



HAL
open science

Composites et matériaux actifs : Utilisation des fibres lignocellulosiques pour l'élaboration de produits biosourcés

Cécile Bruzzese

► **To cite this version:**

Cécile Bruzzese. Composites et matériaux actifs : Utilisation des fibres lignocellulosiques pour l'élaboration de produits biosourcés. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI051 . tel-04226047

HAL Id: tel-04226047

<https://theses.hal.science/tel-04226047v1>

Submitted on 3 Oct 2023

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche :

Composites et matériaux actifs : Utilisation des fibres lignocellulosiques pour l'élaboration de produits biosourcés

Composites and active materials : Lignocellulosic fibers for biobased products

Présentée par :

Cécile BRUZZESE SILLARD

Direction de thèse :

Evelyne MAURET
PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Référent VAE

Rapporteurs :

Nicolas Tabary
MAITRE DE CONFERENCES HDR, université de Lille 1
Christophe Baley
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Bretagne Sud

Thèse soutenue publiquement le **7 juillet 2023**, devant le jury composé de :

Evelyne MAURET PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes	Référent VAE
Christine Chirat PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes	Présidente
Nicolas Tabary MAITRE DE CONFERENCES HDR, université de Lille 1	Rapporteur
Christophe Baley PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Bretagne Sud	Rapporteur
Jalel Labidi DOCTEUR EN SCIENCES, Université du pays Basque	Examineur
Alain Bourmaud INGENIEUR DE RECHERCHE HDR, Université de Bretagne Sud	Examineur

Invités :

Alain Dufresne
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes
Naceur Belgacem
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université grenoble Alpes
Julien Bras
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université grenoble Alpes



Remerciements

Je souhaite remercier Grenoble-Inp qui a financé cette VAE, l'école doctorale IMEP2 et son ancien directeur Gaël Combes ainsi que les deux rapporteurs de mon dossier pour le conseil de l'IMEP2 Bruno Jean et David Guerin .

Je remercie tous les membres du jury qui n'ont pas hésité à répondre positivement à notre demande, et à se prêter à l'évaluation de ce manuscrit un peu différente de l'évaluation d'une thèse dite classique.

Merci au Dr. Nicolas Tabary et au Pr. Baley qui ont pris le temps de rapporter et d'évaluer mon travail. Nos échanges lors de la soutenance m'ont permis d'enrichir ce travail et de me projeter dans l'avenir.

Merci au Dr Jalel Labidi et Dr Alain Boumaud d'avoir examiné ce manuscrit, j'ai beaucoup apprécié nos échanges et votre vision de mon travail .

Merci au Pr. Christine Chirat d'avoir présidé ce jury et examiné cette thèse. J'ai beaucoup apprécié les discussions autour de ma démarche et de ce travail.

Je souhaite remercier mes « chefs » actuels et passés :

Tout d'abord un grand merci à Naceur Belgacem qui dès mon arrivée il y a plus de 20 ans a eu confiance en moi. Tu as su me faire partager et me communiquer ta passion de la recherche et de la science.

Je remercie Alain Dufresne qui m'a appris à relativiser et avoir un certain recul. Je te remercie également de m'avoir accordé ta confiance pour l'accompagnement de la thèse de Marlène Saulais qui a été une belle expérience.

Je remercie Julien Bras sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Merci d'avoir eu confiance en moi, de me donner l'occasion de me dépasser et de ne cesser de me challenger, sans ta confiance je n'aurais jamais démarré cette démarche.

En fin je remercie Evelynne Mauret. Sans toi cette histoire aurait été différente. Merci de m'avoir soutenue et de m'avoir accompagnée pendant ces deux ans, grâce à toi j'ai pris confiance en moi.

Je remercie la direction passée et présente du LGP2, merci à Anne Blayo et Didier Chausy du soutien que vous m'avez apporté pour cette démarche.

Je remercie mes copains Stéphane Vernac , Laurence Platel et isabelle Dufreney, qui ont toujours été présents pour m'écouter dans les moments de doute.

Merci à mes collègues de l'équipe MatBio ; surtout aux « deux petits jeunes » : Jeremie Viguié et Quentin Charlier. C'est un réel plaisir de travailler avec vous que ce soit pour nos échanges scientifiques ou humains. Merci à Isabelle Desloges grâce à toi j'ai su prouver mes compétences. Merci à Maxime Terrien qui est toujours présent pour m'aider.

Merci à tous mes collègues du LGP2, de Pagora et de l'AGEFPI.

Merci à mes collègues des autres laboratoires avec qui je collabore depuis de nombreuses années : Robert Peyroux (3SR), Grégory Berthomé (SIMAP), Christine Lancelon Pin et Pierre Sailler (CERMAV), Thierry Encicas et Stéphane Coindeaux (CMTC).

Merci à tous les doctorants, post-doctorant et stagiaires avec lesquels j'ai travaillé et collaboré pour nos discussions scientifiques ou de sociétés. C'est grâce à vous que mon travail est tous les jours très passionnant :

Helène, Mohamed, Erwan, Ramzi, Saad, Malek, Ahlem. Marie, Bastien, Karim, Fleur, Arnaud, Charlene, Raphaël, Marlène, Manon, Olivier, Babacar, Lorelei, Hippolyte, Gabriel, Johanna, Ning, John, Seema, Etzael, Johanne, Rim, Nathalie, David, Nagalaksham, Savana , Nadia, Elsa, Mathilde , Loise, Olivia ,Gilles, Pierre, Alba, Hugo, Maxime, Léo, Estelle, Jerachard, Eder, Hamid, Clementine, Julia, Emilien, René, Sylvain, Wim, Raggab, Gilberto, Megan, Florian

Enfin je terminerai ces remerciements par témoigner toute ma reconnaissance à ma famille. A mes parents et mon frère qui m'ont toujours soutenue, mes beaux-parents qui sont toujours présents et surtout à mes deux amours :

Mon mari, **Yann**, qui m'a soutenu et encouragé dans cette démarche qui n'a pas toujours été simple et qui a beaucoup pesé sur notre vie familiale. **Je t'aime**

Merci à ma fille, **Léa**, qui lors des moments de doutes et de découragement m'a motivée. C'est à elle que je pensais dans les moments difficiles car il était important pour moi de lui montrer que tout est possible, et ce quel que soit l'âge. **J'espère que tu es fière de moi comme je le suis de toi.**

Et je terminerai par une phrase de Nelson Mandela qui m'a conduite tout au long de ce projet car malgré les doutes et les incertitudes j'ai beaucoup appris sur moi-même.

« Je ne perds jamais, soit je gagne, soit j'apprends. » Nelson Mandela.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	7
I. Parcours professionnel	13
I.1 Résumé du curriculum vitae	17
I.2 Activités pédagogiques	18
I.3 Activités de vulgarisation.....	18
I.4 Activités administratives et Hygiène, Sécurité, Environnement (HSE).....	18
I.5 Activités de recherche	19
I.6 Production scientifique.....	30
I.6.1 Publications dans des revues internationales	30
I.6.2 Brevet.....	32
I.6.3 Communications orales dans des congrès internationaux	32
I.6.4 Communications par poster	32
II. Utilisation des fibres lignocellulosiques en tant que renfort pour les biocomposites : Revue bibliographique	35
Introduction	39
II.1 Les composites	39
II.1.1 Les polymères	40
II.1.2 Les fibres.....	45
II.2 Procédés de préparation des composites	72
II.2.1 Architecture des renforts fibreux	72
II.2.2 Procédés d'élaboration des composites	78
II.3 Interfaces et interphases dans les composites	81
II.3.1 Modification des renforts lignocellulosiques	83
II.3.2 Modification chimique des renforts lignocellulosiques	85
II.3.3 Modification par adsorption des renforts lignocellulosiques	88
II.4 Caractérisation multiéchelles des composites	90
II.4.1 Analyse AFM :	91
II.5 Positionnement des travaux de ce manuscrit.	98
Références bibliographiques	99
III. Résultats : Matériaux lignocellulosiques pour les biocomposites	109
Introduction	113

III.1	Axe1. Compatibilisation par modification chimique des renforts : modification des matériaux cellulosiques	114
III.1.1	Procédé vert pour la fonctionnalisation d'acide carboxylique de nanocellulose 114	
III.1.2	Etude multiéchelle du greffage de l'acide benzylacétique sur les CNC	124
III.2	Axe 2 : Compatibilisation par absorption de matières biossourcées	131
III.2.1	Adsorption de xyloglucane et de nanocristaux de cellulose	131
III.3	Axe 3 : Compatibilisation par texturation de la fibre et caractérisation multiéchelles des phénomènes 143	
III.3.1	Effet des prétraitements chimiques sur des fibres de bambou et leurs utilisations en tant que renfort dans des bicocomposites.	143
	Conclusion	185
	Références bibliographiques	186
IV.	Fibres lignocellulosiques : matériaux actifs pour l'emballage et le biomédical.	189
	Introduction	193
IV.1	Axe 1. Matériaux actifs par greffage chimique pour le domaine de l'emballage	193
IV.1.1	Nanofibrilles de cellulose fonctionnalisées par amidation pour une activité antimicrobienne à long terme : application dans l'emballage alimentaire.....	193
IV.1	Axe 2 Matériaux actifs pour le biomédical.....	211
IV.1.1	Nanofibrilles de cellulose fonctionnalisées par adsorption pour une activité antimicrobienne : application dans le biomédical	211
	Conclusion	229
	Références bibliographiques	230
V.	Autoévaluation des compétences attendues pour l'obtention d'un doctorat par VAE	231
	Conclusions et perspectives	251
VI.	Annexes.....	255

Abréviation

BA : Acide benzoïque

BF : Fibres de bambou

PP-BF-1 % : Composite Polypropylène/fibres de bambou modifiées par un traitement à la soude 1 %

PP-BF-6 % : Composite Polypropylène/fibres de bambou modifiées par un traitement à la soude 6 %

PP-BF-30 % : Composite Polypropylène fibres de bambou modifiées par un traitement à la soude 30 %

BzAA : Acide benzylacétique

CA : Acide carboxylique

CMI : Concentration minimale inhibitrice

CNC : Cellulose nanocrystals, nanocristaux de cellulose

CNF : Nanofibrilles de cellulose

CNC-g-CA : Nanocristaux de cellulose, greffés acide carboxylique

CNF-cip-ads : CNF-modifiée par adsorption de ciprofloxacine

CNF-cip-g : CNF-greffées ciprofloxacine

CNF-e. : CNF obtenues par procédé enzymatique

CNF-Tempo : CNF oxydées par procédé Tempo

CTMP : Chemical thermomechanical pulp, pâte obtenue à partir d'un procédé chimique et thermomécanique

DS : Degré de substitution

EDC : 1-éthyl-3 — (3-diméthyl aminopropyl carbodiimide hydrochloride

FOA : Organisation pour l'alimentation et l'agriculture

NADES : Solvants eutectique profonds naturels

NHS : N-hydrosuccinimide sulfonate

NL : Nano lignine

PCL : Polycaprolactone

PE : Polyéthylène

PhAA : Acide phénylacétique

PLA, PLLA : Acide polylactique, Poly Lacide lactique

PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement

RBITC : Rhodamine B isothiocyanate

STSM : Short term scientific mission

Tg : Température de transition vitreuse

UFC : Unité formant des colonies

XG : Xyloglucane

Techniques

AFM : Microscope à force atomique

DMA : Analyse mécanique dynamique

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

LRI : Liquid Resin infusion

RTM : Resin Transfert Moulding

SPR : Surface Plasmon Resonance

TGA : Analyse thermogravimétrique

Spectroscopie UV : Spectroscopie ultra-violet

QCM-D : Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, microbalance à cristaux de quartz avec surveillance de dissipation d'énergie

QNM : Analyse nano mécanique quantitative

XPS : Spectroscopie de photoélectrons X

Introduction générale

Cette thèse est rédigée dans le but d'obtenir le diplôme de doctorat par Validation des Acquis de l'Expérience (VAE). Elle fait état des travaux de recherche que j'ai menés ces 20 dernières années au sein du laboratoire de Génie des Procédés pour la Bioraffinerie, les Matériaux Biosourcés et l'Impression Fonctionnelle (LGP2) et plus précisément dans l'équipe Matériaux Biosourcés Multi-échelles (MatBio). J'ai choisi d'entamer cette validation pour pouvoir dans le futur co-encadrer des doctorants et effectuer des demandes de financements des projets de recherche que je souhaite développer. De plus, ce diplôme facilitera mon évolution professionnelle notamment dans l'optique d'une promotion au corps des ingénieurs de recherche.

Afin d'illustrer mon travail, j'ai souhaité mettre en avant deux thématiques qui sont en adéquation avec les attentes sociétales et économiques dans lesquelles j'ai pu développer des expertises, proposer des solutions innovantes et avoir la reconnaissance de mes pairs.

Ce manuscrit est composé de cinq parties.

Une première partie relate l'ensemble de mon parcours professionnel où je décris de manière exhaustive mon apport à tous les projets de recherche auxquels j'ai participé.

Une deuxième partie présente une revue bibliographique généraliste sur l'utilisation des renforts lignocellulosiques dans les biocomposites. Elle comprenant l'ensemble des savoirs fondamentaux nécessaires à la compréhension des phénomènes rencontrés.

La troisième partie s'intéresse aux stratégies utilisées pour compatibiliser des renforts lignocellulosiques. Elle comprend une contextualisation du sujet, un résumé des publications des thématiques abordées, une évaluation chiffrée de mon implication dans ces études et l'apport à la communauté des résultats de ces recherches. C'est ce sujet que j'ai choisi de développer de façon approfondie, car il correspond aux recherches que je mène actuellement.

La quatrième partie s'intitule « utilisation de matériaux lignocellulosiques comme matériaux actifs dans le domaine de l'emballage et du biomédical ». Elle sera organisée de la même façon que la précédente mais sans un développement aussi approfondi de la bibliographie.

Le dernier chapitre résume mon autoévaluation sur les compétences attendues pour cette validation. Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans les thématiques de recherche que le LGP2 mène depuis des décennies et qui consistent en la substitution de produits pétrosourcés par des produits issus de la biomasse végétale. Ce manuscrit décrit les résultats obtenus plus particulièrement pour l'utilisation de cette biomasse dans le domaine des composites, de l'emballage et du biomédical. L'utilisation de biocomposites à partir de fibres végétales comme alternative aux matériaux provenant des ressources fossiles a rapidement augmenté ces dernières années. Ce sujet a donc été très étudié par la communauté scientifique sur un large panel de fibres naturelles utilisées comme charge et/ou comme renfort (Gholampour & Ozbakkaloglu, 2020, Faruk *et al.*, 2012). Ces matériaux composites ont des avantages avec, en particulier, de bonnes propriétés mécaniques et une bonne rigidité, une faible densité et un rapport résistance/poids élevé tout en répondant aux attentes sociétales et économiques. Il est ainsi possible de concevoir des matériaux à faible coût et partiellement ou entièrement biodégradables (Ramamoorthy *et al.*, 2015).

Le marché mondial des biocomposites était de 16,46 milliards USD en 2016 et devrait atteindre 36,76 milliards en 2022 (Hasan *et al.*, 2021). Cependant, des verrous demeurent. En effet, ces fibres naturelles sont relativement hydrophiles et polaires alors que la plupart des matrices utilisées sont hydrophobes et apolaires. Afin d'apporter des éléments de réponses à cette problématique, plusieurs

possibilités existent : certaines consistent à ajouter des agents comptabilisant à la matrice et d'autres à modifier suffisamment les fibres pour permettre une meilleure comptabilisation.

