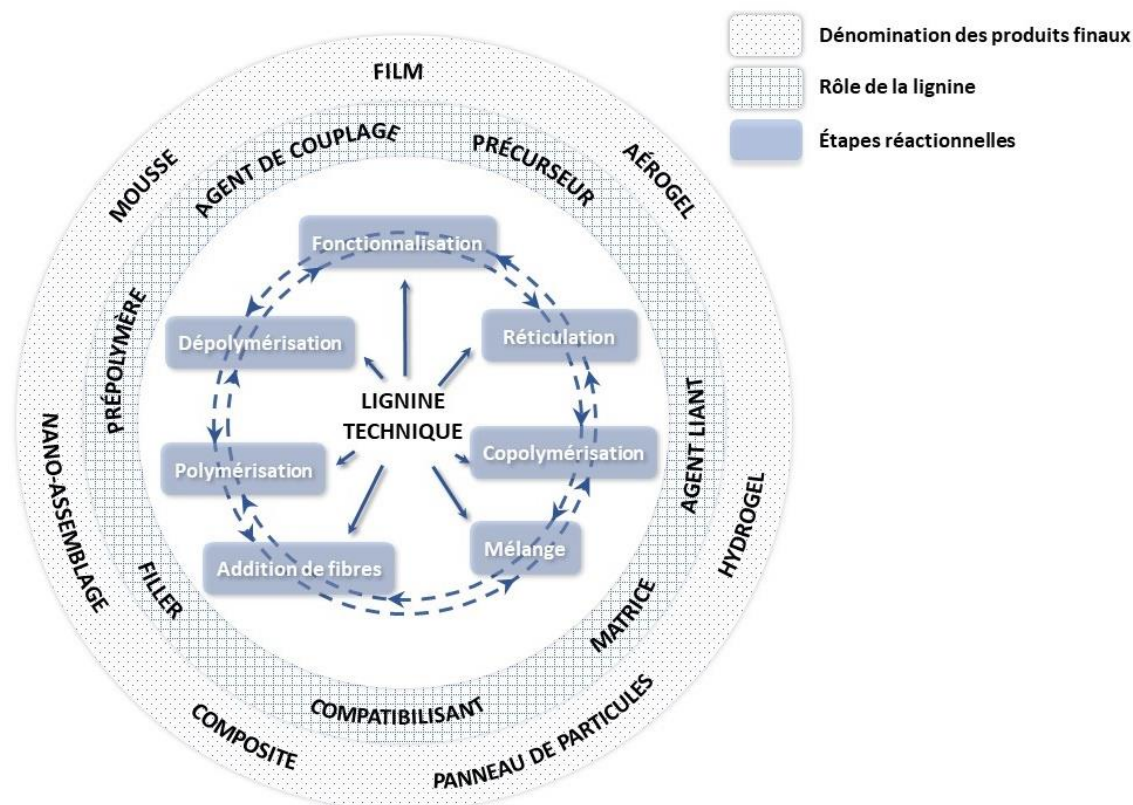


Figure 21. Illustration des voies de valorisation de la lignine dans le domaine des matériaux. Après différentes étapes telles que la dépolymérisation, la fonctionnalisation, la polymérisation, la copolymérisation, la réticulation ou encore l'addition de fibres, des produits variés peuvent être obtenus (film, aérogel, hydrogel, mousses, assemblages nano, composites, panneaux de particules, etc.). La lignine peut avoir un rôle variable dans le développement du matériau, elle peut servir de précurseur, prépolymère, agent de couplage, agent liant, compatibilisant, matrice ou filler.

Par exemple, l'éthérification avec l'anhydride maléique rend la lignine compatible avec le polypropylène (PP) ou le polyéthylène (PE) (Hu et al., 2015).

Grâce à la présence de groupements hydroxyle, des réactions chimiques peuvent être mises en œuvre pour donner de nouveaux adhésifs, résines, etc. Des polymères thermodurcissables sont obtenus par exemple par réaction de réticulation avec des fragments de lignine (ex : résines époxy, phénol formaldéhyde, PU) (Faruk et Sain, 2016 ; Sun et al., 2018). De nouveaux polymères thermoplastiques sont obtenus par copolymérisation ou tout simplement par mélange (Faruk et Sain, 2016).

La lignine est connue pour améliorer la biodégradabilité des matériaux. De plus, ses propriétés antioxydantes sont intéressantes, notamment dans le domaine des films alimentaires (Domenek et al., 2013 ; Tavares et al., 2018 ; Zadeh et al., 2018).

Cependant, la réactivité des lignines techniques est limitée par leur masse molaire élevée et la gêne stérique causée par leur structure condensée. De nombreuses études portent donc sur la dépolymérisation de la lignine pour utiliser des unités monomères aromatiques de faible masse molaire et ensuite conduire des réactions de polymérisation. Après dépolymérisation et fonctionnalisation de la lignine, des résines époxyde et des polyesters sont par exemple synthétisés (Sun et al., 2018). Les monomères aromatiques issus de la lignine apportent rigidité, hydrophobicité et résistance au feu. La dépolymérisation de la lignine en des monomères identiques aux synthons de la pétrochimie peut représenter un défi technique. Certains auteurs préconisent de préserver les liaisons naturelles de la lignine pour développer de nouveaux précurseurs polymériques alternatifs à ceux issus de la pétrochimie (Berlin et Balakshin, 2014). La structure chimique des lignines techniques est très variable, depuis l'origine botanique de la biomasse jusqu'aux procédés de prétraitement, purification, etc. Ainsi, il est difficile de prévoir les propriétés que vont conférer les lignines techniques aux matériaux (**Tableau 10**). Leurs propriétés sont dictées par des paramètres tels que les masses molaires moyennes et leur dispersion, les températures de transition vitreuse, les proportions de groupes fonctionnels, le degré de condensation, la distribution granulométrique ou encore la présence d'impuretés (polysaccharides, cendres, inorganiques, etc.) (Wang et al., 2019).

Tableau 10. Températures de transition vitreuse et masses molaires de lignines techniques.

Types de lignines	T_g (°C)	M_w (g.mol ⁻¹)	Références
Kraft	124 – 174	-	Doherty et al., 2011
	140 – 150	1 000 – 3 000	Laurichesse et Avérous, 2014
	140	2 200	Hatakeyama et Hatakeyama, 2010
	108 – 165	-	Kun et Pukánszky, 2017
	165	1 796	Mansouri et al., 2011
	88 – 154	2 653 – 7 195	Gordobil et al., 2016
Soda	140	800 – 3 000	Laurichesse et Avérous, 2014
	150 – 155	1 069 – 1 172	Mansouri et al., 2011
Lignosulfonates	130	15 000 – 50 000	Laurichesse et Avérous, 2014
	127 – 138	-	Feldman et Banu, 1997
Organosolv	91 – 97	-	Doherty et al., 2011
	90 – 110	500 – 5 000	Laurichesse et Avérous, 2014
	95 – 159	-	Belgacem et Pizzi, 2016
	97	-	Feldman et Banu, 1997
	117 – 123	3 081 – 5 079	Gordobil et al., 2016

3. Composites à matrice polymère et fibres naturelles (NFPC)

3.1. Matériaux composites : définitions et mises en œuvre

Un matériau composite est la combinaison d'au moins deux constituants physiquement et chimiquement distincts (Strong, 2008). On distingue ainsi deux phases : la phase continue ou matrice et la phase dispersée ou renfort(s). Les renforts peuvent consister en des fibres longues, courtes, continues, discontinues ou en des particules sphériques (**Figure 22**).

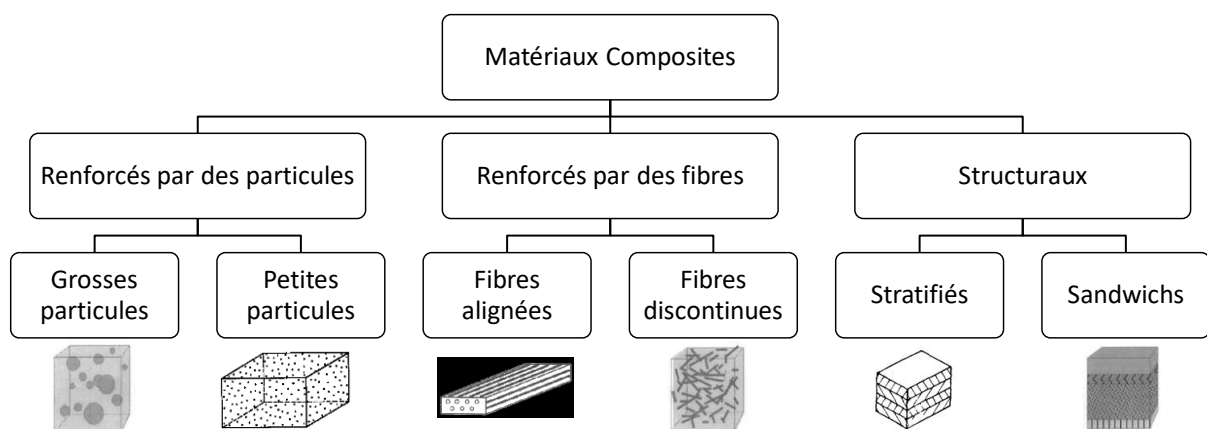


Figure 22. Classification des composites en fonction du type de renforts (d'après Strong, 2008).

La matrice consiste en un matériau uniforme (polymère, métal, céramique, etc.). Le matériau composite résultant de cette association présente des propriétés (mécaniques, physico-chimiques, thermiques, acoustiques, etc.) supérieures aux deux phases prises séparément. Les fibres à l'intérieur d'un matériau composite servent à le rigidifier et à supporter la charge lorsqu'il est soumis à un effort. La matrice a une fonction liante. En répartissant la charge dans les différentes parties du matériau, elle transfère les efforts aux fibres. La limite entre la surface d'un renfort et la matrice se nomme « interface ». L'interface comprend deux interphases interpénétrées : l'interphase fibre-interface et l'interphase matrice-interface. Afin de transférer correctement l'énergie aux renforts, l'interface fibre-matrice doit être solide, les composants ne devant pas se désolidariser entre eux (**Figure 23**). Le phénomène d'adhésion au niveau de l'interface peut être quantifié en exprimant le travail nécessaire pour séparer les deux phases l'une de l'autre (Hull et Clyne, 1982).

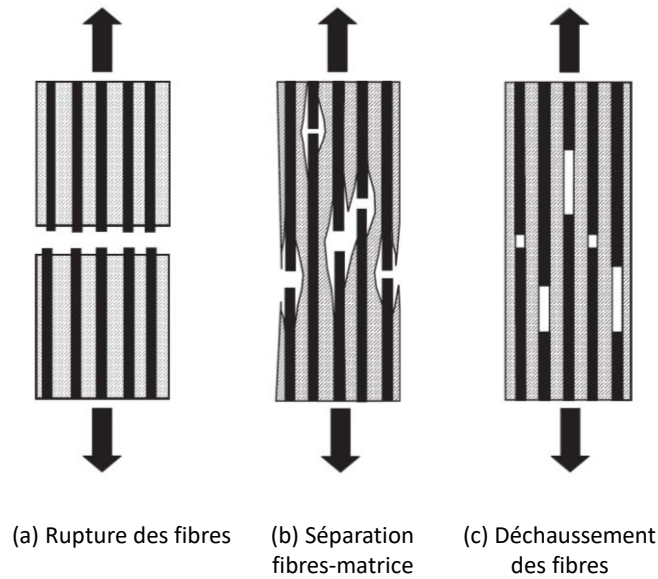


Figure 23. Modes de ruptures classiques pour les matériaux composites à matrice polymère (d'après Strong, 2008). **(a)** Mode de rupture traduisant une forte adhésion fibres-matrice avec transfert des efforts aux fibres. **(b)** Mode de rupture indésirable avec faible adhésion à l'interface fibre-matrice. **(c)** Mode de rupture traduisant une faible adhésion à l'interface fibre-matrice avec peu ou pas de transfert d'énergie aux fibres.

Les matrices polymères sont divisées en trois catégories :

- Les polymères thermodurcissables ou résines (ex : époxy, polyesters, PU) ;
- Les élastomères ou caoutchoucs (ex : polybutadiène) ;
- Les polymères thermoplastiques (ex : PP, PE, polystyrène (PS), polychlorure de vinyle (PVC), PLA).

Les thermodurcissables forment un réseau chimique tridimensionnel. Contrairement aux thermoplastiques, ils ne peuvent pas être refondus après leur mise en œuvre. Les techniques de mise en œuvre des composites à matrice polymère thermodurcissable se classent en fonction du volume de production (Berbain et Chevalier, 1997) :

- Petites séries (moins de 1 000 pièces par an) : moulage au contact ou procédé de projection simultanée ;
- Moyennes séries (de 1 000 à 15 000 pièces par an) : moulage sous vide, moulage par injection basse pression de résine liquide, moulage par compression basse pression ou moulage en autoclave ;
- Grandes séries (plus de 15 000 pièces par an) : préparation de semi-produits (préformes, *mat*-imprégnés ou prémix), compression à chaud de résine liquide, compression à chaud de semi-produits ou injection (réactive ou non) de prémix.

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

Deux catégories de procédés se réfèrent aux formes des pièces à réaliser (Berbain et Chevalier, 1997) :

- Réalisation de corps creux : enroulement filamentaire, coupe sur mandrin ou moulage par centrifugation ;
- Procédés en continu pour la réalisation de pièces à section constante (profilés) : moulage entre pellicules ou pultrusion.

Les techniques de mise en œuvre des composites à matrice polymère thermoplastique sont l'injection et l'emboutissage ou l'estampage de plaques (Berbain et Chevalier, 1997).

3.2. Présentation des composites à matrice polymère et fibres naturelles (NFPC)

3.2.1. Préambule

Les matériaux composites issus tout ou en partie de ressources renouvelables (biomasse lignocellulosique) suscitent un intérêt grandissant (Gurunathan et al., 2015 ; Misra et al., 2015 ; Mohanty et al., 2002 ; Väisänen et al., 2017). Ils permettent de limiter l'utilisation de ressources fossiles et l'émission directe ou indirecte de gaz à effet de serre (Joshi et al., 2004 ; Misra et al., 2015 ; Väisänen et al., 2017). De tels matériaux sont développés afin de réduire la pollution environnementale causée par la libération de microparticules de plastiques non-biodégradables (Maija, 2019).

Les composites à matrice polymère et fibres naturelles (« *natural fiber polymer composites* », NFPC) visent ainsi à remplacer une partie des plastiques synthétiques sans pour autant changer le parc technologique actuel. Les NFPC sont des composites dans lesquels des fibres naturelles comme le lin, le chanvre ou le bois sont incorporées dans des matrices polymères (**Tableau 11**), ce qui conduit à des matériaux à plus faible empreinte carbone (Da Luz et de Sousa, 2018 ; Mansor et al., 2019, 2015). L'utilisation de matrices polymères convient pour de multiples applications dans les domaines de l'automobile, de l'emballage, de la construction ou encore des biens de consommation (**Figure 24**). Par exemple, les Wood Plastic Composites (WPC) contiennent des particules de bois incorporées dans des matrices polymère, généralement en PP ou PE et sont adaptés pour des applications en extérieur (Tangram Technology, 2002 ; Zampaloni et al., 2007).

Chapitre 1

Tableau 11. Principaux producteurs Européens de granulés NFPC en 2018 (Partanen et Carus, 2019a).

Producteurs (Pays ^a)	Polymères ^b	Fibres	Productions (t)
AMORIM (PT)	PP, TPE/TPS, caoutchouc	Liège	50 000 – 100 000
Beologic (BE/AT)	PP, ABS, PBS, PC, PE, PHA, PHB, PLA, PMMA, PS, PVC, SAN, TPE	Bois et autres fibres naturelles	10 000 – 20 000
Advanced Compounding (DE)	PP, PA, PE, polymères bio-sourcés	Fibres naturelles variées, pin	5 000 – 10 000
Tecnaro (DE)	PP, PBAT, PBS, PE, PLA, lignine	Bois et autres fibres naturelles	5 000 – 10 000
Actiplast (FR)	PVC, rPVC	Bois et autres fibres naturelles	1 000 – 5 000
ADmajoris (FR)	PP, polymères bio-sourcés	Fibres naturelles variées	1 000 – 5 000
APM (FR)	PP, rPP, PBS, polymères bio-sourcés, ABS, PVC, TPE	Fibres naturelles	1 000 – 5 000
Golden Compound (DE)	PP, PBS, PBSA	Tournesol	1 000 – 5 000
Jelu Werke (DE)	PP, polymères bio-sourcés	Bois et autres fibres naturelles	1 000 – 5 000
Naftex (DE)	PA, PP, PLA, polymères bio-sourcés	Bois, bambou et autres fibres naturelles	1 000 – 5 000
PlasticWOOD (IT)	PP, polymères bio-sourcés	Bois	1 000 – 5 000
Stora Enso (SE/FI)	PP, rPP, PS, polymères bio-sourcés	Bois et fibres de cellulose	1 000 – 5 000
UPM (FI)	PP, polymères bio-sourcés	Bois et fibres de cellulose	1 000 – 5 000
Addiplast (FR)	PP	Bois, fibres de cellulose, autres fibres naturelles	500 – 1 000
Biowert (DE)	PP, PE, PLA	Herbacées, lin	500 – 1 000
FKuR (DE)	PP, bio-PE, bio-PET, PBS, PHA, PLA	Bois, bambou, liège, autres fibres naturelles	500 – 1 000
Hexpol (SE/BE)	TPE	Liège	500 – 1 000
Rhenoflex (DE)	PP, Polyesters, PLA, PP, TPU, EVA	Rafles de maïs, bois	500 – 1 000
Transmare (NL)	PP, PE, PLA	Bois, lin, chanvre	500 – 1 000
Autres	PP, rPP, PBS, PE, PBAT, PBS, PHB, PLA, polymères bio-sourcés, caséine	Cellulose, bois, papier, sisal, chanvre, lin, résidus agricoles, autres fibres naturelles	3 500
Total			140 000

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

^a Avec AT : Autriche, BE : Belgique, DE : Allemagne, FI : Finlande, FR : France, IT : Italie, NL : Pays-Bas, PT : Portugal, SE : Suède.

^b Avec ABS : acrylonitrile butadiène styrène, bio-PE : polyéthylène bio-sourcé, bio-PET : poly(éthylène téréphtalate) bio-sourcé, PA : polyamide, PBAT : poly(butyrate adipate téréphtalate), PBS : poly(butylène succinate), PBSA : poly(butylène succinate adipate), PC : polycarbonate, PE : polyéthylène, PET : poly(éthylène téréphtalate), PHA : polyhydroxyalcanoate, PHB : polyhydroxybutyrate, PLA : acide polylactique, PMMA : poly(méthacrylate de méthyle), PP : polypropylène, PS : polystyrène, PVC : polychlorure de vinyle, rPP : polypropylène recyclé, rPVC : polychlorure de vinyle recyclé, SAN : poly(styrène/acrylonitrile), TPE : élastomère thermoplastique, TPS : élastomère thermoplastique à blocs styrène, TPU : polyuréthane thermoplastique.

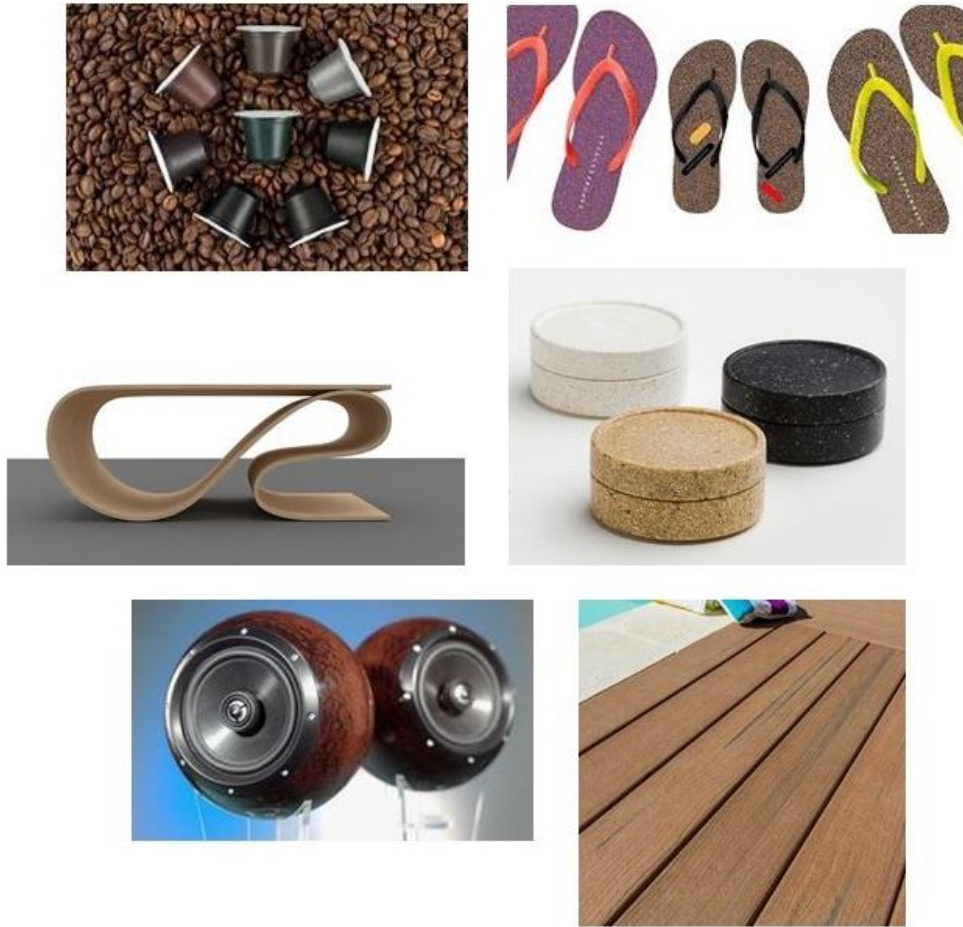


Figure 24. Capsules de café HOMEcap® compostables, Golden Compound - Tonges ASPORTUGUESAS, Amorim Cork – Meuble design par impression 3D, UPM Formi 3D - Emballages biodégradables Sulapac® - Enceintes sonores bio-sourcées Arborform®, Tecnaro – Terrasse UPM Profi.

Les NFPC à hautes performances requièrent des efforts de recherche spécifiques sur les procédés, la modification de la matrice polymère ou encore le traitement de surface des fibres afin de créer des effets de synergie (Mohanty et al., 2002). D'après Graichen et al. (2017), les principaux facteurs techniques influençant le développement des NFPC sont :

- La stabilité thermique ;
- Le taux d'humidité ;
- La mise en œuvre ;
- La dispersion des fibres dans la matrice polymère ;
- L'adhésion fibre-matrice ;
- La modification de surface des fibres ;
- Le rapport de forme des fibres.

3.2.2. Evolution du marché

Le marché des NFPC est en expansion en Europe. Les produits préparés par injection plastique ou impression 3D tels que les biens de consommations, emballages rigides, meubles, jouets, etc. connaissent un essor significatif. La production de granulés (« *pellets* ») NFPC devrait plus que doubler dans les dix prochaines années (Partanen et Carus, 2019b). En revanche, dans les domaines de la construction et de l'automobile, la production est restée relativement stable depuis 2012 (**Tableau 12**).

Tableau 12. Production européenne annuelle en tonnes de composites bio-sourcés à matrice polymère (Partanen et Carus, 2019b).

Procédés (exemple d'application)	Productions	Productions	Productions
	2012	2018	2028 (prévision)
Extrusion (ex : construction)	190 000	200 000	220 000 – 250 000
Compression moulage (ex : automobile)	150 000	150 000	150 000
Injection plastique et impression 3D (ex : biens de consommation)	17 000	60 000	120 000 – 180 000
Total (t)	357 000	410 000	490 000 – 580 000

De nouveaux développements technologiques ont été/sont nécessaires pour la production des NFPC. Alors que le parc technologique des plastiques traditionnels pétro-sourcés date de plus de 100 ans, les technologies spécifiques aux bioplastiques ne sont développées que depuis 20 – 30 ans. Dans un contexte d'accès aux ressources fossiles de plus en plus limité, accompagné d'une augmentation du prix du baril de pétrole (à l'échelle de dizaines d'années), ces investissements deviendront rentables pour peu qu'un accroissement de la production des NFPC soit engagé (Mohanty et al., 2002 ; Strong, 2008).

3.2.3. Performances environnementales

L'impact environnemental d'un matériau, pouvant être évalué par ACV, est aujourd'hui partie intégrante de ses performances. L'ACV des NFPC est complexe car de nombreux facteurs doivent être pris en compte : (i) la production des matières premières, (ii) les procédés intermédiaires de préparation des fibres et polymères et (iii) la fabrication du produit final (da Luz et de Sousa, 2018 ; Mansor et al., 2019).

Une méthode est présentée ci-dessous (**Figure 25**) pour aborder l'ACV des NFPC relativement aux intrants nécessaires (produits chimiques, eau, carburant, énergie) pendant les trois grandes étapes de production et aux extrants (produits, co-produits, émissions, déchets) qui en résultent.

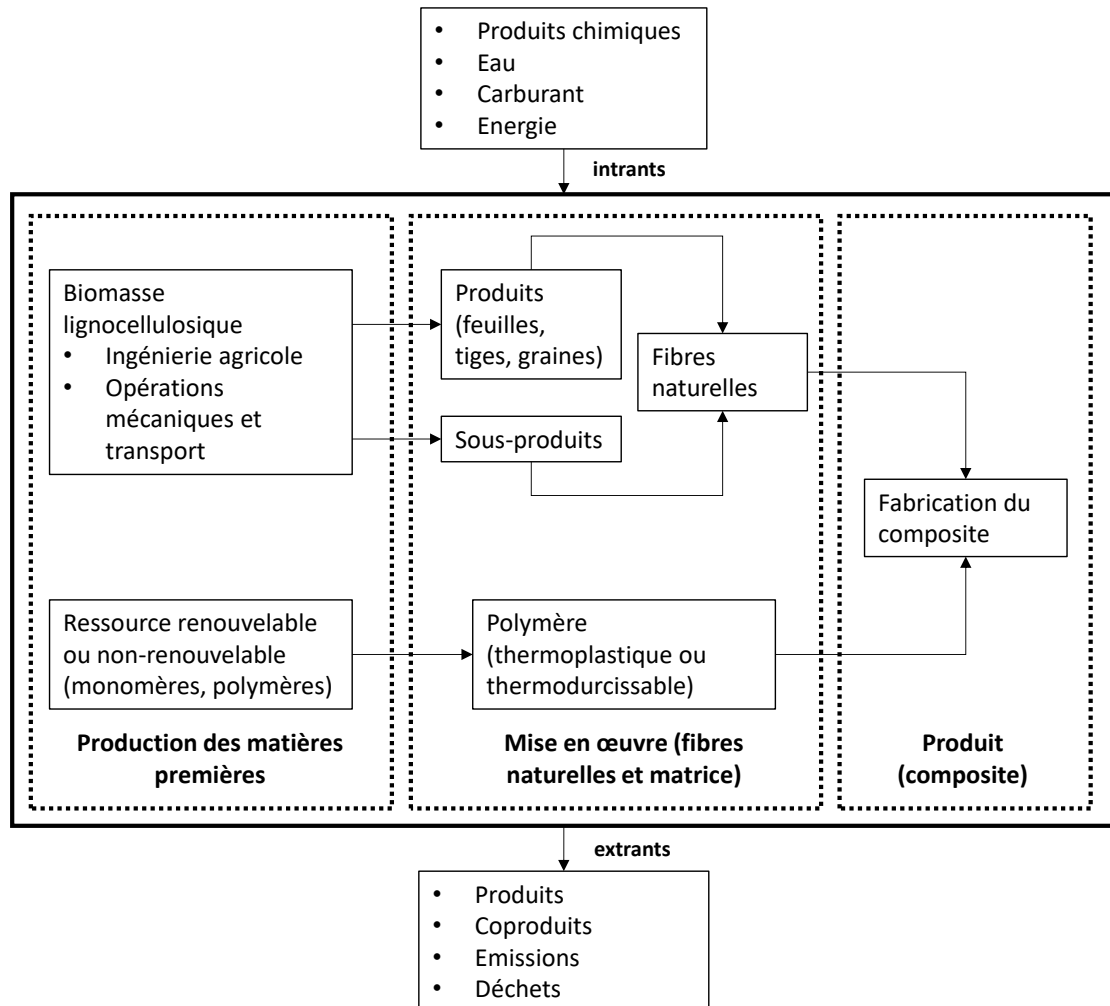


Figure 25. Exemple de bornes des segments d'étude ACV des composites NFPC (adapté de Da Luz et de Sousa, 2018).

En plus de l'impact environnemental associé à la production des matières premières et à la fabrication du produit, il est également courant de s'intéresser aux performances environnementales du produit pendant sa durée de vie et en fin de vie (**Figure 26**). Plusieurs scénarios de fin de vie sont envisageables dans le cas des NFPC (Lisa, 2019 ; Da Luz et de Sousa, 2018) : le recyclage, l'incinération accompagnée de récupération d'énergie ou l'enfouissement (sachant que certains NFPC peuvent être biodégradables ou compostables).

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

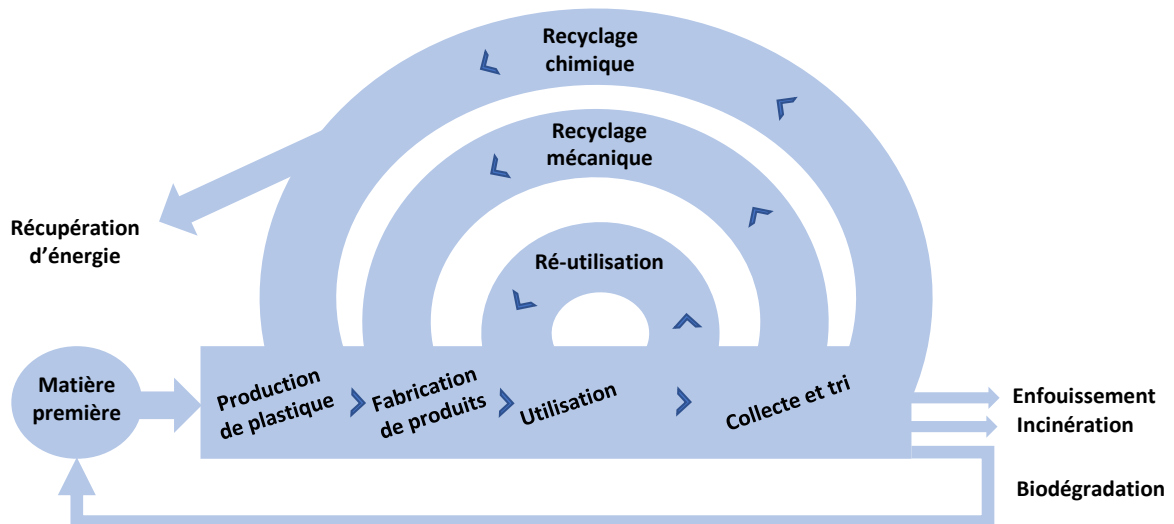


Figure 26. Stratégie de recyclage des plastiques (adapté de Lisa, 2019).

Globalement, l'ACV des NFPC est meilleure que celle des plastiques synthétiques, car ils génèrent tout d'abord moins ou pas de microparticules toxiques. L'utilisation de polymères biodégradables rend ainsi ces matériaux respectueux de l'environnement.

Pour des applications nécessitant des durées de vie plus longues, des matrices non-biodégradables sont utilisées. Le processus de recyclage doit alors être pris en compte car aujourd'hui, aucune filière de recyclage spécifique ne leur est dédiée. Ensuite, le taux de matière bio-sourcée peut être augmenté en utilisant des polymères extraits ou dérivés de la biomasse comme par exemple des dérivés de cellulose ou d'amidon, l'acide polylactique (PLA) ou des polyesters bactériens tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA) (Mohanty et al., 2002).

La certification des produits qui renseigne sur le pourcentage de matière bio-sourcée, leur biodégradabilité ou la possibilité de les composter est importante car aujourd'hui la profusion de termes tels que « composites bio-sourcés », « composites verts », « biocomposites », « composite agro-sourcés » porte à confusion. Le terme « bio » servant à englober soit le caractère renouvelable de la matière première soit sa capacité à être biodégradée, les bioplastiques ne sont pas tous à la fois bio-sourcés et biodégradables. En effet, on trouve des polymères d'origine pétrochimique biodégradables comme le polycaprolactone (PCL) et des polymères utilisant des monomères bio-sourcés qui ne sont *in-fine* pas biodégradables comme le bio-PE (Fowler et al., 2006 ; Netravali et Chabba, 2003).

3.2.4. Enjeux relatifs à l'utilisation de fibres naturelles

Plusieurs dénominations des fibres naturelles existent dans la littérature. On parle tantôt de fibres naturelles, tantôt de fibres végétales, de fibres lignocellulosiques, de fibres agro-sourcées ou encore de bio-fibres. Elles sont composées de cellulose, hémicelluloses et lignine en des proportions variables et proviennent de différentes parties des plantes (tiges, feuilles, fruits, etc.) (Lilholt et Lawther, 2000 ; Thakur et Kessler, 2015). Afin de respecter les principes de la bioéconomie, il est désormais intéressant d'utiliser des co-produits des filières agricoles en guise de renforts (Dahy, 2017 ; Väisänen et al., 2017) tels que les coques d'amandes, noyaux d'olive, tiges de tournesol, rafles de maïs, etc.

Les NFPC ont des avantages environnementaux et économiques. En substituant une partie du plastique par des fibres naturelles, la part de carbone renouvelable est augmentée et l'utilisation de ressources fossiles est réduite. Les NFPC deviennent compétitifs sur le marché des plastiques grâce au faible coût et à l'abondance des fibres naturelles (Gurunathan et al., 2015 ; Misra et al., 2015). En revanche, les propriétés mécaniques des NFPC sont souvent moins bonnes que celles des plastiques synthétiques seuls du fait de la mauvaise interface fibre-matrice (Gurunathan et al., 2015 ; Väisänen et al., 2017). Il est parfois possible d'atteindre des propriétés mécaniques équivalentes en améliorant l'interface grâce à des agents de couplage ou un prétraitement des fibres (Gurunathan et al., 2015 ; Oksman et Sain, 2008). En comparaison avec les composites à matrice plastique renforcés de fibres de verre, leur perte de résistance mécanique est compensée par la réduction de la masse du matériau. Rapportées à la densité, les propriétés mécaniques des NFPC sont donc intéressantes (Joshi et al., 2004).

3.3. Matrices polymère bio-sourcées et/ou biodégradables

3.3.1. Classification et mise en œuvre

Dans les NFPC, des matrices polymères très différentes peuvent être utilisées, allant de plastiques résistants et durables à des plastiques biodégradables. Contrairement aux thermodurcissables, les thermoplastiques peuvent être refondus après leur mise en œuvre, ce qui rend le recyclage des NFPC à matrice thermoplastique plus aisé et donc leur impact environnemental plus faible (da Luz et de Sousa, 2018 ; Mohanty et al., 2002).

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

La mise en œuvre de composites est similaire avec des fibres naturelles ou synthétiques (Gurunathan et al., 2015). Les NFPC à matrice thermoplastique sont mis en œuvre par extrusion, injection plastique ou compression-moulage (Gurunathan et al., 2015 ; Fowler et al., 2006). La fabrication additive ou impression 3D est aujourd'hui utilisée pour mettre en œuvre certains NFPC thermoplastiques (ex : matrice PLA) (Partanen et Carus, 2019a). Des travaux récents portent sur la fabrication additive 4D, c'est-à-dire l'impression de matériaux dits « à mémoire de forme » (5 publications en 2013 contre 107 publications en 2019 (Joshi et al., 2019)). Le principe de la fabrication additive 4D repose sur une activation thermique ou photochimique pour voir évoluer dans l'espace la forme de l'objet imprimé (Hart et al., 2020 ; Joshi et al., 2019 ; Lee et al., 2017). Les NFPC à matrice thermodurcissable sont mis en œuvre par infusion de résine (« *Resin Transfer Moulding* », RTM) ou par compression de *mat* pré-imprégné (« *Sheet Moulding Compound* », SMC) (Fowler et al., 2006).

3.3.2. Polymères biodégradables

Un polymère est dit biodégradable lorsqu'il a la capacité de subir une décomposition par l'action de microorganismes pendant une durée spécifique (Mohanty et al., 2002). Le polymère est altéré avec la scission de ses chaînes carbonées. Par des processus de minéralisation, photodégradation, oxydation ou hydrolyse, sont générés du CO₂, de l'eau, du méthane (CH₄), des composés inorganiques ou de la biomasse (Mohanty et al., 2002).

Les matrices biodégradables apportent une solution à la pollution environnementale et aux dangers sanitaires liés aux microparticules de plastique (Partanen et Carus, 2019b). Les polymères biodégradables (Sun, 2018) sont issus, soit de la pétrochimie, soit de la biomasse (végétale, animale, microbienne) (**Figure 27**).

Les polymères synthétiques biodégradables couramment rencontrés sont les PCL, polyesteramides (PEA), PU, copolymères poly(ortho ester amide) (POEA), co-polyesters aliphatiques (ex : poly(butylène succinate-co-butylène adipate) (PBSA)), co-polyesters aromatiques (ex : polybutylène adipate téréphtalate (PBAT)). Les polymères biodégradables obtenus par synthèse chimique à partir de monomères bio-sourcés sont principalement les polylactides et polyglycolides tels que le PLA, l'acide glycolique (PGA) et l'acide poly(lactique-co-glycolique) (PLGA).

Les polymères naturels biodégradables utilisés proviennent de la biomasse lignocellulosique, de la biomasse animale, ou bien de la production par des microorganismes.

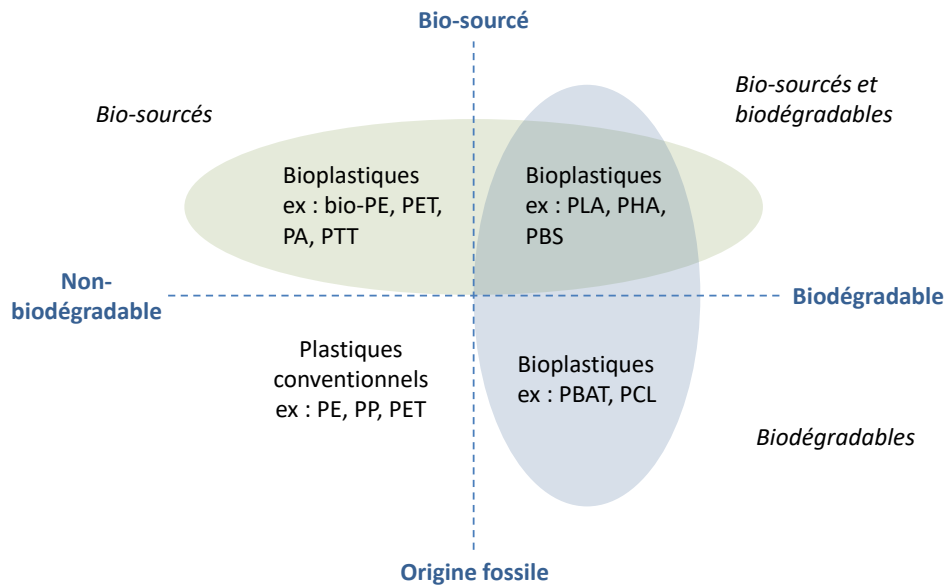


Figure 27. Classification des plastiques en fonction de leur biodégradabilité ou non et de leur origine bio-sourcée ou fossile (Lunt, 2014). Un même plastique peut être issu de monomères pétro-sourcés ou biosourcés. Abréviations : PA : polyamide, PBAT : poly(butyrate adipate téréphtalate), PBS : poly(butylène succinate), PCL : polycaprolactone, PE : polyéthylène, PET : poly(éthylène téréphtalate), PHA : polyhydroxyalcanoate, PLA : acide polylactique, PP : polypropylène, PTT : polytéréphtalate de triméthylène.

Les limitations majeures sont leur coût, plus élevé que celui des plastiques traditionnels pétro-sourcés et leurs performances, généralement inférieures (Mohanty et al., 2002). Parmi les polymères issus de la biomasse végétale, on retrouve des polysaccharides tels que cellulose, amidon (et leurs dérivés), pectine, alginate mais aussi des protéines (ex : collagène, caséine, etc.). Parmi les polymères d'origine animale, le chitosane est aujourd'hui largement étudié pour des applications dans le domaine médical notamment (Peniche et al., 2008). Pour finir, les microorganismes conduisent à la production de PHA, poly(hydroxybutyrates) (PHB) ou poly(hydroxybutyrate-co-valérate) (PHBV) (Chodak, 2008). Pour ces derniers, des applications de niche dans les secteurs de l'emballage et du médical sont visées.

3.3.3. Polymères bio-sourcés

Les plastiques bio-sourcés de seconde génération (2G) ne rentrent pas en compétition avec les ressources alimentaires et utilisent de la biomasse telle que le bois ou les sous-produits de l'agriculture. Les plastiques bio-sourcés de troisième génération (3G) dérivent des algues, champignons ou utilisent des techniques de biotechnologie (enzymes, bactéries) (Nova-Institute, 2019 ; Octave et Thomas, 2009).

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

En 2018, 4,16 Mt de bioplastiques ont été produites, soit près de 1 % de la production mondiale qui s'élève à 335 Mt. Le taux de croissance des bioplastiques est estimé à 23,1 % entre 2017 et 2025 contre 5,3 % pour les plastiques traditionnels. Les polymères non-biodégradables représentent 76,8 % de la production mondiale des bioplastiques, avec principalement le bio-PUR (41,8 %), le bio-PET (22,8 %), le bio-PE (4,8 %) et le bio-PA (3,5%) (Nova-Institute, 2019). Les polymères bio-sourcés et biodégradables représentent 23,2 % de la production mondiale des bioplastiques, avec principalement l'amidon (10,3 %), le PLA (5,1 %), le PBS (2,8 %), le PBAT (2,5 %) et le PHA (1,6 %) (Nova-Institute, 2019). Certains auteurs considèrent que la future génération de NFPC devra être issue entièrement de ressources renouvelables (Väisänen et al., 2017). Ils ne recommandent pas l'utilisation d'additifs issus de la pétrochimie pour améliorer les performances des NFPC.

3.4. Impact des fibres naturelles dans les NFPC

3.4.1. *Considérations environnementales et économiques*

Les fibres naturelles lignocellulosiques peuvent provenir de différentes parties de la plante. On retrouve par exemple les fibres de lin, ramie, jute, chanvre, kéraf provenant des tiges, le coton et la fibre de coco provenant des fruits/graines, les fibres de bois de résineux ou feuillus, les feuilles de bananier, palmier, sisal ou agave ou encore des herbes telles que roseau, bambou, canne à sucre ou maïs (Lilholt et Lawther, 2000 ; Mohanty et al., 2002 ; Thakur et Kessler, 2015).

Les principaux avantages et inconvénients des fibres naturelles appliquées aux composites sont résumés dans le **Tableau 13**. Les fibres synthétiques (verre, carbone, aramide, etc.) sont produites en contrôlant leurs propriétés. A l'inverse, les propriétés des fibres lignocellulosiques naturelles varient considérablement en fonction de la localisation géographique de la ressource, des conditions météorologiques, de la maturité de la plante, de la partie de la plante (tige, feuilles, etc.) et du conditionnement (Mohanty et al., 2000). Afin que les stocks soient de qualité constante avec la meilleure reproductibilité possible, il est donc nécessaire les homogénéiser en mélangeant différents lots. Des renforts de matériaux composites à base de fibres de verre, fibres de carbone, aramide, bore sont largement utilisées pour des applications d'ingénierie en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques (Strong, 2008).

Tableau 13. Principaux avantages et inconvénients des fibres naturelles par rapport aux fibres synthétiques (Dahy, 2017 ; Fowler et al., 2006 ; Graichen et al., 2017 ; Khonsari et al., 2015 ; Kunanopparat et al., 2008 ; Mohanty et al., 2000 ; Netravali et Chabba, 2003 ; Novak, 2004 ; Petinakis et al., 2013 ; Thakur et Kessler, 2015 ; Väisänen et al., 2017 ; Yuan et al., 2008).

Aspects	Caractéristiques
Avantages	Impact environnemental plus faible
	Ressource renouvelable
	Biodégradable/compostable
	Valorisation énergétique possible
	Bilan carbone neutre lors de l'incinération
	Légèreté/faible densité
	Propriétés d'isolation thermique et acoustique
	Moins d'abrasif pour les outils
	Coût de production moins élevé
Inconvénients	Limitation des irritations de la peau et des voies respiratoires
	Hétérogénéité des ressources (lieu, saisons, climat, variétés, tissus cellulaires)
	Variabilité des récoltes (lieu, année, saisonnalité)
	Lots de qualité hétérogène
	Consommation d'eau importante pour la production
	Incompatibilité avec les matrices polymères synthétiques
	Stockage spécifique
	Absorption d'humidité/risques de moisissures
Résistance thermique < 200°C	
Propriétés mécaniques limitées	

Néanmoins, elles sont issues de matières non renouvelables, ne sont pas biodégradables et leur recyclage est difficile. Les fibres naturelles s'avèrent donc être une solution écologique de substitution aux fibres synthétiques (Gurunathan et al., 2015 ; Mansor et al., 2015). C'est également le cas en remplaçant en partie le polymère d'origine fossile par des fibres naturelles et en obtenant un composite.

Leur prix est inférieur à celui des fibres synthétiques (**Tableau 14**) car elles sont disponibles en grandes quantités et sont renouvelables. En substituant une partie du polymère par des fibres naturelles, le prix du matériau diminue également. En utilisant des co-produits de l'industrie agricole ou forestière ou bien des fibres recyclées, l'avantage économique des NFPC est d'autant plus compétitif (Dahy, 2017).

Autre avantage, la production de fibres naturelles nécessite moins d'énergie que celle des fibres synthétiques.

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

Tableau 14. Prix moyens des fibres naturelles et synthétiques (Väisänen et al., 2017).

Origines	Fibres	Prix (\$US.kg ⁻¹)
Lignocellulosiques	Bois, Coco, Kénafe, Bambou	0,3 – 0,6
	Sisal	0,6 – 0,7
	Jute	0,4 – 1,5
	Chanvre	1,0 – 2,1
	Lin, Coton	2,1 – 4,2
Animales	Laine	1,6 – 2,4
	Plumes	1,1 – 2,0
	Soie	2,6 – 40,0
Synthétiques	Verre	2,0
	Carbone	22,0 – 27,0

Par exemple, la dépense énergétique pour produire un tissu de fibres de lin est de 9,55 MJ.kg⁻¹ en prenant en compte la culture, la récolte et la séparation des fibres, soit seulement 17 % de l'énergie nécessaire pour produire un tissu de fibres de verre (54,7 MJ.kg⁻¹) (Pandey et al., 2010). Autre comparaison : 13,7 kJ sont nécessaires pour produire 1 kg de kénafe contre 3 – 4 fois plus (49,6 kJ) pour produire 1 kg de fibres de verre (Mohanty et al., 2002). Les fibres naturelles étant biodégradables, compostables et/ou recyclables, moins d'énergie est requise pour traiter le déchet. Comme celles-ci stockent du CO₂ lors de leur croissance biologique, si la fin de vie du produit relève de l'incinération alors leur bilan carbone est neutre (Mansor et al., 2015). Les émissions toxiques sont aussi réduites lors de la production des fibres naturelles comparé aux fibres de verre (Joshi et al., 2004).

Pendant la durée de vie d'un produit NFPC, la faible densité des fibres lignocellulosiques (1,2 – 1,5 g.cm⁻³) par rapport aux fibres de verre (2,5 – 2,8 g.cm⁻³) est particulièrement intéressante dans le secteur du transport (Mohanty et al., 2000 ; Thakur et Kessler, 2015). Joshi et al. (2004) ont montré que l'utilisation de NFPC en fibres de chanvre dans un véhicule pouvait conduire à une réduction de 20 – 30 % de son poids.

3.4.2. Paramètres d'influence sur les performances mécaniques des NFPC

Les propriétés mécaniques des composites NFPC dépendent de nombreux paramètres associés aux fibres :

- Origine, composition et porosité ;
- Résistance mécanique intrinsèque des fibres ;
- Fraction volumique dans le composite ;
- Rapport de forme et taille des fibres ;
- Orientation dans le composite ;
- Dispersion et distribution dans la matrice ;
- Traitements de surface des fibres.

3.4.2.a. Propriétés mécaniques intrinsèques

Afin de substituer les plastiques et/ou les composites synthétiques par les NFPC, leurs propriétés doivent être similaires. Les fibres synthétiques issues de la pétrochimie ont des propriétés mécaniques en traction supérieures aux fibres naturelles (**Tableau 15**).

Tableau 15. Propriétés mécaniques des fibres naturelles et synthétiques (Strong, 2008 ; Väisänen et al., 2017).

		Densité (g.cm ⁻³)	Module élastique (GPa)	Module élastique spécifique (GPa.cm ³ .g ⁻¹)	Résistance à la traction (MPa)	Résistance spécifique (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
Fibres naturelles	Bois	1,4	10 – 70	7 – 50	90 – 180	64 – 130
	Lin	1,4 – 4,5	28 – 70	18	350 – 1 040	250 – 650
	Chanvre	1,4 – 1,6	30 – 70	25	690	630
	Jute	1,3 – 1,5	20 – 55	2 – 37	200 – 770	310 – 625
	Coco	1,2 – 1,5	4 – 6	3 – 5	180	146
	Coton	1,5 – 1,6	5 – 12	3 – 8	290 – 490	191 – 310
	Sisal	1,5	9 – 22	6 – 15	100 – 800	335 – 430
	Kénaf	1,4 – 1,5	53	36	930	641
	Bambou	0,6 – 1,1	11 – 17	48 – 89	140 – 230	600
Fibres synthétiques	Verre	2,5	69 – 83	28 – 32	3 400 – 4 600	1 380 – 1 830
	Carbone	1,4 – 1,8	228 – 441	127 – 232	3 000 – 4 000	1 800 – 2 300
	Aramide	1,4 – 1,5	83 – 186	59 – 124	3 400 – 4 000	2 300 – 2 900

Néanmoins, rapportées à la densité, leurs propriétés mécaniques (module élastique et résistance spécifiques) deviennent compétitives avec celles des fibres synthétiques. Le module spécifique, qui mesure la rigidité des fibres rapportée à leur densité, est dans certains cas supérieur à celui des fibres de verre (Strong, 2008).

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

3.4.2.b. Fraction volumique et répartition

Afin d'utiliser le moins possible de ressources fossiles et d'atteindre des propriétés mécaniques équivalentes aux composites à fibres synthétiques, le taux de fibres naturelles est augmenté au maximum (Mansor et al., 2019). Au-dessus d'une certaine limite qui varie d'une formulation à l'autre, généralement autour de 50 % (m/m), les fibres naturelles s'agglomèrent entre-elles et le taux de fibre devient limitant pour le procédé (Väisänen et al., 2017).

Le phénomène d'agglomération est dû à des interactions faibles (liaisons hydrogène) entre les fibres. Il a lieu dès l'étape de granulation précédant l'injection-moulage. L'agglomération des fibres dépend de leur rapport de forme initial, de la fraction volumique, de variables liées au procédé (design de la vis d'extrusion, taux de cisaillement, viscosité du mélange, températures), de la nature du polymère et des additifs utilisés (Fowler et al., 2006 ; Gurunathan et al., 2015). Dans la majeure partie des cas, la rigidité des NFPC augmente avec l'augmentation du taux de fibres jusqu'à une valeur seuil qui diffère d'une formulation à l'autre, autour de 40 – 65 % (m/m) (Pilla, 2011). Une bonne répartition (distribution et dispersion) des fibres dans la matrice conditionne les propriétés mécaniques des NFPC (**Figure 28**). La distribution uniforme des fibres dans la matrice prévient l'apparition de défauts localisés et confère une meilleure répartition des efforts dans le composite.

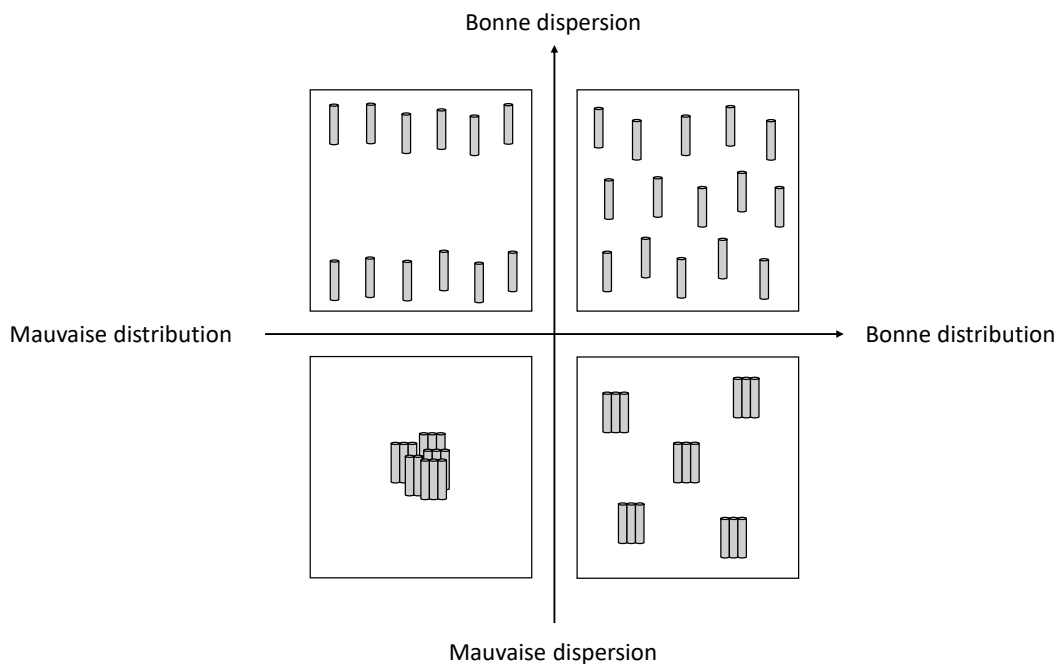


Figure 28. Différence entre dispersion et distribution de fibres naturelles dans une matrice polymère (adapté de Peltola, 2019).

Si la dispersion est mauvaise alors des contacts fibre-fibre ont lieu au détriment de l'adhésion fibre-matrice (**Figure 28**). Dans ce cas, les efforts ne sont pas transférés de manière optimale aux fibres qui perdent leur rôle de renfort. Au niveau des agglomérats de fibres, l'initiation de fissures est prévalente (Peltola et al., 2014).

Pour conserver la longueur initiale des fibres, celles-ci doivent être compactées avant leur chargement dans l'extrudeuse. Or, il est difficile de conserver la longueur initiale des fibres tout en garantissant leur bonne dispersion dans la matrice (Peltola, 2019). En effet, afin d'améliorer la dispersion, il est nécessaire d'augmenter le taux de cisaillement avec comme effet indésirable la réduction de la longueur initiale des fibres.

3.4.2.c. Rapport de forme et orientation

Les fibres longues confèrent d'excellentes propriétés mécaniques aux composites unidirectionnels dans le sens d'alignement des fibres (**Figure 29a**). En revanche, dans le sens transverse, les propriétés sont largement diminuées. Il est donc parfois souhaitable de proposer un arrangement aléatoire ou multidirectionnel des fibres (**Figure 29b**). Dans le cas des fibres courtes (**Figure 29c**), celles-ci ont tendance à s'aligner partiellement au moment de l'extrusion et de l'injection-moulage dans le sens du flux de matière (Peltola, 2019). Leur rapport de forme est difficilement conservé pendant le procédé de fabrication. La plupart du temps, les fibres courtes et les particules ne confèrent pas une réelle résistance mécanique aux NFPC, servant simplement de *filler* (rôle de remplissage) (Fowler et al., 2006 ; Lilholt et Lawther, 2000 ; Yuan et al., 2008).

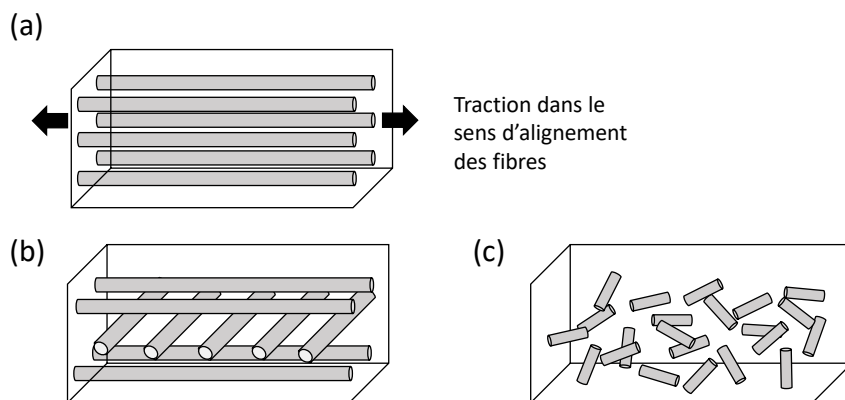


Figure 29. Orientation des fibres dans les composites (d'après Strong, 2008). **(a)** Fibres longues, composite unidirectionnel ; **(b)** Fibres longues, composite bidirectionnel ; **(c)** Fibres courtes d'orientation aléatoire.

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

3.4.2.d. Résistances à la chaleur et à l'humidité

L'instabilité thermique des fibres naturelles au-dessus de 200 °C est un inconvénient pour la mise en œuvre de NFPC. Le choix de la matrice se limite donc à des polymères, comme le PP, le PE, le PVC et le PS, dont la température de fusion est inférieure à la température de dégradation des fibres (Lilholt et Lawther, 2000). L'utilisation de polycarbonate (PC), acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et PET n'est pas appropriée.

Les fibres naturelles sont de nature hydrophile car elles comportent des groupements de surface polaires. La présence de groupements polaires favorise l'absorption d'humidité et les changements dimensionnels du composite au détriment des propriétés mécaniques (**Figure 30**).

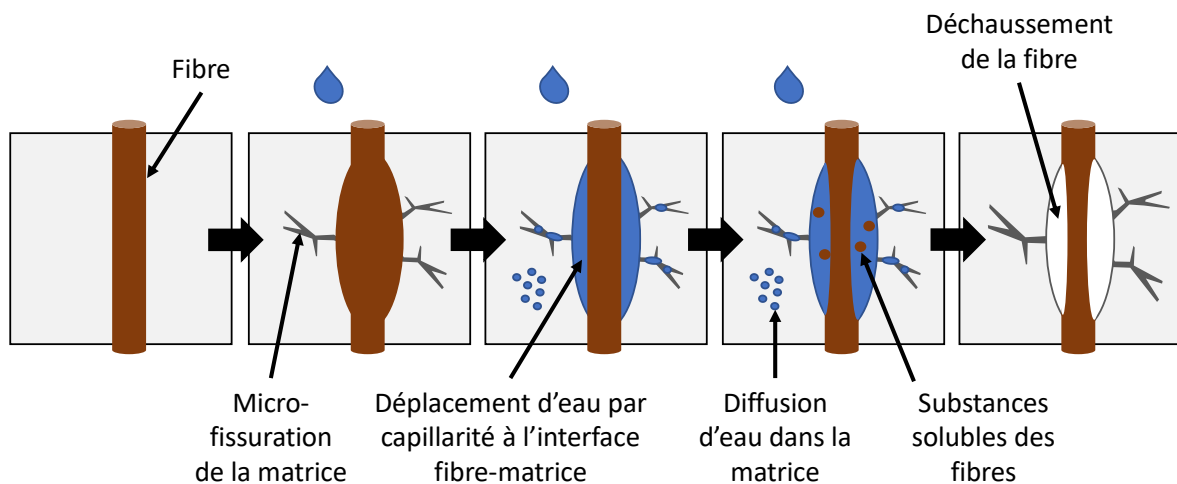


Figure 30. Mécanisme de fissuration de la matrice dû au gonflement des fibres naturelles en présence d'humidité (adapté de Azwa et al., 2013).

Une fissuration de la matrice et des défauts peuvent apparaître lors de l'évaporation de l'eau (Oksman et Sain, 2008). La présence d'humidité dans les fibres peut également entraîner la dégradation de la matrice polymère (ex : hydrolyse du PLA). Ainsi, leur séchage est recommandé avant la fabrication de NFPC.

3.4.3. Solutions relatives à l'amélioration de l'interface fibre-matrice

La surface des fibres naturelles est différente d'une ressource à l'autre, ceci conduisant à des interactions différentes avec les matrices polymères. A la surface d'une même fibre, des zones de tension de surface faible et élevée peuvent coïncider. De plus, la surface des fibres, lisse ou rugueuse impacte la tension de surface apparente (Oksman et Sain, 2008).

Les fibres naturelles, avec leurs surfaces polaires et électrostatiques ne sont pas compatibles avec les polyoléfines généralement apolaires (Oksman et Sain, 2008). Un manque d'adhésion est visible par microscopie électronique lorsque la matrice ne mouille pas correctement la surface des fibres et que du vide est présent à l'interface.

De nombreuses méthodes de traitement de surface des fibres, non-détaillées dans ce document, sont rapportées dans la littérature : chimiques (traitement au NaOH, acétylation, traitement au silane, estérifications, éthérifications, greffages, etc.), physiques (effet corona, plasmas, explosion à la vapeur, etc.), enzymatiques ou mécaniques (Gurunathan et al., 2015 ; Sun, 2018). Cependant, les traitements de surface sont coûteux et risquent dans certains cas dégrader les chaînes polymère de la matrice (Misra et al., 2015). Des agents de couplage sont aussi largement utilisés afin de rendre compatible deux phases ne l'étant pas à l'origine (**Figure 31**).

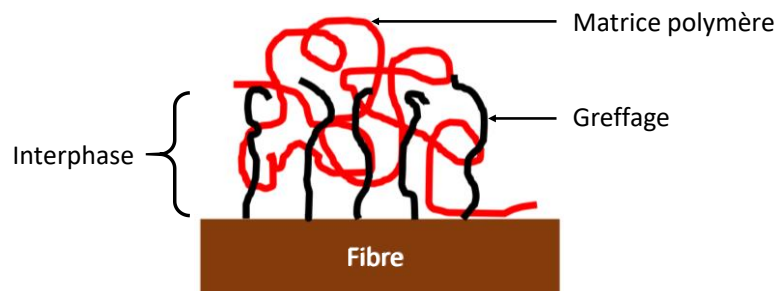


Figure 31. Amélioration de la compatibilité entre fibres naturelles et matrice polymère au niveau de l'interphase par greffage (ex : chaîne alkyl) sur les fibres (adapté de Belgacem et Pizzi, 2016).

L'utilisation d'agents de couplages de faibles masses molaires, équivalents à des cires est recommandée afin d'encapsuler les fibres à plus basse température avant la fusion de la matrice (Oksman et Sain, 2008). Le MAPP (anhydride maléique greffé sur PP) est un exemple de compatibilisant obtenu par réaction entre l'anhydride maléique (MA) et le PP en présence d'un initiateur (**Figure 32**). Le groupement MA peut se lier aux groupements hydroxyle de la cellulose, améliorant la dispersion des fibres naturelles dans le PP. Différentes masses molaires et différents taux de greffages existent. La fonctionnalité maléique est compatible avec la surface des fibres tandis que la chaîne carbonée est compatible avec la matrice. D'autres agents de couplage tels que les silanes et les isocyanates sont aussi très utilisés (Belgacem et Gandini, 2008).

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

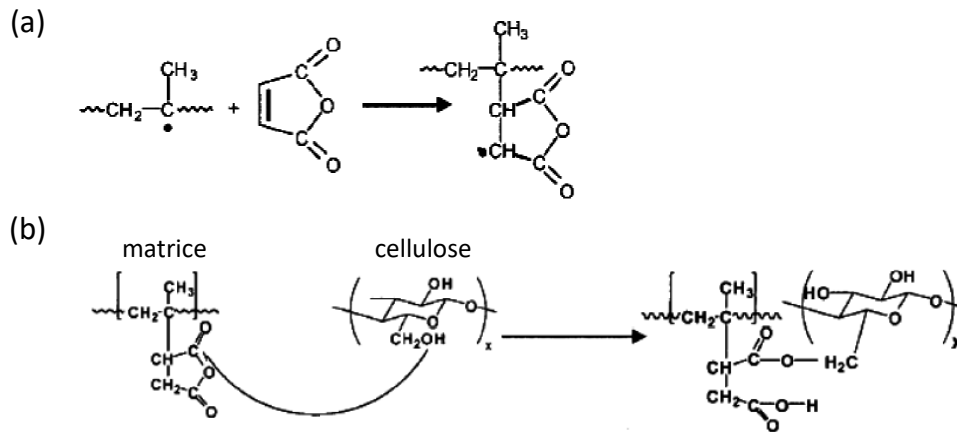


Figure 32. (a) Modification du PP par l'anhydride maléique (Thakur et Kessler, 2015). (b) Greffage de l'anhydride maléique sur la cellulose (Thakur et Kessler, 2015).

3.4.4. Autres propriétés : exemple de l'isolation acoustique

Les fibres naturelles contiennent des porosités, c'est-à-dire une certaine proportion d'air par rapport à leur volume total (Thakur et Kessler, 2015). On distingue plusieurs types de porosités (**Figure 33**).

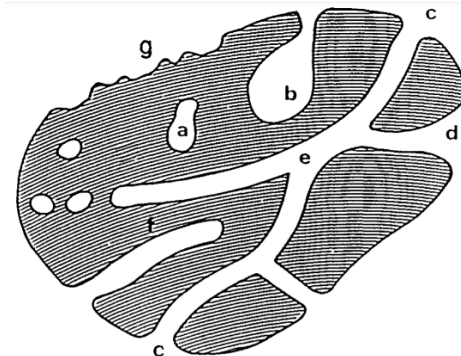


Figure 33. Illustration des différents types de porosités rencontrées dans les matériaux absorbants les ondes acoustiques. Il existe des porosités ouvertes communiquant avec l'extérieur (pores c, d et e), partiellement ouvertes (pores b et f) ou fermées (pore a). Une surface rugueuse (pores g) peut être considérée comme source de porosité (Rouquerol et al., 1994).

Les matériaux composites manufacturés permettent la création de porosités artificielles de géométrie définie comme les structures dites « en nid d'abeille » tandis que les fibres végétales contiennent des porosités naturelles (**Figure 34**). Cette caractéristique leur confère des propriétés d'isolation thermique et d'absorption acoustique (Thakur et Kessler, 2015). Nous présentons ici l'influence des fibres naturelles sur l'absorption des ondes acoustiques de NFPC.

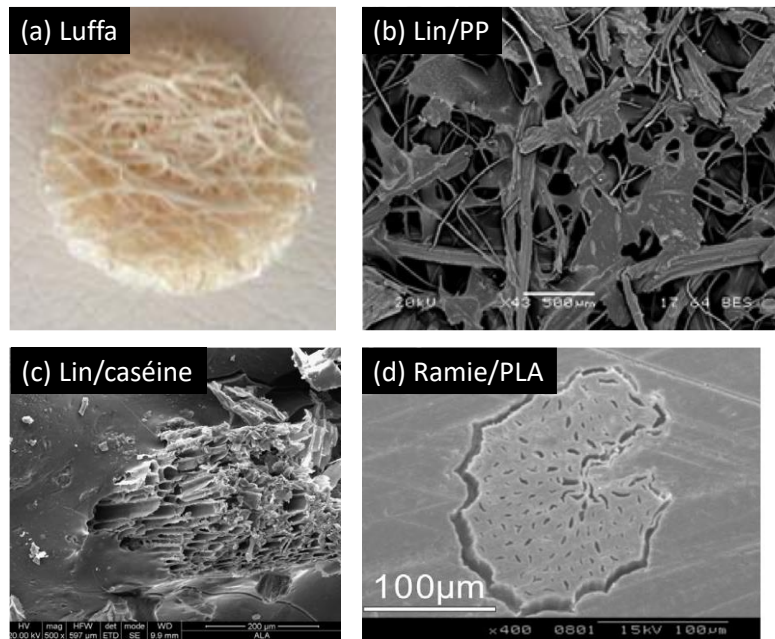


Figure 34. **(a)** Structure macroscopique du Luffa, absorbant acoustique naturel de la famille des matériaux fibreux (Koruk et Genc, 2015) ; **(b)** Porosité de 70 % (v/v) dans un composite fibres de lin/PP (Merotte et al., 2016) ; **(c)** Structure naturelle en « nid d'abeille » des fibres de lin. Le liant protéique à base de caséine ne pénètre pas dans les pores (El Hajj et al., 2012) ; **(d)** Section d'une fibre de ramie dans une matrice PLA. A l'interface ramie-PLA, une porosité supplémentaire due à l'ajout de PBAT ou de retardateurs de flamme est favorable à l'absorption acoustique (Chen et al., 2010).

Ils peuvent servir de substitut à des matériaux traditionnels comme les mousses PU ou le PS expansé et être utilisés dans les secteurs du transport (isolation d'habitacle) et du bâtiment (isolation des pièces). Cette propriété est évaluée grâce à la mesure au tube d'impédance du coefficient d'absorption acoustique (Koruk et Genc, 2015 ; Yilmaz et Powell, 2015).

Le mécanisme d'absorption des ondes acoustiques au contact des fibres naturelles est expliqué par Yilmaz et Powell (2015) dans une revue de la littérature sur les composites biosourcés absorbants. De manière simplifiée, l'énergie de l'onde sonore est dissipée par friction et conduction thermique à l'interface entre les fibres et le flux d'air. Au niveau moléculaire, la viscosité, la diffusion thermique et des phénomènes de relaxation jouent un rôle sur l'absorption de cette énergie. Des paramètres comme la nature des fibres, leur taille, leur orientation ou leur forme changent la porosité dans le composite et impactent donc le coefficient d'absorption. Il a été montré que l'augmentation du taux de fibres est favorable à l'absorption acoustique des NFPC.

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

Koruk et Genc (2015) ont déterminé un meilleur coefficient d'absorption avec 80 % (v/v) de fibres plutôt qu'avec 60 % (v/v) dans les composites luffa/époxy qui se rapproche de celui du luffa seul (**Figure 34a**). El Hajj et al. (2012) ont mesuré une augmentation du coefficient d'absorption en passant de 30 à 50 % de fibres de lin tamisées à 2 mm (**Figure 34b**).

De part une plus grande surface de contact, les fibres de forme irrégulière et les fibres les plus petites (voire les micro-fibres) sont plus aptes à absorber les ondes acoustiques. Chen et al. (2010), ont mesuré de meilleures absorptions dans leurs composites ramie/PLA avec les fibres courtes et d'orientation aléatoire qu'avec le tissé de ramie orienté. Une mauvaise compatibilité avec les retardateurs de flamme ou le PBAT ont créé de nouvelles porosités favorables à l'absorption acoustique (**Figure 34d**). A l'inverse El Hajj et al. (2012) ont montré que leur liant protéique ne mouillait pas correctement la surface des fibres de lin non broyées et ont constaté une augmentation de l'absorption avec une plus grande probabilité de pores connectés par rapport aux fibres plus fines de 2 mm (**Figure 34c**).

La tortuosité des pores détermine les propriétés d'absorption acoustique. Ce paramètre renseigne sur la déviation subie par l'air dans les pores par rapport à l'épaisseur du matériau (Yilmaz et Powell, 2015). L'onde sonore parcourt une distance plus longue lorsque la tortuosité augmente et son accélération aux parois transfère l'énergie vers le matériau absorbant. Un composite plus dense conduira à une plus grande résistance au flux d'air (Yilmaz et Powell, 2015). Mais si la résistance au flux d'air est trop forte, le phénomène de réflexion de l'onde acoustique sera prédominant sur le phénomène d'absorption. Comme montré par Merotte et al (2016), le procédé peut influencer la tortuosité et la résistance au flux d'air. Dans leurs composites fibreux lin/PP, l'absorption était meilleure avec une porosité de 55 % qu'avec une porosité de 70 %. Pour une épaisseur constante, la tortuosité a été augmentée via le procédé de compression qui conduit la résine à remplir partiellement certains pores (**Figure 35**).

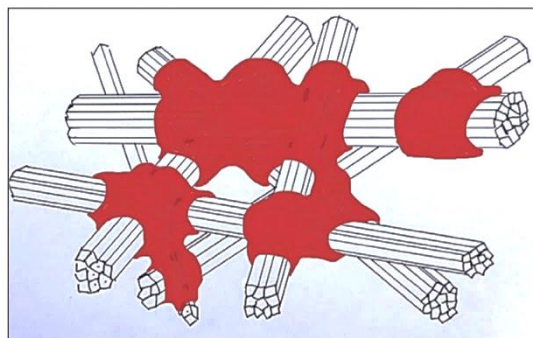


Figure 35. Modification de la porosité en présence de matrice polymère (Merotte et al, 2016).

Dans le cas de l'injection plastique, tous les pores ont été remplis sous l'effet de la pression et la porosité était quasi-nulle.

3.5. Cas particulier des « *Wood Plastic Composites* » (WPC)

Les matériaux WPC sont une alternative aux plastiques synthétiques ou aux panneaux agglomérés en bois contenant du formaldéhyde (Tangram Technology, 2002). Les principales applications des WPC sont dans le domaine du bâtiment (cadres de portes et fenêtres, plinthes, escaliers, balustrades, plans de travail, revêtement extérieur, terrasses, clôtures, etc.), de l'automobile (habitacles) et de l'ameublement (Gurunathan et al., 2015 ; Tangram Technology, 2002 ; Yuan et al., 2008) (**Figure 36**).

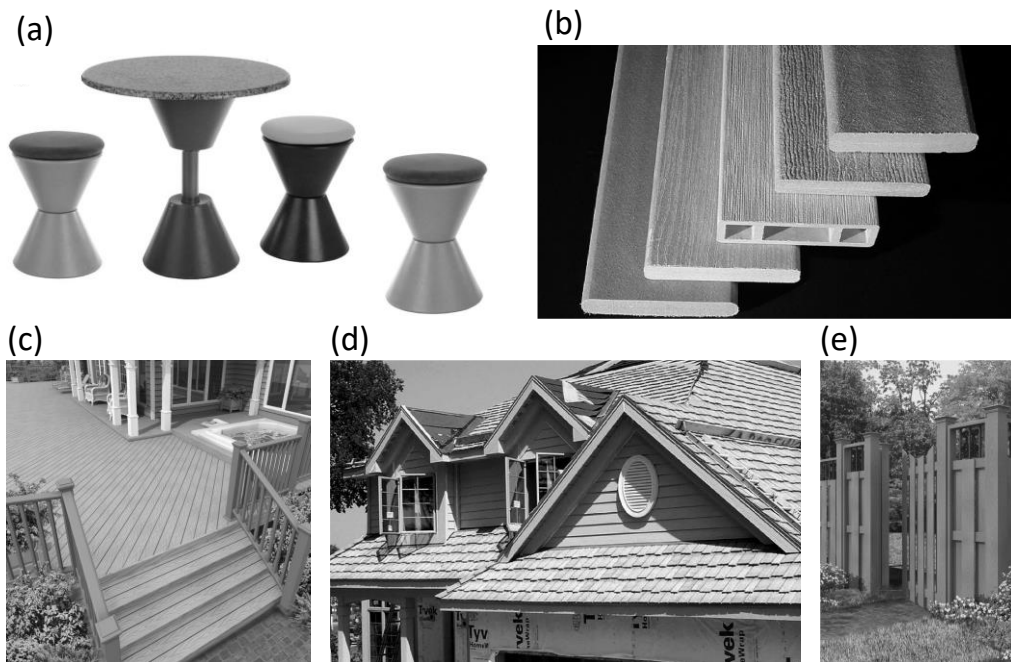


Figure 36. Illustrations des applications pour les WPC. **(a)** Tabourets et table Rotowood®, PHK Polymertechnik (Oksman et Sain, 2008). **(b)** WPC extrudé (Rowell et Berglund, 2012). **(c)** Terrasse (Oksman et Sain, 2008). **(d)** Tuiles de toit WPC (Rowell et Berglund, 2012). **(e)** Clôture (Oksman et Sain, 2008).

Leur utilisation se limite à des applications non-structurales car ils ne peuvent supporter des charges élevées (Yuan et al., 2008). D'un point de vue esthétique, les WPC ont l'apparence du bois (Khonsari et al., 2015).

Les principales matrices utilisées dans les WPC sont le PE, le PP et le PVC. On trouve également des matrices thermodurcissables (époxy et résines phénoliques) (Ashori, 2008).

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

Les renforts consistent en des particules de bois voire d'autres fibres comme le lin. Les fibres de bois peuvent provenir de résidus de scieries ou de bois recyclé, ne demandant ainsi pas de ressources supplémentaires. Les particules de bois utilisées peuvent avoir des dimensions de l'ordre de 1,0 – 3,3 mm en longueur pour un diamètre de 20 – 33 μm , soit des rapports de forme de 50 – 100 (Lilholt et Lawther, 2000). Parmi les additifs, on retrouve dans les formulations des WPC des agents de couplage comme l'acide maléique (2 – 5 %), des lubrifiants comme des stéarates ou des esters (3 – 8 %), des composés phénoliques antioxydants ou des phosphites (0 – 1 %), des fixateurs d'acides comme des stéarates ou des hydrotalcites (0 – 1 %), des agents anti-UV comme des benzophénones (0 – 1 %), des *fillers* minéraux comme le talc (0 – 10 %), des biocides comme le borate de zinc (0 – 2 %), des réducteurs de densité (0 – 5 %) ou encore des retardateurs de flamme (Oksman et Sain, 2008). Les propriétés des WPC sont intermédiaires entre celles du bois et des polymères. La résistance à l'humidité et au feu des WPC les rend plus attractifs et durables que le bois. Par exemple, l'humidité moyenne des WPC est de 0,7 % contre 17,2 % pour le pin (Oksman et Sain, 2008). Une exposition à l'humidité peut parfois dégrader les propriétés mécaniques. Au contact de l'humidité, les fibres de bois gagnent en volume, ce qui peut avoir pour conséquence la fissuration de la matrice. Après 2 000 heures d'immersion dans l'eau, Stark (2001) mesure une diminution de 39 % du module en flexion et une diminution de 22 % de la résistance en flexion du composite PP-farine de bois. La reprise d'humidité est favorisée lorsque la fraction volumique de fibres et l'épaisseur du matériau sont plus importantes. Un bon enrobage des fibres, en plus de les rendre résistant à l'humidité, les rend également plus résistants aux attaques des microorganismes que le bois. Après 10 ans d'exposition de WPC en environnement tropical, Schauwecker et al. (2006) observent une disparition des particules de bois à la surface du matériau mais pas en profondeur (à 5 mm sous la surface). Leur étude montre que les particules de bois ont été éliminées par l'eau en surface du matériau et que ce dernier n'a pas subi de dégradation microbienne.

Les résistances mécaniques des WPC sont supérieures aux panneaux de particules traditionnels (Tangram Technology, 2002). Les températures d'utilisation sont généralement comprises entre - 30 °C et 50 °C afin de ne pas endommager l'interface fibre-matrice et donc de préserver la résistance mécanique du produit (Oksman et Sain, 2008). Pour finir, une meilleure isolation thermique et un meilleur fluage les rend plus attractifs que les plastiques non-renforcés.

Pour des applications automobiles, la densité des WPC est inférieure aux plastiques à charges inorganiques.

Les WPC sont mis en œuvre à l'aide des technologies classiques de plasturgie (Khonsari et al., 2015). Une grande variété de design avec le moulage de formes complexes peut être proposée sans recours à des méthodes d'usinage comme dans le cas du bois (Tangram Technology, 2002). Les WPC sont majoritairement produits par extrusion suivie ou non d'une étape d'injection plastique. Les procédés de compression-moulage pour obtenir des panneaux sont aussi intéressants car ils sont déjà présents dans les unités de fabrication actuelles et la densité des panneaux obtenus peut être contrôlée (Khonsari et al., 2015). La surface des WPC est plus riche en polymère à la suite de l'injection plastique par rapport au moulage par compression ou à l'extrusion à cause de pressions et températures plus importantes (Oksman et Sain, 2008). L'injection plastique des WPC permet donc de créer une barrière à l'humidité en surface et d'empêcher la dégradation du matériau (Stark et Matuana, 2004). Par exemple, Clemons et Ibach (2004) mesurent une perte en masse de 23 % et 0,4 % des WPC préparés respectivement par extrusion et injection plastique après exposition cyclique à l'humidité et 12 mois d'exposition à des champignons de type « brown-rot » *Gloeophyllum trabeum*.

3.6. Valorisation de la lignine dans les NFPC

3.6.1. Vue d'ensemble

La lignine est parfois utilisée comme additif dans les NFPC. Elle sert de compatibilisant car elle possède à la fois des groupements aliphatiques apolaires et des groupements hydroxyle prévenant de l'agglomération des fibres (Väisänen et al., 2017). Néanmoins, elle n'est pas compatible avec les polyoléfinés, ce qui nécessite l'ajout de compatibilisants supplémentaires ou des modifications chimiques de sa structure (Huang et al., 2019). L'absorption d'eau par les fibres est également réduite avec l'ajout de lignine. Il a été montré que plus les fibres elles-mêmes sont riches en lignine, et moins le phénomène d'agglomération est rencontré (Immonen, 2019). Elle peut être utilisée comme additif pour ses propriétés antioxydantes et de retardateur de flamme (Väisänen et al., 2017). En tant que *filler*, elle améliore les propriétés mécaniques, la résistance à l'eau et la stabilité thermique de l'amidon (Huang et al., 2019). L'utilisation de la lignine comme matrice ou composé principal dans les composites valorise au mieux ce sous-produit de l'industrie forestière.