La Figure 0 -1 montre les trois axes de recherche qui sont décrits dans le chapitre III de cette thèse dans le but d'améliorer les performances des biocomposites.

L'axe 1 consiste à modifier par un greffage covalent d'acides aromatiques des nanocristaux de cellulose (CNC) non séchés préalablement, par un procédé vert. Le réactif est utilisé également comme solvant. La qualité du greffage a été mesurée par spectroscopie photoélectron X (XPS), analyse élémentaire et angle de contact. Les interactions matrices acide polylactique (PLA)/CNC greffé et non greffés ont été analysées par microscopie à force atomique (AFM).

Le deuxième axe consiste à modifier les caractéristiques physico-chimiques des fibres par adsorption. Pour cela du xyloglucane et des CNC ont été adsorbés en surface des fibres de lin. Cette adsorption a été caractérisée par microscopie confocale et par AFM.

Enfin, le dernier axe est basé sur le maintien des propriétés intrinsèques des fibres par des procédés simples et peu coûteux énergétiquement et économiquement, pour obtenir un rendement matière élevé. Des fibres de bambou ont été traitées à la soude puis incorporées dans des matrices polymères. Une caractérisation multiéchelle a été menée sur les fibres, les mats et les biocomposites.

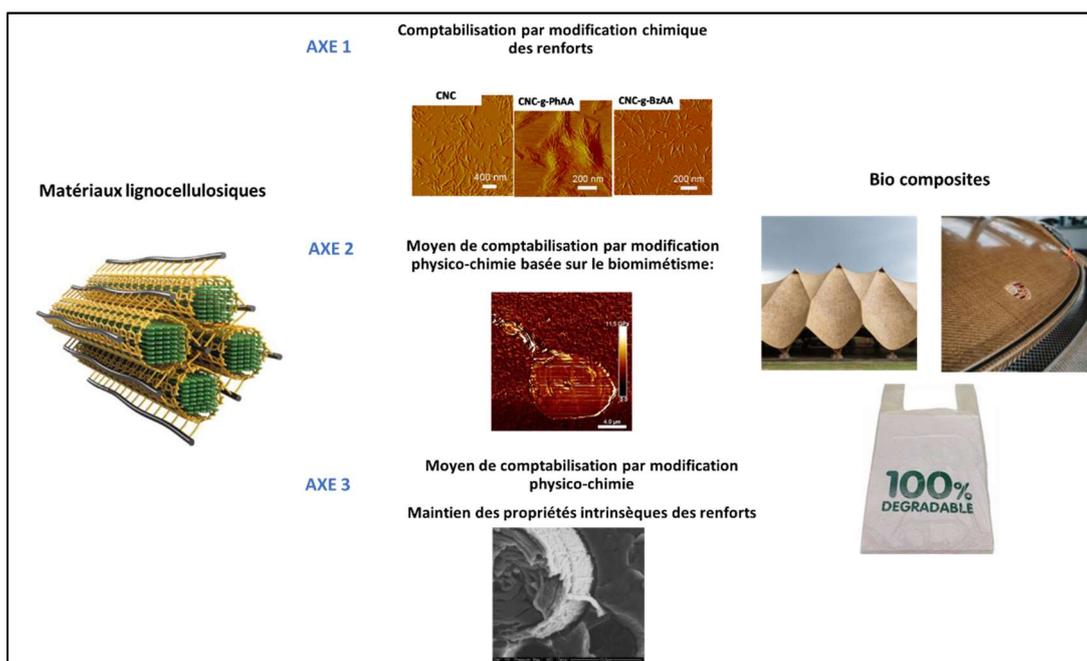


Figure 0 -1 Stratégie de compatibilisation des renforts lignocellulosiques pour les biocomposites

La deuxième thématique abordée montre le potentiel des matériaux lignocellulosiques comme matériaux actifs. En effet, la cellulose et plus particulièrement la nanocellulose utilisée en tant que plateforme pour molécules actives a montré des résultats intéressants. Les groupements hydroxyles nombreux de la cellulose sont propices à l'adsorption de molécule grâce à leurs possibilités à former de liaisons hydrogène et de manière générale grâce aux interactions possibles de types van der Waals.

Les nanofibrilles de cellulose (CNF) sont d'autant plus prometteuses, car elles associent ces interactions physico-chimiques à la possibilité de créer des réseaux nanoporeux qui permettent la captation de molécules (Valo, et al., 2013).

La Figure 0-2 schématise les stratégies utilisées pour obtenir des matériaux actifs pour une utilisation dans le domaine de l'emballage et du médical. La première partie du chapitre IV résume les résultats obtenus par greffage d'un conservateur, la nisine, sur des CNF. L'adsorption et le greffage ont été caractérisés par microbalance à quartz avec dissipation d'énergie (QCM-D), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'activité antimicrobienne des membranes a enfin été quantifiée.

La deuxième partie montre l'intérêt des membranes de CNF pour une utilisation dans le domaine médical et plus précisément leur potentiel en tant que matériaux actifs pour des pansements externes. Dans cette perspective, des méthodes de quantification et d'évaluation du relargage des molécules actives ont été développées et des analyses de l'activité antimicrobienne ont été réalisées sur des membranes modifiées par adsorption ou greffage de la ciprofloxacine.

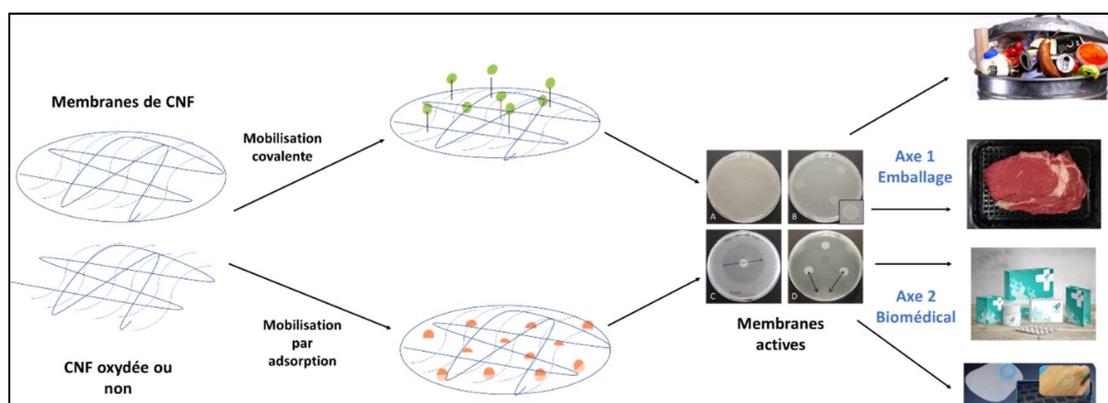


Figure 0-2 Schématisation des modifications des membranes CNF pour les domaines de l'emballage et du médical

Enfin, je conclurai ce manuscrit par une partie « conclusions et perspectives » en évoquant les sujets de recherche que je souhaite développer à court et à long termes.

Références

Gholampour, A., Ozbakkaloglu, T. (2020). A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *J Mater Sci*; 55(3):829-892.

Hasan, KMF., F., Horváth, PG., Bak, M., Alpár, T. (2021). A state-of-the-art review on coir fiber-reinforced biocomposites. *RSC Adv*;11(18),10548-10571.

Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci*, 37(11),1552-1596.

Ramamoorthy, S. K., Skrifvars, M., & Persson, A. (2015). A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites : Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. *Polymer Reviews*, 55(1), 107-162.

Valo, H., Arola, S., Laaksonen, P., Torkkeli, M., Peltonen, L., Linder, MB., Serimaa, R., Kuga, S., Hirvonen, J., Laaksonen, T. (2013).« Drug release from nanoparticles embedded in four different nanofibrillar cellulose aerogels» *Eur J Pharm Sci* 50:69–77,

I. Parcours professionnel

TABLE DES MATIERES

I.	<u>Parcours professionnel</u>	13
I.1	<u>Résumé du curriculum vitae</u>	17
I.2	<u>Activités pédagogiques</u>	18
I.3	<u>Activités de vulgarisation</u>	18
I.4	<u>Activités administratives et Hygiène, Sécurité, Environnement (HSE)</u>	18
I.5	<u>Activités de recherche</u>	19
I.6	<u>Production scientifique</u>	30
I.6.1	<u>Publications dans des revues internationales</u>	30
I.6.2	<u>Brevet</u>	32
I.6.3	<u>Communications orales dans des congrès internationaux</u>	32
I.6.4	<u>Communications par poster</u>	32

Ingénieure d'études en caractérisation des matériaux

Recherche pluridisciplinaire avec plus de 20 années cumulées d'expérience

Domaines de compétences : chimie et modification des matériaux lignocellulosiques, nanomatériaux, polymères, composites, biocomposites, matériaux lignocellulosiques actifs, caractérisations mécaniques, thermiques des matériaux, caractérisation de surface et des interfaces (XPS, AFM), caractérisation microbiologique.

I.1 Résumé du curriculum vitae

Nom de Famille : Bruzzese -Sillard
Prénom : Cécile
Date de naissance : 15/07/1978
Situation familiale : Mariée, 1 enfant
Établissement d'affectation : Grenoble INP – LGP2
Grade : IGE, BAP B, échelon 9

DIPLÔMES

2000 : Maîtrise de chimie (option chimie du médicament, polymères) obtenue à l'université Nice Sophia Antipolis

1998 : DEUG chimie-physique obtenu à l'université Nice Sophia Antipolis

FORMATION CONTINUE

Microscopie à balayage, DMA, DSC, AFM, microbiologie, nano mécanique, rédaction de publication scientifique, analyses XPS.

Cours dispensés à Pagora auxquels j'ai assisté :

- Rhéologie des polymères (Naceur Belgacem)
- Propriétés mécaniques des polymères à l'état solide et de bio (nano) composites (Alain Dufresne)

EXPÉRIENCE PROFESSIONNELLE

Sept 15 - **Ingénieure d'études** dans l'équipe MATBIO du LGP2

2009-2015 **Assistante-ingénieur** dans l'équipe MATBIO du LGP2.

2003-2009 **Technicienne** dans l'équipe transformation, biomatériaux et emballage du LGP2.

2002-2003 **Professeure** attachée au laboratoire physique chimie au centre international de Valbonne

2001-2002 **Technicienne** au lycée des Eucalyptus à Nice.

I.2 Activités pédagogiques

De 2005 à 2010, j'ai participé à divers travaux pratiques (TP) :

– TP « Colle et Collage » : (2 TP par an). Élaboration du contenu du TP (utilisation d'un prototype d'encolleuse, étude du complexe colle/support, mesure des forces d'adhésion, du travail d'adhésion par traction, du cisaillement et du pelage) rédaction du fascicule, encadrement des élèves, évaluation des élèves. Ces travaux pratiques étaient menés sous la direction de l'enseignant principal : Naceur Belgacem

– TP « Phénomènes de Surface et d'Adhésion » : (6 TP par an). Élaboration du contenu du TP, (mesure des énergies de surface de différents supports par la détermination des composantes polaires et apolaires par résolution de l'équation de Young Dupré, à partir des modèles de Zisman, Owens-Wentd, de Good Van Oss ou Acide-Base, rédaction du fascicule, encadrement des élèves, évaluation des élèves. Ces travaux pratiques étaient menés sous la direction de l'enseignant principal : Naceur Belgacem.

– TP « Conception et réalisation d'un emballage » : (6 TP par an). Utilisation d'une table à découpe et d'un logiciel de conception d'emballage (Artioscad). Soutien aux travaux pratiques en collaboration avec l'enseignante principale : Isabelle Desloges.

De 2012 à 2014

– TP « biomatériaux » : (4 TP par an). Soutien sur l'élaboration et l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA), analyse thermogravimétrique (TGA) de plusieurs composites à base de PLA, en collaboration avec deux enseignants : Alain Dufresne et Julien Bras.

I.3 Activités de vulgarisation

À plusieurs reprises, j'ai participé à des démonstrations lors de journées organisées dans le cadre de la fête de la science et des journées portes ouvertes Pagora/LGP2 (1-2 intervention par an).

I.4 Activités administratives et Hygiène, Sécurité, Environnement (HSE)

Depuis 2006 **Membre du CLHSCT** Pagora-LGP2/CSE Agefpi (3 réunions par an).

Depuis 2005 **Référente qualité** pour les normes ISO 9001, OHSAS 18001 et ISO 14001 de l'équipe MATBIO.

De 2010 à 2018 **Assistante de prévention** : Suivi des risques chimiques dont les nanomatériaux. Mise à jour du document unique d'évaluation des risques, entretien sécurité des nouveaux arrivants (20/an).

Depuis 2015 **Référente-experte chimie** pour le CHSCT Grenoble-INP.

Depuis 2019 **Représentante des ITARF** au sein du CLHSCT de Pagora/LGP2 et du conseil du laboratoire.

I.5 Activités de recherche

Projets de recherche en tant qu'expérimentatrice

Années	Sujets de recherche	Collaborateurs	Actions	Valorisation
2004-2005	Modification et photopolymérisation d'huiles végétales en vue de leurs applications dans les encres et vernis d'imprimerie.	Doctorante : Hélène Pelletier. Encadrements : Anne Blayo, Naceur Belgacem, Alessandro Gandini.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Synthèse d'isocyanates à partir d'amino-vinyl éther et de trisphogène. ➤ Greffage de ces composés sur l'huile de ricin. ➤ Analyses chimiques (FTIR, RMN du proton) 	
2004-2006	Projet ANR : Conception de nouveaux papiers autoadhésifs.	Doctorante : Johanne Empeur. Encadrements : Didier Chaussy, Naceur Belgacem.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Polymérisations interfaciales d'adhésif. ➤ Encapsulation par voie interfaciale des adhésifs. 	
2004-2008	Projet Européen (12 nationalités différentes) Sustainpack Grant agreement ID : 500 311 Développement d'emballages à base de fibres cellulosiques associées à d'autres matériaux renouvelables.	1 Doctorant : Babacar Ly, 1 post-doctorant : Mohamed Krouit. Encadrements : Alain Dufresne, Naceur Belgacem, Julien Bras.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Modification chimique des fibres cellulosiques. ➤ Analyse chimique (FTIR). ➤ Analyse thermomécanique, DSC, DMA. 	
2007-2008	Transfert d'aluminium : cas des matériaux pour contact alimentaire.	Doctorante : Rim Karbouj. Encadrements : Patrice Nortier, Isabelle Desloges.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mise en place des protocoles de relargage. 	