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

La lignine étant un polymère partiellement thermoplastique, il est intéressant de réaliser des mélanges avec d'autres thermoplastiques. Les polyesters PLA, PHB, PET, PBS et PBT montrent une bonne compatibilité avec la lignine pour des taux de lignine ne dépassant pas 40 % (*m/m*) grâce à la formation de liaisons hydrogène entre leurs groupements carboxyliques et hydroxyle respectifs (Huang et al., 2019). Récemment, Mimini et al. (2019) ont évalué la compatibilité de lignines Kraft, Organosolv et lignosulfonates avec le PLA. Sans additif supplémentaire, ils ont obtenu des matériaux thermoplastiques avec de très bonnes propriétés mécaniques, pouvant être mis en œuvre par impression 3D. Par exemple, pour leur mélange à 15 % (*m/m*) de lignosulfonates, la résistance à la flexion était de 80 MPa. Afin de renforcer la thermoplasticité de la lignine, il est possible de conduire des réactions chimiques d'hydroxyméthylation ou d'hydroxypropylation au niveau des groupements hydroxyle phénoliques (Huang et al., 2019). L'ajout de polyester à une lignine méthylée augmente le domaine plastique du matériau pouvant même conduire à un matériau élastomère dans le cas du polybutylène glycol adipate (Huang et al., 2019).

Des NFPC à base de lignine peuvent être pyrolysés pour conduire à des fibres de carbone ou à des matériaux conducteurs (Belgacem et Gandini, 2008). Shao et al. (2018) ont valorisé des lignosulfonates à hauteur d'environ 50 % (*m/m*) en mettant au point un matériau conducteur bio-sourcé pouvant servir d'électrode. Ils ont imprimé par impression 3D des hydrogels à base de cellulose microcristalline et de lignosulfonates puis les ont pyrolysés. L'échantillon soumis à une température de 900 °C possède un module élastique de 6,6 GPa pour une densité de 0,74 g.cm⁻³ (structure poreuse).

3.6.2. L'exemple d'Arboform®

La famille de matériaux Arboform® a été développée au *Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie* et commercialisée par l'entreprise Tecnar (Figure 37). La lignine est utilisée comme matrice et les renforts utilisés sont des fibres naturelles (chanvre, lin, fibres de bois). La lignine est ainsi valorisée à hauteur de 30 – 60 % (*m/m*) en présence de 10 – 60 % (*m/m*) de fibres naturelles (Nägele et al., 2014). Le brevet relatif à ce matériau tient sous silence la nature des additifs naturels (retardateurs de flamme non-halogénés, agents de mise en œuvre, modificateurs d'impact) présents de 0 à 20 % (*m/m*) (Faruk et Sain, 2016 ; Nägele et al., 2014).



Figure 37. Produits en matière Arborform® (table et vase, élément décoratif, jeux ; Faruk et Sain, 2016)

Les lignines Organosolv sont privilégiées vis-à-vis des lignines Kraft car elles conviennent pour un domaine plus large d'applications. Certains échantillons contiennent une matrice à base de lignine mais aussi PLA et/ou PHB (Faruk et Sain, 2016). Les granulés Arboform® sont obtenus par mélange des constituants puis par extrusion. Les matériaux peuvent être mis en forme par injection, compression-moulage ou encore impression 3D. En comparant au PLA, l'ajout de lignine permet de diminuer les températures d'injection de 180 – 210 °C à 140 – 160 °C (Faruk et Sain, 2016). Le prétraitement des fibres n'est pas nécessaire puisque aucune décohésion des fibres n'est observée (**Figure 38**), synonyme d'une bonne compatibilité à l'interface fibre-matrice (Faruk et Sain, 2016). Les auteurs observent une augmentation quasi-linéaire de la résistance maximale en traction en augmentant le taux de fibre pour atteindre un maximum à 30 % (*m/m*) dans le cas du chanvre et du lin puis une diminution jusqu'à la limite expérimentale de 65 % (*m/m*) de fibres (Faruk et Sain, 2016).

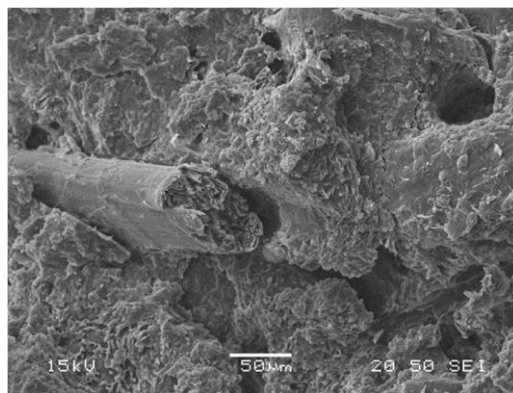


Figure 38. Zone de rupture après essai de traction sur un échantillon Arboform® avec fibres de chanvre (Faruk et Sain, 2016).

3- Composites à matrice polymère et fibres naturelles

Bien que certaines des propriétés s'apparentent au bois, le matériau est plus avancé technologiquement. La densité, l'expansion thermique (compatible avec placage bois), le toucher et l'aspect visuel s'apparentent au bois résineux tandis que ses propriétés mécaniques en font un substitut envisageable au PE et au PP (**Tableau 16**). Pour finir, des propriétés acoustiques intéressantes d'absorption des sons ont été mesurées (Nägele et al., 2014).

Tableau 16. Propriétés caractéristiques d'un échantillon Arboform® comparées à celles du PE basse densité (PE-BD) et du PP.

Propriétés	Arboform® (Tecnaro, 2019)	PE-BD (Maréchal, 2011)	PP (Duval, 2004)
Module élastique (MPa)	6 000	190 – 500	900 – 1 700
Résistance en traction (MPa)	15	8 – 23	28 – 42
Allongement à la rupture (%)	0,3	150 – 1 000	100 – 900
Résistance à la rupture en flexion (MPa)	42	-	35 – 58
Coefficient de dilatation linéique (K ⁻¹)	1,8 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁴	1,1 x 10 ⁻⁴
Température de ramollissement Vicat (°C)	83	76 – 109	120 – 155
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,384	0,3	0,22
Température de fusion (°C)	169	105 – 120	130 – 170
Densité (g.cm ⁻³)	1,29	0,92 – 0,94	0,89 – 0,91

Chapitre 2 : Matériel et Méthodes

1. Matières premières

1.1. Polymères bio-sourcés

1.1.1. Lignosulfonates

Des lignosulfonates de sodium (LS) ont été choisis comme lignine technique de référence durant toute la durée de cette étude (Carl ROTH, Ref. 8999, CAS 8061-1-6, **Figure 39a**). Le produit se présente sous forme d'une poudre marron clair (**Figure 39b**) électrostatique et soluble en milieu aqueux. La teneur en matière sèche est supérieure à 93 % et le pourcentage d'éléments insolubles est inférieur à 0,3 % (*m/m*). Le pH d'une solution aqueuse à 10 % (*m/v*) est de 8.

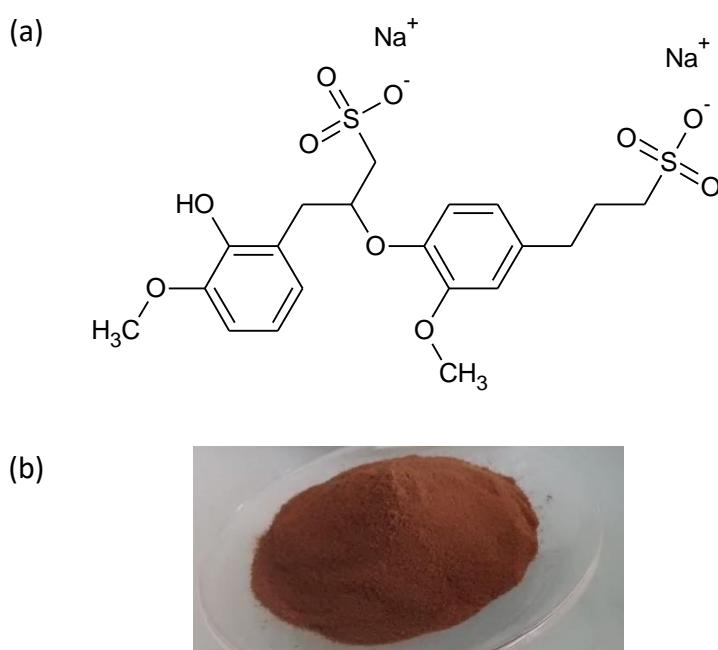


Figure 39. (a) Structure chimique des lignosulfonates, CAS 8061-51-6. (b) Poudre de lignosulfonates de sodium (Carl ROTH, Ref. 8999).

1.1.2. Lignines Kraft

Deux lots de lignines Kraft (KL) produits avec le procédé LignoForce® (FPIinnovations, 2018), sur le site de Hinton (Canada) à partir de bois résineux ont été fournis gracieusement par FPIinnovations (Pointe-Claire, Québec).

Le lot A (noté KL-A) est une forme acide de KL alors que le lot B (noté KL-B) est une forme alcaline. La lignine KL-A a subi des traitements de purification supplémentaires comparé à la lignine KL-B. Le **Tableau 17** reprend les données FPInnovations sur ces matières premières.

Tableau 17. Caractéristiques des lignines Kraft A et B.

Caractéristiques	KL-A	KL-B
Na (% (m/m))	0,059 – 0,9	0,12 – 10
S (% (m/m))	1,46 – 2,38	1,41 – 2,93
Sucres (% (m/m))	1,23 – 2,4	0,7 – 2,92
PCS ^a (kJ.mol ⁻¹)	11 391 – 12 503	6 729 – 10 041
% C	65,8 – 68,1	47,3 – 58,4
% H	5,8 – 6,0	4,4 – 5,9
% N	0,03 – 0,04	0,02 – 0,07

^a Le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) correspond à la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de l'unité de masse du combustible, l'eau produite étant entièrement condensée en fin d'opération.

1.1.3. Acide polylactique

L'acide polylactique (PLA) fourni par NatureWorks (Ingeo™) a été utilisé sous forme de poudre blanche ou de granulés transparents (Ref. 4043D). La structure chimique du PLA est représentée en **Figure 40**. Les données fournisseur sur les propriétés classiques du PLA utilisé sont présentées dans le **Tableau 18**.

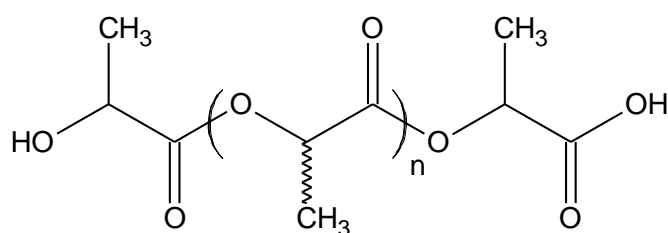


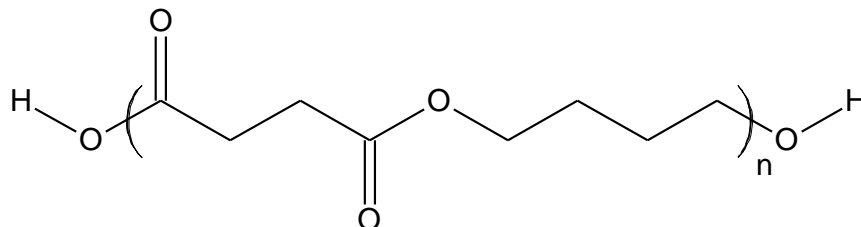
Figure 40. Structure chimique du PLA.

1.1.4. Poly(butylène succinate)

Le poly(butylène succinate) (PBS) utilisé (Ref. BioPBS™ FZ91) provient de la co-entreprise PTT MCC (PTT Global Chemical & Mitsubishi Chemical Corporation). La structure chimique du PBS est représentée en **Figure 41**.

Tableau 18. Propriétés physiques et mécaniques du PLA Ingeo™ 4043D et du BioPBS™ FZ91.

Propriétés	Noms (Symboles) (Unités)	PLA Ingeo™	BioPBS™
Physiques	Densité (d) (-)	1,24	1,26
	Indice de fluidité (MFR) (g/10 min)	6 ^a	5 ^b
	Viscosité (g.dL ⁻¹)	4,0 ^c	-
	Température de fusion (T_f) (°C)	145 – 160	115
	Température de transition vitreuse (T_g) (°C)	55 – 60	- 22
Mécaniques	Fléchissement sous charge de 0,45 MPa (°C)	55	95
	Limite d'élasticité (σ_{lim}) (MPa)	60	40
	Résistance à la rupture (σ_R) (MPa)	53	36
	Module d'élasticité en traction (E_t) (GPa)	3,6	-
	Allongement en traction (ϵ_t) (%)	6	210
	Dureté Rockwell (HCR)	-	107
	Résistance en flexion (σ_f) (MPa)	83	40
	Module d'élasticité en flexion (E_f) (GPa)	3,8	0,65
	Résistance au choc Izod (*J.m ⁻¹ ; **kJ.m ⁻²)	16 (*)	7 (**)

^a 210 °C et 2,16 kg^b 190 °C et 2.16 kg^c à 1 g.dL⁻¹ dans CHCl₃ à 30 °C**Figure 41.** Structure chimique du PBS.

1.2. Fibres végétales (rafle de maïs)

Un lot unique de rafles de maïs (RM) a été utilisé pendant toute la durée de cette étude. Il s'agit de rafles de maïs de variété corné-denté récoltées par la société Limagrain en 2016 dans la plaine de la Limagne (Ennezat, France) (**Figure 42**).

Avec le support du pôle de compétitivité VEGEPOLYS VALLEY, 40 kg de rafles de maïs préalablement séchées à l'air libre en silos ont été prélevés puis stockés à température ambiante. La densité d'un broyat grossier de rafles de maïs est d'environ 0,2 g.cm⁻³ et le pourcentage d'humidité d'environ 6 % (m/m).



Figure 42. Rafles de maïs, variété corné-denté, récolte 2016 (Ennezat, France).

1.3. Enzymes (laccases)

Les laccases du fournisseur Merck, Ref. 38429 (CAS 80498-15-3, EC 420-150-4) ont été utilisées. L'activité de l'extrait enzymatique est certifié $\geq 0,5 \text{ U.mg}^{-1}$. Les lots utilisés sont issus de *Trametes Versicolor* et ont des activités reportées variant de 1,03 à 1,07 U.mg^{-1} .

2. Mise en œuvre de composites bio-sourcés

2.1. Préparation d'agrocomposites à base de LS et rafles de maïs

2.1.1. Préparation des particules de renfort

Le broyeur à couteaux Retsch SM300 (**Figure 43**) a été utilisé pour le broyage des rafles de maïs par effet synergique de coupe et de cisaillement. Le rotor intercepte les rafles de maïs entières puis elles sont broyées dans la chambre de broyage entre le rotor et les contre-couteaux doubles. La vitesse de rotation a été fixée à 1500 tr.min^{-1} . La granulométrie maximale en sortie de la chambre de broyage a été définie par le tamis de fond. Deux tamis de fond ont été utilisés : le premier à ouverture de maille 10 mm et géométrie carrée et le deuxième à ouverture de maille 0,5 mm et géométrie trapézoïdale. Le tamisage des broyats de rafles de maïs a été réalisé avec une tamiseuse Control-lab sieve-tronic équipée de tamis allant de 80 à 2 000 μm d'ouverture de maille dont la succession respecte une suite géométrique de raison $^{10}\sqrt{10} \approx 1,25$ (0,08 ; 0,1 ; 0,125 ; 0,160 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,315 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,63 ; 0,8 ; 1 ; 1,25 ; 1,6 ; 2,0). Les différents lots de broyats tamisés ont été stockés dans des récipients hermétiques à température ambiante.

2- Mise en œuvre de composites bio-sourcés



Figure 43. Broyeur à couteaux Retsch SM300 utilisé pour le broyage des rafles de maïs avec un tamis de 10 mm.

2.1.2. Préparation des agrocomposites

Des moules en PVC de forme parallélépipède de dimensions 180 × 50 × 50 mm ont été utilisés (**Figure 44**). Le processus de mise en œuvre des agrocomposites est résumé en (**Figure 45**).

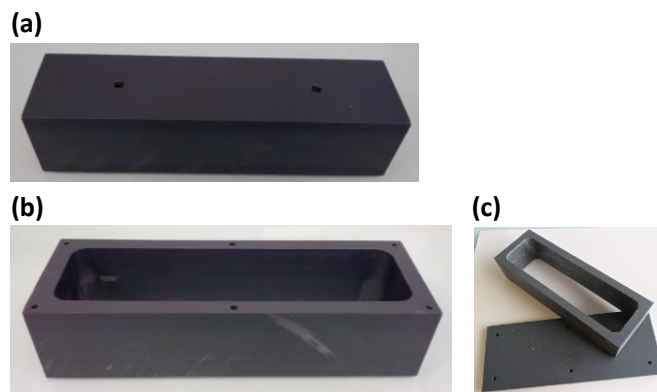


Figure 44. Moules en PVC utilisés pour la mise en œuvre d'agrocomposites par compression-moulage. **(a)** Contre-moule. **(b)** Moule ouvert. **(c)** Moule et son fond dé-solidarisés.

Avant remplissage, les moules ont été lubrifiés avec 0,2 g d'huile de colza. Tous les échantillons contenaient 70 % (*m/m*) de matière sèche (poudre de lignine + rafles broyées et tamisées) et 30 % (*m/m*) d'eau milli-Q. Le taux de fibres végétales (X_f) (**Eq. 1**) variait entre 10 et 35 %.

$$\text{(Eq. 1)} \quad X_f = \frac{m_{\text{fibres}}}{m_{\text{fibres}} + m_{\text{lignine}}}$$

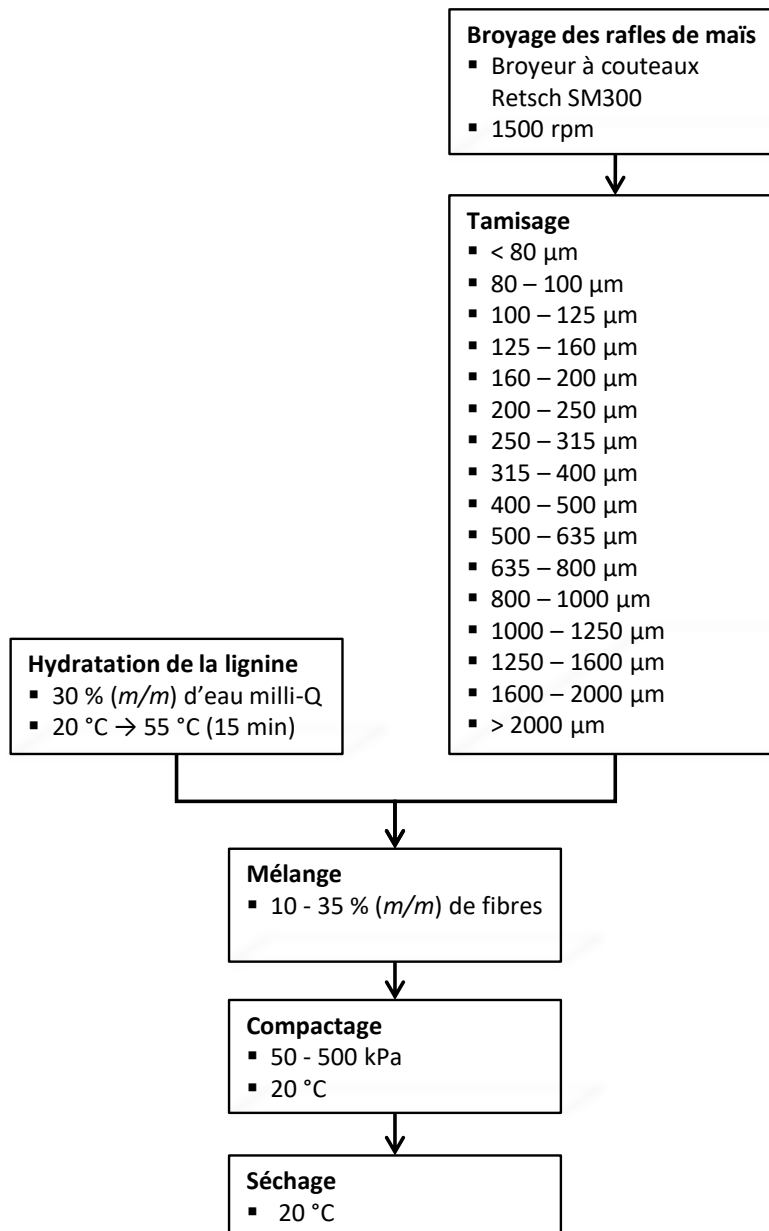


Figure 45. Processus de mise en œuvre pour la préparation d'agrocomposites à base de lignosulfonates (LS) et de rafles de maïs.

Les LS ont été hydratés par ajout de 30 % (m/m) d'eau milli-Q et le mélange a été homogénéisé pendant 3 min. L'agitation a été maintenue pendant environ 15 min en chauffant progressivement le mélange jusqu'à atteindre 55 °C. La concentration en LS variait entre 150 et 210 % (m/m) selon les formulations. Les fibres de granulométrie voulue ont été ajoutées au mélange de LS hydratés. Le mélange a été effectué à la spatule et/ou par pétrissage jusqu'à obtenir une pâte homogène. Les agrocomposites ont été obtenus par compression-moulage sur l'appareil de traction/compression Zwick/Roell ProLine à une vitesse de 10 mm.min⁻¹ et 20 °C. La pression de compactage variait entre 50 et 500 kPa.

2- Mise en œuvre de composites bio-sourcés

Il a été choisi de ne pas chauffer les moules pour éviter une baisse de viscosité et d'homogénéité des agrocomposites. Les échantillons ont été séchés à 20 °C jusqu'à stabilisation de leur masse. Le taux d'humidité final des échantillons a été calculé sur des prélèvements de 5 g découpés à la scie. Les prélèvements ont été placés dans une étuve ventilée à 110 °C puis dans un dessiccateur jusqu'à leur retour à température ambiante avant mesure de leur masse sèche m_s . Après stabilisation de la masse du prélèvement étuvé, le taux d'humidité a été calculé (**Eq. 2**).

$$\text{(Eq. 2)} \quad \text{taux d'humidité (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100$$

Avec :

m_h : masse humide du composite ;

m_s : masse sèche du composite.

Les tests de résistance mécanique en compression ont été réalisés sur les agrocomposites après fraisage de leur surface et découpe d'éprouvettes d'aire 50 x 50 mm².

2.1.3. Plan d'expérience composite centré

Un plan d'expérience composite centré à trois facteurs a été construit dans le cadre de cette étude (**Tableau 19**). Les trois facteurs étaient :

- 1- La taille des particules de rafles de maïs en μm , notée D_p . Les niveaux inférieur et supérieur pour ce facteur étaient respectivement de 90 et 1800 μm ;
- 2- Le taux de fibres en % (m/m), noté X_f (**Eq. 1**). Les niveaux inférieur et supérieur pour ce facteur étaient respectivement de 10 et 35 % (m/m) ;
- 3- La pression de compactage en MPa, notée P . Les niveaux inférieur et supérieur pour ce facteur étaient respectivement de 0,05 et 0,5 MPa.

Chaque facteur a été étudié à cinq niveaux, les niveaux extrêmes ayant été déterminés lors d'une étude préliminaire de faisabilité. Le plan d'expérience composite centré permet de mettre en évidence, pour chaque réponse, l'influence linéaire ou quadratique de chaque facteur ainsi que les interactions entre facteurs. D'après la construction du plan, les trois facteurs D_p , X_f et P étaient indépendants. Les deux réponses d'intérêt étaient :

- 1- La résistance maximale en compression en MPa, notée σ_M ;
- 2- Le module d'élasticité en compression en GPa, noté E_c .

Tableau 19. Plan d'expérience composite centré suivi pour la préparation des agrocomposites LS/rafles de maïs. Chaque point a été réalisé en triplicat.

N° des expériences	D_p Taille de particules (μm)	X_f Taux de fibres (% m/m)	P Pression de compactage (MPa)
14	90	22,5	0,2750
7	450	15,3	0,4055
18	450	15,3	0,1445
5	450	29,7	0,4055
10	450	29,7	0,1445
2	950	10,0	0,2750
3	950	22,5	0,5000
8-13-15-17	950	22,5	0,2750
12	950	22,5	0,0500
9	950	35,0	0,2750
1	1440	15,3	0,4055
16	1440	15,3	0,1445
6	1440	29,7	0,4055
11	1440	29,7	0,1445
4	1800	22,5	0,2750

2.1.4. Analyse statistique des données du plan d'expérience

Toutes les analyses statistiques ont été faites avec le logiciel R version 3.4.3 (R Core Team, 2018 ; Fox et Weisberg, 2018). L'objectif était de développer un modèle pouvant prévoir l'évolution d'une variable (résistance maximale en compression ou module d'élasticité en compression) en fonction des 3 facteurs étudiés et éventuellement de leurs interactions. Quatre régressions linéaires ont été faites afin de déterminer le modèle le plus représentatif des données expérimentales (Eq. 3 – 6) :

$$\text{(Eq. 3)} \quad E \text{ ou } R_{max} = a_0 + a_1 D_p + a_2 X_f + a_3 P$$

$$\text{(Eq. 4)} \quad E \text{ ou } R_{max} = a_0 + a_1 D_p + a_2 X_f + a_3 P + a_{11} D_p^2 + a_{22} X_f^2 + a_{33} P^2$$

$$\text{(Eq. 5)} \quad E \text{ ou } R_{max} = a_0 + a_1 D_p + a_2 X_f + a_3 P + a_{12} D_p X_f + a_{13} D_p P + a_{23} X_f P$$

2- Mise en œuvre de composites bio-sourcés

$$\text{(Eq. 6)} \quad E \text{ ou } R_{max} = a_0 + a_1 D_p + a_2 X_f + a_3 P + a_{12} D_p X_f + a_{13} D_p P + a_{23} X_f P + a_{11} D_p^2 + a_{22} X_f^2 + a_{33} P^2$$

La qualité de chaque régression a ensuite été évaluée à partir de plusieurs critères :

- a- Les paramètres du modèle doivent être tous ou presque significativement différents de zéro. Ceci est vérifié en réalisant un test de Student ;
- b- Le coefficient de détermination R^2 est le critère classiquement utilisé. Toutefois il est préférable de regarder le coefficient de détermination ajusté R^2_{aj} en fonction du nombre p de coefficients et du nombre n de points expérimentaux : R^2_{aj} augmente avec n et diminue avec p ;
- c- L'étude des résidus (écarts entre les réponses mesurées et les réponses calculées par les modèles) doivent suivre une loi normale de moyenne μ et d'écart-type σ . Il est de règle de s'affranchir des problèmes d'unités en normalisant les résidus de manière à avoir $\mu = 0$ et $\sigma = 1$. Ainsi :
 - Les minimum et maximum des résidus normalisés doivent être les plus proches possibles en valeur absolue ;
 - La moyenne des résidus normalisés est égale zéro ;
 - 95 % des résidus normalisés doivent être compris entre $-1,96$ et $+1,96$.
- d- La distance de Cook, l'effet levier et la « *hat-value* » de chaque point expérimental ainsi que le graphique quantile-quantile des résidus normalisés permettent de détecter les points hors-limites. Ces points qui peuvent influencer le résultat de la régression ne peuvent être éliminés sans problème expérimental avéré, ni sans une étude attentive des échantillons ou de la réalité de la mise en œuvre ;
- e- Les coefficients VIF (*Variance Inflation Factor*) de chaque facteur doivent être idéalement compris entre 1 et 2, et strictement inférieurs à 3. Lorsque le VIF est grand, le facteur donne une information sur les réponses déjà apportées par d'autres facteurs tandis que lorsque le VIF est proche de 1, l'information n'est pas apportée par d'autres facteurs. Les coefficients VIF permettent ainsi d'éliminer un ou plusieurs facteurs.

Dans la sélection du modèle, plusieurs critères statistiques peuvent être évalués simultanément. La stratégie suivie est celle décrite par Fox et Weisberg (2018) :

- a- Calcul des régressions linéaires après vérification des critères décrits au point précédent ;
- b- Simplification éventuelle de ces régressions par utilisation de méthodes pas à pas : *forward regression* (la régression ajoute une variable à chaque étape jusqu'à ce que la somme des carrés des résidus ne varie plus de façon significative) ou *backward regression* (la régression retire une variable à chaque étape jusqu'à ce que la somme des carrés des résidus ne varie plus de façon significative). Les probabilités d'introduction ou d'élimination d'un facteur ont été fixées à 0,05 ;
- c- Analyse de variance sur les différentes régressions afin de vérifier que le modèle k est caractérisé par une somme des carrés des résidus significativement plus faibles que le modèle (k-1) ;
- d- Détermination de divers critères d'informations suivants : *AIC* (Akaike), *AICc* (Akaike corrigé), *BIC* (Bayesian) ou *Cp* de Mallows. Les trois premiers critères doivent être le plus petit possible alors que le quatrième doit être le plus proche du nombre de paramètres du modèle.

2.2. Préparation d'agrocomposites à base de LS et rafles de maïs en présence de laccases

2.2.1. Etude préliminaire sur la réticulation des LS en solution

Afin d'étudier l'action des laccases sur les LS (et KL-B), des essais ont été réalisés en solution (**Tableau 20**) et analysés en SEC-MALLS (§ 5.2.2).

Pour chaque essai, les LS (ou KL-B) ont été solubilisés à 5, 50 ou 500 g.L⁻¹ dans l'eau milli-Q ou en tampon phosphate NaH₂PO₄,H₂O (50 mmol.L⁻¹ ; pH 4,5). Les solutions de LS (ou KL-B) ont été placées sous agitation pendant 24 h à 180 rpm. Les pH des solutions de LS et de KL-B étaient respectivement de 7,7 – 8,0 et 9,0 - 9,2 dans l'eau milli-Q et de 5,0 – 5,5 et 6,5 – 7,0 en tampon phosphate. L'extrait de laccases de *Trametes Versicolor* a ensuite été ajouté au milieu (0,03 ; 0,3 ou 3 U.mL⁻¹) et sous agitation. Les unités enzymatiques, données par le fournisseur, n'ont pas été systématiquement recalculées. Des prélèvements de 11 mL ont été réalisés à 2, 20, 44 et 68 h. L'activité laccase a été stoppée en chauffant les prélèvements à 95 °C au bain-marie pendant 5 min.

Tableau 20. Essais de réticulation de lignines LS ou KL-B par catalyse enzymatique (laccases de *Trametes Versicolor*).

N° Essais	Types de lignine	Milieux	[substrats] (g.L ⁻¹)	Qtés laccases (U.mL ⁻¹)
1	LS	Eau milli-Q	5	3,00
2	LS	Eau milli-Q	5	0,30
3	LS	Eau milli-Q	5	0,03
4	LS	Tampon phosphate	5	3,00
5	LS	Tampon phosphate	5	0,30
6	LS	Tampon phosphate	5	0,03
7	LS	Eau milli-Q	50	3,00
8	LS	Tampon phosphate	50	3,00
9	LS	Tampon phosphate	50	0,30
10	LS	Tampon phosphate	50	0,03
11	LS	Eau milli-Q	500	3,00
12	LS	Tampon phosphate	500	3,00
13	KL-B	Eau milli-Q	50	0,30
14	KL-B	Tampon phosphate	50	0,30

2.2.2. Protocole de préparation des agrocomposites

Les agrocomposites ont été préparés selon le protocole présenté en **Figure 46**. A la différence du protocole présenté en **Figure 45**, des laccases ont été ajoutées après solubilisation de la lignine et retour à 30 °C du mélange afin d'éviter leur inactivation thermique. Le pourcentage de fibres a été fixé à 21 % (*m/m*), le pourcentage d'eau à 30 % (*m/m*), la pression de compactage à 275 kPa et le lot de renforts tamisé en-dessous de 400 µm a été utilisé.

Trois expériences distinctes ont été réalisées afin d'évaluer l'influence des laccases sur les propriétés mécaniques en flexion des agrocomposites pour différents protocoles de séchage (**Tableau 21**) :

- La 1^{ère} expérience cherchait à montrer l'influence du temps d'incubation à l'air libre à 20 °C sur les propriétés mécaniques en flexion des agrocomposites, pour une quantité d'enzyme de 3 U.mL⁻¹, en comparaison avec des échantillons témoins sans enzyme. Après 1, 3 ou 7 jours d'incubation, les matériaux ont subi un traitement thermique à 110 °C pendant 5 min dans une étuve ventilée pour stopper la réaction enzymatique.

Chapitre 2

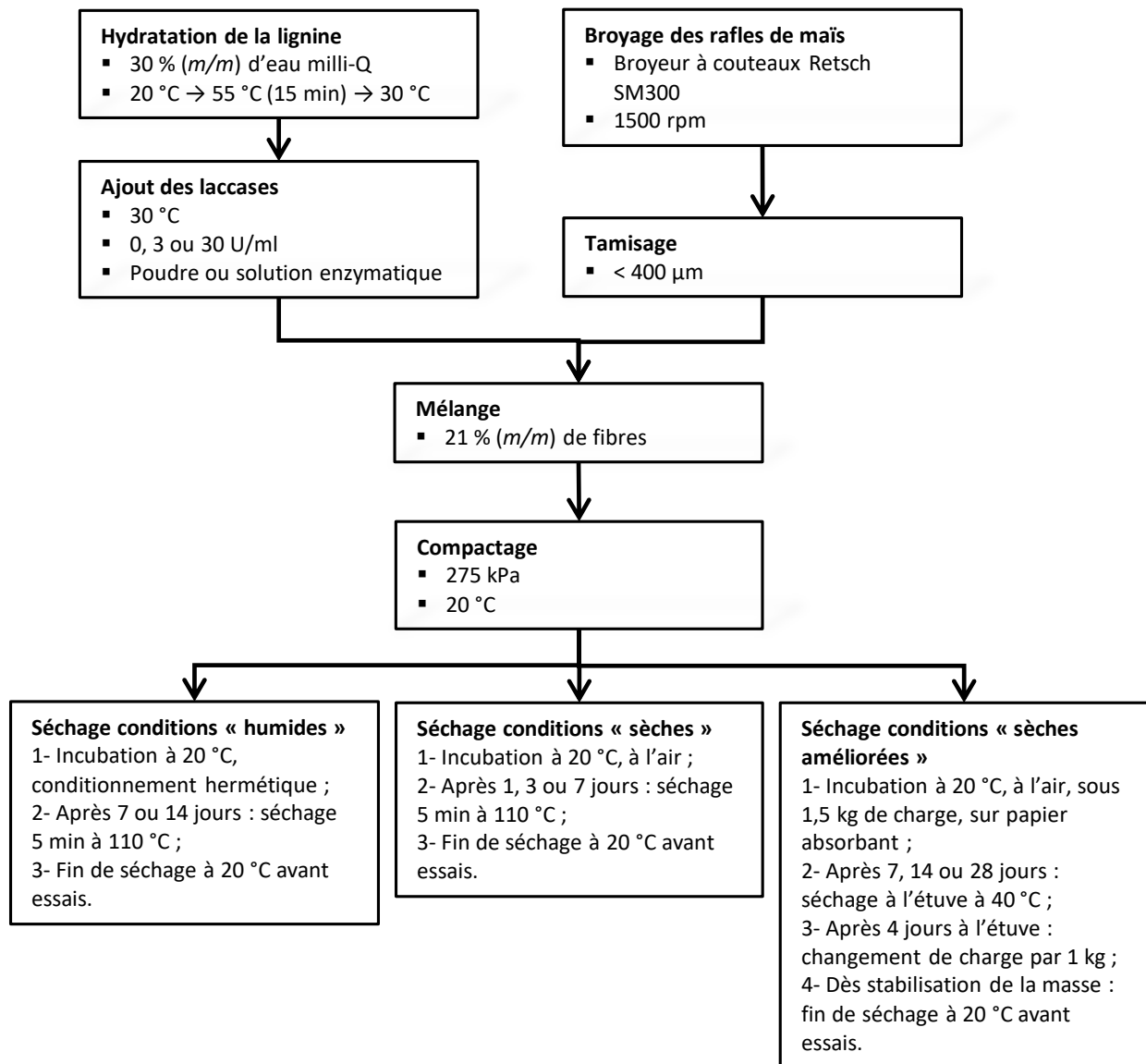


Figure 46. Processus de mise en œuvre pour la préparation d'agrocomposites à base de LS et rafles de maïs en présence de laccases.

- Lors de la 2^{ème} expérience, les matériaux ont été conditionnés cette fois dans une enceinte hermétique à 20 °C pendant une durée plus longue de 7 ou 14 jours (temps d'incubation). Une condition supplémentaire avec 30 U d'enzymes et 14 jours d'incubation en conditions humide a été testée. Les matériaux ont subi par la suite le même traitement thermique que dans la 1^{ère} expérience (110 °C pendant 5 min dans une étuve ventilée).
- Lors de la 3^{ème} expérience, le protocole de séchage n'incluait plus le traitement thermique à 110 °C et différait des deux autres par l'application de charges (1,5 kg maximum) sur les échantillons.

2- Mise en œuvre de composites bio-sourcés

Tableau 21. Paramètres spécifiques aux expériences 1, 2 et 3.

N° expérience	N° échantillons	Qtés enzymatiques (U.mL ⁻¹)	Durées d'incubation (jours)	Températures de début du séchage (°C)
1	1	0	1	110
	2	0	3	
	3	0	7	
	4	3	1	
	5	3	3	
	6	3	7	
2	7	0	7	110
	8	0	14	
	9	3	7	
	10	3	14	
	11	30	14	
3	12	0	7	40
	13	0	14	
	14	0	28	
	15	3	7	
	16	3	14	
	17	3	28	

Pendant une durée fixée à 7, 14 ou 28 jours, les matériaux ont été conditionnés à l'air libre à 20 °C, chacun sous la pression de charges de 1,5 kg (**Figure 47**).



Figure 47. Protocole de séchage des agrocomposites LS/rafles de maïs et en présence de laccases dans l'expérience n°3.

Les matériaux sous-charge ont ensuite été introduits dans l'étuve à 40 °C. Les poids de 1,5 kg ont été remplacés 4 jours plus tard par des poids de 1 kg. Une fois la masse des échantillons stabilisée, ces derniers ont été retirés de l'étuve ventilée et stockés à 20 °C jusqu'à leurs analyses.

2.3. Moulage de la lignine par compression moyenne pression

2.3.1. Principe du moulage par compression de thermodurcissables

Le moulage par compression de thermodurcissables consiste à utiliser l'action conjointe de la température et d'une pression hydraulique afin d'augmenter la fluidité de la matière d'une part et d'amorcer une réaction chimique irréversible de réticulation d'autre part. Le moulage par compression de thermodurcissables conduit à la mise en forme d'une pièce (**Figure 48a**) qui, contrairement aux thermoplastiques, peut être démoulée à chaud sans qu'elle ne se déforme du fait de la structure chimique réticulée du polymère.

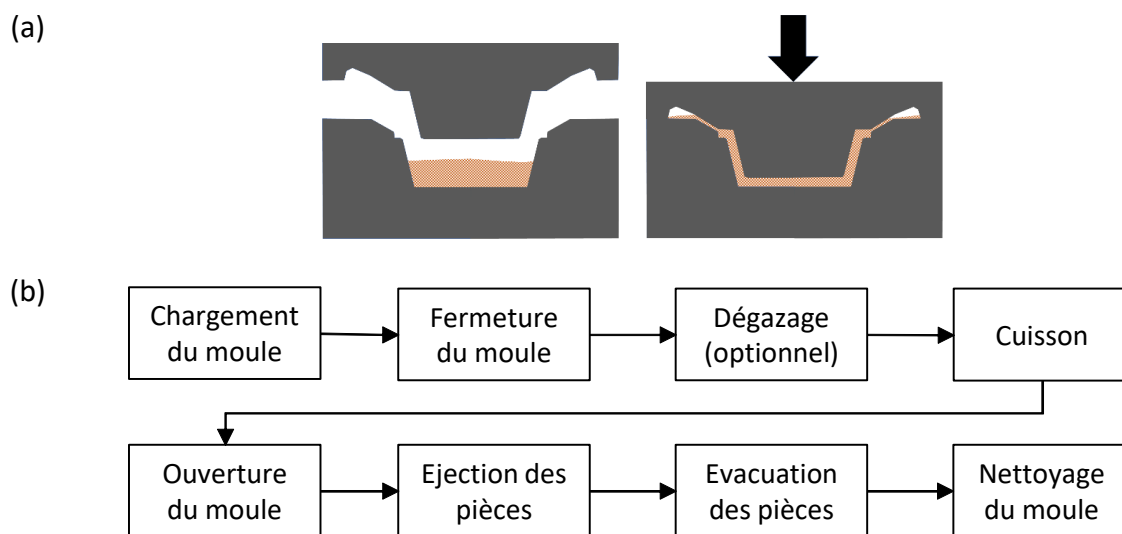


Figure 48. (a) Schéma du moulage par compression de thermodurcissables. (b) Cycle de moulage par compression de polymères thermodurcissables (adapté de Berbain et Chevalier, 1997).

La durée de la réaction de réticulation correspond en pratique au « temps de cuisson ». Le cycle de moulage (**Figure 48b**) commence par le dosage adapté de la matière dans un moule monté sur presse hydraulique. Lors de la montée en température, la fluidité (inverse de la viscosité) augmente (**Figure 49**). Le polymère passe ainsi par une phase de plastification. Une vitesse de chauffe élevée augmente la vitesse de réticulation ce qui a pour effet de diminuer la fluidité. Un compromis spécifique de chaque matière est donc à adopter entre plastification et vitesse de réaction sous l'effet de la température. L'humidité résiduelle contenue dans les matières premières ainsi que des dégagements gazeux peuvent conduire à la formation de bulles indésirables à l'intérieur de la pièce. La pression appliquée peut suffire à pallier cet inconvénient. Dans le cas contraire, une étape de dégazage est nécessaire.

2- Mise en œuvre de composites bio-sourcés

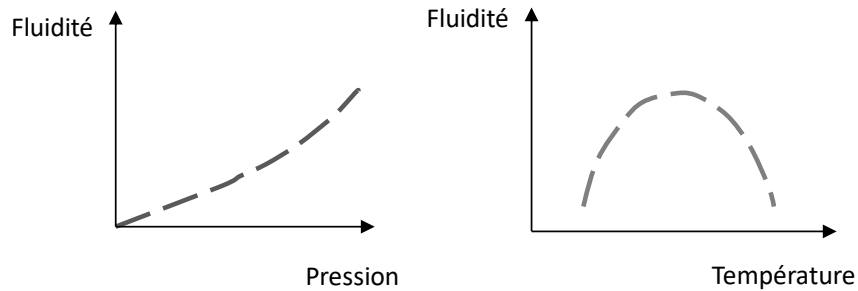


Figure 49. Effets de la pression et de la température sur la fluidité des thermodurcissables.

2.3.2. Conditions expérimentales en compression moyenne pression

Par analogie avec le moulage moyenne pression de polymères thermodurcissables, le comportement relatif au moulage par compression des lignines techniques LS, KL-A et KL-B a été évalué. Les essais ont été réalisés en partenariat avec le Lycée Professionnel Germaine Tillion (Thiers, France). L’empreinte du moule utilisé correspond à celle d’une coupelle de diamètre 6 cm. Le moule a été nettoyé et lubrifié entre les essais à l’huile de silicone. L’étape de dégazage n’a pas été effectuée. Les conditions expérimentales testées étaient les suivantes :

- Dosage : entre 5 et 50 g ;
- Température : entre 80 et 200 °C ;
- Durée de compactage : entre 20 et 120 s ;
- Pression : entre 6 et 16 MPa.

2.4. Préparation de composites à base de lignine et polymères thermoplastiques bio-sourcés

2.4.1. Procédé d’extrusion bi-vis

2.4.1.a. Principe et fonctionnement d’extrusion de thermoplastiques

L’extrusion est un procédé en continu qui consiste à entraîner, fondre, mélanger et mettre sous pression la matière à l’aide d’une ou deux vis sans fin (extrusion mono-vis ou bi-vis) afin de fabriquer des produits finis ou semi-finis possédant une section constante après passage dans une filière (**Figure 50a**). L’extrusion est une technique clé dans l’industrie de la plasturgie, servant d’étape lors de la fabrication de profilés tels que les joncs, gaines, tubes, films, plaques, sacs, etc.

Chapitre 2

La forme définitive du produit est obtenue après refroidissement de la matière en sortie de filière, dans l'air ou dans l'eau. Presque tous les granulés thermoplastiques sont obtenus par extrusion avec découpe du jonc par des couteaux granulateurs après l'étape de refroidissement. Il est à noter également que des réactions chimiques peuvent être mises en jeu (procédé d'extrusion réactive). Avant extrusion, certaines matières nécessitent d'être séchées afin d'éliminer l'humidité résiduelle. La matière à extruder est introduite dans une trémie. La culasse et la goulotte d'alimentation permettent l'alimentation en matière de la vis. La vis (ou la bi-vis) sert à plastifier, transporter et mélanger la matière. La vitesse de rotation et la géométrie (ex : rapport longueur/diamètre, taux de compression) sont les paramètres principaux de la vis.

Trois zones se décomposent dans le fourreau avec des températures de consigne propres **(Figure 50a)** :

- 1- Zone d'alimentation : la matière est compactée et chauffée. Elle ne doit cependant pas commencer à fondre afin d'exercer une force de poussée suffisante vers la zone de compression ;
- 2- Zone de compression : la matière se plastifie du fait de l'augmentation de température et du travail des forces de cisaillement ;
- 3- Zone d'homogénéisation ou de pompage : la matière est mélangée de manière homogène et la pression augmente.

L'avantage de l'extrusion bi-vis par rapport à l'extrusion mono-vis est un meilleur mélange de la matière. Lorsque l'on souhaite extruder un mélange de matières premières, le procédé bi-vis est préférable pour obtenir des produits de composition homogène. Dans le cas des composites à matrice thermoplastique et renforts fibreux, ce procédé est donc particulièrement adapté pour une bonne dispersion des fibres dans la matrice. Différentes configurations de bi-vis existent en fonction de leur sens de rotation et de leur interpénétration. Des vis tournant dans le même sens sont appelées corotatives. A l'inverse, lorsqu'elles tournent en sens contraire elles sont appelées contrarotatives **(Figure 50b)**. Lorsque la distance entre les arbres des deux vis est supérieure au diamètre de la vis, il s'agit de vis non-interpénétrées. Lorsque cette distance est inférieure au diamètre de la vis, les vis sont dites interpénétrées.

2- Mise en œuvre de composites bio-sourcés

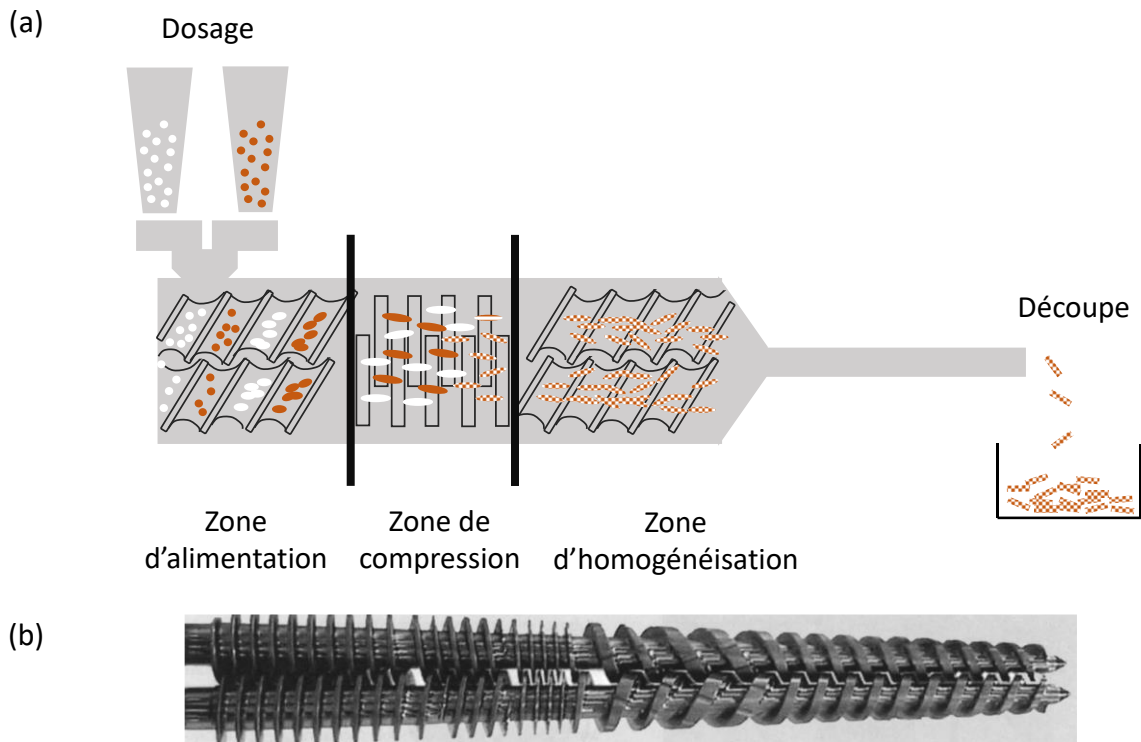


Figure 50. (a) Schéma du procédé d'extrusion bi-vis. (b) Exemple de bi-vis conique interpénétrée contrarotative (Wagner et al., 2014).

2.4.1.b. Mise en œuvre expérimentale

La granulation de composites bio-sourcés a été réalisée chez Valagro Carbone Renouvelable (Poitiers, France). Plusieurs mélanges exploratoires ont été préparés à partir de PLA, de PBS, de rafles de maïs tamisées entre 400 et 800 μm et de lignines (LS et KL-A). Des bi-vis corotatives non-interpénétrées ont été utilisées (CLEXTRAL BC 21) de diamètre 25 mm et de ratio L/D de 24. Une pompe à vide permettait de dispenser une pression de 40 mbar, afin d'éliminer la vapeur d'eau et autres gaz. Le dosage des matières premières, les profils de température, la vitesse de rotation de la bi-vis, les pressions d'injection et le couple sont listés dans le **Tableau 22**. Le jonc en sortie de filière a été refroidi dans un bain d'eau avant d'être coupé pour obtenir les granulés de composites bio-sourcés.

2.4.2. Procédé d'injection plastique

2.4.2.a. Principe et fonctionnement du procédé d'injection plastique

L'injection plastique consiste à introduire sous pression dans un moule froid une matière plastique fondue. La matière remplit les cavités du moule puis se solidifie au contact du moule. Un dispositif d'éjection permet ensuite d'évacuer les pièces solides hors du moule.

Tableau 22. Paramètres d'extrusion bi-vis pour 6 mélanges exploratoires de composites bio-sourcés.

N° mélanges	Flux 1		Flux 2		Profils de températures (°C)	Vitesses de la vis (rpm)	Pressions (MPa)	% de couple maximal
	Matières	Débits (kg.h ⁻¹)	Matières	Débits (kg.h ⁻¹)				
1	PLA	9,0	RM	1,0	20/110/5x190/2x185	260	6,0	68
2	PLA	7,5	RM	2,5	20/110/5x190/2x185	260	6,0	68
3	PLA	9,0	KL-A	1,0	20/110/5x190/2x185	449	6,0	56
4	PLA	6,4	KL-A	1,6	20/110/5x190/2x185	418	4,7	54
5	PLA	5,6	KL-A	2,4	15/75/160/4x190/2x185	302	5,8	60
6	PBS	7,0	LS	3,0	20/95/125/5x160/155	284	5,2	57

Tableau 23. Formulations exploratoires mises en œuvre par injection plastique. Les mélanges (% (m/m)) introduits dans la trémie d'alimentation sont réalisés à partir des granulés préparés par extrusion bi-vis (Mélanges (1) - (6), cf. **Tableau 22**).

Noms des échantillons	Mélanges (% (m/m))	Constituants (% (m/m))					Profils de températures (°C)
		PLA	PBS	KL-A	LS	RM	
PLA	-	100,00	-	-	-	-	125 – 170
PLA/RM-10	Mélange (1)	90,00	-	-	-	10,00	125 – 165
PLA/KL-10	Mélange (3)	90,00	-	10,00	-	-	125 – 165
PLA/KL-20	Mélange (4)	80,00	-	20,00	-	-	125 – 165
PBS/LS-30	Mélange (6)	-	70,00	-	30,00	-	105 – 150
PLA/KL-15/RM-5	50 % de (1) + 50 % de (5)	80,00	-	15,00	-	5,00	125 – 165
PLA/KL-5/RM-12,5	50 % de (2) + 50 % de (3)	82,50	-	5,00	-	12,50	105 – 145
PLA/KL-2,5/RM-19	75 % de (2) + 25 % de (3)	78,75	-	2,50	-	18,75	105 – 145
PLA/KL-2,5/RM-9	87,5 % de (1) + 12,5 % de (4)	88,75	-	2,50	-	8,75	110 – 150
PLA/PBS/LS-15/RM	50 % de (2) + 50 % de (6)	37,50	35,00	-	15,00	12,50	105 – 150

2- Mise en œuvre de composites bio-sourcés

L'alimentation en granulés de matières plastiques se fait au moyen d'une trémie, le plus souvent cylindrique afin de faciliter leur écoulement sur la paroi. Sous l'effet de la gravité puis de l'action de rotation de la vis, la matière est entraînée en direction du moule (**Figure 51a**).

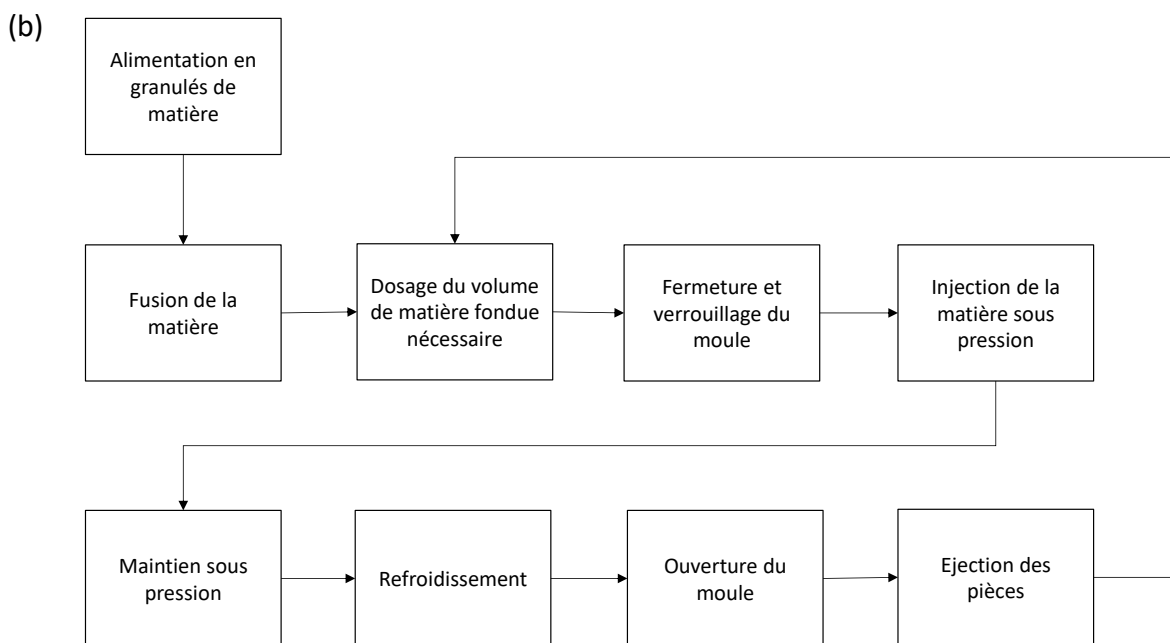
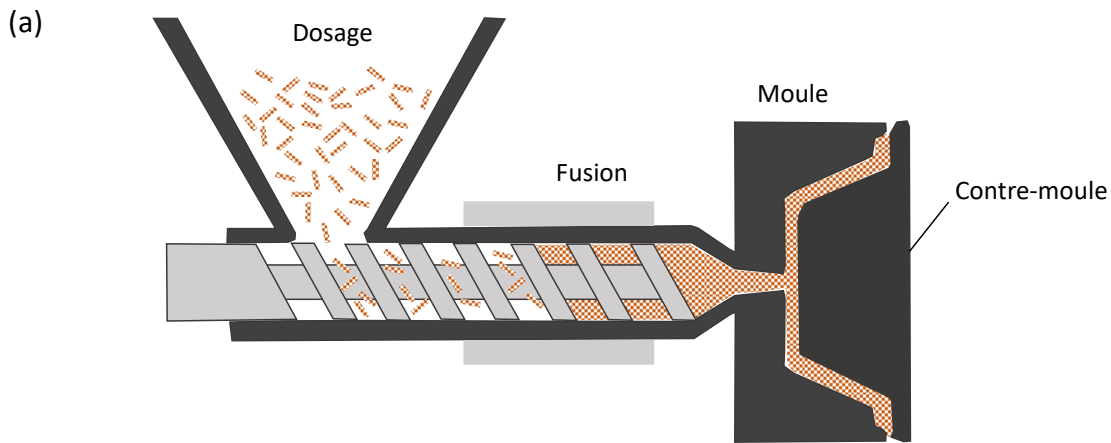


Figure 51. (a) Schéma du procédé d'injection plastique. (b) Etapes d'un cycle d'injection plastique.

De l'énergie thermique est progressivement apportée par conduction, induisant la plastification du polymère. Au niveau de la zone d'alimentation, un système de refroidissement peut servir à empêcher la fusion prématurée de la matière. La température au niveau de la buse d'injection doit dépasser la température de fusion du polymère, tout en restant inférieure à la température de dégradation. Des forces de cisaillement se formant à l'intérieur du fourreau peuvent aussi favoriser la fusion du polymère

Pendant les étapes de dosage de la matière fondue et d'injection, la vis n'a plus un rôle d'extrudeuse mais un rôle de piston (**Figure 51b**). Lors de l'injection, la vis recule et la pression d'injection augmente. La position de la vis en début d'injection impacte le volume de matière réellement injecté dans le moule. Durant la phase de dosage, la vis avance, créant un écoulement de la matière fondue dont le débit dépend du déplacement du piston. Le refroidissement de la pièce a lieu sous action pneumatique ou mécanique.

2.4.2.b. Mise en œuvre expérimentale

Les essais d'injection plastique ont été réalisés sur presse d'injection Billion H 280/90 (version Visumat 5005 SV) en partenariat avec le Lycée Professionnel Germaine Tillion (Thiers, France). Différents mélanges de granulés ont été introduits dans la trémie pour conduire à plusieurs formulations exploratoires (**Tableau 23**). Quatre zones de chauffe permettaient une fusion progressive de la matière entre 105 et 170 °C. La vitesse de rotation de la vis (diamètre 38 mm) a été fixée à 200 rpm. La force de fermeture du moule était de 900 kN. La vitesse d'injection a été réduite au minimum de la capacité de l'équipement, soit 10,8 mm.s⁻¹ tandis que le taux de compactage était de 3,6 mm.s⁻¹. La pression d'injection hydraulique était d'environ 10 MPa.

Le design du moule a conduit à l'obtention de deux éprouvettes de dimensions 122 x 10 x 4 mm et 2 éprouvettes de dimensions 80 x 10 x 4 mm par cycle d'injection. Après 15 s de refroidissement, les éprouvettes étaient éjectées hors du moule avec une force de 31 kN et un agent de démoulage à base de silicone était vaporisé sur la surface du moule pour faciliter le démoulage de la pièce suivante.

3. Dosages colorimétriques

3.1. Test anti-radicalaire par dosage au DPPH

Afin de mettre en évidence les propriétés antioxydantes de la lignine, un test anti-radicalaire a été réalisé. Le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH) possède un électron libre délocalisé faisant de ce composé un radical stable. Sous cette forme, le DPPH en solution dans l'éthanol absorbe à 520 nm (couleur violette (Delattre et al., 2015)). En présence d'un composé donneur d'électrons, la forme réduite du DPPH est obtenue (**Figure 52**).

3- Dosages colorimétriques

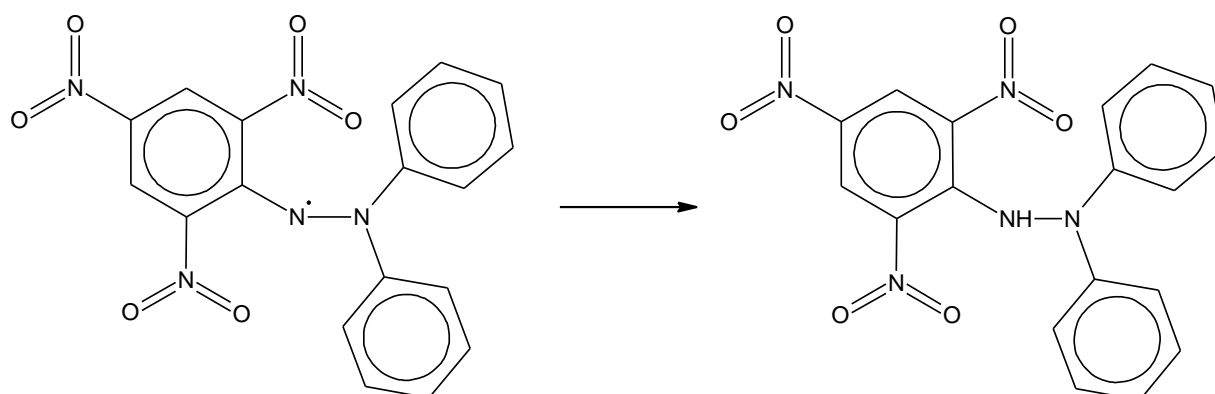


Figure 52. Réaction de réduction du DPPH.

Cinq cent μL d'échantillon à doser de concentrations comprises entre 0 et $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ ont été mélangés à $500 \mu\text{L}$ de DPPH (Ref. Sigma 217-591-8, CAS 1898-66-4) à $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans l'éthanol. La solution a été homogénéisée au vortex puis le surnageant a été collecté et mis à incuber 30 min à l'abri de la lumière et à température ambiante avant la mesure de $A_{520\text{nm}}$ (spectrophotomètre Jasco V-630). L'acide ascorbique a été utilisé comme témoin positif à des concentrations comprises entre 0 et 1 g.L^{-1} . Le pourcentage d'activité anti-radicalaire relatif au DPPH a ensuite été calculé (Eq. 7).

$$\text{(Eq. 7)} \quad \text{Inhibition du DPPH (\%)} = \left(1 - \frac{A_{\text{échantillon}}}{A_{\text{témoin}}}\right) \times 100$$

Avec :

$A_{\text{échantillon}}$: Absorbance à 520 nm du mélange contenant $500 \mu\text{L}$ de solution à doser et $500 \mu\text{L}$ de DPPH à $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans l'éthanol ;

$A_{\text{témoin}}$: Absorbance à 520 nm du mélange contenant $500 \mu\text{L}$ d'eau milli-Q et $500 \mu\text{L}$ de DPPH à $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans l'éthanol.

3.2. Dosage de composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques totaux a été effectué selon la méthode de Folin-Ciocalteu (1927) à l'aide du réactif du même nom. Le réactif de Folin-Ciocalteu est un mélange de phosphomolybdate et tungstate de sodium permettant d'oxyder les polyphénols et conduisant à la formation d'un complexe bleu quantifiable par spectrophotométrie UV-visible.

Chapitre 2

L'absorption maximale du chromophore bleu dépend de la solution alcaline utilisée ainsi que de la concentration en composés phénoliques (Schofield et al., 2001). Un excès de réactif doit être utilisé car paradoxalement il se décompose en solution alcaline. Pour éviter que la solution contenant un excès de réactif ne se trouble, des sels de lithium sont présents dans le réactif de Folin-Ciocalteu (Folin et Ciocalteu, 1927).

Le protocole suivi est celui décrit par Gutfinger (1981). Dans un tube de 10 mL, 0,1 mL d'extrait à doser ont été dilués dans 5 mL d'eau milli-Q, puis 0,5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu ont été ajoutés. Après 3 min d'incubation, 1 mL de solution saturée de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 35 % (m/v) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été agité, puis additionné d'eau milli-Q jusqu'à 10 mL. Au bout d'1 h d'incubation, l' A_{725nm} a été mesurée. Le standard utilisé pour la courbe d'étalonnage était l'acide gallique pour des concentrations comprises entre 0 et 1 mg.mL⁻¹.

3.3. Dosage de l'activité laccase

L'activité laccase a été déterminée en utilisant l'acide 2,2'-azino-*bis*(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique) (ABTS) comme substrat (**Figure 53**) et en mesurant l' A_{420nm} (Li et al., 2014c ; Mate et Alcalde, 2015). L'extrait enzymatique a été dissout à une concentration de 5 µg. µL⁻¹. La solution d'ABTS (20 mmol.L⁻¹) a été préparée en ajoutant 100 µL d'ABTS et 898 µL de citrate de sodium (0,1 mol.L⁻¹, pH 2,7). Deux µL de solution d'enzyme, diluée au 1/50^{ème}, ont été ajoutés et l' A_{420nm} a été mesurée pendant 10 min. Une unité enzymatique (U) est définie comme la quantité de laccase oxydant 1 µmol d'ABTS en 1 min et exprimée en U.mL⁻¹. L'activité spécifique de la laccase a été exprimée en U.mg⁻¹ de protéine et en U.mg⁻¹ d'extrait enzymatique.

Afin de déterminer l'activité de la laccase dans les agrocomposites, 0,3 g de matériau ont été mis en suspension dans 1 mL d'eau milli-Q. Après centrifugation pendant 10 min à 140 000 m.s⁻² et 20 °C, le surnageant a été collecté en vue du dosage. Deux µL de surnageant ont été ajoutés à 998 µL de la même solution d'ABTS et l' A_{420nm} a été mesurée pendant 10 min.

3- Dosages colorimétriques

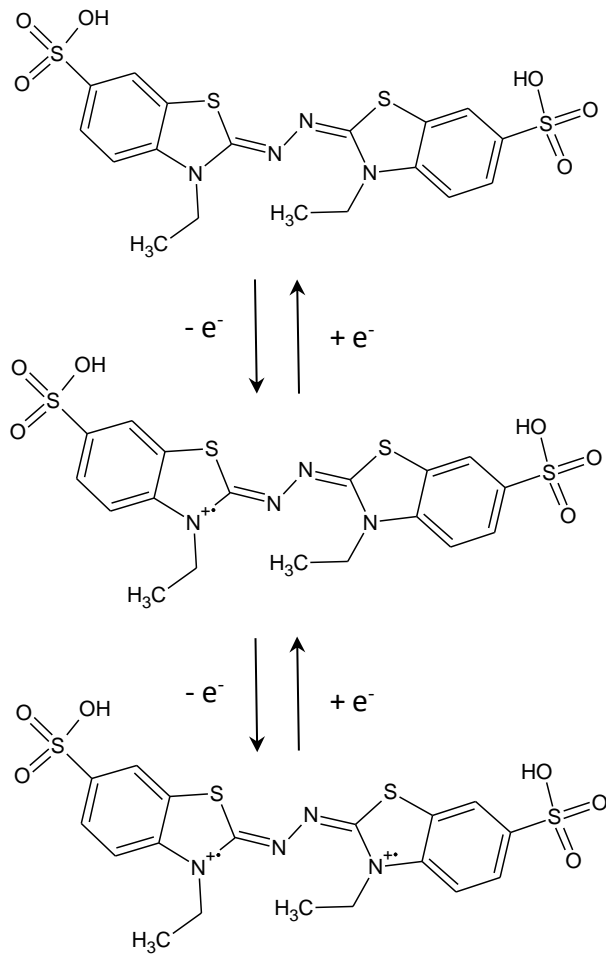


Figure 53. Oxydation de l'ABTS en présence de laccases.

4. Analyse quantitative de la teneur en lignine des rafles de maïs

4.1. Préparation du matériel végétal

Les rafles de maïs ont été broyées et tamisées comme décrit au § 2.1.1. Des particules comprises entre 100 et 200 μm ont été utilisées. Le taux d'humidité initiale des poudres de rafles de maïs a été déterminé en utilisant une balance infra-rouge (Precisa HA300/HA60). Trois grammes de poudre ont été incorporés dans des sachets de fine porosité, séchés une nuit à 50 °C puis pesés après refroidissement dans un dessiccateur. L'élimination des extractibles a été réalisée par immersion des sachets dans des bains successifs d'eau et d'éthanol à 96 % de 2 L à la température d'ébullition des solvants. L'éthanol permet l'élimination des acides phénoliques simples et des polyphénols tandis que l'eau permet l'élimination des protéines hydrosolubles et des tanins.

Lorsque les bains d'extractions ne se coloraient plus, les sachets ont été récupérés et séchés pendant 12 h à 105 °C (Destandau et al., 2016 ; Pâques et Charpentier, 2015).

4.2. Lignine de Klason

Le protocole a été adapté en suivant les normes de l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2013, No ASTM D1106-96(2013)). Après élimination des extractibles (§ 4.1), 200 mg de poudre ont été mélangés à 2 mL d'H₂SO₄ à 72 % dans des tubes à essai. La suspension a été mise à incuber pendant 1 h 30 min à 30 °C avec agitation ponctuelle au vortex. Une dilution de l'H₂SO₄ a ensuite été effectuée en rajoutant 56 mL d'eau milli-Q (H₂SO₄ à 4 %). La suspension a été transvasée dans des bouteilles SCHOTT de 100 mL puis autoclavée 1 h à 121 °C. Le résidu solide a été collecté sur verre fritté de porosité 3 (16 à 40 µm) et lavé avec 50 mL d'eau milli-Q. Les frittés de masse connue ont été séchés 12 h à 105 °C puis refroidis dans un dessiccateur avant pesée. La masse de solide obtenu correspond à la lignine insoluble, dite « lignine de Klason ».

5. Méthodes chromatographiques

5.1. Analyse de mélanges de monosaccharides par chromatographie échangeuse d'anions

5.1.1. Principe de la chromatographie échangeuse d'anions haute performance

L'analyse des monosaccharides a été réalisée par chromatographie échangeuse d'anions haute performance à détection ampérométrique pulsée (HPAEC-PAD). Cette technique utilise une phase stationnaire constituée de billes de polystyrène divinylbenzène de diamètre 5 – 10 µm sur lesquelles sont greffées des microparticules de latex de 0,1 µm porteuses de groupements ammonium quaternaires.

Les fonctions hydroxyle des monosaccharides générées par hydrolyse acide peuvent être ionisées à pH alcalin (pKa 12–14) et être en mesure d'interagir avec la phase stationnaire. En sortie de colonne, un détecteur à ampérométrie pulsée (PAD) mesure le courant généré par l'oxydation des sucres élués au niveau d'une cellule de détection située à une séquence de trois potentiels successifs (pulses) (**Figures 54 - 55**) :

5- Méthodes chromatographiques

- 1- Potentiel d'analyse (E1) : mesure du potentiel dû à l'oxydation du monosaccharide ;
- 2- Potentiel de nettoyage (E2) : oxydation de la surface de l'électrode et élimination du monosaccharide ;
- 3- Potentiel de reconditionnement (E3) : réduction de la surface de l'électrode.

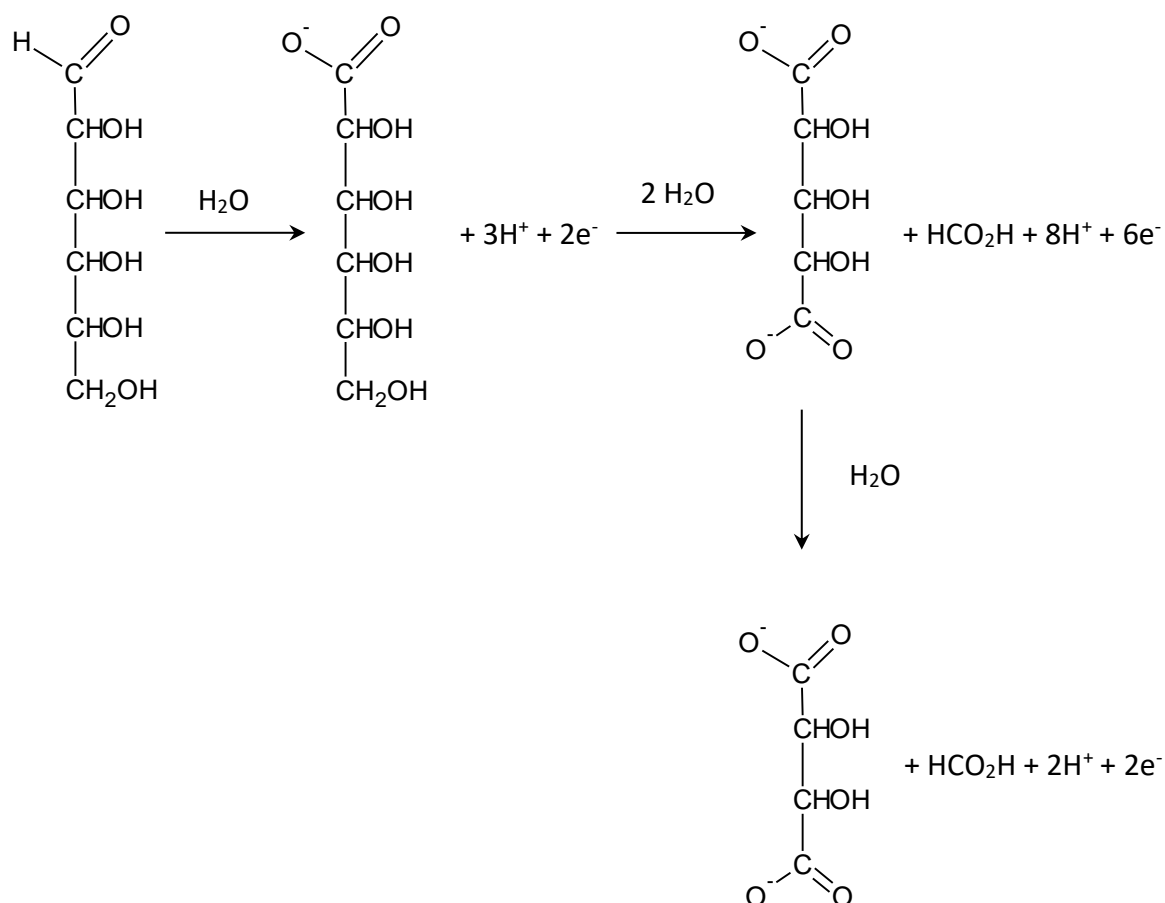


Figure 54. Réactions d'oxydation d'un ose au niveau de l'électrode de mesure.

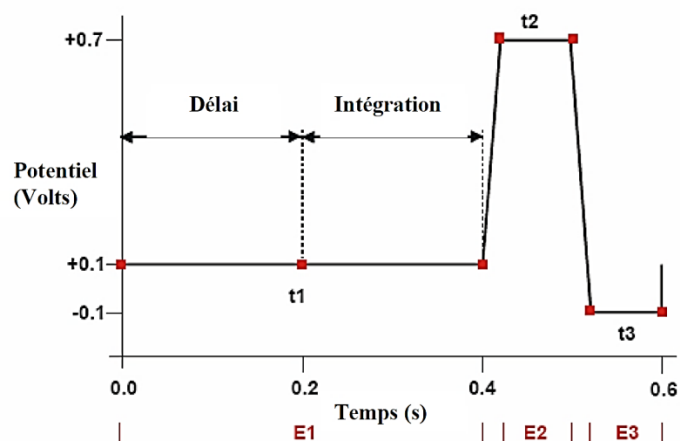


Figure 55. Principe de vague de potentiels en ampérométrie pulsée.

5.1.2. Hydrolyse acide des rafles de maïs

Les rafles de maïs ont été broyées puis tamisées (§ 2.1.1). Des particules inférieures à 63 µm ont été hydrolysées par voie acide (acide trifluoroacétique (TFA) ou H₂SO₄) avant analyse des monosaccharides.

5.1.2.a. Hydrolyse au TFA

Sept mL de TFA 4 mol.L⁻¹ ont été ajoutés à 70 mg de rafles de maïs (1 mL pour 10 mg). Le mélange a été chauffé pendant 24 h à 100 °C dans un bain marie sec. Des prélèvements de 1 mL ont été réalisés à t = 0h, 2h, 4h, 8h, 12h et 24h. Chaque prélèvement a été refroidi, puis la solution a été neutralisée par ajout de 1 mL d'ammoniaque (NH₄OH) à 35 %. Le mélange a été centrifugé pendant 15 min à 140 000 m.s⁻² puis le surnageant a été dilué au 1/10^{ème}, 1/100^{ème} et 1/1000^{ème} avant analyse.

5.1.2.b. Hydrolyse à l'H₂SO₄

Sept cent cinquante µL d'H₂SO₄ 72 % (10,8 mol.L⁻¹) ont été ajoutés à 60 mg de rafles de maïs. Le mélange a été mis à incuber à température ambiante pendant 45 min puis dilué à l'eau milli-Q jusqu'à une concentration en H₂SO₄ de 1 mol.L⁻¹. Il a ensuite été chauffé pendant 24 h à 100 °C dans un bain marie sec. Des prélèvements de 1 mL ont été réalisés à t = 0, 3, 6, 9 et 24 h. Chaque prélèvement a été refroidi puis la solution a été neutralisée par l'ajout de 300 µL de NH₄OH à 35 %. Le mélange a été centrifugé pendant 15 min à 14 000 m.s⁻² puis le surnageant a été dilué au 1/10^{ème}, 1/100^{ème} et 1/1000^{ème} avant analyse.

5.1.3. Paramètres de l'analyse HPAEC-PAD

L'appareillage utilisé consiste en un système Dionex ICS-3000 comportant un module de pompe à gradient SP, une électrode de référence Ag/AgCl et un détecteur électrochimique ED couplé à une électrode de performance en or. Le volume d'injection était de 25 µL et la température d'analyse était de 25 °C. Les données ont été enregistrées avec le logiciel Chromeleon (version 6.5, Dionex Corp., USA). La séparation a été réalisée à l'aide d'une colonne analytique CarboPac PA-1 (4 mm x 250 mm) précédée d'une pré-colonne CarboPac PA-1 (4 mm x 50 mm). L'élution a été réalisée pendant 92 min selon les gradients présentés dans le **Tableau 24**.

Tableau 24. Gradients utilisés pour l'analyse HPAEC-PAD.

Temps (min)	NaOH 200 mmol.L ⁻¹ (%)	CH ₃ COONa 1 mol.L ⁻¹ dans NaOH 200 mmol.L ⁻¹ (%)	NaOH 18 mmol.L ⁻¹ (%)	Eau ultra pure (%)
- 5	0	0	100	0
30	0	0	100	0
30	30	10	0	60
50	50	50	0	0
51	0	100	0	0
70	0	100	0	0
71	100	0	0	0
85	100	0	0	0
86	0	0	100	0
92	0	0	100	0

Les chromatogrammes ont été collectés avec le logiciel d'acquisition Chromeleon (version 6.8, Sunnyvale, USA). Les monosaccharides standards utilisés étaient le rhamnose, le ribose, le fucose, l'arabinose, le xylose, le mannose, le galactose, le glucose, l'acide glucuronique et l'acide galacturonique.

5.2. Analyse SEC-MALLS (*Size Exclusion Chromatography - Multi-Angle LASER Light Scattering*)

5.2.1. Principe de la SEC-MALLS couplée à un réfractomètre différentiel (dRI)

La SEC-MALLS-dRI repose sur la théorie de la diffusion de la lumière en régime dilué pour avoir accès aux paramètres de taille de molécules séparées par SEC. Dans la continuité des travaux de Rayleigh, la théorie de Rayleigh-Gans-Debye modélise la diffusion de la lumière par des macromolécules en solution en régime dilué. En régime dilué, le rayon de giration des objets (R_g) doit être 20 fois supérieur à la longueur d'onde du rayonnement (λ_0). Il s'agit d'un modèle de diffusion élastique de la lumière, c'est-à-dire qui s'effectue sans variation de fréquence. Une lumière monochromatique polarisée de type LASER est projetée sur la solution d'intérêt. Au contact d'une macromolécule, le champ électrique lumineux induit la formation d'un dipôle qui réfracte la lumière incidente. Plus le dipôle induit est important, plus les molécules sont polarisables et plus l'intensité de la lumière diffusée est grande.

Chapitre 2

Dans la théorie de Rayleigh, le rapport entre l'intensité diffusée à l'angle θ ($I(\theta)$) et l'intensité incidente (I_0) est proportionnel à la masse et à la concentration de la macromolécule.

Dans chaque fraction chromatographique, les molécules sont très diluées dans le volume d'élution. Une cellule cylindrique en quartz (*Wyatt Technology*) percée d'un canal permet à la fois la circulation de l'éluant et le passage du faisceau LASER. Des photodiodes sont placées sur une couronne autour de cette cellule, leur angle entre lumière diffusée observée et lumière incidente étant connu. Elles mesurent instantanément l'intensité diffusée par chaque fraction de polymère élué en sortie de colonne. Les concentrations des fractions de polymère élué sont calculées à l'aide de la variation d'indice de réfraction du soluté dans le milieu (dn/dC). Ce paramètre peut être déterminé expérimentalement ou disponible dans la littérature. Les masses m_i et les masses molaires M_i sont obtenues pour chaque fraction de polymère élué grâce au couplage de la chaîne multi-détection avec le système de séparation chromatographique. L'intensité diffusée est mesurée à différents angles selon la formule de Rayleigh (**Eq. 8 – 9**). Le paramètre $1/M_w$ est obtenu en utilisant les conditions limites d'angle nul et de concentration nulle (représentation de Zimm).

$$\text{(Eq. 8)} \quad \frac{KC}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots \right) + 2A_2C + \dots$$

$$\text{(Eq. 9)} \quad K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dC}\right)^2 \cdot \frac{1}{Na}$$

$$\text{(Eq. 10)} \quad V_h = \frac{[\eta] \cdot M_w}{v \cdot Na}$$

$$\text{(Eq. 11)} \quad \mathbb{D} = \frac{M_w}{M_n}$$

Avec :

n_0 : Indice de réfraction du milieu (-) ;

λ_0 : Longueur d'onde du rayonnement (nm) ;

C : Concentration du polymère (mol.L⁻¹) ;

$\Delta R(\theta)$: Rapport de Rayleigh lié à l'intensité diffusée par le polymère à un angle donné (-) ;

M_w : Masse molaire en masse (g.mol⁻¹) ;

R_g : Rayon de giration (nm) ;

A_2 : 2nd coefficient du Viriel ;

Na : Nombre d'Avogadro (mol⁻¹) ;

V_h : Volume hydrodynamique (cm³) ;

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque (cm³.g⁻¹) ;

v : Paramètre de conformation (-) ;

\mathbb{D} : Polydispersité.

5- Méthodes chromatographiques

La dépendance angulaire renseigne sur le rayon de giration R_g lié à la conformation des objets en solution. Un détecteur de viscosité (VI) mis en ligne sur la chaîne de détection permet de mesurer la viscosité intrinsèque $[\eta]$ pour chaque fraction de polymère élué. Les rayons hydrodynamiques R_h de chaque fraction de polymère élué sont obtenus grâce à la relation d'Einstein-Simha (**Eq. 10**) qui relie V_h à $[\eta]$ et à M_w en connaissant le paramètre de conformation ν . Ce dernier est pris égal à 2,5 dans le cas d'une conformation sphérique. La SEC permet d'avoir accès à la polydispersité \mathcal{D} à partir de M_w et M_n (**Eq. 11**).

5.2.2. Paramètres expérimentaux

Les analyses SEC-MALLS-VI-dRI ont été réalisées au Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces (PBS, Université de Rouen Normandie, UMR 6270).

Les LS ont été dissous dans l'eau milli-Q ou en tampon phosphate (pH 4,5) à des concentrations comprises entre 0,5 et 50 g.L⁻¹. Les solutions ont été mises à agiter pendant 3 jours avant analyse SEC-MALLS. L'éluant utilisé était une solution d'ammonium à 0,1 mol.L⁻¹ de pH 8,75. Avant injection, les échantillons ont été filtrés (0,45 μm). Deux colonnes en série ont été utilisées (OH Pack 804, OH Pack 806, Shodex, 300 mm). Le volume d'injection était de 50 μL et le débit était de 0,5 mL.min⁻¹. D'après les données de la littérature, dn/dC a été fixé à 0,2 mL.g⁻¹ (Qian et al., 2011) et la formule de Zimm (**Eq. 8**) a été appliquée à l'ordre 1. L'intensité de lumière diffusée a été mesurée à 12 angles compris entre 37,5 et 140 °.

6. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR) est une technique analytique permettant d'identifier des composés organiques, polymériques, voire inorganiques, basée sur l'utilisation de rayonnement infra-rouge pour scanner les échantillons. Des radiations infra-rouges sont émises entre 100 et 10 000 cm⁻¹. Le rayonnement absorbé est converti en énergie de rotation ou de vibration par les molécules. Le signal résultant est analysé par un détecteur, il correspond à la signature propre du composé analysé.

Le signal traité est accessible sous forme de spectres infra-rouges où l'absorbance est représentée en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde. L'intensité relative des pics peut permettre une analyse quantitative des groupements chimiques d'intérêt.

Les analyses FT-IR ont été réalisées à l'aide du spectromètre VERTEX 70 (Brücker) en mode réflectance totale atténuée (ATR-diamant A225). Les spectres ont été enregistrés via l'acquisition de 32 scans avec une résolution de 10 cm^{-1} pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres ont ensuite été traités avec le logiciel OPUS 7.2.

7. Caractérisations physico-chimiques

7.1. Granulométrie laser

La technique de granulométrie laser permet de déterminer la distribution de taille de particules (poudres, suspensions, émulsions, etc.) grâce à l'envoi d'un faisceau laser incident sur les particules et la mesure de l'intensité de la lumière qu'elles diffusent au moyen d'un algorithme approprié. Cette technologie est basée à la fois sur les principes théoriques de diffraction (théorie de Fraunhofer) et de diffusion (théorie de Mie) de la lumière.

La distribution de taille des lignines en poudre a été évaluée avec l'appareil Mastersizer 3000E (Malvern) combiné à une unité de dispersion d'échantillon en voie liquide semi-automatisée (Hydro EV, Malvern) comprenant une pompe centrifuge et un agitateur à immersion. Des granulométries comprises entre $0,1 \mu\text{m}$ et 1 mm peuvent être mesurées. L'éthanol a été utilisé comme dispersant, avec un indice de réfraction de 1,36. Le nettoyage du système a été effectué entre chaque analyse à l'eau milli-Q puis à l'éthanol. La dispersion des lignines dans l'éthanol a été effectuée à 1500 tr.min^{-1} .

7.2. Analyse élémentaire quantitative du carbone

L'analyse quantitative du carbone a été réalisée par combustion dynamique flash à l'aide de l'appareil « Flash 2000 Elemental Analyzer » (Thermo Fischer Scientific). Les paramètres de l'analyse sont présentés dans le **Tableau 25**. L'échantillon a été pesé dans une capsule en étain à l'aide de la microbalance XP6 (Mettler Toledo, Greifensee, Suisse) de résolution $1 \mu\text{g}$. Afin d'optimiser la combustion, une quantité égale de pentoxyde de vanadium (V_2O_5) a été ajoutée à l'échantillon. Les standards utilisés étaient le BBOT ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$; 2,5-bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene) et l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

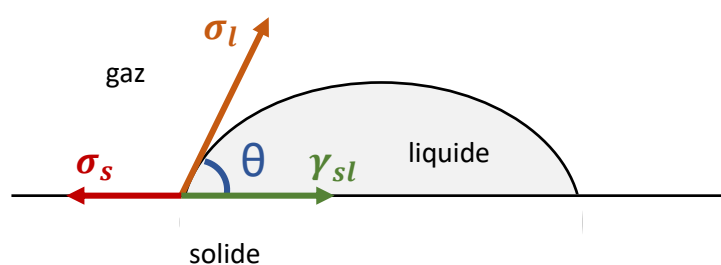
Tableau 25. Paramètres de l'analyse quantitative du carbone

Paramètres	Réacteur de combustion	Réacteur de réduction
Température (°C)	950	840
Flux d'Hélium (mL.min ⁻¹)	140 (gaz porteur)	120 (référence)
Pression d'Hélium (MPa)	0,24	-
Flux d'Oxygène (mL.min ⁻¹)	90	-
Pression d'Oxygène (MPa)	0,22	-
Temps d'injection (s)	-	10
Durée totale analyse (s)		600

L'échantillon a été introduit à l'aide de l'échantillonneur automatique « MAS 200R » dans un réacteur haute température à 950 °C en quartz rempli d'oxyde de cuivre. La combustion a eu lieu sous un excès d'oxygène à environ 1 800 °C. Les produits libérés ont été entraînés par un flux d'hélium jusqu'à un réacteur de réduction en cuivre à 840 °C. Les oxydes d'azote ont été convertis en diazote et les tiges métalliques de cuivre ont servi à piéger l'excès de dioxygène. Les produits gazeux ont été séparés par chromatographie dans une colonne de divinylbenzène (longueur 2 m, 70 °C, Thermo Electron). En sortie de colonne, les gaz N₂, CO₂, H₂O et SO₂ ont été analysés par un détecteur conductimétrique universel.

7.3. Mesure de tension de surface par une méthode d'angle de contact

Lorsqu'une goutte de liquide est mise en contact avec une surface solide, le liquide prend la forme d'une calotte sphérique. La mesure de l'angle de contact θ formé par la tangente au contour au point triple gaz/solide/liquide (**Figure 56**) traduit la mouillabilité du liquide sur une surface spécifique.

**Figure 56.** Schéma de l'angle de contact formé à l'interface liquide/solide.

Chapitre 2

Lorsque θ vaut 0° , le mouillage est parfait. Lorsque $\theta > 95^\circ$ le mouillage est faible. Dans le cas où le liquide utilisé est l'eau, on parle de surface hydrophobe. Le modèle de Young relie l'angle de contact θ entre une goutte de liquide et la surface solide sur laquelle elle est déposée, l'énergie de surface σ_s du solide, la tension de surface σ_l du liquide, ainsi que la tension interfaciale entre les deux phases γ_{sl} (**Eq. 12**).

$$\text{(Eq. 12)} \quad \sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \theta$$

Avec :

σ_s : Energie de surface du solide ($J \cdot m^{-2}$) ;

σ_l : Energie de surface du liquide ($J \cdot m^{-2}$) ;

γ_{sl} : Tension interfaciale entre le solide et le liquide ($J \cdot m^{-2}$) ;

θ : Angle de contact entre le solide et le liquide (rad).

Les interactions solide/gaz et liquide/gaz sont négligées, ainsi on assimile la tension interfaciale solide/gaz à l'énergie de surface du solide et la tension interfaciale liquide/gaz à la tension de surface du liquide. L'utilisation d'au moins deux solvants connus permet de déterminer l'énergie de surface du solide à mesurer. Parmi les différentes méthodes existantes, la méthode de Owens, Wendt, Rabel et Kaeble (méthode OWRK) a été utilisée (Kaeble, 1970 ; Owens et Wendt, 1969). L'énergie de surface de chacune des phases est séparée en sa partie dite « dispersive » et sa partie dite « polaire » (**Eq. 13 – 14**). Dans ce modèle, la tension interfaciale solide/liquide est exprimée selon l'**Eq. 15**. Une régression linéaire a été effectuée d'après les mesures d'angles θ de solvants connus. La droite d'équation (**Eq. 16**) a donc pour coefficient directeur $\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D}$ et pour ordonnée à l'origine $\sqrt{\sigma_s^D}$. L'énergie de surface du solide a été déterminée en sommant les énergies de surface dispersives et polaires du solide.

$$\text{(Eq. 13)} \quad \sigma_l = \sigma_l^D + \sigma_l^P$$

$$\text{(Eq. 14)} \quad \sigma_s = \sigma_s^D + \sigma_s^P$$

$$\text{(Eq. 15)} \quad \gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P} \right)$$

$$\text{(Eq. 16)} \quad \underbrace{\frac{(1+\cos \theta) \cdot \sigma_l}{2 \sqrt{\sigma_l^D}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^D} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}}}_x + \sqrt{\sigma_s^D}$$

7- Caractérisations physico-chimiques

Pour l'installation du dispositif expérimental de mesure d'angles de contact, la norme NF EN 828 a été suivie. Les solvants utilisés étaient l'eau, l'éthylène glycol, le glycérol et le formamide (**Tableau 26**).

Tableau 26. Tensions de surface de solvants de référence avec leurs composantes polaires et dispersives.

Solvants	σ_L	σ_L^D	σ_L^P
Eau	72,8	21,8	51,0
Ethylène glycol	47,7	30,9	16,8
Glycérol	63,4	37,0	26,4
Formamide	58,0	39,0	19,0

Des gouttes de 5 μL ont été déposées à la surface des matériaux à l'aide d'une micropipette. Deux secondes après le dépôt de la goutte, l'acquisition d'images a été effectuée avec un appareil Canon EOS 70D (W) muni d'un capteur CMOS APS-C à 20,2 millions de pixels et d'un objectif Macro 150 mm F2,8 EX DG APO OS HSM. Pour une meilleure prise de vue, les gouttes de solvants ont été déposées près des bords externes en prenant soin à ce que les gouttes ne voient pas le bord de l'échantillon. Pour une meilleure répétabilité, 12 gouttes ont été déposées pour chaque solvant en les répartissant comme présenté en **Figure 57**.

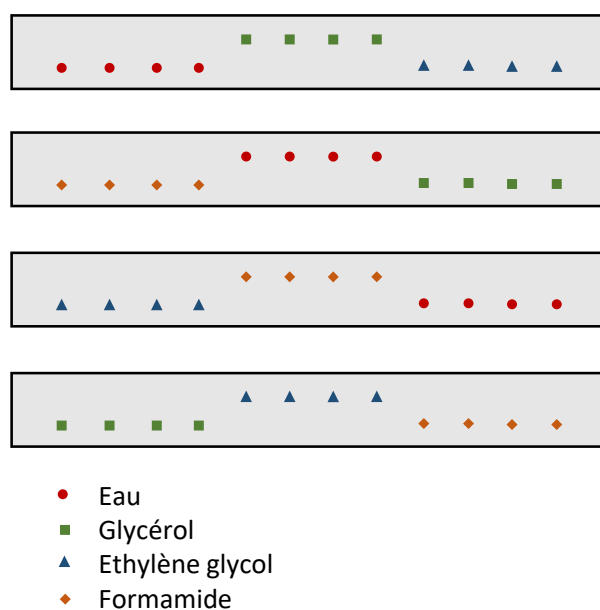


Figure 57. Schéma du protocole développé pour la détermination de l'énergie de surface des matériaux. Douze gouttes ont été déposées pour chaque solvant et réparties sur 4 échantillons de même composition.

L'angle de contact a ensuite été déterminé avec le logiciel ImageJ. Les mesures d'angles gauche et droit ont été effectuées.

7.4. Caractérisations acoustiques

Les sons audibles par l'oreille humaine ont une fréquence comprise entre 20 et 16 000 Hz. Les basses fréquences (sons graves) sont comprises entre 16 et 200 Hz, les moyennes fréquences sont comprises entre 200 et 2 000 Hz et les hautes fréquences (sons aigus) sont comprises entre 2 000 et 20 000 Hz. La pression acoustique qui caractérise l'intensité du son est couramment exprimée en décibels (dB). Les bruits légers et les bruits fatigants pour l'oreille humaine possèdent des niveaux sonores respectifs en moyenne de 10 – 40 dB et 60 – 80 dB. Le seuil de danger acoustique est quant à lui fixé à 90 dB par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). La caractérisation des ondes sonores dans l'industrie du bâtiment s'effectue généralement pour des fréquences comprises entre 100 et 5 000 Hz (**Figure 58**).

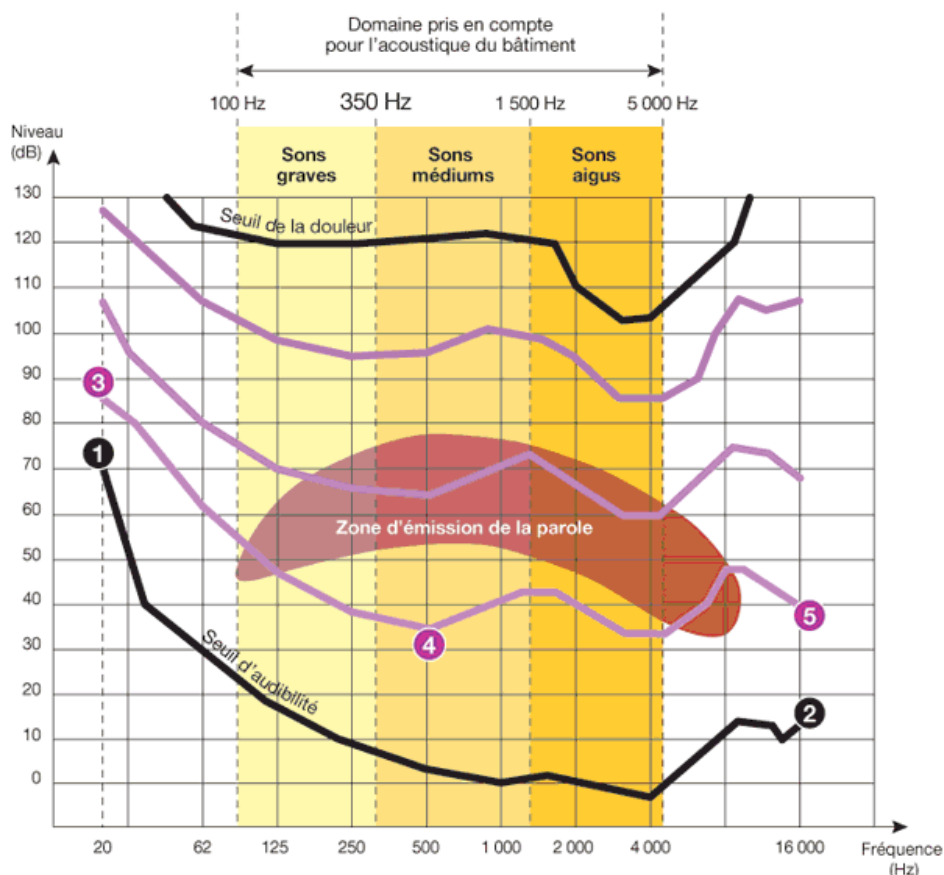


Figure 58. Courbes isophoniques dans le domaine de l'acoustique du bâtiment (Spectra, 2019).

7- Caractérisations physico-chimiques

D'après l'arrêté du 30 juin 1999 (code NOR : EQUU9900635A), l'isolement aux bruits extérieurs doit être supérieur à 30 dB, l'isolement aux bruits intérieurs doit être supérieur à 37 – 58 dB selon les pièces d'habitation et les bruits d'impact reçus doivent être inférieurs à 58 dB.

La caractérisation acoustique des matériaux composites a été réalisée au sein du Département de Recherche en Ingénierie des Véhicules pour l'Environnement (DRIVE, EA 1859, Université de Bourgogne). Les analyses ont été réalisées au moyen d'un tube d'impédance (ISO, 1998, No. ISO 10534-2:1998) sous excitation d'ondes sonores planes en incidence normale. Un tube acoustique Mecanum de diamètre 29 mm et de bornes fréquentielles 200 – 6500 Hz a été utilisé (**Figure 59a**).

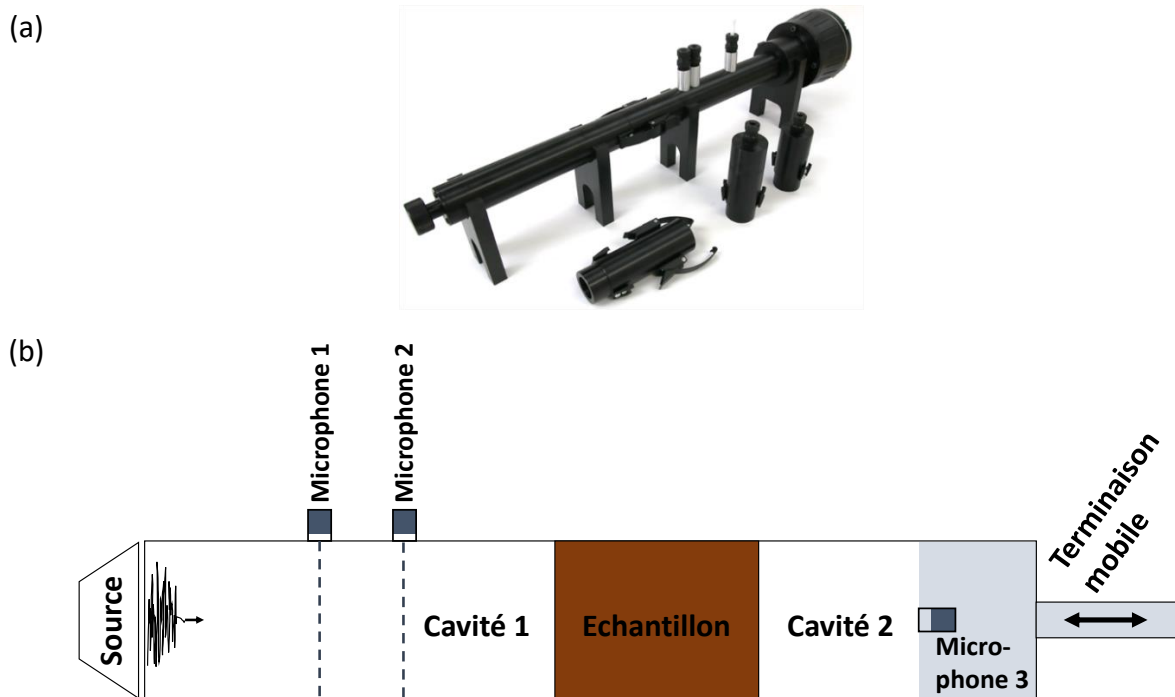


Figure 59. (a) Tube d'impédance Mecanum 29 mm pour la mesure des ondes acoustiques absorbées et transmises (Mecanum, 2019). **(b)** Schéma du montage d'un tube d'impédance à 3 microphones et 2 cavités.

Il contient un haut-parleur jouant le rôle de source sonore et une terminaison mobile. La méthode de mesure utilisée est décrite par Salissou et al. (2012). Ce protocole utilise un tube d'impédance à 3 microphones et 2 cavités (**Figure 59b**), ce qui simplifie le traitement des signaux sonores avec l'utilisation de 3 fonctions de transfert contre 6 avec la méthode préexistante à 4 microphones.

Les échantillons composites ont été préparés dans des moules cylindriques de diamètre 30 mm pour s'adapter, en tenant compte du retrait, à celui du tube d'impédance. L'échantillon a été placé à l'intérieur du tube formant deux cavités d'air ajustables entre la source et l'échantillon et entre l'échantillon et la terminaison du tube (**Figure 59b**).

Le paramètre acoustique déterminé dans cette étude est l'indice d'affaiblissement acoustique d'incidence normale ($nSTL$), relatif au coefficient de transmission acoustique τ du matériau. La perte de transmission d'ondes acoustiques caractérise les performances d'isolement acoustique et va donc permettre de classer les matériaux selon leurs performances de barrière de son. Le coefficient de transmission acoustique est défini comme le rapport entre l'énergie transmise (W) et l'énergie incidente (W) (**Eq. 17**). L'indice d'affaiblissement acoustique est exprimé en décibels (dB) et calculé selon l'**Eq. 18**. Le lecteur pourra se référer à l'article de Salissou et. al. (2012) pour les explications théoriques portant sur les signaux sonores et leur traitement.

$$\text{(Eq. 17)} \quad \tau = \frac{\text{énergie transmise}}{\text{énergie incidente}}$$

$$\text{(Eq. 18)} \quad nSTL = 10 \times \log_{10} \left(\frac{1}{\tau} \right)$$

8. Analyses thermiques

8.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique (λ) des agrocomposites a été mesurée en utilisant la méthode du fil chaud à l'aide du dispositif FP2C Neotim (ASTM International, 1996, No. ASTM D5930 - 97). Celui-ci est adapté aux matériaux isolants ou moyennement conducteurs avec une plage de conductivité allant de 0,02 à 5 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

La sonde à chocs thermiques a été positionnée entre deux parties des composites selon un montage symétrique (**Figure 60**). Les surfaces du matériau (180 x 50 mm^2) ont été préalablement fraisées puis ceux-ci ont été découpés en deux parties égales à la scie Vilebrequin. Un poids de 500 g a été placé sur la partie supérieure pour un meilleur contact avec la sonde thermique. Une plaque en bois a été placée à l'interface métal/agrocomposite de manière à ne pas enregistrer de potentielles perturbations causées par la température plus froide du métal.

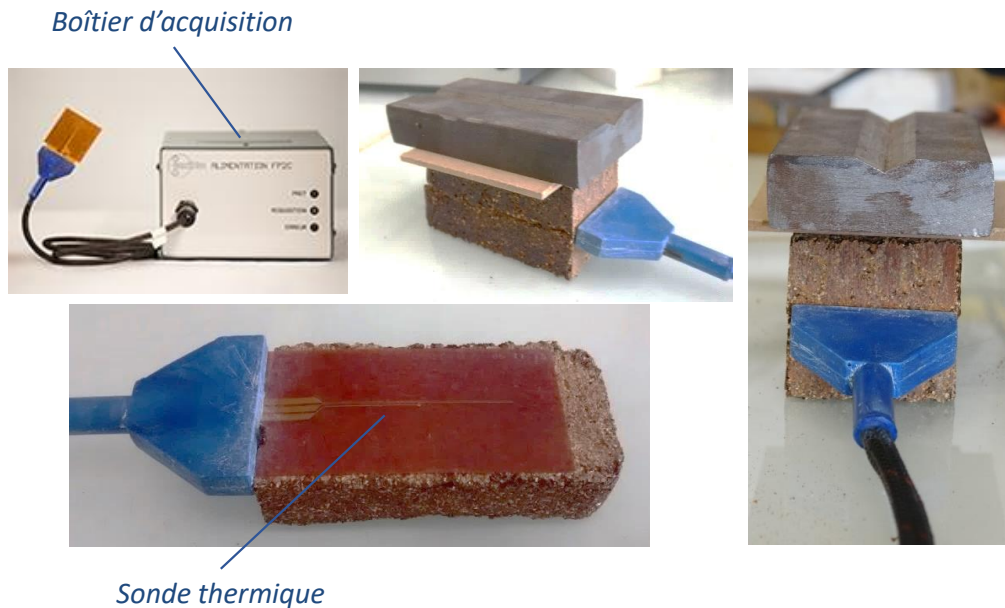


Figure 60. Dispositif expérimental de mesure de la conductivité thermique avec sonde fil chaud.

Le principe de mesure repose sur la production d'une excitation thermique depuis la sonde. Ensuite, la réponse du matériau à cette excitation thermique est mesurée pendant moins de 2 min par le thermocouple placé à proximité d'une résistance et traitée par le boîtier d'acquisition électronique. Le logiciel fourni (Neotim, 2014) a permis de piloter les essais et de calculer la conductivité thermique. Les essais ont été réalisés avec une puissance de 0,1 ; 0,15 ou 0,20 W pendant 40, 50 ou 60 s et une résistance de 12,8 ou 13,1 Ω . La moyenne de la conductivité thermique mesurée selon ces différentes conditions a été reportée.

8.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

8.2.1. Principe de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon à tester à la même température qu'un échantillon de référence en le soumettant à un programme de température défini. L'échantillon à analyser est placé dans un 1^{er} four (quelques mg) et l'échantillon de référence inerte est placé dans un 2^{ème} four, les deux fours étant dans la même enceinte calorifique. L'appareil enregistre un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence inerte à la même température. La DSC permet donc de déterminer et de quantifier une transformation ou une évolution physico-chimique du matériau.

Pour comparer des thermogrammes entre eux, la masse des échantillons et la vitesse de chauffe doivent être similaires. De manière générale, plus la masse est élevée, plus le pic du thermogramme (flux thermique - température) s'étale sur une large plage de température ; plus son amplitude diminue et plus la pente au début de la réaction est faible. Les phénomènes sont amplifiés pour les échantillons qui conduisent mal la chaleur. Le flux thermique, pour un échantillon de masse m soumis à une variation de température à vitesse constante et à pression constante dépend de la capacité calorifique de l'échantillon et de la variation de température (**Eq. 19**).

$$\text{(Eq. 19)} \quad \frac{dQ}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt}$$

Avec :

dQ/dt : Flux thermique ($J \cdot \text{min}^{-1}$) ;

m : Masse de l'échantillon (kg) ;

c_p : Capacité calorifique de l'échantillon ($J \cdot K^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) ;

dT/dt : Variation temporelle de température ($K \cdot \text{min}^{-1}$).

8.2.2. Principe de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage à température modulée (DSC-m)

Une des difficultés rencontrées en DSC conventionnelle est le choix d'un compromis résolution/sensibilité. Une bonne résolution est favorisée par une vitesse de chauffe faible ($2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) tandis que la sensibilité est améliorée par une vitesse de chauffe élevée ($20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). La technique de DSC modulée peut être utilisée pour répondre à cette problématique en augmentant très sensiblement la résolution et la sensibilité. En DSC modulée, une oscillation sinusoïdale de la température est superposée à la rampe température conventionnelle, permettant ainsi d'avoir une vitesse instantanée élevée, soit une bonne sensibilité tout en conservant une vitesse moyenne de chauffe faible conduisant à une bonne résolution (**Eq. 20**). La réponse complexe du matériau peut être déconvoluée en deux composantes : une part dite « réversible » et une part dite « non réversible » (**Eq. 21**).

$$\text{(Eq. 20)} \quad \theta = \theta_0 + \beta_0 t + A \sin \omega t$$

$$\text{(Eq. 21)} \quad \frac{dQ}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

La composante réversible correspond à l'évolution de la capacité calorifique absolue du matériau en fonction de la température tandis que la composante non-réversible est un terme cinétique caractérisant les événements endo- et exothermiques.

8.2.3. Application de la DSC aux polymères

La DSC sert à déterminer le profil de température d'un polymère, en y incluant les températures de fusion, cristallisation et transition vitreuse, ainsi que les enthalpies de fusion et cristallisation ou encore le taux de cristallinité (dans le cas d'un polymère semi-cristallin). Il est également possible d'évaluer la stabilité thermique, la capacité calorifique, ou encore la vitesse de réactions de réticulation.

Avec l'augmentation de la température, un polymère thermoplastique amorphe passe d'un état solide (vitreux) à un état caoutchoutique. Ce changement d'état est lié à l'augmentation de la mobilité des chaînes polymères et se produit autour de la température de transition vitreuse (T_g) (Figure 61).

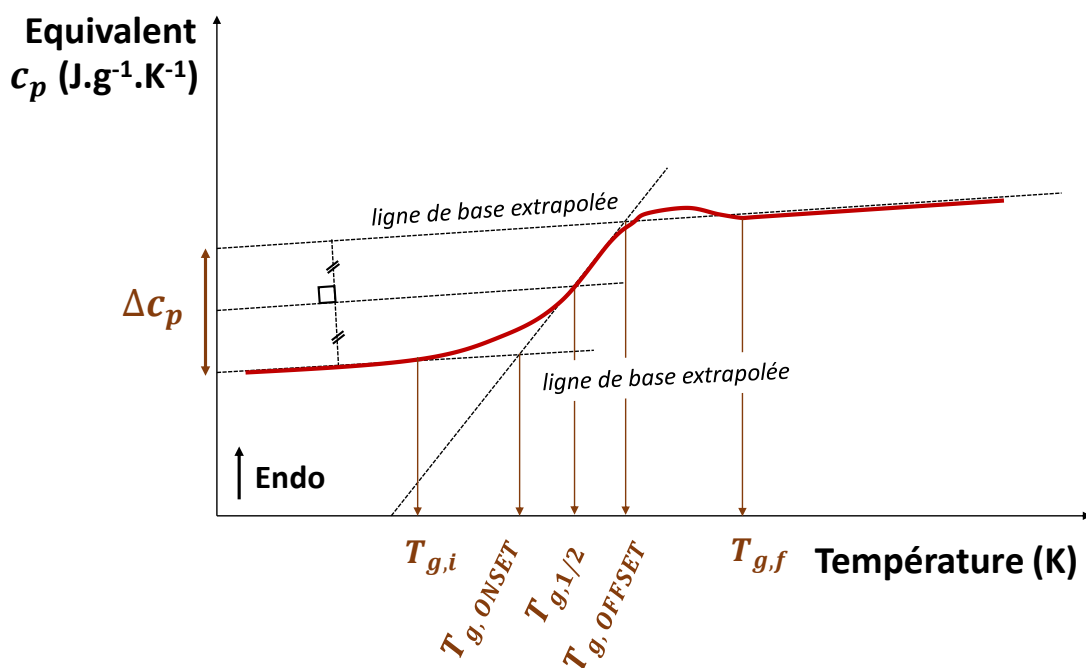


Figure 61. Exemple de thermogramme mettant en évidence la transition vitreuse T_g d'un polymère amorphe avec ses points caractéristiques (Adapté de Grenet et Legendre, 2010 et ISO, 2016).

Les paramètres influençant la T_g sont notamment : la flexibilité des chaînes, la masse molaire du polymère, la taille et la polarité des groupements latéraux ou des ramifications.

En DSC, un changement de capacité thermique se produit aux alentours de la T_g . Elle est uniquement mesurable sur les polymères présentant des zones amorphes. Au-dessus de la T_g , les chaînes polymères présentent une mobilité accrue. Elles peuvent posséder une énergie suffisante pour former des arrangements moléculaires ordonnés et conduire à un phénomène de cristallisation (processus exothermique). Comme moins de chaleur est nécessaire pour maintenir l'échantillon à une température de référence, une diminution du flux de chaleur est mesurée. La température à laquelle se produit le phénomène est appelée température de cristallisation (T_c). L'aire sous la courbe correspond à l'enthalpie de cristallisation (**Figure 62**).

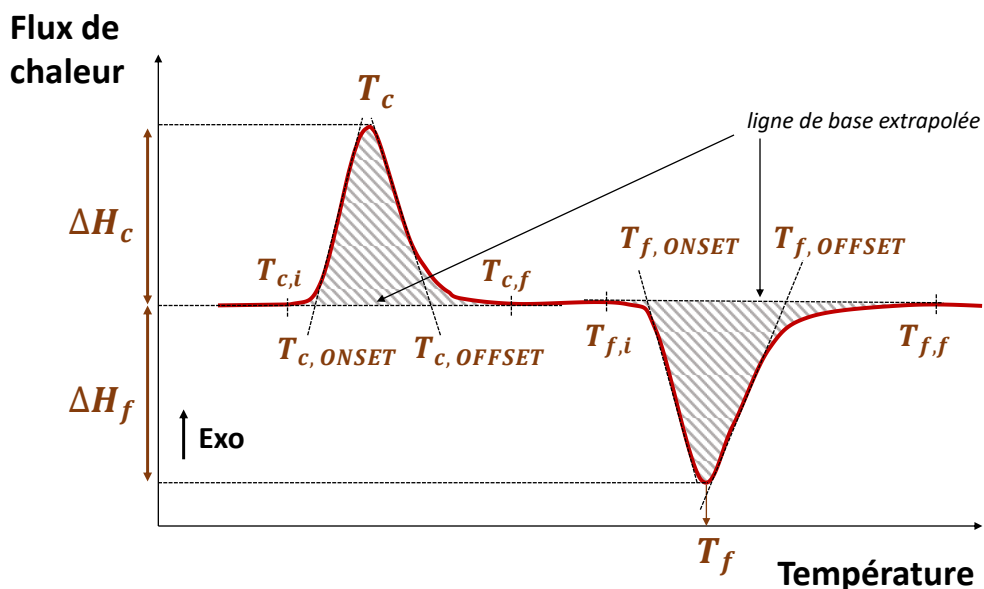


Figure 62. Illustration des pics de cristallisation et de fusion d'un polymère semi-cristallin lors d'une montée en température avec leurs points caractéristiques (Adapté de Grenet et Legendre, 2010 et ISO, 2016).

La fraction cristalline du polymère va ensuite pouvoir être fondue une fois la température de fusion (T_f) atteinte. Les chaînes sont extrêmement mobiles et plus aucune phase ordonnée n'existe. Le processus est endothermique avec augmentation du flux de chaleur mesuré. L'aire sous la courbe correspond à l'enthalpie de fusion (**Figure 62**). Les phénomènes de fusion et de cristallisation des polymères ne sont observés que pour des polymères cristallins ou semi-cristallins.

Au niveau d'une transition (transition vitreuse, cristallisation ou fusion), l'analyse des thermogrammes donne accès aux températures caractéristiques suivantes (Grenet et Legendre, 2010 et ISO, 2016) :

8- Analyses thermiques

- $T_{initiale}$: température de début de transition, à partir de laquelle le signal s'écarte de la ligne de base à basses températures (notée $T_{g,i}$ en **Figure 61**, et $T_{c,i}$ et $T_{f,i}$ en **Figure 62**) ;
- T_{ONSET} : température au point d'intersection entre la ligne de base extrapolée et la tangente au point d'inflexion à basses températures du signal (notée $T_{g,ONSET}$ en **Figure 61**, et $T_{c,ONSET}$ et $T_{f,ONSET}$ en **Figure 62**) ;
- $T_{g,1/2}$: température de transition vitreuse à la moitié du saut Δc_p . Elle diffère de la température au point d'inflexion obtenue en calculant le maximum de la dérivée du flux thermique par rapport à la température, souvent appelée T_{MIDSET} .
- T_{OFFSET} : température au point d'intersection entre la ligne de base extrapolée et la tangente au point d'inflexion de la transition à hautes températures du signal (notée $T_{g,OFFSET}$ en **Figure 61**, et $T_{c,OFFSET}$ et $T_{f,OFFSET}$ en **Figure 62**) ;
- T_{finale} : température de fin de transition, après laquelle on note un retour à ligne de base à hautes températures (notée ici $T_{g,f}$ en **Figure 61**, et $T_{c,f}$ et $T_{f,f}$ en **Figure 62**).

8.2.4. Mise en œuvre expérimentale

Les analyses DSC ont été réalisées au moyen de l'appareil DSC Q 2000-2645 (TA Instruments) et des logiciels « TA Instrument Explorer » et « TA Universal Analysis » pour l'enregistrement des données thermiques et l'analyse des thermogrammes respectivement (**Figure 63**).

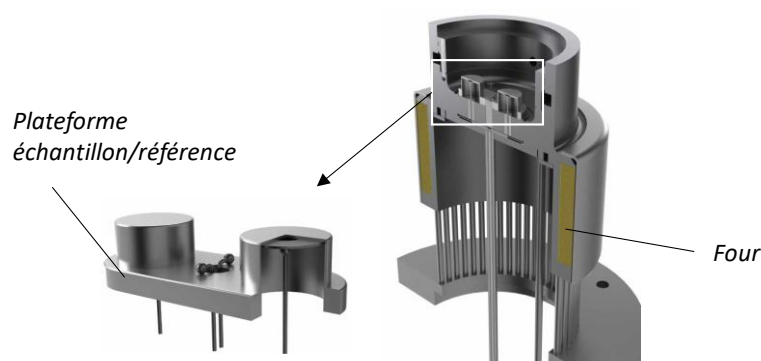


Figure 63. Appareil DSC Q 2000, TA Instruments

Des capsules hermétiques en aluminium ont été utilisées. Les mesures ont été effectuées par rapport à une analyse à vide, c'est-à-dire sans échantillon à l'intérieur de la capsule de référence. Les analyses ont été effectuées sous balayage de N_2 à $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Différents programmes de chauffe sont suivis en fonction des échantillons à analyser (**Tableau 27**). La première montée en température a pour but d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon analysé.

Tableau 27. Programmes d'analyse DSC et DSC-modulée.

Programme DSC classique	Programme DSC modulée
1- Isotherme 2 min à - 50 °C ;	1- Isotherme 2 min à - 50 °C ;
2- Rampe de 10 °C.min ⁻¹ de - 50 °C à 200 °C ;	2- Rampe de 10 °C.min ⁻¹ de - 50 °C à 200 °C ;
3- Isotherme 2 min à 200 °C ;	3- Isotherme 2 min à 200 °C ;
4- Rampe de 10 °C.min ⁻¹ de 200°C à - 50 °C ;	4- Rampe de 10 °C.min ⁻¹ de 200 °C à - 50 °C ;
5- Isotherme 2 min à - 50°C ;	5- Rampe 10 °C.min ⁻¹ de - 50 °C à - 5 °C ;
6- Rampe de 10 °C.min ⁻¹ de - 50 °C à 200 °C.	6- Modulation de +/- 0,8 °C de période 60 s ;
	7- Isotherme 5 min à -5 °C ;
	8- Rampe de 10 °C.min ⁻¹ de - 5 °C à 200 °C ;
	9- Isotherme 2 min à 200 °C ;
	10- Saut jusqu'à - 50 °C ;
	11- Rampe de 10 °C.min ⁻¹ de - 50°C à 200 °C ;
	12- Isotherme 2 min à 200°C ;
	13- Rampe de 10 °C.min ⁻¹ de 200 °C à - 50 °C.

8.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'étudier les phénomènes qui engendrent une variation de masse en fonction de la température telles que l'oxydation, l'évaporation ou la sublimation.

Les mesures ont été réalisées avec l'appareil TGA 2050 (TA Instruments), les données ont été enregistrées avec le logiciel TA Instrument Control puis traitées avec le logiciel Universal Analysis 2000. L'appareillage utilisé est constitué d'une balance avec mécanisme à fléau pour une mesure précise de la masse, d'une plateforme de chargement automatique de l'échantillon, d'un four à atmosphère et température contrôlées, d'un échangeur thermique et d'un boîtier hébergeant le système électronique et mécanique (**Figure 64**). Une nacelle en platine a été placée sur un dispositif vertical suspendu et introduite dans le four pour y être tarée. La masse d'échantillon à analyser (10 – 20 mg) a ensuite été introduite dans la nacelle en platine et pesée sur une balance de précision avant de démarrer l'ATG. Les analyses ont été effectuées sous flux de N₂ (80 mL.min⁻¹) à une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C.

8- Analyses thermiques

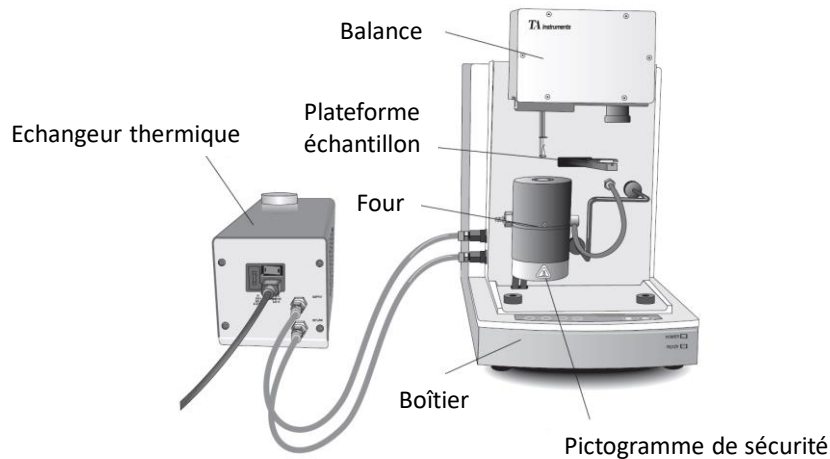


Figure 64. Dispositif de mesure ATG : appareillage TGA 2050, TA Instruments.

La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple placé à proximité de la nacelle tandis que la température du four est programmée en amont et mesurée en temps réel par un 2^{ème} système de mesure.

Lors de l'analyse des données, le calcul de la fonction dérivée de la masse par rapport à la température renseigne sur les transformations les plus fines pouvant se produire. T_{ONSET} et T_{OFFSET} et T_{MIDSET} sont calculées selon la même méthode que pour l'analyse DSC.

9. Caractérisations mécaniques

9.1. Propriétés mécaniques en compression

9.1.1. Principe d'un essai de compression

Un essai de compression consiste à appliquer une charge sur un matériau et à mesurer la déformation correspondante au moyen d'une machine de traction (**Figure 65**). L'échantillon est placé entre deux plateaux, le plateau inférieur étant fixe et le plateau supérieur étant mobile. La forme géométrique de l'échantillon doit correspondre à celle d'un prisme droit, d'un tube ou d'un cylindre (ISO, 2002, No. ISO 604:2002). Par définition, le rapport entre la force uniaxiale appliquée (N) et la section initiale de l'échantillon (mm²) correspond à la contrainte de compression conventionnelle σ (MPa) (**Eq. 22**).

$$\text{(Eq. 22)} \quad \sigma = \frac{F}{S_0}$$

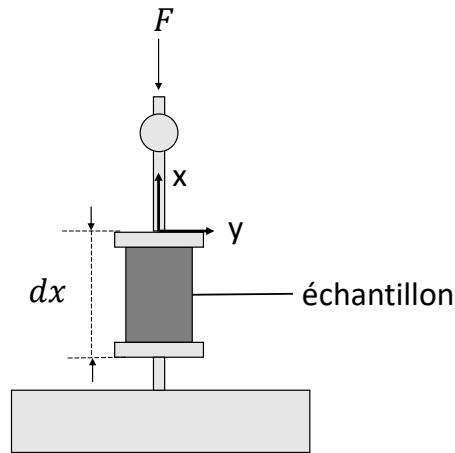


Figure 65. Dispositif expérimental des essais de compression.

Les courbes à exploiter représentent le tracé de la contrainte en fonction de la déformation (Figure 66).

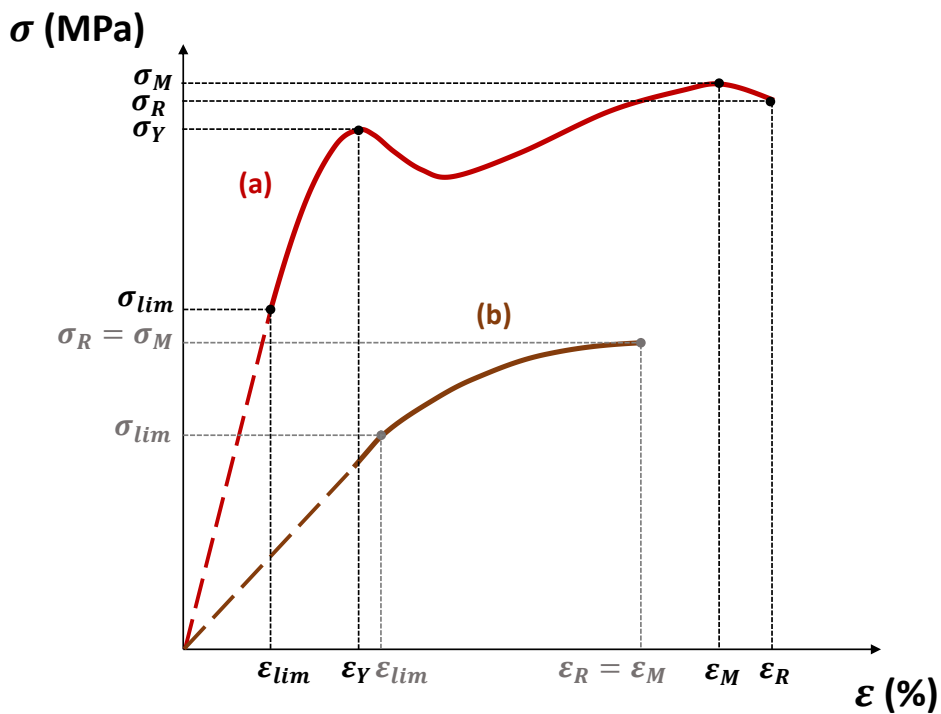


Figure 66. Courbes déformation-contrainte de matériaux plastiques (Krawczak. 1999). (a) Cas où la contrainte à la rupture n'est pas égale à la contrainte maximale. (b) Cas où la contrainte à la rupture est égale à la contrainte maximale.

Lorsque $\epsilon < \epsilon_{lim}$, soit dans la partie linéaire de la courbe, le matériau est dans son domaine élastique. Après déformation, il retrouve sa position initiale sans être endommagé. Lorsque $\epsilon > \epsilon_{lim}$, le matériau est dans son domaine plastique.

9- Caractérisations mécaniques

Après déformation dans le domaine plastique, celui-ci ne retrouve pas sa position initiale ou bien subit un endommagement irréversible. Le module d'élasticité en compression E_c (MPa) est calculé sur la partie linéaire de la courbe conventionnelle déformation-contrainte, il correspond à la pente de la droite pris entre deux points 1 et 2 (**Eq. 23**).

$$\text{(Eq. 23)} \quad E_c = \frac{|\sigma_2 - \sigma_1|}{|\varepsilon_2 - \varepsilon_1|}$$

Avec :

σ_1 : Contrainte conventionnelle de compression au point 1 (MPa) ;

σ_2 : Contrainte conventionnelle de compression au point 2 (MPa) ;

ε_1 : Déformation au point 1 (%) ;

ε_2 : Déformation au point 2 (%).

Des fissures peuvent apparaître au sein du matériau sans conduire pour autant à une rupture franche (ε_Y ; σ_Y). La contrainte maximale (σ_M) correspond à la valeur maximale de la contrainte sur la courbe conventionnelle déformation-contrainte. La rupture du matériau peut avoir lieu au moment où σ_M est atteinte, nous aurons alors $\sigma_R = \sigma_M$ (**Figure 66b**). Ou bien, le matériau ne rompt pas pour $\sigma = \sigma_M$ et celui-ci continue à être sollicité en compression. Il subit une striction importante avec une modification de sa section, se traduisant par une diminution de la contrainte (**Figure 66a**).

9.1.2. Partie expérimentale

Les essais de compression ont été réalisés sur la machine de traction Zwick/Roell ProLine associée au logiciel testXpert II sur les matériaux préparés comme expliqué au § 2.1. La vitesse d'essai était de $1,0 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, la cellule de force était de 200 kN et la température de l'essai était de 20 °C.

9.2. Caractérisation des propriétés mécaniques en flexion

Les propriétés mécaniques en flexion des matériaux ont été déterminées par flexion 3 points selon la norme ISO 178:2011 (ISO, 2011). L'éprouvette à tester de longueur L , largeur b et épaisseur h a été placée sur deux appuis espacés d'une distance D (**Figure 67**). Une force F de vitesse constante a été appliquée au centre de l'éprouvette via un poinçon et la déformation du matériau a été enregistrée au cours du temps.

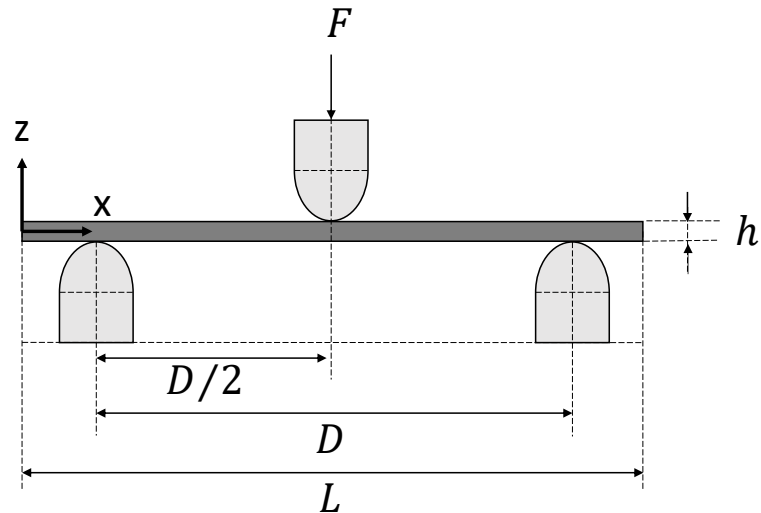


Figure 67. Dispositif de flexion 3 points.

La déformation résulte de la superposition d'un champ de contraintes normales en compression sur la face supérieure de l'éprouvette et d'un champ de contraintes normales en tension sur la face inférieure de l'éprouvette (**Figure 68**).

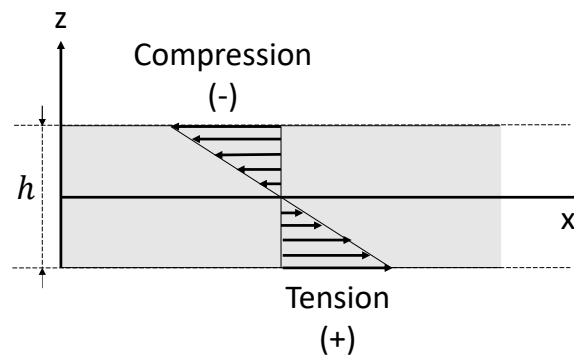


Figure 68. Répartition des contraintes normales lors d'un essai de flexion 3 points.

L'essai de flexion permet de déterminer le module d'élasticité du matériau, sa résistance en flexion et sa déformation en flexion (flèche, déformée, etc.). La flèche s correspond à la distance parcourue par le poinçon par rapport à sa position initiale au contact de l'éprouvette ; elle sert à reporter le fléchissement de l'échantillon selon l'axe z . La déformée ϵ_f correspond à la variation de longueur d'un élément de longueur dx pris à la surface de l'éprouvette. La norme ISO 178:2011 (ISO, 2011) recommande pour l'essai de flexion 3 points des plastiques ou plastiques renforcés des rapports entre D , h et L (**Eq. 24 – 25**). L'**Eq. 26** donne d'après le modèle d'une poutre isostatique (mécanique des poutres), le moment quadratique I .

9- Caractérisations mécaniques

Le bilan des forces s'appliquant sur la poutre donne la déformée au centre de l'éprouvette (en $L/2$), en négligeant les efforts normal et tranchant (**Eq. 27**). La contrainte de flexion et le module d'élasticité associés à cette déformée en $L/2$ sont calculés selon les **Eq. 28 – 29**.

$$\text{(Eq. 24)} \quad D = 16 \times h$$

$$\text{(Eq. 25)} \quad L/h = 20$$

$$\text{(Eq. 26)} \quad I = \frac{bh^3}{12}$$

$$\text{(Eq. 27)} \quad \varepsilon_f(L/2) = \frac{6hs}{D^2}$$

$$\text{(Eq. 28)} \quad \sigma_f(L/2) = \frac{3FD}{2bh^2}$$

$$\text{(Eq. 29)} \quad E_f(L/2) = \frac{D^3F}{4bh^3s}$$

Avec :

I : Moment quadratique de l'éprouvette (mm^4) ;

b : Largeur de l'éprouvette (mm) ;

h : Epaisseur de l'éprouvette (mm) ;

L : Longueur de l'éprouvette (mm) ;

ε_f : Déformée (-) ;

s : Flèche (mm) ;

D : Portée (mm) ;

σ_f : Contrainte de flexion (MPa) ;

F : Force appliquée (N) ;

E_f : Module d'élasticité en flexion (MPa).

Les essais ont été réalisés au Laboratoire de Physique et Physiologie intégratives de l'Arbre en environnement Fluctuant (PIAF, INRAE, Université Clermont Auvergne, UMR 547) sur la machine de traction Instron, n°5565 couplée au logiciel Bluehill 2, Instron. Trois cycles de charge/décharge ont été appliqués à l'éprouvette au début de l'essai dans sa zone élastique jusqu'à atteindre 0,5 mm de déformation dans le but de stabiliser l'échantillon. Une cellule de force de 1 kN a été utilisée. Pour les matériaux agrocomposites à base de LS et rafles de maïs préparés comme expliqué § 2.1, la vitesse d'essai a été fixée $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ et la portée à 140 mm. Pour les matériaux composites à base de lignines et de polymères thermoplastiques bio-sourcés, préparés comme expliqué au § 2.4, la vitesse d'essai a été fixée à $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ et la portée à 90 mm sauf pour l'échantillon PBS/LS-30 où, en raison d'une plasticité plus élevée que celle des autres échantillons, la portée a été diminuée de 10 mm.

9.3. Duretés Vickers

La dureté est la faculté de résistance qu'offre un corps à sa pénétration par un autre corps. L'essai de dureté Vickers (HV) consiste à faire pénétrer une pointe (indenteur) dans un échantillon sous l'application d'une charge donnée pendant 10 – 15 s. L'indenteur doit être indéformable, c'est-à-dire plus dur que l'échantillon étudié afin de marquer par une empreinte sa surface. La dureté est définie comme le rapport de la charge sur la surface de l'empreinte (**Eq. 30**) et est exprimée sans unité. L'essai Vickers utilise pour indenteur un diamant de forme pyramidale, à base carrée et d'angle au sommet 136° (**Figure 69**).

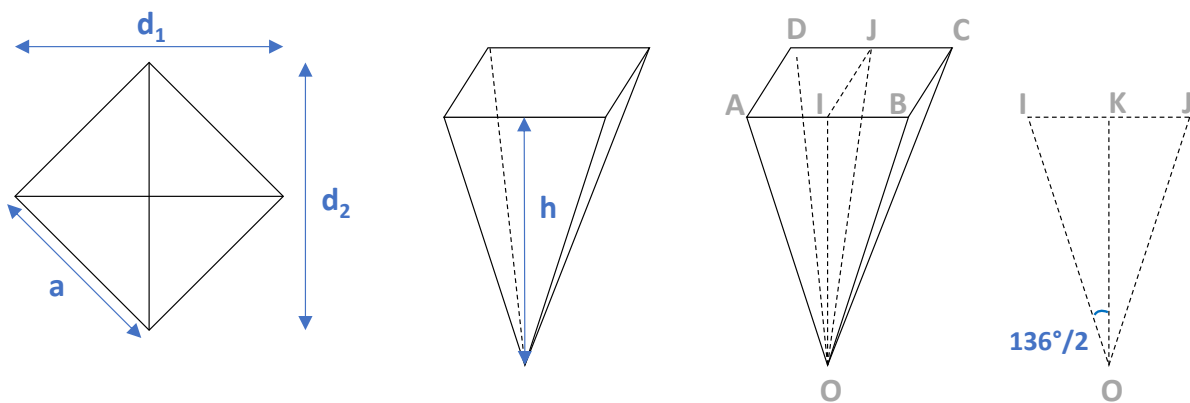


Figure 69. Caractéristiques géométriques de la pointe de l'indenteur utilisé pour un essai dureté Vickers.

On remarque que la surface de l'indenteur en contact avec l'échantillon équivaut à la somme des 4 faces de la pyramide, soit 4 fois l'aire du triangle ABO. Celle-ci est calculée à partir des (**Eq. 31 – 32**). On en déduit donc la valeur de la dureté en fonction de la force appliquée, de l'angle au sommet de la pointe et de la diagonale de l'empreinte carrée (**Eq. 33**). L'empreinte vue par l'opérateur est donc un carré de côté a et diagonale d . En pratique l'empreinte n'est pas toujours carrée et d est pris comme la moyenne de d_1 et d_2 . Les essais ont été réalisés avec une charge de 0,01 kg donnant ainsi une dureté $HV_{0,01}$. Pour une meilleure répétabilité, au moins 17 mesures de dureté ont été effectuées pour un même matériau.

$$\text{(Eq. 30)} \quad HV = \frac{F}{S}$$

$$\text{(Eq. 31)} \quad \sin \frac{136}{2} = \frac{a}{2h}$$

$$\text{(Eq. 32)} \quad S = 4 \times \frac{a}{2} \times h$$

9- Caractérisations mécaniques

$$(Eq. 33) \quad HV = \frac{2F \sin \frac{136}{2}}{d^2}$$

Avec :

HV : Dureté Vickers (-) ;

F : Force appliquée par l'indenteur (kgf ; 1 kgf = 0,102 N) ;

S : Surface de contact entre l'indenteur et l'échantillon (mm) ;

d : Moyenne des diagonales de la pointe de l'indenteur (mm).

10. Techniques d'imagerie

10.1. Coloration safranine/bleu Astra des cellules de la rafle de maïs

Une première découpe de la rafle de maïs a été effectuée à la scie viltbrequin, dans sa largeur, pour obtenir des lamelles d'épaisseur 2 - 3 mm. Les échantillons découpés ont été déshydratés en les plongeant dans des bains successifs d'éthanol puis de *p*-xylène (**Tableau 28**).

Tableau 28. Bains de déshydratation pour l'inclusion dans la paraffine de matériel végétal.

Etapes N°	Compositions	Durées (min)
1	Ethanol 50 %	60
2	Ethanol 70 %	60
3	Ethanol 90 %	45
4	Ethanol 100 %	60
5	<i>p</i> -xylène	60

Les échantillons déshydratés ont été plongés dans un bain de paraffine liquide pénétrant dans les cellules végétales. Une première couche de paraffine liquide a été coulée dans un moule en aluminium adapté et une lamelle de rafle traitée dans la paraffine a été directement déposée au fond du moule. Au contact d'un bloc de glace, la paraffine se solidifiait au fond du moule emprisonnant l'échantillon tout en restant liquide en surface. La base de la caissette a ensuite été déposée sur le moule en aluminium puis une deuxième couche de paraffine a été coulée à travers la caissette. Les blocs de paraffine ont été refroidis à - 20 °C pendant 15 min avant d'être démoulés. Pour le dégrossissage, la caissette contenant le bloc de paraffine a été fixée sur le porte échantillon du microtome à rotation et des coupes de matériel végétal de 5, 10, 16 et 20 µm d'épaisseur ont été réalisées.

Chapitre 2

Les bandes de paraffine obtenues contenant les coupes micrométriques ont été déposées délicatement dans un bain-marie d'eau distillée chauffé à 40 °C. Les bandes défripées ont ensuite été déposées sur lame mince.

La méthode de coloration différentielle « safranine-bleu Astra » a été appliquée aux coupes de rafles de maïs. La safranine se fixe très facilement sur les parois lignifiées (cas des vaisseaux de xylème), ce qui en fait un colorant classique du bois tandis que le bleu Astra permet de mettre en évidence les parois cellulaires riches en cellulose. La solution de safranine à 1 % (*m/m*) a été préparée dans l'éthanol à 70 % (*v/v*) puis filtrée sur papier filtre. La solution de bleu Astra à 1 % (*m/m*) a été préparée dans l'éthanol absolu puis filtrée sur papier filtre. Après dégradation de la paraffine dans l'Histoclear (*histochoice clearing agent*, Ref. Sigma H2779), les étapes de colorations résumées dans le **Tableau 29** ont été suivies. Les coupes ont été séchées à l'étuve puis montées entre lame et lamelle dans de l'Eukitt®.

Tableau 29. *Etapes pour la coloration safranine/bleu Astra de matériel végétal.*

Etapes N°	Compositions	Durées (min)
1	Histoclear	10
2	Histoclear	10
4	Ethanol 100 %	5
5	Ethanol 95 %	5
6	Ethanol 80 %	5
7	Ethanol 70 %	5
8	Safranine 1 %	3
9	Ethanol 100 %	3
10	Bleu Astra 1 %	3
11	Ethanol 100 %	Très rapide
12	Ethanol 95 %	Très rapide
13	Ethanol 70 %	Très rapide
14	Ethanol 50 %	Très rapide
15	Ethanol 30 %	Très rapide
16	Eau ultra pure	Très rapide

10.2. Microtomographie à rayons X

10.2.1. Principe

La microtomographie à rayons X (RX) est une méthode d'imagerie basée sur l'enregistrement de radiographies 2D selon différentes directions et qui permet après calculs algorithmiques (Grangeat, 2002) de reconstruire la structure interne 3D de l'objet d'observation (**Figure 70a**).

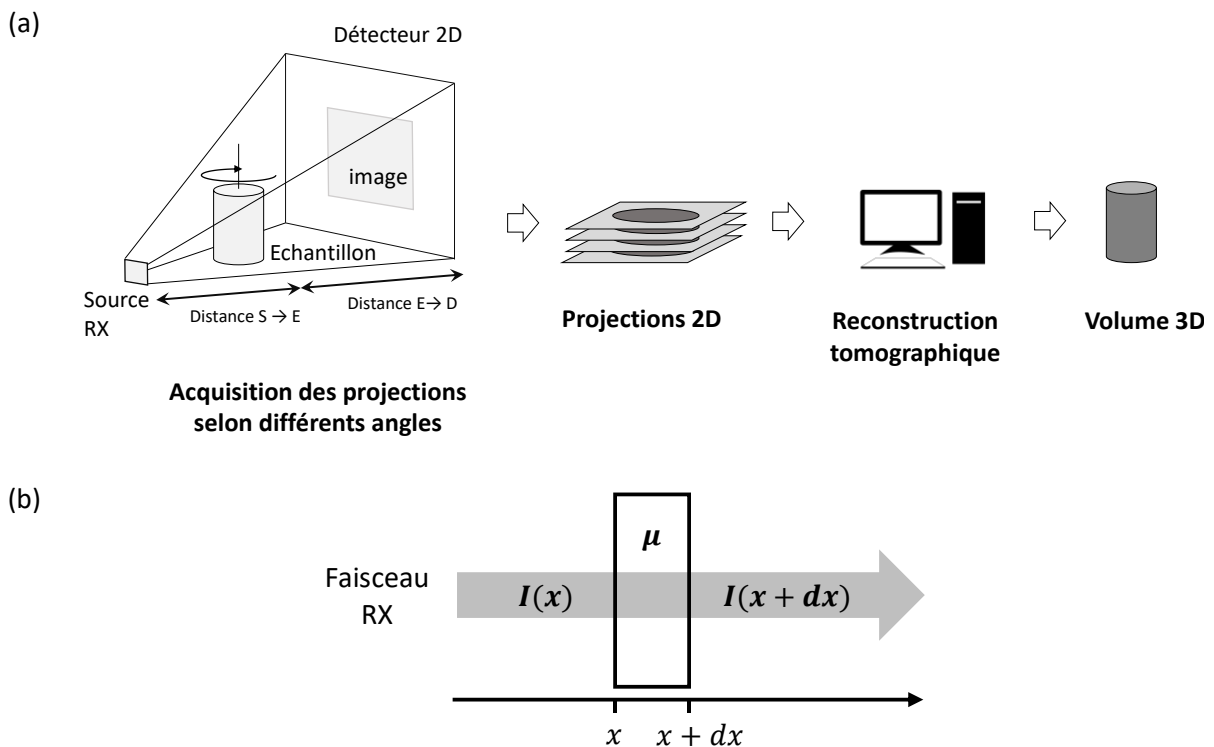


Figure 70. (a) Principe de la microtomographie RX. (b) Schéma d'un faisceau RX traversant un échantillon d'épaisseur dx et de coefficient d'absorption μ .

Cette technique présente l'avantage d'être non-invasive et non-destructive. Ainsi, un même échantillon peut être analysé plusieurs fois sans découpe et sans préparation particulière (Baruchel et al., 2000). Les images observées après reconstruction donnent une cartographie 3D de la variation d'absorption des RX par l'échantillon. En effet, lorsque des RX traversent un objet, une partie est diffractée, une autre est absorbée alors que le reste est transmis. Il en résulte donc une absorption globale de l'intensité du rayonnement initial arrivant sur l'échantillon. Lors de la traversée d'un RX dans un échantillon, son intensité diminue au fur et à mesure qu'il est absorbé par la matière (**Figure 70b**). La loi de Beer-Lambert modélise cette atténuation dans le cas d'un RX mono-énergétique (**Eq. 34**).

L'intégration sur l'épaisseur h de l'échantillon donne la relation entre l'intensité incidente « I_0 » et l'intensité atténuée sortante I (**Eq. 35**).

$$(Eq. 34) \quad \frac{dI}{I(x)} = -\mu dx$$

$$(Eq. 35) \quad I = I_0 e^{-\mu h}$$

Le coefficient d'absorption μ dépend de la nature du matériau traversé (numéro atomique), de sa densité et de l'énergie (ou la longueur d'onde) du rayonnement X incident (**Eq. 36**).

$$(Eq. 36) \quad \alpha = \frac{\rho}{A} \frac{Z^4}{(h\nu)^3}$$

Avec :

ρ : Densité (kg.m^{-3}) ;

Z : Numéro atomique (-) ;

A : Masse atomique (kg) ;

$h\nu$: Energie des rayons X incidents (J).

La dépendance avec le numéro atomique Z est prépondérante donc des éléments chimiques de numéros atomiques différents pourront être distingués par microtomographie RX. Le grossissement G dépend de la distance entre la source et l'échantillon et de la distance entre l'échantillon et le détecteur (**Eq. 37**). La résolution spatiale dépend de la résolution du détecteur et du grossissement (**Eq. 38**).

$$(Eq. 37) \quad G = \frac{d_{S \rightarrow E} + d_{E \rightarrow D}}{d_{S \rightarrow E}}$$

$$(Eq. 38) \quad \text{Résolution spatiale} = \frac{\text{Résolution du détecteur}}{G}$$

Avec :

$d_{S \rightarrow E}$: distance source-échantillon (m) ;

$d_{E \rightarrow D}$: distance échantillon-détecteur (m).

10.2.2. Paramètres expérimentaux

Les acquisitions et le traitement des images de microtomographie ont été réalisés au PIAF (Clermont-Ferrand, France) au moyen du microtomographe à rayons X, modèle Nanotom 180 XS, (GE Wunstorf, Allemagne).

Le scan complet consistait en une série d'acquisitions de projections radiographiques sur une rotation à 360 ° de l'échantillon. Les caractéristiques choisies pour le faisceau X étaient 60 kV et 240 µA afin d'optimiser les contrastes entre les phases des matériaux. La durée d'acquisition pour chaque projection était de 250 ms. Le détecteur utilisé était un détecteur CMOS bidimensionnel. Le procédé de reconstruction a été effectué avec le logiciel PhoenixDatosX. Le champ d'observation était de 1000 × 1000 × 1000 voxels de 8,0 µm³ chacun. Les échantillons observés ont été préparés comme expliqué au § 2.1 puis usinés en parallélépipèdes rectangles de section 10 x 10 mm² pour l'observation en microtomographie RX. Après reconstruction 3D, le volume obtenu a été redécoupé en sections 2D dont la résolution spatiale finale était de 8 µm. Les images ont ensuite été analysées avec le logiciel ImageJ (Schneider et al., 2012).

10.3. Analyses morpho-granulométriques

Le système « Morphologi® G3 » (Malvern® Instruments) a été utilisé pour une analyse statistique de la forme et la taille des particules de rafle de maïs broyées. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Université Clermont Auvergne, Université Jean Monnet, UMR 6524). La taille des particules analysées peut varier de 0,5 à 3000 µm. Le disperseur de poudre sèche intégré permet de séparer physiquement sur la plaque en verre les particules à analyser. La dispersion a été faite manuellement pour les particules tamisées au-dessus de 500 µm. L'instrument capture des images en faisant défiler la zone à analyser sous les objectifs du microscope. Les configurations optiques et les paramètres du système caméra sont présentés dans les **Tableaux 30 - 31**. Les images 2D des particules dispersées sont automatiquement enregistrées (**Figure 71**). Des méthodes de seuillages numérique ou manuel permettent de détecter les particules individuelles.

Tableau 30. Configurations optiques de l'analyseur de particules automatisé Morphologi® G3.

Grossissement de la caméra	1 X	2,5 X	5 X	10 X	20 X	50 X
Taille de particule minimale (µm)	32,00	13,00	6,50	3,50	1,75	0,50
Taille de particule maximale (µm)	3 000	1 000	420	210	100	40
Ouverture numérique	0,040	0,075	0,150	0,300	0,400	0,550
Distance focale (µm)	343,75	97,78	24,44	6,11	3,44	1,82
Distance de travail (µm)	3,2	8,8	18,0	15,0	13,0	9,8

Tableau 31. Système caméra de l'analyseur de particules automatisé Morphologi® G3.

Type de caméra	1/1,8'' Global shutter progressive scan CCD
Nombre de pixels	2592 x 1944 (5 Méga Pixels)
Taille de pixel	2,7 μm x 2,7 μm
Taille du capteur	7,20 mm x 5,40 mm

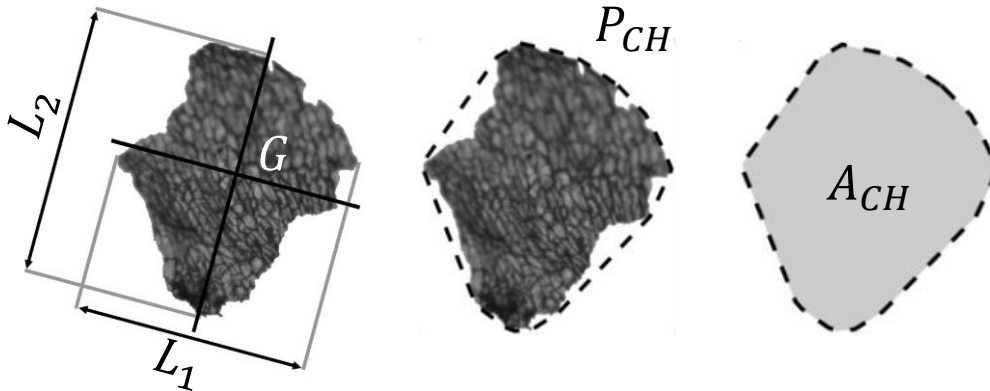


Figure 71. Illustration de la méthode de détermination des paramètres longueur, largeur, périmètre de l'enveloppe convexe et aire de l'enveloppe convexe d'une particule à partir des images obtenues au morpho-granulomètre.

Différents paramètres morphologiques sont obtenus pour chacune d'entre elles (**Tableau 32**). Les fréquences sont calculées pour les différents paramètres de forme et de taille. Un paramètre supplémentaire de taille moyenne a été calculé et défini ici comme la moyenne des diamètre, cercle équivalent, longueur et largeur. Les paramètres de convexité et solidité modélisent quant à eux la rugosité de surface. La convexité est sensible aux petites variations d'amplitude de surface tandis que la solidité est sensible aux plus larges variations.

10- Techniques d'imagerie

Tableau 32. Définition des paramètres de taille et de forme des particules analysées.

Paramètres	Abréviations	Définitions
Périmètre (μm)	P	Périmètre de la projection 2D de la particule
Aire (μm^2)	A	Aire de la projection 2D de la particule
Aire (pixels)	A	Nombre de pixels de la projection 2D
Diamètre cercle équivalent (μm)	D_{CE}	Diamètre du cercle de même aire que celle de la particule 2D
Aire cercle équivalent (μm^2)	A_{CE}	Aire du cercle de même aire que celle de la particule 2D
Périmètre de l'enveloppe convexe (μm)	P_{CH}	Périmètre du plus petit polygone convexe qui contient l'ensemble (cf. Figure 71)
Aire de l'enveloppe convexe (μm)	A_{CH}	Aire du plus petit polygone convexe qui contient l'ensemble (cf. Figure 71)
Centre de gravité	G	Centre de gravité de la projection 2D de la particule
Longueur (μm)	L_2	Plus grande distance entre les points du périmètre projetés sur l'axe majeur ^a
Largeur (μm)	L_1	Plus grande distance entre les points du périmètre projetés sur l'axe mineur ^b
Distance maximum (μm)	D_{max}	Distance la plus importante entre deux pixels de la particule
Circularité	-	$\pi D_{CE} / P$
Convexité	-	P_{CH} / P
Solidité	-	A / A_{CH}
Rapport de forme	RF	L_1 / L_2
Elongation	-	L_1 / L_2
Intensité moyenne	I	Moyenne de toutes les échelles de gris des pixels de la particule
Ecart d'intensités	ΔI	Ecart type des intensités des pixels de la particule

^a L'axe majeur passe par G selon une orientation qui correspond à l'énergie rotationnelle minimale de l'objet (cf. **Figure 71**). Toutes les droites possibles qui relient les points du périmètre sont projetées sur l'axe majeur afin de déterminer L_2 .

^b L'axe mineur est l'axe qui passe par G et est perpendiculaire à l'axe majeur (cf. **Figure 71**). Toutes les droites possibles qui relient les points du périmètre sont projetées sur l'axe mineur afin de déterminer L_1 .

10.4. Microscopie électronique à balayage

A la différence de la microscopie optique classique, la microscopie électronique utilise un faisceau d'électrons dont la longueur d'onde, beaucoup plus faible que la lumière visible, permet une résolution bien plus importante. En microscopie électronique à balayage (MEB), les tensions utilisées ne permettent pas aux électrons de traverser l'échantillon et seule une image de la surface est obtenue après collecte des électrons « secondaires » ou bien « rétrodiffusés » produits à la suite de l'interaction du faisceau avec la matière. La profondeur de pénétration des électrons dits « primaires » est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le faisceau d'électrons primaires est émis par un canon à électrons sous vide. Les électrons primaires sont focalisés par des lentilles électromagnétiques et des bobines de balayage. Le rayonnement des électrons secondaires est capté par des détecteurs puis le signal transmis est amplifié et analysé. Le signal électrique est converti en image sur un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le spot d'électrons primaires. Le mode électron secondaire est utilisé pour visualiser en priorité la topographie de la surface grâce à une grande profondeur de champ. Le mode électrons rétrodiffusés est utilisé pour accéder à des informations sur l'uniformité chimique.

Afin de ne pas perturber l'émission électronique, l'échantillon doit être conducteur en surface. Préalablement à l'analyse, l'échantillon est donc préparé en déposant une mince couche d'or par pulvérisation cathodique.

Les observations ont été réalisées au LMV (Clermont-Ferrand, France) avec le microscope JEOL 5910 LV. Le logiciel Spirit a permis l'acquisition et le traitement des images. La prise d'image a été effectuée avec un faisceau électrons rétrodiffusés, une tension d'accélération de 5 kV et une distance de travail de 19 mm.

11. Expression des résultats

Les intervalles de confiance des résultats des Tableaux et les barres d'erreurs des Figures (Chapitre 3), sont des intervalles de confiance de niveau 68 % (moyenne +/- écart type) qui supposent que les mesures expérimentales successives d'une même grandeur physique sont des variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées selon une loi Normale.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

1. Caractérisations physico-chimiques des matières premières

1.1. Caractérisation des lignines

Cette section présente les caractérisations physico-chimiques des lignines techniques effectuées dans le but de les utiliser comme matière première pour la conception de composites bio-sourcés. Les spectres FT-IR de KL-A, KL-B et LS et l'attribution de leurs principales bandes d'absorption sont présentés respectivement en **Figure 72** et dans le **Tableau 33**.

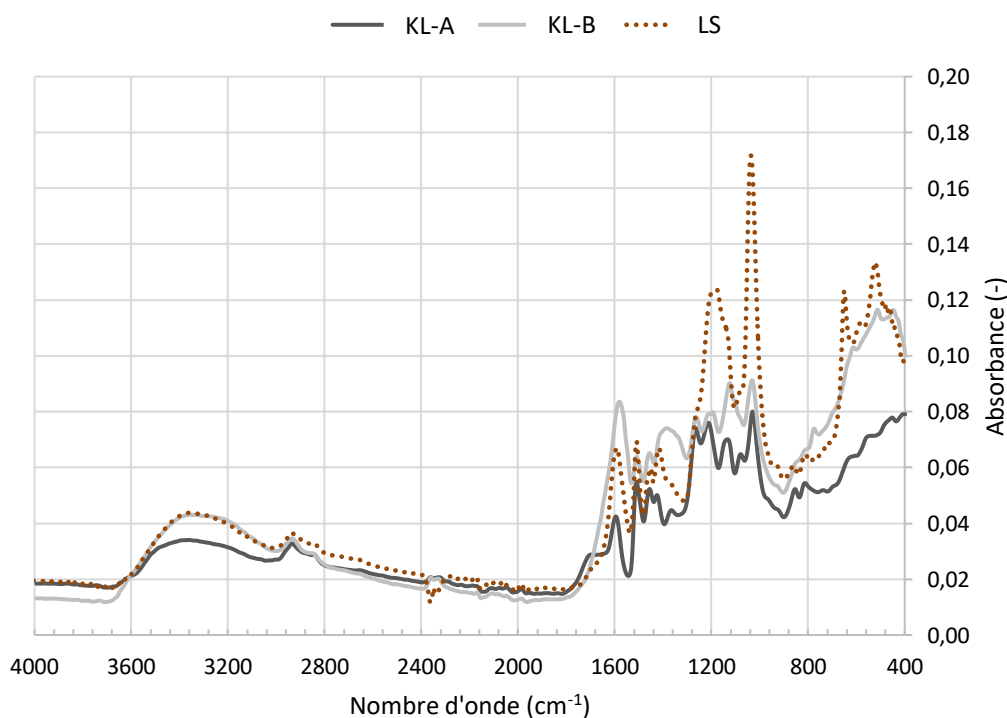


Figure 72. Spectres FT-IR de KL-A, KL-B et LS.

Les groupements sulfonate de LS sont mis en évidence par les bandes d'absorption à 1140 cm^{-1} et 650 cm^{-1} (Areskog et al., 2010). Les structures carbonées des trois lignines présentent de nombreuses liaisons C=C et C-C. D'après les résultats d'analyse élémentaire, le taux de carbone de KL-A (62,2 % (m/m)) est supérieur à ceux de KL-B et LS (**Tableau 34**).

Tableau 33. Attribution des bandes vibrationnelles d'absorption FT-IR des lignines KL-A, KL-B et LS (Areskog et al., 2010 ; Gordobil et al., 2016 ; Kumar et al., 2019 ; Faruk et Sain, 2016).

KL-A (cm ⁻¹)	KL-B (cm ⁻¹)	LS (cm ⁻¹)	Attributions
3 360	3 357	3 363	OH aromatiques et aliphatiques (+ eau liée)
2 934	2 935	2 936	CH des groupements -CH ₃
2 847	-	2 843	CH des groupements -CH ₂ -
1 668	-	-	C=O conjugué des unités G et S
1 595	1 580	1 591	Vibrations symétriques de C=C aromatiques
1 510	1 509	1 509	Vibrations asymétriques de C=C aromatiques
1 456	1 455	1 451	Déformation CH asymétrique de -CH ₂ - et -CH ₃
1 425	-	1 417	Déformation CH asymétrique de -OCH ₃
1 365	1 383	-	Déformation CH symétrique de -OCH ₃
1 264	1 262	-	C-O et C-C
1 212	1 194	1 180	C-O
-	-	1 140	Vibrations -SO ₂ - symétriques et asymétriques
1 133	1 124	1 135	Déformations planes des CH aromatiques (unités S)
1 079	-	-	Déformations C-O des alcools secondaires et aliphatiques
1 029	1 031	1 036	Déformations planes des CH aromatiques (unités G)
854	813	-	Déformations non-planes des CH aromatiques
-	-	650	S-O

Tableau 34. Taux de carbone des lignines techniques déterminés par analyse élémentaire.

	KL-A	KL-B	LS
% C (m/m)	62,28 ± 0,16	46,60 ± 0,13	42,17 ± 0,22

Les vibrations des liaisons C=C des noyaux aromatiques sont visibles vers 1 590 et 1 510 cm⁻¹. Les noyaux aromatiques des lignines techniques ne sont pas entièrement substitués, avec la présence de H aromatiques visibles vers 1 030 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹. Des réarrangements sont ainsi attendus lors de l'oxydation des LS par les laccases, avec une délocalisation électronique autour du noyau aromatique. Les lignines possèdent plusieurs fonctions chimiques aliphatiques ou aromatiques : groupements -OH, -OCH₃, -OR. Les groupements hydroxyle aromatiques ou aliphatiques sont mis en évidence par la bande large centrée sur 3 360 cm⁻¹. Soulignons cependant que les vibrations des OH de l'eau peuvent se superposer à cette dernière dans le cas d'échantillons hydratés. Les groupements hydroxyle des lignines vont permettre la formation de liaisons hydrogène dans les composites bio-sourcés, renforçant la cohésion de l'ensemble.

1- Caractérisations physico-chimiques des matières premières

Les déformations des liaisons C-H des groupements $-OCH_3$ sont visibles dans la région $1\ 400 - 1\ 300\text{ cm}^{-1}$ tandis que les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons C-O sont présentes dans la région $1\ 300 - 1\ 100\text{ cm}^{-1}$.

L'activité antioxydante des lignines LS, KL-A et KL-B a été déterminée par dosage au DPPH et comparée à celle de l'acide ascorbique (**Tableau 35**).

Tableau 35. Concentrations inhibitrices médianes (IC_{50}) des radicaux DPPH par les lignines KL- A, KL-B et LS comparativement à l'acide ascorbique.

	Acide ascorbique	KL-A	KL-B	LS
IC_{50} (mg.L ⁻¹)	6,8	19,0	38,1	70,2

L'inhibition du DPPH atteint un palier dès $0,1\text{ g.L}^{-1}$ de lignine Kraft avec 85 % d'inhibition du DPPH pour KL-A et 65 % pour KL-B (**Figure 73**).