2012	Modifications chimiques des nanomatériaux fonctionnels à base de nanocellulose.	Doctorant : Ning Ling. Encadrement : Alain Dufresne.	<ul style="list-style-type: none">➤ Caractérisation thermomécanique (TGA, DMA)➤ Caractérisation chimique (FTIR)➤ Caractérisation par imagerie AFM.	1 article [A6]
2014	Nanocellulose, matériaux prometteurs pour papiers.	Doctorant : Raphael Bardet. Encadrements : Julien Bras, Naceur Belgacem.	<ul style="list-style-type: none">➤ Analyses AFM	1 article [A9]

Projets d'expertise

Années	Sujets de recherche	Collaborateurs	Actions	Valorisations
2005	Collaboration dans le cadre d'une thèse algérienne : valorisation de la biomasse végétale : cas de l'alfa	Doctorant : Hamid Nadji. Encadrements : Naceur Belgacem, Alessandro Gandini.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Oxypropylation de la lignine issue du bois et d'une plante annuelle (Alfa). ➤ Analyse chimique FTIR. ➤ Mesures des propriétés rhéologiques des lignines oxypropylées. 	2 articles [A1], [A2]
2005-2006	Projet industriel : modification de polymères naturels pour l'obtention d'un matériau filmogène pour l'industrie cosmétique.	Postdoctorant : Olivier Guetta. Encadrements : Naceur Belgacem, Alain Dufresne.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Greffage de dérivés cellulose. 	
2008-2009	Collaboration avec l'université de Washington : études de bionanocomposites à renfort de nanofibrilles et nanocristaux issus de la cellulose bactérienne	Collaborateurs : Marie-Pierre Laborie, Julien Bras, Alain Dufresne.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Hydrolyse acide de la cellulose bactérienne. ➤ Fabrication des composites. ➤ Analyses mécaniques, ➤ Analyses XRD. ➤ Analyses AFM. ➤ Recherche bibliographique. ➤ Rédaction de poster. 	1 poster [P1]
2008-2010	Collaboration Egide Immotep. Utilisation des nanocristaux et nanofibrilles de cellulose obtenus à partir de bagasse et leurs utilisations dans les nanocomposites.	Collaborateurs : Mohamed Hassan, Julien Bras, Alain Dufresne	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Obtention de nanocristaux à partir des fibres de bagasse. ➤ Elaboration de composites à base de gélatines bovines et de caoutchouc naturel à renfort de nanocristaux. ➤ Analyses thermomécaniques DMA, DSC, TGA. 	1 poster [P2] 1 publication [A4]

2009-2010	<p>Collaboration Egide Samuel de Champlain, FP Innovations. Propriétés mécaniques des nanocomposites à renfort de nanocristaux de cellulose redispersables</p>	<p>Etudiant : Pierre Duréault Collaborateurs : Gregory Chauve, Fabrice Roussière Julien Bras, Naceur Belgacem, Alain Dufresne.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fabrication de composites par coulée-évaporation et par extrusion. ➤ Analyses FTIR ➤ Analyses mécaniques en traction des composites. 	1 poster [P3]
2011	<p>Corrélation entre la rigidité et les dimensions nanométriques de films préparés à partir de nanocristaux de cellulose</p>	<p>Collaborateurs : David Viet, Julien Bras, Alain Dufresne.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Obtention des nanocristaux ➤ Formation de films par coulée évaporation de différentes sources de cellulose. ➤ Mesure des propriétés mécaniques. 	1 article [A5]
2012	<p>Valorisation des nanocristaux de cellulose dans des matrices à base de xylane pour l'emballage.</p>	<p>Etudiant PFE : Gilles Lenfant. Collaborateurs : Fabrice Roussière, Julien Bras.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elaboration de composites xylane-nanocristaux de cellulose ➤ Analyses mécaniques ➤ Analyses AFM ➤ Co-encadrement du stagiaire. 	1 poster [P4]
2013	<p>Projet Tetragora : comparaison des propriétés de composites à matrice styrène-butadiène ou caoutchouc naturel et à renfort de nanocristaux de cellulose.</p>	<p>Etudiant Post-Master : Nagalakshmaiah Malladi Encadrements : Alain Dufresne, Julien Bras.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elaboration de nanobiocomposites ➤ Analyses mécaniques 	1 poster [P5]

2014	<p>Projet ANR. Conception, mise en œuvre et caractérisation de nouveaux bio-nano-matériaux fonctionnels.</p>	<p>Doctorante : Nathalie Lavoine. Encadrements : Isabelle Desloges, Julien Bras.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mise en place des protocoles de relargage et des tests antimicrobiens. ➤ Contrôle du relargage et de l'activité à long terme antibactérienne de la chlorhexidine digluconate dans une membrane de CNF 	<p>1 publication [A7]</p>
2014-2016	<p>Valorisation de nanocristaux de cellulose obtenus à partir de coproduits de l'industrie alimentaire dans des applications d'emballages alimentaire.</p>	<p>Doctorant : Etzael Espino Perez. Encadrement : Julien Bras, Naceur Belgacem</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Utilisation d'un procédé vert (SolReact). ➤ Fonctionnalisation de pointes AFM et mesure de l'adhésion pointe échantillon ➤ Mesure AFM ➤ DMA ➤ Séjour STSM. ➤ Recherche bibliographique, rédaction de posters. 	<p>1 publication [A8] 2 posters [P7], [P8]</p>
2013-2015	<p>Projet Européen Newgenpak ITN (New Generation of Functional Cellulose Fiber Based Packaging Materials for Sustainability) grant agreement no.290098, 8 universités européennes, 4 instituts de recherche et 6 entreprises.</p>	<p>Doctorants : Seema Saini, John Trifol. Encadrements Julien Bras, Naceur Belgacem. D. Plackett, P. Szabo, A. E. Daugaard</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Présentation orale de la réglementation européenne sur l'utilisation des nanomatériaux. ➤ Greffage de molécule de Nisine sur des nanofibrilles de cellulose. ➤ Mesure de l'activité antimicrobienne des membranes modifiées. ➤ Mise en place des protocoles de relargage et de tests antimicrobiens. ➤ Mesures AFM. Recherche bibliographique. ➤ Elaborations de nanobiocomposites. ➤ Analyse DMA, IR, TGA. 	<p>1 communication orale [O1] 4 publications [A10], [A11], [A12], [A13]</p>

2016-2019

Projet Cerise.

Prétraitement de la
cellulose pour la
fibrillation par
extrusion baxis

Doctorante : Fleur

Rol.

Encadrant : Julien

Bras.

- Analyse XPS.
- Recherche bibliographique.
- Participation à la rédaction de publication.

1 publication
[A14]

Projets d'encadrement (en gras les projets pour lesquels j'ai obtenu un financement)

Années	Sujets de recherche	Collaborateurs	Actions	Valorisation
2013	Projet industriel Études sur de nouvelles formulations de sauces de couchage afin de remplacer le latex.	Étudiant PFE : Sullivan Delanoë. Co-encadrant : Julien Bras.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Co-encadrement de l'étudiant. ➤ Suivi scientifique et technique. ➤ Recherche bibliographique. ➤ Rédaction des rapports et des présentations. ➤ Visite d'une usine de production à Krefeld (Allemagne). 	
2014	Mise en place d'un laboratoire de microbiologie, niveau 2.	Étudiant BTS : Sylvain Lamotte	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Recherche bibliographique ➤ Encadrement de l'étudiant en bio analyse. ➤ Mise en place des procédures sécuritaires et des protocoles de tests pour le laboratoire de risque microbiologique, niveau 2. 	Ouverture d'un laboratoire microbiologique de niveau de risque 2 (juin 2014)
2016	Projet industriel. Projet Starforce Multiscale analysis for starch and latex based films by mechanical characterization with AFM	Etudiante PFE : Alba Florez. Collaborateurs : Magalie Peralba, Julien Bras	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Encadrement de la stagiaire. ➤ Recherche bibliographique. ➤ Rédaction des rapports. ➤ Visite d'un centre de R&D à Marckolsheim (Alsace). 	

2016	<p>Projet PolyNat Celhader. Caractérisation de l'adhésion entre substrats celluloses par spectroscopie de force.</p>	<p>Étudiante PFE : Floriane Ferri. Collaborateurs : Raphael Passas, Frederic Dubreuil</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Co-encadrement de la stagiaire. ➤ Mesure de l'adhésion par AFM. ➤ Mesures d'AFM en milieu liquide. 	<p>Logiciel de traitement automatique des courbes de forces. Cellule de contrôle de l'humidité</p>
2016	<p>État de l'art sur nanocellulose et santé</p>	<p>Collaborateur : Julien Bras</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Recherche bibliographique. ➤ Rédaction de poster 	<p>1 poster [P10]</p>
2016-2020	<p>Projet ANR. Cellical, cellulose pour l'application médicale.</p>	<p>Etudiants BTS/PFE : Elsa Faure, Paul Jouen, Marie Rinchet. Doctorant : Hippolyte Durand Collaborateurs Julien Bras, Isabelle Baussane, Sébastien Faure, Elisa Zeno, Valérie Meyer, Naceur Belgacem</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Encadrement des stagiaires. ➤ Participations aux réunions du consortium (2 fois par an) ➤ Recherche bibliographique. ➤ Manipulation de relargage, de test antimicrobien. ➤ Elaboration des membranes actives. ➤ Greffage. ➤ AFM. ➤ Présentation orale 	<p>1 poster [P10] 2 articles [A15], [A16] 1 communication orale. [O2]</p>
2017	<p>Projet financé par le labex TEC 21. Projet Mechanical properties of nanocomposites at multiscale.</p>	<p>Étudiant PFE : Hugo Mayeur. Collaborateurs : Alain Dufresne, Vincent Mareau</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Demande de financement. ➤ Recherche bibliographique. ➤ Encadrement du stagiaire ➤ Analyse mécanique par AFM, traction et DMA. 	

2018	Production et séparation des suspensions des nanocristaux de cellulose, produite par eau sous critique.	Étudiante L3 : Savana Bossennec. Collaborateurs : Nicolas Hengl, Julien Bras, Fabrice Brunet Evelyne Mauret.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Co-encadrement de la stagiaire. ➤ AFM.
2019	Projet Carnot PolyNat Mesurage de nanocellulose dans l'air.	Collaborateur : Julien Bras	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Recherche bibliographique et technique. ➤ Demande de financement.
2019	Projet Carnot PolyNat. Projet ChemMFC : Prétraitements et post-traitement de fibre de cellulose pour l'obtention de nanocellulose fonctionnelle.	Étudiant PFE : Sébastien Denizard. Collaborateurs : Sami Halila, Julien Bras, Isabelle Baussane, Valérie Meyer, Lorelei Douard	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Co-encadrement du stagiaire.
2019	Projet Carnot PolyNat Projet subwat-MFC : Prétraitement de la fibre cellulosique en eau sous critique pour la production de microfibrille de cellulose	Étudiante PFE : Nadia Aoun. Collaborateurs : Nicolas Hengl, Julien Bras, Fabrice Brunet, Valérie Meyer, Evelyne Mauret.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Co-encadrement de la stagiaire.

2019	<p>Projet Glyco@alps Projet Interflax : Comprendre et caractériser les biocomposites à renfort de fibres végétales par AFM.</p>	<p>Étudiant IUT : Léo Ensenlaz. Collaborateur : Estelle Doineau.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Demande de financement du projet. ➤ Encadrement du stagiaire. 	<p>1 publication [A17]</p>
2020	<p>Thèse cifre Production de pigments colorés naturels par biomimétisme et auto-organisation supramoléculaire</p>	<p>Doctorante : Marlène Saulais Collaborateur : Alain Dufresne, Patrick choisy</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Co-encadrement ➤ Appuis scientifiques et techniques 	<p>1 poster [P11] 1 communication orale [O4] 1 Brevet [B1]</p>
2021	<p>Projet LGP2 Projet collaboratif avec l'université Chiang Mai, Thaïlande Valorisation des fibres de bambou en tant que renfort dans les matériaux composites</p>	<p>Etudiant PFE Eder Castro Doctorant : Jerarchard Kaima Collaborateurs : Jeremie Viguié, Evelyne Mauret, Quentin Charlier, Robert Peyroux, Maxime Terrien Itthichai Preechawuttipong, Alain Dufresne.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Encadrement du PFE et du doctorant. ➤ Appuis scientifiques et techniques. ➤ Gestion du projet et de l'équipe. 	<p>1 communication orale [O3] 4 articles [A19] [A20] [A21] [AC3]</p>
2022	<p>Development of ultra-absorbent bio-based bamboo foams biodegradable for feminine hygiene product: Proof of concept"</p>	<p>Étudiant M1 : Nina Marietti Collaborateur : Jeremie Viguié,</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Encadrement de la stagiaire M1. ➤ Appuis scientifiques et techniques. 	<p>Poursuite du projet 2 stages pour 2023 LGP2 et Glyco@laps</p>

2022	Financement MITACS An application of lignin-based coating to structural natural fiber composites	Étudiant M2 de l'université de British Columbia (Canada) : Olivia Margoto Collaborateurs : Alain Dufresne, Maxime Terrien Abbas Sadeghzadeh Milani	<ul style="list-style-type: none">➤ Encadrement de l'étudiante de M2.➤ Gestion du projet➤ Appuis scientifiques et techniques
-------------	---	---	---

I.6 Production scientifique

I.6.1 Publications dans des revues internationales

N.B. Les publications en gras sont celles que j'ai principalement rédigées ou pour lesquelles ma contribution a été significative.

[A1] Nadji, H., Bruzzese-Sillard, C., Belgacem, M. N., Benaboura, A., Gandini, A. (2005). Oxypropylation of Lignins and Preparation of Rigid Polyurethane Foams from the Ensuing Polyols. *Macromol. Mater.*, vol. 290, n° 10, p. 1009-1016. (110 citations)

[A2] Nadji, H., Salon B., M.-C., Bruzzese-Sillard, C., Benaboura, A., et Belgacem, M. N. (2006). Chemical composition and pulp properties of ALFA (*Stipa tenacissima*). *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 40, n° 2019 p. 45-52, 2006. (22 citations)

[A3]. Salon B., M.-C., Gerbaud, G., Abdelmouleh, M., Bruzzese-Sillard, C., Boufi, S., et Belgacem, M. N. (2007). Studies of Interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. *Magn. Reson. Chem.*, vol. 45, n° 6, p. 473-483, (96 citations)

[A4] Bras, J., Hassan, M., L., Bruzzese-Sillard, C., Hassan, E., A., El-Wakil, N., A., et. Dufresne, A. (2010). Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, vol. 32, n° 3, p. 627-633. (232 citations)

[A5] Bras, J., Viet, D., Bruzzese-Sillard, C. et Dufresne, A. (2011). Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. *Carbohydrate Polymers*, vol. 84, n° 1, p. 211-215. (92 citations)

[A6] Lin, N., Bruzzese-Sillard, C., et Dufresne, A. (2012). TEMPO-Oxidized Nanocellulose Participating as Crosslinking Aid for Alginate-Based Sponges. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, n° 9, p. 4948-4959. (169 citations)

[A7 Lavoine, N., Desloges, I., Bruzzese-Sillard, C., et Bras, J. (2014). Controlled release and long-term antibacterial activity of chlorhexidine digluconate through the nanoporous network of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, vol. 21, n° 6, p. 4429-4442. (33 citations)

[A8]. Espino-Pérez, E., Domenek, S., Belgacem, N., Bruzzese Sillard, C., et Bras, J. (2014). Green Process for Chemical Functionalization of Nanocellulose with Carboxylic Acids. *Biomacromolecules*, vol. 15, n° 12, p. 4551-4560. (88 citations)

[A9] Bardet, R., Bruzzese-Sillard, C., Belgacem, N. et Bras, J. (2015). Self-assembly of cellulose nanocrystals with fluorescent agent in iridescent films. *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 49p. 587-595. (2 citations)

[A10] Saini, S., Bruzzese-Sillard, C., Belgacem, M.N., et Bras, J. (2016). Nisin anchored cellulose nanofibers for long term antimicrobial active food packaging. *RSC Adv.*, vol. 6, n° 15, p. 12422-12430. (32 citations). Cette étude est rapportée dans ce manuscrit.

[A11] Trifol, J., Plackett, D., Bruzzese-Sillard, C., Hassager, O., Daugaard, A., E., Bras, J., Szabo, P. (2016). A comparison of partially acetylated nanocellulose, nanocrystalline cellulose, and nanoclay as fillers for high-performance polylactide nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° 14. (37 citations)

[A12] Trifol, J., Plackett, D., Bruzzese-Sillard, C., Szabo, P., Bras, J., et Daugaard, A., E. (2016). Hybrid Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose/Nanoclay Composites with Synergistically Enhanced Barrier Properties and Improved Thermomechanical Resistance: HybridPoly(Lactic Acid)/Nanocellulose/Nanoclay Composites. *Polymer International* 65, n° 8 (août 2016) : 988-95. (31 citations)

[A13] Trifol, J., Bruzzese-Sillard, C., Plackett, D., Szabo, P., Bras, J., et Daugaard, A., E. (2017). Chemically extracted nanocellulose from sisal fibres by a simple and industrially relevant process. *Cellulose*, vol. 24, n° 1, p. 107-118. (9 citations)

[A14] Rol, F., Bruzzese-Sillard, C., Bardet, M., Yarava, J., R, Emsley, L., Gablin, C., Léonard, D., Belgacem, N., Bras, J. (2020). Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, vol. 229, p. 115294. (4 citations)

[A15] Durand, H., Jaouen, P., Faure, E., Bruzzese-Sillard, C., Belgacem, N., Zeno, E. et Bras, J. (2020). Pure Cellulose Nanofibrils Membranes Loaded with Ciprofloxacin for Drug Release and Antibacterial Activity. *Cellulose* 27, n° 12 : 7037-52. Cette étude est rapportée dans ce manuscrit

[A16] Akshay, K., Durand, H., Zeno, E., Balsollier, C., Watbled, B., Bruzzese-Sillard, C., Fort, S., Baussanne, I., Belgacem, N., Lee, D., Hediger, S., Demeunynck, M., Bras, J., De Paëpe, G., (2020). The Surface Chemistry of a Nanocellulose Drug Carrier Unravelling by MAS-DNP. *Chemical Science*, 11, n° 15 : 3868-77. (1 citation)

[A17] Doineau, E., Bauer, G., Ensenlaz, L., Novales, B., Bruzzese-Sillard, C., Bénézet, J.-C., Bras, J., Cathala, B. et Le Moigne, N. (2020). Adsorption of Xyloglucan and Cellulose Nanocrystals on Natural Fibres for the Creation of Hierarchically Structured Fibres ». *Carbohydrate Polymers* 248: 116713. Cette étude est rapportée dans ce manuscrit.

[A18] Darpentigny, C., Bruzzese-Sillard, C., Menneteau, M., Martinez, E., Marcoux, R., P., Bras, J., Jean, B., et Nongalton, G. (2020). Antibacterial Cellulose Nanopapers via Aminosilane Grafting in Supercritical Carbon Dioxide. *ACS applied bio materials*.

[A19] Kaima, J., Preechawuttipong, I., Peyroux, R., Jongchansitto, P., Bruzzese-Sillard, C., Viguie, J., & Mauret, E. (2022). Effect of NaOH Concentration on Tensile Strength of Bamboo Hand Sheet. *Materials Science Forum*, 1067, 113-118 Cette étude est rapportée dans ce manuscrit.

[A20] Kaima, J., Preechawuttipong, I., Peyroux, R., Jongchansitto, P., Bruzzese-Sillard, C., Viguie, J., & Mauret, E. (2022). Tensile Strength Enhancement of the Bamboo Fiber Hand Sheet by Fiber Arrangement. *Materials Science Forum*, 1069, 31-36. Cette étude est rapportée dans ce manuscrit.

[A21] Kaima, J., Preechawuttipong, I., Peyroux, R., Jongchansitto, P., Bruzzese-Sillard, C., Vigié, J., & Mauret, E. (2023). Effect of bamboo hand sheet types on geometry and mechanical properties of the bamboo hand sheet/Green Epoxy composites fabricated by vacuum-injection technique. *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 2611-2620

En cours de soumission

[AC1] Michel; B., Heggset; E., B., Bruzzese Sillard, C., Syverud, K., Bras, J., Dufresne, A. Drug release and antimicrobial properties of Cellulose, Nanofibrils/ β -Cyclodextrins/Sulfadiazinefilms.

[AC2] Douard, L.; Belgacem, M. N.; Yousefi, E.; Bruzzese Sillard, C.; Bras, J. One-pot production of anionic CNCs using natural deep eutectic solvent.

[AC3] Bruzzese -Sillard, C., Castro, E., Kaima, J., Charlier, Q., Viguié, J., Terrien, M., Preechawuttipong, I., Peyroux, R., Mauret, E. et Dufresne, A. Bio-based composites made from bamboo fibers with high lignin contents: a multiscale analysis Cette étude est rapportée dans ce manuscrit.

1.6.2 Brevet

[B1] Inventeurs Marlene Saulais, Alain Dufresne, Cécile Sillard. (2022). Procédé de synthèse de nanocapsules, composition cosmétique les contenant, et procédé cosmétique.

Date de dépôt le 19/07/2022

Numéro de dépôt : 22 07395

1.6.3 Communications orales dans des congrès internationaux

[O1] Bruzzese-Sillard, C.(dec 2013).Nanomaterials and Regulations. COST Biomatpack, Winter training school: Use of nanocellulose in packaging, Grenoble

[O2] Bruzzese-Sillard, C., Durand, H., Jaouen, P., Faure, E., Belgacem, N.,Zeno,E., et Bras, J.(octobre 2019). « Cellulose nanofibrils (CNF) as active membranes for drug release » 6th EPNOE International Polysaccharide (OC120), Portugal.

[O3] Bruzzese-Sillard,C; Kaima,J., Castro, E., Viguié, J., Charlier, Q., Preechawuttipong, I., Peyroux, R., Mauret, E., Dufresne , A. (octobre 2021) «Bio-based composites made from bamboo fibers with high lignin contents: a multiscale analysis » 7th EPNOE International Polysaccharide (S12-0-02), Nantes.

[O4] Saulais, M., Salem, S., Bruzzese-Sillard, C., Benoot,N., Choisy, P., Dufresne, A. (28 August - 1 September). Biobased and UV-sensitive nanoparticles » EuChemS2022 Chemistry Congress, Lisbonnes.

1.6.4 Communications par poster

[P1] Bruzzese-Sillard, C., Brown, E., Laborie, M-P., Dufresne, A., et Bras, J. (2010). Mechanical properties of bionanocomposites with bacterial cellulose nanofibers and bacterial cellulose whiskers. From Abstracts of Papers, 239th ACS National Meeting, CELL-55, San Fransisco.

[P2] Bras, J., Hassan, M-L., Bruzzese-Sillard, C., Hassan, E., et Dufresne, A., (2010). Mechanical and barrier properties of bionanocomposites with cellulose whiskers from bagasse. From Abstracts of Papers, 239th ACS National Meeting, CELL-41, San Fransisco

[P3] Bras, J., Bruzzese-Sillard, C., Duréault, P., Chauve, G., Belgacem, N., Bouchard, J., Dufresne, A. (2011). Méchanical properties of nanocomposites with industrial redispersable dried nanocrystalline cellulose . Biopol, Strasbourg.

[P4] Lenfant, G., Talja, R., Bruzzese-Sillard, C., Poppius-Levlin, K., Roussiere, F., et Bras, J. (2012). « Valorization of cellulose nanocrystals in xylan-based matrix for advanced packaging products » From Abstracts of Papers, 243rd ACS National Meeting, CELL-96, San Diego.

[P5] Malladi, N., Bruzzese-Sillard, C., Dufresne, A., et Bras, J. (2013). « Preparation and properties of styrene butadiene rubber cellulose nanocrystals composites and comparison with natural rubber composites ». From Abstracts of Papers 3rd EPNOE International Polysaccharide Conference P-123, Nice.

[P6] Gicquel, E., Martin, C., Bruzzese-Sillard, C. et Bras, J. (2015). Cellulose nanocrystals as new bio-based coating for improving fiber based mechanical and barrier properties. From Abstracts of Papers 4th EPNOE International Polysaccharide Conference P-70, Pologne.

[P7] Bruzzese-Sillard, C., Valle Delgado, J., Espino, E., Ostenberg, M., et Julien Bras. (2015). Influence of chemical grafting of cellulose nanocrystals in interfacial force with PLA measured by AFM. From Abstracts of Papers 4th EPNOE International Polysaccharide Conference P-84, Pologne.

[P8] Bruzzese-Sillard, C., Valle Delgado, J., Espino, E., Ostenberg, M., et Julien Bras. (2016). Adhesion measurement in nanocellulose composite with AFM. From Abstracts of Papers International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, Grenoble.

[P9] Bruzzese-Sillard, C., et Bras J., (2016). Nanocellulose and Health: State of the art. From Nanosafe 5th International Conference on health and safety issues related to nanomaterials, Grenoble.

[P10] Bras, J., Durand, H., Bruzzese-Sillard, C., Jaouen, P., et Zeno, E. Mar. (31-Apr. 4, 2019). Cellulose nanofibrils from wood for drug molecule immobilization and release. in Abstracts of Papers, 257th ACS National Meeting & Exposition, p. CELL-0409, Orlando, FL, United States.

[P11] Saulais, M., Salem, S., Bruzzese-Sillard, C.; Benoot, N., Choisy, P., Dufresne, A. (19-22 octobre 2022). Biobased and UV-sensitive nanoparticles » Seventh International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Gênes.

Bilan des projets et des encadrements

J'ai participé de manière significative à **34 projets de recherche**.

J'ai encadré, ou co-encadré, **16 stagiaires** (de bac+2 à Bac+5) et j'ai régulièrement participé à l'encadrement de doctorants accueillis au laboratoire pour des périodes allant de quelques semaines à plusieurs mois.

Je co-encadre **1** doctorante sur un projet de thèse CIFRE.

J'ai participé à la rédaction de **24** publications dont **3** publications qui sont en cours de soumission (**1** en tant que **première auteure**), **11** posters, **3** communications orales, **1** séminaire.

J'ai participé de manière significative au dépôt de :

- **1 demande de financement** pour un STSM (2014) : séjour d'une semaine dans un laboratoire finlandais
- 8 projets de recherche dont 5 financés
- **1 projet équipement** Grenoble INP dont j'ai obtenu le financement (120000 €) pour l'achat d'un analyseur mécanique dynamique à environnement contrôlé

J'ai mis en place un laboratoire de microbiologie de niveau 2, indispensable à l'avancement de 8 thèses dont 1 en cours.

Encadrement ou participation à l'encadrement de TP : environ 320 heures réparties sur cinq années.

II. Utilisation des fibres
lignocellulosiques en tant que renfort
pour les biocomposites : Revue
bibliographique

TABLE DES MATIERES

II Utilisation des fibres lignocellulosiques en tant que renfort pour les biocomposites : Revue bibliographique	35
Introduction	39
II.1 Les composites	39
II.1.1 Les polymères	40
II.1.2 Les fibres	45
II.2 Procédés de préparation des composites	72
II.2.1 Architecture des renforts fibreux	72
II.2.2 Procédés d'élaboration des composites	78
II.3 Interfaces et interphases dans les composites	81
II.3.1 Modification des renforts lignocellulosiques	83
II.3.2 Modification chimique des renforts lignocellulosiques	85
II.3.3 Modification par adsorption des renforts lignocellulosiques	88
II.4 Caractérisation multiéchelles des composites	90
II.4.1 Analyse AFM :	91
II.5 Positionnement des travaux de ce manuscrit.	98
Références bibliographiques	99

Introduction

Cette première partie relate l'utilisation des fibres lignocellulosiques dans le domaine des biocomposites. L'épuisement des ressources fossiles, ainsi qu'une prise de conscience générale sur les problématiques environnementales, notamment par la promulgation de la loi sur la transition énergétique et la croissance verte du 17 août 2015 et son extension aux produits plastiques à usage unique, ont engendré un intérêt particulier pour les biocomposites partiellement ou entièrement verts (Figure II 1).

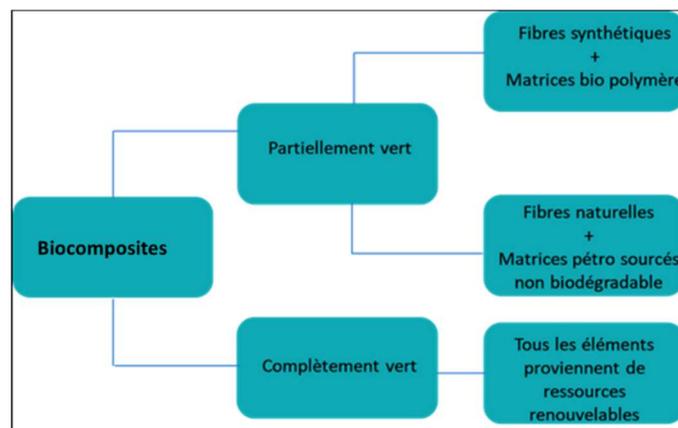


Figure II-1 Définition d'un biocomposite

Les projets de recherche présentés dans ce chapitre ont eu pour but de valoriser les fibres végétales et leurs dérivés en tant que renfort dans les matériaux composites. Trois principaux renforts ont été étudiés : la nanocellulose obtenue à partir des fibres de bois, des fibres de lin et de bambou.

II.1 Les composites

Les composites sont des matériaux hétérogènes, la plupart du temps anisotropes. Ils sont composés d'au moins deux constituants différents, la matrice qui joue le rôle de phase continue et assure l'absorption des chocs et le renfort qui assure la tenue mécanique. L'intérêt de ces matériaux est d'apporter une amélioration des propriétés d'usage par rapport aux matériaux sources, notamment dans l'augmentation de la légèreté, de la rigidité, de la résistance thermique....

Le classement des composites peut se faire de différentes manières :

i) En fonction de la nature de leur matrice :

- Les composites à matrice métallique très utilisés dans l'aérospatiale, mais également pour l'automobile.
- Les composites à matrice inorganique, tels que les bétons et les céramiques...
- Les composites à matrice polymère qui regroupent les matériaux à matrice thermodurcissable, les matrices thermoplastiques et les élastomères.

ii) En fonction de la nature des fibres de renfort

- Composites à base de fibre de verre
- Composite à base de fibre de carbone
- Composites à fibres organiques (kevlar)
- Composites à base de fibres de bore, de carbure de silicium
- Composites à fibres hybrides

iii) En fonction du type de renfort

- Composites à renforts particuliers
- Composites à renforts fibres continues (fibres longues) ou bien discontinues (fibres courtes)
- Composites de structure : laminés ou sandwichs

II.1.1 Les polymères

La science des polymères est relativement nouvelle en comparaison à leur mise en œuvre. Par exemple, la vulcanisation du caoutchouc naturel a été utilisée dans les années 1820 alors que la notion de macromolécule n'est apparue que dans les années 1930 (Rudin & Choi, 2013). Le terme polymère signifie plusieurs parties. Un polymère est donc une macromolécule formée de plusieurs unités de répétition.

Ils peuvent être classés selon :

- Leur architecture : polymère linéaire, ramifié, réticulé, en étoile, dendrimère.
- Leur nombre de monomères de nature différente : homopolymère ou copolymère.
- L'ordre moléculaire : cristallin ou amorphe.

Leurs propriétés qui sont classées par élastomères et plastiques (polymères thermodurcissables ou thermoplastiques). Ils sont essentiellement liés à l'arrangement des macromolécules entre elles, ce qui leur confère des propriétés mécaniques bien différentes.