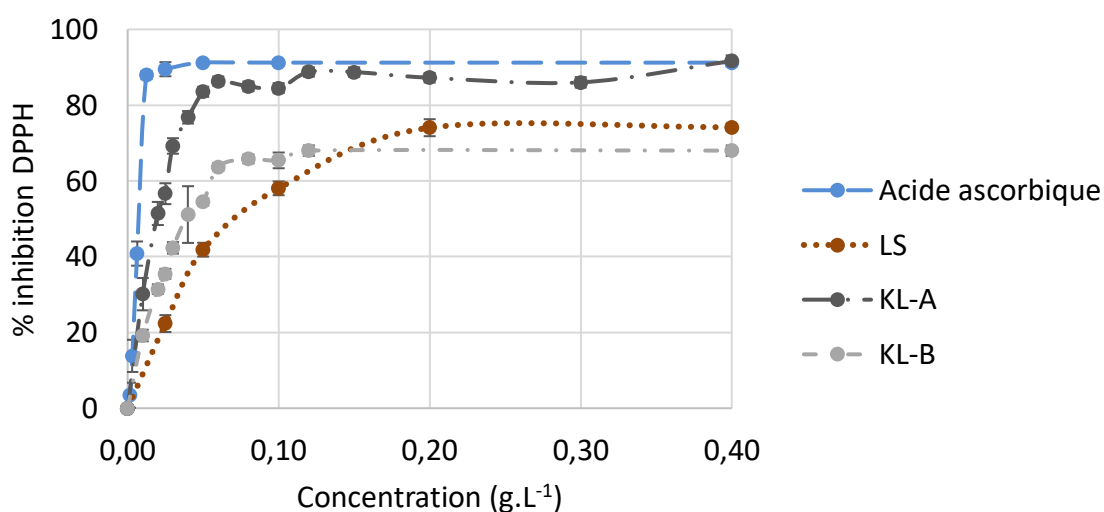


Figure 73. Pourcentage d'activité anti-radicalaire des lignines LS, KL-A et KL-B et du témoin acide ascorbique sur le radical DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle).

Les LS nécessitent une concentration trois fois supérieure ($0,3\text{ g.L}^{-1}$) pour un pourcentage d'inhibition du DPPH de 74 %. Comparativement à l'acide ascorbique (91 % d'inhibition du DPPH), l'activité antioxydante mesurée des lignines est importante ; les meilleures propriétés antioxydantes étant pour KL-A étant donné sa structure plus riche en groupements aromatiques (pic FT-IR à $1\ 595\text{ cm}^{-1}$).

Ponomarenko et al. (2015) ont montré que parmi 50 lignines techniques, les meilleures activités antioxydantes étaient principalement obtenues pour les lignines Kraft issues du procédé LignoBoost (1,7 -1,9 moles de DPPH réduites par mole de OH phénolique). Ces propriétés laissent à penser que ces lignines techniques ont le potentiel d'être utilisées pour la conception de films alimentaires actifs dans le domaine de l'emballage. Par exemple, Zadeh et al. (2018) ont obtenu 40 % d'inhibition du DPPH pour des films préparés en présence d'enzymes transglutaminases à partir de 2-10/30/100 % (*m/m*) de LS/glycérol/protéine de soja. Domenek et al. (2013) ont aussi montré qu'un film PLA contenant 10 % de lignine alcaline pouvait capter jusqu'à 58 % de radicaux libres DPPH sans effet indésirable sur les propriétés barrières et mécaniques des films.

La granulométrie des lignines a son intérêt pour leur mise en œuvre dans des composites biosourcés et peut orienter le choix du procédé. Par exemple, la taille des poudres conditionne le rapport surface/volume. Ainsi, des différences de contrainte ont lieu au moment de l'injection plastique et des mouillages différents se produisent à l'interface matrice-charge (Anwer et al., 2015). Les lignines Kraft ont une distribution granulométrique plus large que les LS (**Figure 74**), laissant à penser à la formation d'agglomérats de particules. Les LS ont une distribution uniforme et sans agglomérat. La médiane des tailles de KL-A, KL-B et LS est respectivement de 47, 98 et 59 μm (**Tableau 36**). Plus leur granulométrie est importante et plus les particules risquent de s'agglomérer dans la buse d'injection.

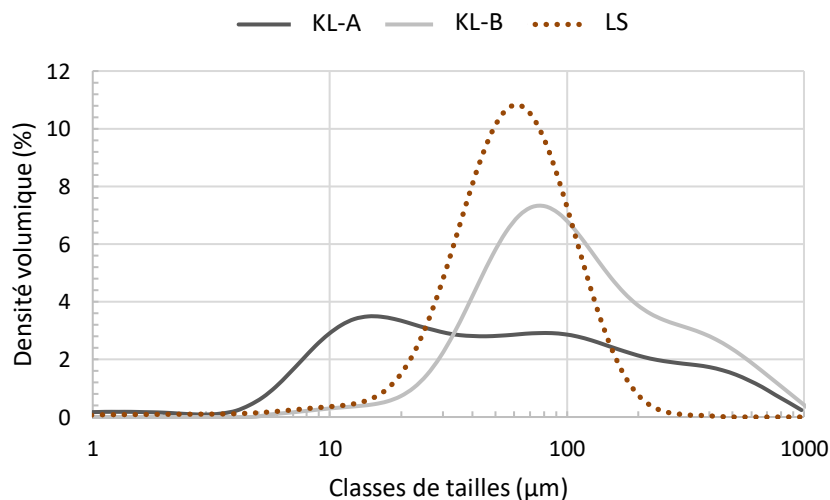


Figure 74. Répartitions granulométriques de KL-A, KL-B et LS.

1- Caractérisations physico-chimiques des matières premières

Tableau 36. Répartitions granulométriques de KL-A, KL-B et LS pour 10, 50 et 90 % de fréquences cumulées.

Diamètres	KL-A (μm)	KL-B (μm)	LS (μm)
D10	9,2	36,6	26,9
D50	47,4	97,6	59,1
D90	363,0	408,0	118,0

Les résultats d'analyses thermiques des lignines sont présentés ci-après. La tenue à la température de KL-A et LS a d'abord été évaluée par ATG (**Figure 75**).

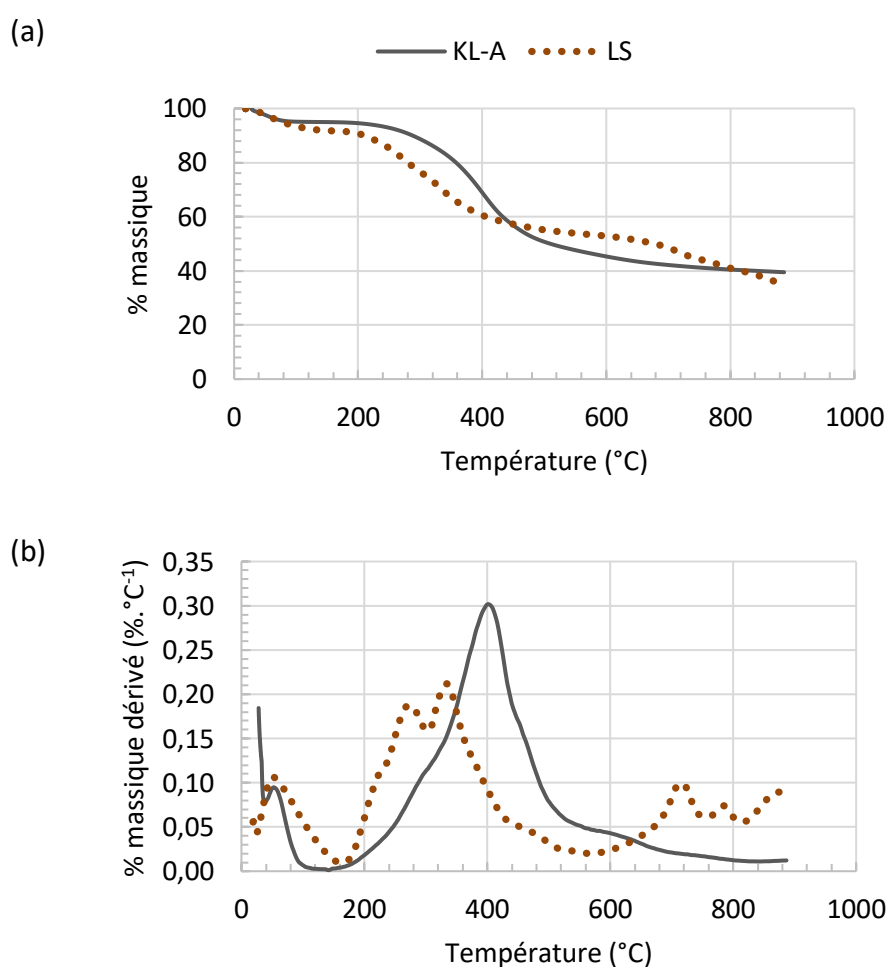


Figure 75. Thermogrammes ATG de KL-A et LS entre 20 °C et 900 °C. **(a)** % de masse dégradée. **(b)** Dérivée de la masse dégradée par rapport à la température.

D'après la littérature, une perte massique d'eau libre de 1 – 4 % est mesurée pour les lignines non-acétylées en-dessous de 100 °C (Gordobil et al., 2014). L'évaporation d'eau libre a été détectée à 57,6 °C et 52,6 °C pour KL-A et LS respectivement.

L'évaporation de l'eau libre est normalement suivie d'autres réactions de déshydratation et de décarboxylation avec libération d'oxygène sous forme d' $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et/ou de $\text{CO}_{2(g)}$ (Li et al., 2014a ; Shao et al., 2017). Les groupements sulfonate des LS sont pyrolysés à des températures inférieures à 200 °C. Les LS libèrent du $\text{SO}_{2(g)}$ difficile à détecter (Gordobil et al., 2016 ; Li et al., 2014a).

La dégradation thermique des lignines commence dès 180 °C. LS est plus sensible à la température que KL-A, avec une T_{ONSET} de 237 °C pour LS et de 314 °C pour KL-A (**Tableau 37**).

Tableau 37. Caractéristiques de la dégradation thermique principale de KL-A et LS entre 20 °C et 900 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ sous flux d'azote 80 mL.min⁻¹.

	T_{ONSET} (°C)	T_{MIDSET} (°C)	T_{OFFSET} (°C)	Masse résiduelle (%)
KL-A	314,4	402,3	483,7	39,5
LS	237,4	306,3	-	34,7

La dégradation de KL-A est étalée sur une large plage de température avec un point d'inflexion à 402 °C et une masse résiduelle de 39,5 % à 900 °C (**Tableau 37**). Ces observations concordent avec les données de la littérature qui mesurent une dégradation en une seule étape de KL avec une vitesse maximale à 391 °C et un résidu massique de 38,8 % à 800 °C (Gordobil et al., 2016). Dans la zone 290 – 400 °C, les liaisons C-C sont rompues à la fois entre les unités phénylpropane et à l'intérieur des motifs (Ciobanu et al., 2004 ; Gordobil et al., 2015).

La dégradation de LS s'effectue en plusieurs paliers, comme en attestent les extrema de la dérivée massique à 273 °C, 335 °C, 716 °C, 785 °C et 874 °C (**Figure 75b**). Ce profil complexe de dégradation thermique est mis en évidence dans d'autres études (Ciobanu et al., 2004 ; Hemmilä et al., 2019 ; Li et al., 2014a ; Shao et al., 2017 ; Ye et al., 2017). Li et al. (2014a) mesurent des départs d' H_2O , alkyls, CO_2 et CO dans la plage de température 190 – 360 °C attribués à des réactions de déshydratation, déméthoxylation, déméthylation et décarboxylation. Dans notre étude, l'extremum à 273 °C peut correspondre en partie à une perte de $\text{CO}_{(g)}$ à la suite de la scission des liaisons éther α -O-4 et β -O-4 (Li et al., 2014a). Autour de 430 – 450 °C, des aromatiques, alcènes et alkyl sont principalement générés. Ainsi, l'extremum à 335 °C peut correspondre au départ de composés volatils de plus haute masse molaire.

1- Caractérisations physico-chimiques des matières premières

Dans le cas des LS, la libération de Na_2CO_3 (Shao et al., 2017) ainsi que la dégradation des noyaux aromatiques avec scission de leurs liaisons C-C (Hemmilä et al., 2019) se produirait aussi à des températures supérieures à 600 °C.

La dégradation thermique de LS et KL-A n'est pas complète à 900 °C car la pente de la perte en masse en fonction de la température n'est pas nulle.

En résumé, étant donné leur structure fortement carbonée, KL-A et LS se dégradent sur de larges plages de température. Elles continuent de se dégrader au-dessus de 600 °C et environ 1/3 de leur masse initiale est restante à 900 °C (**Tableau 37**).

La température de transition vitreuse (T_g) des lignines est un paramètre important lors des étapes de mise en œuvre et pour le choix des applications visées. Leur structure complexe rend difficile la mesure de la T_g , avec une mobilité des chaînes parfois réduite (Gordobil et al., 2016 ; Ye et al., 2017). Des valeurs très différentes, le plus souvent entre 90 et 180 °C, ont été reportées dans la littérature. Cette hétérogénéité de T_g publiées serait due notamment aux différents degrés de condensation et à la proportion variable de -OH / -OCH₃ aromatiques. En DSC-m, les T_g de LS et KL-A ont été mesurées respectivement autour de 94 °C (**Figure 76**) et 86 °C (**Figure 77**).

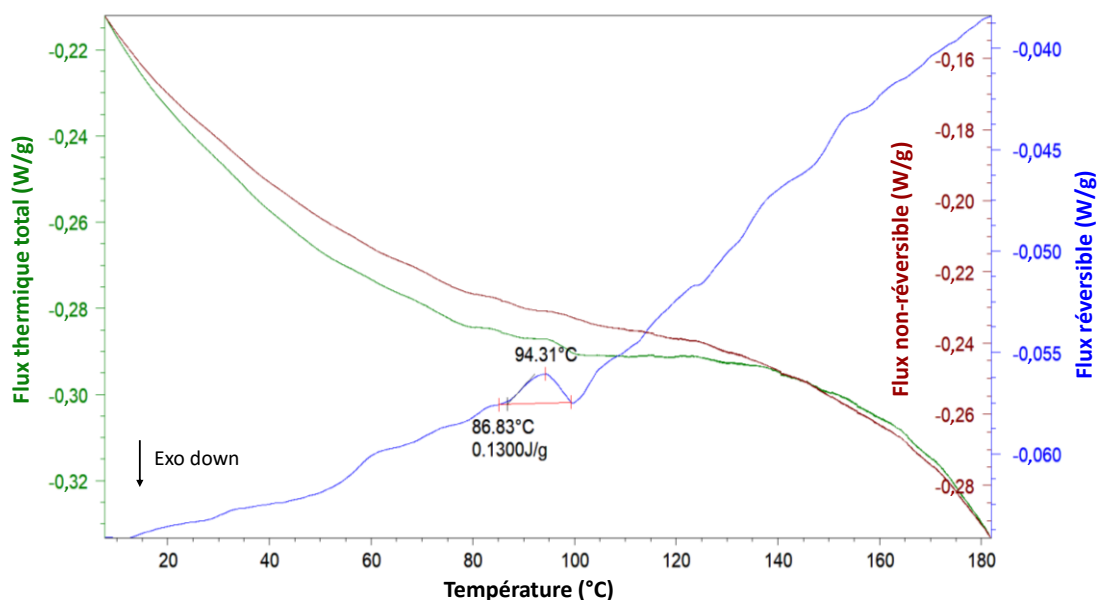


Figure 76. Thermogramme DSC-m de LS lors de la 2^{ème} montée en température.

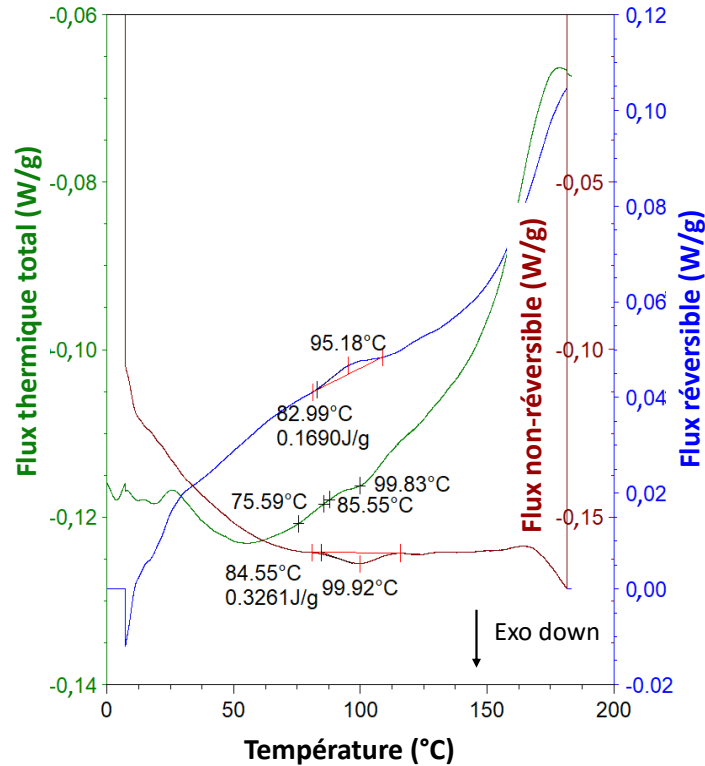


Figure 77. Thermogramme DSC-m de KL-A lors de la 2^{ème} montée en température.

La T_g de LS est visible dans le signal réversible du flux thermique lors d'une montée en température, avec la présence d'un pic endothermique ($\Delta H = -0,13 \text{ J.g}^{-1}$) centré sur $94,3 \text{ °C}$. Cette méthode de mise en évidence de la T_g des LS (DSC-m) n'est pas fréquemment présentée dans la littérature. La T_g mesurée est plus basse d'environ 35 °C par rapport à la moyenne de celles des lignines techniques reportées dans la bibliographie (Laurichesse et Avérous, 2014 ; Feldman et Banu, 1997).

L'analyse du thermogramme de KL-A montre un changement de ligne de base entre $75,6 \text{ °C}$ et $99,8 \text{ °C}$ lors de la 2^{ème} montée en température où la T_g serait visible autour de $85,6 \text{ °C}$. Le signal réversible présente un pic endothermique à $95,2 \text{ °C}$ ($T_{ONSET} = 83,0 \text{ °C}$). Le signal non-réversible présente un pic exothermique à $99,9 \text{ °C}$ ($T_{ONSET} = 84,6 \text{ °C}$). Comme la T_{ONSET} du pic exothermique observé est inférieure à l'hypothétique T_g à $85,6 \text{ °C}$, il s'agit bien de deux phénomènes distincts. Le pic endothermique du signal réversible a pu être attribué à la T_g tandis que le pic du signal non-réversible correspondrait à une cristallisation froide. La mobilité des chaînes démarre à $83,0 \text{ °C}$ et certaines entament une cristallisation froide presque instantanément à partir de $84,6 \text{ °C}$ (dès que les chaînes gagnent en mobilité, le phénomène de cristallisation froide se produit).

1- Caractérisations physico-chimiques des matières premières

La T_g de KL-A est plus basse que la plupart des T_g reportées dans la bibliographie (parfois supérieures à 150 °C) pour la lignine Kraft mais elle s'apparente à la valeur donnée par Gordobil et al. (2016) pour une lignine Kraft de feuillus ($T_g = 88$ °C). KL-A doit donc posséder une structure peu condensée, avec comme conséquence des chaînes plus mobiles que la moyenne des lignines Kraft.

Selon les études, les lignines techniques possèdent des polydispersités très différentes et leurs masses molaires moyennes en masse vont de 400 à plus de 1.10^3 kg.mol⁻¹ (Dimmel, 2010). Cependant, d'après Faruk et Sain (2016), les moyennes de ces M_w sont comprises entre 8 et 80 kg.mol⁻¹. Ainsi, les M_w mesurées dans ce travail de thèse se situeraient dans le 3^{ème} quart des valeurs moyennes de la littérature (**Tableau 38**).

Tableau 38. Résultats SEC-MALLS des distributions de masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) de LS et KL-B.

	M_w (kg.mol ⁻¹)	M_n (kg.mol ⁻¹)	\mathcal{D} (-)
LS	68,7	36,9	1,86
KL-B	59,2	55,0	1,07

La masse molaire moyenne en masse de LS déterminée par SEC-MALLS était de 68,7 kg.mol⁻¹. La masse molaire de KL-A n'a pas été mesurée en raison de son insolubilité dans l'éluant d'analyse. La forme non-purifiée de KL-A, à savoir KL-B, possède une masse molaire moyenne en masse de 59,2 kg.mol⁻¹. Dans nos ordres de grandeur, Yang et al. (2016) ont isolé une lignine Kraft de $M_w = 99$ kg.mol⁻¹ et de polydispersité 1,2 tandis que Areskog et al. (2010) ont publié une étude sur des LS de $M_w = 42$ kg.mol⁻¹ et de polydispersité 2,8.

1.2. Caractérisation des rafles de maïs

La rafle de maïs consiste en l'épi de maïs exempt de ses graines. Cette section présente les caractérisations physico-chimiques de la rafle de maïs réalisées dans le but de comprendre l'influence de ce constituant sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux composites développés. La composition chimique, l'arrangement structural ainsi que les propriétés thermiques de la rafle de maïs ont été évalués. Cette matière lignocellulosique est particulièrement hétérogène à l'échelle macroscopique.

Trois tissus distincts – depuis la périphérie jusqu’au centre d’une section transversale ont été observés : l’enveloppe, l’enceinte ligneuse et la moëlle (**Figure 78**).

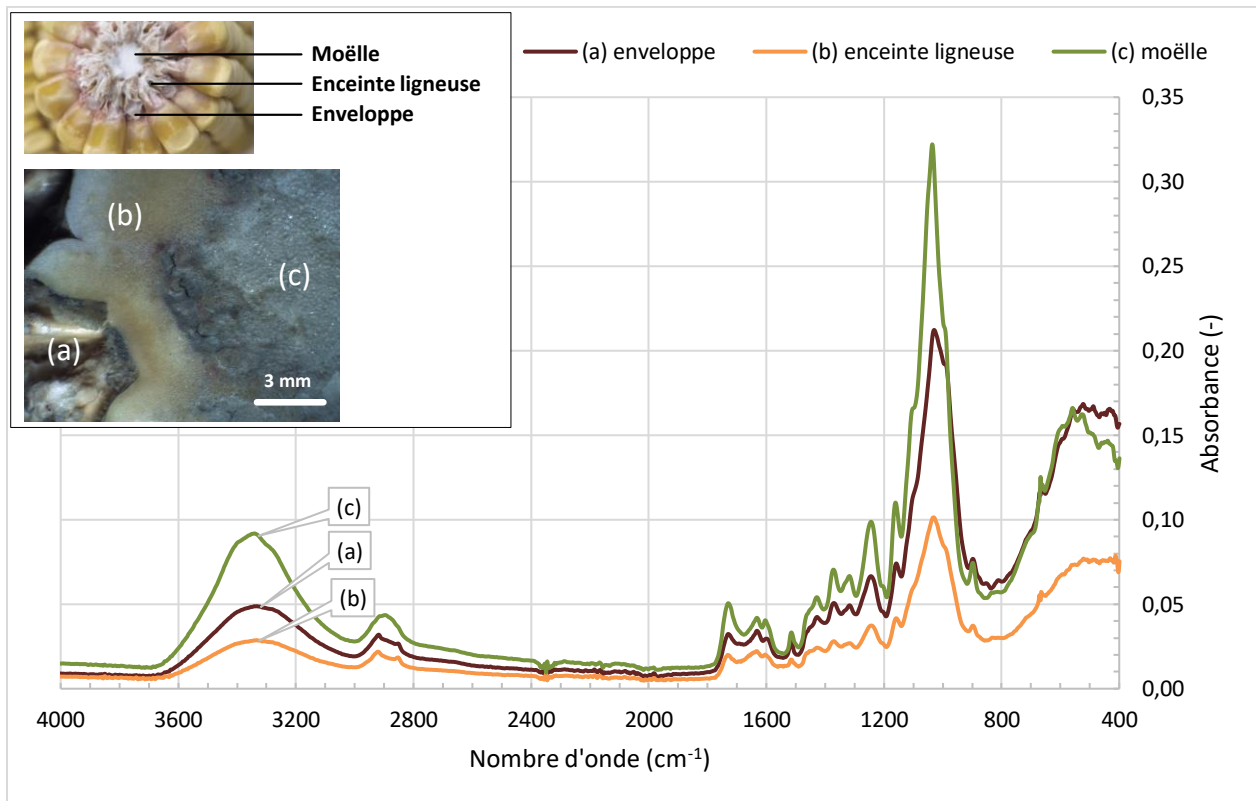


Figure 78. Spectre FT-IR de différentes parties de la rafle de maïs : **(a)** Enveloppe, **(b)** Enceinte ligneuse, **(c)** Moëlle.

Sa composition chimique consiste en une moyenne de ces trois tissus interpénétrés. La moëlle et les vaisseaux cribro-vasculaires (vaisseaux conducteurs) sont particulièrement riches en cellulose tandis que la ceinture ligneuse contient des cellules de parenchyme lignifiées comme l’atteste la **Figure 79**. Des cellules de sclérenchyme très lignifiées sont porteuses de ponctuations de nature cellulosique. Grâce à la coloration safranine/bleu Astra, le phloème riche en cellulose et contenant des vaisseaux de xylème est mis en évidence. La rafle de maïs, tout comme le bois, est une matière poreuse ce qui en fait un matériau d’intérêt comme isolant thermique et/ou acoustique. La taille des pores a été estimée variant entre 5 et 100 μm . Malgré une certaine hétérogénéité structurale, l’analyse qualitative FT-IR des trois tissus est très similaire (**Figure 78** et **Tableau 39**). Il est à noter que le taux de groupements hydroxyle est supérieur dans la moëlle, riche en cellulose, par rapport aux deux autres tissus plus lignifiés.

1- Caractérisations physico-chimiques des matières premières

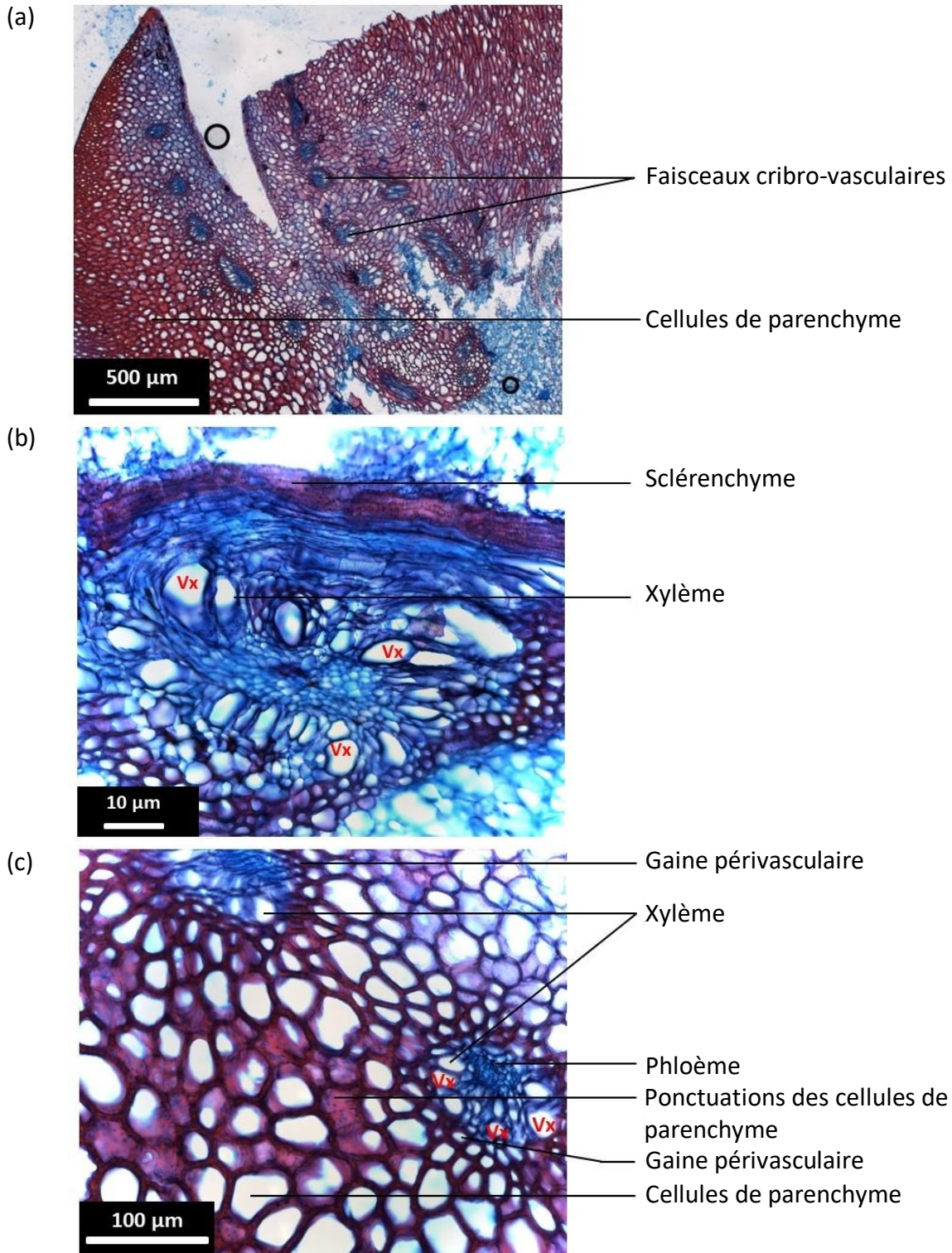


Figure 79. Observations en microscopie d'une coupe de rafle de maïs (10 µm) après coloration Safranin / bleu Astra. Les zones riches en cellulose sont colorées en bleu et les zones riches en lignine sont colorées en rose. **(a)** Identification des cellules de parenchyme lignifiées et des faisceaux cribro-vasculaires riches en cellulose. Les cellules de la moëlle apparaissent peu ou pas lignifiées. **(b)** Identification des vaisseaux de xylème (Vx) et des cellules de sclérenchyme. **(c)** Identification des cellules et vaisseaux de xylème (Vx), des cellules de phloème et de parenchyme. Les cellules de parenchyme sont ici lignifiées, sauf au niveau de leurs ponctuations, pour donner des cellules à rôle de soutien appelées cellules de sclérenchyme.

Tableau 39. Attribution des bandes vibrationnelles d'absorption FT-IR de la rafle de maïs (Guo et al., 2014 ; Kumar et al., 2010).

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Attributions
3 340	OH des groupements aromatiques et aliphatiques (+ eau liée)
2 920	-CH ₂ - et -CH ₃ de la lignine
2 853	CH des groupements -OCH ₃
1 726	C=O des hémicelluloses
1 632	C=C aromatiques et conjuguées de la lignine
1 605	C=C aromatiques et conjuguées de la lignine
1 514	C=C aromatiques et conjuguées de la lignine
1 429	Déformations CH de la cellulose micro-cristalline
1 371	Vibrations CH planes
1 317	Vibrations CH planes
1 244	C-O des unités S de la lignine
1 161	Vibrations C-C, C-O ou CH planes
1 036	CO des ester et éther des polysaccharides
899	Liaisons β-glycosidiques CH et OH aromatiques

Les tissus les plus lignifiés présentent en outre des pics d'absorbance caractéristiques des groupements méthylène de la lignine plus marqués à 2 920 et 2 853 cm⁻¹. Contrairement aux lignines techniques KL et LS, le pic d'absorbance caractéristique des carbonyles C=O (cétone, acide carboxylique ou ester) est détecté.

En vue d'un traitement enzymatique de la rafle de maïs par les laccases de *Trametes Versicolor*, il est apparu opportun de connaître sa composition en monosaccharides après hydrolyse de ses polysaccharides constitutifs. Les résultats de dosage après hydrolyse acide (TFA ou H₂SO₄) sont présentés dans les **Tableaux 40 - 41**. Les monosaccharides détectés sont le glucose, le xylose, l'arabinose, le galactose, l'acide galacturonique, l'acide glucuronique et le fucose. Les monosaccharides de la rafle de maïs comptent pour 85 – 93 % de xylose + glucose. On en déduit que celle-ci est très riche en cellulose et hémicelluloses (xylane). Ces compositions sont conformes aux valeurs de la littérature qui donnent 34 – 47 % de glucose et 27 – 31 % de xylose (Da Silva et al., 2015). Lors de l'élaboration de matériaux composites bio-sourcés, des liaisons hydrogène peuvent se former avec les groupements hydroxyle des polysaccharides mais également avec ceux de la lignine des rafles de maïs.

1- Caractérisations physico-chimiques des matières premières

Tableau 40. Dosage des monosaccharides de la rafle de maïs après hydrolyse au TFA (concentration de 4 mol.L⁻¹ pendant 24 h à 100 °C) et analyse HPAEC.

Monosaccharides % (m/m)	Durée d'hydrolyse			
	2h	4h	8h	12h
Fucose	0,77	0,57	0,35	0,23
Arabinose	8,56	7,40	6,35	10,40
Galactose	2,63	2,54	2,80	3,14
Glucose	18,98	22,29	30,97	25,49
Xylose	66,83	65,24	57,82	59,55
Acide galacturonique	1,50	1,33	1,18	0,85
Acide glucuronique	0,73	0,63	0,53	0,35

Tableau 41. Dosage des monosaccharides de la rafle de maïs après hydrolyse à l'H₂SO₄ (pré-hydrolyse avec une concentration de 10,8 mol.L⁻¹ pendant 45 min à 20 °C puis dilution à 1 mol.L⁻¹ et hydrolyse pendant 24 h à 100 °C) et analyse HPAEC.

Monosaccharides % (m/m)	Durée d'hydrolyse		
	3h	6h	9h
Fucose	0,03	0,02	0,02
Arabinose	4,80	6,11	3,72
Galactose	1,32	1,64	1,35
Glucose	53,50	54,48	60,05
Xylose	39,33	36,58	33,93
Acide galacturonique	0,65	0,81	0,62
Acide glucuronique	0,36	0,36	0,30

La lignine de Klason au sein de la rafle de maïs a été quantifiée et représente 11,2 % de sa masse sèche, ce qui est cohérent avec les données de la littérature (**Tableau 42**).

Tableau 42. Données de la littérature sur la composition de la rafle de maïs.

Cellulose % (m/m)	Hémicelluloses % (m/m)	Lignine % (m/m)	Références
40,2	42,3	10,8	Li et al., 2014b
45,8 (glucane)	37,0 (xylane)	11,1	Guo et al., 2014
34,45 (α-cellulose)	28,2 (xylane)	14,1 (lignine de Klason) 2,0 (lignine soluble)	Kumar et al., 2010
42,0	33,0	18,0	Schwietzke et al., 2009

A titre d'exemple, Kumar et al. (2010) ont mesuré un taux de lignine de Klason de 14,1 % et un taux de lignine soluble dans l'acide de 2,0 %. Le taux de cendre des rafles de maïs a été mesuré entre 1,4 et 2,0 % (**Tableau 43**), ce qui est sensiblement plus faible que la valeur de 4 % déterminée Luo et al. (2017).

Tableau 43. Résultats d'analyse de la rafle de maïs.

Paramètres mesurés	% (m/m)
Humidité (balance IR)	7,9 – 8,2
Humidité (ATG)	6,3
Cendres (400 °C, 5h)	1,4 – 2,0
Lignine de Klason	11,17 ± 0,16
Taux de carbone	43,58 ± 0,29

Cette différence s'explique par une composition chimique variable. Par ailleurs, l'analyse élémentaire a permis de quantifier avec précision le taux de carbone dans notre échantillon de rafle de maïs broyé à 43,6 % de sa masse.

Les fibres lignocellulosiques sont de nature hydrophile et sont connues pour absorber l'humidité. Le taux d'humidité des rafles de maïs a été mesuré afin de connaître le % d'eau apporté par cette matière lors de son incorporation dans un composite. Le taux d'humidité mesuré est dépendant des conditions d'hygrométrie durant la période de stockage de la rafle de maïs ainsi que de la granulométrie des broyats (les plus fins sont les plus hydrophiles). Cette mesure est nécessaire afin de s'assurer de la nécessité (ou non) de sécher les broyats de rafles de maïs avant leur utilisation. Par ATG, il a été possible de mettre en évidence la déshydratation des fibres entre 20 °C et 141 °C avec une perte en masse de 6,3 %.

L'ATG de la rafle de maïs a été réalisée entre 20 et 900 °C afin de caractériser sa tenue à la température. La **Figure 80** correspond aux tracés de la masse résiduelle de l'échantillon et à sa dérivée première en fonction de la température. La présence d'humidité est mise en évidence par l'évaporation de l'eau libre aux alentours de 55,7 °C. La dégradation de la rafle de maïs démarre à 297 °C (T_{ONSET}) et se termine à 395 °C (T_{OFFSET}). La pectine, la lignine et les hémicelluloses non-structurales sont les composés les plus prompts à la décomposition thermique (Yang et al., 2007). En fin d'analyse, la masse résiduelle est de 19,8 % (**Tableau 44**).

1- Caractérisations physico-chimiques des matières premières

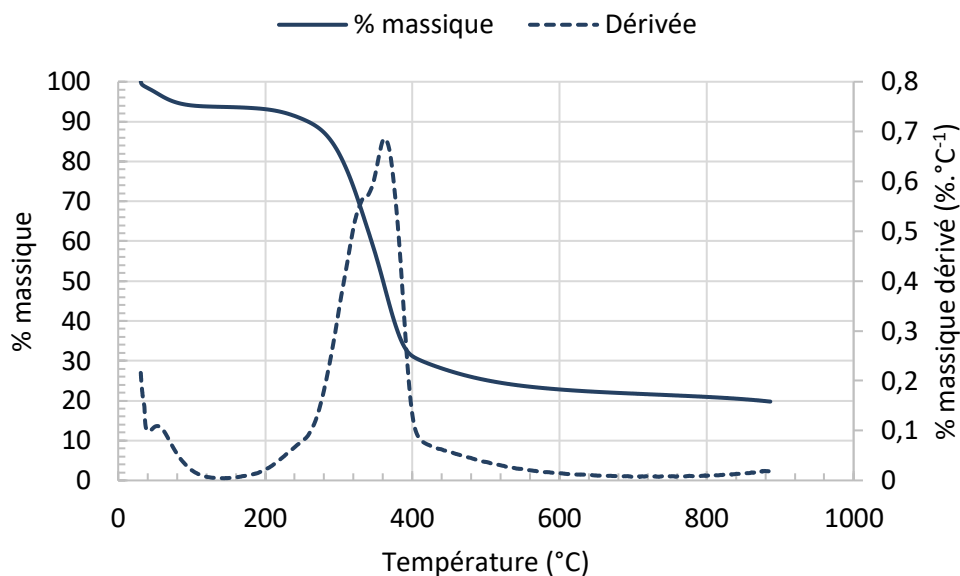


Figure 80. Dégradation thermique de la rafle de maïs entre 20 et 900 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ sous flux d'azote 80 mL.min⁻¹.

Tableau 44. Caractéristiques de la dégradation thermique principale de la rafle de maïs entre 20 et 900 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ sous flux d'azote 80 mL.min⁻¹.

T_{ONSET} (°C)	T_{MIDSET} (°C)	T_{OFFSET} (°C)	Masse résiduelle (%)
297,2	362,3	395,4	19,8

Cette valeur est proche de celle reportée par Panthapulakkal et Sain (2007) pour la rafle de maïs avec une masse résiduelle de 21,8 % à 750 °C. La dégradation thermique se produit en deux temps, de manière cohérente avec les études de la littérature. La première dégradation est centrée à 333,7 °C et la deuxième est centrée à 363,0 °C pour des pertes en masse respectives cumulées de 34 et 52 %. Panthapulakkal et Sain (2007) ont mesuré deux températures de décomposition de rafles de maïs à 318 et 332 °C, correspondant à des pertes en masse de respectivement 41 et 53 %. Le pic de la dérivée massique de la deuxième dégradation est plus important et correspondrait à la dégradation de la cellulose α -cristalline (Phinichka et Kaenthong, 2018 ; Yang et al., 2007). Une perte en masse de 50 % est atteinte à une température de 360 °C. Des températures de procédé supérieures à 200 °C ne devraient pas être envisagées dans le cas de la rafle de maïs car la courbe de la masse en fonction de la température quitte ensuite un plateau avec une accélération de la dégradation. Néanmoins, une certaine marge de manœuvre est possible car $T_{ONSET} = 297$ °C.

2. Agrocomposites à matrice LS préparés par compression-moulage

Cette section présente les résultats sur l'élaboration et la caractérisation d'agrocomposites à base de LS et de rafles de maïs broyées. Les agrocomposites ont été préparés par procédé de compression-moulage moyenne pression à température ambiante. Les travaux de Privas et Navard (2013) se rapprochent de ce travail de thèse car ils ont élaboré des composites par compression-moulage à base de LS (30 % (m/m)) et de fibres naturelles de lin, de miscanthus, de chanvre, de paille ou de jute (70 % (m/m)) qu'ils ont caractérisés en flexion.

Dans ce travail de thèse, les agrocomposites ont été préparés selon un plan d'expérience composite centré à 3 facteurs et 5 niveaux (-1 ; $-\sqrt{3}/3 \approx -0,58$; 0 ; $\sqrt{3}/3 \approx 0,58$; 1). Les niveaux extrêmes étaient en -1 et 1, les points étoilés du plan d'expérience étaient en -0,58 et 0,58 et le point central était en 0 (**Tableau 45**).

Tableau 45. Valeurs prises par les variables D_p , X_f et P dans le plan d'expérience composite centré à 5 niveaux.

Niveaux codés	D_p Tailles des particules (μm)	X_f Taux de fibres (% (m/m))	P Pressions de compactage (MPa)
-1	90	10,0	0,0500
-0,58	450	15,3	0,1445
0	950	22,5	0,2750
0,58	1 440	29,7	0,4055
1	1 800	35,0	0,5000

L'influence de la taille des particules (D_p), du taux de fibres (X_f) et de la pression de compactage (P) sur les propriétés mécaniques en compression des agrocomposites, à savoir la contrainte maximale (σ_M) et le module élastique en compression (E_c) a été évaluée. D_p , X_f et P variaient respectivement entre 90 et 1800 μm ; 10 et 35 % (m/m) ; 0,05 et 0,5 MPa ce qui a conduit à la préparation de 18 échantillons (**Figure 81**) dont 5 répétitions du point central ($D_p = 950 \mu\text{m}$; $X_f = 22,5 \%$ (m/m) ; $P = 0,275 \text{ MPa}$).

2- Agrocomposites

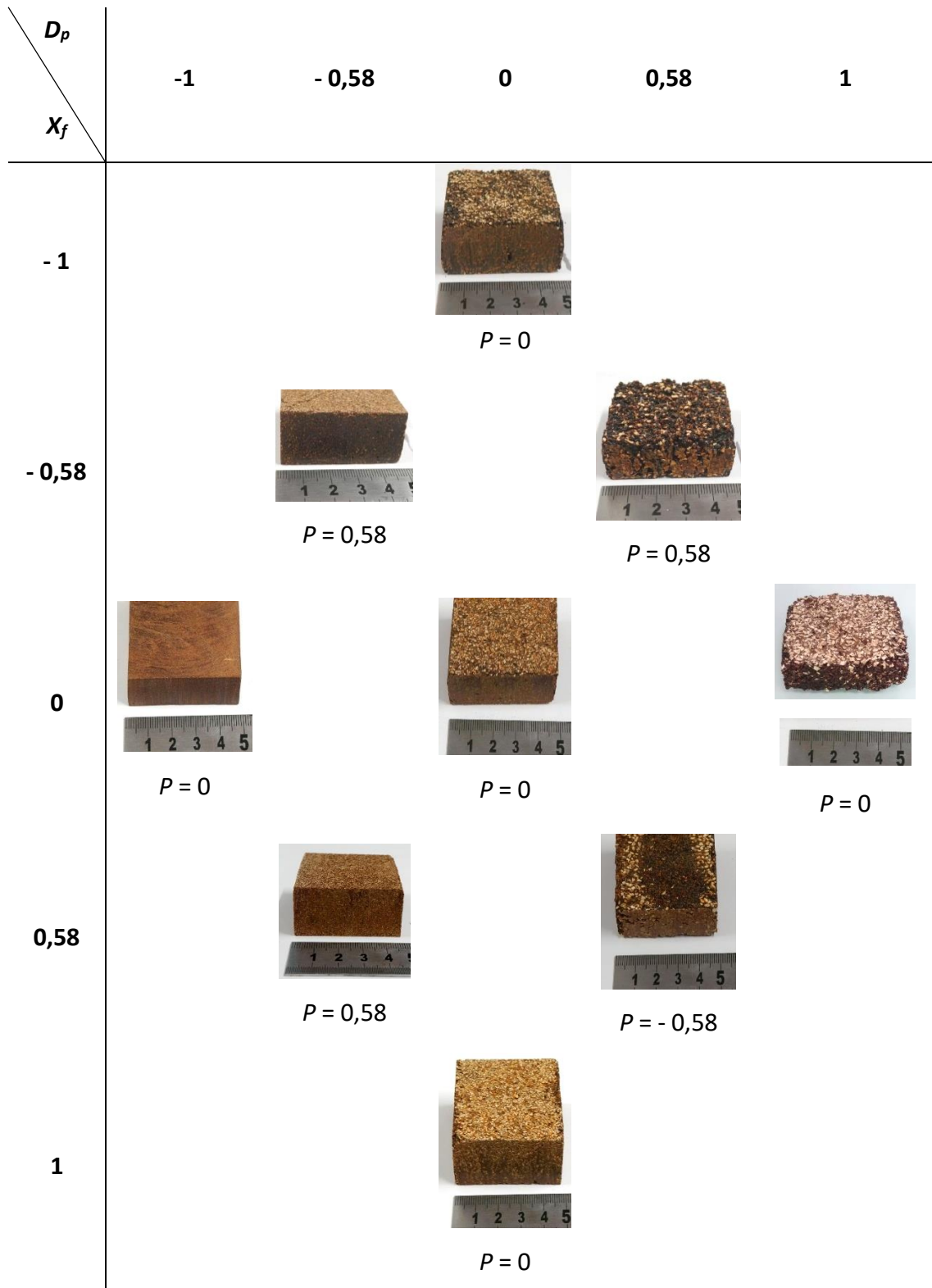


Figure 81. Agrocomposites obtenus par compression-moulage et leur place dans le plan d'expérience.

Des analyses morpho-granulométriques ont été effectuées sur les rafles de maïs broyées pour expliquer en partie les résultats du plan d'expérience. L'interface fibre-matrice a été observée par la technique non-invasive et non-destructive de microtomographie. Des propriétés de conductivité thermique et d'isolation acoustique ont été déterminées pour une caractérisation supplémentaire des agrocomposites.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des agrocomposites, l'influence d'enzymes (laccases de *Trametes Versicolor*) dans les formulations a été évaluée selon des tests en flexion. Une pré-étude sur la réticulation des LS par les laccases a été suivie afin de déterminer les paramètres optimums de concentration et quantité de laccases pour une bonne réticulation des LS.

2.1. Résultats statistiques de morpho-granulométrie des particules de rafle de maïs

Cinq lots de particules destinés à la préparation d'agrocomposites et correspondant aux 5 points du plan d'expérience ont été caractérisés. Les analyses ont été effectuées sur un grand nombre de particules (entre 800 et 1300) afin d'être représentatives. (**Tableau 46**).

Tableau 46. Nombre de particules retenues après acquisition et tri des images.

Tamissage (μm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Nb de particules retenues	835	1287	1158	1227	944

La taille des particules (**Figure 82**) a été caractérisée par leurs largeur L_1 (**Tableau 47**), longueur L_2 (**Tableau 48**) et diamètre cercle équivalent D_{CE} (**Tableau 50**). La taille maximale des particules utilisées était dans la moyenne de celles préconisées par Lilholt et Lawther (2000) de 1 000 – 3 300 μm . L'analyse morpho-granulométrique ne renseigne pas sur le volume des particules. Néanmoins, une variété d'intensités ΔI (entre 5,6 et 42,4) a démontré un panel d'épaisseurs disperses (**Tableaux 49a et 51**).

La taille des particules (D_p) a été sous-estimée lors du tamisage par rapport aux valeurs réelles L_1 , L_2 ou D_{CE} médians, excepté pour la classe [80 ; 100[(**Figure 82**). D_p a été sous-estimée pour les classes [1600 ; 2000[, [1250 ; 1600[, [800 ; 1000[et [400 ; 500[de respectivement 610, 540, 400 et 240 μm . La taille médiane des particules pour la classe [80 ; 100[était de 85 μm .

2- Agrocomposites

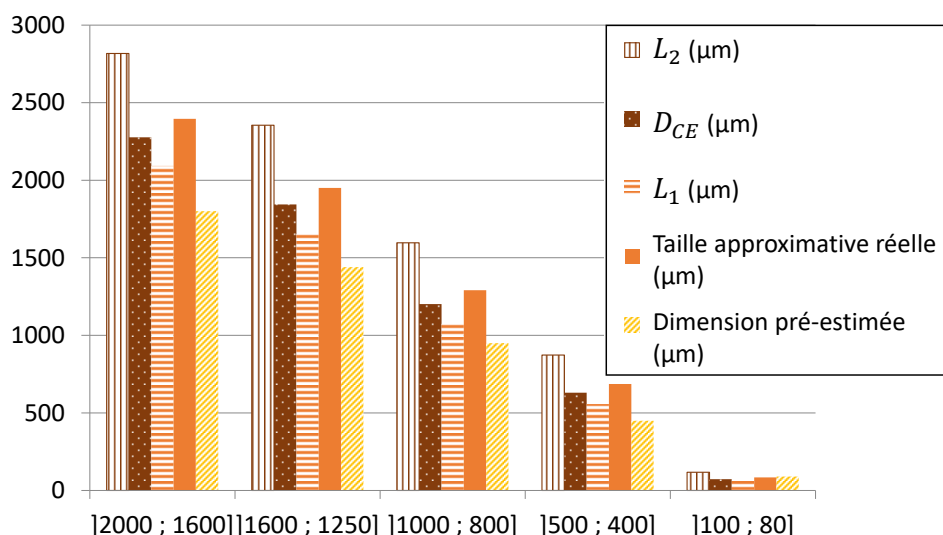


Figure 82. Dimensions pré-estimée des particules de rafles de maïs comme étant la moyenne entre l'ouverture la plus grande (tamis supérieur) et l'ouverture la plus petite (tamis de rétention) lors du tamisage ; mesure au morpho-granulomètre de la largeur L_1 , de la longueur L_2 et du diamètre cercle équivalent D_{CE} ; calcul de la taille approximative réelle des particules comme étant la moyenne de L_1 , L_2 et D_{CE} .

Tableau 47. Résultats statistiques de largeur L_1 (μm) des particules de rafle de maïs broyées.

Tamisages (μm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Moyennes	2100	1670	1078	560	64
Minima	1042	548	239	236	18
D10	1762	1376	841	454	35
D50	2093	1653	1075	557	61
D90	2469	1987	1336	664	98
Maxima	3422	2758	1827	895	152
Ecart types	277	252	209	86	24
Ecart types relatifs (%)	13	15	19	15	38

Tableau 48. Résultats statistiques de longueur L_2 (μm) des particules de rafle de maïs broyées.

Tamisages (μm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Moyennes	2860	2427	1686	914	131
Minima	1789	637	501	401	58
D10	2354	1881	1225	665	78
D50	2817	2354	1597	873	118
D90	3435	3027	2252	1206	187
Maxima	4518	4527	3796	2299	457
Ecart types	431	482	439	237	63
Ecart types relatifs (%)	15	20	26	26	48

Tableau 49. Exemples d'images des particules de rafle de maïs analysées par morpho-granulométrie pour les différentes fractions tamisées. **(a)** En fonction de leurs écarts d'intensité (ΔI) i.e. écarts entre niveaux de gris. **(b)** En fonction de leurs rapports de forme (RF).

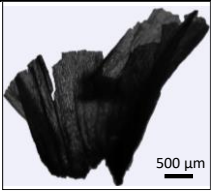

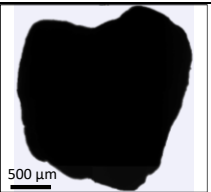
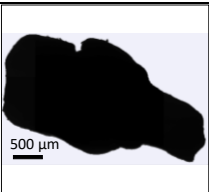
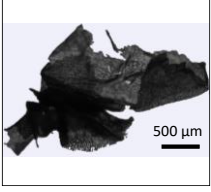
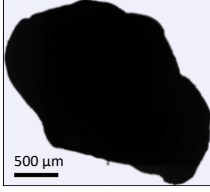
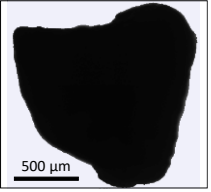
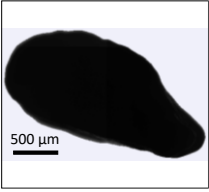
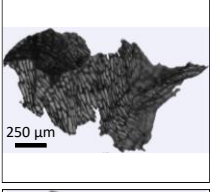
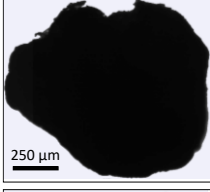
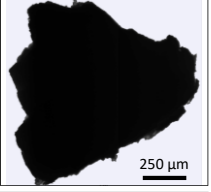
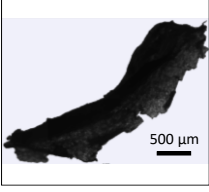
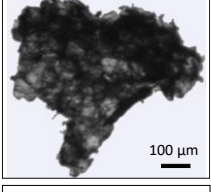
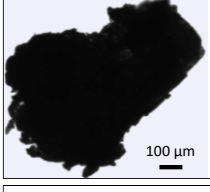
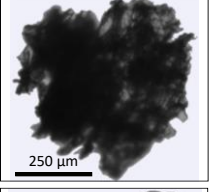
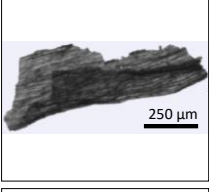
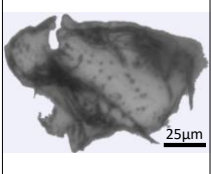
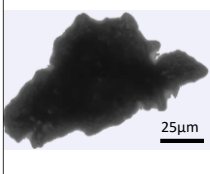
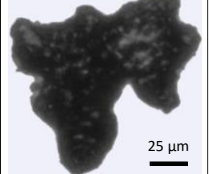
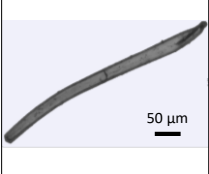
(a)			(b)		
Tamisages (μm)	ΔI élevés	ΔI faibles	Tamisages (μm)	RF élevés	RF faibles
[1600 ; 2000[		[1600 ; 2000[	
[1250 ; 1600[		[1250 ; 1600[	
[800 ; 1000[		[800 ; 1000[	
[400 ; 500[		[400 ; 500[	
[80 ; 100[		[80 ; 100[	

Tableau 50. Résultats statistiques de diamètre cercle équivalent D_{CE} (μm) des particules de rafle de maïs broyées.

Tamisages (μm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Moyennes	2291	1856	1216	636	76
Minima	1191	525	336	297	50
D10	2001	1567	968	523	54
D50	2277	1845	1202	630	72
D90	2598	2169	1492	764	106
Maxima	3196	2773	2207	1017	167
Ecart types	242	241	221	97	21
Ecart types relatifs (%)	11	13	18	15	28

Tableau 51. Résultats statistiques d'écart d'intensité ΔI (-) des particules de rafle de maïs broyées.

Tamisages (μm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Moyennes	13,3	11,0	14,1	25,8	26,9
Minima	6,9	5,6	7,9	15,4	15,8
D10	9,3	7,9	10,2	19,8	22,9
D50	12,7	10,3	12,8	24,6	27,6
D90	18,2	15,0	20,3	33,4	31,7
Maxima	30,1	33,2	36,4	42,4	36,2

Cet écart peut être expliqué par des rapports de forme (RF) très dispersés au sein d'une même classe granulométrique (entre 0,06 et 1) (**Tableaux 49b et 52**). De manière simplifiée, des particules allongées ($RF < 1$) peuvent passer à travers le tamis même si l'ouverture de la maille est inférieure à L_2 . RF augmentait avec la taille des particules, pouvant impacter les propriétés directionnelles du matériau (Peltola, 2019). Par exemple, le RF médian passait de 0,75 pour la classe granulométrique supérieure ([1600 ; 2000[) à 0,58 pour la classe granulométrique inférieure ([80 ; 100[). Khonsari et al. (2015) ont observé, tout comme dans cette étude, de grandes diversités de RF et de formes de particules dans le cas de sciures et de copeaux de bois broyés. La forme de nos particules s'apparentait peu à celle de particules sphériques avec une circularité fortement dispersée (entre 0,28 et 0,97) (**Tableau 53**). De manière générale, plus les particules ont été finement broyées et moins leur forme projetée s'apparentait à la section d'une sphère.

Tableau 52. Résultats statistiques de rapport de forme RF (-) des particules de rafle de maïs broyées.

Tamisages (µm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Moyennes	0,75	0,71	0,67	0,64	0,56
Minima	0,31	0,29	0,19	0,20	0,06
D10	0,59	0,53	0,46	0,44	0,22
D50	0,75	0,71	0,67	0,64	0,58
D90	0,89	0,88	0,87	0,86	0,83
Maxima	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ecart types	0,12	0,13	0,15	0,16	0,22
Ecart types relatifs (%)	16	19	23	24	39

Tableau 53. Résultats statistiques de circularité (-) des particules de rafle de maïs broyées.

Tamisages (µm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Moyennes	0,83	0,80	0,72	0,68	0,67
Minima	0,45	0,38	0,33	0,31	0,28
D10	0,74	0,61	0,56	0,54	0,44
D50	0,84	0,85	0,74	0,68	0,67
D90	0,90	0,91	0,87	0,80	0,82
Maxima	0,95	0,97	0,97	0,92	0,91
Ecart types	0,07	0,12	0,12	0,10	0,14
Ecart types relatifs (%)	9	15	16	15	21

Certaines particules ont présenté une forte tortuosité, avec un périmètre nettement supérieur au périmètre du cercle d'aire équivalente à celle de la particule (πD_{CE}). La solidité et la convexité renseignent sur la rugosité des particules et donc sur leur état de surface. La solidité diminuait avec la diminution de taille des particules (**Tableau 54**). Ainsi, les particules finement broyées présentaient plus de zones de tortuosité (rugosité de grande amplitude).

Pour finir, la convexité avait tendance à diminuer avec la diminution de la taille des particules, avec un 1^{er} décile à 0,83 pour la classe [1600 ; 2000[et à 0,70 pour la classe [80 ; 100[. Néanmoins, les valeurs de convexité les plus faibles (0,80 en moyenne) ont été mesurées pour la classe [400 ; 500[(**Tableau 55**).

Les particules tamisées entre 500 et 400 µm avaient donc un état de surface en moyenne plus rugueux. D'après ces mesures, une meilleure adhérence mécanique entre une matrice polymère et les rafles de maïs devrait avoir lieu pour les particules tamisées entre [400 ; 500[.

Tableau 54. Résultats statistiques de solidité (-) des particules de rafle de maïs broyées.

Tamisages (μm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Moyennes	0,95	0,92	0,89	0,86	0,83
Minima	0,65	0,44	0,34	0,47	0,36
D10	0,91	0,84	0,80	0,77	0,67
D50	0,96	0,95	0,91	0,88	0,85
D90	0,98	0,98	0,96	0,94	0,94
Maxima	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98
Ecart types	0,04	0,07	0,07	0,07	0,11
Ecart types relatifs (%)	4	7	8	8	13

Tableau 55. Résultats statistiques de convexité (-) des particules de rafle de maïs broyées.

Tamisages (μm)	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Moyennes	0,90	0,89	0,84	0,80	0,86
Minima	0,55	0,46	0,43	0,50	0,48
D10	0,83	0,74	0,70	0,68	0,70
D50	0,92	0,94	0,85	0,82	0,87
D90	0,96	0,97	0,95	0,91	0,95
Maxima	0,97	0,99	0,99	0,99	1,00
Ecart types	0,06	0,10	0,10	0,09	0,10
Ecart types relatifs (%)	6	11	12	11	12

Celles-ci ont en moyenne un RF de 0,64, une circularité de 0,68, une solidité de 0,86 et une convexité de 0,80.

2.2. Obtention des matériaux

Une pré-étude a permis de fixer les niveaux extrêmes pris par les variables. Pour $X_f > 35\%$ (m/m), le mélange a été très difficile à homogénéiser lorsque les particules de plus fines granulométries (tamisage entre 80 et 100 μm) étaient utilisées. Pour $X_f < 10\%$ (m/m), les particules de granulométrie élevée (tamisage entre 2000 et 1600 μm) n'adhéraient pas à la lignine hydratée et la viscosité du mélange était trop faible pour mettre en forme le matériau. X_f a donc été fixé entre 10 et 35 % (m/m). Les mélanges les moins visqueux commençaient à être déformables à partir de 0,05 MPa de pression de compactage. Au-dessus de 0,5 MPa, des écoulements de matière hors du moule survenaient lors du compactage. La pression de compactage a donc été fixée entre 0,05 et 0,5 MPa.

La taille des particules, mesurée par morpho-granulométrie, a été comparée aux valeurs voulues du plan d'expérience (**Tableau 56**).

Tableau 56. Calcul de la taille des particules attendues (D_p attendu) à partir des valeurs extrêmes mesurées (D_p moyen mesuré) des classes granulométriques [1600 ; 2000[et [80 ; 100[et comparaison avec tous les D_p moyens mesurés (ΔD_p (attendu – mesuré)).

Paramètres	Tamis utilisés (μm)				
	[1600 ; 2000[[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[400 ; 500[[80 ; 100[
Niveaux codés (-)	1	0,58	0	-0,58	-1
D_p moyens mesurés (μm)	2417 \pm 269	1984 \pm 277	1326 \pm 251	560 \pm 118	91 \pm 28
D_p attendus (μm)	(2417)	1925	1254	583	(91)
ΔD_p (attendu – mesuré)	-	59	72	23	-

Les différences entre valeurs mesurées et valeurs attendues ont été considérées comme négligeables compte-tenu des larges dispersions de D_p .

2.3. Résultats du plan d'expérience composite centré

Le plan d'expérience a été construit de telle sorte que les variables D_p , X_f et P ne soient pas corrélées entre-elles. Des coefficients de corrélation quasi-nuls ($|0,03| - |0,09|$) ont ainsi été obtenus entre les variables D_p , X_f et P (**Figure 83**). La régression linéaire sélectionnée pour modéliser l'évolution de la résistance maximale ou du module élastique en compression des agrocomposites en fonction de D_p , X_f et P était une régression simple avec termes quadratiques (**Eq. 39 - 40**).

Les variables D_p , X_f et P variaient entre les niveaux extrêmes -1 et 1 du plan. D_p était fortement corrélé avec σ_M (coefficient de corrélation : - 0,63) et d'autant plus avec E_c (coefficient de corrélation : - 0,93). Ainsi, une diminution de la taille des particules de RM était corrélée avec une augmentation des propriétés mécaniques en compression, à la fois pour la résistance maximale et le module élastique.

$$\text{(Eq. 39)} \quad \sigma_M = 11,9040 - 5,5367 D_p + 1,9222 X_f + 3,9232 P - 5,8821 D_p^2 - 2,6384 X_f^2 + 1,4595 P^2$$

$$\text{(Eq. 40)} \quad E_c = 162,537 - 133,858 D_p + 29,737 X_f + 13,612 P - 34,420 D_p^2 - 6,291 X_f^2 + 14,403 P^2$$

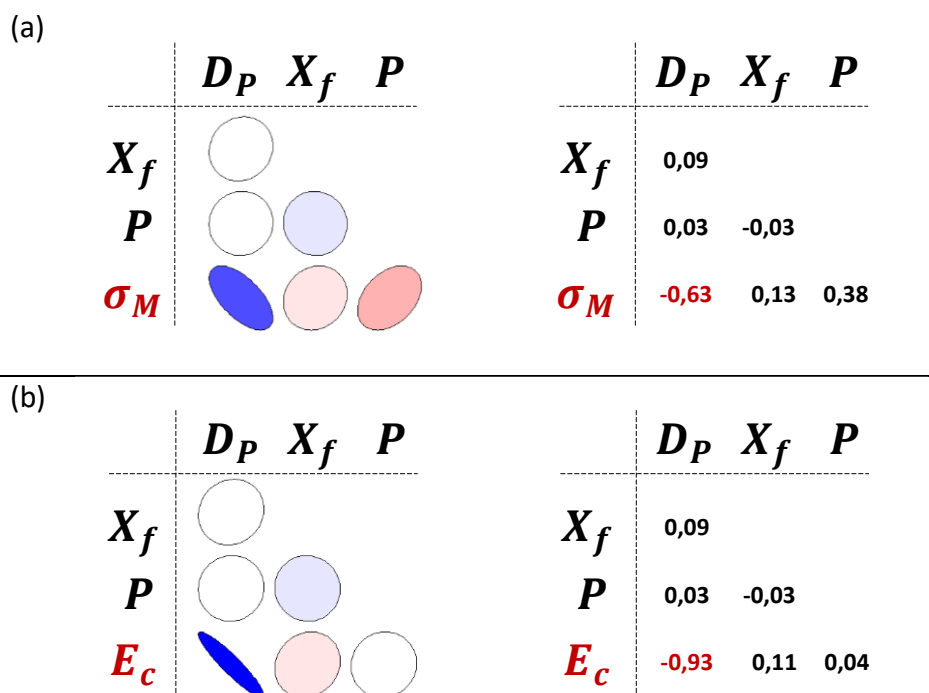


Figure 83. Coefficients de corrélation entre les variables D_p , X_f et P et les réponses mécaniques. Corrélations positives en bleu et corrélations négatives en rouge. **(a)** Réponse de résistance mécanique maximale en compression σ_M . **(b)** Réponse de module élastique en compression E_c .

Ce résultat n'a pas été mis en évidence dans la littérature et d'autres paramètres devaient intervenir pouvant expliquer cette corrélation, comme la qualité de l'interface fibre-matrice (Gurunathan et al., 2015) ou le rapport de forme (Peltola, 2019) qui différerait d'une classe granulométrique à l'autre dans notre cas.

Une légère corrélation a été obtenue entre X_f et σ_M (coefficient de corrélation : 0,13) ou X_f et E_c (coefficient de corrélation : 0,11). Une augmentation du taux de fibre pouvait donc améliorer les propriétés mécaniques en compression, à la fois pour la résistance maximale et le module élastique. Les études de la littérature montrent en effet une augmentation de la rigidité des composites à matrice polymère lorsque la fraction volumique de fibres naturelles augmente (Peltola, 2019 ; Pilla, 2011).

P était corrélée avec σ_M (coefficient de corrélation : 0,38) mais ne l'était pas avec E_c (coefficient de corrélation : 0,04). Ainsi, une augmentation de la résistance en compression des agrocomposites pourrait être reliée à une augmentation de la pression de compactage.

Les surfaces de réponse σ_M et E_c ont été tracées dans l'intervalle de définition du plan d'expérience pour les 5 niveaux de P avec X_f et D_p variant entre - 1 et 1. La surface de réponse représentative de σ_M présente un maximum (**Figure 84**).

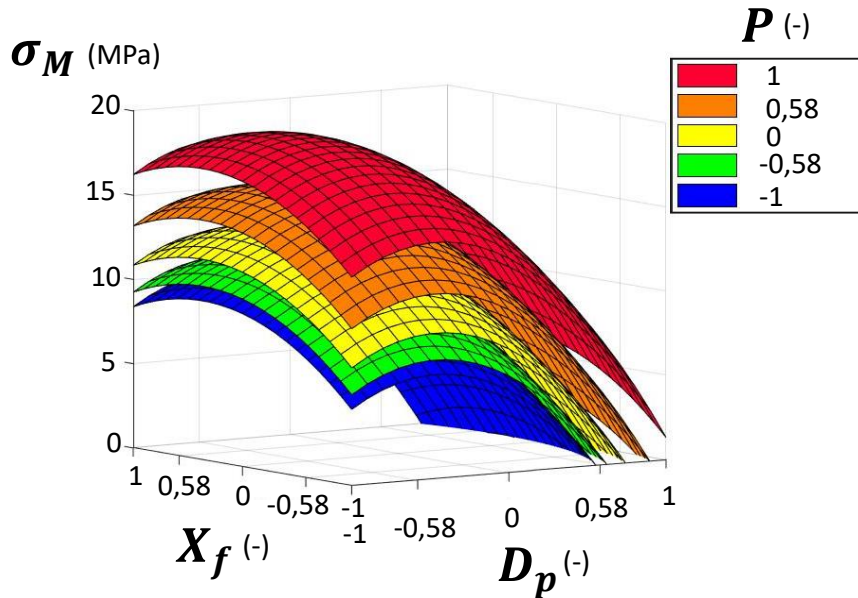


Figure 84. Surfaces de réponse de la contrainte maximale en compression des agrocomposites en fonction des niveaux pris par la taille des particules D_p et le taux de fibres X_f , pour 5 niveaux de pression de compactage.

Pour une pression de compactage de 0,5 MPa (niveau $P = 1$), le maximum est aux niveaux $D_p = -0,47$ et $X_f = 0,36$, ce qui correspond à des particules de taille moyenne $540 \mu\text{m}$ et un taux de fibres de 27 % (m/m). La résistance maximale en compression vaut $\sigma_M = 18,9 \text{ MPa}$. La surface de réponse représentative de E_c ne présente pas de maximum (**Figure 85**).

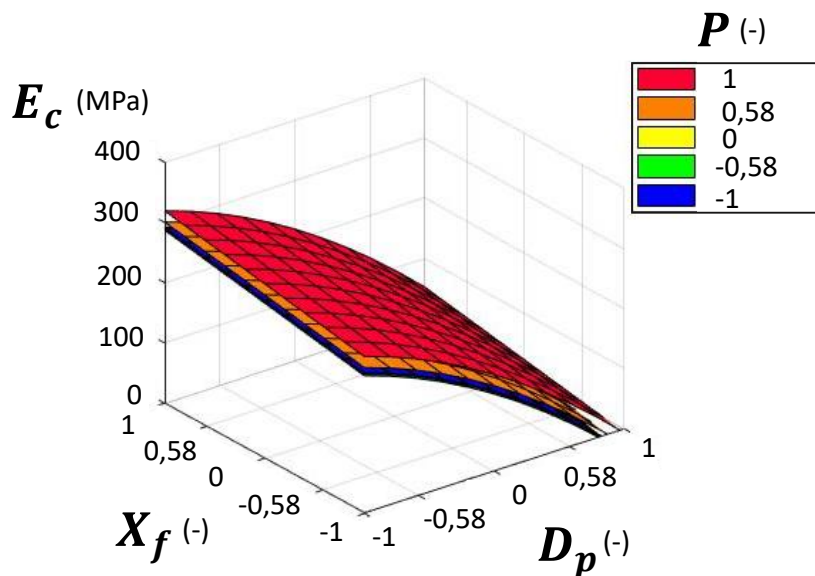


Figure 85. Surface de réponse du module d'élasticité en compression des agrocomposites en fonction des niveaux pris par la taille des particules et le taux de fibres, pour 5 niveaux de pression de compactage.

2- Agrocomposites

L'agrocomposite le plus rigide ($E_c = 313,4$ MPa) comportait un taux de fibres de 35 % (m/m) (X_f le plus élevé) et était composé des particules tamisées entre 80 et 100 μm (D_p le plus faible). Les valeurs de résistance mécanique en compression étaient plus faibles que pour la plupart des plastiques synthétiques, à l'exception du PVC plastifié chargé qui possède des résistances maximales de 7 – 12,5 MPa en compression (Biron, 2014), mais étaient similaires à celles de certains WPC et panneaux de particules dont la résistance maximale en compression est de 10 – 17 MPa (Oksman et Sain, 2008 ; Rowell et Berglund, 2012). Mati-Baouche et al. (2014) ont préparé des agrocomposites à matrice chitosane et fibres de tiges de tournesol par compaction-moulage avec le même appareillage que dans cette étude. Ils ont obtenu au maximum $\sigma_M = 2,6$ MPa et $E_c = 25$ MPa avec $D_p = 6,3$ mm, $X_f = 87$ % (m/m) et $P = 0,6$ MPa. Les agrocomposites les plus performants issus du présent travail de thèse étaient donc 7 fois plus résistants en compression et 12,5 fois plus rigides que ces derniers. Ces résultats ne peuvent être comparés avec des études portant sur des caractérisations en traction ou en flexion. En effet, les NFPC peuvent se comporter différemment en compression, traction et flexion (Oksman et Sain, 2008).

L'influence de la granulométrie des particules de RM sur les propriétés mécaniques a été mise en évidence. Les particules tamisées entre 1600 et 2000 μm ou entre 1250 et 1600 μm ne favorisaient pas l'augmentation de σ_M (**Tableau 57**).

Tableau 57. Résultats de résistance maximale en compression σ_M en MPa (niveau $P = 1$).

X_f (-)	D_p (-)				
	- 1	- 0,58	0	0,58	1
- 1	12,4	14,0	12,7	7,5	1,3
- 0,58	14,9	16,5	15,9	10,1	3,9
0	16,9	18,5	17,3	12,1	5,9
0,58	17,2	18,7	17,5	12,3	6,1
1	16,2	17,8	16,6	11,4	5,2

Il serait ainsi préférable d'utiliser des particules tamisées en dessous de 1 000 μm pour ces agrocomposites. Par exemple, avec un taux de fibres de 22,5 % (m/m) et une pression de compactage de 0,5 MPa, σ_M passait de 6,1 MPa ($D_p = 1\ 600 - 2\ 000$ μm) à 12,3 MPa ($D_p = 1\ 250 - 1\ 600$ μm) puis 17,8 MPa ($D_p = 400 - 500$ μm). Des granulométries élevées pourraient en effet privilégier l'apparition de défauts à l'interface.

La granulométrie optimale a été calculée pour le niveau $D_p = - 0,47$, ce qui correspond à des particules de taille moyenne 540 μm et donc à celles de plus faible convexité. Il est possible d'en déduire que les particules présentant un aspect de surface plus rugueux (rugosité de faible amplitude dans notre cas), conduisaient à une augmentation de σ_M , probablement grâce à une adhésion mécanique à l'interface fibre-matrice, avec une plus grande surface de contact. La granulométrie impactait fortement la rigidité du matériau (**Tableau 58**).

Tableau 58. Résultats de module d'élasticité en compression E_c en MPa (niveau $P = 1$).

$X_f (-)$	$D_p (-)$				
	- 1	- 0,58	0	0,58	1
- 1	254,0	220,6	154,5	65,3	-
- 0,58	270,6	237,2	171,2	82,0	2,9
0	290,0	256,6	190,6	101,3	22,3
0,58	305,1	271,7	205,7	116,5	37,4
1	313,4	280,1	214,0	124,8	45,7

Par exemple, pour un taux de fibres de 35 % (m/m) et une pression de compactage de 0,5 MPa, E_c passait de 45,7 MPa ($D_p = 1\ 600 - 2\ 000\ \mu\text{m}$) à 313,4 MPa ($D_p = 80 - 100\ \mu\text{m}$). Une diminution de la granulométrie de RM permettait d'augmenter la rigidité du matériau. Les particules tamisées au-dessus de 1 600 μm seraient à écarter car elles conduiraient à de plus faibles modules d'élasticité (maximum 45,7 MPa). Les particules tamisées en-dessous de 100 μm seraient à privilégier car elles permettraient d'accéder à des modules d'élasticité plus élevés (minimum 254 MPa). Il a été montré au § 2.1 que les fines granulométries possédaient le plus petit rapport de forme. Ce point pourrait expliquer l'influence de la granulométrie sur E_c . Khonsari et al. (2015) ont montré de la même manière une augmentation du module élastique de leurs composites WPC à matrice HDPE (PE haute densité) en présence des particules de bois les plus allongées. Un meilleur transfert des efforts aurait lieu selon eux dans ce cas.

Le taux de fibre influençait les propriétés mécaniques en compression des agrocomposites. Un optimum de résistance mécanique à 27 % (m/m) de fibres a été mesuré, la résistance mécanique la plus faible ayant calculée pour le niveau $X_f = - 1$, soit un taux de fibres de 10 % (m/m). Ainsi, la rigidité pourrait aussi être augmentée en influant sur le taux de fibres.

2- Agrocomposites

Par exemple, pour les plus faibles granulométries ($D_p = -1$) et une pression de compactage de 0,5 MPa, E_c passait de 254 MPa avec 10 % (m/m) de fibres à 313 MPa avec 35 % (m/m) de fibres. L'augmentation de la rigidité des matériaux NFPC avec l'augmentation de la fraction volumique de fibres se retrouve dans la littérature (Oksman et Sain, 2008 ; Petinakis et al., 2009 ; Pilla, 2011), la valeur seuil étant aux alentours de 40 – 65 % (m/m).

Une augmentation de la pression de compactage serait en faveur d'une augmentation de σ_M et de E_c . Par exemple, avec des particules tamisées entre 80 et 100 μm , σ_M était multipliée environ par 2 lorsque P augmentait d'un facteur 10 (de 0,05 à 0,5 MPa). Pour un taux de fibres de 35 % (m/m), σ_M passait de 8,4 à 16,2 MPa et pour un taux de fibres de 29,7 % (m/m), elle passait de 9,3 à 17,2 MPa. Un autre exemple montre qu'avec des particules tamisées entre 400 et 500 μm , σ_M évoluait de 10,0 à 17,8 MPa lorsque P augmentait de 0,05 MPa à 0,5 MPa. Le module d'élasticité augmentait de 27 MPa en utilisant une pression de compactage de 0,5 MPa plutôt que 0,05 MPa.

En superposant les deux surfaces de réponses précédentes (**Figure 86**), des propriétés mécaniques optimales en compression sont attendues pour :

- Une pression de compactage de 0,5 MPa (niveau $P = 1$) ;
- Des particules de RM tamisées aux alentours de 540 μm (niveau $D_p = -0,47$) ;
- Un taux de fibres de 27 % (m/m) (niveau $X_f = -0,36$).

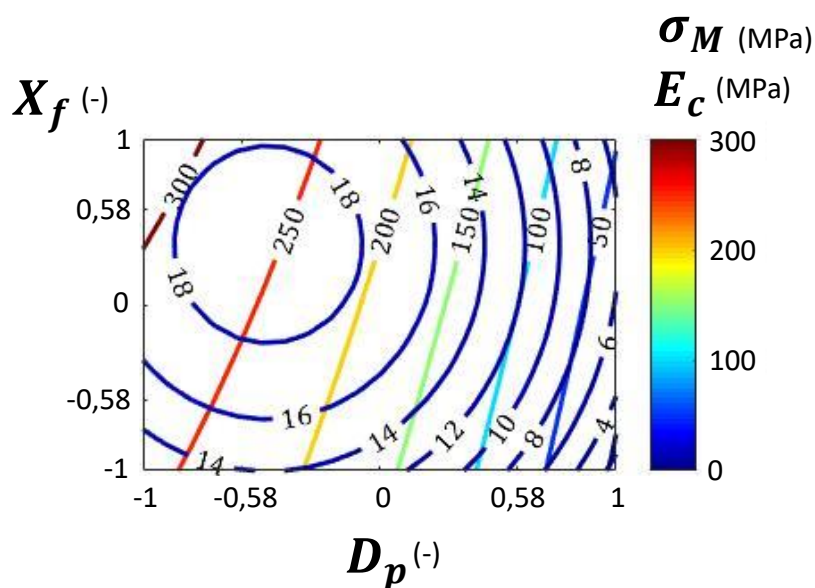


Figure 86. Superposition des deux surfaces de réponses en fonction des niveaux pris par la taille des particules D_p et le taux de fibres X_f pour le niveau de pression de compactage $P = 1$.

2.4. Etude de l'interface renfort-matrice

Les agrocomposites ont été examinés en 3D par microtomographie RX. Grâce à cette technique non-destructive, le cœur des échantillons a pu être observé avec une résolution de 8 μm . Un bon contraste de phase a été obtenu permettant de distinguer la matrice LS des particules de RM et d'observer l'interface fibre-matrice. Les LS comportent des atomes de soufre de numéro atomique plus élevé que les atomes de C, N, O et H. Or, les rafles de maïs sont constituées principalement de cellulose, hémicellulose et lignine native. La différence de masse atomique entraînait donc une absorption des rayons X par la phase « LS » plus grande que par la phase « RM » (**Tableau 59**).

Tableau 59. Description qualitative des différentes phases observées par microtomographie RX au sein des agrocomposites.

Phases	Contrastes en noir et blanc
Air	Noir
RM (fibres)	Gris foncé
LS (matrice)	Gris clair
Eléments minéraux	Blanc

Les éventuelles porosités et fissures ont pu être identifiées au sein des agrocomposites car l'air, composé d'éléments légers, absorbe peu les RX. Des traces d'éléments minéraux qui absorbent fortement les RX ont été distinguées au sein des agrocomposites comportant les particules de plus fine granulométrie (tamisées entre 80 et 100 μm) (**Figure 87c**). La distinction entre la matrice et les fibres était plus difficile par analyse d'image pour l'échantillon de plus fine granulométrie du fait de la limite de résolution et l'ensemble matrice + fibres apparaissait comme homogène (**Figure 87c**).

La présence d'air a été remarquée à l'intérieur des agrocomposites, sous forme de bulles ou de fissures. Les bulles d'air ont probablement été piégées lors de la mise en œuvre des composites tandis que les fissures sont probablement apparues durant l'étape de séchage du mélange de LS hydratés. Les particules de RM ont pu absorber l'eau incorporée à hauteur de 30 % (m/m) à la formulation. En effet, les fibres naturelles conduisent parfois à une fissuration de la matrice lorsqu'elles sont chargées en humidité (Oksman et Sain, 2008).