Les élastomères sont des polymères linéaires qui sont faiblement liés entre eux, ce qui leur confère une grande déformabilité.

Les polymères thermodurcissables sont des composés qui, lorsqu'ils sont chauffés et par une réaction chimique, produisent un matériau très fortement lié, réticulé. Ils sont insolubles et infusibles, après réticulation, car leur dégradation survient avant. Ce sont généralement des composés à très hautes propriétés mécaniques (Figure II-2).

Les composés thermoplastiques sont souvent des polymères linéaires ou ramifiés qui, sous l'effet de la température et de la pression, passent d'un état vitreux à un état caoutchoutique (Figure II-2). Ils sont fusibles, solubles et souvent recyclables en comparaison des polymères thermodurcissables.

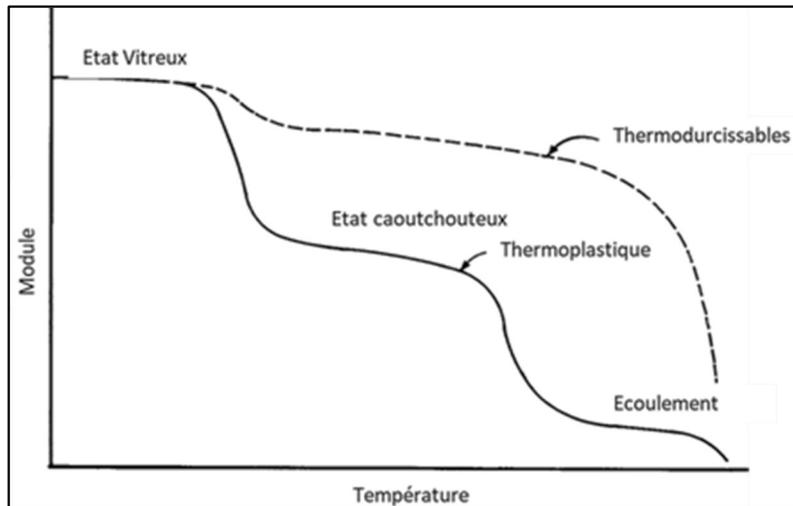


Figure II-2 Courbe du module idéal en fonction de la température pour un polymère thermodurcissable et thermoplastique (Ebewele, 2000)

II.1.1.a Le polypropylène

Le polypropylène, dont le monomère est représenté sur la Figure II-3, est un homopolymère linéaire thermoplastique représentant 21 % des matières plastiques. Il est obtenu par polymérisation catalysée du propylène (Figure II-4). La synthèse la plus connue est celle de Ziegler et Natta qui utilise des catalyseurs organométalliques et halogène de métal qui vont « ouvrir » la double liaison du propylène et induire une polymérisation en chaîne cationique (Castonguay & Rappe, 1992).

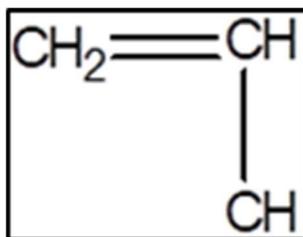


Figure II-3 Monomère du polypropylène

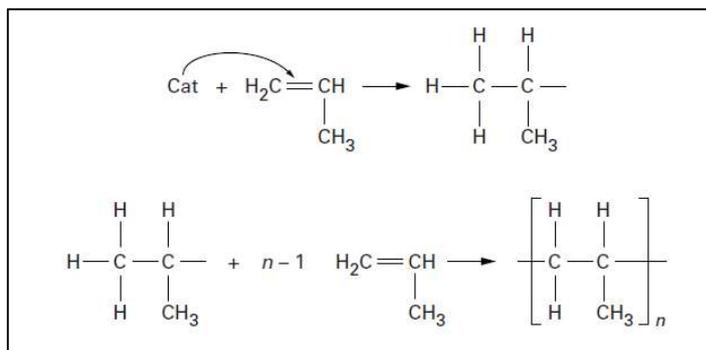


Figure II-4 Action simplifiée du catalyseur(Cat) lors de la polymérisation en chaîne du polypropylène (Duval, 2004).

La plupart des polypropylènes commerciaux sont dits isotactiques (Castonguay & Rappe, 1992) comme illustré sur la Figure II-5 où l'on constate que les groupements méthyle sont tous du même côté du plan. À l'inverse, on parlera de polypropylène syndiotactique, si les groupements se trouvent de part et d'autre du plan, de manière alternative. Si cette alternance est aléatoire, on parlera de polypropylène atactique.

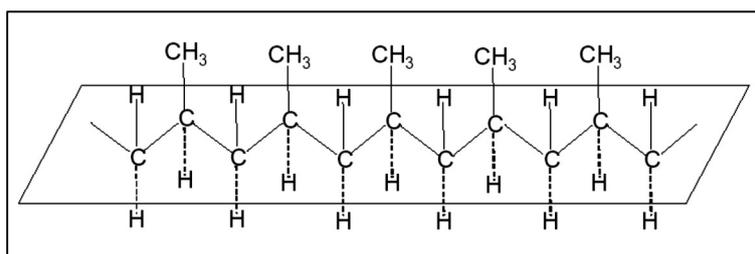


Figure II-5 Polypropylène isotactique (Vite, 2009)

II.1.1.b Les biopolymères

Le marché des biopolymères est en croissance constante comme on peut le constater sur la Figure II-6. La production en 2021 est de 2,42 millions de tonnes (Plastics_the_facts-WEB-2020_versionJun21_final-1) ce qui correspond à moins de 1% du marché global des plastiques mondiaux, la prévision étant pour 2026, de 7,59 millions de tonnes. L'utilisation de ces bioplastiques est prépondérante dans les emballages flexibles (Figure II-7).

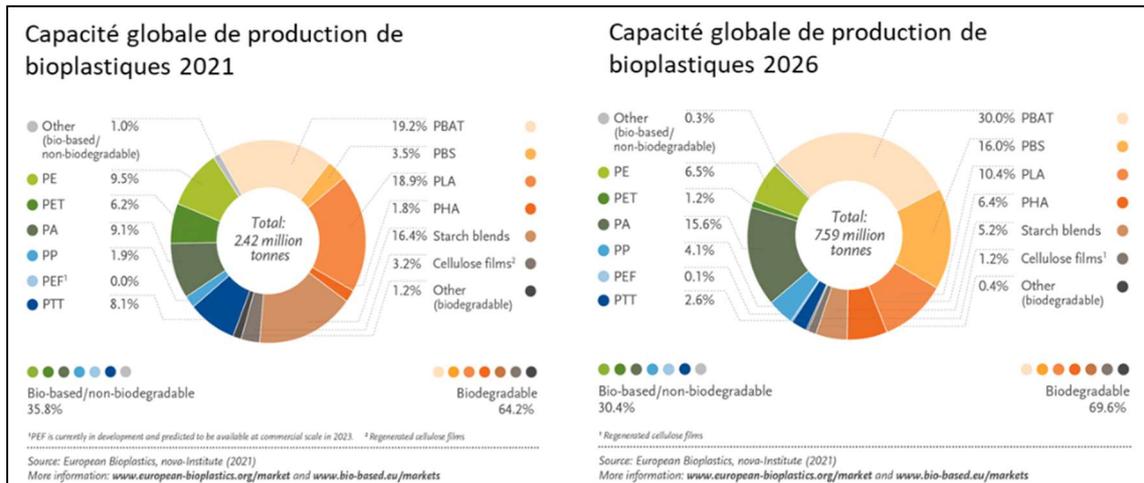


Figure II-6 Pourcentage des bioplastiques produits par type

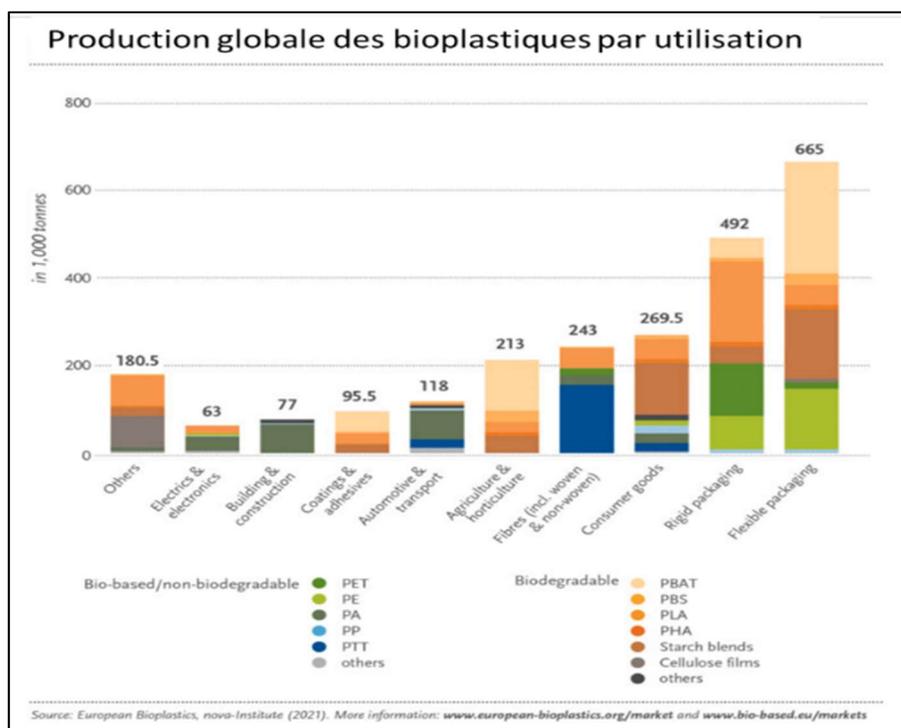


Figure II-7 Production des bioplastiques en fonction de leurs utilisations

Le polypropylène biosourcé

Le polypropylène biosourcé peut être obtenu par fermentation du glucose (Figure II-8) cependant, ce procédé est encore peu répandu, ce qui a pour conséquence une faible production. La production globale de PP en 2021 représente 1,9 % des bioplastiques produits (Figure II-7) bien qu'il commence à

être utilisé dans le domaine de l'industrie automobile. Des voies prometteuses sont, à ce jour, à l'étude à partir du méthanol à la place de l'isopropanol ceci afin de pouvoir utiliser les installations industrielles du méthanol pétrochimique.

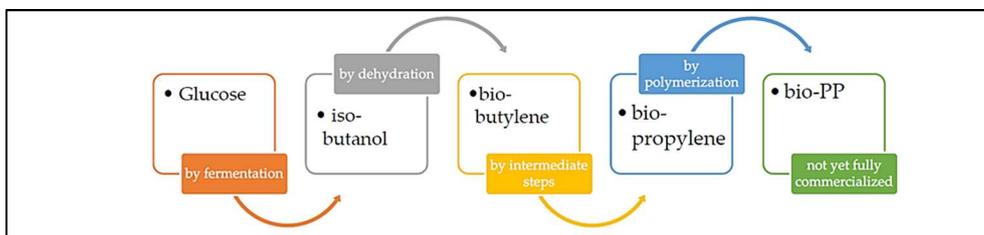


Figure II-8 Procédé d'obtention du polypropylène biosourcé (Siracusa & Blanco, 2020)

II.1.1.c Le PLA

L'acide polylactique ou polylactide (PLA) est un polyester aliphatique. Ce biopolymère, compostable et biosourcé, est obtenu à partir de l'acide lactique (Penu & Helou, 2017). Il peut être synthétisé par fermentation ou par un procédé chimique à partir de la betterave, du maïs ou de la canne à sucre. L'acide polylactique est obtenu pour la première fois en 1845 par Théophile-Jules Pelouze. En 1934, Wallace Carothers développe un procédé de production de PLA basé sur une réaction de polycondensation linéaire de l'acide lactique. Dans les années 90, la société Cargill développe la polymérisation du PLA de haute masse molaire via un procédé de polymérisation par polyaddition, grâce à la réaction d'ouverture de cycle du lactide, initiée par voie anionique ou cationique (Figure II-9).

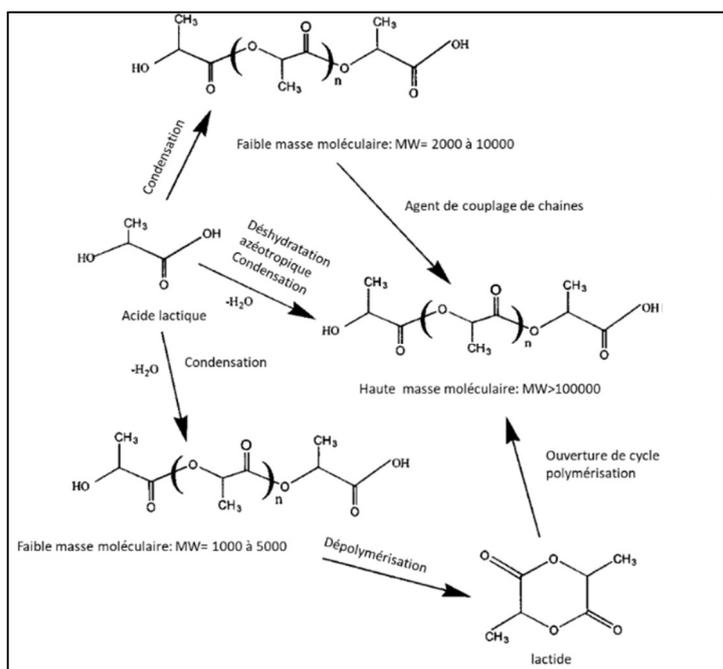


Figure II-9 Synthèse du PLA inspiré de (Garlotta, 2002)

II.1.2 Les fibres

Les fibres synthétiques

Les fibres synthétiques les plus communes dans le domaine des composites sont essentiellement les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres aramides telles que le Kevlar. Ces types de fibre sont de nos jours encore les plus utilisés dans le domaine de l'automobile, de la construction, de l'aéronautique... Dans le Tableau II-1 sont répertoriées les caractéristiques mécaniques principales de fibres connues sous le nom de fibres synthétiques.

Tableau II-1 Propriétés mécaniques en traction de quelques fibres synthétiques (HM haut module, HT haute résistante)(Baley, 2020,Caramaro, 2005)

Fibres	diamètre (µm)	longueur	Masse volumique g/m ³	Module d'Young (Gpa)	Contrainte à la rupture (Gpa)	Allongement maximal (%)
verre E	5-25		2.6	73	2,500	3.5
Verre R			2.53	86	3,300	3.3
Carbone HM	5-8		1.81	392	2,74	2
Carbone HT			1.76	200	3,53	1
Para aramide HM	12		1.45	120	2900	1.9

II.1.2.a Les fibres naturelles végétales

Les fibres naturelles ont un coût de production plus faible que les fibres synthétiques comme le décrit le Tableau II-2. Elles sont renouvelables et de densité généralement plus faible (Tableau II-1 et Tableau II-3). Elles ont un module de traction spécifique relativement élevé.

Tableau II-2 Coût et énergie de production de fibres synthétiques et naturelles (Peças et al., 2018)

Fibres	Coût de production (US\$/tonne)	Energie (GJ/tonne)
Verre	1200-1800	30
Carbone H	12500	130
Fibres naturelles	200-1000	4

Les fibres végétales sont des cellules mortes regroupées en faisceaux (2011 - *Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité*). Elles peuvent être classées selon leur origine végétale en sept catégories, représentées dans la Figure II-10 (Ramamoorthy *et al.*, 2015). Elles se présentent sous différentes formes, poils, fibres dures... et sont classées selon leur utilisation principale : elles peuvent ainsi être considérées comme des sous-produits ou non, selon les cas. Par exemple, les fibres de chanvre ou de lin, cultivées uniquement pour l'utilisation des fibres, sont classées dans le groupe primaire alors que les fibres issues du coco ou de l'ananas sont considérées comme des sous-produits et font donc partie du groupe secondaire (M.R. *et al.*, 2019).

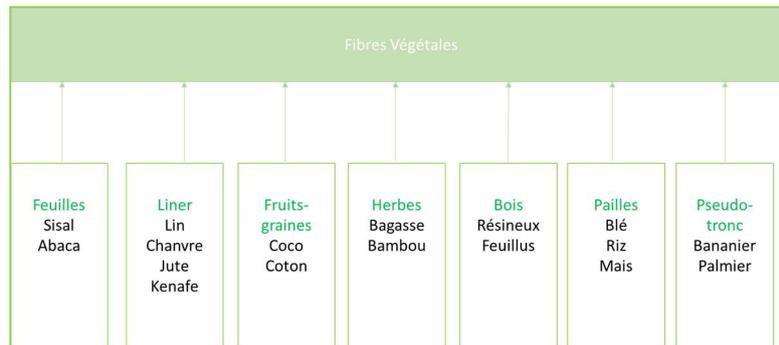


Figure II-10 Schématisation de la classification des fibres végétal (Baley, 2020)

Les fibres végétales représentées dans la Figure II-11 sont composées de deux parois cellulaires. La paroi primaire est peu riche en cellulose et cette dernière est organisée en microfibrilles distribuées de manière aléatoire. La paroi secondaire est elle-même composée de 3 sous-parties. Elle est plus riche en cellulose et la partie S2, la plus épaisse, joue un rôle prépondérant dans les propriétés mécaniques. L'orientation de la cellulose dans cette partie est caractérisée par l'angle θ formé par ses microfibrilles. Le lumen au centre de la fibre est un espace creux.

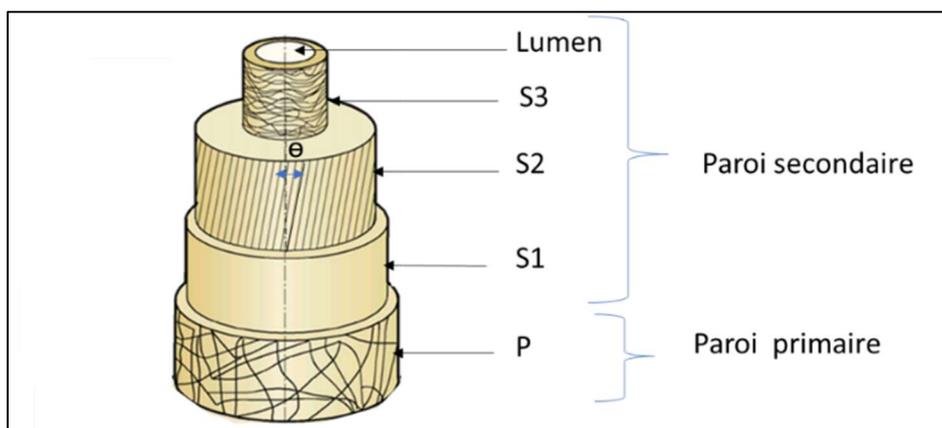


Figure II-11 Structure de la fibre végétale adaptée de (Baley, 2020b) (M.R. *et al.*, 2019) (rapport de stage Eder Castro)

Ces fibres peuvent avoir des propriétés différentes tant d'un point de vue morphologique que mécanique, comme indiqué dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 Propriétés morphologiques et mécaniques des fibres naturelles les plus étudiées (Bourmaud et al., 2018)

	Longueur (mm)	Diamètre (µm)	Densité (g/cm ³)	Fibres élémentaires ou faisceaux de fibres pour sur lesquels les données mécaniques ont été obtenues	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (Mpa)	Allongement maximal (%)
<i>Musa textilis</i> (Abaca)	2-12	6-53	1,5	Faisceaux de fibres	17,1-18,4	755-798	8,8-6,2
<i>Stippa tenacissima</i> (Alfa)	2-5	5-10	1,4	Fibres élémentaires et faisceaux	31,0-71,0	679-1480	2,4-2,8
<i>Bambusoidae</i> (Bambou)	0,5-5	5-40	1,15-1,41	Fibres élémentaires	32,0-43,7	1200-1610	3,8-5,8
<i>Cocos nucifera</i> (Coir)	0,28-1,1	5,6-19,5	1,15-1,3	Faisceaux de fibres	3,39-17,3	131-343	3,7-44,7
<i>Linum Usitatissum L</i> (Lin)	6-80	12,4-23,9	1,53-1,54	Fibres élémentaires	37,2-75,1	595-1510	1,6-3,6
<i>Gossypium SP</i> (Cotton)	10-60	12-38	1,5-1,6	Fibres élémentaires	5,5-13,0	278-800	3-10
<i>Canabis Sativa</i> (Chanvre)	5-55	10,9-42,0	1,4-1,6	Fibres élémentaires et faisceaux	14,4-44,5	285-889	0,8-3,3
<i>Hibiscus cannabinus</i> (Kenafe)	2,1-2,7	2,1-36	1,45	Fibres élémentaires	19	983	4,5
<i>Boehmia nivea</i> (Ramie)	120-150	10-50	1,5	Fibres élémentaires	24,5-65	560-900	1,2-2,5
<i>Agave sisalana</i> (Sisal)	0,5-8	10-20	1,45	Faisceaux de fibres	9,0-25,0	347-577	2,3-5,45
Bois (différentes espèces)	1-8	10-60	1,44-1,50	Fibres élémentaires	15,4-27,5	553-1300	3-7

Ces fibres naturelles lignocellulosiques peuvent être considérées comme des biocomposites naturels composés de fibres de cellulose comme renfort et de lignine comme phase continue. Les hémicelluloses et pectines jouent un rôle de compatibilisant. Dans le Tableau-4 sont répertoriées les compositions chimiques des fibres naturelles les plus utilisées dans les biocomposites.

Tableau II-4 Composition chimique (en pourcentage) de quelques fibres végétales (Bourmaud et al., 2018)

	Cellulose	Hemicellulose	lignine	pectine	Cire /Extractibles
<i>Musa textilis</i> (Abaca)	60,8-68,0	17,5-21,0	5-15,1	<1	<1
<i>Stippa tenacissima</i> (Alfa)	43,9-48,0	25,7-37,5	14,9-23	1	1-3
<i>Bambusoideae</i> (Bambou)	36,1-43,4	11-4-16,6	20,5-28,5	<1	1-4
<i>Cocos nucifera</i> (Coir)	32,0-43,4	0,3	40-45,8	3	0-6
<i>Linum Usitatissum</i> L (Lin)	60-85	14,0-20,6	1-3	1,8-15,0	1-6
<i>Gossypium SP</i> (Cotton)	82,7-98	4-5,7	0,7	4	2-3
<i>Canabis Sativa</i> (Chanvre)	55-90	12	2-5	3	1,7
<i>Hibiscus cannabinus</i> (Kenafe)	52,0-61,2	18,5-29,7	12,9-16,1	3-5	<1
<i>Boehmia nivea</i> (Ramie)	61,8-76,2	5,3-16,7	0,6-9,1	0,3	<1
<i>Agave sisalana</i> (Sisal)	52,8-65	19,3	11,1-13,5	10-14	<1
Bois (différentes espèces)	38-45	19-39	22-34	0,4-5	<1

II.1.2.b Les principaux composés des fibres végétales

La cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant sur Terre. Elle est obtenue grâce à la photosynthèse et constitue l'élément majeur de la paroi cellulaire des végétaux. La Figure II-12 schématise l'organisation structurale de l'échelle de la plante au cellobiose.

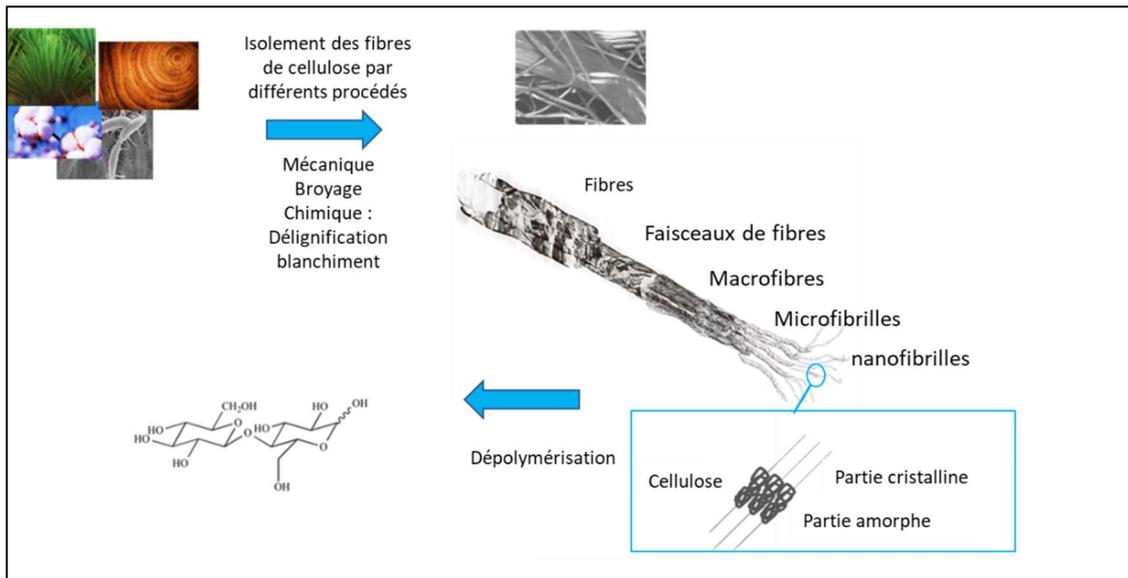


Figure II-12 De la matière première renouvelable au cellobiose (adapté de Klemm et al. (2005), ARBOCEL - Fibres et Poudres de Cellulose | Agrobiobase, la vitrine des produits biosourcés).

Cellulose est le terme employé dès 1839 dans un rapport de l'Académie française sur le travail de Payen, chimiste français, qui a extrait pour la première fois, par des traitements chimiques acides ou organiques, ce polymère de plusieurs plantes. Grâce à des analyses élémentaires, la formule moléculaire a pu être déterminée ($C_6H_{10}O_5$) et l'isomérisme observé avec l'amidon. Il faudra cependant attendre 1920, avec les travaux de Herman Staudinger pour établir sa structure (Figure II-13). La cellulose est un polymère carbohydrate formé d'une répétition d'un motif β -D- glucopyranose, lié par des liaisons acétal entre un groupement hydroxyle en C4 et le carbone en C1 (Baghaei & Skrifvars, 2020),(O'Sullivan, 1997).

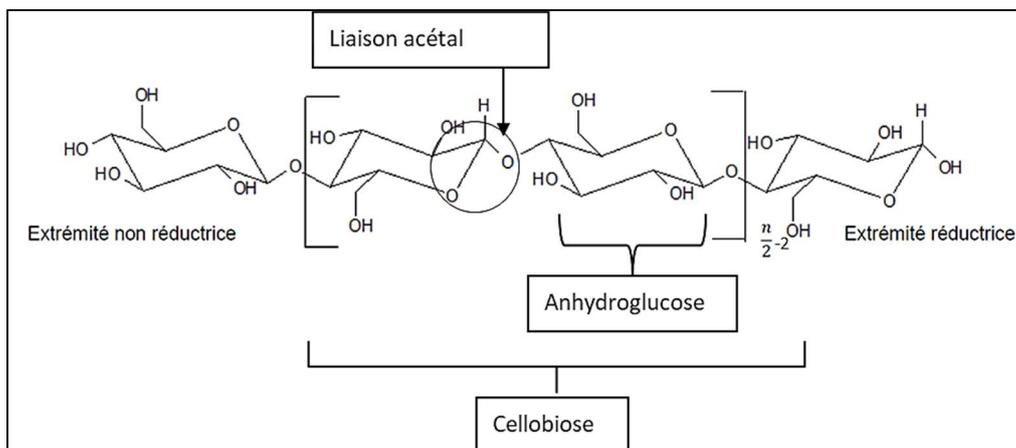


Figure II-13: Structure moléculaire de la cellulose, adapté de (Baghaei & Skrifvars, 2020)

Cette structure moléculaire apporte à ce polymère toutes ses caractéristiques si particulières (Klemm *et al.*, 2005) : faible solubilité dans les solvants, caractère hydrophile très marqué, chiralité et dégradabilité. La multitude des liaisons faibles hydrogène intra- et intermoléculaires lui confère une structure semi-cristalline, comme le montre la Figure II-14.

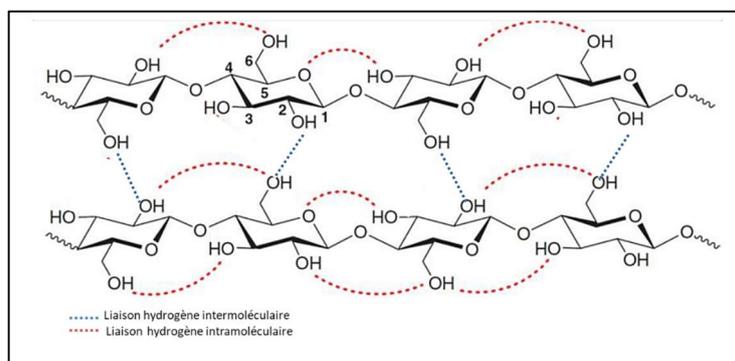


Figure II-14: Liaisons hydrogène dans la cellulose, adapté de Kang *et al.* (2013)

Grâce aux fonctions hydroxyles présentes, cette macromolécule peut se trouver sous quatre formes d'allomorphes différentes : cellulose I, cellulose II, cellulose III et cellulose IV. La cellulose I ou cellulose native est un empilement de feuillets de même sens. La cellulose II ou cellulose régénérée est un empilement de feuillets de sens opposé : elle est obtenue par traitement sodique fort de la cellulose I. Cette transformation, thermodynamiquement plus stable, est donc irréversible. La cellulose III est obtenue par un traitement ammoniacal de la cellulose native. La cellulose IV est obtenue par chauffage de la cellulose III dans le glycérol. Elle a déjà été observée dans la nature (Pérez, 2006).

La lignine

La lignine est le deuxième biopolymère le plus abondant sur Terre. Son nom est apparu pour la première fois en 1819. Elle a un rôle majeur dans les propriétés mécaniques des végétaux, elle est responsable en partie de la rigidité. La lignine est un biopolymère amorphe, formé de monomères de type phényl propane liés entre eux sans répétition particulière. Sa polymérisation débute par une oxydation radicalaire déshydrogénante de trois unités phénoliques schématisées dans la Figure II-15 et la Figure II-16. Leurs proportions diffèrent d'une espèce végétale à l'autre. Les radicaux formés possibles sont multiples et leurs couplages également, entraînant une grande variété de liaisons dans la structure.