2- Agrocomposites

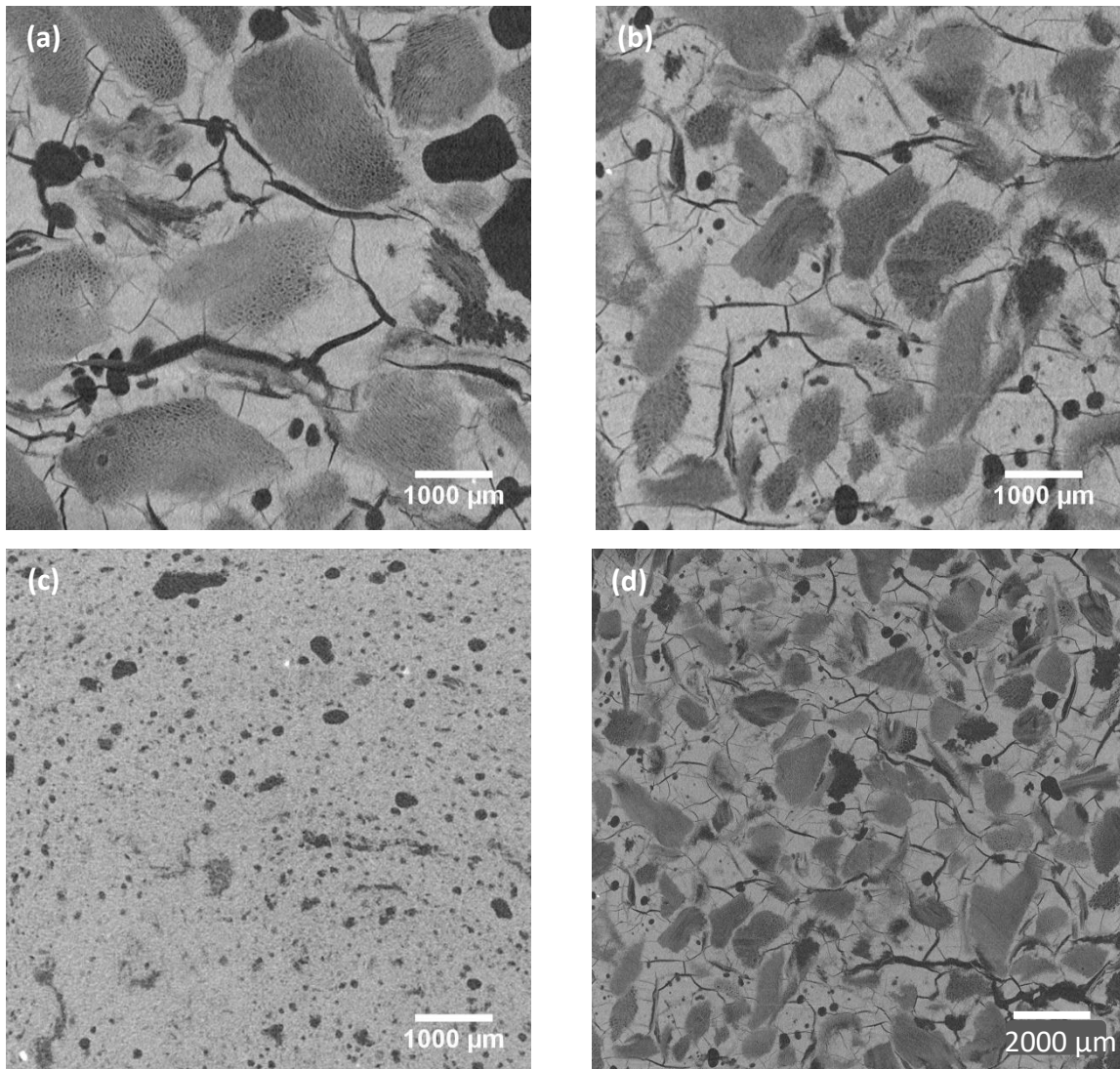


Figure 87. Images des sections 2D d'échantillons composites obtenues par microtomographie aux rayons X. **(a)** Particules tamisées entre 1250 et 1600 μm , taux de fibres de 29,7 % et pression de compactage de 0,145 MPa. **(b) et (d)** Particules tamisées entre 800 et 1000 μm , taux de fibres de 22,5 % et pression de compactage de 0,275 MPa. **(c)** Particules tamisées entre 80 et 100 μm , taux de fibres de 22,5 % et pression de compactage de 0,275 MPa.

Les bulles d'air étaient plus larges dans les agrocomposites contenant des granulométries élevées (1 600 – 2 000 μm) (**Figure 87a**) et la présence de fissures n'était pas observée dans les agrocomposites contenant les plus fines granulométries (80 – 100 μm). Le matériau avec les particules tamisées entre 80 et 100 μm aurait subi des changements dimensionnels liés à l'évaporation de l'eau de manière uniforme, sans fissuration de la matrice. Malgré un taux important d'humidité, la fissuration de la matrice n'était donc pas systématique. La quantification des défauts est présentée dans le **Tableau 60**. La proportion de défauts (phase « air ») était plus importante (de 4,9 à 13,3 %) lorsque la granulométrie augmentait.

Tableau 60. Quantification par analyse d'image des défauts dans la totalité du volume des échantillons observés par microtomographie RX (sections de 10 x 10 mm²).

Particules tamisées (µm)	[1250 ; 1600[[800 ; 1000[[80 ; 100[
RM (% (v/v))	37,62 ± 4,34	42,33 ± 2,35	95,12 ± 0,33
LS (% (v/v))	49,09 ± 3,51	49,64 ± 2,02	
Défauts (% (v/v))	13,29 ± 2,53	9,02 ± 0,96	4,88 ± 0,33

La présence de ces défauts expliquerait en partie les plus faibles résistances mécaniques en compression obtenues en présence de particules de RM tamisées au-dessus de 1 600 µm.

L'optimum de σ_M observé pour des tailles de particules autour de 540 µm a été expliqué par la plus grande rugosité de surface (convexité) de cette classe granulométrique. Cet argument d'accroche mécanique à l'interface fibre-matrice n'est valable que si la compatibilité entre les constituants et le mouillage de la surface des fibres par LS sont optimaux. Or, malgré la présence de fissures et de bulles d'air, l'interface fibre-matrice était excellente avec une très bonne adhésion entre les particules de RM et LS. De plus, les fissures ne se formaient pas préférentiellement à l'interface fibre-matrice. La matrice a épousé les irrégularités de surface des rafles de maïs, sans pour autant remplir toutes ses porosités du fait de la présence de pores fermés ou avec une faible interconnexion. La rugosité de surface des particules et une bonne compatibilité RM-LS ont donc contribué à l'amélioration de l'adhésion mécanique à l'interface fibre-matrice.

2.5. Propriétés de conductivité thermique

La rafle de maïs est un isolant thermique naturel. Grâce à sa faible densité et à sa structure poreuse notamment au niveau de la moëlle, elle peut être utilisée dans la fabrication de panneaux isolants (Balador, 2019). Cependant, la rafle de maïs n'est pas l'un des meilleurs isolants naturels, sa conductivité thermique étant de l'ordre de 0,101 – 0,139 W.m⁻¹.K⁻¹ contre 0,066 – 0,077 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les tiges de tournesol par exemple (Balador, 2019). La conductivité thermique des agrocomposites mesurée par la méthode du fil chaud, était comprise entre 0,222 et 0,143 W.m⁻¹.K⁻¹ (**Tableau 61**). Ainsi, les agrocomposites issus de ce travail de thèse sont moins isolants thermiquement que la rafle de maïs seule. En revanche, ils sont plus isolants que le composite Arboform® à matrice lignine renforcé de fibres naturelles ($\lambda = 0,384$ W.m⁻¹.K⁻¹) (Nägele, 2014) grâce à l'utilisation de rafle de maïs.

2- Agrocomposites

Tableau 61. Conductivité thermique (λ) et densité (d) pour 5 échantillons d'agrocomposites LS/RM.

Caractéristiques des échantillons		Résultats	
Tamisages (μm)	Taux de fibres (% (m/m))	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	d (-)
[80 ; 100[22,5	$0,222 \pm 0,005$	$1,096 \pm 0,012$
[800 ; 1000[10,0	$0,203 \pm 0,004$	$1,014 \pm 0,075$
[800 ; 1000[22,5	$0,184 \pm 0,002$	$0,946 \pm 0,003$
[1600 ; 2000[22,5	$0,159 \pm 0,005$	$0,923 \pm 0,001$
[800 ; 1000[35,0	$0,143 \pm 0,002$	$0,800 \pm 0,009$

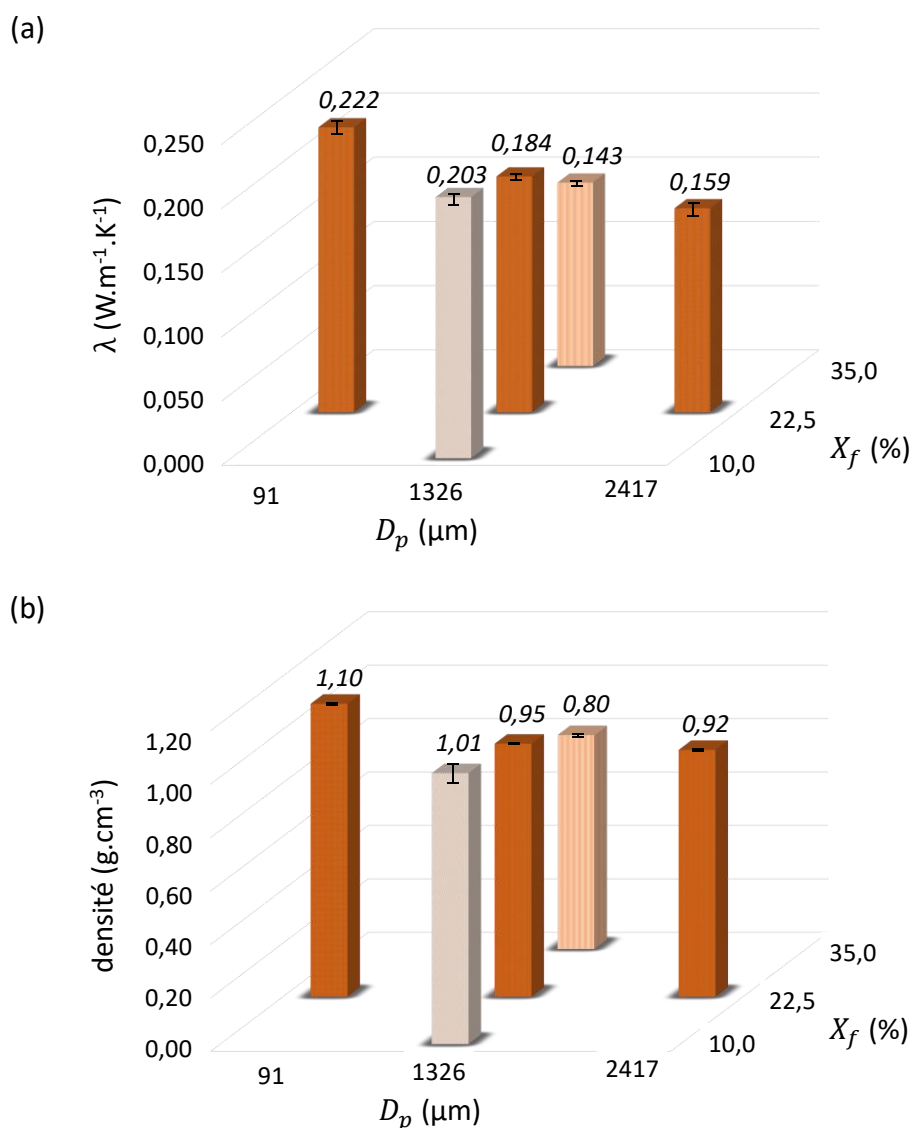


Figure 88. (a) Conductivité thermique pour 5 échantillons d'agrocomposites LS/RM en fonction du taux de fibres et de la taille moyenne des particules. **(b)** Densité pour 5 échantillons d'agrocomposites LS/RM en fonction du taux de fibres et de la taille moyenne des particules.


L'évolution de la conductivité thermique des agrocomposites en fonction de leurs taux de fibres et granulométries (**Figure 88a**) a été étudiée. Pour un taux de fibre fixé à 22,5 % (m/m), la conductivité thermique diminuait avec l'augmentation de la taille des particules : elle était en effet de $0,222 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la granulométrie 80 – 100 μm contre $0,184 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la granulométrie 800 – 1 000 μm et $0,159 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la granulométrie 1 600 – 2 000 μm . Les agrocomposites contenant des rafles broyées plus grossièrement (1 600 – 2 000 μm) sont de meilleurs isolants car la structure de la rafle a été mieux conservée que dans le cas des fines granulométries (80 – 100 μm). Pour une granulométrie fixée à 800 – 1 000 μm , la conductivité thermique diminuait avec l'augmentation du taux de fibres : elle était de $0,203 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le taux de fibres de 10 % (m/m) contre $0,184 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le taux de fibres de 22,5 % (m/m) et $0,143 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le taux de fibres de 35 % (m/m). Les agrocomposites sont logiquement plus isolants lorsque le taux de fibres augmente car la proportion de matière isolante augmente. Ces résultats sont en accord avec les mesures de densité car les composites les plus isolants thermiquement sont les plus poreux et donc les moins denses (**Figure 88b**). Néanmoins, les agrocomposites les plus isolants ne présentaient pas des propriétés mécaniques en compression optimales. Pour une application dans le domaine de la construction, un compromis serait donc à réaliser entre propriétés mécaniques et propriétés d'isolation thermique.

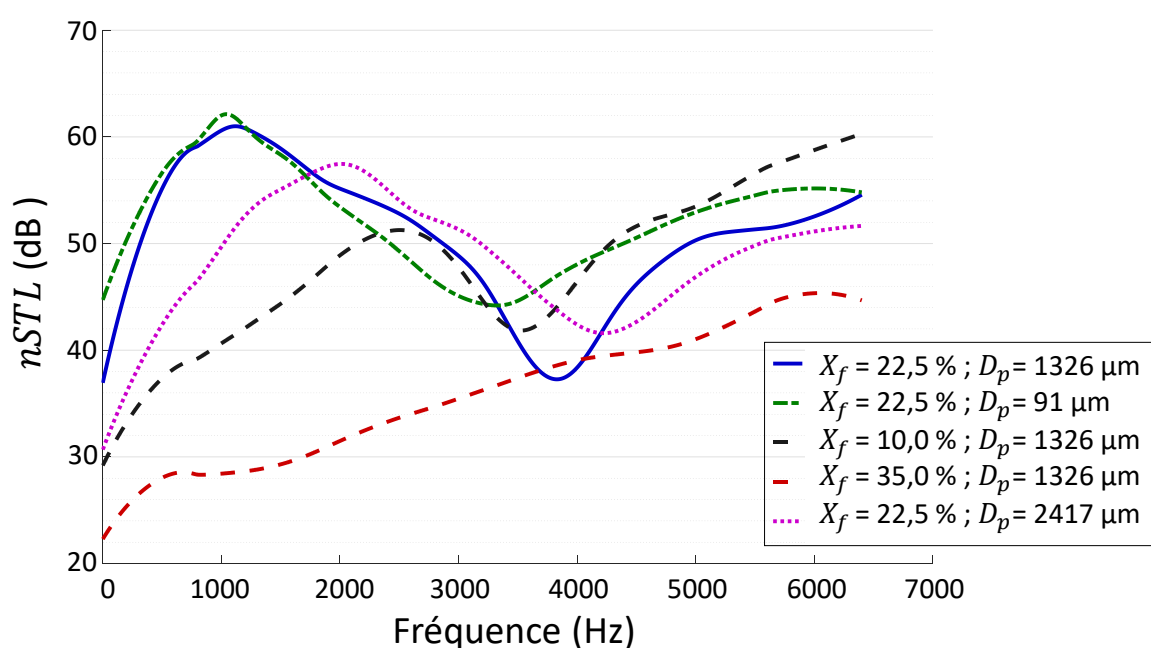
2.6. Propriétés d'affaiblissement acoustique

Les agrocomposites renforcés de fibres sont connus pour absorber les ondes acoustiques sur de larges gammes de fréquences (Yilmaz et Powell, 2015). Dans cette étude, l'absorption acoustique relativement faible a nécessité la réalisation de mesures en transmission. L'indice d'affaiblissement acoustique (nSTL) a été mesuré pour différents échantillons (**Tableau 62**) en fonction de la fréquence des ondes acoustiques, entre 0 et 6 400 Hz.

Des différences marquées de nSTL ont été mesurées (**Figure 89**). La courbe d'enregistrement de nSTL présentait un maximum autour de 1000 Hz (son médium, plus aigu que la voix humaine) pour deux échantillons à 22,5 % de fibres et de tailles de particules de 80 – 100 et 800 – 1 000 μm . L'affaiblissement acoustique correspondant était supérieur à 60 dB.

Tableau 62. Tailles de particules (μm) et taux de fibres X_f des matériaux testés.

Echantillons testés					
	Tamissage (μm)	[80 ; 100[[800 ; 1000[[800 ; 1000[[800 ; 1000[
X_f (%)	22,5	10,0	22,5	35,0	22,5

**Figure 89.** Courbes représentatives de l'indice d'affaiblissement acoustique en fonction de la fréquence des agrocomposites avec un taux de fibres et une taille de particules définis.

Excepté pour l'échantillon possédant le taux de fibres le plus élevé, la courbe d'enregistrement de nSTL présentait toujours un maximum mais l'intensité de ce pic était moindre et celui-ci était décalé vers les hautes fréquences. L'aspect des courbes pourrait caractériser des systèmes dits « résonnants ». Excepté pour l'échantillon possédant le taux de fibres le plus élevé, le nSTL était supérieur à 32 dB sur toute la gamme de fréquences des normes du bâtiment comprises entre 100 et 5 000 Hz (Spectra, 2019). La rafle de maïs est l'un des meilleurs isolants acoustiques naturels permettant un affaiblissement acoustique de 30 dB dans des panneaux de particules (Balador et al., 2019).

Les agrocomposites développés dans ce travail de thèse ont conduit à des résultats d'affaiblissement acoustique supérieurs à ceux des panneaux de rafle de maïs cités précédemment. En comparaison des matériaux traditionnellement utilisés dans le bâtiment, leurs propriétés barrière de son sont particulièrement intéressantes, en réfléchissant ou en absorbant les ondes sonores incidentes. A titre d'exemple, les revêtements de sol souples (moquette épaisse, dalle souple PVC, linoléum, parquet flottant, etc.) permettent de réduire le niveau de pression du bruit de chocs ΔL_w de 15 à 30 dB en fonction des produits (Maes, 2016). Un isolant aux bruits de chocs efficace possède un coefficient $\Delta L_w = 15 - 22$ dB. Dans les combles, les matériaux utilisés permettent un affaiblissement acoustique de l'ordre de 30 – 50 dB (laine de verre).

Un taux de fibres élevé n'améliorant pas l'affaiblissement acoustique des agrocomposites, il est possible de penser que la matrice LS joue également un rôle de barrière de son grâce à sa structure chimique aromatique. Les propriétés acoustiques de composites bio-sourcés à base de lignine ont déjà été exploitées notamment par Tecnar qui commercialise des hauts parleurs et casques audio composés de matière Arboform® (Faruk et Sain, 2016 ; Nägele et al., 2014). L'échantillon contenant les particules de plus fine granulométrie (80 – 100 μm) conduisait au meilleur nSTL autour de 1000 Hz. En plus d'une densité plus élevée que celle des autres échantillons, il devait présenter une plus grande surface de contact au niveau des fibres ainsi qu'une plus grande tortuosité des pores.

Bien que ces premiers résultats acoustiques soient encourageants, des caractérisations supplémentaires doivent être envisagées à l'aide du tube d'impédance afin de conclure de manière plus précise sur les causes des précédentes observations, tout en sachant que la propagation d'une onde acoustique fait intervenir des propriétés mécaniques à faibles valeurs en sollicitant le matériau en pression-compression dans son épaisseur.

2.7. Effet des laccases sur les LS et les propriétés mécaniques en flexion des agrocomposites

Après avoir proposé une preuve de concept concernant le développement d'agrocomposites LS/rafles de maïs par procédé de compression-moulage, l'utilisation de laccases de *Trametes Versicolor* a été envisagée en vue d'améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux.

2- Agrocomposites

Les laccases sont connues pour oxyder les groupements hydroxyle phénoliques de la lignine et conduire ensuite à la formation de radicaux phénoliques ou aliphatiques après réarrangement (**Figure 90**), puis à une augmentation des masses molaires de LS par leur recombinaison (Madad et al., 2013).

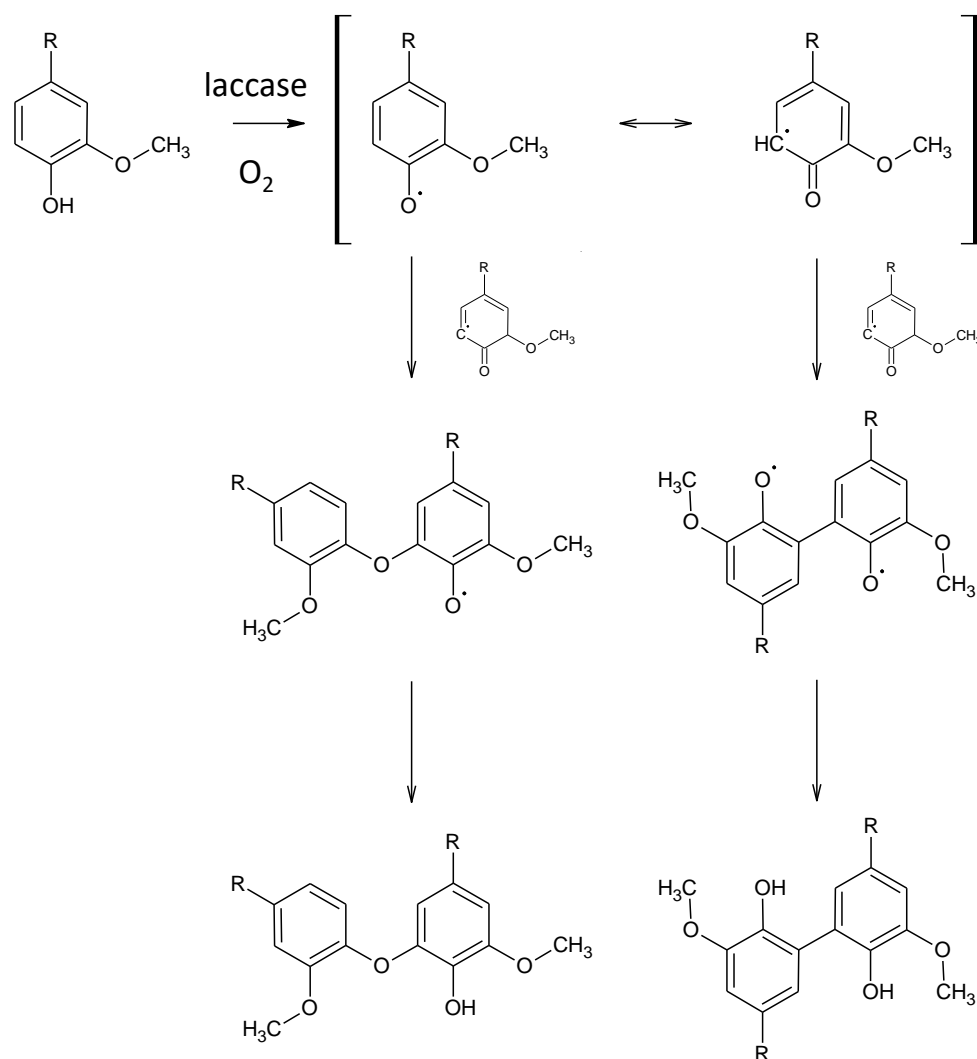


Figure 90. Mécanisme réactionnel proposé par Madad et al. (2013) pour la formation de liaisons C-O-C et C-C lors de l'oxydation des LS par les laccases.

Préalablement à l'élaboration d'agrocomposites en présence de laccases, l'étude de la polymérisation de LS par ces enzymes a été entreprise en se focalisant sur l'influence de trois paramètres :

- Unités enzymatiques de laccases (0,03 U.mL⁻¹ ; 0,3 U.mL⁻¹ ou 3 U.mL⁻¹) ;
- Effet du tampon phosphate (sans tampon ou avec tampon pH 4,5) ;
- Concentration de LS en solution (5 g.L⁻¹ ; 50 g.L⁻¹ ou 500 g.L⁻¹).

L'évolution des masses molaires (M_w) des LS, de leur polydispersité (\mathcal{D}), du rayon hydrodynamique (R_h) et de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ sous l'influence des laccases lors d'une cinétique de 68 h a été évaluée par SEC-MALLS.

2.7.1. Polymérisation des LS en présence de laccases

2.7.1.a. LS en solution

Les LS en solution sont décrits comme des biopolymères sulfatés et branchés possédant de nombreuses ramifications réparties aléatoirement (Yan et al., 2010). Ils comportent des groupements hydrophobes (noyaux aromatiques, chaînes aliphatiques) et hydrophiles tels que sulfonates, groupements carboxyliques et hydroxyle. Le degré d'ionisation des groupements hydrophiles varie en fonction du pH de la solution. Le potentiel Zêta des LS, c'est-à-dire leur charge apparente, et la conformation des chaînes sont donc impactés par un changement de pH. Ratinac et al. (2004) ont montré que les pKa des groupements sulfonate, carboxyliques et hydroxyle des LS sont respectivement de 1,5 ; 5,1 et 10,5. En fonction des degrés d'ionisation des groupements hydrophiles, les chaînes polymères s'ordonnent pour former des objets appelés micelles. Au-dessus d'une concentration micellaire critique (CMC) des LS, une agrégation spontanée des chaînes est décrite dans la littérature (Yan et al., 2010). Dans l'eau distillée, des CMC allant de 0,05 g.L⁻¹ (Yan et al., 2010) à 0,4 g.L⁻¹ (Qiu et al., 2010) sont reportées. Pour des concentrations de 0,02 à 0,08 g.L⁻¹, Yan et al. (2010) ont montré que seule l'ionisation des groupements sulfonate et hydroxyle phénoliques affecte le potentiel Zêta des LS. Ils en ont déduit que les groupements carboxyliques sont distribués majoritairement au cœur de la micelle tandis qu'on retrouve des groupements sulfonate et hydroxyle phénoliques à l'extérieur. Au-dessus de pH 10, des répulsions électrostatiques entre groupements hydroxyle et ionisés font gonfler le cœur des micelles et leur taille augmente.

Dans ce travail de thèse, deux populations macromoléculaires ont été mises en évidence par chromatographie dans les solutions de LS à 5 g.L⁻¹ (**Figure 91**). Une première population (population 1) peut être intégrée pour un volume d'élution compris entre 13,5 et 15,6 mL. La diffusion du signal est forte mais la fraction correspondante est non-majoritaire (signal *dRI* faible).

2- Agrocomposites

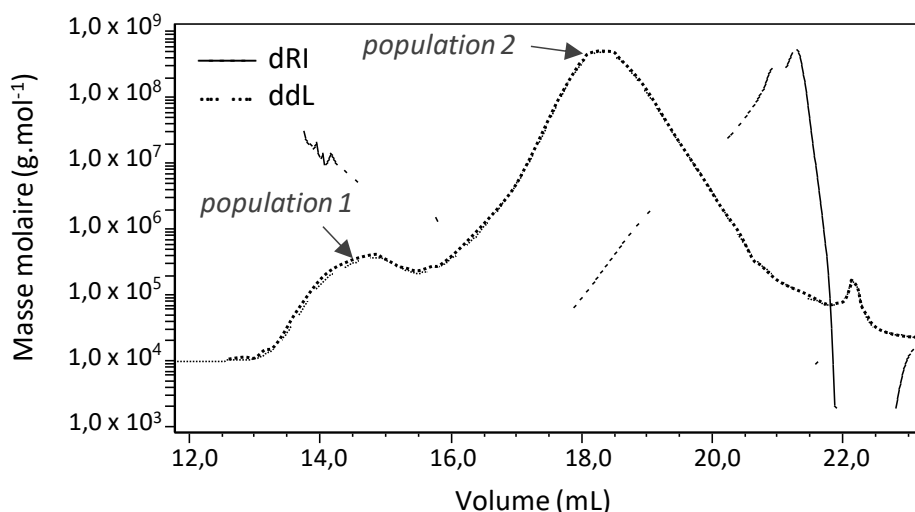


Figure 91. Chromatogramme d'une solution de LS à 5 g.L^{-1} dans l'eau milli-Q analysée par SEC-MALLS avec détecteurs dRI et à diffusion de la lumière (ddL). La population 1 (volume d'élution 13,5 – 15,6 mL), minoritaire, correspond à des objets de haute masse molaire ou à des agrégats ($10^6 - 10^7 \text{ g.mol}^{-1}$). La population 2 (volume d'élution 15,6 – 20,3 mL), majoritaire, correspond à des objets de plus faibles masses molaires ($10^4 - 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$).

Cette population a été attribuée à des polymères de très hautes masses molaires et/ou à des agrégats minoritaires en termes quantitatifs. Une 2^{ème} population (population 2), majoritaire, a été détectée pour les volumes d'élution compris entre 15,6 et 20,3 mL. La diffusion est moins intense mais la fraction correspondante est responsable de la viscosité (faible) de la solution de LS ($[\eta] = 4,4 \text{ mL.g}^{-1}$). Le pic de cette population est très étalé, signe d'une polydispersité importante ($\mathcal{D} = 1,9$). Pour des volumes d'élution supérieurs à 20,3 mL, la déviation du signal dRI correspond aux très petites molécules de l'échantillon et/ou au déséquilibre ionique transitoire de la phase stationnaire des colonnes.

Les valeurs moyennes des masses molaires, polydispersité, rayon hydrodynamique, viscosité intrinsèque et % de récupération sont présentées dans le **Tableau 63**. Le pourcentage de récupération de la population 1 (agrégats) était de 0,1 % tandis que celui de la population 2 (« non-agrégée ») était plus important, à hauteur de 32,9 %. La population 1 avait une masse molaire moyenne en masse de $3\,901 \pm 27 \text{ kg.mol}^{-1}$ et une polydispersité de 1,47. La population 2 avait une masse molaire moyenne en masse de $68,7 \pm 0,3 \text{ kg.mol}^{-1}$ et une polydispersité de 1,86. Le rayon hydrodynamique des agrégats était environ 10 fois supérieur à celui des molécules « non-agrégées ». Les rayons de giration moyens n'ont pas pu être exploités car pour des tailles en-dessous de 20 nm, il est d'usage de considérer que la diffusion de la lumière n'est plus anisotrope.

Tableau 63. Résultats SEC-MALLS d'une solution de LS à 5 g.L⁻¹ dans l'eau milli-Q (masses molaires moyennes en nombre, masses molaires moyennes en masse, polydispersités, rayons hydrodynamiques, viscosités intrinsèques et % de récupération) pour les deux populations macromoléculaires observées.

	Total	Population 1	Population 2
M_n (kg.mol ⁻¹)	37,0 ± 0,4	2662,5 ± 16,0	36,9 ± 0,4
M_w (kg.mol ⁻¹)	82,3 ± 0,5	3900,9 ± 27,3	68,7 ± 0,3
\mathcal{D}	2,22	1,47	1,86
R_h (nm)	3,4 ± 0,1	28,9 ± 8,4	3,4 ± 0,1
$[\eta]$ (mL.g ⁻¹)	-	-	4,4 ± 0,4
% de récupération	33,0	0,1	32,9

Néanmoins, une valeur approximative de R_g a été donnée par le logiciel pour chaque micro-fraction de polymère élué. La viscosité intrinsèque des agrégats n'a pas pu être exploitée car la concentration de cette fraction était trop faible.

2.7.1.b. Action des laccases sur les LS

Des analyses SEC-MALLS ont été réalisées sur des cinétiques de réticulation de LS par des laccases, avec des prélèvements à 2, 20, 44 et 68 h. Les deux populations macromoléculaires observées dans la solution de LS étaient aussi présentes dans les différents prélèvements. La population 1 préalablement attribuée à des agrégats ou à des polymères de très hautes masses molaires représentait un très faible pourcentage de l'échantillon injecté (**Figure 92**). La population 2 (chaînes macromoléculaires isolées) représentait entre 28 et 74 % de l'échantillon avant filtration. Le pic centré sur 21,4 mL correspond au tampon phosphate du milieu réactionnel.

De manière générale, les masses molaires moyennes des LS (population 1 + population 2) augmentaient au cours du traitement laccases (entre 0 et 68 h). Cependant, leur diminution a été mesurée entre 44 et 68 h dans 2 cas sur 12, c'est-à-dire en présence de 0,03 U.mL⁻¹ d'enzyme et 50 g.L⁻¹ de substrat en solution tampon ou bien 5 g.L⁻¹ de substrat dans l'eau milli-Q. Ensuite, les masses molaires moyennes de la population 2 n'augmentaient pas dans 7 cas sur 12 (**Figure 93**). Ainsi, leurs chaînes macromoléculaires (chaînes isolées) ont pu se recombinaison aux agrégats sous l'action des laccases et participer à l'augmentation des masses molaires de la population 1.

2- Agrocomposites

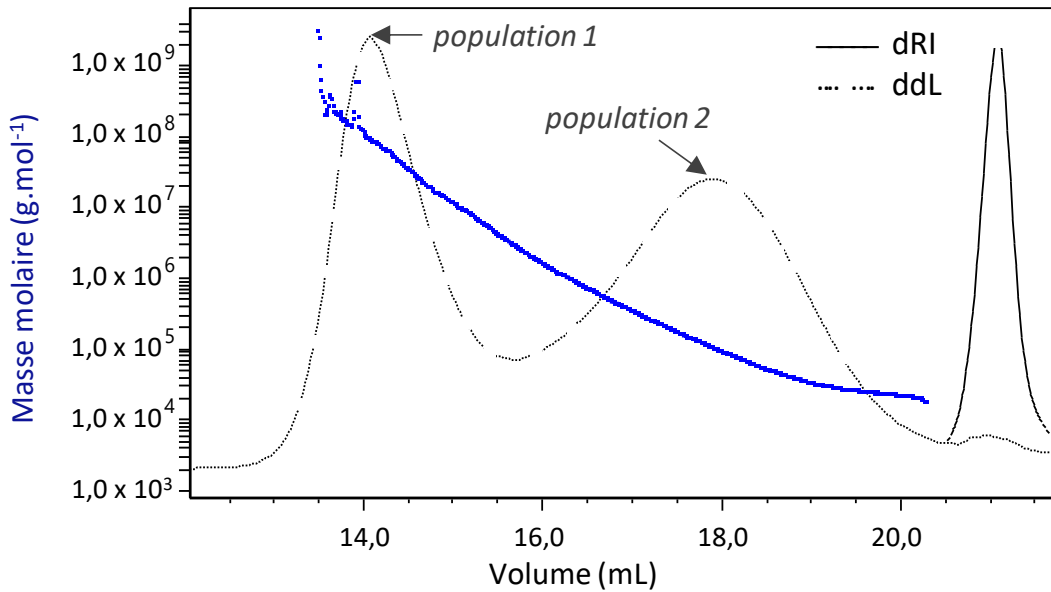


Figure 92. Masses molaires de LS à 5 g.L^{-1} en tampon phosphate traités pendant 68 h avec $0,3 \text{ U.mL}^{-1}$ de laccases, obtenues par SEC-MALLS avec détecteurs dRI et à diffusion de la lumière (ddL).

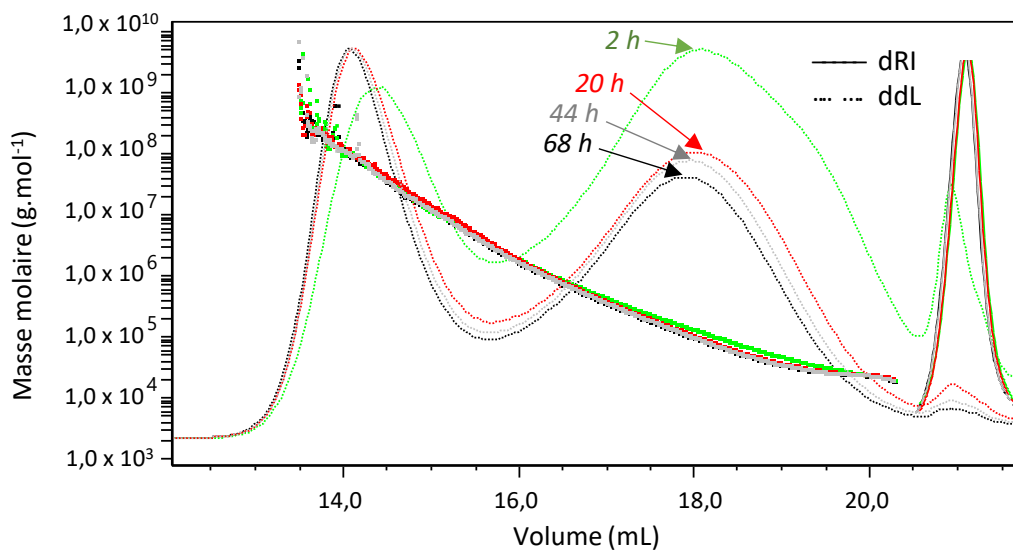


Figure 93. Masses molaires de LS à 5 g.L^{-1} en tampon phosphate traités pendant 2, 20, 44 et 68 h avec $0,3 \text{ U.mL}^{-1}$ de laccases, obtenues par SEC-MALLS avec détecteurs dRI et à diffusion de la lumière (ddL). Dès 20 h de traitement laccases, l'intensité du signal ddL augmente pour la population 1 et diminue particulièrement pour la population 2. Le pic correspondant à la population 2 devient moins large et plus symétrique.

Chapitre 3

Dans 5 cas sur 12, une augmentation des M_w de la population 2 a été mesurée, c'est-à-dire avec 3 U.mL⁻¹ d'enzyme et 50 ou 500 g.L⁻¹ de substrat (avec et sans tampon), et avec 0,3 U.mL⁻¹ d'enzyme et 50 g.L⁻¹ de substrat en solution tampon. Ces résultats montrent que les laccases ont aussi pu oxyder les chaînes macromoléculaires isolées qui se sont ensuite recombinaées entre-elles, conduisant ainsi à l'augmentation des masses molaires de la population 2. Finalement, la plus forte augmentation de M_w (+ 379 kg.mol⁻¹) a été obtenue avec 3 U.mL⁻¹ d'enzyme et 50 g.L⁻¹ de substrat en solution tampon.

Dans ces conditions, les agrégats se seraient probablement recombinaés directement entre eux sous l'action des laccases. Les écarts de polydispersité sont plus marqués que pour les autres conditions réactionnelles de cette étude, passant de $\mathcal{D} = 2,0$ à $\mathcal{D} = 2,7$ entre 2 et 68 h. Le pourcentage de récupération pour la population 1 était aussi le plus élevé (4,5 %). Gillgren et al. (2017) ont conduit des réactions de polymérisation de LS par les laccases, avec des concentrations de 100 g.L⁻¹ de substrat, 2,5 U.mL⁻¹ d'enzyme et un pH de 6,5. Après 24 h, la M_w est passée de 20 à 170 kg.mol⁻¹. Avec une concentration du substrat divisée par deux, une quantité d'enzyme et un pH proches, les résultats de ce travail de thèse donnent des M_w de 69, 203, 381 et 448 kg.mol⁻¹ après respectivement 2, 24, 44 et 68 h de traitement. Ces résultats sont donc cohérents avec ceux de Gillgren et al (2017) et montrent que la M_w continuait d'augmenter au-delà de 24 h.

Le rapport R_g/R_h donne une idée de la conformation des objets en solution. La population 1 a un rapport R_g/R_h inférieur ou égal à 1 avec des valeurs plus faibles en présence de laccases (**Figure 94**), ce qui semble signifier la formation d'agrégats « compacts » (Tande et al., 2001). La 2^{ème} population macromoléculaire est logiquement de plus petite taille. Pour des volumes d'élution où le R_g est exploitable, c'est-à-dire inférieurs à 18 mL (**Figure 95**), le rapport R_g/R_h de la population 2 est supérieur à 1. Cela signifie que les polymères sont plus étirés en solution. L'effet est d'autant plus marqué en présence de laccases où R_g/R_h vaut 2,5 pour un volume d'élution de 18 mL contre 1,8 sans laccase (**Figure 94**).

L'effet de la quantité de laccases est présenté en **Figure 96**. L'effet du tampon phosphate est présenté en **Figures 97 - 98**. L'effet de la concentration du substrat est présenté en **Figures 99 - 100**.

2- Agrocomposites

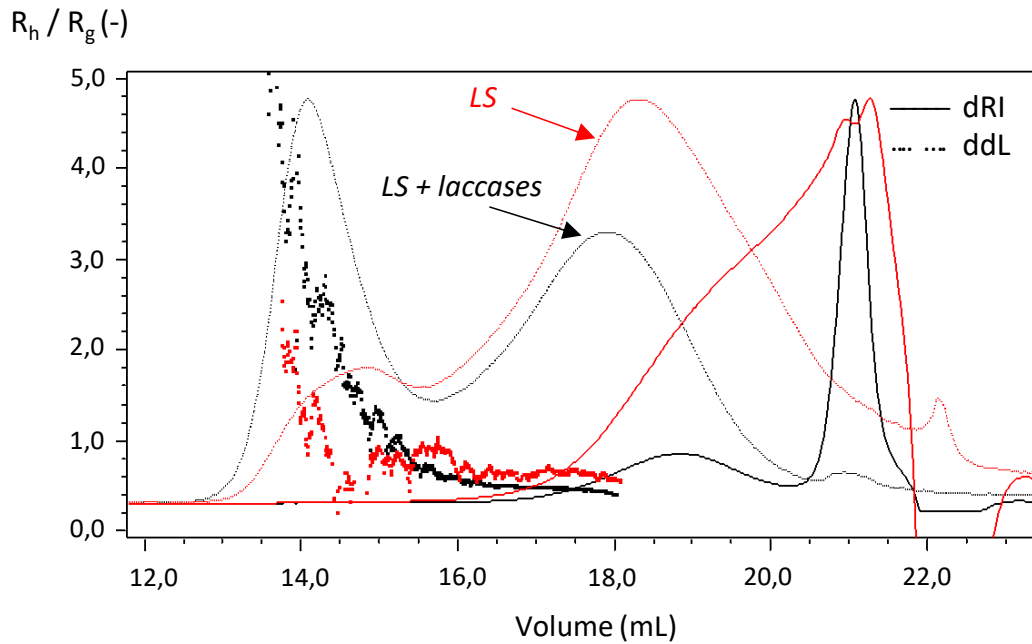


Figure 94. Rayon hydrodynamique / rayon de giration (R_h/R_g) de LS à 5 g.L^{-1} en tampon phosphate traités pendant 2, 20, 44 et 68 h avec $0,3 \text{ U.mL}^{-1}$ de laccases, obtenu par SEC-MALLS avec détecteurs dRI et à diffusion de la lumière (ddL). L'inverse de R_h/R_g est utilisée pour définir la conformation des objets en solution.

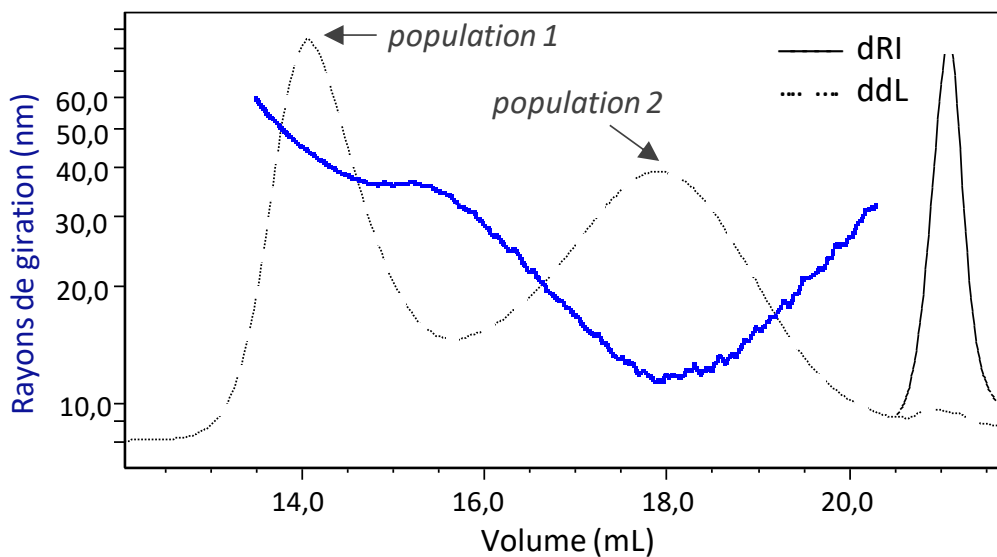


Figure 95. Rayons de giration de LS à 5 g.L^{-1} en tampon phosphate traités pendant 2, 20, 44 et 68 h avec $0,3 \text{ U.mL}^{-1}$ de laccases, obtenus par SEC-MALLS avec détecteurs dRI et à diffusion de la lumière (ddL).

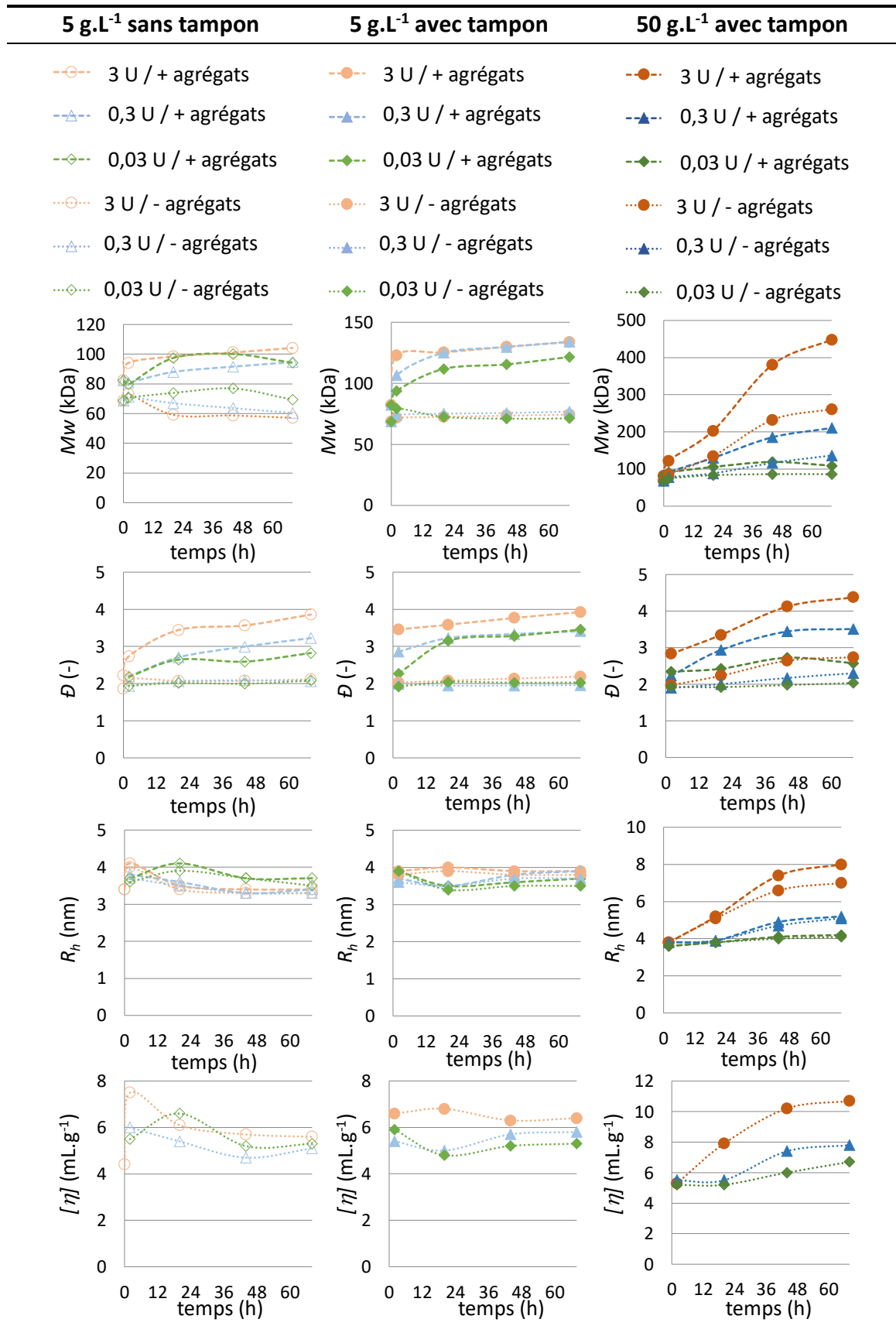


Figure 96. Effets de la quantité de laccases en U.mL⁻¹ (cinétique de 68 h) sur la masse molaire M_w des LS, la polydispersité \mathcal{D} , le rayon hydrodynamique R_h et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ pour des solutions avec des concentrations en LS de 5 et 50 g.L⁻¹.

2- Agrocomposites

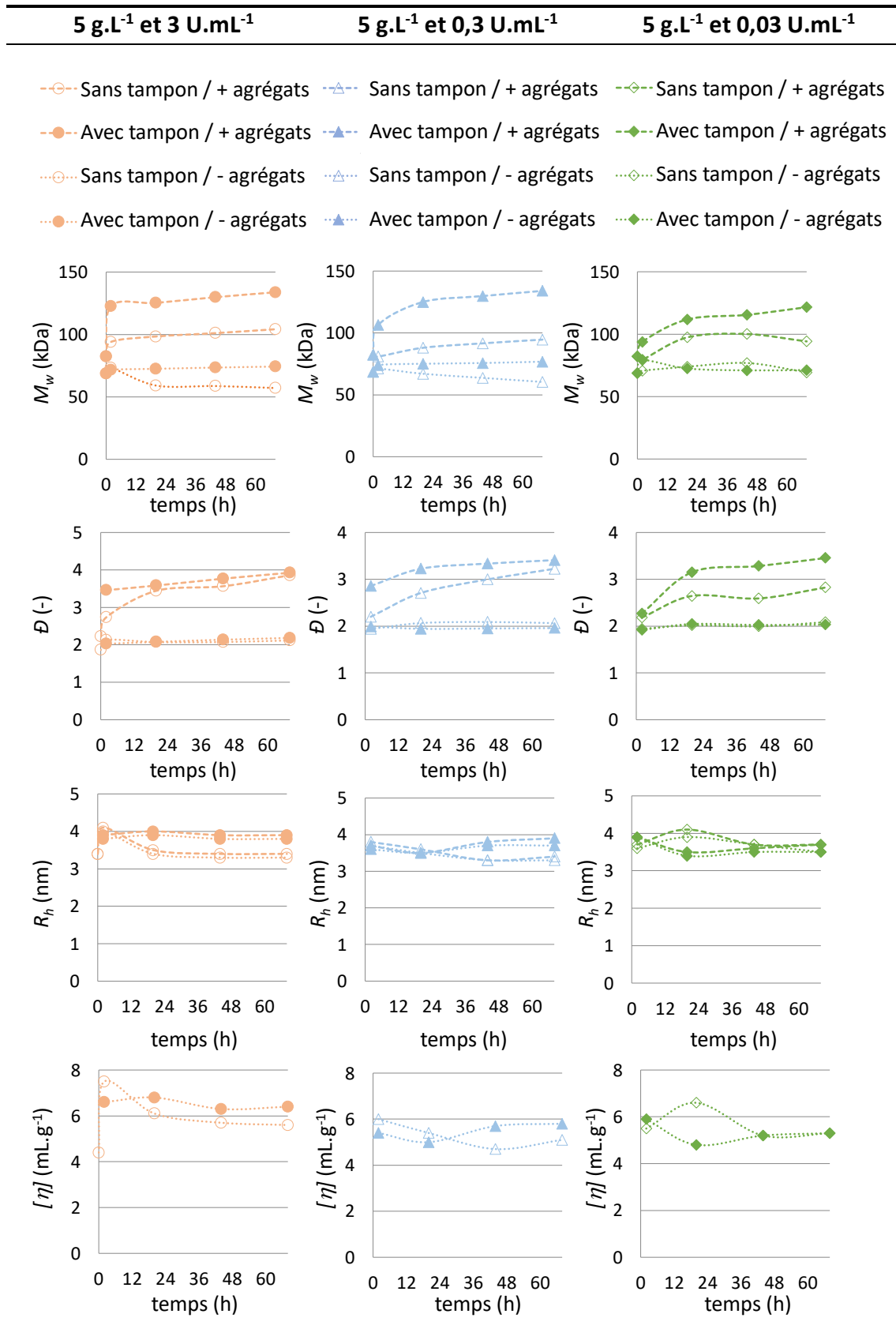


Figure 97. Effets du tampon phosphate (cinétique de 68 h) sur la masse molaire M_w de LS, la polydispersité \mathcal{D} , le rayon hydrodynamique R_h , et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ pour des solutions de concentration en LS de 5 g.L⁻¹ et des quantités en laccases de 3 ; 0,3 et 0,03 U.mL⁻¹.

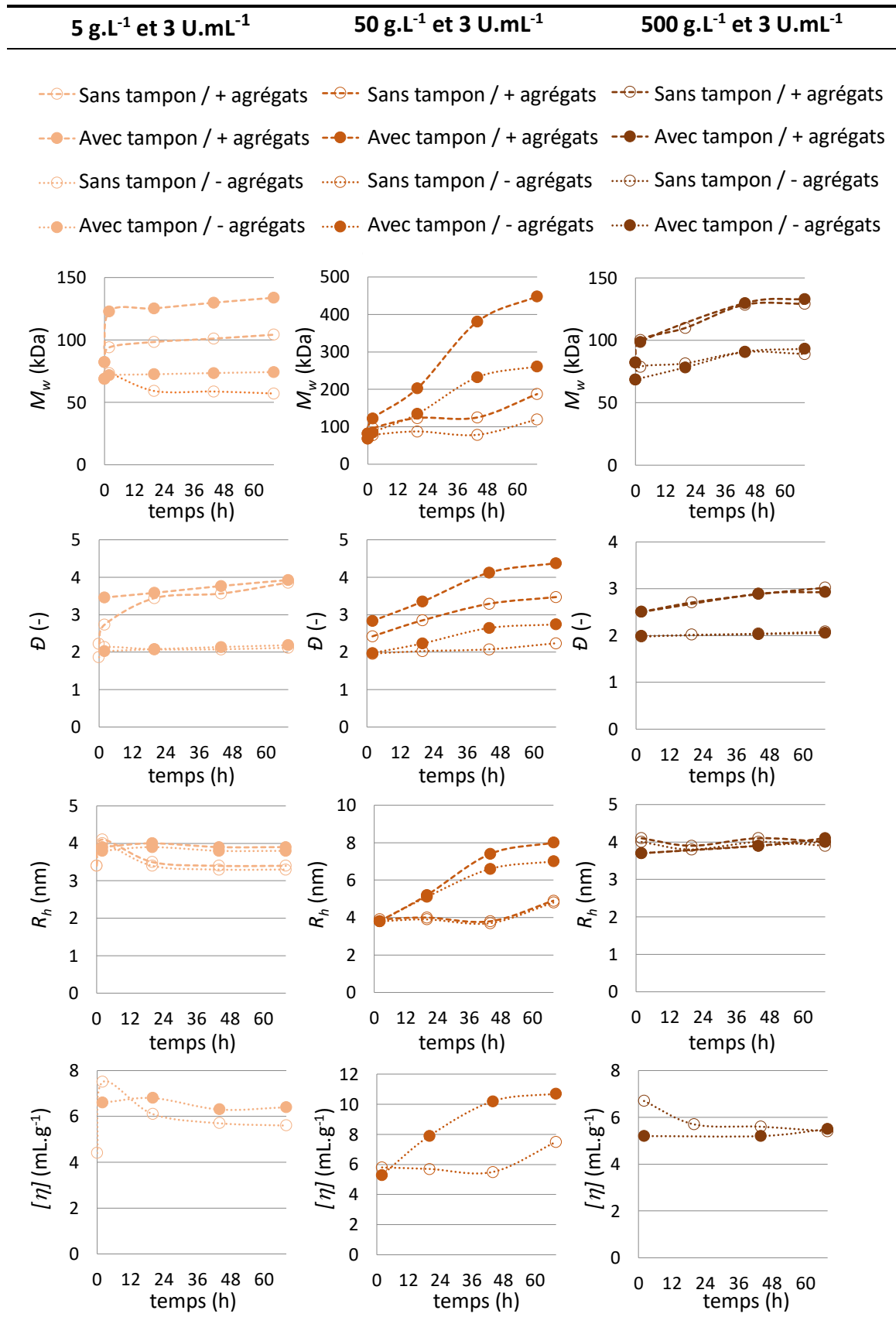


Figure 98. Effets du tampon phosphate (cinétique de 68 h) sur la masse molaire M_w des LS, la polydispersité \mathcal{D} , le rayon hydrodynamique R_h , et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ pour une quantité en laccases de 3 U.mL⁻¹ et des concentrations en LS de 5, 50 et 500 g.L⁻¹.

2- Agrocomposites

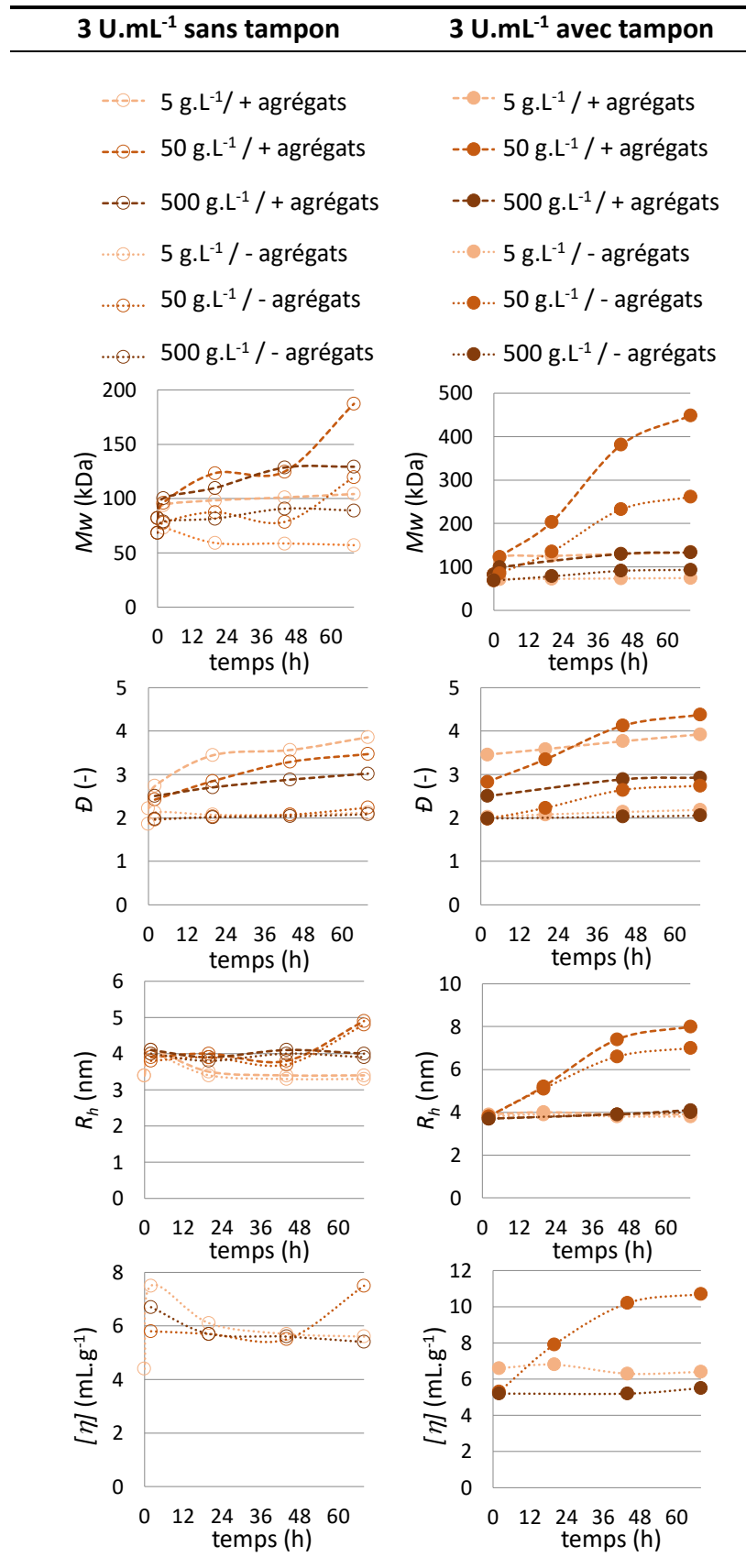


Figure 99. Effets de la concentration en g.L⁻¹ des LS (cinétique de 68 h) sur la masse molaire M_w , la polydispersité \mathcal{D} , le rayon hydrodynamique R_h , et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ pour des quantités en laccases de 3 U.mL⁻¹.

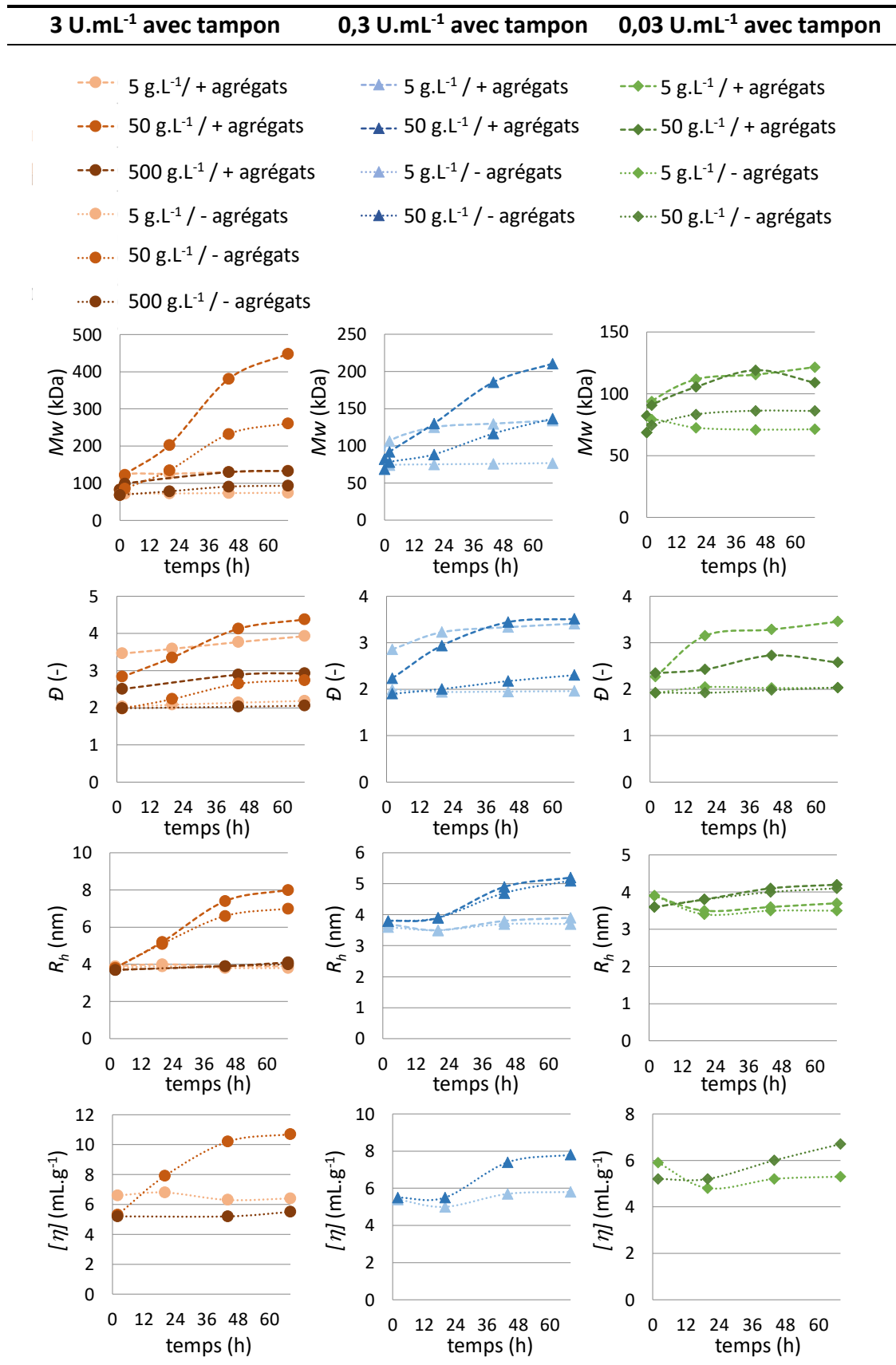


Figure 100. Effets de la concentration en g.L⁻¹ des LS (cinétique de 68 h) sur la masse molaire M_w , la polydispersité \mathcal{D} , le rayon hydrodynamique R_h , et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ pour des quantités en laccases de 3 ; 0,3 et 0,03 U.mL⁻¹.

2- Agrocomposites

- Effet de la quantité d'enzymes :
 - Pour $[LS] = 5$ ou 50 g.L^{-1} , l'augmentation de M_w et de \mathcal{D} était favorisée avec la quantité d'enzymes la plus importante (3 U.mL^{-1}) sur la totalité de l'aire intégrée (populations 1 + 2) ;
 - Après 68 h de réaction, pour $[LS] = 5 \text{ g.L}^{-1}$, M_w était de $133,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ avec 3 U.mL^{-1} de laccases contre $121,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ avec $0,03 \text{ U.mL}^{-1}$ (avec tampon). \mathcal{D} était de 3,9 avec 3 U.mL^{-1} de laccases contre 2,8 avec $0,03 \text{ U.mL}^{-1}$ (sans tampon) ;
 - Pour $[LS] = 50 \text{ g.L}^{-1}$, les masses molaires, la polydispersité, le rayon hydrodynamique et la viscosité intrinsèque étaient plus importants avec des quantités de laccases croissantes (de $0,03 \text{ U.mL}^{-1}$ à 3 U.mL^{-1}). Ces variations ont été observées pour les populations macromoléculaires 1 et 2. Après 68 h de réaction, M_w était de $448,3 \text{ kg.mol}^{-1}$ avec 3 U.mL^{-1} de laccases, soit 339 kg.mol^{-1} de plus qu'avec $0,03 \text{ U.mL}^{-1}$ de laccases. La réaction de polymérisation donnait lieu à des populations de LS de plus en plus disperses. Au bout de 68 h, $\mathcal{D} = 4,4$ avec 3 U.mL^{-1} de laccases contre $\mathcal{D} = 2,6$ avec $0,03 \text{ U.mL}^{-1}$ de laccases (avec tampon). L'augmentation marquée des M_w avec 3 U.mL^{-1} de laccases était responsable d'une augmentation de la viscosité intrinsèque de $2,8 \text{ mL.g}^{-1}$ ($t = 2 \text{ h}$) à $4,4 \text{ mL.g}^{-1}$ ($t = 68 \text{ h}$).
- Effet du tampon phosphate :
 - Un effet du tampon sur les M_w a été mis en évidence pour $[LS] = 5$ ou 50 g.L^{-1} . Celles-ci étaient toujours supérieures en milieu tampon plutôt que dans l'eau milli-Q, excepté pour la population 2 pour $[LS] = 5 \text{ g.L}^{-1}$ et avec $0,03 \text{ U.mL}^{-1}$ de laccases. Pour $[LS] = 500 \text{ g.L}^{-1}$, aucun effet du tampon n'a été observé sur M_w , \mathcal{D} , R_h et $[\eta]$;
 - Pour $[LS] = 5 \text{ g.L}^{-1}$, les masses molaires étaient supérieures d'environ 20 - 40 kg.mol^{-1} en milieu tampon. Les plus hautes M_w étaient accompagnées d'une polydispersité généralement plus forte mais \mathcal{D} n'augmentait pas pour la population 2 ($\mathcal{D} \approx 2$). L'influence du pH sur les rayons hydrodynamiques n'était pas spécialement marquée. Néanmoins, avec 3 U.mL^{-1} de laccases, le R_h moyen était de $3,4 \pm 0,1 \text{ nm}$ sans tampon et de $3,9 \pm 0,1 \text{ nm}$ avec tampon à partir de 20 h de réaction ;
 - Pour une $[LS] = 50 \text{ g.L}^{-1}$ et avec 3 U.mL^{-1} de laccases, les masses molaires augmentaient plus rapidement en milieu tamponné, avec ou sans prise en compte des agrégats.

Entre 2 et 68 h, la M_w augmentait de 326 kg.mol⁻¹ avec tampon contre 91 kg.mol⁻¹ sans tampon. \bar{D} augmentait de 46 % sans tampon et de 57 % avec tampon entre 2 et 68 h pour atteindre respectivement 3,5 et 4,4 au bout de 68 h. R_h et $[\eta]$ étaient par conséquent supérieurs et augmentaient plus rapidement en milieu tamponné.

- Effet de la concentration des LS :
 - L'augmentation des M_w était largement favorisée par la concentration de LS à 50 g.L⁻¹, avec 3 ou 0,3 U.mL⁻¹ de laccases. Cette croissance des M_w était plus rapide pour [LS] = 50 > 500 > 5 g.L⁻¹. Les rayons hydrodynamiques et la viscosité intrinsèque de la solution avaient tendance à être supérieurs pour [LS] = 50 g.L⁻¹, quelle que soit la quantité de laccases (en milieu tamponné) ;
 - En présence de tampon et avec 3 U.mL⁻¹ de laccases, la M_w augmentait de 326 kg.mol⁻¹ entre 2 h et 68 h pour [LS] = 50 g.L⁻¹, contre 29 kg.mol⁻¹ pour [LS] = 500 g.L⁻¹ et contre 11 kg.mol⁻¹ pour [LS] = 5 g.L⁻¹ ;
 - En présence de tampon et avec 0,3 U.mL⁻¹ de laccases, la M_w passait de 92 à 211 kg.mol⁻¹ (+ 119 kg.mol⁻¹) entre 2 h et 68 h pour [LS] = 50 g.L⁻¹, et de 106 à 134 kg.mol⁻¹ (+ 28 kg.mol⁻¹) pour [LS] = 5 g.L⁻¹.

2.7.1.c. Dosage des composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques a été effectué à différents avancements de la réaction de polymérisation/réticulation des LS par les laccases. L'objectif était d'évaluer une éventuelle diminution de la proportion de leurs groupements hydroxyle phénoliques après oxydation par les laccases. Dans 7 cas sur 12, une diminution du nombre de moles d'hydroxyle phénoliques par gramme de lignine a été détectée. Par exemple, pour 5 g.L⁻¹ de substrat en solution non tamponnée, cette quantité diminue de 23,0 %, 23,2 % et 10,3 % entre t = 2 h et t = 68 h avec respectivement 3 U.mL⁻¹, 0,3 U.mL⁻¹ et 0,03 U.mL⁻¹ de laccases (**Figure 101**). La plus forte diminution du nombre de groupements phénoliques a été mesurée pour la condition la plus favorable à l'augmentation de masse molaire (50 g.L⁻¹ de LS, tampon phosphate et 3 U.mL⁻¹ de laccases) avec 29,2 % des groupements phénoliques ayant réagi entre 2 et 68 h (**Tableau 64**). On en déduit que de nouvelles liaisons éther ont pu être formées au niveau des groupements hydroxyle phénoliques.

2- Agrocomposites

Tableau 64. Dosage des groupements OH phénoliques de LS ou lignines Kraft B (KL-B) (plus solubles dans l'eau que KL-A) oxydés par les laccases pour des prélèvements réalisés au bout de 2, 20, 44 et 68 h de réaction.

Paramètres de la réaction				OH phénoliques (mmol.g ⁻¹)				
Types de lignine	Tampon	[substrat] (g.L ⁻¹)	Quantités de laccases (U.mL ⁻¹)	2 h	20 h	44 h	68 h	Diminution
LS	-	5	3,00	0,52 ± 0,01	0,45 ± 0,02	0,42 ± 0,01	0,40 ± 0,00	oui
LS	-	5	0,30	0,65 ± 0,03	0,57 ± 0,00	0,53 ± 0,01	0,50 ± 0,02	oui
LS	-	5	0,03	0,69 ± 0,02	0,68 ± 0,02	0,65 ± 0,01	0,62 ± 0,02	oui
LS	phosphate	5	3,00	0,30 ± 0,02	0,35 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,33 ± 0,01	non
LS	phosphate	5	0,30	0,49 ± 0,02	0,47 ± 0,00	0,45 ± 0,01	0,44 ± 0,01	oui
LS	phosphate	5	0,03	0,56 ± 0,01	0,54 ± 0,01	0,52 ± 0,01	0,51 ± 0,00	oui
LS	-	50	3,00	0,75 ± 0,06	0,70 ± 0,02	-	0,43 ± 0,04	oui
LS	phosphate	50	3,00	0,41 ± 0,02	0,34 ± 0,04	-	0,30 ± 0,07	oui
LS	phosphate	50	0,30	0,40 ± 0,03	0,52 ± 0,03	0,44 ± 0,01	0,49 ± 0,00	non
LS	phosphate	50	0,03	0,90 ± 0,17	0,95 ± 0,03	0,94 ± 0,02	0,96 ± 0,03	non
LS	-	500	3,00	0,60 ± 0,03	0,58 ± 0,02	0,61 ± 0,02	0,60 ± 0,04	non
LS	phosphate	500	3,00	0,67 ± 0,03	-	0,50 ± 0,01	0,66 ± 0,02	non
KL-B	-	50	0,30	1,57 ± 0,08	1,57 ± 0,02	1,58 ± 0,06	1,61 ± 0,03	non
KL-B	phosphate	50	0,30	0,95 ± 0,05	0,95 ± 0,02	0,82 ± 0,10	0,98 ± 0,06	non

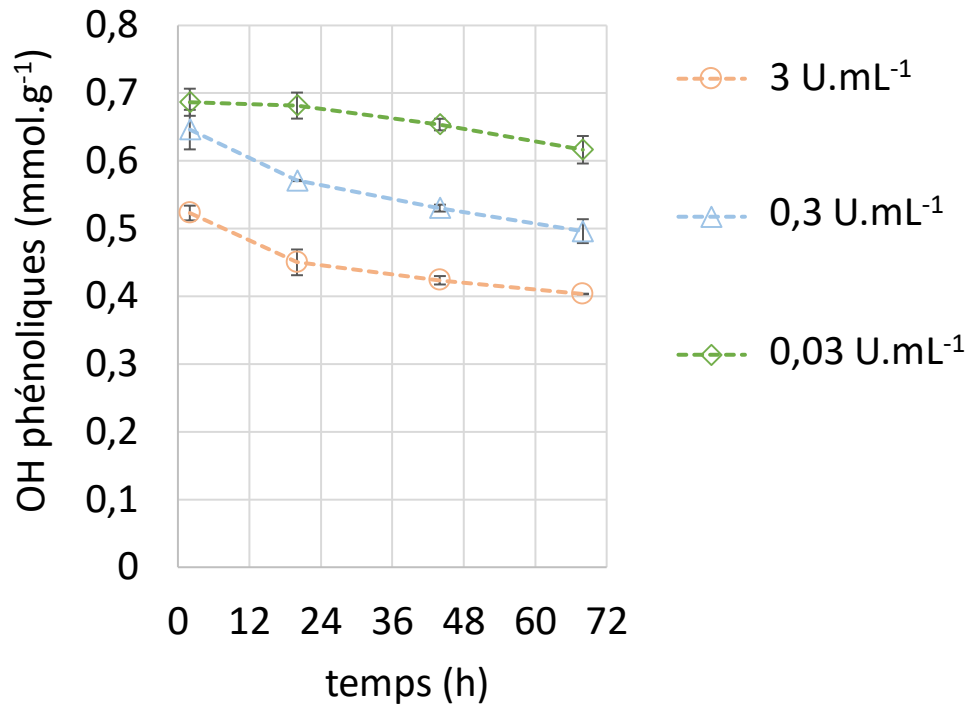


Figure 101. Dosage des groupements OH phénoliques dans une solution non tamponnée à 5 g.L^{-1} de LS pour différents prélèvements lyophilisés contenant 3, 0,3 ou $0,03 \text{ U.mL}^{-1}$ de laccases.

Dans 5 cas sur 12, on ne mesure pas de diminution du nombre d'hydroxyle phénoliques. On en déduit qu'il n'y a pas eu de formation de liaisons éther au niveau de ces groupements. Néanmoins, il est possible d'expliquer une augmentation des M_w n'étant pas accompagnée d'une diminution du % de groupements hydroxyle phénoliques. Plusieurs mécanismes réactionnels peuvent en effet conduire à la polymérisation des LS par les laccases. La délocalisation d'électrons libres sur les carbones aromatiques de la lignine peut conduire à la formation de liaisons C-C et à la régénération des groupements hydroxyle phénoliques. Madad et al. (2013) ont par exemple montré qu'en fonction de la concentration en substrat, la réaction de polymérisation des LS par les laccases de *Trametes Versicolor* peut se faire soit sous contrôle thermodynamique soit sous contrôle cinétique. Avec 1 g.L^{-1} de substrat et 30 U.mL^{-1} d'enzyme, le contrôle thermodynamique était potentiellement favorisé avec la formation majoritaire de liaisons C-C. Avec 10 g.L^{-1} de substrat et 30 U.mL^{-1} d'enzyme, le contrôle cinétique était potentiellement favorisé avec la formation majoritaire de liaisons C - O - C et la baisse du % de groupements hydroxyle phénoliques (**Figure 90**).

2.7.2. Incorporation de laccases dans des agrocomposites

2.7.2.a. Obtention des matériaux

En vue d'évaluer l'impact d'une réticulation des LS par voie enzymatique après leur incorporation dans des agrocomposites, ces derniers ont été préparés avec un taux de fibres fixé à 21 % (*m/m*), un pourcentage d'eau à 30 % (*m/m*), une pression de compactage de 275 kPa et des granulométries de renfort inférieures à 400 μm . En effet, un taux de fibres supérieur à 21 % (*m/m*) rendait le mélange difficile à homogénéiser et une pression supérieure à 275 kPa posait des problèmes d'écoulement de la matière lors de l'étape de compactage. Le choix de la granulométrie a été motivé, d'une part, par rapport aux résultats précédents de plan d'expérience (§ 2.3) et d'autre part par analogie avec les granulats de bétons. En effet, la compacité (rapport entre le volume des pleins et le volume total) augmente lorsque des granulats de tailles différentes sont utilisés. L'utilisation de particules de rafles de maïs sous forme de poudre avait aussi pour but de favoriser la formation de liaisons hydrogène ou autres liaisons chimiques potentielles avec les LS sous l'action d'enzymes. Le dosage des monosaccharides de la rafle de maïs a montré que celles-ci sont riches en xylose, ainsi par biomimétisme avec la structure chimique du bois, des liaisons chimiques xylane-lignine pourraient se former sous l'action des laccases.

Les conditions optimales relatives à l'activité enzymatique des laccases de *Trametes Versicolor* sont une température de 20 °C et un pH de 4,5. Comparé aux agrocomposites ne contenant pas d'enzyme, le protocole de mise en œuvre des agrocomposites a donc été modifié. Les enzymes ont été ajoutées après diminution de la température du mélange de lignine hydratée afin de ne pas dénaturer ces dernières. Néanmoins le pH n'a pas été ajusté car il a été montré que la réticulation des LS pouvait se produire au pH de l'eau milli-Q (pH = 6,5) (§ 2.7.1.b). Les agrocomposites, contenant 30 % d'eau, ont été incubés à 20 °C dès leur préparation pour favoriser la réaction de polymérisation. La quantité d'enzymes ($\text{U}\cdot\text{mL}^{-1}$) a été exprimée relativement au volume d'eau milli-Q ajouté lors de la préparation des composites. Dans les expériences n°1 et n°3, l'incubation a eu lieu à l'air dans une chambre climatique à 20 °C. Dans l'expérience n°2, les agrocomposites ont été conditionnés dans du film alimentaire et placés dans une enceinte fermée afin de limiter les phénomènes d'évaporation. Dans le but d'inactiver les laccases, les agrocomposites ont été placés dans une étuve ventilée 5 min à 110 °C (expériences n°1 et n°2).

Les matériaux de l'expérience 3 n'ont pas subi ce traitement en partant du principe que le séchage seul était à même d'inactiver, au moins de façon transitoire, les enzymes. A la fin du cycle de vie du matériau, il serait alors possible de le dégrader à l'aide des mêmes enzymes toujours potentiellement actives en effectuant, sous certaines conditions à définir, la réaction inverse.

La caractérisation des propriétés mécaniques a été réalisée en flexion plutôt qu'en compression afin de comparer plus facilement les propriétés des matériaux aux données de la littérature. Le faible rapport épaisseur/longueur des éprouvettes de flexion a entraîné leur déformation durant le séchage. Pour y remédier, les matériaux ont été légèrement contraints pendant le séchage (**Figure 102**) en plaçant des poids sur la face supérieure (expérience n°3).



Figure 102. Agrocomposite à base de LS et rafle de maïs en présence de laccases, non-déformé par l'étape de séchage dans le cadre de l'expérience n°3.

2.7.2.b. Résultats de propriétés mécaniques en flexion

Les propriétés mécaniques des agrocomposites ont été évaluées en flexion. Les courbes déformation – contrainte étaient d'aspect similaire pour tous les échantillons (**Figure 103**). Les matériaux présentaient un domaine plastique faiblement marqué et donc un comportement fragile.

Les résultats de l'expérience n°1 laissent à penser que la présence de laccases pourrait améliorer les propriétés mécaniques en flexion des agrocomposites (**Figure 104** et **Tableau 65**). Les agrocomposites contenant les laccases et ayant incubé 3 ou 7 jours à 20 °C présentaient un module d'élasticité E_f supérieur aux témoins de respectivement 17 et 21 % et une contrainte maximale σ_f supérieure aux témoins de respectivement 12 et 32 %. Ainsi, la meilleure résistance en flexion (4,2 MPa) était pour le temps d'incubation le plus long du matériau (7 jours).