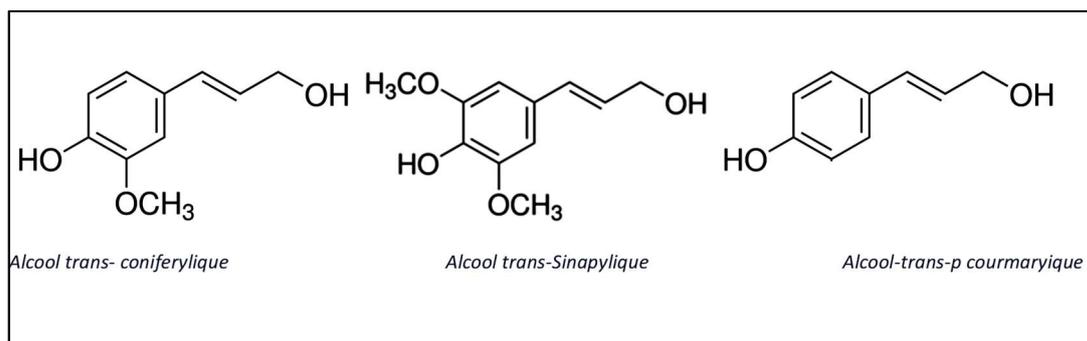


Figure II-15 Précurseurs alcool phénolique de la lignine

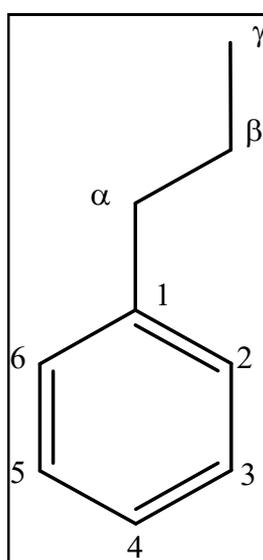


Figure II-16 Numérotation des carbones des unités phenylpropane

Ces liaisons peuvent être de type carbone-oxygène-carbone (66%) et de type carbone-carbone (34%). Les liaisons éther prépondérantes sont les liaisons β -O-4 (plus de 40% des liaisons dans le bois et entre 67 et 75% dans le bambou (Wen et al., 2013)), suivies des liaisons α -O-4, puis 4-O-5, γ -O-4, γ -O- α . Les liaisons carbone-carbone prépondérantes sont 5-5 (5-20%) et β -5 (5-10%), suivies de β -1, β -6 et β - β . Ces proportions peuvent être différentes selon l'origine botanique de l'espèce végétale. Bien qu'actuellement la structure de la lignine soit encore méconnue, les avancées techniques notamment en RMN, permettent d'identifier de manière précise les motifs et la répartition des liaisons. Les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique conduisent aux unités respectives H (p hydroxy-phenyl), G (guaiacyl), S (syringyl) dans la structure de la lignine. La première modélisation acceptable d'une structure de la lignine a été publiée par Adler en 1977 (Figure II-17).

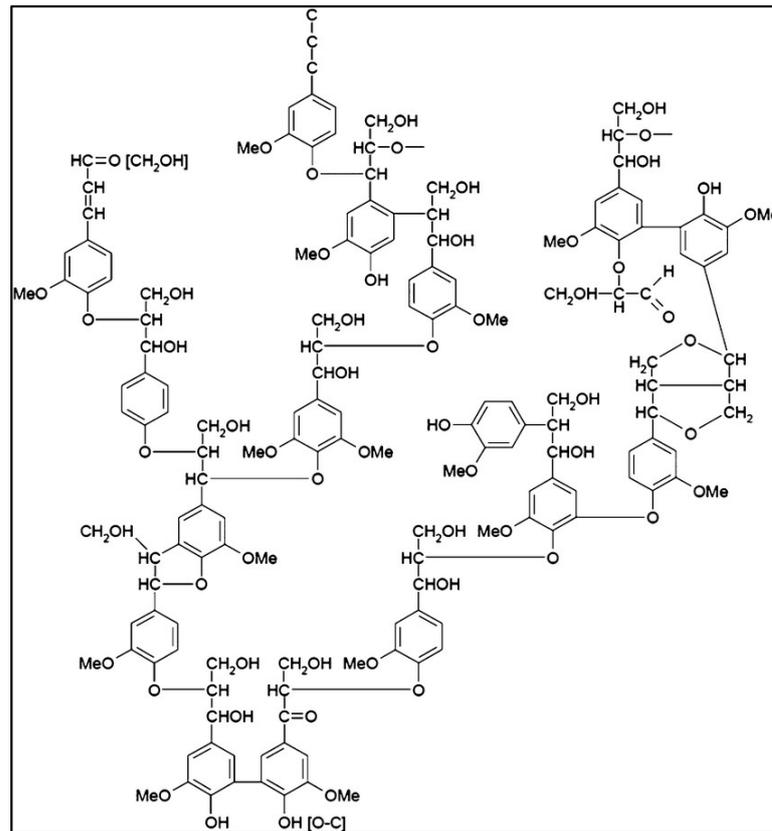


Figure II-17: Schématisation de la lignine contenue dans le bois de résineux inspiré de Adler, (1977)

Extraction de la lignine.

Le procédé Kraft

Il met en jeu l'action du sulfure de sodium en milieu alcalin à température élevée (170°C). Ce procédé fait intervenir deux réactions, une dépolymérisation et une condensation. La dépolymérisation se produit par clivage de la liaison β -O-4, aboutissant à une grande présence de phénol libre et à une forte diminution de la masse molaire, augmentant la solubilité du polymère en milieu alcalin. La réaction concurrente de condensation est obtenue à partir de carbanions formés lors de la cuisson, ce qui permet la formation de liaisons dites condensées. La lignine issue du procédé Kraft est très différente de la lignine native et possède des masses molaires faibles.

Le procédé bisulfite

Les ligninosulfonates sont obtenus par rupture des liaisons α -O-4 par action des ions sulfites ou hydrogénosulfites, à pH acide et à une température plus basse (entre 120 °C et 140 °C) que celle utilisée par le procédé Kraft. L'addition de groupements sulfonates amène une plus grande solubilité de la lignine dans l'eau. Les lignines obtenues sont à haute masse molaire, riches en groupements fonctionnels mais d'une pureté relativement faible.

Le procédé organosolv

Ce procédé fait intervenir plusieurs solvants qui permettent de solubiliser la lignine et les hémicelluloses. La lignine est séparée des hémicelluloses par re-précipitation de celle-ci et elle est récupérée après distillation des solvants. Ce procédé permet d'obtenir des molécules pures et il est plus écologique grâce au recyclage des solvants. Mais il reste coûteux.

Ces trois procédés permettent d'obtenir des lignines industrielles. D'autres procédés d'extraction sont à l'étude comme ceux permettant la production de lignines alcalines catalysées ou non par les anthraquinones, ceux mettant en œuvre des liquides ioniques ou des solvants eutectiques ou ceux correspondant à des traitements pyrolytiques ou par explosion à phase vapeur.

Le procédé à la soude

Ce procédé très utilisé pour les fibres issues de plantes annuelles et est aussi un procédé d'extraction de la lignine, sera détaillé ultérieurement.

Utilisation de la lignine

Bien qu'utilisée principalement comme source d'énergie, on retrouve la lignine dans les adhésifs, dans la production de la vanilline et en tant que stabilisatrice d'émulsions grâce à ses propriétés tensioactives. En effet, la présence de groupements polaires tels que les acides carboxyliques, les groupement hydroxyles et apolaires tels que les chaînes aliphatiques et aromatiques, confèrent à la lignine un comportement amphiphile (Sipponen *et al.*, 2018, Rakotovelo *et al.*, 2019).

Elle est de plus en plus étudiée pour ses propriétés antioxydantes et antibactériennes (Domenek *et al.*, 2013). Sa structure particulière, son faible coût, et son abondance en font une candidate idéale dans le design de nouveaux matériaux composites biosourcés. Aux faibles températures, les liaisons de faible énergie comme les liaisons de van der Waals, confèrent à cette macromolécule un comportement thermoplastique (Cui *et al.*, 2013). Aux températures élevées, son comportement se rapproche des polymères thermodurcissables : en effet, de petites molécules créées lors de la décomposition viennent réticuler le réseau tridimensionnel (Kubo & Kadla, 2005).

La lignine dans les composites

Durant ces 20 dernières années, de nombreuses études ont démontré l'utilité de la valorisation de la lignine et de ses dérivés dans le domaine des matériaux composites (Thakur *et al.*, 2014, Collins *et al.*, 2019). La lignine peut être utilisée comme matrice, comme additif ou comme renfort. Collins *et al.* (2019) ont tenté de classer les utilisations des lignines en fonction de leur rôle dans les composites.

Lignine en tant que matrice.

Des matériaux industriels ont été développés à partir de lignine tel que l'ARBOFORM (brevet WO2010139056A1, 2010), qui est un mélange de lignine et de cellulose. Ce produit peut être utilisé dans les procédés industriels classiques comme le moulage par injection.

Avec des températures de fusion comprises entre 140 et 160°C et un comportement thermique complexe, la lignine a été utilisée comme matrice thermoplastique avec des renforts à fibres végétales comme le chanvre, le lin et le bois (Liu *et al.*, 2015). Li *et al.* (2015) ont étudié l'assemblage des panneaux de bambou par pressage à chaud, avec ajout de lignine. Ils ont démontré que, lors du

chauffage, la lignine se comportait comme un thermoplastique. En effet, grâce à la diminution de sa viscosité lors de la fusion, elle se fixe de manière homogène sur la surface des fibres. Ils ont également démontré que ce phénomène ne pouvait se produire que sous une certaine pression. Cependant, ces résultats ne sont basés que sur des mesures mécaniques et des études complémentaires seraient nécessaires pour comprendre les phénomènes à l'origine de l'adhésion entre les panneaux. Dans cette étude, les auteurs se sont également intéressés aux liaisons chimiques de la lignine et ont constaté une diminution des groupements aryles β -O-4, une baisse de la masse moléculaire ainsi qu'une augmentation des groupements phénoliques lors du chauffage (Li *et al.*, 2015).

Tout ceci entraîne une augmentation des sites actifs de la macromolécule et favorise la formation des liaisons carbone-carbone et donc la cohésion entre les panneaux. Des réactions de dépolymérisation et d'autocondensation se produisent lors du procédé de chauffage sous pression.

Les composites contenant de la lignine.

L'utilisation de la lignine dans les composites peut entraîner une augmentation de l'indice de cristallinité, de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques (Collins *et al.*, 2019). La lignine peut être utilisée sous toutes ses formes, comme illustré sur la Figure II-18.

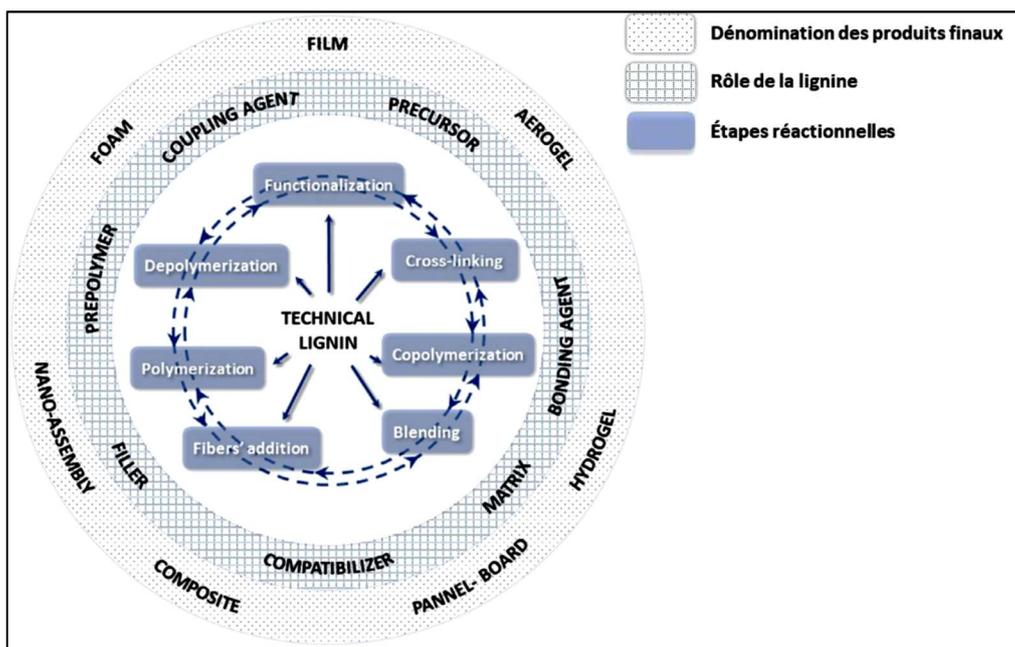


Figure II-18 Schématisation de l'utilisation de la lignine dans les matériaux composites (Tribot *et al.*, 2019)

Hémicelluloses

Les hémicelluloses peuvent représenter jusqu'à 35% de la masse totale de la biomasse végétale. Ce sont des polymères ou copolymères ramifiés ou substitués par exemple avec des groupements carboxyles et composés d'unités saccharidiques (pentoses ou hexoses). Leurs chaînes sont beaucoup plus petites que les chaînes cellulosiques (entre 100 et 200 unités monomères) ce qui en font des composés plus sensibles aux traitements chimiques (Scheller & Ulvskov, 2010).

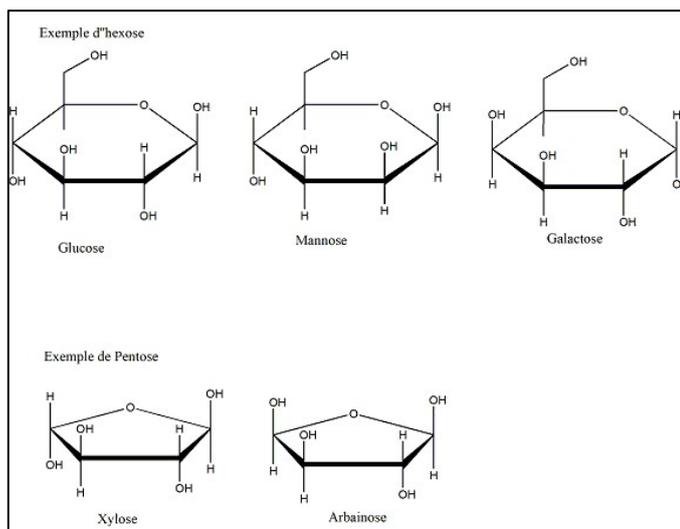


Figure II-19 Exemple d'unité monomère présents dans la biomasse végétale

Les hémicelluloses contenues dans les parois végétales sont en majorité de xylanes, des mannanes, des galactanes et des glucanes. Dans le paragraphe suivant, je ne développerai que le cas du xyloglucane.

Le xyloglucane

Sa structure consiste en un squelette linéaire β -(1-4) D-glucopyranosyl, lié à trois unités α -(1-6) xylose, qui peuvent être substituées par des résidus β -(1-2) galactosyl et quelques fois par des résidus arabinosyl ou fucosyl. Les interactions cellulose-xyloglucane sont encore controversées mais semblent être principalement le résultat de liaisons van der Waals ou hydrogène. Ce point est détaillé dans la partie modification par adsorption des renforts lignocellulosiques de ce chapitre. Ce composé additionné à la cellulose a souvent montré des effets importants sur les propriétés mécaniques pour l'industrie du textile et de la papeterie. Depuis quelques décennies, des recherches ont été menées pour l'utiliser dans des biocomposites en tant que compatibilisant, soit en copolymère (Zhou *et al.*, 2007), soit par adsorption sur les fibres végétales (Teeri *et al.*, 2007).