2- Agrocomposites

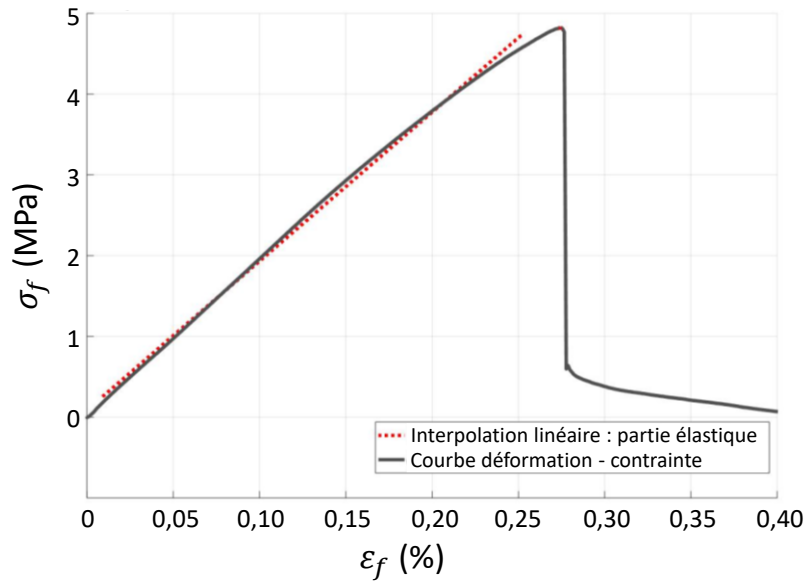


Figure 103. Courbe déformation – contrainte en flexion pour un agrocomposite préparé dans l’expérience n°3, contenant 3 U.mL⁻¹ de laccases et ayant subi 28 jours d’incubation à 20 °C.

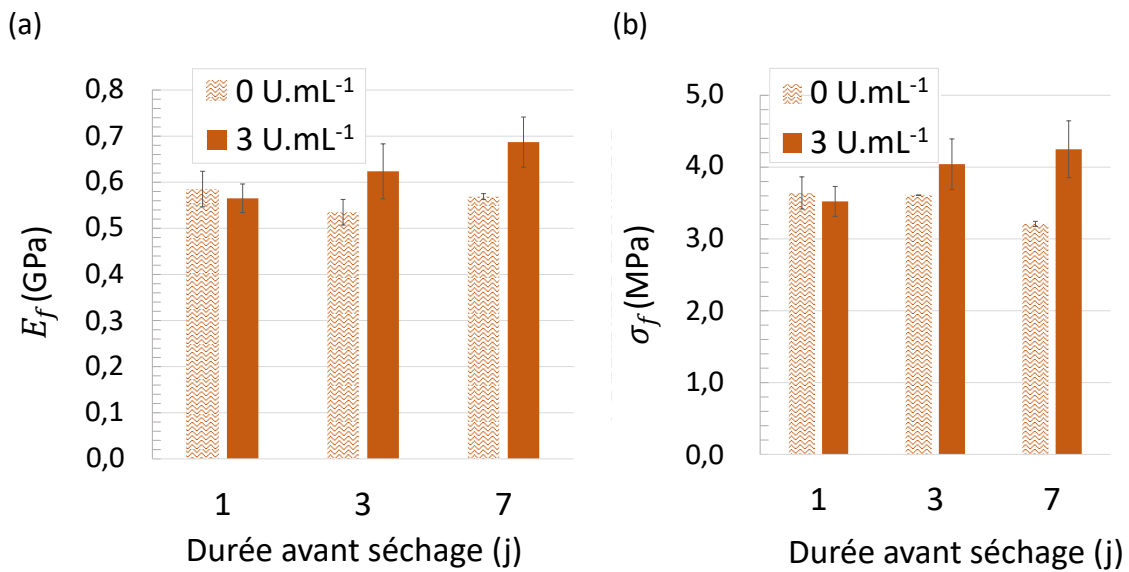


Figure 104. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites préparés dans l’expérience n°1 (incubation à l’air libre puis traitement thermique de 5 min à 110 °C) en présence ou non de laccases. **(a)** Modules d’élasticité. **(b)** Contraintes maximales en L/2.

Le protocole de conditionnement/séchage dans l’expérience n°2 n’a pas conduit à de meilleures propriétés mécaniques des agrocomposites vis-à-vis de la première expérience (Tableau 66 et Figure 105).

Tableau 65. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites de l'expérience n°1.

Quantités enzymatiques (U.mL ⁻¹)	Durées d'incubation (j)	E_f (GPa)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)
0	1	0,59 ± 0,04	3,64 ± 0,22	0,66 ± 0,01
0	3	0,53 ± 0,03	3,61 ± 0,00	0,69 ± 0,04
0	7	0,57 ± 0,01	3,21 ± 0,04	0,62 ± 0,00
3	1	0,57 ± 0,03	3,52 ± 0,21	0,67 ± 0,00
3	3	0,62 ± 0,06	4,04 ± 0,35	0,73 ± 0,03
3	7	0,69 ± 0,05	4,25 ± 0,40	0,71 ± 0,04

Tableau 66. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites de l'expérience n°2.

Quantités enzymatiques (U.mL ⁻¹)	Durées d'incubation (j)	E_f (GPa)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)
0	7	0,61 ± 0,02	3,02 ± 0,61	0,53 ± 0,08
0	14	0,52 ± 0,02	2,71 ± 0,06	0,61 ± 0,01
3	7	0,52 ± 0,04	3,11 ± 0,46	0,68 ± 0,03
3	14	0,32 ± 0,09	1,88 ± 0,23	0,68 ± 0,08
30	14	0,36 ± 0,07	2,22 ± 0,22	0,73 ± 0,08

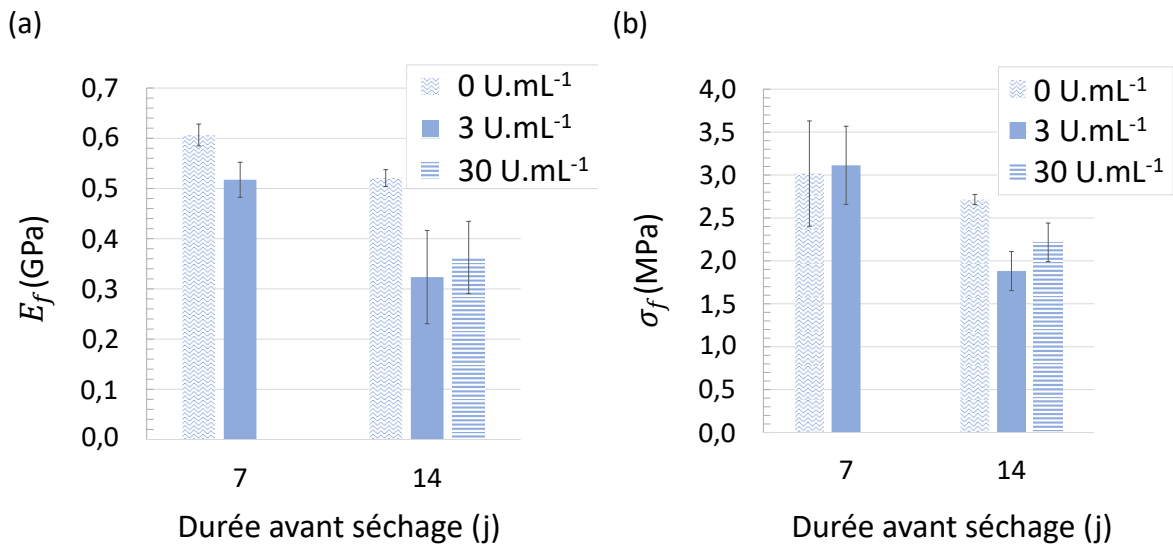


Figure 105. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites préparés dans l'expérience n°2 (incubation dans une enceinte hermétique puis traitement thermique de 5 min à 110 °C) en présence ou non de laccases. **(a)** Modules d'élasticité. **(b)** Contraintes maximales en L/2.

2- Agrocomposites

Les agrocomposites contenant les laccases et ayant incubé 14 jours en milieu humide présentaient des propriétés mécaniques inférieures aux matériaux témoins. E_f avait diminué de 39 et 31 % en présence de respectivement 3 et 30 U.mL⁻¹ d'enzymes par rapport aux témoins. σ_f avait diminué de 31 et 18 % en présence de respectivement 3 et 30 U.mL⁻¹ d'enzymes par rapport aux témoins. L'analyse FT-IR a donné des spectres semblables pour les matériaux contenant 0 et 3 U.mL⁻¹ d'enzymes (**Figure 106** et **Tableau 67**).

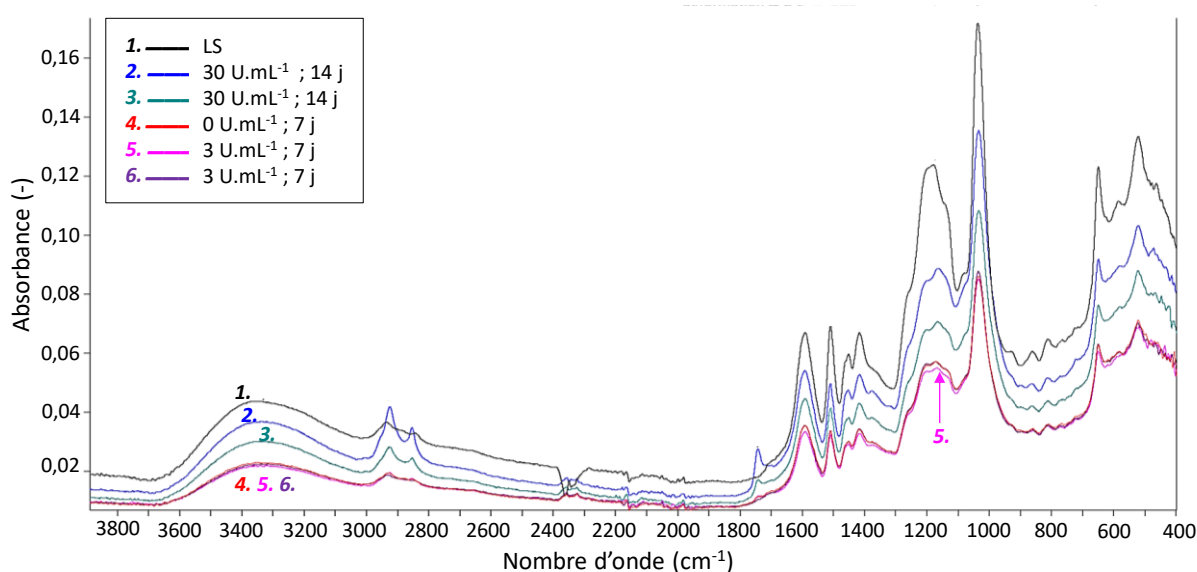


Figure 106. Spectres FT-IR de LS et des agrocomposites broyés préparés dans l'expérience n°2 (incubation dans une enceinte hermétique puis traitement thermique de 5 min à 110 °C).

Une large bande caractéristique des fonctions hydroxyle est présente à 3 362 cm⁻¹, provenant du matériau et des OH de l'eau liée. Dans la zone 1 600 – 1 400 cm⁻¹, plusieurs bandes sont caractéristiques des elongations et vibrations du noyau aromatique. La bande à 650 cm⁻¹, caractéristique des vibrations S-O des groupements sulfonate, est aussi présente dans le spectre FT-IR des agrocomposites. De légères modifications du spectre FT-IR sont observées pour les matériaux contenant 30 U.mL⁻¹ d'enzyme. À la suite de l'oxydation des groupements hydroxyle phénoliques par la laccase, une scission de chaîne ou des modifications des groupements fonctionnels peuvent avoir lieu à la place de couplages radicalaires. Une oxydation du carbone aliphatique C_α donne lieu à l'apparition d'une fonction carbonyle voire à une scission des liaisons C_α-C_β ou C_α-C₁ (Kawai et al., 1998 ; Munk et al., 2015 ; Youn et al., 1995). La présence du signal à 1 717 cm⁻¹, attribué aux fonctions carbonyle non-conjuguées, pourrait donc être expliqué par une oxydation du carbone aliphatique C_α.

Tableau 67. Attribution des bandes vibrationnelles d'absorption FT-IR des LS et agrocomposites broyés (Faruk et Sain, 2016 ; Kawai et al., 1998 ; Lima et al., 2013 ; Munk et al., 2015 ; Sahoo et al., 2011a ; Venkatesagowda, 2019 ; Youn et al., 1995).

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
3 362	O-H des groupements alcool phénoliques et aliphatiques (+ eau liée)
2 925	C-H des groupements méthyle et méthylène des chaînes latérales
2 854	C-H des groupements méthyle, méthylène ou métoxy des chaînes latérales
1 717	C=O des cétones, esters non-conjugués ou acides carboxyliques conjugués
1 603	Vibrations symétriques des liaisons C=C et C-C des noyaux aromatiques
1 509	Vibrations asymétriques des liaisons C=C et C-C des noyaux aromatiques
1 453	Déformations C-H aromatiques
1 416	Déformations C-H aromatiques
1 164	Déformations planes C-H
	Déformations planes C-H
1 034	C-O des alcools primaires, secondaires ou éthers aliphatiques
	Déformations S=O des groupements sulfonate
650	S-O des groupements sulfonate

Les laccases sont aussi connues pour catalyser une réaction de déméthylation sur les unités phénoliques du noyau aromatique (Munk et al., 2015 ; Venkatesagowda, 2019). La libération de méthanol a notamment été reportée (Venkatesagowda, 2019). L'intensification des bandes à 2 925 et 2 854 cm⁻¹ pourrait être reliée à ce mécanisme avec des réarrangements se produisant au niveau des chaînes latérales de la lignine (apport de groupements -CH₂- et CH₃). Le protocole de conditionnement/séchage dans l'expérience n°3 a conduit à de meilleures propriétés mécaniques des agrocomposites comparé aux expériences n°1 et 2 (**Figure 107**). Par exemple, en présence de 3 U.mL⁻¹ d'enzymes et au bout de 7 jours d'incubation, le module d'élasticité variait de 0,69 GPa pour l'expérience n°1 à 1,70 GPa pour l'expérience n°3 (+ 59 %). De même, la contrainte maximale évoluait de 4,25 MPa pour l'expérience n°1 à 5,70 MPa pour l'expérience n°3 (+ 25 %). Bien que les propriétés mécaniques aient été améliorées, aucun effet des laccases sur la contrainte maximale en flexion des agrocomposites n'a été mise en évidence au bout de 7, 14 ou 28 jours d'incubation (**Figure 108**). Néanmoins, les agrocomposites contenant les laccases et ayant incubé 7 ou 14 jours présentaient un module d'élasticité supérieur aux témoins de respectivement 22 et 15 % (**Tableau 68**).

2- Agrocomposites

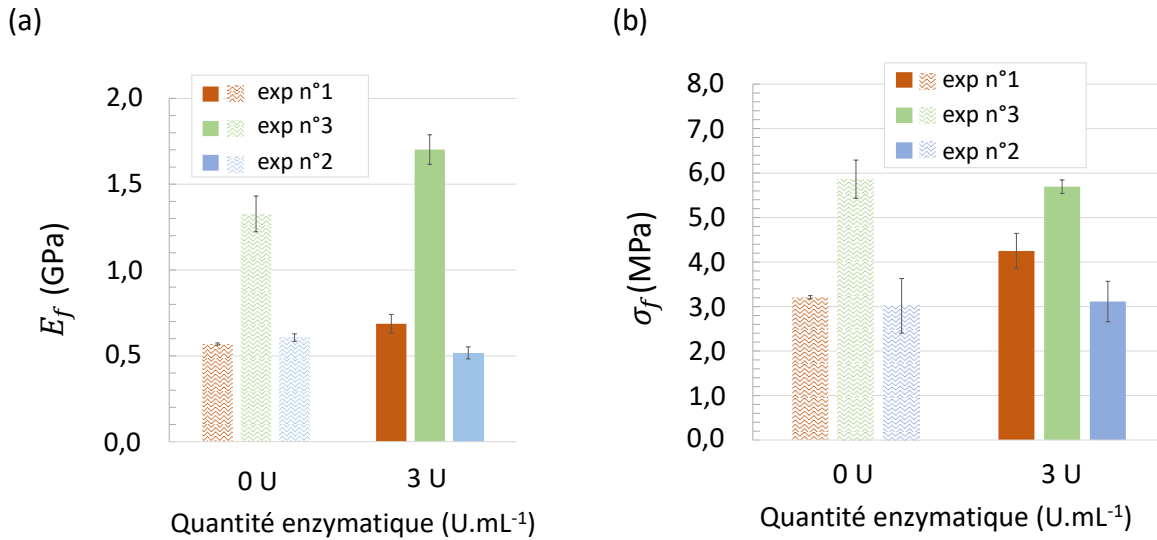


Figure 107. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites ayant eu 7 jours d'incubation en présence ou non de laccases (expériences 1, 2 et 3). **(a)** Modules d'élasticité. **(b)** Contraintes maximales en L/2.

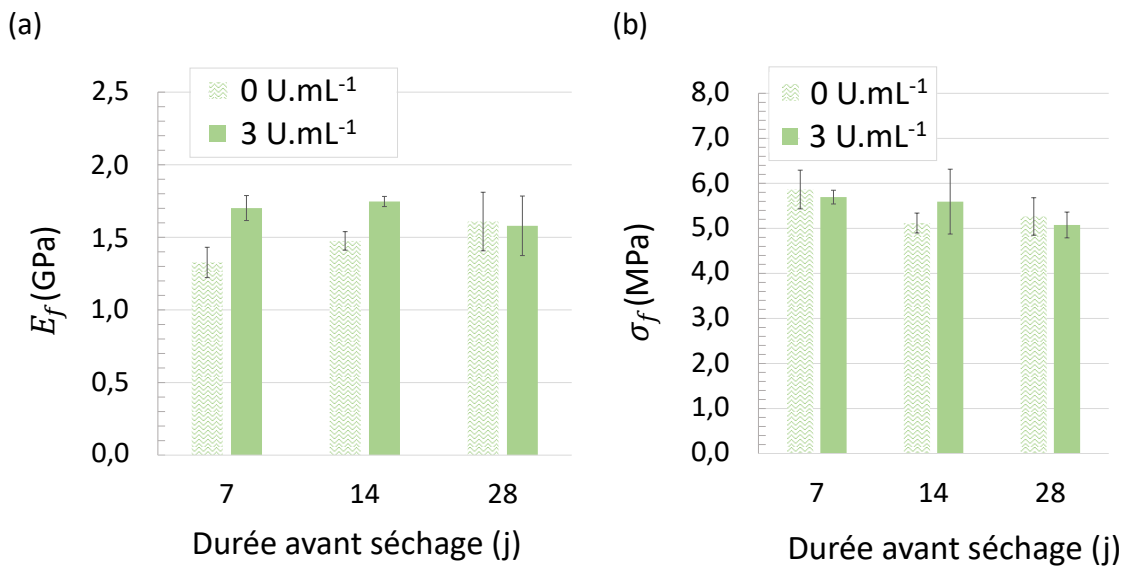


Figure 108. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites préparés dans l'expérience n°3 (incubation à l'air libre sous charges et sans traitement thermique à 110 °C) en présence ou non de laccases. **(a)** Modules d'élasticité. **(b)** Contraintes maximales en L/2.

Tableau 68. Résistances mécaniques en flexion des agrocomposites de l'expérience n°3.

Quantités enzymatiques (U.mL ⁻¹)	Durées d'incubation (j)	E_f (GPa)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)
0	7	1,33 ± 0,10	5,86 ± 0,43	0,43 ± 0,01
0	14	1,48 ± 0,06	5,12 ± 0,22	0,35 ± 0,02
0	28	1,61 ± 0,20	5,26 ± 0,42	0,35 ± 0,02
3	7	1,70 ± 0,09	5,70 ± 0,15	0,38 ± 0,01
3	14	1,75 ± 0,03	5,59 ± 0,72	0,37 ± 0,06
3	28	1,58 ± 0,20	5,08 ± 0,29	0,36 ± 0,08

2.7.2.c. Résultats d'activité enzymatique des laccases au sein des agrocomposites

L'activité spécifique de la laccase utilisée (quantité nécessaire pour oxyder 1 μmol d'ABTS en 1 min) a été déterminée égale à $31,3 \pm 2,45 \text{ U.mg}^{-1}$ de protéine et égale à $0,78 \pm 0,06 \text{ U.mg}^{-1}$ d'extrait enzymatique. Cette même activité a été évaluée dans les agrocomposites avant et après séchage. Pour ce faire, l'absorbance a été mesurée en présence de la même solution d'ABTS pendant une cinétique de 10 min sur le surnageant d'une suspension à $0,3 \text{ g.mL}^{-1}$ de matériau. Comme montré en **Figure 109**, une augmentation de l'absorbance a été détectée pour les suspensions de matériaux préparés à l'aide de laccases, y compris pour ceux ayant subi un traitement thermique de 5 min à $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

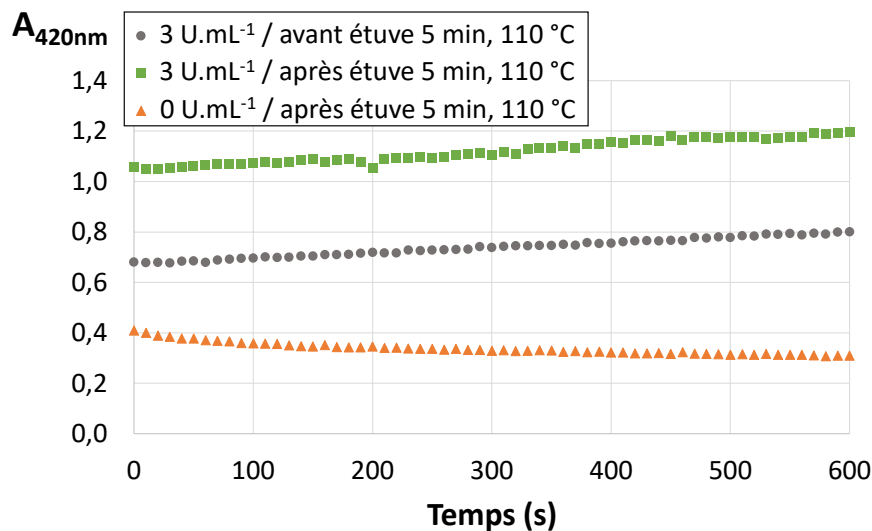


Figure 109. Absorbance à 420 nm mesurée pour 0,3 g de matériau avec ou sans laccases (U.mL^{-1}) dissous dans 1 mL d'eau distillée en présence d'une solution d'ABTS à 20 mmol.L^{-1} .

2- Agrocomposites

Lorsque le surnageant était placé dans les conditions classiques de dénaturation enzymatique, soit 5 min dans un bain-marie à 90 °C, l'activité enzymatique n'était plus détectée, confirmant le caractère enzymatique de la réaction mesurée (**Figure 110**).

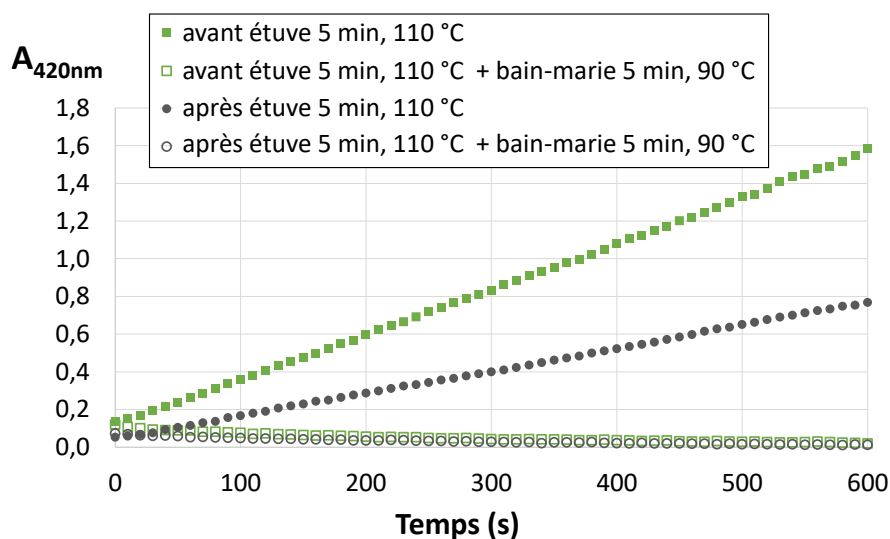


Figure 110. Absorbance à 420 nm mesurée pour 0,3 g de matériau à 30 U.mL^{-1} de laccases dissous dans 1 mL d'eau distillée en présence d'une solution d'ABTS à 20 mmol.L^{-1} .

2.8. Conclusion sur les agrocomposites LS/rafles de maïs

Le but principal de la thèse était de proposer une preuve de concept de matériau agrocomposité à base de lignine, soit une voie de valorisation supplémentaire de cette dernière.

Des LS commerciaux ont été choisis comme matrice modèle. L'avantage des LS est leur solubilité en solution aqueuse qui permet, dans une logique de chimie verte, de s'affranchir de l'utilisation de solvants organiques pendant les étapes de formulation. Des laccases ont également pu être utilisées afin d'oxyder les groupement hydroxyles phénoliques de cette lignine technique en vue de sa réticulation. La rafle de maïs, sous-produit agricole abondant en Auvergne, a été choisie comme renfort des agrocomposites. Un seul lot a été utilisé durant toute l'étude pour une meilleure reproductibilité des résultats. Le développement d'agrocomposites à base de lignine et de rafles de maïs est original et n'avait jamais été reporté dans la littérature. Il serait envisageable à l'avenir d'étendre la preuve de concept à des agro-ressources autres que la rafle de maïs.

Chapitre 3

Les agrocomposites ont été développés en utilisant un procédé de compression-moulage. Les rafles de maïs ont été broyées selon différentes granulométries allant de 2 mm à 80 μm et incorporées à la matrice LS. Différents taux de fibres ont été utilisés allant de 10 à 35 % (m/m). Les agrocomposites les plus performants en termes de propriétés mécaniques étaient caractérisés par un module d'élasticité en compression de 313,4 MPa (avec des fines particules de 80 – 100 μm et un taux de fibres de 35 % (m/m)) ou une résistance maximale en compression de 18,7 MPa (avec des particules relativement fines de 560 μm en moyenne et un taux de fibres de 29,7 % (m/m)). Avec 21 % (m/m) de fibres et des particules tamisées en-dessous de 400 μm , le module d'élasticité en flexion était de 1,61 GPa et la résistance maximale en flexion de 5,26 MPa. Les propriétés mécaniques des agrocomposites développés sont supérieures à celles du béton de chanvre, caractérisé par un module d'élasticité en compression de 3,4 – 147 MPa et une résistance maximale de 0,1 - 4,74 MPa en compression et de 0,3 – 0,4 MPa en flexion (Jami et al., 2019).

Les agrocomposites les plus performants en termes d'isolation thermique étaient ceux de plus faible densité, mais ils ne présentaient pas les meilleures propriétés mécaniques (**Tableau 69**). Une conductivité thermique de 0,143 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a été obtenue avec 35 % (m/m) de fibres et une granulométrie de 800 – 1 000 μm . En général, la conductivité thermique des agrocomposites développés est similaire à celle du bois.

Les agrocomposites développés pourraient avoir un potentiel intéressant dans le domaine de l'acoustique. Dans toute la plage de fréquences adaptée au domaine du bâtiment, l'affaiblissement acoustique des matériaux était supérieur à 32 dB. Autour d'une fréquence de 1 000 Hz, l'affaiblissement acoustique pouvait atteindre jusqu'à 60 dB.

Les expériences réalisées n'ont pas montré une amélioration systématique des propriétés mécaniques des agrocomposites en présence de laccases. Les matériaux ayant subi un conditionnement en milieu humide avant séchage et évaporation finale de l'eau ont montré une détérioration de leurs propriétés mécaniques. Le maintien d'une teneur en eau élevée pendant 7 à 14 jours a probablement diminué la rigidité des parois cellulaires végétales. De plus, le milieu a pu être favorable à l'oxydation de la lignine et à sa perte en masse au vu de l'apparition d'une bande caractéristique des fonctions carbonyles sur le spectre FT-IR pour des quantités importantes de laccases (30 $\text{U}\cdot\text{mL}^{-1}$). Après amélioration du procédé de séchage, une augmentation de 15 – 22 % de la rigidité des agrocomposites a été obtenue grâce à l'ajout de laccases.

2- Agrocomposites

Tableau 69. Influence de la granulométrie des particules de rafle de maïs et du taux de fibre sur les propriétés des agrocomposites.

Variables	Propriétés		Granulométries (D_p)		Taux de fibres (X_f)	
	Notations	Unités	Faibles	Elevées	Faibles	Elevés
Module d'élasticité	E_c	GPa	+ rigide	- rigide	- rigide	+ rigide
Densité	d	g.cm^{-3}	- léger	+ léger	- léger	+ léger
Conductivité thermique	λ	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	- d'isolation thermique	+ d'isolation thermique	- d'isolation thermique	+ d'isolation thermique
Indice d'affaiblissement acoustique	nSTL	dB	+ d'isolation acoustique	-	+ d'isolation acoustique	-

Chapitre 3

Le gain de performances mécaniques, plutôt faible, ne suffit pas à se tourner vers cette solution technologique pour des raisons économiques. Néanmoins, il serait intéressant d'analyser le mécanisme d'action des enzymes au sein du matériau. Il a été montré que les laccases possédaient toujours de l'activité enzymatique même après un traitement thermique de 5 min à 110 °C ce qui laisse présager leur utilisation en fin de vie du matériau.

La preuve de concept présentée dans cette thèse a l'avantage d'être innovante, car jamais reportée auparavant. Les matériaux développés proviennent à 100 % de ressources lignocellulosiques (ressources renouvelables). Autre atout, le procédé de fabrication ne nécessitait pas l'utilisation de solvants organiques. Concernant la fin de vie des agrocomposites, des tests de biodégradabilité sur 60 jours (non-présentés dans ce mémoire) ont montré des résultats encourageants.

Néanmoins, deux faiblesses principales ont été identifiées. Tout d'abord, les LS se redissolvant en milieu aqueux, la stabilité des matériaux à l'eau est fortement remise en question. L'utilisation de laccases visait à pallier cet inconvénient. La polymérisation enzymatique des LS, en créant un réseau réticulé, pourrait stabiliser le matériau vis-à-vis de l'eau. L'ajout de RM pourrait donc être effectuée à posteriori de la réticulation des LS. La deuxième faiblesse principale de la preuve de concept est le très long temps de séchage des matériaux, pouvant aller jusqu'à 60 jours. Dans ces conditions de préparation, l'industrialisation n'est pas envisageable. Le procédé de séchage doit néanmoins pouvoir être amélioré avec un meilleur contrôle et une meilleure compréhension de la cinétique de séchage.

3. Composites bio-sourcés à base de lignine et à matrice thermoplastique

Cette section présente les résultats sur l'élaboration de composites contenant de la lignine et pouvant être mis en œuvre par des techniques usuelles de plasturgie telles que la compression moyenne pression, l'extrusion bi-vis et l'injection plastique.

Tout d'abord, le procédé de compression moyenne pression visait à utiliser l'action conjointe de la pression et de la température pour mettre en forme un matériau à base de lignine LS, KL-A ou KL-B. Seuls les LS ont donné des résultats prometteurs et le matériau obtenu pourrait être caractérisé dans la continuité de cette thèse.

Un deuxième axe d'étude portait sur le procédé d'extrusion bi-vis suivi de celui d'injection plastique où des paramètres de mélange intervenaient en plus du contrôle des pressions et températures. Le PBS et le PLA ont été choisis comme matrices thermoplastiques pour parvenir à mettre œuvre des composites bio-sourcés selon ces deux procédés. Les lignines KL- A et LS et les rafles de maïs tamisées entre 400 et 800 μm ont été utilisées comme renfort des composites. En plus du PLA seul, 9 formulations ont été étudiées et ont conduit à l'obtention d'éprouvettes dont les résistances mécaniques en flexion ont été mesurées. Des analyses FT-IR ont été effectuées dans le but d'expliquer en partie les variations obtenues. La mesure des duretés HV a également permis de caractériser les composites en termes de propriétés mécaniques. À la suite des essais de flexion, l'interface entre les particules de RM et la matrice a été observée par microscopie électronique à balayage au niveau de la zone de fracture. Les profils de rupture observés ont ainsi pu être reliés aux propriétés mécaniques mesurées. L'influence de KL-A, LS et RM sur les propriétés thermiques des composites bio-sourcés a été évaluée. La tenue à la température des composites a ainsi pu être mesurée par ATG tandis que les phénomènes de transition vitreuse et de cristallisation/fusion des biopolymères ont été étudiés par DSC. Une caractérisation physico-chimique supplémentaire portait sur la tension de surface des matériaux développés grâce à une méthode par angles de contact de solvants.

3.1. Obtention des matériaux

3.1.1. Résultats sur le moulage par compression moyenne pression de la lignine : étude de faisabilité

La technique de moulage par compression moyenne pression a été utilisée avec les lignines LS, KL-A et KL-B, en cherchant à optimiser les paramètres de dosage, pression, temps et température afin de valider les hypothèses suivantes :

- Hypothèse 1 : sous l'effet de la pression et de la température, la mobilité des chaînes des lignines LS, KL-A et KL-B peut augmenter, initiant alors la plastification du polymère puis conduisant à une augmentation de la fluidité du matériau, suffisante au moulage d'une pièce ;
- Hypothèse 2 : les groupements sulfonate de LS pourraient se comporter comme de bons groupes partants en chimie organique conduisant à la formation de nouvelles liaisons chimiques.

Après optimisation des paramètres de dosage, pression, temps, et température, de premiers résultats qualitatifs peuvent être présentés sur cette étude de faisabilité. Tout d'abord, les lignines KL-A et KL-B ne semblent pas être des polymères adaptés au procédé de moulage par compression, prises séparément et en l'absence d'additif ou de copolymère. La lignine KL-B était peu ou pas affectée par les conditions du procédé, restant sous forme de poudre plus ou moins carbonisée. La lignine KL-A présentait un comportement presque équivalent à celui de la lignine KL-B à l'exception d'une légère augmentation de cohésion laissant à penser que la mobilité des chaînes avait été sollicitée. En revanche, les LS ont conduit à des résultats très encourageants. En effet, le moulage d'une pièce a été effectué en utilisant uniquement cette matière et en l'absence d'additif.

Deux jeux de paramètres optimaux ont été identifiés après essais qualitatifs (**Tableau 70**). A la fin du traitement pression/température, la matière avait l'apparence d'un verre du fait de sa brillance et de ses propriétés mécaniques fragiles (élasticité quasi-nulle). Les conditions 2 ont donné une pièce plus épaisse et donc moins fragile qu'en conditions 1 (**Tableau 70**). De manière générale, le fluage devra être amélioré car la matière n'a pas subi de transformation sur le haut des rebords de l'empreinte conduisant à une pièce incomplète (**Figure 111**). La limite haute en température été fixée à 200 °C, température à partir de laquelle la lignine LS commence à se dégrader.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Tableau 70. Paramètres optimaux déterminés pour le moulage par compression de LS.

	Condition 1	Condition 2
Dosages (g)	20	40
Pressions (MPa)	11	13
Températures (°C)	100	80
Durées de compression (s)	50	60

(a)



(b)



Figure 111. Résultats du moulage par compression moyenne pression de LS. **(a)** Condition 1 (cf. **Tableau 70**). **(b)** Condition 2 (cf. **Tableau 70**).

L'augmentation de la température au-dessus de 100 °C a conduit à des problèmes de démoulage. Pour des durées de compression inférieures à 40 s, la plastification du polymère n'a pas été observée. Pour des durées de compression supérieures à 60 s, le démoulage était difficile, pouvant conduire à la casse de la pièce.

En conclusion, l'hypothèse 1 tend à être vérifiée sous certaines conditions expérimentales, à savoir des dosages de 20 – 40 g, des températures de 80 – 100 °C, des pressions de 11 – 13 MPa et des durées de compression de 50 – 60 s pour LS, mais pas pour KL-A et KL-B. La seule mise en œuvre n'a pas permis de valider ou non l'hypothèse 2 et une étude plus approfondie est nécessaire quant aux transformations chimiques ayant pu se produire sur les LS. La plastification des lignines KL-A et KL-B n'a pas été initiée avec le procédé testé probablement du fait de l'absence de groupements sulfonate.

3.1.2. Commentaires sur la mise en œuvre de composites bio-sourcés par extrusion et injection plastique en présence de lignine

3.1.2.a. Préparation des granulés par extrusion bi-vis

D'après les données de Valagro Carbone Renouvelable, les matières premières doivent contenir une teneur en eau inférieure à 200 ppm avant extrusion. Dans cette étude, les rafles de maïs n'ont pas été étuvées préalablement à l'extrusion bi-vis et leur teneur en eau était de 8,5 %. La vapeur d'eau libérée a été éliminée par la pompe à vide durant l'extrusion. Ce choix a principalement été motivé par un gain de temps. Néanmoins, Nägele et al. (2014) ne sèchent pas les fibres naturelles (lin, chanvre, bois, etc.) lors de la mise en œuvre par extrusion de composites Arboform® à base de lignine (Faruk et Sain, 2016). Des études réalisées au *VTT Technical Research Centre of Finland* montrent également que la présence d'humidité dans les fibres n'a que très peu d'effet sur la dégradation par hydrolyse du PLA dans des composites à matrice PLA et renforts de fibres de bois résineux (Immonen, 2019). Il a également été montré que la présence d'humidité évitait la coupe des fibres en de plus petits éléments lors de la granulation dans des composites à matrice PLA et renforts de fibres de bois résineux de 900 – 600 μm (Immonen, 2019).

Le 1^{er} mélange extrudé chronologiquement (**Figure 112**) consistait en un mélange PBS/LS avec 30 % (*m/m*) de LS (PBS/LS-30). La stabilité du jonc a été délicate à obtenir avec l'expansion de ce dernier en sortie de bi-vis et la formation de bulles d'air.

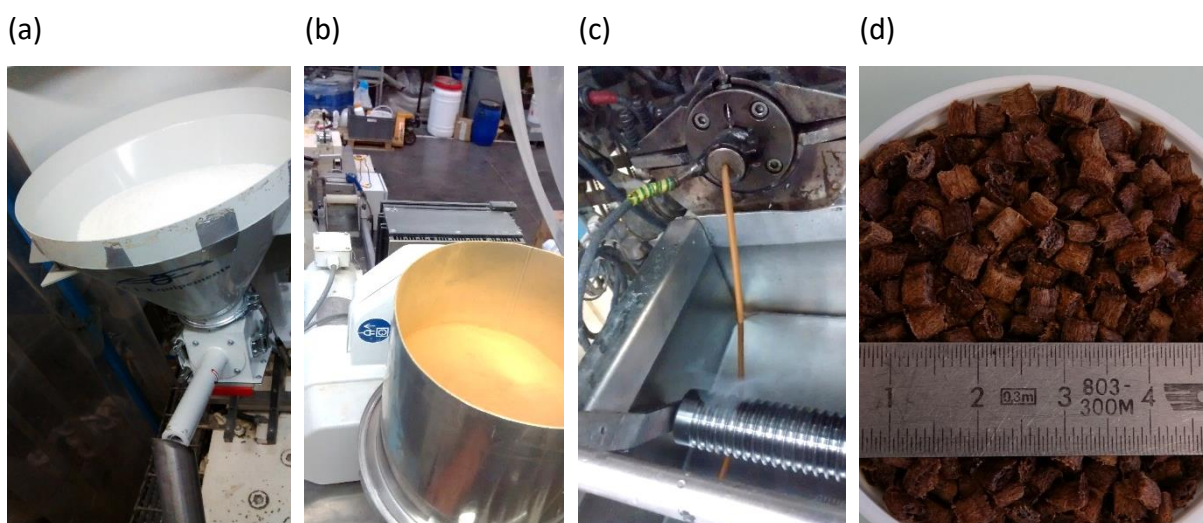


Figure 112. (a) Dosage du PBS. (b) Dosage de LS. (c) Extrusion du jonc PBS/LS-30. (d) Granulés PBS/LS-30.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Afin de limiter la fluidité du mélange, les températures d'extrusion n'ont pas excédé 160 °C. Les LS se sont en partie solubilisés dans l'eau du bain de cristallisation (coloration marron). La matrice PBS n'englobait donc pas parfaitement les particules de LS et/ou le mélange n'était pas homogène. Par conséquent, les LS ont été écartés des mélanges extrudés suivants, à la fois pour des raisons pratiques et parce que la perte de matière de LS dans le bain de cristallisation n'était pas contrôlée. Les granulés obtenus n'étaient pas lisses et présentaient des bulles d'air. Lors de la purge de l'extrudeuse par le PBS, le jonc présentait un aspect largement plus intéressant, avec une surface lisse. La couleur marron renseignait sur la présence de LS. Le pourcentage de LS n'a pas été mesuré dans les joncs de purges et d'autres tests pourraient être réalisés en perspectives. En résumé, l'extrusion du mélange PBS/LS-30 est relativement délicate mais des taux de LS inférieurs à 30 % doivent pouvoir conduire à des granulés de bioplastique de meilleure qualité avec un calibre constant.

Les LS ont ensuite été remplacés par KL-A, très faiblement soluble dans l'eau. Le PBS a été remplacé par le PLA car les données de la littérature sont plus nombreuses sur les mélanges PLA/KL que PBS/KL. La coloration du bain de cristallisation n'a pas été observée lors de l'extrusion de mélanges contenant jusqu'à 30 % (*m/m*) de KL-A. Afin de développer des composites bio-sourcés avec la rafle de maïs comme renfort naturel, des mélanges PLA/rafle (PLA/RM) ont également été extrudés. Dans un second temps, les différents lots de granulés ont été dosés au moment de l'injection plastique pour réaliser les formulations de composites bio-sourcés voulues.

L'extrusion de PLA/KL (**Figures 113a-c**) a été effectuée pour des taux de KL de 10 % (PLA/KL-10), 20 % (PLA/KL-20) et 30 % (PLA/KL-30). L'extrusion de PLA/KL-10 donnait un jonc stable et d'aspect lisse. L'extrusion de PLA/KL-20 a nécessité de réduire le débit (de 100 à 80 kg.h⁻¹) et la vitesse de la vis (de 449 à 418 rpm) car l'arrivée de matière était insuffisante. L'extrusion de PLA/KL-30 a commencée à être limitante avec un jonc cassant en sortie de filière et a nécessité de diminuer de nouveau la vitesse de la vis (de 418 à 302 rpm).

L'extrusion de PLA/RM (**Figure 113d-e**) a été effectuée pour des taux de RM de 10 % (PLA/RM-10) et 25 % (PLA/RM-25). Les granulés de PLA/RM-10 n'étaient pas calibrés et leur surface n'était pas lisse. Les granulés de PLA/RM-25 étaient encore plus hétérogènes et ils présentaient des porosités. Pour cette raison, le taux de RM dans le PLA n'a pas été augmenté au-delà de 25 %.

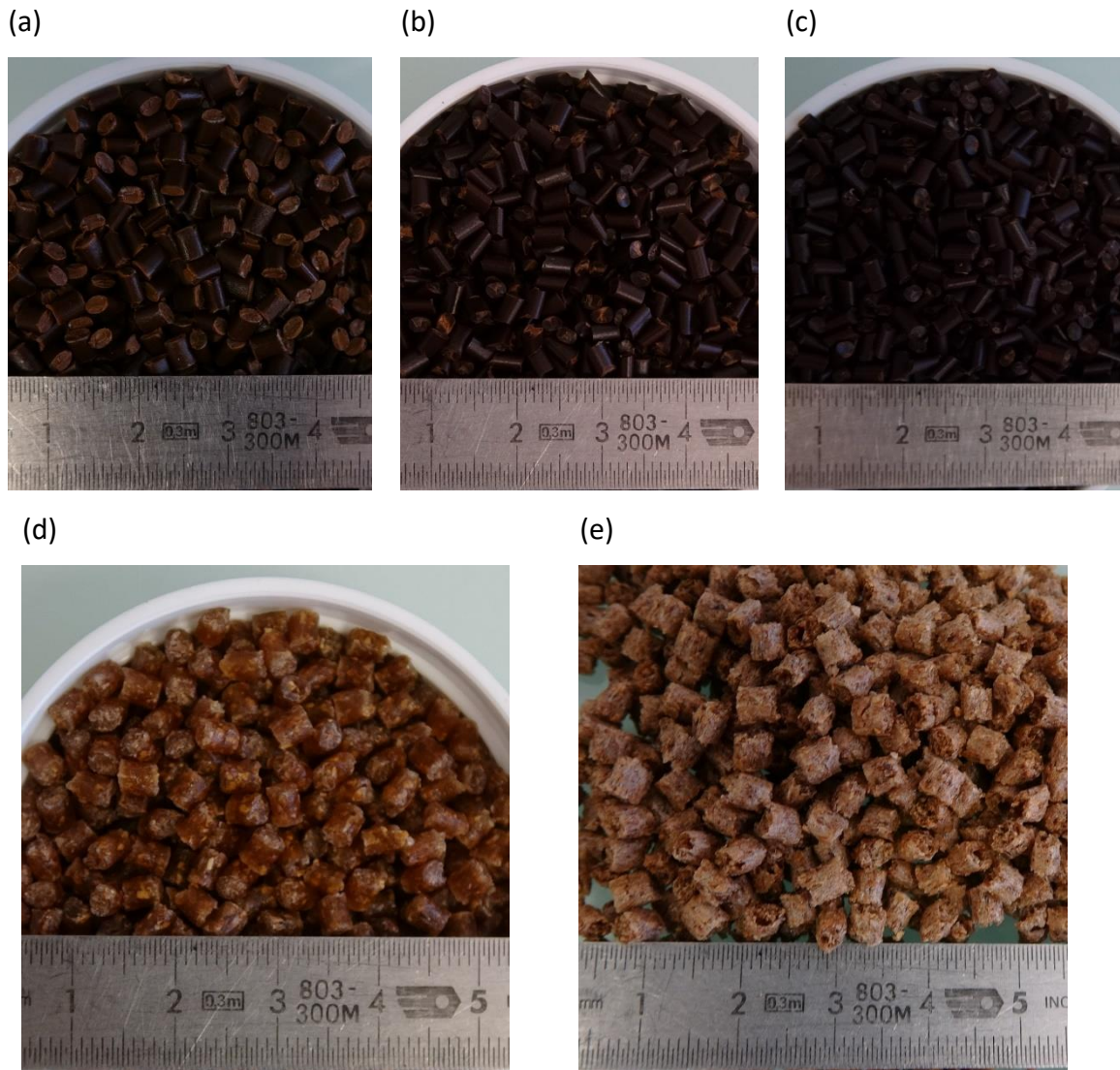


Figure 113. Granulés PLA/KL et PLA/RM préparés par extrusion bi-vis. **(a)** 10 % (m/m) de KL. **(b)** 20 % (m/m) de KL. **(c)** 30 % (m/m) de KL. **(d)** 10 % (m/m) de RM. **(e)** 25 % (m/m) de RM.

L'instabilité du jonc ainsi que des distorsions sont couramment rencontrées lors de l'extrusion de WPC (Hristov et Vlachopoulos, 2008). De plus, les défauts de surface sont plus prononcés que lors de l'extrusion de polymères purs. Afin de limiter les défauts de surface et la déchirure du jonc, il est conseillé d'influer sur les taux de cisaillement et de remplissage.

3.1.2.b. Préparation d'éprouvettes par injection plastique

A partir des différents lots de granulés PLA/RM-10, PLA/RM-25, PLA/KL-10, PLA/KL-20, PLA/KL-30 et PBS/LS-30, 9 matériaux composites bio-sourcés ont été préparés par injection plastique (**Figure 114**). Des éprouvettes contenant le PLA seul ont aussi été préparées en guise de témoin.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

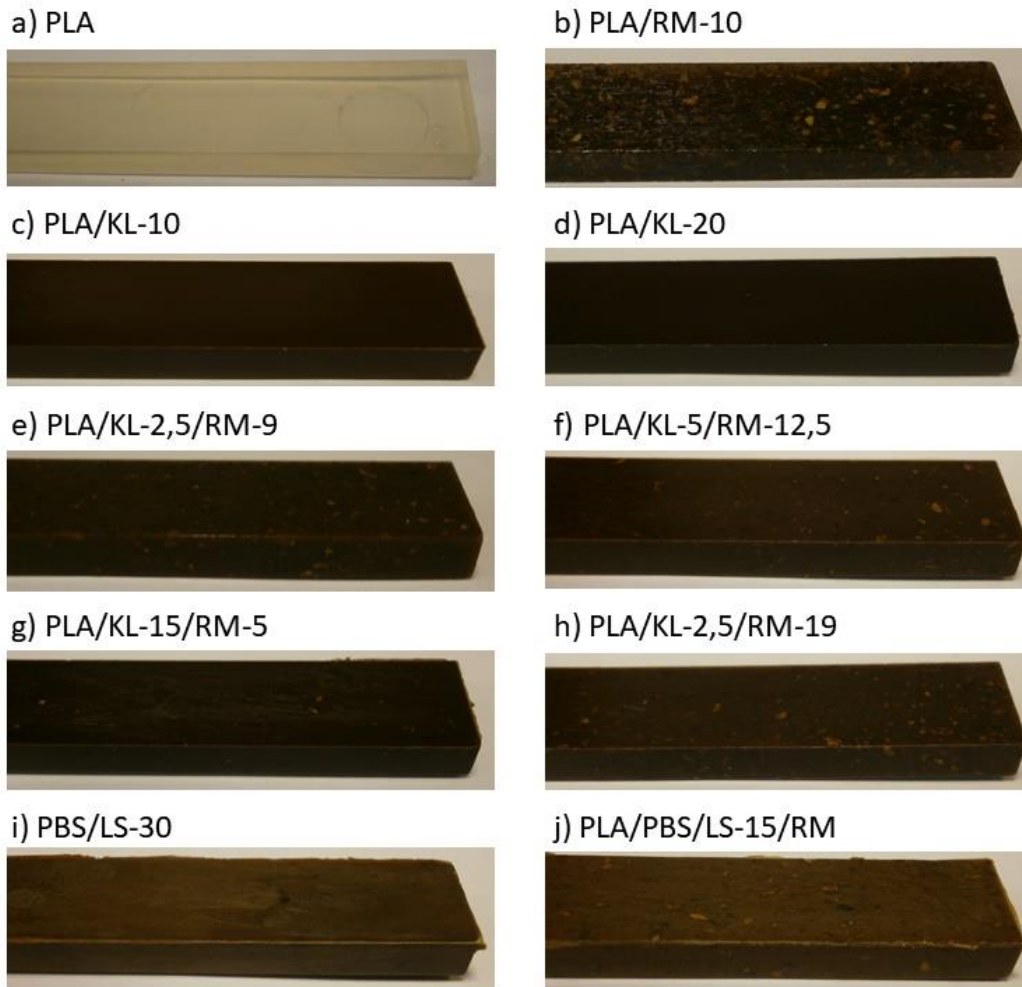


Figure 114. Echantillons de composites bio-sourcés d'épaisseur 4 mm et de largeur 10 mm. **(a)** PLA. **(b)** Composite PLA et rafle de maïs (RM). **(c) et (d)** Composites PLA et lignine Kraft (KL). **(e)-(h)** Composites PLA, lignine Kraft (KL) et rafle de maïs (RM). **(i)** Composite PBS et LS. **(j)** Composite PLA, PBS, LS et rafle de maïs (RM).

Les granulés PLA/RM-25 étaient hétérogènes et trop légers pour être dosés correctement seuls. La quantité de granulés PLA/KL-30 obtenus n'a pas été suffisante pour l'injection d'éprouvettes compte-tenu de l'étape de purge. Ainsi les lots PLA/RM-25 et PLA/KL-30 ont été utilisés en mélange avec d'autres granulés mieux calibrés et disponibles en plus grande quantité.

Dans le cas de l'injection plastique de granulés contenant la rafle de maïs, l'eau résiduelle plastifiait le mélange, le rendant plus fluide qu'un mélange PLA classique. Pour cette raison, le profil des températures de fusion a été modifié. Le profil de température était de 125 à 170 °C pour le PLA contre 105 à 145 °C pour certains mélanges contenant de la rafle de maïs. Le mélange PBS/LS était encore plus fluide et les éprouvettes obtenues pouvaient présenter des bavures.

Ces évaluations étant qualitatives, il serait intéressant de réaliser des mesures d'indices de fluidité à l'avenir pour les mélanges correspondant. De manière générale, plus le taux de PLA était important dans les mélanges et plus la mise en œuvre par injection plastique était facilitée. Les éprouvettes obtenues étaient très satisfaisantes pour les 9 matériaux composites bio-sourcés préparés, d'aspect lisse et homogènes (**Figure 114**) avec une bonne répartition des particules de RM dans le volume des éprouvettes.

3.2. Propriétés mécaniques des composites bio-sourcés

Des essais de flexion et de dureté Vickers ont été réalisés (**Tableau 71**) afin d'évaluer l'influence de KL et RM sur les propriétés mécaniques des composites à matrice PLA. Excepté pour l'échantillon PBS/LS-30 qui ne présentait pas de rupture en flexion, les contraintes maximales des autres composites ont été assimilées aux contraintes à la rupture (**Figure 116**).

3.2.1. Dureté Vickers

La dureté des éprouvettes à matrice PLA (78,5 – 100 % (*m/m*)) est comprise entre 17,4 et 25,6 HV (**Figure 115**). Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par Spiridon et al. (2015) qui ont publié des duretés de 18 – 20 HV sur des composites constitués de PLA (85 – 100 % (*m/m*)) et de lignine Kraft. Les deux composites contenant du PBS ont des duretés 33 et 42 % plus faibles que le PLA (10,1 et 11,6 HV).

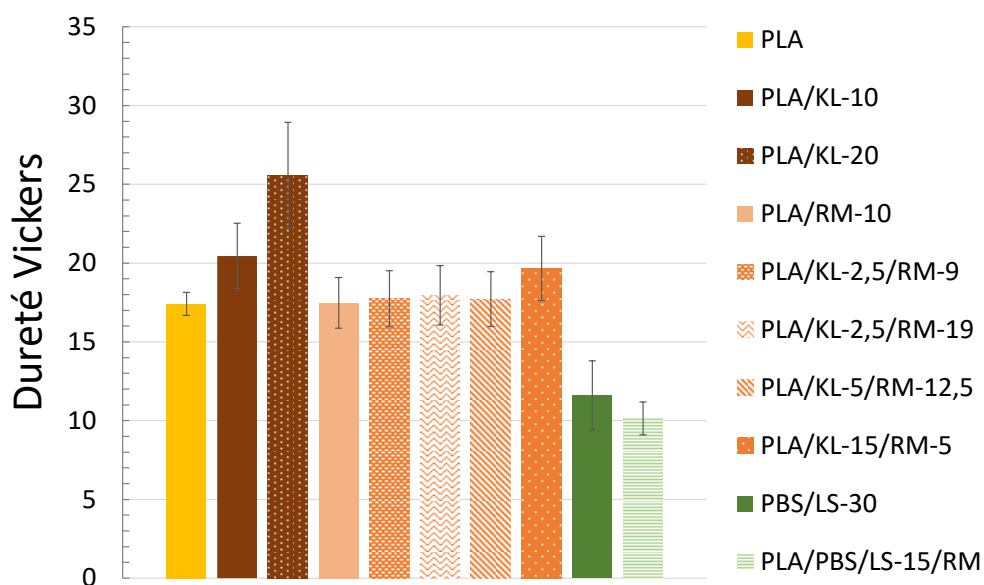


Figure 115. Duretés Vickers des composites bio-sourcés.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Tableau 71. Résultats de résistance mécanique en flexion (module d'élasticité E_f , contrainte maximale σ_f et déformée correspondante ϵ_f), résultats de dureté Vickers et densités.

Echantillons	Duretés Vickers (HV)	Densités (-)	E_f (GPa)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)
PLA	17,4 ± 0,7	1,215 ± 0,009	3,10 ± 0,06	90,51 ± 1,61	4,01 ± 0,06
PLA/KL-10	20,5 ± 2,1	1,218 ± 0,006	3,31 ± 0,03	81,53 ± 1,90	2,84 ± 0,19
PLA/KL-20	25,6 ± 3,4	1,230 ± 0,007	3,56 ± 0,12	56,39 ± 4,18	1,64 ± 0,14
PLA/RM-10	17,5 ± 1,6	1,244 ± 0,015	3,31 ± 0,04	77,51 ± 3,77	3,31 ± 0,10
PLA/KL-2,5/RM-9	18,0 ± 1,9	1,228 ± 0,011	3,40 ± 0,05	83,67 ± 0,67	3,33 ± 0,06
PLA/KL-2,5/RM-19	17,7 ± 1,8	1,244 ± 0,013	3,73 ± 0,10	67,63 ± 4,17	2,08 ± 0,16
PLA/KL-5/RM-12,5	17,7 ± 1,7	1,249 ± 0,005	3,62 ± 0,06	79,33 ± 2,57	2,67 ± 0,17
PLA/KL-15/RM-5	19,7 ± 2,0	1,251 ± 0,012	3,57 ± 0,06	73,05 ± 3,01	2,28 ± 0,20
PBS/LS-30	11,6 ± 2,2	1,273 ± 0,028	1,16 ± 0,09	36,43 ± 2,39	5,65 ± 0,24
PLA/PBS/LS-15/RM	10,1 ± 1,0	1,262 ± 0,005	2,21 ± 0,08	37,83 ± 4,84	1,98 ± 0,58

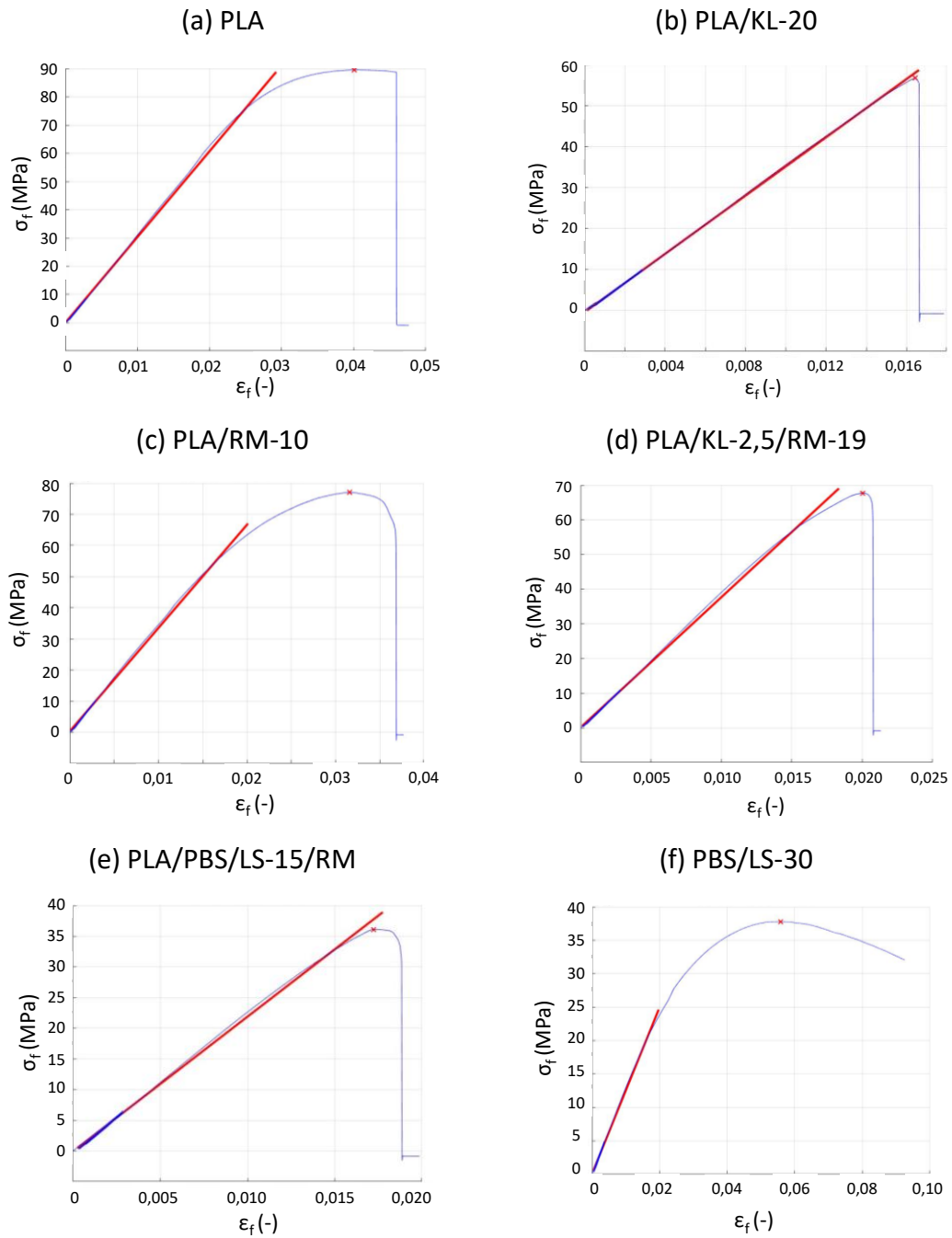


Figure 116. Courbes déformée-contrainte des composites sollicités en flexion 3 points avec interpolation linéaire de la partie élastique.

Ce travail de thèse montre que la dureté des composites augmente avec l'ajout de KL aux formulations. Les composites PLA/KL-10 et PLA/KL-20 ont des duretés 17 et 47 % plus importantes que celle du PLA. Le composite PLA/KL-15/RM-5 contenant un taux relativement important de KL a une dureté 13 % plus grande que le PLA. Cependant, RM n'a pas d'influence notable sur la dureté des échantillons. Ce résultat est dû au fait que RM possède à la fois des parties ligneuses plus dures et des parties cellulosiques plus tendres (Luo et al., 2017).

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

3.2.2. Propriétés mécaniques en flexion

3.2.2.a. Rigidité des matériaux

Le calcul du module en flexion des composites a servi à évaluer leur rigidité. Le module des composites à matrice PLA (78,5 –100 % (*m/m*)) s'échelonnaient de 3,1 à 3,7 GPa tandis que ceux des composites PBS/LS et PLA/PBS/LS-15/RM étaient respectivement de 1,2 GPa et 2,2 GPa. Les composites à matrice PLA avaient un module en flexion du même ordre de grandeur que le PS renforcé (3 – 3,4 GPa) ou le PVC rigide (2,1 – 3,5 GPa) et étaient plus rigides que le PP homopolymérique ($E_f = 1,2 - 1,8$ GPa) ou le PE haute densité ($E_f = 1,3$ GPa) (Biron, 2014). Le composite PLA/PBS/LS-15/RM avait un module en flexion du même ordre de grandeur que l'ABS (1,7 – 2,8 GPa) ou le PA 6-9 (2 – 2,4 GPa) (Biron, 2014).

Dans les composites à matrice PLA, un accroissement de la rigidité liée à l'augmentation du taux de charges KL + RM a été constatée (**Figure 117**).

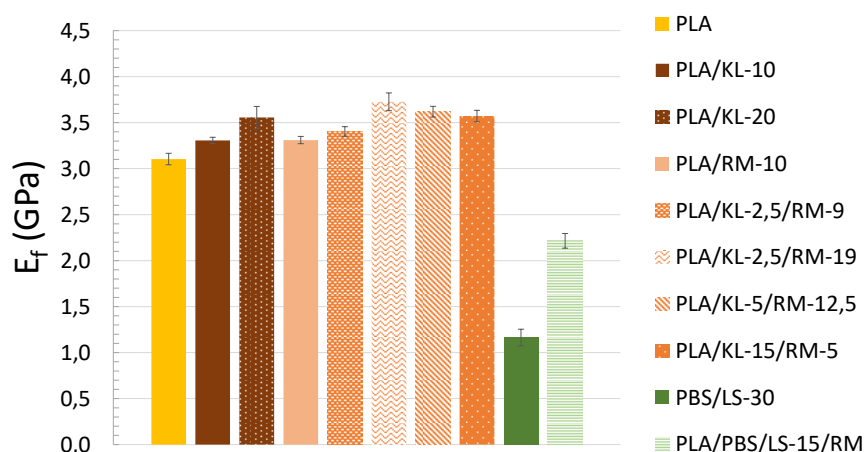


Figure 117. Modules élastiques en flexion des composites bio-sourcés.

L'échantillon PLA/KL-2,5/RM-19, le plus chargé en KL et RM (21,5% (*m/m*)) conduisait à une augmentation de 20 % de la rigidité du matériau comparé au PLA seul. Kumar et al. (2019) ont relevé également une augmentation du module en flexion de composites à matrice PLA préparés par injection plastique de 8 % (3,8 à 4,1 GPa) et 14 % (3,8 à 4,3 GPa) après addition respectivement de 5 et 20 % (*m/m*) de lignine alcaline dans leurs formulations. La rigidité de composites PLA/lignine a été évaluée dans d'autres études par le calcul du module en traction ou de la résistance à l'impact (Gkartzou et al., 2017 ; Gordobil et al., 2015 ; Mimini et al., 2019 ; Spiridon et al., 2015 ; Tanase-Opedal et al., 2019).

Mimini et al. (2019) ont déterminé une augmentation de rigidité lors de l'ajout de lignines Organosolv, Kraft ou LS à des taux de 5, 10 ou 15 % (*m/m*) au PLA (procédé par extrusion puis impression 3D). Gordobil et al. (2015) ont publié une augmentation de 30 % du module en traction en présence de 20 % de lignine Kraft dans des composites préparés par extrusion. L'étude de Tanase-Opedal et al. (2019) n'est pas en accord avec les résultats car ces auteurs ont mesuré une diminution de 15 % du module en traction après ajout de 20 % de lignine Soda (de 2,9 à 2,5 GPa). Cette différence était probablement due aux spécificités du procédé d'impression 3D utilisé. KL jouait donc le rôle d'un renfort rigide dans les composites développés.

L'ajout de fibres naturelles est aussi connu pour augmenter la rigidité des composites à matrice PLA (Petinakis et al., 2009). Luo et al. (2017) ont ainsi obtenu un module en flexion de 4,1 GPa pour des composites PLA/rafle de maïs (20 % v/v) préparés par injection plastique ce qui est du même ordre de grandeur que le module du composite PLA/KL-2,5/RM-19 issu de cette étude.

L'échantillon PLA/PBS/LS-15/RM a pu être comparé aux matériaux PBS/Arboform[®] préparés par injection plastique par Sahoo et al. (2011b). Les modules en flexion des composites contenant 30 %, 50 % et 65 % (*m/m*) d'Arborform[©] étaient respectivement de 1,1 ; 2,2 et 3,8 GPa. La rigidité de l'échantillon PLA/PBS/LS-15/RM est donc comparable au composite à matrice PBS contenant 50 % d'Arboform[®].

3.2.2.b. Résistance à la flexion

La résistance maximale en flexion des composites à matrice PLA (78,5 – 100 % (*m/m*)) développés dans ce travail de thèse, était comprise entre 56,4 et 83,7 MPa. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur celles de l'ABS (45 – 78 MPa), des composites PP-fibres naturelles (55 – 80 MPa) ou du PS (70 – 95 MPa) et supérieures à celles du PP copolymère (35 – 49 MPa). Les composites PBS/LS et PLA/PBS/LS-15/RM avaient une contrainte maximale en flexion nettement plus faible que les autres échantillons (36 – 38 MPa) qui s'explique par la très grande élasticité du PBS. Ils ne pourront pas être utilisés pour des applications nécessitant une résistance mécanique équivalente aux plastiques traditionnels.

Les composites développés étaient moins résistants en flexion que le PLA dont une résistance maximale de 90,5 MPa a été mesurée (**Figure 118**). La diminution de résistance mécanique était particulièrement marquée en présence de 20 % de KL (baisse de 38 %).

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Tableau 72. Résistance mécanique de composites PLA et Lignine Kraft (KL), lignosulfonates (LS), lignine alcaline (AL) ou lignine Soda (Soda) et changement de propriétés par rapport au PLA seul.

Types de lignine	Lignine/PLA (% (m/m))	Résistances max en flexion (MPa)	Résistances max en traction (MPa)	Baisses par rapport au PLA	Références
KL	10	84	-	10 %	Cette étude
	20	56	-	38 %	
KL	5	92	-	10 %	Mimini et al., 2019
	10	93	-	9 %	
	15	88	-	14 %	
LS	5	92	-	10 %	Mimini et al., 2019
	15	82	-	20 %	
KL	5	-	68	3 %	Anwer et al., 2015
	10	-	64	9 %	
	15	-	57	19 %	
KL	7	-	41	30 %	Spiridon et al., 2015
KL	20	-	18	60 %	Gordobil et al., 2015
AL	5	-	28	56 %	Kumar et al., 2019
	20	-	6	90 %	
Soda	20	-	39	33 %	Tanase-Opedal et al., 2019
KL	5	-	50	10 %	Gkartzou et al., 2017
	10	-	50	10 %	
	15	-	41	26 %	

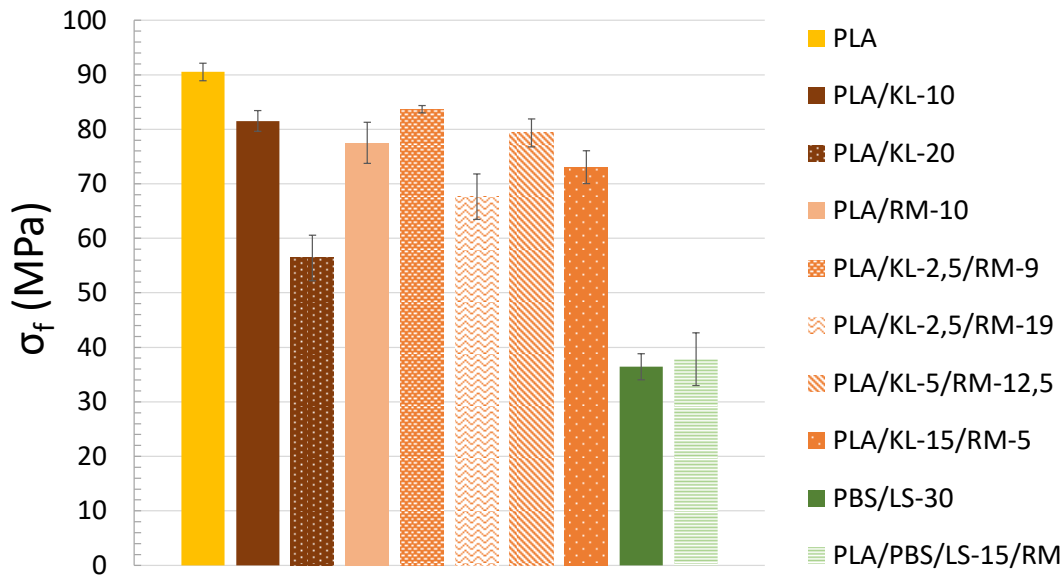


Figure 118. Contraintes maximales en flexion des composites bio-sourcés.

L'influence du taux de lignine sur les propriétés mécaniques du PLA a été mise en évidence par d'autres auteurs ont tous mesuré une diminution de résistance mécanique du matériau en présence de lignine (**Tableau 72**). Les changements observés lors de cette étude sur le spectre FT-IR au niveau des groupements éther du PLA en présence de 20 % de KL (hydrolyse du PLA et/ou greffage PLA-lignine) étaient probablement à l'origine de cette baisse de résistance en flexion (§ 3.3). De plus, d'après les observations au MEB, la lignine initiait de multiples fractures au moment de l'essai de flexion en tant que *filler* rigide (§ 3.5). Le composite PLA/KL-2,5/RM-9 possédait la résistance mécanique la plus élevée (83,7 MPa) avec seulement 8 % de baisse par rapport au PLA seul. Ainsi, des effets de synergie peuvent avoir eu lieu entre les trois constituants et leur compatibilité peut être intéressante. Un taux d'incorporation de KL/RM optimal pourra être déterminé à l'avenir pour affecter le moins possible la résistance mécanique du composite. Luo et al. (2017) ont mesuré une résistance maximale en flexion de 76 MPa pour des composites PLA/rafle de maïs (20 % (v/v)) préparés par injection plastique, ce qui très proche de notre composite PLA/RM-10 (78 MPa).

3.2.2.c. Plasticité

Les composites à matrice PLA se sont avérés moins déformables que le PLA seul (1,6 – 3,3 % contre 4,1 %). Malgré l'incorporation de PBS, le composite PLA/PBS/LS-15/RM restait également peu déformable ($\epsilon_f = 2,0$ %). L'éprouvette PBS/LS-30 ne pouvait pas être rompue en flexion selon les normes standards.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

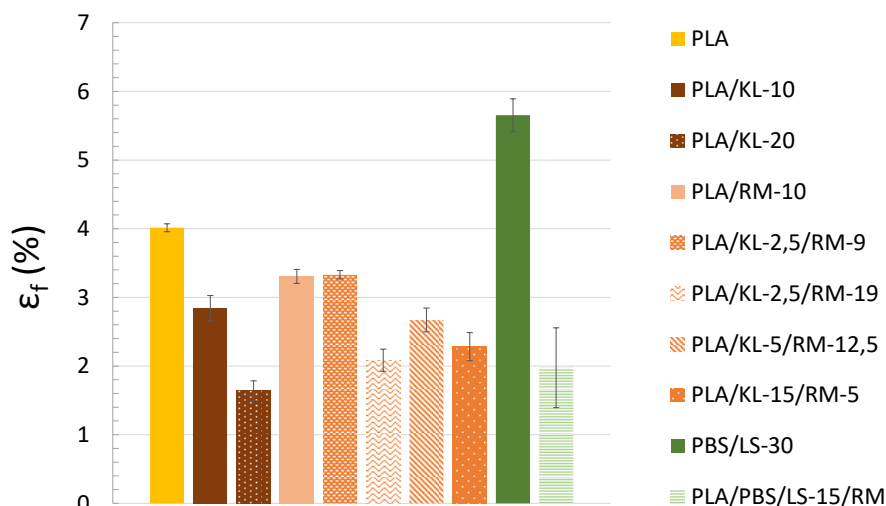


Figure 119. Déformées maximales en flexion en L/2 des composites bio-sourcés.

Au niveau de sa contrainte maximale, la déformée correspondante était de 5,7 % (**Figure 119**). L'ajout de KL a eu pour effet de diminuer le domaine plastique des composites (**Figure 116**). La rupture avait lieu presque instantanément à la sortie du domaine élastique pour PLA/KL- 20 ($\epsilon_f = 1,6$ %). En traction, les mêmes observations sont reportées dans la littérature. Gkartzou et al. (2017) ont mesuré une diminution de la déformation à la rupture qui passait de 4,6 à 1,9 % en ajoutant 20 % (*m/m*) de lignine Kraft au PLA. De même, Tanase-Opedal et al. (2019) ont quantifié une diminution de la déformation maximale qui variait de 2,5 à 1,8 % en ajoutant 20 % de lignine Soda au PLA. L'ajout de fibres naturelles au PLA pouvait aussi avoir pour effet de diminuer la plasticité du matériau comme montré par Petinakis et al. (2009).

3.2.2.d. Conclusion sur les propriétés mécaniques en flexion

Cette étude a montré qu'il était possible de remplacer le PLA par KL et RM tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques, proches de celles du PLA. Ces matériaux peuvent donc se substituer aux plastiques synthétiques traditionnels tels que les PS, ABS, PVC du point de vue de leurs propriétés mécaniques. Un taux d'incorporation de KL/RM optimal pourra être déterminé à l'avenir pour affecter le moins possible la résistance mécanique des composites. La lignine a tendance à rigidifier les composites et ils deviennent très peu déformables à mesure que le taux de KL augmente, avec un domaine plastique presque inexistant pour 20 % de KL et un module en flexion de 3,6 GPa.

A l'inverse, un matériau très déformable a été obtenu : PBS/LS-30 ($\epsilon_f = 5,7$ %), mais ne pouvant supporter des charges supérieures à 36 MPa.

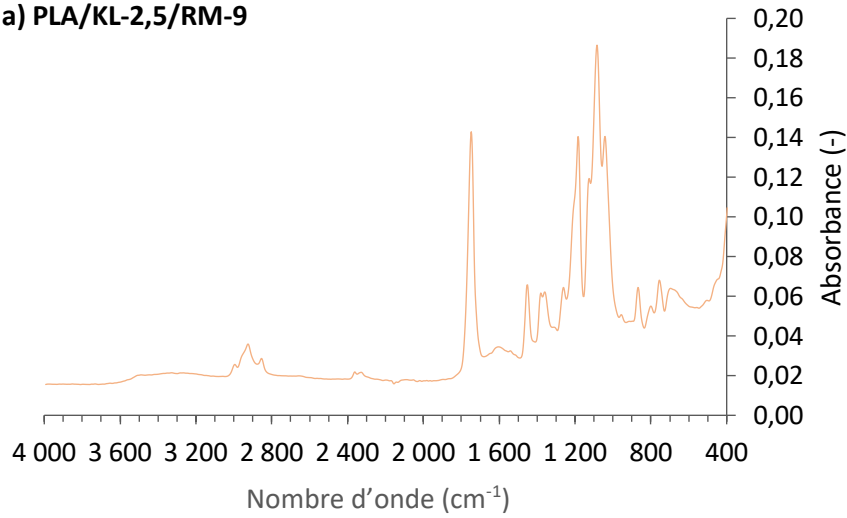
3.3. Caractérisation FT-IR

Le spectre FT-IR du PLA a été analysé et comparé à celui des composites bio-sourcés contenant entre 10 et 30 % de charges (KL, RM ou LS). Il présente une bande d'absorption caractéristique à 1750 cm^{-1} attribuée au groupement ester C=O dont la vibration est moins intense en présence de KL ou RM. Le spectre du PLA présente un pic à 3299 cm^{-1} signifiant la présence de groupements OH terminaux d'acides carboxyliques ou d'alcools (Kumar et al., 2019). Ce dernier n'est pas présent dans le spectre des composites mais la déformation de la ligne de base autour de 3290 cm^{-1} (pic large) montre la présence d'autres groupements OH et de liaisons hydrogène (**Figure 120d**). Une autre bande caractéristique à 1182 cm^{-1} correspond aux vibrations C-O-C asymétriques des groupements ester du PLA. Son intensité diminue dans le spectre de l'échantillon PLA/KL-20. De plus, on remarque une diminution de l'intensité du pic à 1128 cm^{-1} dans le spectre de l'échantillon PLA/KL-20. Les vibrations C-H des groupements CH_3 sont visibles à 2997 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} (**Figure 121a**). Le spectre PLA/KL-20 contient une bande de vibration supplémentaire à 2961 cm^{-1} attribuée aux vibrations CH des groupements méthyle et méthylène de la lignine. Deux autres bandes caractéristiques de la lignine Kraft sont présentes à 1596 cm^{-1} et 1513 cm^{-1} , correspondant aux liaisons C=C des carbonyles ou carboxyles (Gordobil et al., 2014) dans les composites PLA/KL-20, PLA/KL-15/RM-5 et PLA/KL-10. Les pics à 1453 cm^{-1} , 955 cm^{-1} , 870 cm^{-1} et 755 cm^{-1} correspondent respectivement à la déformation des C-H méthyle/méthylène, des C- CH_3 , -C-C- des chaînes amorphes et C-C des chaînes cristallines du PLA. La bande à 1260 cm^{-1} est plus intense en présence de 20 % de KL car à cette longueur d'onde, on observe la vibration de la liaison C-O des unités G de la lignine (Gordobil et al., 2014). Les groupements terminaux carboxyliques du PLA sont responsables de la bande d'absorption à 921 cm^{-1} avec la vibration de la liaison -C-OH. Comme elle n'est pas présente dans le spectre PLA/RM-10, des liaisons hydrogène peuvent être formées au niveau de ces groupements hydroxyle avec la rafle de maïs. Le pic à 800 cm^{-1} du spectre de PLA/KL-20 est attribué aux déformations C-H aromatiques de la lignine Kraft.

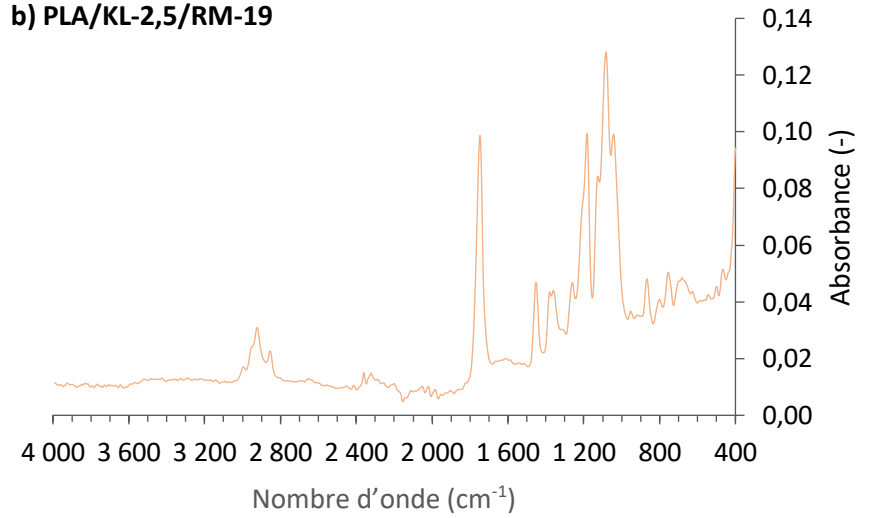
Kumar et al. (2019) ont expliqué la diminution d'intensité des bandes de vibration caractéristiques des liaisons C-O du PLA par une scission de ses chaînes polymère. L'hydrolyse du PLA peut en effet avoir lieu, avec pour conséquence une diminution de la résistance mécanique en flexion.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

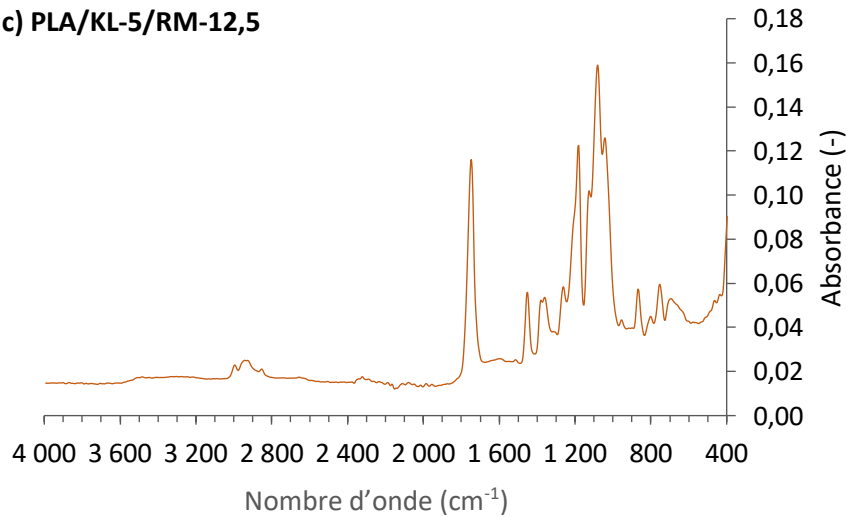
a) PLA/KL-2,5/RM-9



b) PLA/KL-2,5/RM-19



c) PLA/KL-5/RM-12,5



d) PLA/KL-15/RM-5

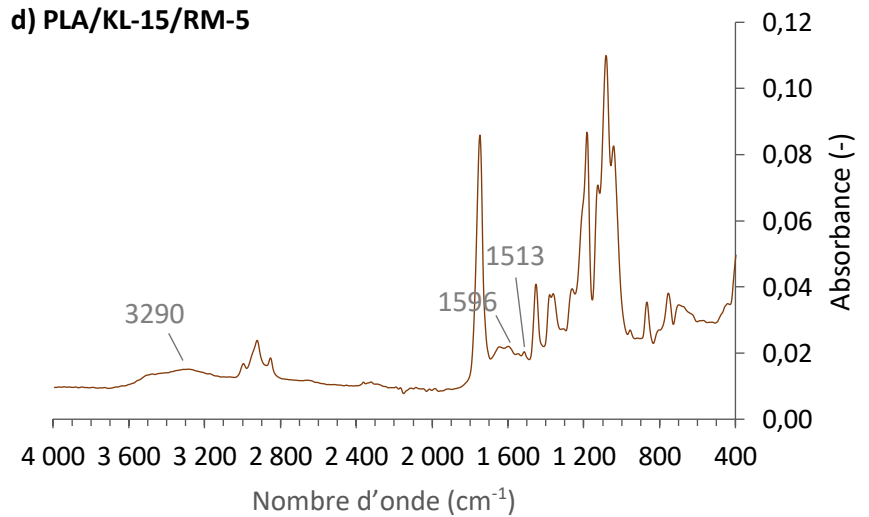


Figure 120. Spectres FT-IR des composites PLA/lignine Kraft (KL)/rafle de maïs (RM).

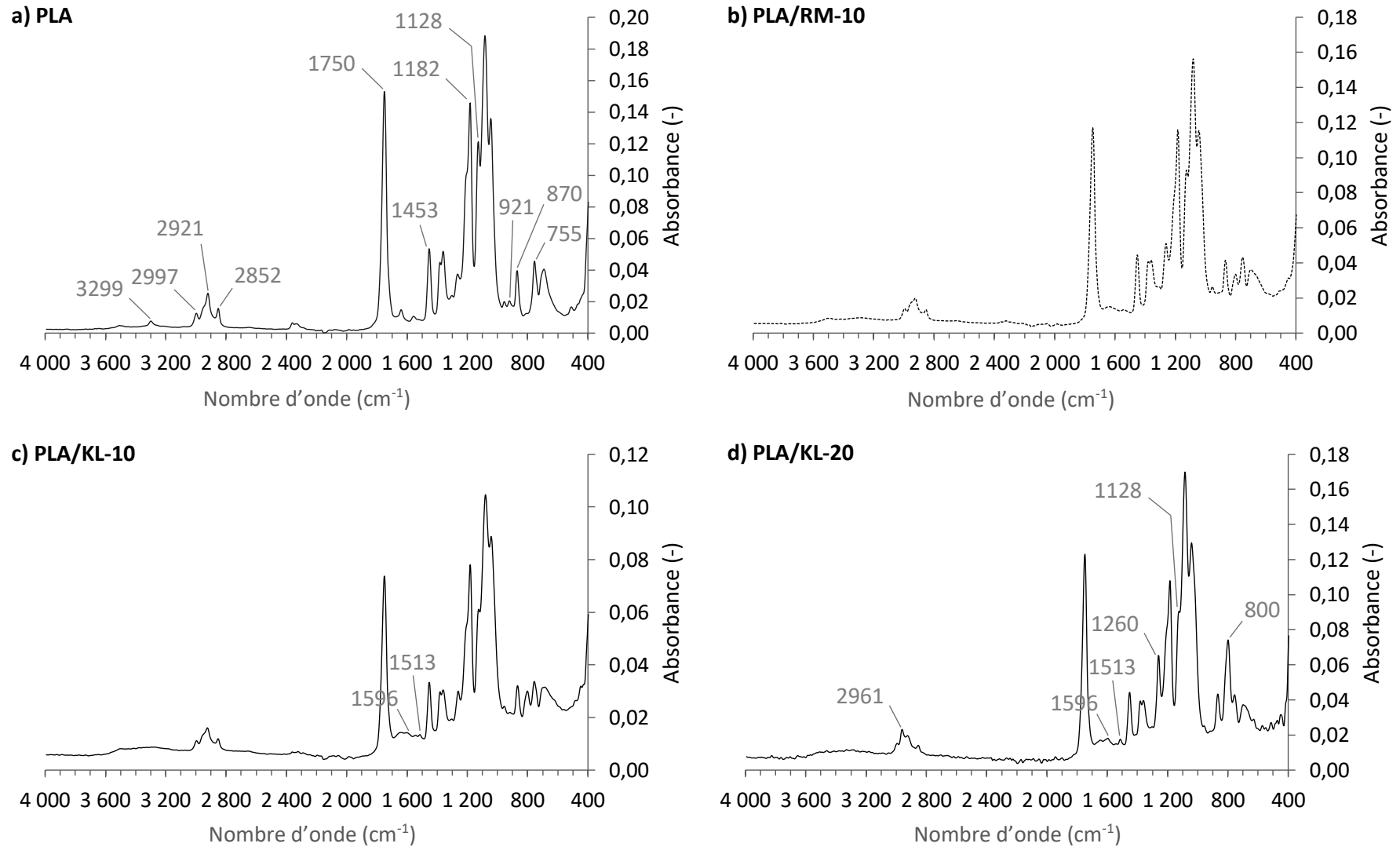


Figure 121. Spectres FT-IR (a) PLA ; (b) Composite PLA/rafle de maïs (RM) ; (c) et (d) Composites PLA/lignine Kraft (KL).

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Néanmoins, comme la diminution qui a été observée est corrélée au taux de lignine et préférentiellement détectée avec 20 % de KL, une deuxième hypothèse peut être avancée. Mimini et al. (2019) ont en effet mesuré une diminution du nombre de groupements -OH phénoliques et aliphatiques de la lignine (RMN ³¹P) dans les mélanges PLA/lignine extrudés à une pression de 1 MPa et des températures de 160 – 175 °C. Ils ont montré ainsi que les groupements hydroxyle de la lignine avaient réagi par estérification non-catalysée avec les groupements carboxyliques terminaux du PLA (**Figure 122**).

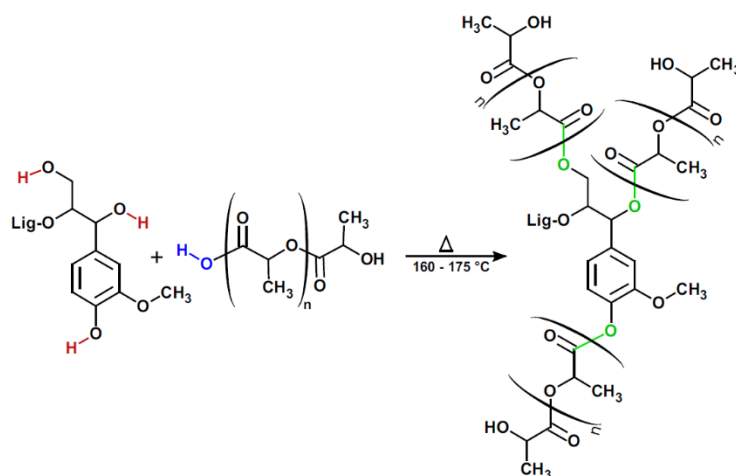


Figure 122. Réaction d'estérification non-catalysée entre la lignine et le PLA dans des conditions d'extrusion de 1 MPa et 160 – 175 °C (Mimini et al., 2019).

Les lignines fortement branchées telles que les lignines Kraft sont plus réactives car l'accessibilité aux fonctions réactives est facilitée. A l'inverse, les lignines Organosolv présentant un taux important de groupements -OCH₃ conduisent à une gêne stérique et sont moins réactives du fait d'interactions répulsives avec les chaînes de PLA. Dans notre cas, le greffage pourrait avoir lieu préférentiellement dès 20 % de KL. Pour des taux faibles de KL (≤ 15 %), la probabilité de rencontre entre les sites réactifs de la lignine et du PLA est moindre. L'évaluation des masses molaires par SEC permettrait de vérifier que le greffage de KL sur les chaînes de PLA a bien eu lieu dans les composites développés. L'augmentation de la proportion de liaisons C-O aromatiques de la lignine dans les composites PLA/KL-20 est aussi en faveur de cette hypothèse (**Figure 122**). Une diminution de liaisons C-O du PLA et une augmentation de liaisons C-O aromatiques de la lignine sans diminution des masses molaires mettrait en évidence la réticulation entre les polymères.

Les conditions expérimentales pendant l'extrusion sont assez drastiques pour générer des radicaux libres sur KL et donc des sites réactionnels potentiels pour la formation de liaisons covalentes par greffage. Mimini et al. (2019) ont suggéré que l'eau formée lors de l'estérification entre la lignine et le PLA favorise l'hydrolyse de ce dernier et donc que des fragments de PLA peuvent aussi se combiner aux radicaux de la lignine. La résistance mécanique en flexion, tout comme dans cette étude, n'en n'est pas pour autant pas augmentée.

Le spectre FT-IR du PBS a été analysé et comparé à celui des composites PBS/LS-30 et PLA/PBS/LS-15/RM (**Figure 123**). Le spectre FT-IR du PBS présente une bande d'absorption à 2947 cm^{-1} caractéristique des vibrations C-H asymétriques (Benarbia et al., 2015). La bande intense d'absorption à 1715 cm^{-1} correspond aux vibrations C=O des groupements éther de la phase cristalline (Bai et al., 2018), ce qui est en faveur de la structure 100 % cristalline déterminée par DSC. Dans les échantillons PBS/LS-30 et PLA/PBS/LS-15/RM, la vibration C=O est moins intense et le pic est décalé à 1719 cm^{-1} . La vibration des liaisons -O-C-C- de la phase cristalline du PBS est observée à 1044 cm^{-1} (Phua et al., 2011). Cette bande est conservée dans l'échantillon PBS/LS-30 et le pic d'absorption est décalé à 1040 cm^{-1} . On en déduit que la structure cristalline du PBS est impactée par l'ajout de charges. La bande d'absorption à 1329 cm^{-1} est attribuée aux vibrations COO- (Benarbia et al., 2015) ou aux déformations -CH₂- (Muthuraj et al., 2015 ; Phua et al., 2011). L'intensité de ce pic diminue pour les mélanges PBS/LS-30 et pour PLA/PBS/LS-15/RM. La bande intense à 1152 cm^{-1} correspond aux vibrations -C-O-C- des groupements ester -OCH₂CH₂ des régions cristallines. Le pic à 919 cm^{-1} dont l'intensité diminue pour les matériaux PBS-LS-30 et PLA/PBS/LS-15/RM correspond aux vibrations -C-OH des groupements acide carboxylique du PBS (Muthuraj et al., 2015 ; Phua et al., 2011). Le pic large à 3428 cm^{-1} est induit par les groupements hydroxyle de LS et n'est pas présent dans le spectre du PBS pur. Les pics à 1599 cm^{-1} et 1512 cm^{-1} présents dans les spectres de PBS/LS-30 et PLA/PBS/LS-15/RM sont associés aux carbonyles/carboxyles C=C conjugués du squelette carboné de LS.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

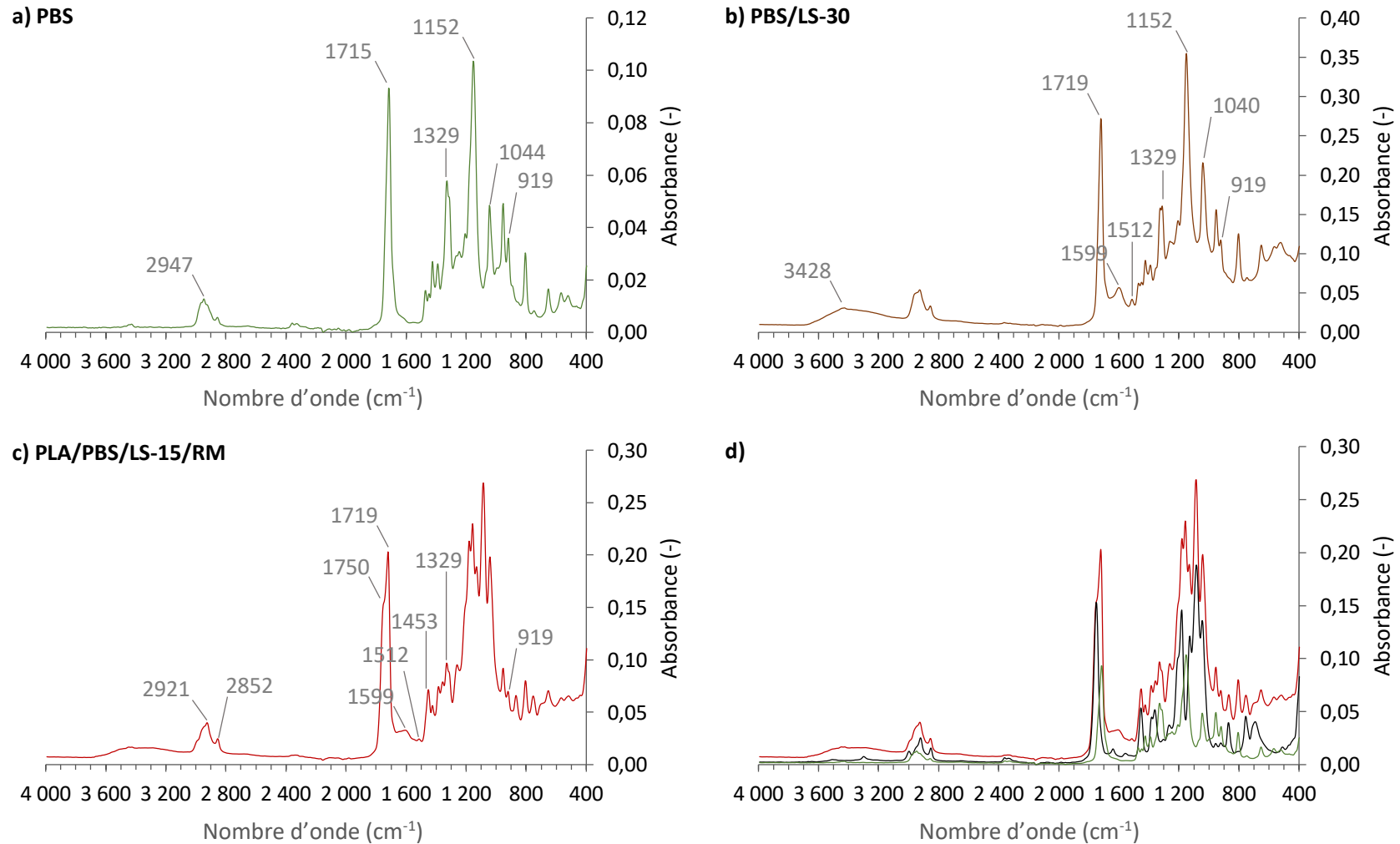


Figure 123. Spectres FT-IR **(a)** PBS ; **(b)** Composite PBS/LS ; **(c)** Composite PLA/PBS/LS/RM ; **(d)** Superposition de PLA/PBS/LS-15/RM avec PLA (noir) et PBS (vert).

3.4. Propriétés thermiques

3.4.1. Stabilité thermique

L'influence de KL, LS et RM sur la stabilité thermique des composites a été évaluée par ATG (**Tableau 73**).

Tableau 73. Résultats ATG des composites préparés par extrusion bi-vis et injection plastique.

Echantillons	T_{ONSET} (°C)	T_{MIDSET} (°C)	T_{OFFSET} (°C)	Masses dégradées (%)	Masses résiduelles (%)
PLA	382,1	407,1	419,3	99,42	0,58
PBS	408,5	438,1	454,7	99,92	0,08
PLA/KL-10	364,6	393,8	408,0	96,10	3,90
PLA/KL-20	346,2	374,2	393,4	90,17	9,83
PLA/KL-30 ^a	348,1	375,5	398,1	88,71	11,29
PLA/RM-10	353,2	382,7	394,4	98,34	1,66
PLA/KL-2,5/RM-9	353,0	383,1	394,3	96,03	3,97
PLA/KL-2,5/RM-19	327,1	357,9	373,8	93,33	6,67
PLA/KL-5/RM-12,5	334,4	364,7	379,1	99,93	0,07
PLA/KL-15/RM-5	350,9	380,6	393,8	92,15	7,85
PBS/LS-30	388,5	423,9	-	81,98	18,02
PLA/PBS/LS-15/RM	282,5	-	-	80,45	19,55

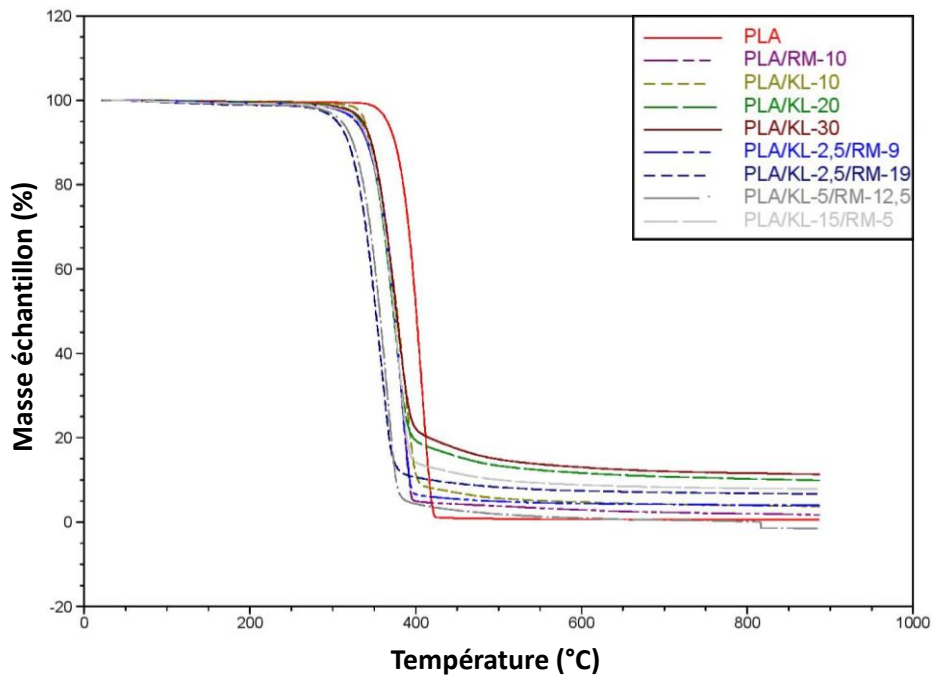
^aATG sur un granulé extrudé à la différence des autres échantillons (obtenus par injection plastique à partir des granulés extrudés)

3.4.1.a. Composites à matrice PLA et renforts KL et/ou RM

Un seul pic de dégradation a été observé pour les composites à matrice PLA et renforts KL et/ou RM (**Figure 124**). Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres études sur les composites PLA-lignine (Mimini et al., 2019 ; Spiridon et al., 2015 ; Tanase-Opedal et al., 2019) et les composites PLA-fibres naturelles (Goriparthi et al., 2012 ; Siakeng et al., 2019 ; Wang et al., 2018). T_{ONSET} , T_{MIDSET} et T_{OFFSET} étaient respectivement de l'ordre de 327 – 382 °C, 358 – 407 °C, 374 – 419 °C. Le PLA pur se dégradait à des températures plus élevées tandis que le composite PLA/KL-2,5/RM-19 possédait la moins bonne tenue à la température. La dégradation des composites a commencé à des températures plus faibles que le PLA (**Figure 124**). Ainsi, la résistance à la température n'a pas été améliorée par l'ajout de KL et/ou RM. Les T_{ONSET} et T_{MIDSET} des composites étaient fonction du taux de renforts (KL + RM).

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

(a)



(b)

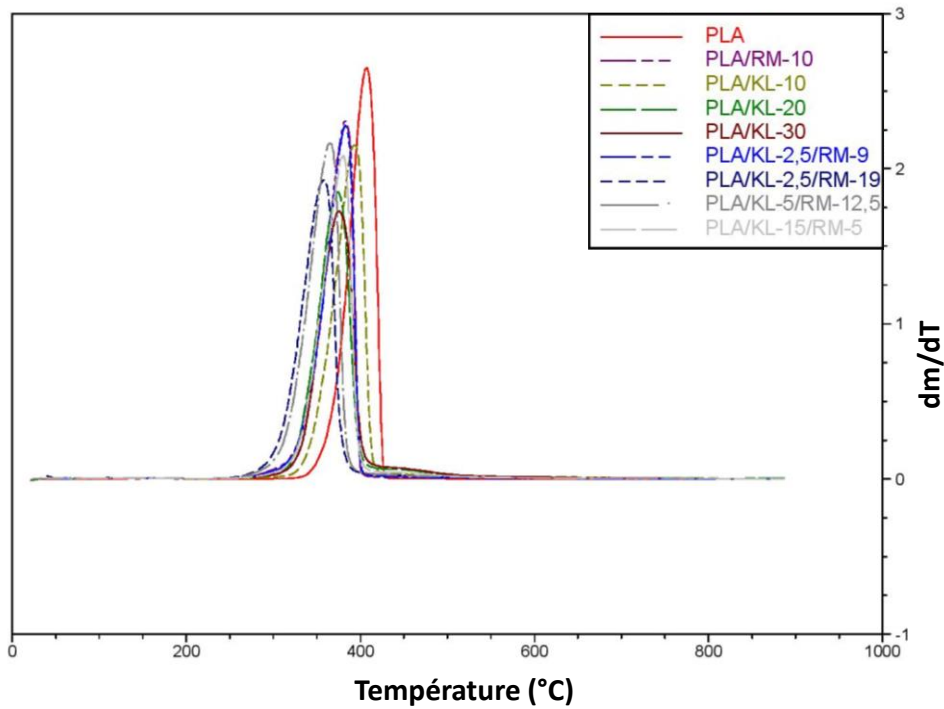


Figure 124. (a) Thermogrammes ATG de la masse des composites en fonction de la température, entre 20 et 900 °C. (b) Dérivées massiques en fonction de la température des thermogrammes ATG.

Plus le taux de renforts augmentait et plus la dégradation thermique était facilitée (Figure 125a).

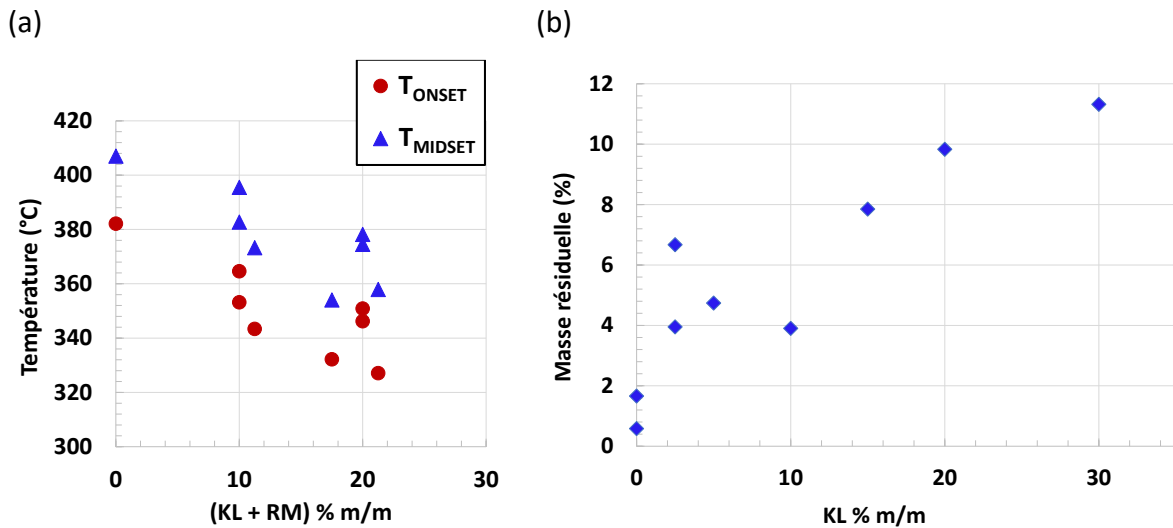


Figure 125. (a) Températures de dégradation ONSET et MIDEST (au point d'inflexion) en fonction du pourcentage massique de renforts (KL + RM). (b) Masse résiduelle en fonction du pourcentage massique de KL.

L'étude de l'effet de la lignine sur la dégradation thermique des composites obtenus dans ce travail de thèse a abouti à des résultats contradictoires avec d'autres études qui concluaient à une amélioration de la stabilité thermique en présence de moins de 10 % (m/m) de lignine Kraft (Gordobil et al., 2015 ; Spiridon et al., 2015) ou Organosolv (Gordobil et al., 2014). D'autres auteurs ont également publié des résultats opposés. Ainsi, Tanase-Opedal et al. (2019) ont par exemple mesuré une diminution de la T_{ONSET} de 2 °C en ajoutant 20 % de lignine Soda au PLA.

Concernant l'effet des fibres naturelles sur le démarrage de la dégradation thermique, il a été rapporté dans la littérature qu'elles n'améliorent pas en général la stabilité thermique des matériaux obtenus par rapport au PLA seul (Siakeng et al., 2019), comme par exemple dans des composites PLA/Jute (Goriparthi et al., 2012) ou PLA/fibres de nanocellulose (Wang et al., 2018).

Il n'a pas été possible de retarder la dégradation thermique par ajout de KL et/ou RM mais pour $T > T_{MIDSET}$, le profil de dégradation thermique était influencé par le taux de KL. La masse résiduelle était plus importante lorsque le taux de KL dans les échantillons augmentait (**Figure 125b**). Alors que le PLA était presque entièrement dégradé (99 % (m/m)), les échantillons contenant 10, 15, 20 et 30 % (m/m) de KL étaient dégradés respectivement à hauteur de 96, 92, 90 et 89 % (**Tableau 73**). Ces résultats s'expliquent par la mesure du taux de carbone contenu initialement dans les composites.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Comme KL est riche en carbone (62 % (m/m)), on retrouve un taux de carbone élémentaire plus élevé dans les composites contenant plus de lignine, comme PLA/KL-20 (53 % (m/m)) comparé aux composites contenant plus de rafle, comme PLA/KL-2,5/RM-19 (50 % (m/m)) (Tableau 74).

Tableau 74. Taux de carbone des échantillons composites déterminé par analyse élémentaire.

Echantillons	% C (m/m)
KL-A	62,28 ± 0,16
PLA/KL-10	51,43 ± 0,02
PLA/KL-20	52,81 ± 0,02
PLA/KL-15/RM-5	51,43 ± 0,18
PLA/KL-2,5/RM-19	49,87 ± 0,01

La même influence de la lignine sur l'augmentation de la masse résiduelle des composites PLA/lignine a été relevée par Gordobil et al. (2015) ; Mimini et al. (2019) ; Tanase-Opedal et al. (2019). D'autre part, pour $T > T_{OFFSET}$, la pente du tracé de la masse en fonction de la température des composites PLA/KL était égale à celle de KL seule (Figure 126). KL continue donc sa dégradation thermique après celle du PLA. On en déduit que les phases PLA et KL sont dissociées au sein des composites.

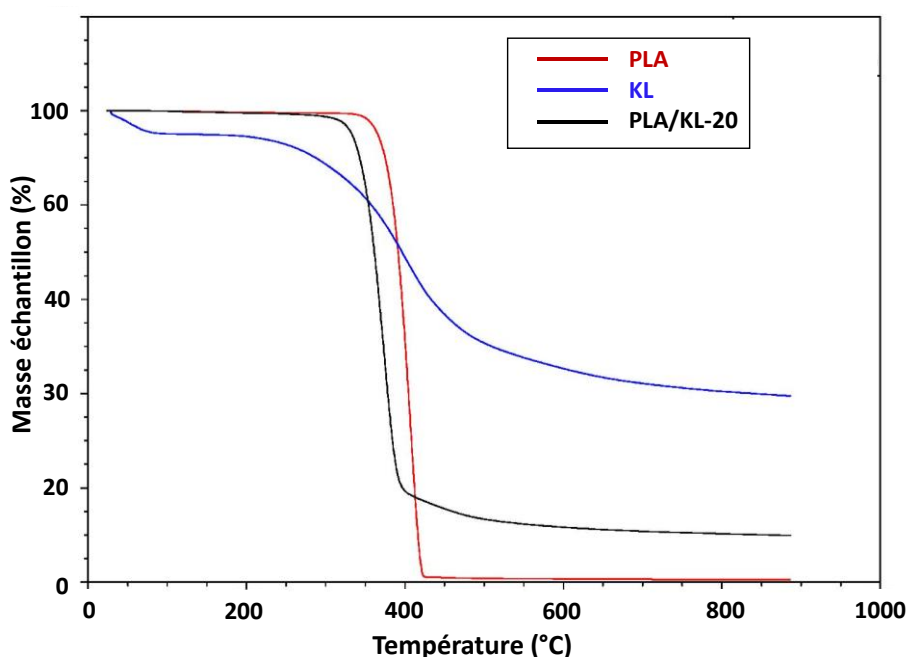


Figure 126. Thermogramme ATG de la masse des échantillons en fonction de la température, entre 20 °C et 900 °C des matières premières PLA et KL et du composite PLA/KL-20.

Ce résultat n'est pas surprenant car les groupements aromatiques de KL se dégradent seulement au-dessus de 500 °C, avec la possibilité de réarrangements et de délocalisations d'électrons conduisant à la formation de structures aromatiques condensées et à un taux de cendres élevé (Mimini et al., 2019 ; Morandim-Giannetti et al., 2012 ; Tanase-Opedal et al., 2019).

3.4.1.b. Composites à matrice PBS et renforts LS et/ou RM

La matrice PBS a présenté une meilleure stabilité thermique que le PLA, avec $T_{MIDSET} = 438 \text{ °C}$ pour le PBS contre $T_{MIDSET} = 407 \text{ °C}$ pour le PLA (**Tableau 74**). Ainsi, le composite PBS/LS-30 était stable thermiquement jusqu'à une température plus élevée de 50 °C que le composite PLA/KL-30. Néanmoins, la présence de 30 % (*m/m*) de LS n'améliorait pas la stabilité thermique du PBS car les T_{ONSET} et T_{MIDSET} diminuaient respectivement de 20 et 14 °C (**Figure 127**).

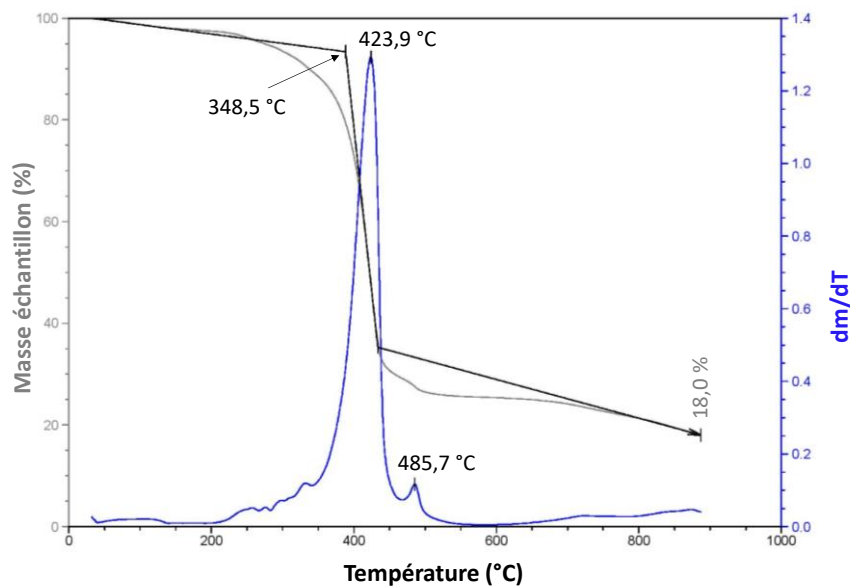


Figure 127. Thermogramme ATG de la masse du composite PBS/LS-30 en fonction de la température, entre 20 °C et 900 °C.

Le PBS était presque entièrement dégradé à 500 °C (99,9 % (*m/m*)) tandis que le composite PBS/LS continuait de se dégrader après la T_{OFFSET} . Comme dans le cas des composites PLA/KL, l'addition de LS au PBS augmentait la masse résiduelle de l'échantillon, avec 18 % de masse résiduelle pour PBS/LS-30 (**Figure 128**). Sahoo et al. (2011b) ont également mesuré un taux de cendre plus important par ATG dans leurs composites PBS/Arboform® comparé au PBS seul.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

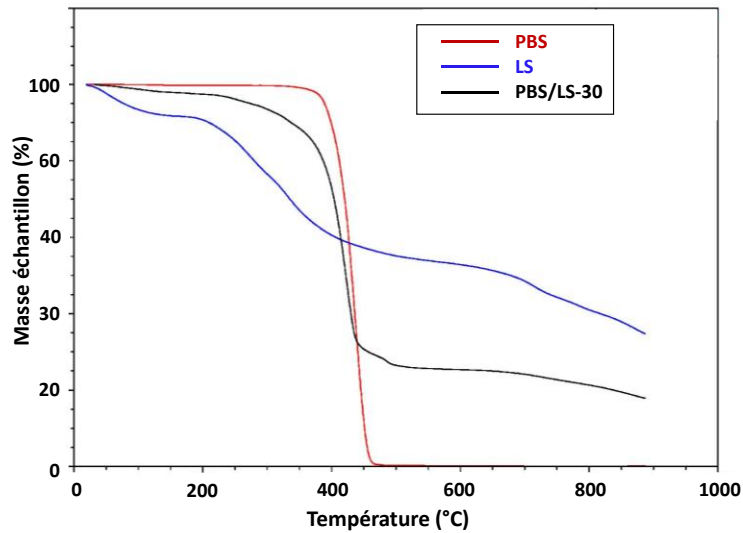


Figure 128. Thermogramme ATG de la masse des échantillons en fonction de la température, entre 20 °C et 900 °C des matières premières PBS et LS et du composite PBS/LS-30.

Dans le composite PLA/PBS/LS-15/RM, deux paliers principaux de dégradation ont pu être détectés (**Figure 129**).

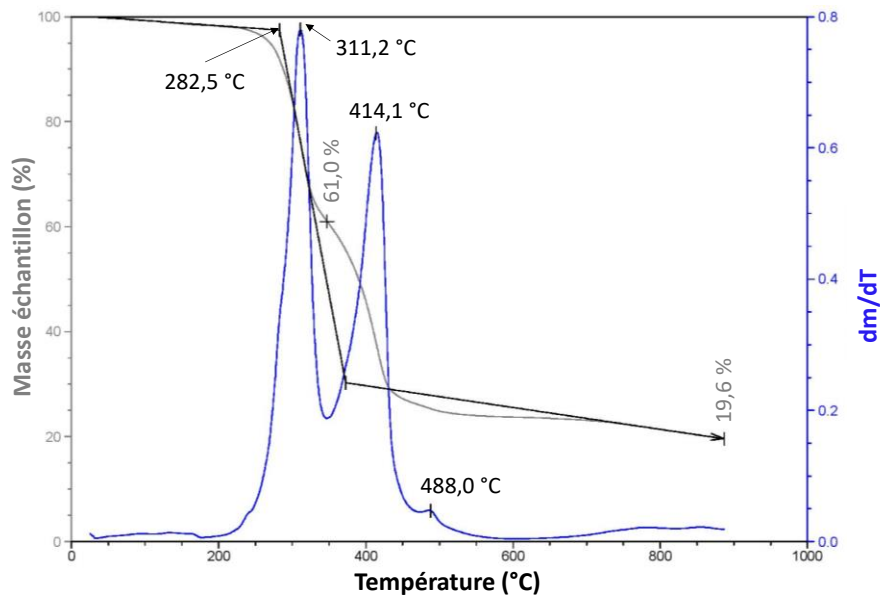


Figure 129. Thermogramme ATG de la masse du composite PLA/PBS/LS-15/RM en fonction de la température, entre 20 °C et 900 °C.

La première dégradation centrée sur 311 °C conduisait à une perte massique de 39 % et correspondrait à la phase PLA tandis que la deuxième centrée sur 414 °C serait lié à la phase PBS. Ces températures étaient plus basses que les T_{MIDSET} des matières premières seules. La stabilité thermique diminuait donc fortement avec l'ajout de LS et RM.

En incorporant de la farine de coques d'amandes dans le PBS (10 – 50 % (*m/m*)), Liminana et al. (2018) ont également observé une diminution de la stabilité thermique de 36 °C par rapport au PBS seul. Les résultats de Park et al. (2019) sont en accord avec ces observations puisque la stabilité thermique de leurs composites n'était pas améliorée en incorporant de la farine de bois et de la lignine Kraft dans le PBS (50 – 70 % (*m/m*)).

3.4.2. Cristallisation, Fusion, Température de transition vitreuse

3.4.2.a. Composites à matrice PLA et renforts KL et/ou RM

L'influence de KL et RM sur les propriétés thermiques de transition vitreuse, cristallisation et fusion des composites a été déterminée par DSC.

Le thermogramme des échantillons à matrice PLA est présenté **Figure 130** lors de la 2^{ème} montée en température entre - 50 et 200 °C (10 °C.min⁻¹). La transition vitreuse du PLA avait lieu dans la zone 56 – 61 °C. Au-dessus de T_g , les chaînes polymères devenues mobiles avaient la capacité de s'ordonner et de donner lieu au phénomène de cristallisation froide du PLA, visible par un pic exothermique dans la zone 117 – 129 °C. La fusion de ces cristaux a été observée autour de 147 – 152 °C (pic endothermique).

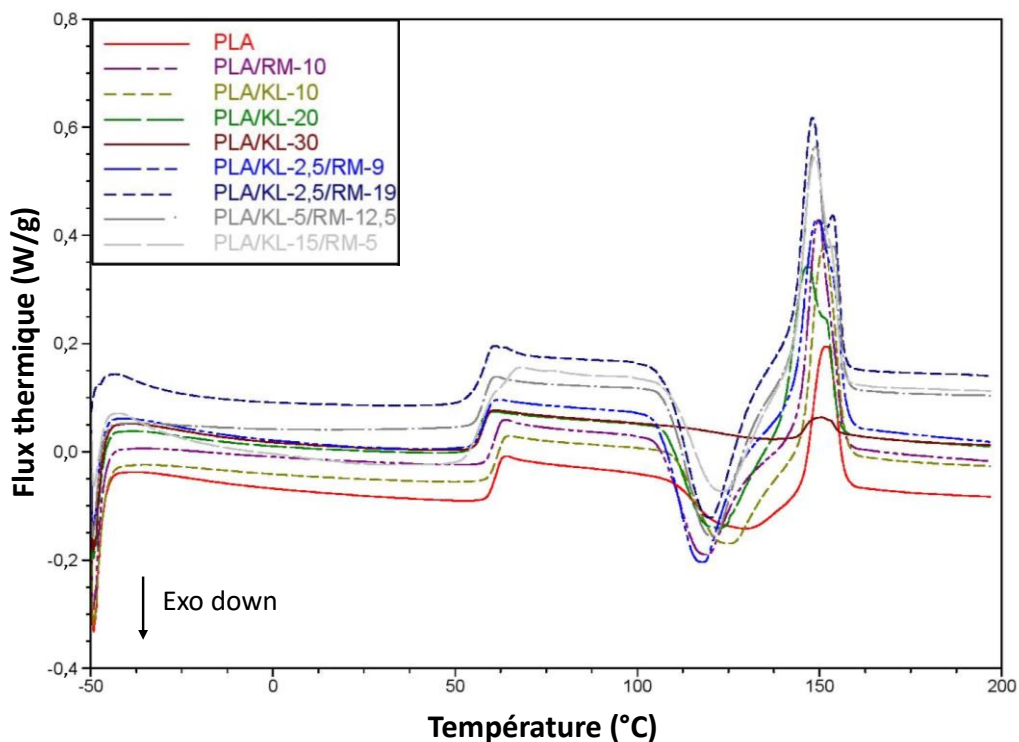


Figure 130. Thermogramme DSC lors de la 2^{ème} montée en température des composites à matrice PLA préparés par injection plastique et de PLA/KL-30, sous forme de granulé.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Lors de la descente en température, à l'exception de la transition vitreuse, aucun autre changement de phase telle que la cristallisation classique n'a été détecté. Les pics de cristallisation froide et de fusion avaient des aires équivalentes (**Tableau 75**). Nous en avons déduit que le PLA utilisé était amorphe (Maroufkhani et al., 2017).

Tableau 75. Températures de cristallisation froide, fusion et transition vitreuse et enthalpies de cristallisation froide et fusion des composites à matrice PLA préparés par injection plastique.

Echantillons	Cristallisation froide			Fusion			Transition vitreuse
	T_{ONSET} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_{ONSET} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T_g (°C)
PLA	109,7	128,5	11,5	145,8	151,6	11,9	61,3
PLA/RM-10	106,7	118,0	19,9	144,4	149,5	20,4	60,9
PLA/KL-10	110,5	124,8	18,5	145,4	150,9	17,9	61,3
PLA/KL-20	108,2	120,6	18,1	139,6	146,5	20,0	56,4
PLA/KL-30 ^a	-	-	-	144,2	150,6	2,5	57,8
PLA/KL-15/RM-5	108,7	123,3	21,2	142,7	148,7	22,9	56,0
PLA/KL-5/RM-12,5	108,2	120,6	25,7	142,6	148,7	25,3	58,2
PLA/KL-2,5/RM-19	107,8	119,9	25,4	142,5	148,0	26,7	58,4
PLA/KL-2,5/RM-9	106,4	117,3	22,8	142,6	149,2	25,1	58,3

^a DSC sur un granulé extrudé à la différence des autres échantillons (obtenus par injection plastique à partir des granulés extrudés)

Luo et al. (2014) ont publié des thermogrammes équivalents pour leurs composites à matrice PLA renforcés de 20 % v/v de rafles de maïs, avec $T_c = 103 - 115$ °C, $\Delta H_f = 28 - 31$ J.g⁻¹ et $T_g = 48 - 57$ °C. La cristallisation froide était favorisée par un taux de charges croissant au sein des composites (**Figure 131**). L'enthalpie de cristallisation froide variait par exemple de 11,5 J.g⁻¹ pour le PLA à 25,4 J.g⁻¹ pour le composite à 21,5 % de charges. De même, l'enthalpie de fusion augmentait avec l'ajout de charges (**Tableau 75**). Ce résultat signifie que KL et RM se sont comportés comme des agents de nucléations qui initiaient la formation de cristaux pour $T > T_g$ lors d'une montée en température. Les températures de cristallisation froide des composites, plus basses que celle du PLA, montrent également que KL et RM étaient favorables à la formation des cristallites (Maroufkhani et al., 2017). L'augmentation du phénomène de cristallisation froide du PLA en présence de fibres naturelles a été reportée dans la littérature (Immonen, 2019 ; Liang et al., 2017).

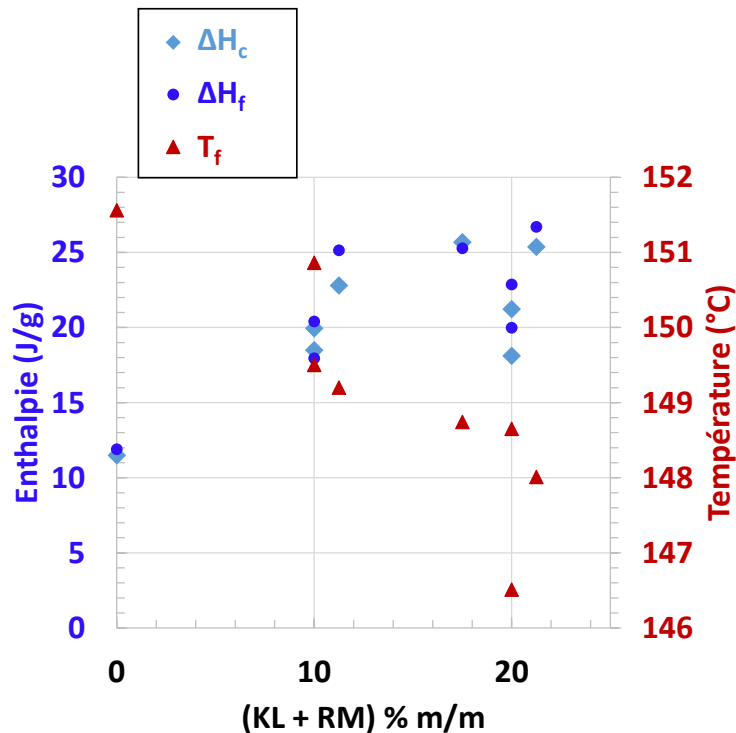


Figure 131. Températures de fusion et enthalpies de fusion et cristallisation froide des composites à matrice PLA en fonction du pourcentage massique de renforts (KL + RM).

En revanche, la formation de cristallites y apparait comme pas systématiquement favorisée par l'ajout de lignine (Gordobil et al., 2014). En effet, l'introduction d'une phase supplémentaire au PLA, telle que la lignine, peut soit accélérer, soit ralentir la cristallisation en assistant ou bien en empêchant la mobilité des chaînes polymères. La cinétique de cristallisation est décrite comme affectée par l'apport d'une plus grande surface de contact en réduisant l'énergie libre et en favorisant la nucléation (Mimini et al., 2019). A une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, deux populations de cristaux étaient observables par une dissymétrie puis un dédoublement du pic de fusion en augmentant le pourcentage de charges (**Figure 132**). Ce phénomène a déjà été décrit dans les composites PLA/fibres naturelles. Par exemple, Tan et al. (2019) ont quantifié une fusion de deux populations de cristallites particulièrement marquée à partir de 30 % (m/m) de fibres de sisal dans le PLA. L'ajout de lignine peut donner lieu au même phénomène à une vitesse de chauffe donnée. Ainsi, à $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Gkartzou et al. (2017) ont décrit un dédoublement du pic de fusion, favorisé par l'ajout de KL.

La température de transition vitreuse du PLA était peu impactée (jusqu'à $5 \text{ }^\circ\text{C}$ maximum) par l'ajout de charges (**Figure 133**).

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

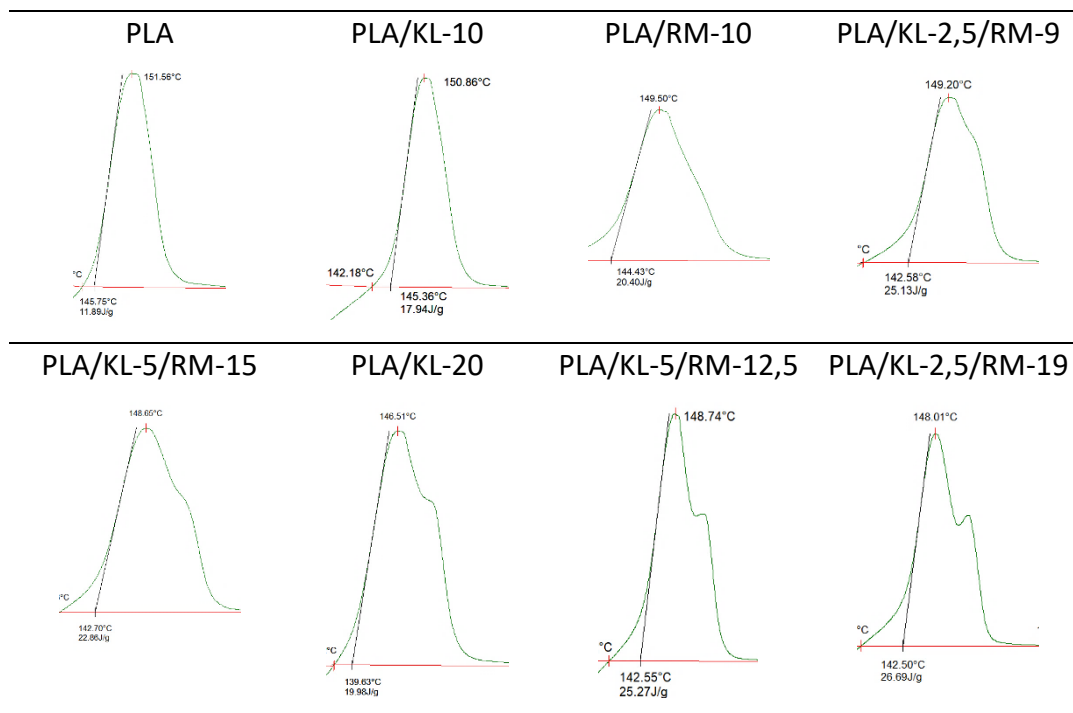


Figure 132. Dédoubléments des pics de fusion (analyse DSC) des composites à matrice PLA avec augmentation du pourcentage massique de charges (KL + RM).

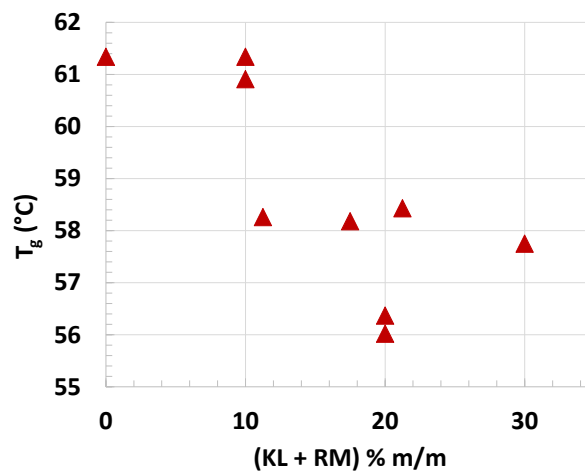


Figure 133. Températures de transition vitreuse des composites à matrice PLA en fonction du pourcentage massique de renforts (KL + RM).

Ce résultat signifie que KL et RM favorisaient la mobilité des chaînes du PLA, probablement en diminuant le nombre de liaisons faibles inter-chaînes. Les résistances mécaniques plus faibles des composites contenant 20 % (*m/m*) de charges sont donc apparues comme cohérentes (§ 3.2.2). Dans l'étude de Mimini et al. (2019), la T_g du PLA diminuait graduellement de 61 à 57 °C en ajoutant 5, 10 puis 15 % de KL au PLA.

Dans leurs composites à matrice PLA, Spiridon et al. (2015) ont relevé une diminution de T_g de 2 – 3 °C avec 7 % de lignine. Kumar et al. (2019) ont également mis en évidence que l’ajout de 20 % de lignine alcaline au PLA abaissait la T_g de leur matériau de 55 à 46 °C.

3.4.2.b. Composites à matrice PBS et renforts LS et/ou RM

Dans les composites à matrice PBS, un pic exothermique de cristallisation lors de la descente en température à 65 – 76 °C a été constaté ainsi qu’un pic endothermique principal de fusion à 114 – 116 °C lors de la deuxième montée en température. Les enthalpies de fusion et de cristallisation étant similaires, le PBS utilisé a été considéré comme quasiment 100 % cristallin (**Tableau 76**).

Tableau 76. Températures de cristallisation, fusion et transition vitreuse et enthalpies de cristallisation et fusion des composites à matrice PBS préparés par injection plastique.

Echantillons	Cristallisation			Fusion			Transition vitreuse
	T_{OFFSET} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_{ONSET} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T_g (°C)
PBS ^a	83,4	64,7	67,0	109,6	116,0	65,8	-
PBS/LS-30	80,8	74,9	45,9	107,4	114,2	43,6	-
PLA/PBS/LS-15/RM	81,2	75,6	29,9	107,1	113,5	26,8	52,4

^a DSC sur un granulé de matière première à la différence des autres échantillons (obtenus par injection plastique à partir des granulés extrudés)

Le mélange PBS/PLA n’étant pas miscible (Wu et al., 2012), une autre fusion était présente vers 140 – 150 °C, correspondant probablement à la fusion de deux types de cristallites du PLA pour PLA/PBS/LS-15/RM. La T_g du PLA a été détectée vers 52 °C, soit 9 °C plus bas que celle du PLA pur. La mobilité des chaînes du PLA était donc plus aisée dans le composite PLA/PBS/LS-15/RM que dans le PLA pur.

La température de cristallisation dans les composites à matrice PBS était 10 °C supérieure à celle du PBS. Alors que Mimini et al. (2019) ont mesuré une cristallisation froide plus importante avec l’ajout de LS au PLA, l’ajout de LS au PBS ne facilitait pas la formation de cristaux au refroidissement dans notre étude (**Figure 134**).

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

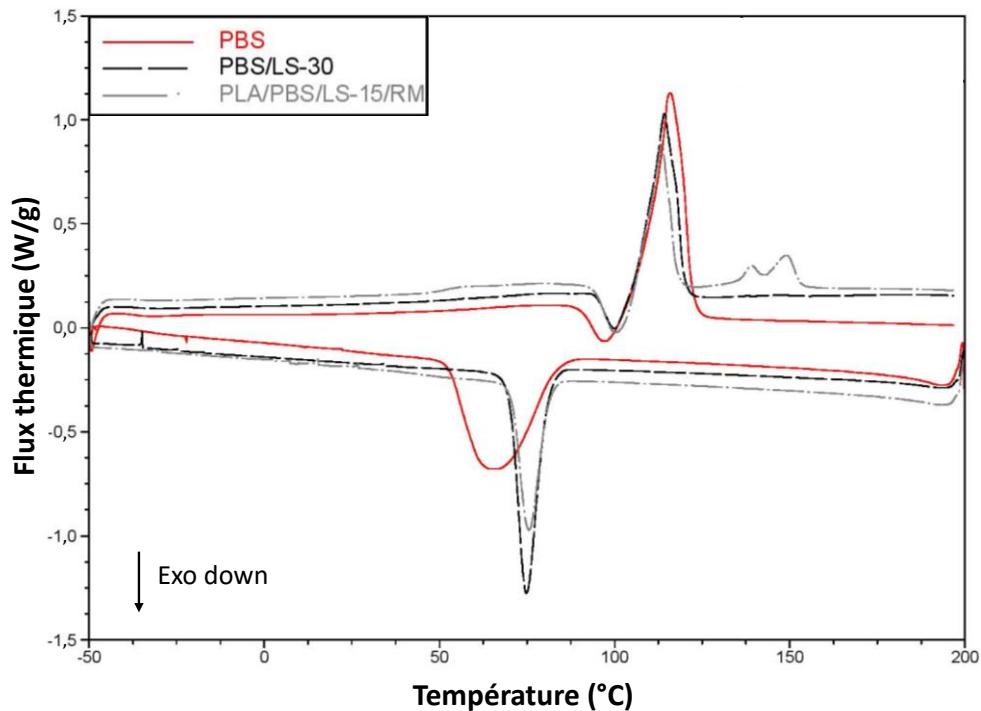


Figure 134. Thermogramme DSC lors de la 2ème montée en température des composites à matrice PBS préparés par injection plastique et de la matière première PBS.

3.5. Observations des biocomposites par microscopie électronique

L'observation de la zone de fracture des composites après essai de flexion a montré un profil de rupture de type « fragile » (**Figure 135**) (Gao et Qiang, 2017 ; Siengchin, 2014). L'échantillon PBS/LS-30 n'a pu être observé car sa sollicitation en flexion n'a pas conduit à sa rupture.

Ces observations MEB mettent en avant l'initiation et/ou la propagation de la fracture des échantillons par KL. En effet, la surface de la zone de fracture était de plus en plus dentelée en augmentant le taux de KL, ce qui signifie que l'énergie était dissipée dans toutes les directions contrairement au PLA où une fracture nette a pu être observée. Gao et Qiang (2017) ont expliqué que dans certains composites tels que des PLA renforcés de fibres naturelles ou CaCO_3 , plus la surface de fracture était dentelée/d'aspect rugueux et plus le matériau était rigide. Par conséquent, il absorbait plus d'énergie de fracture conduisant à une plus grande résistance aux chocs et une plus grande dimension fractale. Les courbes déformée-contrainte obtenues à la suite des essais de flexion révélaient un domaine de plasticité réduit et une rigidité accrue, surtout lorsque le taux de KL était important (20 % (m/m)), ce qui est apparu comme cohérent avec l'analyse des profils de ruptures observés au MEB.

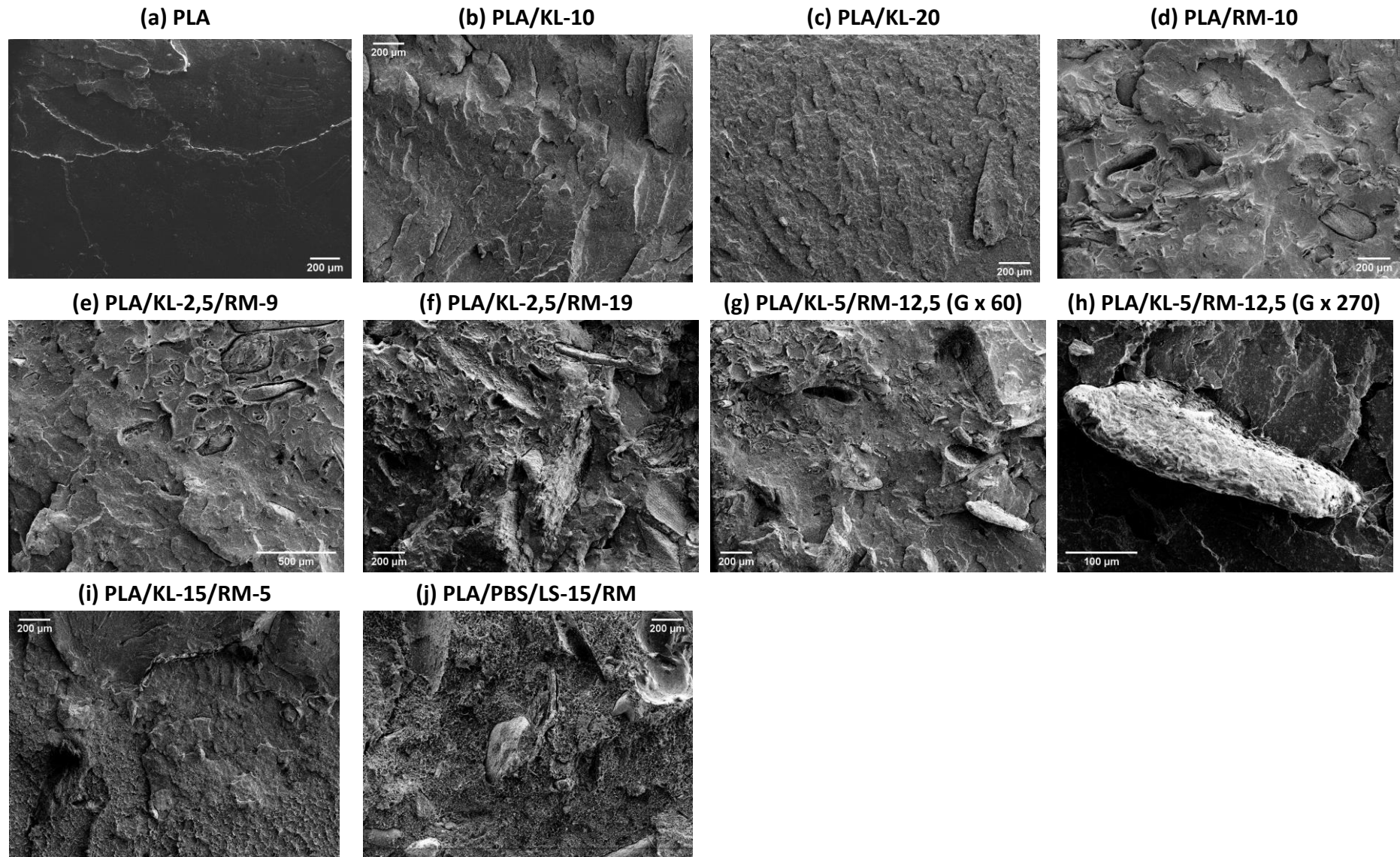


Figure 135. Observations MEB de la zone de fracture des composites.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Lorsque le taux de RM augmentait, la surface des échantillons au niveau de la zone de rupture était de plus en plus hétérogène. Néanmoins, le composite contenant le taux de RM (et de charges totales) le plus élevé (PLA/KL-2,5/RM-19) était celui dont la résistance mécanique était la plus importante, après le PLA.

Le profil de rupture de l'échantillon PLA/PBS/LS-15/RM ressemblait à celui publié par Sahoo et al. (2011b) pour le PBS chargé à 50 % (*m/m*) d'Arboform®.

Des mélanges PBS + PLA ont été décrits comme donnant lieu à deux phases non-miscibles (Wu et al., 2012 ; Xu et Guo, 2010) attestées par la présence de « cupules » dans la matrice de l'échantillon PLA/PBS/LS-15/RM (**Figure 135j**). Le faciès de rupture pourrait caractériser un matériau de type ductilo-fragile. Néanmoins, la zone de plasticité de ce dernier n'était pas particulièrement marquée (*cf.* § 3.2).

Dans tous les composites, les particules de RM étaient bien visibles. La matrice polymère n'adhérait pas particulièrement à la surface des particules de RM et des décohésions à l'interface fibre-matrice avec déchaussement de RM ont été détectées. La **Figure 135g** illustre bien le phénomène avec l'empreinte laissée par une particule de RM déchaussée. Ces observations sont couramment rencontrées dans le cas des composites PLA/fibres naturelles (Allahdady et al., 2019 ; Altuntas et al., 2019 ; Petinakis et al., 2009 ; Sinha et al., 2017). Lorsque l'interface n'est pas bonne (manque d'adhésion fibre-matrice), le transfert des efforts mécaniques de la matrice vers les fibres ne se produit pas de manière optimale. Du fait de cette adhésion partielle entre PLA et RM, des résistances mécaniques inférieures au PLA ont été mesurées dans les composites. Cependant, aucun déphasage complet PLA-RM n'a été détecté, validant partiellement la compatibilité entre les constituants (**Figure 135g**). L'interface PLA/nano-cellulose modifiée (carboxyméthylée) publiée dans l'étude de Eyholzer et al. (2012) semble montrer une moins bonne compatibilité entre les constituants que dans le cas de cette étude tandis que les travaux de Gao (2017), Lu et al. (2014) et Petinakis et al. (2009) ont révélé des résultats semblables. La compatibilité PLA/RM pourrait être améliorée, soit en réalisant un prétraitement des fibres, soit en ajoutant un agent de couplage à la formulation.

3.6. Tensions de surface

Les propriétés de surface des composites ont été évaluées via la mesure de tension de surface et de ses composantes polaires et dispersives (**Tableau 77**). La méthode de calcul est illustrée en **Figure 136**.

Tableau 77. Résultats de tension de surface σ_s , des composantes polaires σ_s^P et dispersives σ_s^D et les angles de contact moyens des solvants eau, glycérol, éthylène glycol et formamide.

Echantillons	σ_s (mN.m ⁻¹)	σ_s^P (mN.m ⁻¹)	σ_s^D (mN.m ⁻¹)	θ_{eau} (°)	$\theta_{\text{glycérol}}$ (°)	$\theta_{\text{éthylène glycol}}$ (°)	$\theta_{\text{formamide}}$ (°)	R ²
PLA	30,62	20,27	10,35	73,2	69,6	57,8	56,7	0,999
PLA/KL-20	27,64	17,76	9,87	80,5	76,8	57,7	62,5	0,993
PLA/RM-10	28,69	20,03	8,67	76,3	74,1	60,2	59,7	0,999
PLA/KL-15/RM-5	27,82	18,72	9,11	75,8	77,2	62,4	62,4	0,999
PBS/LS-30	42,10	29,25	12,84	48,3	66,7	46,2	39,1	0,999

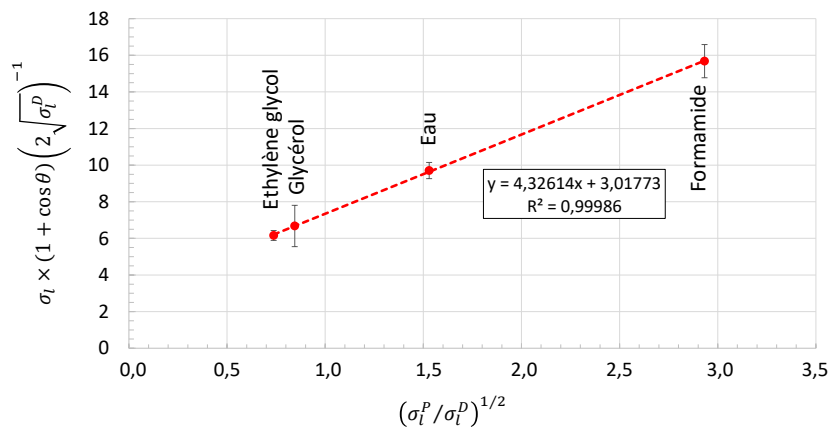


Figure 136. Régression linéaire pour déterminer la tension de surface du composite PLA/KL-15/RM-5 selon la méthode de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble.

La tension de surface du PLA a été évaluée à 30,6 mN.m⁻¹ avec $\theta_{\text{eau}} = 73^\circ$, ce qui est cohérent avec les données de la littérature (Gao, 2017 ; Gordobil et al., 2014, 2015 ; Maroufkhani et al., 2017 ; Spiridon et al., 2015 ; Wu et al., 2012). Par définition, les composites sont hydrophiles car $\theta_{\text{eau}} < 90^\circ$ mais le mouillage des composites à matrice PLA par l'eau était faible avec $\theta_{\text{eau}} = 73 - 81^\circ$. La tension de surface était plus faible dans les composites contenant 15 – 20 % de KL (de 30,6 à 27,6 mN.m⁻¹ pour 20 % (m/m) de KL) avec une diminution de la composante polaire (de 20,3 à 17,8 mN.m⁻¹ pour 20 % (m/m) de KL).

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

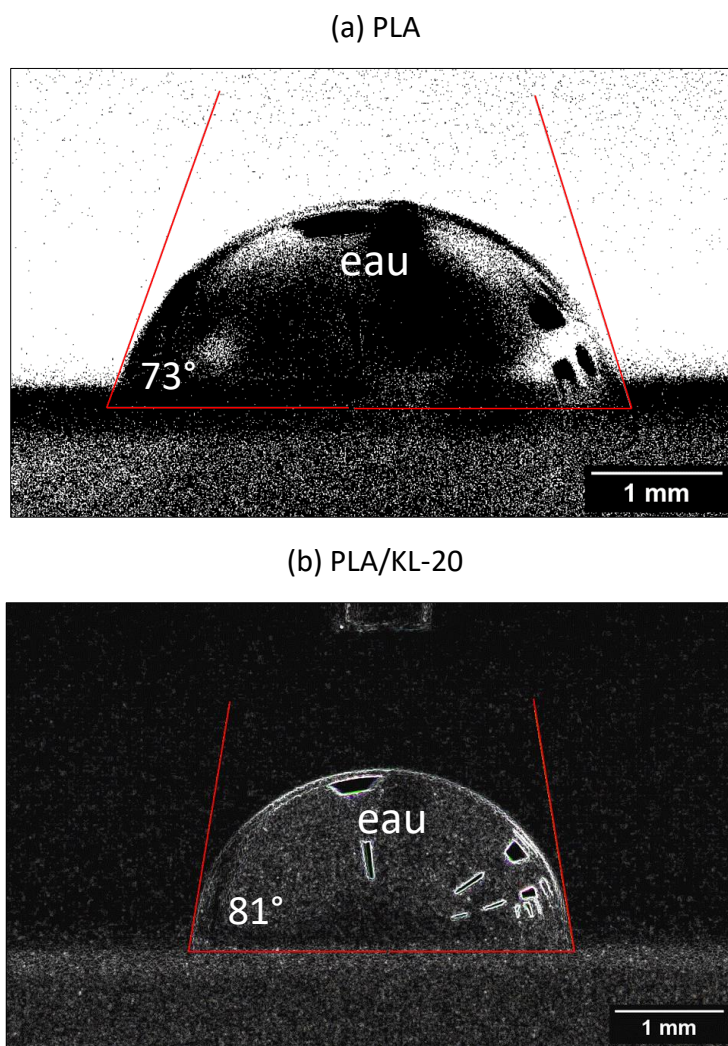


Figure 137. Gouttes d'eau de 5 μL déposée à la surface des échantillons PLA et PLA/KL-20. L'angle de contact entre la goutte et le matériau augmente en présence de 20 % (m/m) de KL ce qui signifie que le matériau est plus hydrophobe.

Ces résultats se traduisaient par une surface plus hydrophobe que le PLA pour les composites PLA/KL-20 et PLA/KL-15/RM-5 dont les angles de contact de l'eau étaient respectivement de 80,5 et 75,8 ° (**Figure 137**). D'autres études montrent que les composites à matrice PLA gagnaient en hydrophobicité en présence de lignine Kraft (Gao, 2017 ; Gordobil et al., 2015 ; Spiridon et al., 2015), lignine alcaline (Gordobil et al., 2014) ou lignine Organosolv (Gao, 2017) (**Tableau 78**). En revanche, l'ajout de LS et donc de groupements sulfonate pourrait avoir tendance à rendre la surface plus hydrophile (Ye et al., 2017). D'après la littérature, $\theta_{\text{eau}} = 74 - 80^\circ$ pour le PBS (Wu et al., 2012 ; Xu et al., 2018) et dans ce travail de thèse, $\theta_{\text{eau}} = 48^\circ$ a été mesuré pour PBS/LS-30. Ainsi, le composite à matrice PBS contenant 30 % de LS était plus hydrophile que les autres composites développés du fait de l'ajout de LS.

Tableau 78. Tensions de surface σ_s et angles de contact de l'eau de composites PLA et lignine Kraft (KL), lignosulfonates (LS), lignine alcaline (AL) ou lignine Organosolv (OL).

Types de lignine	Lignine/PLA (% (m/m))	θ_{eau} (°)	σ_s (mN.m ⁻¹)	Références
-	0	73,2	30,6	Cette étude
KL	20	80,5	27,6	
-	0	78	38,1	Spiridon et al., 2015
KL	7	72	41,3	
OL	7	74,6	41,0	
-	0	72,5	-	Gordobil et al., 2014, 2015
KL	10	77	-	
AL	5	90	-	
-	0	-	39,1	Maroufkhani et al., 2017
-	0	66	-	Gao, 2017
OL	15	76 - 79	-	
-	0	78	-	Ye et al., 2017
LS	5	77	-	
LS	10	74	-	
LS	20	73	-	

3.7. Conclusion sur les composites bio-sourcés à matrice thermoplastique en présence de lignine

Une deuxième preuve de concept a été proposée en ajoutant des biopolymères thermoplastiques (PLA et PBS) aux formulations ($\geq 72,5$ % (m/m)). Les composites obtenus pouvaient donc être mis en œuvre au-dessus des températures de fusion des biopolymères et étaient aptes à être refondus. L'extrusion bi-vis était adaptée à la mise en œuvre de tels composites en permettant le mélange de deux flux de matière (matrice biopolymère et lignine ou matrice biopolymère et rafles de maïs). Le premier mélange PBS/LS (70/30 % (m/m)) a été difficile à contrôler avec la dissolution de LS dans le bain de cristallisation. Ce problème n'a pas été rencontré lors de l'extrusion de mélanges PLA/KL contenant 10, 20 ou 30 % (m/m) de KL dans le PLA. Afin d'obtenir des composites renforcés de fibres naturelles, des mélanges PLA/RM ont été extrudés, contenant 10 ou 25 % (m/m) de RM. Les granulés extrudés ont ensuite été utilisés pour préparer des éprouvettes normalisées par injection plastique. Plus le taux de PLA dans les mélanges était important et plus la mise en œuvre était facilitée.

3- Composites bio-sourcés à matrice thermoplastique

Dans ce travail de thèse, le PLA a été substitué par KL et RM à hauteur de 10,0 – 21,5 % (*m/m*) tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques du matériau. La résistance maximale en flexion était de 68 – 84 MPa pour les composites à matrice PLA (renforts KL + RM), soit seulement 7 à 25 % moins que le PLA. Seul le composite contenant 20 % de KL avait une résistance mécanique plus fortement diminuée ($\sigma_f = 56,4$ MPa). Les composites à matrice PLA avaient un profil de rupture fragile et étaient peu déformables ($\varepsilon_f = 1,64 - 3,33$ % pour des modules élastiques de 3,3 – 3,7 GPa). Le composite à matrice PBS (renforts LS) était à l'inverse très déformable ($\varepsilon_f = 5,7$ % pour un module élastique de 1,1 GPa). Des applications différentes doivent donc être visées. Les composites développés étaient hydrophiles mais le mouillage avec l'eau était relativement faible dans les composites PLA/KL/RM ($\theta_{\text{eau}} = 73 - 81$ °). Ces derniers étaient stables jusqu'à au moins 250 °C avec des T_{ONSET} de 327 – 365 °C. Contrairement aux composites PLA/PBS/LS-15/RM et PBS/LS, un unique pallier de décomposition thermique a été observé. L'influence des renforts (KL, LS ou RM) sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites a été étudiée. Moins d'échantillons étaient disponibles pour valider l'influence de LS et RM dans les composites à matrice PBS.

Une augmentation de la rigidité des composites à matrice PLA a été observée en augmentant le taux de charges KL + RM, avec un module d'élasticité au maximum de 3,7 GPa (+ 20 % avec 21,5 % (*m/m*) de renforts). La stabilité thermique était aussi impactée avec une diminution des températures de dégradation (T_{ONSET} et T_{MIDSET}) de 14 – 55 °C en augmentant le taux de charges. L'analyse DSC a montré qu'un taux de renforts croissant favorisait la nucléation, la formation de deux populations de cristaux et diminuait légèrement les températures de fusion (maximum 5 °C). En revanche, la T_g du PLA était peu impactée par l'ajout de charges ($T_g = 56 - 61$ °C).

Des résultats spécifiques à l'ajout de KL ont aussi été présentés. Le domaine plastique des composites était réduit en augmentant le taux de KL, avec une augmentation de la rigidité (jusqu'à + 20 %) et de la dureté (jusqu'à + 47 %) des composites. Ces résultats étaient en accord avec les observations en microscopie électronique à balayage des profils de ruptures. Cependant, une baisse de 38 % de la résistance mécanique a été mesurée pour un taux de 20 % de KL. En effet, la diminution de la T_g mesurée suppose une meilleure mobilité des chaînes du PLA et donc potentiellement une diminution du nombre de liaisons faibles inter-chaînes.

Chapitre 3

Une diminution de la proportion de groupements éther a mis en avant une modification de la structure chimique (hydrolyse du PLA et/ou greffage PLA-lignine) pouvant être reliée à ces résultats mécaniques. La surface des composites était plus hydrophobe que le PLA ($\theta_{\text{eau}} = 73^\circ$) en présence de 15 et 20 % (*m/m*) de KL ($\theta_{\text{eau}} = 76$ et 81°).

L'ajout de RM a suscité des interrogations sur la nature de l'interface fibre-matrice. Des décohésions à l'interface avec déchaussement de RM laissaient à penser que le transfert des efforts mécaniques de la matrice vers les fibres n'était pas optimal. Néanmoins, la compatibilité de RM avec le PLA et KL n'était pas particulièrement mauvaise. Le composite PLA/KL-2,5/RM-19, le plus chargé, présentait en effet la résistance mécanique la plus élevée.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet « Ressourcement S3, Systèmes agricoles durables – Bioraffinerie » portant sur la mobilisation et le bioraffinage de la ressource bois pour la production d'éthanol 2G et soutenu par la Région Auvergne-Rhône-Alpes et le FEDER. Le flux de lignine reste à ce jour peu valorisé puisqu'on estime à seulement 5 % le taux de lignines industrielles converties en produits à plus haute valeur ajoutée. Le but de cette thèse était de proposer une voie de valorisation supplémentaire de la lignine en utilisant ce co-produit de la production d'éthanol 2G de manière à présenter une preuve de concept de matériau agrocomposite.

Nous avons vu en Chapitre 1 que la filière bois jouait un rôle central dans les modèles de bioéconomie. L'objectif de ces modèles est d'atténuer le changement climatique anthropique en utilisant la biomasse, ressource naturelle renouvelable. En regroupant l'ensemble des activités liées à la production, la transformation et l'utilisation de la biomasse, la bioéconomie vise à répondre durablement aux besoins de l'alimentation humaine et animale, et au maximum aux besoins en matériaux, molécules et énergie et ce, dans le respect de l'environnement. Par exemple, la pratique de l'agroforesterie permet la production de céréales alimentaires tout en conservant un lieu de vie pour la biodiversité dans les parties boisées. En Europe, plus d'un tiers des sols est recouvert par les forêts et la superficie forestière augmente d'environ 0,7 % par an. En parallèle, une transformation de la filière bois est attendue pour le 21^{ème} siècle avec l'émergence de bioraffineries de seconde génération productrices d'énergies non-fossiles qui valorisent les différents flux de matière tout en intégrant leur recyclage en système fermé pour un impact minimisé sur l'environnement. Le développement de nouveaux produits issus du secteur forestier tels que biocarburants, textiles, emballages, plastiques ou molécules à haute valeur ajoutée est ainsi en expansion. La lignine compose 20 – 30 % de la masse sèche du bois et est intimement liée aux polysaccharides des cellules végétales. Elle constitue une ressource renouvelable abondante mais du fait de sa structure chimique complexe et hétérogène, prétraitement du bois et utilisation d'un tel polymère naturel nécessitent de surmonter plusieurs obstacles techniques et de réaliser des compromis entre pureté et rendement.

Conclusion générale et perspectives

L'utilisation de lignine pour développer de nouveaux matériaux bio-sourcés et/ou biodégradables s'inscrit dans une démarche de bioéconomie. Nous nous sommes intéressés aux matériaux composites à matrice plastique renforcés de fibres lignocellulosiques (fibres naturelles) car leur impact sur la santé humaine et l'environnement est réduit comparativement aux plastiques synthétiques ou aux composites à fibres de verre.

Comme présenté en Chapitre 3, ce travail de thèse propose deux nouvelles preuves de concept de matériaux agrocomposites à base de lignine, caractérisés du point de vue de leurs différentes propriétés (mécaniques, thermiques, etc.). Les matériaux développés ont l'avantage d'être entièrement bio-sourcés et biodégradables.

La première preuve de concept consiste en un matériau composite à base de lignosulfonates de sodium (LS) hydratés (matrice) et de particules de rafles de maïs (renfort) mis en œuvre par compression-moulage. Grâce à l'utilisation de co-produits, ce matériau possède un avantage économique. Cependant, les deux inconvénients majeurs sont sa sensibilité à l'humidité et sa mise en œuvre non-conventionnelle avec le recours à un temps de séchage de plusieurs semaines pour éviter sa fissuration. L'étape de séchage des agrocomposites est à optimiser en enceinte climatique avec le recours par exemple à un gradient d'hygrométrie. L'influence du taux de fibres (entre 10 et 35 % (m/m)), de la granulométrie des particules de rafle de maïs (entre 80 μm et 2 mm) et de la pression de compactage (entre 0,05 et 0,5 MPa) sur les propriétés mécaniques a été étudiée suivant un plan d'expérience. La rigidité des composites était favorisée par un taux de fibres croissant, avec un module d'élasticité en compression de maximum 0,3 GPa pour 35 % (m/m) de rafles de maïs. L'optimum de résistance mécanique en compression était de 19 MPa pour des particules de 560 μm en moyenne, un taux de fibres de 29,7 % (m/m) et une pression de compactage de 0,5 MPa. Les résultats mécaniques ont été reliés à la morphologie des particules de rafles de maïs en montrant que les particules de plus grande rugosité de surface contribuaient à augmenter la résistance du matériau. L'isolation thermique des matériaux était similaire à celle du bois avec une conductivité thermique minimum de 0,143 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Une taille croissante de particules de renforts ne favorisait pas les propriétés mécaniques mais était bénéfique aux propriétés d'isolation thermique. Des résultats encourageants ont été obtenus en termes d'isolation acoustique avec un affaiblissement des ondes sonores pouvant atteindre jusqu'à 60 dB.

Conclusion générale et perspectives

Il serait intéressant de mener une étude plus approfondie afin de quantifier les propriétés barrière de son de la lignine et d'expliquer les mécanismes associés.

L'analyse SEC-MALLS des lignosulfonates en solution avait mis en évidence la présence de deux populations macromoléculaires distinctes, de masses molaires moyennes 4 000 et 70 kg.mol⁻¹. La population de plus haute masse molaire, minoritaire, avait été attribuée à des agrégats compacts tandis que la deuxième était composée de chaînes polymère étirées en solution. L'action d'enzymes aptes à réticuler les lignosulfonates (laccases) avait conduit, dans 10 conditions réactionnelles sur 12, à une augmentation des masses molaires moyennes des lignosulfonates au cours d'une cinétique de 68 h. Les conditions les plus favorables à leur réticulation, soit en présence de 3 U.mL⁻¹ d'enzyme et 50 g.L⁻¹ de substrat en solution tampon ont ainsi conduit à une augmentation de la masse molaire de 380 kg.mol⁻¹ entre 0 et 68 h. Néanmoins, l'utilisation de laccases dans les formulations d'agrocomposites n'engendrait pas d'augmentation systématique de leurs propriétés mécaniques en flexion avec au maximum un module d'élasticité de 1,6 GPa et une résistance maximale de 5,3 MPa. Il serait intéressant de réaliser de nouvelles expériences en ajustant le pH du mélange de lignosulfonates hydratés à 4,5 (valeur optimum de l'enzyme), de réaliser une pré-activation des lignosulfonates par les laccases avant le mélange des fibres ou encore d'effectuer un prétraitement des rafles de maïs par des cellulases afin de favoriser la formation de nouvelles liaisons covalentes avec la lignine.

La deuxième preuve de concept est un matériau à matrice polymère thermoplastique, renforcé ou non de particules de rafles de maïs de granulométrie fixée (0 – 18,5 % (m/m)), décliné selon 9 formulations différentes et mis en œuvre par extrusion bi-vis puis injection plastique. Ces techniques de mises en œuvre ont été possible grâce à l'utilisation de polymères thermoplastiques tels que le PLA (37,5 – 90 % (m/m)) et/ou le PBS (35 – 70 % (m/m)). La lignine Kraft et les lignosulfonates ont ainsi pu être valorisés à des taux respectifs de 2,5 – 30 % (m/m) et 15 – 30 % (m/m).

La résistance maximale en flexion des matériaux (57 – 84 MPa) était plus basse que celle du PLA (91 MPa) du fait de l'ajout de lignine Kraft et/ou de rafles de maïs. En augmentant le taux de KL, une augmentation de leur rigidité (jusqu'à + 20 %) et de leur dureté (jusqu'à + 47 %) a été mesurée et ceux-ci présentaient un profil de rupture plus fragile et un domaine de plasticité réduit. Un matériau très déformable, valorisant 30 % (m/m) de lignosulfonates a été obtenu grâce à l'utilisation d'une matrice PBS ($\epsilon_f = 5,7\%$ pour un module élastique de 1,1 GPa).

Conclusion générale et perspectives

Comparé à la 1^{ère} preuve de concept, les résistances mécaniques étaient largement améliorées puisque multipliées par 7 dans le cas de la matrice PBS et au maximum par 16 dans le cas de la matrice PLA.

Les matériaux étaient stables thermiquement jusqu'à environ 250 °C mais l'ajout de lignine et de rafles de maïs ne retardait pas la dégradation thermique. Dans les composites, un taux de renforts croissant favorisait la nucléation et la formation de deux populations de cristaux mais impactait peu la T_g du PLA (56 – 61 °C). L'ajout de 15 et 20 % (*m/m*) de lignine Kraft aux formulations a permis d'obtenir des matériaux plus hydrophobes que le PLA. Par rapport à la 1^{ère} preuve de concept, la résistance à l'humidité était améliorée. Nous avons montré qu'il était possible de remplacer une partie du PLA ou du PBS par des lignines techniques et/ou des rafles de maïs, ce qui présente un avantage économique au vu du prix élevé de ces biopolymères (PLA et PBS) par rapport au prix des polyoléfinés.

En perspective, l'effet du procédé de mise en œuvre sur la structure chimique des polymères pourrait être étudiée. La fragmentation des chaînes polymères et leurs recombinaisons éventuelles pourraient être analysée après l'extrusion et après l'injection par chromatographie d'exclusion stérique et spectroscopie RMN. L'hydrolyse du PLA ou des greffages PLA-lignine pourraient ainsi être mis en évidence. Également, un pré-traitement chimique et/ou enzymatique (ex : cellulases) des rafles de maïs pourrait être envisagé afin d'améliorer l'interface fibre-matrice et d'éviter les décohésions observées. Ensuite, les formulations développées pourraient être testées en impression 3D afin de valider la preuve de concept pour de nouvelles applications.

Finalement, des fibres lignocellulosiques autres que la rafle de maïs pourront être incorporées dans les agromatériaux développés pour s'aligner sur les différentes productions agricoles régionales. Dans ce travail de thèse, l'élaboration réussie de composites à base de lignines techniques démontre qu'il est tout à fait possible d'envisager une chaîne de production de tels matériaux directement sur le site d'une bioraffinerie 2G régionale, à la suite du compartiment de purification des liqueurs noires.

&

Références bibliographiques

- Al-Kaabi**, Z., Pradhan, R., Thevathasan, N., Arku, P., Gordon, A., Dutta, A., **2018**. Beneficiation of renewable industrial wastes from paper and pulp processing. *AIMS Energy* 6, 880–907.
- Allahdady**, M., Hedjazi, S., Jonoobi, M., Abdulkhani, A., Jamalirad, L., **2019**. The influence of bio-fibers from different pulping processes on the pulp-poly(lactic acid) composites (PPCs) properties from sugarcane bagasse. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 34, 239–249.
- Altuntas**, E., Aydemir, D., Altuntas, E., Aydemir, D., **2019**. Effects of wood flour on the mechanical, thermal and morphological properties of poly (L-lactic acid)-chitosan biopolymer composites. *Maderas Cienc. Tecnol.* 21, 611–618.
- Annergren**, G., Germgård, U., **2014**. Process aspects for sulfite pulping, in: *Appita Journal*. Appita Inc., pp. 270–276.
- Antikainen**, R., Dalhammar, C., Hildén, M., Judl, J., Jääskeläinen, T., Kautto, P., Koskela, S., Kuisma, M., Lazarevic, D., Mäenpää, I., Ovaska, J.-P., Peck, P., Rodhe, H., Temmes, A., Thidell, Å., **2017**. « Renewal of forest based manufacturing towards a sustainable circular bioeconomy ». *Reports of the Finnish Environment Institute* 13/2017.
- Anwer**, M.A.S., Naguib, H.E., Celzard, A., Fierro, V., **2015**. Comparison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin & PLA-Tannin particulate green composites. *Compos. Part B Eng.* 82, 92–99.
- Areskog**, D., Li, J., Gellerstedt, G., Henriksson, G., **2010**. Structural modification of commercial lignosulphonates through laccase catalysis and ozonolysis. *Ind. Crops Prod.* 32, 458–466.
- Ashori**, A., **2008**. Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresour. Technol.* 99, 4661–4667.
- ASTM International**, **1996**. « Standard Test Method for Thermal Conductivity of Plastics by Means of a Transient Line-Source Technique », No. ASTM D5930-97.
- ASTM International**, **2013**. « Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood », No. ASTM D1106-96(2013).
- Azwa**, Z.N., Yousif, B.F., Manalo, A.C., Karunasena, W., **2013**. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design* 47, 424–442.
- Bai**, Z., Shi, K., Su, T., Wang, Z., **2018**. Correlation between the chemical structure and enzymatic hydrolysis of Poly(butylene succinate), Poly(butylene adipate), and Poly(butylene suberate). *Polym. Degrad. Stab.* 158, 111–118.

Références bibliographiques

- Bajpai, P.** (Ed.), **2018**. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Raw Material and Pulp Making*. Elsevier, pp. 1-647.
- Balador, Z., Gjerde, M., Isaacs, N., Imani, M., 2019**. Thermal and Acoustic Building Insulations from Agricultural Wastes, in: T. Martínez, L.M., V. Kharissova, O., I. Kharisov, B. (Eds), *Handbook of Ecomaterials*, pp. 2237-2257.
- Baruchel, J., Buffière, J.-Y., Maire, E., Merle, P., Peix, G. (Eds.), 2000**. *X-RAY Tomography in Material Science*. Hermes Science Publications, pp. 1-209.
- Becker, B., Marin, B., 2009**. Streptophyte algae and the origin of embryophytes. *Ann. Bot.* 103, 999–1004.
- Belgacem, M.N., Gandini, A. (Eds.), 2008**. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1–551.
- Belgacem, M.N., Pizzi, A. (Eds.), 2016**. *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook*. Scrivener Publishing LLC., USA.
- Benarbia, A., Elidrissi, A., Aqil, M., Tabaght, F., Tahani, A., Ouassini, K., 2015**. Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: Comparative Study. *World J. Environ. Eng.* 3, 95–110.
- Berbain, F., Chevalier, A., 1997**. Mise en œuvre des composites - Méthodes et matériels. *Tech. Ing., Matériaux, Plastiques et composites*, 1–37.
- Berlin, A., Balakshin, M., 2014**. Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications, in: Gupta, V.K., Tuohy, M.G., Kubicek, C.P., Saddler, J., Xu, F. (Eds.), *Bioenergy Research: Advances and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 315–336.
- Biron, M., 2014**. Propriétés des thermoplastiques - Tableaux comparatifs. *Tech. Ing., Matériaux, Plastiques et composites*, 1–50.
- Björkman, A., 1956**. Studies on finely divided wood. Part I. Extraction of lignin with neutral solvents. *Sven Papperstidning* 59, 477–485.
- Brodin, M., Vallejos, M., Opedal, M.T., Area, M.C., Chinga-Carrasco, G., 2017**. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – A review. *J. Clean. Prod.* 162, 646–664.
- Buresh, R.J., Tian, G., 1997**. Soil improvement by trees in sub-Saharan Africa. *Agrofor. Syst.* 38, 51–76.
- Camarero, S., Martínez, M.J., Martínez, A.T., 2014**. Understanding lignin biodegradation for the improved utilization of plant biomass in modern biorefineries. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 8, 615–625.
- Cao, Y., Chen, S.S., Zhang, S., Ok, S.Y., Matsagar, B.M., Wu, K.C.-W., Tsang, D.C.W., 2019**. Advances in lignin valorization towards bio-based chemicals and fuels: Lignin biorefinery. *Bioresour. Technol.* 291, 121878.

Références bibliographiques

- Carrillo**, I., Vidal, C., Elissetche, J.P., Mendonça, R.T., **2018**. Wood anatomical and chemical properties related to the pulpability of *Eucalyptus globulus*: a review. *South. For. J. For. Sci.* 80, 1–8.
- Carus**, M., Dammer, L., **2018**. « The “Circular Bioeconomy” - Concepts, Opportunities and Limitations », nova paper #9 on bio-based economy. nova-Institut, Hürth.
- Chakar**, F.S., Ragauskas, A.J., **2004**. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.*, 6th Int. Lignin Inst. Conf. 20, 131–141.
- Chen**, D., Li, J., Ren, J., **2010**. Study on sound absorption property of ramie fiber reinforced poly(L-lactic acid) composites: Morphology and properties. *Composites: Part A* 41, 1012–1018.
- Chodak**, I., **2008**. Polyhydroxyalkanoates: Origin, Properties and Applications, in: Belgacem, M.N., Gandini, A. (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, Amsterdam, pp. 451–478.
- Choi**, D., Kil, H.-S., Lee, S., **2019**. Fabrication of low-cost carbon fibers using economical precursors and advanced processing technologies. *Carbon* 142, 610–649.
- Chung**, H., Washburn, N.R., **2013**. Chemistry of lignin-based materials. *Green Mater.* 1, 137–160.
- Ciobanu**, C., Ungureanu, M., Ignat, L., Ungureanu, D., Popa, V.I., **2004**. Properties of lignin–polyurethane films prepared by casting method. *Ind. Crops Prod.*, 6th Int. Lignin Inst. Conf. 20, 231–241.
- Clemons**, C.M., Ibach, R.E., **2004**. Effects of processing method and moisture history on laboratory fungal resistance of wood-HDPE composites. *For. Prod. J.* 54, 50–57.
- Da Luz**, S.M., de Sousa, V.M.Z., **2018**. LCA modelling for natural fibre composites. *Int. J. Comput. Aided Eng. Technol.* 10, 166.
- Da Silva**, J.C., de Oliveira, R.C., da S. Neto, A., C. Pimentel, V., de A. dos Santos, A., **2015**. Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties. *Procedia Mater. Sci.*, 8, 793–801.
- Dahlquist**, E., **2012**. *Biomass as Energy Source: Resources, Systems and Applications*, CRC Press, Sustainable Energy Developments.
- Dahy**, H., **2017**. Biocomposite materials based on annual natural fibres and biopolymers – Design, fabrication and customized applications in architecture. *Constr. Build. Mater.* 147, 212–220.
- Davin**, L.B., Jourdes, M., Patten, A.M., Kim, K.-W., Vassão, D.G., Lewis, N.G., **2008**. Dissection of lignin macromolecular configuration and assembly: Comparison to related biochemical processes in allyl/propenyl phenol and lignan biosynthesis. *Nat. Prod. Rep.* 25, 1015–1090.
- Delattre**, C., Pierre, G., Gardarin, C., Traikia, M., Elboutachfai, R., Isogai, A., Michaud, P., **2015**. Antioxidant activities of a polyglucuronic acid sodium salt obtained from TEMPO-mediated oxidation of xanthan. *Carbohydr. Polym.* 116, 34–41.

Références bibliographiques

- Destandau, E., Charpentier, J.-P., Bostyn, S., Zubrzycki, S., Serrano, V., Seigneuret, J.-M., Breton, C., 2016.** Gram-Scale Purification of Dihydrorobinetin from *Robinia pseudoacacia* L. Wood by Centrifugal Partition Chromatography. *Separations* 3, 23.
- Dimmel, D.R., 2010.** Overview, in: Heitner, C., Dimmel, D.R., Schmidt, J.A. (Eds.), *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. CRC Press, Boca Raton.
- Diop, A., 2014.** Extraction, dépolymérisation et valorisation de la lignine Kraft de la liqueur noire. Université du Québec, Trois-Rivières, pp. 1-219.
- Doherty, W.O.S., Mousavioun, P., Fellows, C.M., 2011.** Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Ind. Crops Prod.* 33, 259–276.
- Domenek, S., Louaifi, A., Guinault, A., Baumberger, S., 2013.** Potential of Lignins as Antioxidant Additive in Active Biodegradable Packaging Materials. *J. Polym. Environ.* 21, 692–701.
- Donaldson, L.A., 2001.** Lignification and lignin topochemistry – an ultrastructural view. *Phytochemistry* 57, 859–873.
- Donofrio, S., Rothrock, P., Leonard, J., 2017.** Supply Change: Tracking Corporate Commitments to Deforestation-Free Supply Chains. Forest Trends' Supply Change Initiative, New York.
- Duval, C., 2004.** Polypropylènes (PP). *Tech. Ing., Matériaux, Plastiques et composites*, 1–16.
- Edwards, D., 2003.** Xylem in early tracheophytes. *Plant Cell Environ.* 26, 57–72.
- Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G., 2009.** Wood Chemistry and Wood Biotechnology. De Gruyter, pp. 1-308.
- El Hajj, N., Dheilly, R.M., Goullieux, A., Aboura Z., Benzeggagh, M.L., Quéneudec, M., 2012.** Innovative agromaterials formulated with flax shaves and proteinic binder: Process and characterization, *Composites: Part B* 43, 381–390.
- Eriksson, Ö., Goring, D.A.I., Lindgren, B.O., 1980.** Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood. *Wood Sci. Technol.* 14, 267–279.
- Eyholzer, C., Tingaut, P., Zimmermann, T., Oksman, K., 2012.** Dispersion and Reinforcing Potential of Carboxymethylated Nanofibrillated Cellulose Powders Modified with 1-Hexanol in Extruded Poly(Lactic Acid) (PLA) Composites. *J. Polym. Environ.* 20, 1052–1062.
- Faruk, O., Sain, M. (Eds.), 2016.** *Lignin in Polymer Composites*. William Andrew Publishing, pp. 1–249.
- Fatehi, P., Chen, J., 2016.** Extraction of Technical Lignins from Pulp Spent Liquors, Challenges and Opportunities, in: Fang, Z., Smith, R.L.Jr. (Eds.), *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin, Biofuels and Biorefineries*. Springer, Singapore, pp. 35–54.
- Feldman, D., Banu, D., 1997.** Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins. *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 1731–1744.

Références bibliographiques

- Ferrer**, A., Vega, A., Rodríguez, A., Ligeró, P., Jiménez, L., **2011**. Milox fractionation of empty fruit bunches from *Elaeis guineensis*. *Bioresour. Technol.* 102, 9755–9762.
- Folin**, O., Ciocalteu, V., **1927**. On Tyrosine and Tryptophane Determinations in Proteins. *J. Biol. Chem.* 73, 627–650.
- Fowler**, P.A., Hughes, J.M., Elias, R.M., **2006**. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *J. Sci. Food Agric.* 86, 1781–1789.
- Fox**, J., Weisberg, S., **2018**. *An R Companion to Applied Regression*, SAGE Publications, pp. 1-472.
- Freudenberg**, K., Neish, A.C. (Eds), 1968. *Constitution and Biosynthesis of Lignin, Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Friedman**, W.E., Cook, M.E., **2000**. The origin and early evolution of tracheids in vascular plants: integration of palaeobotanical and neobotanical data. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 355, 857–868.
- Gao**, H., Qiang, T., **2017**. Fracture Surface Morphology and Impact Strength of Cellulose/PLA Composites. *Materials* 10, 624.
- Gao**, Y., **2017**. Biorefinery lignin as filler material in polylactic acid composite. Graduate Theses and Dissertations, 16133. Iowa State University, pp. 1-73.
- Garguiak**, J.D., Lebo, S.E., **2000**. Commercial Use of Lignin-Based Materials, in: Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, T.P. (Eds.), *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 304–320.
- Gillgren**, T., Hedenström, M., Jönsson, L. J., **2017**. Comparison of Laccase-Catalyzed Cross-Linking of Organosolv Lignin and Lignosulfonates. *Int. J. Biol. Macromol.* 105, 438–446.
- Gkartzou**, E., Koumoulos, E.P., Charitidis, C.A., **2017**. Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manuf. Rev.* 4, 1.
- Gnansounou**, E., Dauriat, A., **2005**. Ethanol fuel from biomass: A review. *J. Sci. Ind. Res.* 64.
- Gordobil**, O., Delucis, R., Egüés, I., Labidi, J., **2015**. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. *Ind. Crops Prod., Special issue derived Int. Conf. on Bio-based Mat. Comp.* 72, 46–53.
- Gordobil**, O., Egüés, I., Llano-Ponte, R., Labidi, J., **2014**. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polym. Degrad. Stab.* 108, 330–338.
- Gordobil**, O., Moriana, R., Zhang, L., Labidi, J., Sevastyanova, O., **2016**. Assessment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. *Ind. Crops Prod.* 83, 155–165.
- Goriparthi**, B.K., Suman, K.N.S., Mohan Rao, N., **2012**. Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf., CompTest 2011* 43, 1800–1808.

Références bibliographiques

- Gosselink**, R.J.A., de Jong, E., Guran, B., Abächerli, A., **2004**. Co-ordination network for lignin–standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Ind. Crops Prod.*, 6th Int. Lignin Inst. Conf. 20, 121–129.
- Graichen**, F.H.M., Grigsby, W.J., Hill, S.J., Raymond, L.G., Sanglard, M., Smith, D.A., Thorlby, G.J., Torr, K.M., Warnes, J.M., **2017**. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. *Ind. Crops Prod.*, Challenges in Building a Sustainable Biobased Economy 106, 74–85.
- Grangeat**, P. (Ed.), **2002**. *La tomographie : fondements mathématiques, imagerie microscopique et imagerie industrielle, Traitement du signal et de l'image*. Lavoisier, pp. 1-256.
- Grenet**, J., Legendre, B., **2010**. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Tech. Ing., Mesures, Analyses, Techniques d'analyse*, 1–32.
- Grima-Pettenati**, J., Soler, M., Camargo, E.L.O., Wang, H., **2012**. Chapter 6 - Transcriptional Regulation of the Lignin Biosynthetic Pathway Revisited: New Players and Insights, in: Jouanin, L., Lapierre, C. (Ed.), *Advances in Botanical Research, Lignins*. Academic Press, pp. 173–218.
- Grossman**, A., Vermerris, W., **2019**. Lignin-based polymers and nanomaterials. *Curr. Opin. Biotechnol., Food Biotechnology & Plant Biotechnology* 56, 112–120.
- Guo**, H., He, M., Huang, R., Qi, W., Guo, W., Su, R., He, Z., **2014**. Changes in the supramolecular structures of cellulose after hydrolysis studied by terahertz spectroscopy and other methods. *RSC Adv.* 4, 57945–57952.
- Gurunathan**, T., Mohanty, S., Nayak, S.K., **2015**. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 77, 1–25.
- Gutfinger**, T., **1981**. Polyphenols in olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58, 966–968.
- Hanhikoski**, S., **2014**. « High yield nucleophile cooking of wood chips », Research report. VTT, Espoo, Finland. No. VTT-R-07962-13.
- Hart**, L., He, Y., Ruiz-Cantu, L., Zhou, Z., Irvine, D., Wildman, R., Hayes, W., **2020**. 3D and 4D printing of biomaterials and biocomposites, bioinspired composites, and related transformers, in: Sadasivuni, K.K., Deshmukh, K., Almaadeed, M.A. (Eds.), *3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials*. Elsevier, pp. 467–504.
- Hatakeyama**, H., Hatakeyama, T., **2010**. Thermal Properties of Isolated and in situ Lignin, in: Heitner, C., Dimmel, D.R., Schmidt, J.A. (Eds.), *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, pp. 301–319.
- Hemmilä**, V., Hosseinpourpia, R., Adamopoulos, S., Eceiza, A., **2019**. Characterization of Wood-based Industrial Biorefinery Lignosulfonates and Supercritical Water Hydrolysis Lignin. *Waste Biomass Valor.* 1-11

Références bibliographiques

- Herrmann, K.M., Weaver, L.M., 1999.** The shikimate pathway. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 50, 473–503.
- Hill, S., Latifi, H., Heurich, M., Müller, J., 2017.** Individual-tree- and stand-based development following natural disturbance in a heterogeneously structured forest: A LiDAR-based approach. *Ecol. Inform.* 38, 12–25.
- Hristov, V., Vlachopoulos, J., 2008.** Effects of polymer molecular weight and filler particle size on flow behavior of wood polymer composites. *Polym. Compos.* 29, 831–839.
- Hu, L., Stevanovic, T., Rodrigue, D., 2015.** Unmodified and esterified Kraft lignin-filled polyethylene composites: Compatibilization by free-radical grafting. *J. Appl. Polym. Sci.* 132.
- Huang, J., Fu S., Gan, L., 2019.** Lignin-Modified Thermoplastic Materials, in: Huang, J., Fu S., Gan, L. (Eds), *Lignin Chemistry and Applications*. Elsevier, pp 165-161.
- Hull, D., Clyne, T.W. (Eds.), 1982.** *An Introduction to Composite Materials*, 2nd ed. Cambridge University Press.
- Hurmekoski, E., Jonsson, R., Korhonen, J., Jänis, J., Mäkinen, M., Leskinen, P., Hetemäki, L., 2018.** Diversification of the forest industries: role of new wood-based products. *Can. J. For. Res.* 48, 1417–1432.
- Hurmekoski, E., Lovrić, M., Lovrić, N., Hetemäki, L., Winkel, G., 2019.** Frontiers of the forest-based bioeconomy – A European Delphi study. *For. Policy Econ.* 102, 86–99.
- Immonen, K., 2019.** « Improving the Performances of Wood Fibre Reinforced PLA Biocomposites », présenté à BCC, Cologne, 15-nov-2019.
- ISO, 1998.** « Acoustique - Détermination du facteur d'absorption acoustique et de l'impédance des tubes d'impédance », No. 10534-2:1998.
- ISO, 2002.** « Plastiques - Détermination des propriétés en compression », No. ISO 604:2002.
- ISO, 2011.** « Plastiques - Détermination des propriétés en flexion », No. ISO 178:2011.
- ISO, 2016.** « Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 1: Principes généraux », No. ISO 11357-1:2016.
- Jami, T., Karade, S.R., Singh, L.P., 2019.** A review of the properties of hemp concrete for green building applications. *J. Clean. Prod.* 239, 117852.
- Johnston, C.M.T., 2016.** Global paper market forecasts to 2030 under future internet demand scenarios. *J. For. Econ.* 25, 14–28.
- Joshi, S., Rawat, K., C, K., Rajamohan, V., Mathew, A.T., Koziol, K., K. Thakur, V., A.S.S, B., 2019.** 4D printing of materials for the future: Opportunities and challenges. *Appl. Mater. Today* 100490.
- Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S., 2004.** Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites: Part A* 35, 371–376.

Références bibliographiques

- Kaeble**, D.H., **1970**. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *J. Adhesion* 2, 66–81.
- Karlsson**, O., Westermark, U., **1996**. Evidence for chemical bonds between lignin and cellulose in kraft pulps. *J. Pulp Pap. Sci.* 22, 397-401.
- Karol**, K.G., McCourt, R.M., Cimino, M.T., Delwiche, C.F., **2001**. The closest living relatives of land plants. *Science* 294, 2351–2353.
- Kawai**, S., Umezawa, T., Shimada, M., Higuchi, T., **1998**. Aromatic ring cleavage of 4,6-di(tert-butyl)guaiacol, a phenolic lignin model compound, by laccase of *Coriolus versicolor*. *FEBS Lett.* 236, 309–311.
- Khonsari**, A., Taghiyari, H.R., Karimi, A., Tajvidi, M., **2015**. Study on the effects of wood flour geometry on physical and mechanical properties of wood-plastic composites. *Maderas Cienc. Tecnol.* 17, 545–558.
- Korboulewsky**, N., Perez, G., Chauvat, M., **2016**. How tree diversity affects soil fauna diversity: A review. *Soil Biol. Biochem.* 94, 94–106.
- Koruk**, H., Genc, G., **2015**. Investigation of the acoustic properties of bio luffa fiber and composite materials, *Materials Letters* 157, 166–168.
- Krawczak**, P., **1999**. Essais mécaniques des plastiques – Caractéristiques instantanées. *Tech. Ing., Matériaux, Plastiques et composites*, 1–23.
- Kumar**, A., Tumu, V.R., R. Chowdhury, S., **2019**. A green physical approach to compatibilize a bio-based poly (lactic acid)/lignin blend for better mechanical, thermal and degradation properties. *Int. J. Biol. Macromol.* 121, 588–600.
- Kumar**, S., Singh Negi, Y., Sain Upadhyaya, J., **2010**. Studies On Characterization Of Corn Cob Based Nanoparticles. *Adv. Mater. Lett.* 1, 246–253.
- Kun**, D., Pukánszky, B., **2017**. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *Eur. Polym. J.* 93, 618–641.
- Kunanopparat**, T., Menut, P., Morel, M.-H., Guilbert, S., **2008**. Plasticized wheat gluten reinforcement with natural fibers: Effect of thermal treatment on the fiber/matrix adhesion. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 39, 1787–1792.
- Laurichesse**, S., Avérous, L., **2014**. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci., Topical Issue on Biomaterials* 39, 1266–1290.
- Lawoko**, M., **2013**. Unveiling the structure and ultrastructure of lignin carbohydrate complexes in softwoods. *Int. J. Biol. Macromol.* 62, 705–713.
- Lee**, A.Y., An, J., Chua, C.K., **2017**. Two-Way 4D Printing: A Review on the Reversibility of 3D-Printed Shape Memory Materials. *Engineering* 3, 663–674.

Références bibliographiques

- Li, B., Lv, W., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L., 2014a.** Pyrolysis and catalytic pyrolysis of industrial lignins by TG-FT-IR: Kinetics and products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 108, 295–300.
- Li, C., Chen, C., Wu, X., Tsang, C.-W., Mou, J., Yan, J., Liu, Y., Lin, C.S.K., 2019.** Recent advancement in lignin biorefinery: With special focus on enzymatic degradation and valorization. *Bioresour. Technol.* 291, 121898.
- Li, M., Cheng, Y.-L., Fu, N., Li, D., Adhikari, B., Chen, X.D., 2014b.** Isolation and Characterization of Corncob Cellulose Fibers using Microwave-Assisted Chemical Treatments. *Int. J. Food Eng.* 10, 427–436.
- Li, Q., Ge, L., Cai, J., Pei, J., Xie, J., Zhao, L., 2014c.** Comparison of two laccases from *Trametes versicolor* for application in the decolorization of dyes. *J. Microbiol. Biotechnol.* 24, 545–555.
- Liang, Y.-Y., Xu, J.-Z., Li, Y., Zhong, G.-J., Wang, R., Li, Z.-M., 2017.** Promoting Interfacial Transcrystallization in Polylactide/Ramie Fiber Composites by Utilizing Stereocomplex Crystals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 7128–7136.
- Lilholt, H., Lawther, J.M., 2000.** Natural Organic Fibers, in: Kelly, A., Zweben, C. (Eds.), *Comprehensive Composite Materials*. Pergamon, Oxford, pp. 303–325.
- Lima, R.B., Raza, R., Qin, H., Li, J., Lindström, M.E., Zhu, B., 2013.** Direct lignin fuel cell for power generation. *RSC Adv.* 3, 5083–5089.
- Liminana, P., Quiles-Carrillo, L., Boronat, T., Balart, R., Montanes, N., 2018.** The Effect of Varying Almond Shell Flour (ASF) Loading in Composites with Poly(Butylene Succinate (PBS) Matrix Compatibilized with Maleinized Linseed Oil (MLO). *Mater. Basel Switz.* 11.
- Lisa, W., 2019.** « Biocomposites in Circular Economy », présenté à BCC, Cologne, 14-nov-2019.
- Lu, T., Liu, S., Jiang, M., Xu, X., Wang, Y., Wang, Z., Gou, J., Hui, D., Zhou, Z., 2014.** Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites. *Compos. Part B Eng.* 62, 191–197.
- Luo, H., Xiong, G., Ma, C., Chang, P., Yao, F., Zhu, Y., Zhang, C., Wan, Y., 2014.** Mechanical and thermo-mechanical behaviors of sizing-treated corn fiber/polylactide composites. *Polym. Test.* 39, 45–52.
- Luo, Z., Li, P., Cai, D., Chen, Q., Qin, P., Tan, T., Cao, H., 2017.** Comparison of performances of corn fiber plastic composites made from different parts of corn stalk. *Ind. Crops Prod.* 95, 521–527.
- Madad, N., Chebil, L., Canteri, H., Charbonnel, C., Ghoul, M., 2013.** Comparison of the Performance of the Laccase Bioconversion of Sodium Lignosulfonates in: Petre, M. (Ed.), *Batch, Continuous and Fed Batch Reactors. Environmental Biotechnology - New Approaches and Prospective Applications*, pp. 26-38.
- Maes, P., 2016.** Acoustique et bâtiments - Solutions techniques. *Tech. Ing., Construction et travaux publics, Techniques du bâtiment : le second œuvre et les lots techniques*, 1–14.

Références bibliographiques

- Maija**, P., **2019**. « Sulapac Material Innovations that Leave no Microplastics Behind », présenté à BCC, Cologne, 14-nov-2019.
- Mandlekar**, N., Cayla, A., Rault, F., Giraud, S., Salaün, F., Malucelli, G., Guan, J.-P., **2018**. An Overview on the Use of Lignin and Its Derivatives in Fire Retardant Polymer Systems, in: Poletto, M. (Ed.), *Lignin - Trends and Applications*. IntechOpen, pp 207-231.
- Mansor**, M.R., Mastura, M.T., Sapuan, S.M., Zainudin, A.Z., **2019**. The environmental impact of natural fiber composites through life cycle assessment analysis, in: Jawaid, M., Thariq, M., Saba, N. (Eds.), *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Woodhead Publishing, pp. 257–285.
- Mansor**, M.R., Salit, M.S., Zainudin, E.Z., Aziz, N.A., Ariff, H., **2015**. Life Cycle Assessment of Natural Fiber Polymer Composites, in: Hakeem, K.R., Jawaid, M., Allothman, O. (Eds.), *Agricultural Biomass Based Potential Materials*. Springer International Publishing, pp. 121–141.
- Mansouri**, N.E.E., Yuan, Q., Huang, F., **2011**. Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. *BioResources* 6, 2647–2662.
- Maréchal**, P., **2011**. Polyéthylènes basse densité PE-BD et PE-BDL. *Tech. Ing., Matériaux, Plastiques et composites*, 1–19.
- Maroufkhani**, M., Katbab, A., Liu, W., Zhang, J., **2017**. Polylactide (PLA) and acrylonitrile butadiene rubber (NBR) blends: The effect of ACN content on morphology, compatibility and mechanical properties. *Polymer* 115, 37–44.
- Mate**, D.M., Alcalde, M., **2015**. Laccase engineering: From rational design to directed evolution. *Biotechnol. Adv.* 33, 25–40.
- Mati-Baouche**, N., De Baynast, H., Lebert, A., Sun, S., Lopez-Mingo, C.J.S., Leclaire, P., Michaud, P., **2014**. Mechanical, thermal and acoustical characterizations of an insulating bio-based composite made from sunflower stalks particles and chitosan. *Ind. Crops Prod.* 58, 244–250.
- Mc Carthy**, J.L., Islam, A., **2000**. Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A Brief History, in: Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, T.P. (Eds.), *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 304–320.
- Merotte**, J., Le Duigou, A., Bourmaud, A., Behloul, K., Baley, C., **2016**. Mechanical and acoustic behaviour of porosity controlled randomly dispersed flax/PP biocomposites. *Polym. Test.* 51, 174-180.
- Mimini**, V., Sykacek, E., Hashim, S.N.A.S., Holzweber, J., Hettegger, H., Fackler, K., Potthast, A., Mundigler, N., Rosenau, T., **2019**. Compatibility of Kraft Lignin, Organosolv Lignin and Lignosulfonate With PLA in 3D Printing. *J. Wood Chem. Technol.* 39, 14–30.

Références bibliographiques

- Misra, M., Pandey, J.K., Mohanty, A.K. (Eds.), 2015.** *Biocomposites. Design and Mechanical Performance*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Woodhead Publishing, pp. 1-254.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., 2002.** Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *J. Polym. Environ.* 10, 19–26.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G., 2000.** Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromol. Mater. Eng.* 276–277, 1–24.
- Möller, R., Koch, G., Nanayakkara, B., Schmitt, U., 2006.** Lignification in cell cultures of *Pinus radiata*: activities of enzymes and lignin topochemistry. *Tree Physiol.* 26, 201–210.
- Monteith, J.L., Unsworth, M.H. (Eds.), 2013.** *Principles of Environmental Physics: Plants, Animals, and the Atmosphere*, 4th Ed. Academic Press, Boston.
- Morandim-Giannetti, A.A., Agnelli, J.A.M., Lanças, B.Z., Magnabosco, R., Casarin, S.A., Bettini, S.H.P., 2012.** Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. *Carbohydr. Polym.* 87, 2563–2568.
- Munk, L., Sitarz, A.K., Kalyani, D.C., Mikkelsen, J.D., Meyer, A.S., 2015.** Can laccases catalyze bond cleavage in lignin? *Biotechnol. Adv.* 33, 13–24.
- Muthuraj, R., Misra, M., Mohanty, A.K., 2015.** Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 132.
- Muurinen, E., 2000.** Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping. University of Oulu, Finland, pp. 1-314.
- Nabuurs, G.-J., Delacote, P., Ellison, D., Hanewinkel, M., Hetemäki, L., Lindner, M., 2017.** By 2050 the Mitigation Effects of EU Forests Could Nearly Double through Climate Smart Forestry. *Forests* 8, 484.
- Nabuurs, G.-J., Delacote, P., Ellison, D., Hanewinkel, M., Lindner, M., Nesbit, M., Ollikainen, M., Savaresi, A., 2015.** « A new role for forests and the forest sector in the EU post-2020 climate targets ». *From Science to Policy 2*. European Forest Institute, pp 1-30
- Nägele, H., Pfitzer, J., Ziegler, L., Inone-Kauffmann, E.R., Eckl, W., Eisenreich, N., 2014.** Lignin Matrix Composites from Natural Resources - ARBOFORM®, in: Kabasci, S. (Ed.), *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 89–115.
- Netravali, A.N., Chabba, S., 2003.** Composites get greener. *Mater. Today* 6, 22–29.
- Nordström, Y., Norberg, I., Sjöholm, E., Drougge, R., 2013.** A new softening agent for melt spinning of softwood kraft lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 1274–1279.
- Octave, S., Thomas, D., 2009.** Biorefinery: Towards an industrial metabolism. *Biochimie* 91, 659–664.

Références bibliographiques

- Oksman, K., Sain, M. (Eds.), 2008.** *Wood-polymer composites*, Woodhead Publishing, pp. 1-356.
- Oliver, M.J., Tuba, Z., Mishler, B.D., 2000.** The evolution of vegetative desiccation tolerance in land plants. *Plant Ecol.* 151, 85–100.
- Ong, C.K., Black, C.R., Wilson, J. (Eds.), 2015.** *Tree-crop interactions: agroforestry in a changing climate*. 2nd Ed. CAB International, Wallingford, UK, pp. 1-358.
- Owens, D., Wendt, R., 1969.** Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci* 13, 1741–1747.
- Paleologou, M., Radiotis, T., Kouisni, L., Jemaa, N., Mahmood, T.Z., Browne, T., Singbeil, D.L., 2011.** New and emerging biorefinery technologies and products for the Canadian forest industry. *J. Sci. Techn. Forest Prod. Processes.* 1 (3), 1-14.
- Palm, C.A., 1995.** Contribution of agroforestry trees to nutrient requirements of intercropped plants. *Agrofor. Syst.* 30, 105–124.
- Pan, X., Xie, D., Yu, R.W., Lam, D., Saddler, J.N., 2007.** Pretreatment of Lodgepole Pine Killed by Mountain Pine Beetle Using the Ethanol Organosolv Process: Fractionation and Process Optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2609–2617.
- Pandey, J.K., Ahn, S.H., Lee, C.S., Mohanty, A.K., Misra, M., 2010.** Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites. *Macromolecular Materials and Engineering* 295, 975–989.
- Panthapulakkal, S., Sain, M., 2007.** Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 38, 1445–1454.
- Pâques, L.E., Charpentier, J.-P., 2015.** Perspectives for genetic improvement in heartwood size and extractive content in relation to natural durability and aesthetics in interspecific hybrid larch (*Larix × eurolepis*).
- Park, C.-W., Youe, W.-J., Han, S.-Y., Park, J.-S., Lee, E.-A., Park, J.-Y., Kwon, G.-J., Kim, S.-J., Lee, S.-H., 2019.** Influence of Lignin and Polymeric Diphenylmethane Diisocyanate Addition on the Properties of Poly(butylene succinate)/Wood Flour Composite. *Polymers* 11, 1161.
- Peltola, H., 2019.** Morphological Effects of Lignocellulosic Fibres on Poly(Lactic Acid) Biocomposites. *Tampere University Dissertations* 180. Tampere University, Finland, pp. 1-142.
- Peltola, H., Pääkkönen, E., Jetsu, P., Heinemann, S., 2014.** Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 61, 13–22.
- Peniche, C., Argüelles-Monal, W., Goycoolea, F.M., 2008.** Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications, in: Belgacem, M.N., Gandini, A. (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, Amsterdam, pp. 517–541.

Références bibliographiques

- Pereira, H., 1988.** Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Sci. Technol.* 22, 211–218.
- Petinakis, E., Yu, L., Edward, G., Dean, K., Liu, H., Scully, A.D., 2009.** Effect of Matrix–Particle Interfacial Adhesion on the Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Wood-Flour Micro-Composites. *J. Polym. Environ.* 17, 83.
- Petinakis, E., Yu, L., Simon, G., Dean, K., 2013.** Natural Fibre Bio-Composites Incorporating Poly(Lactic Acid), in Masuelli M. (Ed.), *Fiber Reinforced Polymers - The Technology Applied for Concrete Repair*. IntechOpen, pp. 41-59.
- Petrik, D.L., Karlen, S.D., Cass, C.L., Padmakshan, D., Lu, F., Liu, S., Bris, P.L., Antelme, S., Santoro, N., Wilkerson, C.G., Sibout, R., Lapierre, C., Ralph, J., Sedbrook, J.C., 2014.** p-Coumaroyl-CoA:monolignol transferase (PMT) acts specifically in the lignin biosynthetic pathway in *Brachypodium distachyon*. *Plant J.* 77, 713–726.
- Phinichka, N., Kaenthong, S., 2018.** Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse. *J. Mater. Res. Technol.* 7, 55–65.
- Phua, Y.J., Chow, W.S., Mohd Ishak, Z.A., 2011.** The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 96, 1194–1203.
- Pilla, S. (Ed.), 2011.** *Handbook of Bioplastics and Biocomposites: Engineering Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, pp; 1-662.
- Pinho, R.C., Miller, R.P., Alfaia, S.S., 2012.** Agroforestry and the Improvement of Soil Fertility: A View from Amazonia. *Appl. Environ. Soil Sci.* 2012, 1–11.
- Ponomarenko, J., Lauberts, M., Dizhbite, T., Lauberte, L., Jurkjane, V., Telysheva, G., 2015.** Antioxidant activity of various lignins and lignin-related phenylpropanoid units with high and low molecular weight. *Holzforschung* 69 (6), 795–805.
- Poukka, A., 2016.** « Monitoring the chemical load of wastewater in an industrial process », No. WO2016120531A1
- Prinsen, P., Rencoret, J., Gutiérrez, A., Liitiä, T., Tamminen, T., Colodette, J.L., Berbis, M.Á., Jiménez-Barbero, J., Martínez, Á.T., del Río, J.C., 2013.** Modification of the Lignin Structure during Alkaline Delignification of Eucalyptus Wood by Kraft, Soda-AQ, and Soda-O₂ Cooking. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 15702–15712.
- Privas, E., Navard, P., 2013.** Preparation, processing and properties of lignosulfonate–flax composite boards. *Carbohydr. Polym.*, 2nd Eur. Polysacch. Net. of Excellence Int. Conf., 93, 300–306.
- Qian, Y., Deng, Y., Yi, C., Yu, H., Qiu, X., 2011.** Solution behaviors and adsorption characteristics of sodium lignosulfonate under different pH conditions. *BioResources* 6, 4686–4695.

Références bibliographiques

- Qiu, X., Kong, Q., Zhou, M., Yang, D., 2010.** Aggregation Behavior of Sodium Lignosulfonate in Water Solution. *J. Phys. Chem. B* 114, 15857–15861.
- Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A.K., Saddler, J.N., Tschaplinski, T.J., Tuskan, G.A., Wyman, C.E., 2014.** Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science* 344, 709–720.
- Ralph, J., Brunow, G., Harris, P.J., Dixon, R.A., Schatz, P.F., Boerjan, W., 2008.** Lignification: are Lignins Biosynthesized via simple Combinatorial Chemistry or via Proteinaceous Control and Template Replication?, in: Daayf, F., El Hadrami, A., Adam, L., Ballance, G.M. (Eds.), *Recent Advances in Polyphenol Research*. Wiley-Blackwell Publishing, pp. 36–66.
- Ralph, J., Lapierre, C., Boerjan, W., 2019.** Lignin structure and its engineering. *Curr. Opin. Biotechnol.* 56, 240–249.
- Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., Lu, F., Kim, H., Schatz, P.F., Marita, J.M., Hatfield, R.D., Ralph, S.A., Christensen, J.H., Boerjan, W., 2004.** Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl- propanoids. *Phytochem. Rev.* 3, 29–60.
- Rao, M.R., Nair, P.K.R., Ong, C.K., 1998.** Biophysical interactions in tropical agroforestry systems, in: Nair, P.K.R., Latt, C.R. (Eds.), *Directions in Tropical Agroforestry Research, Forestry Sciences*. Springer, Dordrecht, pp. 3–50.
- Ratinac, K.R., Standard, O.C., Bryant, P.J., 2004.** Lignosulfonate adsorption on and stabilization of lead zirconate titanate in aqueous suspension. *J Colloid Interface Sci* 273, 442–454.
- Renault, H., Alber, A., Horst, N.A., Basilio Lopes, A., Fich, E.A., Kriegshauser, L., Wiedemann, G., Ullmann, P., Herrgott, L., Erhardt, M., Pineau, E., Ehltling, J., Schmitt, M., Rose, J.K.C., Reski, R., Werck-Reichhart, D., 2017.** A phenol-enriched cuticle is ancestral to lignin evolution in land plants. *Nat. Commun.* 8, 14713.
- Rensing, S.A., 2018.** Great moments in evolution: the conquest of land by plants. *Curr. Opin. Plant Biol.* 42, 49–54.
- Rinaldi, R., Jastrzebski, R., Clough, M.T., Ralph, J., Kennema, M., Bruijninx, P.C.A., Weckhuysen, B.M., 2016.** Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 8164–8215.
- Rippert, P., Puyaubert, J., Grisolle, D., Derrier, L., Matringe, M., 2009.** Tyrosine and Phenylalanine Are Synthesized within the Plastids in Arabidopsis. *Plant Physiol.* 149, 1251–1260.
- Rodríguez, A., Rosal, A., Jiménez, L., 2010.** Biorefinery of agricultural residues by fractionation of their components through hydrothermal and organosolv processes. *Afinidad* 67.

Références bibliographiques

- Rouquerol**, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H, Haynes, J.M, Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K.K., **1994**. Recommendations for the characterization of porous solids *Pure & Appl. Chem.* 66 (8), 1739-1758.
- Rowell**, R.M., **2012**. Structure and Function of Wood, in: Rowell, R.M. (Ed.) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press, pp. 18–42.
- Rowell**, R.M., Berglund, L., **2012**. Wood Composites, in: Rowell, R.M. (Ed.) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press, pp. 218–379.
- Sahoo**, S., Misra, M., Mohanty, A.K., **2011b**. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 42, 1710–1718.
- Sahoo**, S., Seydibeyoğlu, M.Ö., Mohanty, A.K., Misra, M., **2011a**. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. *Biomass Bioenergy* 35, 4230–4237.
- Salissou**, Y., Panneton, R., Doutres, O., **2012**. Complement to standard method for measuring normal incidence sound transmission loss with three microphones. *J. Acoust. Soc. Am.* 131, EL216–EL222.
- Schauwecker**, C., Morrell, J.J., McDonald, A.G., Fabiyi, J.S., **2006**. Degradation of a wood-plastic composite exposed under tropical conditions. *For. Prod. J.* 56, 123-129.
- Schneider**, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., **2012**. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* 9, 671–675.
- Schofield**, P., Mbugua, D.M., Pell, A.N., **2001**. Analysis of condensed tannins: a review. *Anim. Feed Sci. Technol., Tannins: Analysis and Biological Effects in Ruminant Feeds* 91, 21–40.
- Schutyser**, W., Renders, T., Bosch, S.V. den, Koelewijn, S.-F., Beckham, G.T., Sels, B.F., **2018**. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.* 47, 852–908.
- Schwietzke**, S., Kim, Y., Ximenes, E., Mosier, N., Ladisch, M., **2009**. Ethanol Production from Maize, in: Kriz, A.L., Larkins, B.A. (Eds.), *Molecular Genetic Approaches to Maize Improvement, Biotechnology in Agriculture and Forestry*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 347–364.
- Sederoff**, R.R., MacKay, J.J., Ralph, J., Hatfield, R.D., **1999**. Unexpected variation in lignin. *Curr. Opin. Plant Biol.* 2, 145–152.
- Seibold**, S., Bässler, C., Brandl, R., Gossner, M.M., Thorn, S., Ulyshen, M.D., Müller, J., **2015**. Experimental studies of dead-wood biodiversity – A review identifying global gaps in knowledge. *Biol. Conserv.* 191, 139–149.
- Shao**, Y., Guizani, C., Grosseau, P., Chaussy, D., Beneventi, D., **2017**. Thermal characterization and kinetic analysis of microfibrillated cellulose/lignosulfonate blends. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124, 25–34.

Références bibliographiques

- Shao, Y., Guizani, C., Grosseau, P., Chaussy, D., Beneventi, D., 2018.** Use of lignocellulosic materials and 3D printing for the development of structured monolithic carbon materials. *Composites Part B* 149, 206–215.
- Sheng-Zuo, F., Wen-zhong, Y., Xiang-xiang, F., 2004.** Variation of microfibril angle and its correlation to wood properties in poplars. *J. For. Res.* 15, 261–267.
- Shimizu, S., Yokoyama, T., Akiyama, T., Matsumoto, Y., 2012.** Reactivity of Lignin with Different Composition of Aromatic Syringyl/Guaiacyl Structures and Erythro/Threo Side Chain Structures in β -O-4 Type during Alkaline Delignification: As a Basis for the Different Degradability of Hardwood and Softwood Lignin. *J. Agric. Food Chem.* 60, 6471–6476.
- Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., Sapuan, S.M., Asim, M., Saba, N., 2019.** Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. *Polym. Compos.* 40, 446–463.
- Siengchin, S., 2014.** Reinforced Flax Mat/Modified Polylactide (PLA) Composites: Impact, Thermal, and Mechanical Properties. *Mech. Compos. Mater.* 50, 257–266.
- Sinha, A.K., Narang, H.K., Bhattacharya, S., 2017.** Mechanical properties of natural fibre polymer composites. *J. Polym. Eng.* 37, 879–895.
- Spiridon, I., Leluk, K., Resmerita, A.M., Darie, R.N., 2015.** Evaluation of PLA–lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. *Compos. Part B Eng.* 69, 342–349.
- Stark, N., 2001.** Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 5, 421–432.
- Stark, N.M., Matuana, L.M., 2004.** Surface chemistry and mechanical property changes of wood-flour/high-density-polyethylene composites after accelerated weathering. *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 2263–2273.
- Stewart, D., 2008.** Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Ind. Crops Prod.* 27, 202–207.
- Strassberger, Z., Tanase S., Rothenberg, G., 2014.** The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. *RSC Adv.* 4, 25310.
- Strong, A.B. (Ed.), 2008.** *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications*, 2nd Ed. Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Mich., pp. 1-620.
- Sun, Z., 2018.** Progress in the research and applications of natural fiber-reinforced polymer matrix composites. *Sci. Eng. Compos. Mater.* 25, 835–846.
- Sun, Z., Fridrich, B., de Santi, A., Elangovan, S., Barta, K., 2018.** Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. *Chem. Rev.* 118, 614–678.
- Tan, Y., Zhang, X., Qu, J., 2019.** Preparation and characterization of poly(lactic acid)/sisal fiber bio-composites under continuous elongation flow. *J. Polym. Eng.* 39, 76–84.

Références bibliographiques

- Tanase-Opedal**, M., Espinosa, E., Rodríguez, A., Chinga-Carrasco, G., **2019**. Lignin: A Biopolymer from Forestry Biomass for Biocomposites and 3D Printing. *Materials* 12, 3006.
- Tande**, M. B., Wagner, J. N., Mackay, E. M., Hawker, J. C., Jeong, M., **2001**. Viscosimetric, Hydrodynamic, and Conformational Properties of Dendrimers and Dendrons. *Macromolecules* 34, 8580–8585.
- Tavares**, L.B., Ito, N.M., Salvadori, M.C., dos Santos, D.J., Rosa, D.S., **2018**. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. *Polym. Test.* 67, 169–176.
- Thakur**, V., Kessler, M.R. (Eds.), **2015**. *Green Biorenewable Biocomposites: From Knowledge to Industrial Applications*. Apple Academic Press, Inc.
- Thies**, M.C., Klett, A.S., **2016**. Recovery of Low-Ash and Ultrapure Lignins from Alkaline Liquor By-Product Streams, in: Fang, Z., Smith, R.L.Jr. (Eds.), *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin, Biofuels and Biorefineries*. Springer, Singapore, pp. 57–77.
- Tomani**, P., **2010**. The lignoboost process. *Cellulose Chem. Technol.* 44, 53–58.
- Väisänen**, T., Das, O., Tomppo, L., **2017**. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites. *J. Clean. Prod.* 149, 582–596.
- Vázquez**, G., Antorrena, G., González, J., Freire, S., López, S., **1997**. Acetosolv pulping of pine wood. Kinetic modelling of lignin solubilization and condensation. *Bioresour. Technol.* 59, 121–127.
- Venkatesagowda**, B., **2019**. Enzymatic demethylation of lignin for potential biobased polymer applications. *Fungal Biol. Rev.* 33, 192–224.
- Verkerk**, P.J., Lindner, M., Zanchi, G., Zudin, S., **2011**. Assessing impacts of intensified biomass removal on deadwood in European forests. *Ecol. Indic., Spatial information and indicators for sustainable management of natural resources* 11, 27–35.
- Wagner**, J.R., Mount, E.M., Giles, H.F., **2014**. Twin Screw Extruder Equipment, in: Wagner, J.R., Mount, E.M., Giles, H.F. (Eds.), *Extrusion*, *Plastics Design Library*. William Andrew Publishing, Oxford, pp. 125–148.
- Wang**, H., Pu, Y., Ragauskas, A., Yang, B., **2019**. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. *Bioresour. Technol.* 271, 449–461.
- Wang**, X., Jia, Y., Liu, Z., Miao, J., **2018**. Influence of the Lignin Content on the Properties of Poly(Lactic Acid)/lignin-Containing Cellulose Nanofibrils Composite Films. *Polymers* 10, 1013.
- Wells**, K., Pors, D., Foan, J., Chan, C., Maki, K., Kouisni, L., Paleologou, M., **2015**. CO₂ Impacts of Commercial Scale Lignin Extraction at Hinton Pulp using the LignoForce Process & Lignin Substitution into Petroleum-based Products. PACWEST Conf., June 10–13, 2015, Whistler, BC, Canada.

Références bibliographiques

- Wertz, J.-L., Deleu, M., Coppée, S., Richel, A., 2017.** Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries. CRC Press, Boca Raton.
- Wilkerson, C.G., Mansfield, S.D., Lu, F., Withers, S., Park, J.-Y., Karlen, S.D., Gonzales-Vigil, E., Padmakshan, D., Unda, F., Rencoret, J., Ralph, J., 2014.** Monolignol Ferulate Transferase Introduces Chemically Labile Linkages into the Lignin Backbone. *Science* 344, 90–93.
- Wool, R.P., 2005.** Lignin polymers and composites, in: Wool, R.P., Sun, X.S. (Eds.), *Bio-Based Polymers and Composites*. Academic Press, Burlington, pp. 551–598.
- Wu, D., Yuan, L., Laredo, E., Zhang, M., Zhou, W., 2012.** Interfacial Properties, Viscoelasticity, and Thermal Behaviors of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blend. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 2290–2298.
- Xu, C., Ferdosian, F., 2017.** Structure and Properties of Lignin, in: *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials, Green Chemistry and Sustainable Technology*. Springer-Verlag, Berlin.
- Xu, J., Guo, B.-H., 2010.** Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* 5, 1149–1163.
- Xu, Y., Zhang, S., Peng, X., Wang, J., 2018.** Fabrication and mechanism of poly(butylene succinate) urethane ionomer microcellular foams with high thermal insulation and compressive feature. *Eur. Polym. J.* 99, 250–258.
- Yan, M., Yang, D., Deng, Y., Chen, P., Zhou, H., Qiu, X., 2010.** Influence of pH on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 371, 50–58.
- Yang, H., Xie, Y., Zheng, X., Pu Y., Huang, F., Meng, X., Wu, W., Ragauskas, A., Yao, L., 2016.** Comparative study of lignin characteristics from wheat straw obtained by soda-AQ and kraft pretreatment and effect on the following enzymatic hydrolysis process. *Bioresour. Technol.* 207, 361–369.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007.** Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788.
- Ye, H., Zhang, Y., Yu, Z., 2017.** Effect of Desulfonation of Lignosulfonate on the Properties of Poly(Lactic Acid)/Lignin Composites. *BioResources* 12, 4810–4829.
- Yilmaz, N.Z., B. Powell, N., 2015.** Biocomposite structures as sound absorber materials, in: Thakur, V., Kessler, M.R. (Eds.), *Green Biorenewable Biocomposites: From Knowledge to Industrial Applications*. Apple Academic Press, Inc.
- Youn, H.-D., Hah, Y.C., Kang, S.-O., 1995.** Role of laccase in lignin degradation by white-rot fungi. *FEMS Microbiol. Lett.* 132, 183–188.

Références bibliographiques

- Yuan, Q., Wu, D., Gotama, J., Bateman, S., 2008.** Wood Fiber Reinforced Polyethylene and Polypropylene Composites with High Modulus and Impact Strength. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 21, 195–208.
- Zadeh, E.M., O’Keefe, S.F, Kim, Y.-T., 2018.** Utilization of Lignin in Biopolymeric Packaging Films. *ACS Omega* 3, 7388–7398.
- Zampaloni, M., Pourboghraat, F., Yankovich, S.A., Rodgers, B.N., Moore, J., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Misra, M., 2007.** Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A discussion on manufacturing problems and solutions. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 38, 1569–1580.
- Zhang, M., Ogale, A.A., 2014.** Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin. *Carbon* 69, 626–629.
- Zhang, R., Li, C., Wang, J., Yan, Y., 2019.** Microbial Ligninolysis: Toward a Bottom-Up Approach for Lignin Upgrading. *Biochemistry* 58, 1501–1510.
- Zhao, Q., Dixon, R.A., 2011.** Transcriptional networks for lignin biosynthesis: more complex than we thought? *Trends Plant Sci.* 16, 227–233.
- Zhao, X., Cheng, K., Liu, D., 2009.** Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82, 815–827.
- Zimmermann, U., Schneider, H., Wegner, L.H., Haase, A., 2004.** Water ascent in tall trees: does evolution of land plants rely on a highly metastable state? *New Phytol.* 162, 575–615.

Webographie

Borregaard LignoTech, 2019. « LignoTech Florida: A Borregaard - Rayonier AM venture ». [En ligne]. Disponible sur : <https://lignotech.com/About-us/About-LignoTech-Florida>. [Consulté le : 14-dec-2019].

Bouvet, A., Deroubaix, G., Lanvin, J.-D., Levet, A.-L., Savagner, L., Thivolle-Cazat, A., 2019. « Memento FCBA ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.fcba.fr/sites/default/files/files/memento2019.pdf>. [Consulté le : 13-dec-2019].

Domsjö Fabriker, 2019. « We make money from the tree ». [En ligne]. Disponible sur : http://www.domsjo.adityabirla.com/en/Documents/Presentations/we_make_more_from_the_tree.pdf. [Consulté le : 14-dec-2019].

Domtar, 2019. « BioChoice® Lignin | Domtar ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.domtar.com/en/what-we-make/biomaterials/biochoice-lignin>. [Consulté le : 14-dec-2019].

FAO, 2018. « The State of the World's Forests: Forest pathways to sustainable development, » [En ligne]. Disponible sur : <http://www.fao.org/3/I9535EN/i9535en.pdf>. [Consulté le : 14-dec-2019].

FNB, 2019a. « Une filière durable | Fédération Nationale du Bois ». [En ligne]. Disponible sur : <http://www.fnbois.com/enjeux-de-la-filiere/une-filiere-durable/>. [Consulté le : 14-dec-2019].

FNB, 2019b. « Articulation des usages du bois | Fédération Nationale du Bois ». [En ligne]. Disponible sur : <http://www.fnbois.com/enjeux-de-la-filiere/articulation-des-usages-du-bois/>. [Consulté le : 14-dec-2019].

FPIInnovations, 2018. « Revue des activités 2016-2017 », Impact, pp. 1-58. [En ligne]. Disponible sur : <https://web.fpinnovations.ca/wp-content/uploads/2016-2017-impact-francais.pdf>. [Consulté le : 22-janv-2020].

FPIInnovations, 2019. Impact, automne/hiver 2018, pp. 1-38. [En ligne]. Disponible sur : <https://web.fpinnovations.ca/wp-content/uploads/2018-2019-impact-francais.pdf>. [Consulté le : 22-janv-2020].

FSC, 2019. « FSC - Facts & Figures », FSC® Global Development. [En ligne]. Disponible sur : https://www.fsc.org/sites/fsc.org/files/2019-10/Facts_and_Figures_2019-10-11_0.pdf. [Consulté le : 14-dec-2019].

IGN, 2018. « Le mémento, Inventaire forestier », IGN / SPI, No. MEMENTOFO2018. [En ligne]. Disponible sur : https://inventaire-forestier.ign.fr/IMG/pdf/181127_memento_2018_v4.pdf. [Consulté le : 14-dec-2019].

Webographie

Insee, 2016. « Présentation statistique – Enquête sur la production de déchets non dangereux dans l'industrie 2016 | Insee ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.insee.fr/fr/metadonnees/source/operation/s1352/presentation>. [Consulté le : 13-déc-2019].

Insee, 2019. « Émission de CO2 par activité | Insee ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.insee.fr/fr/statistiques/2015759>. [Consulté le : 14-dec-2019].

IRSTEA, 2019. « Biodiversité : gérer durablement la ressource forestière | Irstea ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.irstea.fr/fr/editions-et-publications/dossiers-thematiques/foret-et-transition-energetique/biodiversite>. [Consulté le : 14-dec-2019].

Jégouzo, L., Pathier, G., Mesnil, J.-P., Seigle, G., 2018. « Indicateur du marché des forêts en France ». Terres d'Europe-Scafr & Société Forestière. [En ligne]. Disponible sur : https://www.forestiere-cdc.fr/sites/default/files/2018-06/Indicateur%202018%20du%20March%C3%A9%20des%20For%C3%AAts%20en%20France_2.pdf. [Consulté le : 14-dec-2019].

Kauppi, P., Hanewinkel, M., Lundmark, T., Nabuurs, G.-J., Peltola, H., Trasobares, A., Hetemäki, L., 2018. « Climate Smart Forestry in Europe ». European Forest Institute. [En ligne]. Disponible sur : https://www.efi.int/sites/default/files/files/publication-bank/2018/Climate_Smart_Forestry_in_Europe.pdf. [Consulté le : 14-dec-2019].

Lunt, J., 2014. « Marketplace Opportunities for Integration of Biobased and Conventional Plastics ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.auri.org/assets/2014/09/AIC185.biobased1.pdf>. [Consulté le : 15-dec-2019].

Madignier, M.L., Benoit, G., Roy, C., 2015. « Les contributions possibles de l'agriculture et de la forêt à la lutte contre le changement climatique », CGAAER, No. 14056. [En ligne]. Disponible sur : https://agriculture.gouv.fr/sites/minagri/files/documents//version_definitive_du_rapport_14056_cle0f5235.pdf. [Consulté le : 14-dec-2019].

Masson-Delmotte V., Zhai, P., Pörtner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P.R., Pirani, A., Moufouma-Okia, W., Péan, C., Pidcock, R., Connors, S., Matthews, J.B.R., Chen, Y., Zhou, X., Gomis, M.I., Lonnoy, E., Maycock, T., Tignor, M., Waterfiels, T., 2018. « Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty » [En ligne]. Disponible sur : https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_Low_Res.pdf. [Consulté le : 14-dec-2019].

Webographie

Mecanum, 2019. « Tube d'impédance et de transmission | Mecanum ». [En ligne]. Disponible sur : <http://www.mecanum.com/fr/produits/tubes-dimpedance-et-de-transmission/>. [Consulté le : 15-dec-2019].

Metsä Group, 2018. « Bioproduct Mill ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.metsafibre.com/en/about-us/Production-units/Bioproduct-mill/Documents/Bioproduct%20mill%20brochure%20EN.pdf>

Nippon Paper Group, 2019 « Chemicals | PRODUCTS | Nippon Paper Group ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.nipponpapergroup.com/english/products/chemical/>. [Consulté le : 14-dec-2019].

Nova-Institute, 2019. « Roadmap for the Chemical Industry in Europe towards a Bioeconomy », RoadtoBio project, pp. 1-192. [En ligne]. Disponible sur : <http://bio-based.eu/>. [Consulté le : 15-dec-2019].

Novak, M.H., 2004. « Valorisations non alimentaires des céréales », ValBiom, No. 2004_MHN_06. [En ligne]. Disponible sur : <http://valbiom.be/files/library/Asbl/Rapports-annuels/Rapport-202004.pdf>. [Consulté le : 15-dec-2019].

Office of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY, 2019. « Cellulosic Sugar and Lignin Production Capabilities, RFI Responses », *Energy.gov*. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/cellulosic-sugar-and-lignin-production-capabilities-rfi-responses>. [Consulté le : 14-dec-2019].

Partanen, A., Carus, M., 2019a. « Biocomposites: reducing the use of plastics without changing production technology? », nova-Institute, pp. 1-4. [En ligne]. Disponible sur : <http://bio-based.eu/>. [Consulté le : 15-dec-2019].

Partanen, A., Carus, M., 2019b. « Biocomposites are a great alternative », bioplastics MAGAZINE 14, pp. 26-27. [En ligne]. Disponible sur : <http://bio-based.eu/>. [Consulté le : 15-dec-2019].

Spectra, 2019. « Définitions et termes acoustiques » [En ligne]. Disponible sur : <https://www.spectra.fr/definitions-et-termes-acoustiques/>. [Consulté le : 15-dec-2019].

Stora Enso, 2019. « Lineo™ kraft lignin | Stora Enso ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.storaenso.com/en/products/lignin/lineo>. [Consulté le : 14-dec-2019].

Tangram Technology, 2002. « Wood-Plastic Composites, A technical review of materials, processes and applications ». [En ligne]. Disponible sur : http://www.tangram.co.uk/TI-Wood_Plastic_Composites_Review.pdf. [Consulté le : 15-déc-2019].

Tecnaro, 2019. « TECNARO - The Biopolymer Company ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.tecnaro.de>. [Consulté le : 10-oct-2019].

Tjosås, F. 2017. « Borregaard – 70 years+ experience in running a leading integrated biorefinery », présenté à BioRefine-2G workshop, Stockholm, 17-juin-2019 [En ligne]. Disponible sur

Webographie

- http://www.biorefine2g.eu/images/WS-Stockholm/2-BioREFINE-2G_Workshop_EUBCE2017_Stockholm_Tjosas_Borregaard_web.pdf [Consulté le : 14-dec-2019].
- United Nations**, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, New York, **2019**. « World Population Prospects 2019: Highlights », No. ST/ESA/SER.A/423. [En ligne]. Disponible sur : https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf. [Consulté le : 14-dec-2019].
- UPM**, **2019**. « Lignin | UPM Biochemicals ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.upmbiochemicals.com/products/lignin/>. [Consulté le : 14-dec-2019].
- Waszak, C.**, **2014**. « La filière bois en Auvergne : la fabrication de meubles au premier plan », Insee Auvergne - Lett., No. 99, 1-4. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.insee.fr/fr/statistiques/fichier/1291812/lettre99.pdf>. [Consulté le : 14-dec-2019].
- West Fraser**, **2019**. « Bioproducts | West Fraser ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.westfraser.com/products/bioproducts>. [Consulté le : 14-dec-2019].

Annexes

Annexe 1 : Liste des publications

Annexe 2 : Liste des communications

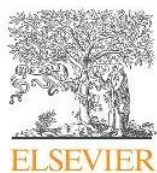
Annexe 1 : Liste des publications

Tribot, A., de Baynast, H., Niez B., Dalbera, R., Massacrier, L., Badel, E., Audonnay, F., Dussap, C.-G., Michaud, P., Delattre, C. Effect of Kraft Lignin, and Corn Cob agro-residue on the properties of injected-moulded Biocomposites. (Pour soumission dans « Composites Part A: Applied Science and Manufacturing »)

Tribot, A., Batalu, D., Brasselet, C., Delattre, C., Wei, L., Lao, J., Badica, P., Michaud, P., de Baynast, H., **2020**. Green polymer filaments for 3D printing. Springer. (Accepté)

Tribot, A., Delattre, C., Badel, E., Dussap, C.-G., Michaud, P., de Baynast, H., **2018**. Design of experiments for bio-based composites with lignosulfonates matrix and corn cob fibers. *Ind. Crops Prod.* 123, 539–545. DOI : 10.1016/j.indcrop.2018.07.019

Tribot, A., Amer, G., Abdou Alio, M., de Baynast, H., Delattre, C., Pons, A., Mathias, J.-D., Callois, J.-M., Vial, C., Michaud, P., Dussap, C.-G., **2019**. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. *Eur. Polym. J.* 112, 228–240. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007



Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/europolj

Review

Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material

Amélie Tribot^{a,1}, Ghenima Amer^{b,1}, Maarouf Abdou Alio^{a,1}, Hélène de Baynast^a, Cédric Delattre^a, Agnès Pons^a, Jean-Denis Mathias^b, Jean-Marc Callois^c, Christophe Vial^a, Philippe Michaud^{a,*}, Claude-Gilles Dussap^a

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b Université Clermont Auvergne, IRSTEA, France

^c Ministère de l'Agriculture, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Lignin
Wood
Extraction process
Polymer
Bio-based material

ABSTRACT

Wood is the main source of lignin in the world. This generic term “Lignin” describes a large group of aromatic biopolymers, i.e. the second most abundant class of biopolymers on Earth. It accounts for approximately 30% of wood weight while conferring rigidity and antimicrobial properties to wood. Since lignin is combined with cellulose and hemicellulose in biomass, this will constitute a limiting factor in the bioconversion of wood into pulp or second-generation biofuels through the biochemical pathway. These processes generate a huge quantity of lignin as by-products, mainly used as fuels for energy savings. Recently, alternative routes towards lignin's valorization were emphasized (e.g. as bio-based resins, adhesives, or composites), but they strongly depend on lignin's chemical structure, also dependent on fractionation process. Therefore, this review aims to summarize the strong interplay between extraction processes, resource supply, and recent uses of lignin into bio-based materials.

1. Introduction

A large variety of biopolymers are present in prokaryotic and eukaryotic living matter. They can be divided in 8 major families depending on their chemical structures. They are polyamino acids (or protein), nucleic acids such as DNA or RNA, polysaccharides as hemicelluloses, pectins or celluloses, cutin and polymalic acid, organic polyoxoesters including polyhydroxyalkanoic acids, polythioesters, polyphosphate (the single example of inorganic polyester biosynthesized), polyisoprenoids and polyphenol as humic acid and the well-known lignin. Lignin is a natural polymer chemically constituted of three phenylpropane units (empirical formula of $C_{31}H_{34}O_{11}$): coniferyl alcohol (G), sinapyl alcohol (S), and low amounts of p-coumaryl alcohol (H) [1]. It should be noted that the structure and concentration of lignin vary among botanical sources, plant tissue, age, and type or cell wall layers. For this reason, some authors are referring to the term “lignins” at plural to emphasize on the diversity of lignin forms. Lignin has highly branched chemical structure with different functional groups such as methoxy (CH_3O), carboxyl ($COOH$) and carbonyl ($C=O$). The most common linkages identified in these polymers are β -O-4, α -O-4, β -5, β - β , 5-5', 4-O-5 and β -1' [2]. Lignin constitutes the major source of

phenolic compounds on Earth and the second most abundant macromolecule group after cellulose. These macromolecules' structural characterization is relatively complicated, and some interrogations remain. Lignin is found in some vascular plants' cell walls where it is linked to cellulose and hemicelluloses forming lignin-carbohydrate complexes (LCC). Regarding these assemblies, isolation of lignin from biomass is, therefore, a challenge. The proportion of lignin is about 15–40% (w/w) in the wood [3] whereas it is often less than 15% (w/w) in annual plants like herbs [4]. Annually, about 150 billion tons of lignin is synthesized by Earth plants making this biopolymer one of the most abundant bioresources which stores about 0.082% of all the solar radiation intercepted by the Earth surface and about 95 billion tons of the carbon in the Earth crust [5]. Hence, wood-derived lignin has attracted great attention over the past decades due to its availability and versatile properties. Using the word “lignin”, 119,360 references are available in the portal of chemistry SciFinder Scholar. Refining this result with the term “wood” gives a score of 27,385 references including articles, reviews, patents, books and other. Finally, this data should be compared with the “material” concept leading to 7888 references selected, 5050 of them being published after 2000. Fig. 1 clearly illustrates the latest excitement of the industrial and scientific

* Corresponding author.

E-mail address: philippe.michaud@uca.fr (P. Michaud).

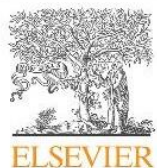
¹ These authors contributed equally to the work.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>

Received 20 October 2018; Received in revised form 29 December 2018; Accepted 2 January 2019

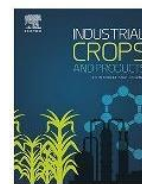
Available online 04 January 2019

0014-3057/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops & Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Design of experiments for bio-based composites with liginosulfonates matrix and corn cob fibers

Amélie Tribot^a, Cédric Delattre^a, Eric Badel^{a,b}, Claude-Gilles Dussap^a, Philippe Michaud^{a,*},
Hélène de Baynast^a

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b Université Clermont Auvergne, INRA, PIAF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Lignin
Lignosulfonates
Corn cob
Composite
Mechanical properties

ABSTRACT

Bio-based composites with liginosulfonates as a matrix and corn cob particles as reinforcement were developed. Their mechanical strength in compression mode was evaluated with determination of Young modulus (E) and ultimate compressive strength (σ_{max}). The influence of fiber content, fibers particle size, and compaction pressure applied on the composite during processing was investigated with a design of experiments approach. The model enabled to calculate an optimum for σ_{max} equal to 18 MPa for a corresponding Young modulus of 0.27 GPa. Particle size was found to be the most influent parameter on mechanical properties responses. In order to understand this dependency, an automated optical particle analysis was performed to measure size and shape of corn cob particles. Distribution leading to the highest σ_{max} was the one with the less smooth surface of particles (low convexity shape parameter), providing a better mechanical adhesion between fiber and matrix. Increasing compaction pressure and fiber content was in favor of compressive strength. Interface between liginosulfonates and corn cob inside the composites was observed with X-ray microtomography technique. It was noticed that interlocking occurred between the two phases.

1. Introduction

Nowadays, men are facing depletion of fossil resources such as petroleum and natural gas. The urgent need for sustainability implies other alternatives to produce energy, materials and fine chemicals. Bearing this in mind, scientists have placed their focus on liginocellulosic biomass as a potential source of raw material (Raschka et al., 2014). The amount of plant biomass on Earth is about 10^{13} tons and 3 % of it is renewed every year as reported by Belgacem and Gandini (2008). Contributions of scientists and engineers will permit probably the emergence during the 21st century of biorefineries that use liginocellulosic biomass entries at industrial scale (Octave and Thomas, 2009; Paleologou et al., 2011; Maity, 2015). Ideally, the whole plant would be used, raw material, by-products and energy flows being optimized. For instance, every by-product would serve as raw material to give value-added products. Octave and Thomas (2009) speak of “industrial metabolism” concept to describe this scheme of process. On a dry-weight basis, woody plants cells are mainly composed of polysaccharides (cellulose, hemicelluloses), and lignin (20–40 % w/w). Lignin is a complex polymer of phenylpropane units. It provides

hydrophobization and strength to plant cell walls. It also protects carbohydrates against biological attack thanks to its anti-oxidative and antimicrobial properties. Lignin and hemicelluloses can be linked together with covalent bonds. This interconnected network of biopolymers is destroyed during pulp treatments (both papermaking and bioethanol production processes). Depending on the delignification process, different technical lignin derivatives are obtained as by-products. Interestingly, technical lignins can be used together with natural fibers to produce bio-based composites that substitute to synthetic ones. Nägele et al. (2002, 2014, 2016) developed plastic-like materials constituted of lignin matrix (30–60 % w/w), fiber reinforcement like hemp, flax, or wood (10–60 % w/w) and additives (0–20 % w/w) by injection-molding. Mean tension at break was 18 MPa and mean modulus of elasticity in tension was 6 GPa. Privas and Navard (2013) studied composites made of 30 % liginosulfonates powder and 70 % natural fibers such as flax, Miscanthus, hemp, straw, and jute by a compression process. Elastic modulus in bending was 7.7 GPa and flexural strength was 24.1 MPa for composite with untreated flax fibers. In this study, liginosulfonates and corn cob natural fibers were chosen as matrix and reinforcement respectively with the objective to build a bio-based

* Corresponding author.

E-mail address: philippe.michaud@uca.fr (P. Michaud).

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.019>

Received 18 May 2018; Received in revised form 4 July 2018; Accepted 10 July 2018

0926-6690/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Annexe 2 : Liste des communications

Communications orales :

Tribot, A., de Baynast, H., Niez B., Dalbera, R., Massacrier, L., Badel, E., Dussap, C.-G., Michaud, P., Delattre, C., Valorization of Kraft Lignin and Corn Cob by-Products into PLA-Matrix based Biocomposites: Characterization of Injected-molded Specimens, Biocomposites Conference Cologne (BCC) : 7th Conference on Wood and Natural Fibre Composites, 14-15 Novembre **2019**, Cologne, Allemagne.

Tribot, A., de Baynast, H., Niez B., Dalbera, R., Massacrier, L., Badel, E., Dussap, C.-G., Michaud, P., Delattre, C., Valorisation de la lignine dans des biocomposites moulés par injection : évaluation des propriétés mécaniques en flexion, Journées de l'Ecole Doctorale SVSAE, 24 Mai **2019**, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, France.

Tribot, A., Valorisation de la partie « lignine » des effluents de prétraitement de biomasse forestière : élaboration et caractérisation d'agrocomposites, Ma thèse en 180 secondes, 5 Avril **2019**, Boulogne-Billancourt, Paris.

Tribot, A., Le Fabuleux destin de la Lignine, Ma thèse en 180 secondes, 7 Mars **2019**, Clermont-Ferrand, France.

Tribot, A., Voyage au cœur des matériaux bio-sourcés, Fête de la Science, 11 Octobre **2018**, Polytech Clermont-Ferrand, France.

Tribot, A., Delattre, C., Badel, E., Dussap, C.-G., Michaud, P., de Baynast, H., X-ray microtomography applied to bio-based composites made of by products from forest and agricultural industries, 12th European Symposium on Biochemical Engineering Sciences (ESBES 12th), 12 Septembre **2018**, Lisbonne, Portugal.

Tribot, A., Delattre, C., Badel, E., Dussap, C.-G., Michaud, P., de Baynast, H., Development and mechanical characterization of a bio-based composite composed of lignosulfonates matrix and corn cob particles, 12th European Symposium on Biochemical Engineering Sciences (ESBES 12th), 12 Septembre **2018**, Lisbonne, Portugal.

Tribot, A., Delattre C., de Baynast, H., Michaud, P., Dussap, C.-G., Valorisation de la lignine des effluents de prétraitement de biomasse forestière : élaboration et caractérisation d'agrocomposites, Journée scientifique du Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes Auvergne (CODEGEPRA), 16 Novembre **2017**, Chambéry.

Communications par affiche :

Tribot, A., Delattre, C., Dussap, C.-G., de Baynast, H., Michaud, P., Valorisation de la lignine : élaboration et caractérisation de matériaux composites biosourcés, 10^{ème} édition du Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée (COFrRoCA), 27 - 29 Juin **2018**, Université Vasile Alecsandri, Bacău, Roumanie.

Tribot, A., Delattre C., de Baynast, H., Michaud, P., Dussap, C.-G., Valorisation de la lignine : élaboration et caractérisation de matériaux composites biosourcés, Journée scientifique du Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes Auvergne (CODEGEPRA), 16 Novembre **2017**, Chambéry.

Abstract

Lignin is a polymeric constituent of vascular plants' pectocellulosic walls. It is a by-product, poorly upgraded from pulp and paper, and biorefinery industries. To evaluate their potential in agrocomposites field, commercial lignins (sodium lignosulfonates and Kraft lignin) were processed along with corn cob, an agro-industrial residue used hereby as a natural fibre. Firstly, a compression-moulding process allowed the combination of hydrated sodium lignosulfonates and corn cob particles. The impact of three factors (particle size, fibre content, and compacting pressure) on compressive mechanical properties was measured. Although sodium lignosulfonates cross-linking by commercial laccases was highlighted in solution, addition of such enzymes to agrocomposites formulations did not improve their flexural strength (maximum value of 5.3 MPa). The acoustic insulation properties of agrocomposites (sound transmission loss of 60 dB) and their thermal conductivity of $0.143 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ may suggest applications in the building sector. Secondly, nine formulations of bio-based materials were developed by twin-screw extrusion, and then injection moulding, combining a bio-based thermoplastic polymer matrix (polylactic acid and/or poly(butylene succinate)) with technical lignins (2.5 to 20 % (*m/m*) Kraft lignin or sodium lignosulfonates), and corn cob particles (5 to 19 % (*m/m*)). The addition of Kraft lignin led to increased hardness of the materials up to 50 %, and more hydrophobicity compared to polylactic acid. Nevertheless, their mechanical strengths decreased (by a maximum of 40 %), and materials exhibited a more brittle fracture profile. In the presence of corn cob, transfer of forces from matrix to fibres was not ideal since de-bonding was detected at the interfaces under irreversible flexural stress. However, these bio-based materials exhibited mechanical, and thermal properties that made them suitable for synthetic plastics substitution while adding value to by-products of agricultural, and forest industries.

Key words: Lignin, Bio-based Composite, Agrocomposite, Corn Cob, Biopolymer, Natural Fibres

Résumé

La lignine est un polymère constitutif des parois pectocellulosiques des plantes vascularisées. Elle est un sous-produit, peu valorisé, de l'industrie papetière et du bioraffinage. En vue d'évaluer leur potentiel dans la filière des agrocomposites, des lignines commerciales (lignosulfonates de sodium et lignine Kraft) ont été mises en œuvre en présence de rafle de maïs, une agro-ressource utilisée ici comme renfort fibreux naturel. Dans un premier temps, un procédé de compression-moulage a permis d'associer des lignosulfonates de sodium hydratés à des particules de rafles de maïs. L'impact de trois facteurs (granulométrie, taux de fibres et pression de compactage) sur les propriétés mécaniques en compression des agrocomposites a été mesuré. Bien que la réticulation des lignosulfonates de sodium par des laccases commerciales ait été mise en évidence en solution, l'ajout de ces enzymes aux formulations d'agrocomposites n'a pas amélioré leurs résistances mécaniques en flexion (valeur maximale de 5,3 MPa). Leurs propriétés d'isolation acoustique (indice d'affaiblissement acoustique de 60 dB) et leur conductivité thermique de $0,143 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ permettent d'envisager des applications pour le secteur du bâtiment. Dans un second temps, neuf formulations de matériaux bio-sourcés ont été développées en associant par extrusion bi-vis puis injection plastique, une matrice polymère thermoplastique (acide polylactique et/ou poly(butylène succinate)), des lignines techniques (2,5 à 20 % (*m/m*) de lignine Kraft ou lignosulfonates de sodium) et/ou des particules de rafles de maïs (5 à 19 % (*m/m*)). L'ajout de lignine Kraft a permis d'augmenter la dureté des matériaux jusqu'à 50 % et de les rendre plus hydrophobes que l'acide polylactique. Néanmoins, les résistances mécaniques ont été diminuées (maximum 40 %) et les matériaux ont présenté des profils de rupture plus fragiles. En présence de rafles de maïs, le transfert des efforts de la matrice vers les fibres n'était pas optimal car des décohésions ont été détectées aux interfaces à la suite de sollicitations irréversibles en flexion. Ces matériaux bio-sourcés ont toutefois présenté des propriétés mécaniques et thermiques les rendant aptes à se substituer à des plastiques synthétiques tout en conférant une valeur ajoutée à des sous-produits d'industries agricole et forestière.

Mots clés : Lignine, Composite bio-sourcé, Agrocomposite, Rafle de maïs, Biopolymère, Fibres naturelles