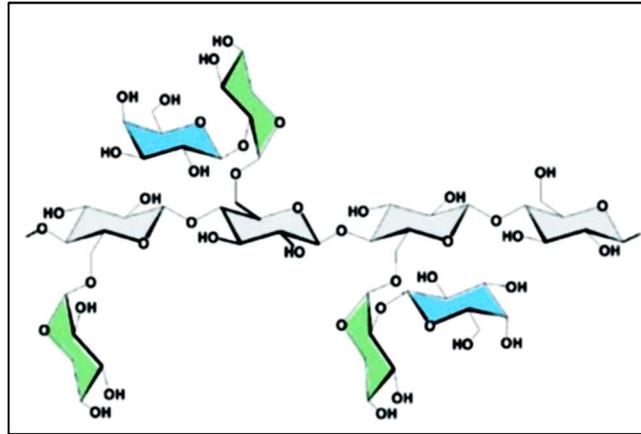


Figure II-20 Structure du xyloglucane, en gris -le squelette β -1,4-d glucane avec la ramification des chaînes xylose en vert et du galactose en bleu (Park & Cosgrove, 2015)

Les pectines

Les pectines sont des polysaccharides formés d'une chaîne principale et de chaînes latérales. Elles sont constituées d'acide galacturonique (70%) , d'acide galacturonique méthylé et de rhamnose.

Les acides galacturoniques non méthylés peuvent créer des complexes avec les ions calcium qui entraînent la gélification des pectines. Privas & Navard (2013) se sont appuyés sur ces propriétés pour préparer des composites fibres de lin-lignine sulfonée calcique et pectines par thermocompression. Ils ont prouvé l'intérêt de ces molécules pour des panneaux composite lin-lignine en tant que compatibilisant. Ils ont obtenu une amélioration des modules élastique et de flexion par rapport à ceux obtenus avec les composites fabriqués avec les fibres non traitées. Ils attribuent ces résultats à d'une part, la création de liaisons lignine-pectine et d'autre part, à des fortes interactions pectines-polysaccharides présents sur la fibre. Ils ont mené leurs expériences avec et sans lavage à l'éthanol. Les composites fabriqués avec les fibres ont des propriétés mécaniques complètement dégradées

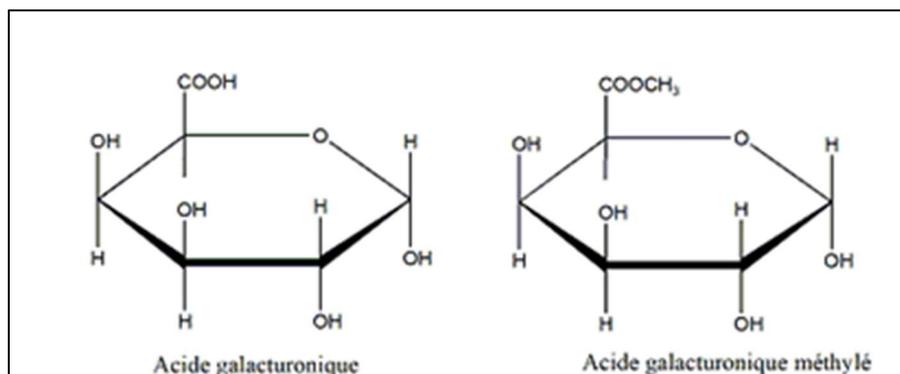


Figure II-21 Composés principaux des pectines

II.1.2.c Les fibres de bois

Les fibres issues du bois peuvent provenir des deux grandes familles, les résineux et les feuillus, qui ont des caractéristiques chimiques différentes notées dans le Tableau II-4 telles que leur teneur en lignine, en hémicellulose ce qui leur confère des propriétés mécaniques et structurales également différentes. Les composés sont regroupés sous l'appellation extractibles sont des composés qui peuvent être extraits par des solvants organiques. Ils regroupent les cires et les tanins. Elles ont également des spécificités morphologiques différentes. Ces fibres provenant du bois sont essentiellement utilisées dans l'industrie papetière et dans la formulation d'un nouveau matériau aux bonnes performances : la nanocellulose.

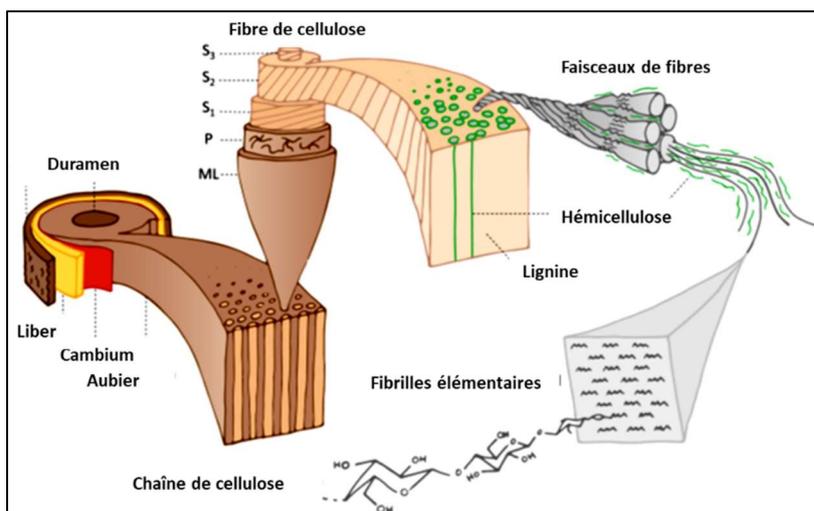


Figure II-22 Du bois à la cellulose inspiré de Banvillet (2021)

Comme décrit précédemment, la structure hiérarchique de la cellulose est à l'origine de la nanocellulose. Son intérêt s'est accru au cours de ces dix dernières années. A titre d'exemple, le nombre de publications traitant de la nanocellulose a été multiplié par cinq de 2000 à 2015 alors que le nombre total d'articles scientifiques parus durant cette période a été multiplié par 2,25 (Observatoire des Sciences et Techniques, 2018.). Elles présentent en effet des propriétés intéressantes, par exemple mécaniques, liées entre autres à leur facteur de forme qui est le rapport entre la longueur et la largeur qui est très élevé et à leur surface spécifique. En effet le module d'un CNC a été évalué dans la littérature à 120 *GPa*. Elles sont facilement modifiables chimiquement grâce à la présence de nombreux groupements donneurs hydroxyles. Elles peuvent être utilisées dans des applications diverses : les composites, les matériaux pour le domaine médical ou pour l'emballage (Dufresne, 2017)

Nanocellulose est un terme générique qui rassemble trois types de cellulose de dimensions nanométriques. Les deux premiers types sont obtenus à partir de fibres (stratégies descendantes), soit par traitement chimique, les nanocristaux, ou par traitement mécanique, les nanofibrilles (Figure II-23). Le troisième type de nanocellulose est la cellulose bactérienne, produite par des bactéries (stratégie ascendante).

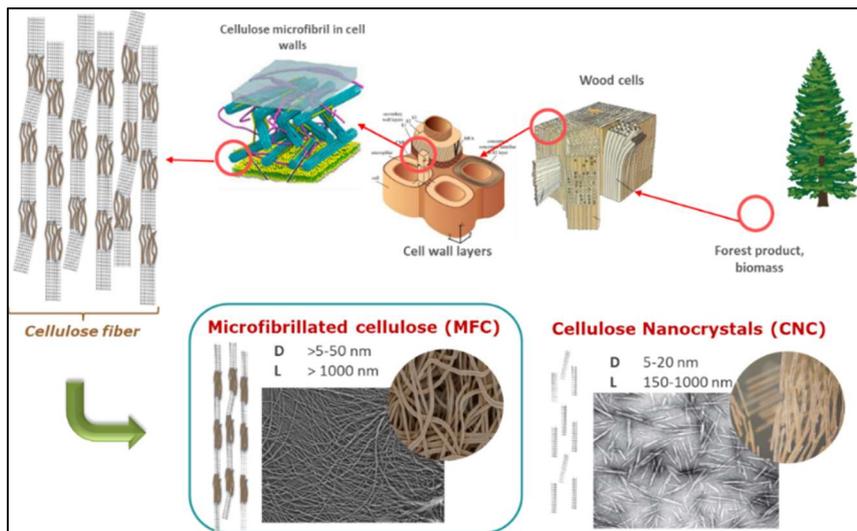


Figure II-23 Schéma d'obtention des nanocelluloses, adapté de (Espino Perez, 2014)

Les nanocristaux de cellulose (CNC)

Les nanocristaux de cellulose, terme employé depuis 2002 par Grunert & Winter (2002) sont formés de la région cristalline de la cellulose isolée par hydrolyse acide. En effet, l'ion hydronium permet le clivage des liaisons glucosides en pénétrant par les zones amorphes, plus fragiles, des fibres de cellulose, permettant la production de nanocristaux suivant le processus décrit dans la Figure II-24. (Rånby, 1951, Nickerson & Habrle, 1947).

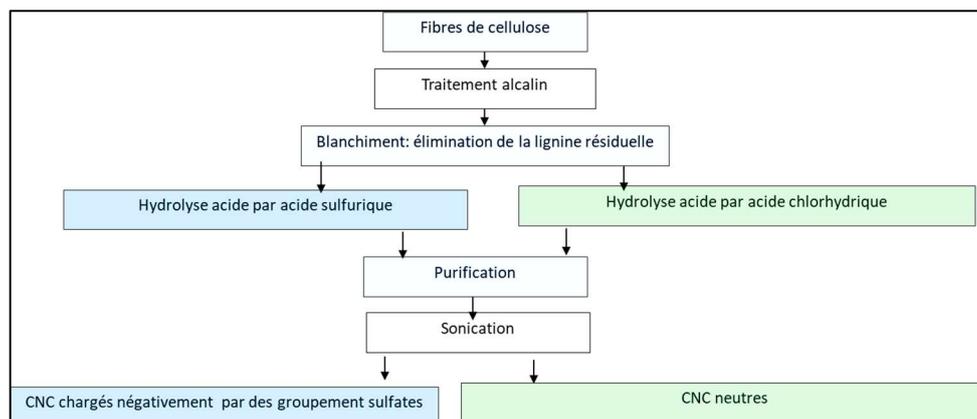


Figure II-24 Procédé d'obtention des CNC, adapté de Dufresne (2017)

Les traitements alcalins et le blanchiment dépendent du traitement d'hydrolyse qui les suit. Ceux-ci permettent l'élimination de la lignine, autre constituant important des fibres végétales. Les CNC obtenus ont des propriétés différentes selon la présence ou l'absence de charges de surface, ce qui a un impact direct sur leur dispersion dans les solvants polaires. Le procédé par hydrolyse à l'acide sulfurique est le plus largement employé et la commercialisation des nanocristaux obtenus par

cette voie a vu le jour à la fin des années 2000. Les propriétés finales (taille, cristallinité) de ces matériaux sont totalement dépendantes de la source de cellulose (Dufresne, 2017).

Nanofibrilles de cellulose (CNF)

Les nanofibrilles de cellulose, parfois nommées microfibrilles de cellulose, constituent une autre sorte de nanocellulose différentes des précédentes par leurs caractéristiques et par les procédés d'obtention.

Contrairement aux CNC qui sont rigides et fortement cristallins, les CNF présentent des facteurs de forme extrêmement élevés et ont gardé une partie amorphe ce qui leur confère une certaine flexibilité. Cela permet une formation de réseaux enchevêtrés intéressants notamment pour des applications dans le domaine du biomédical (Turbak, Snyder, and Sandberg, 1982, Herrick, Casebier, Hamilton, Sandberg, 1983).

Elles sont généralement obtenues par voie mécanique, broyage, microfluidisation, homogénéisation. Ces procédés provoquent de forts cisaillements qui permettent de désintégrer la paroi végétale. Ils font suite généralement à des prétraitements mécaniques, chimiques, enzymatiques qui permettent une meilleure fibrillation par fragilisation et/ou par augmentation de l'accessibilité de la fibre (Nechyporchuk *et al.*, 2016, Espinosa *et al.*, 2020). Cette famille de nanocellulose présente l'avantage d'être produite avec des rendements très élevés (Wang *et al.*, 2021). En effet, il y a de très peu de perte lors des procédés de transformation des fibres lignocellulosique en CNF (Figure II-25).

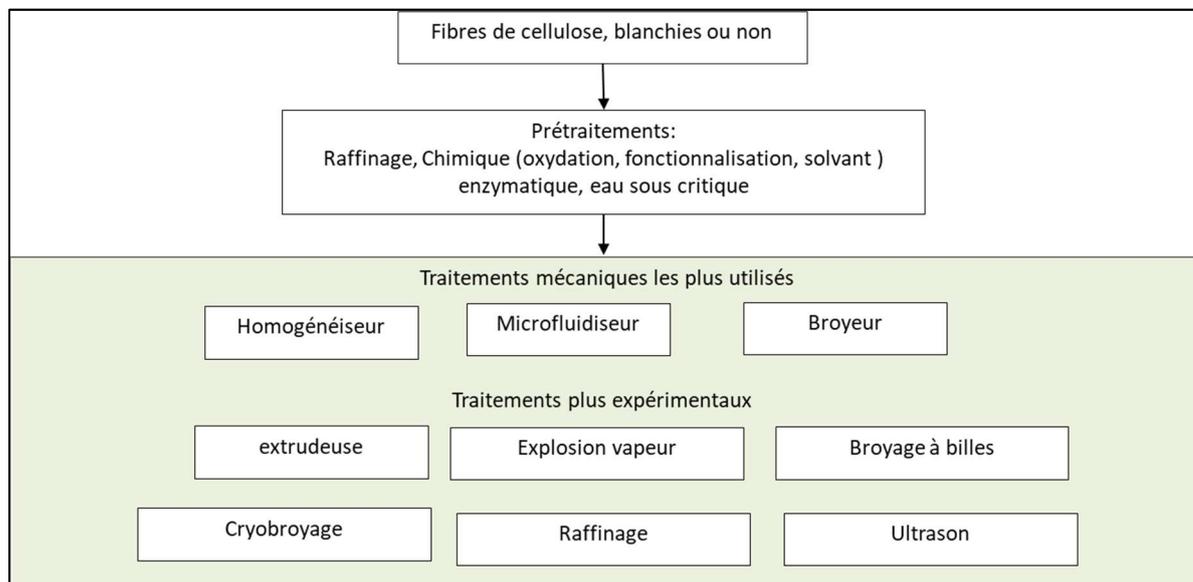


Figure II-25 Procédé d'obtention des CNF, inspiré de Nechyporchuk *et al.*(2016)

II.1.2.d Les fibres de lin

Le lin fait partie de la famille des Linacées et du genre *Linum*. Il existe environ 200 espèces dont le plus utilisé est le *Linum usitatissimum* L. Il est cultivé dans les zones à climat tempéré telle que l'Europe.

Dans la Figure II-2, on peut voir la répartition de ces cultures par continent où la production de lin est présente. On constate pour l'année 2020 que 92,9% de la superficie des cultures se trouve en Europe avec plus de la moitié de la superficie récoltée (141 350 *ha*) en France. La production annuelle totale en 2020 s'élève à 976 113 tonnes dont 96,2% en Europe pour une production en France de 745 570 tonnes. Le marché du lin a augmenté ces dernières années. Pour la récolte 2017, le prix moyen de lin teillé se situe à 2,72 € /*kilo* (<https://www.union-agricole.fr/terre-de-lin-le-developpement-durable-plus-que-jamais-dactualite> lien visité le 22/11/2022).

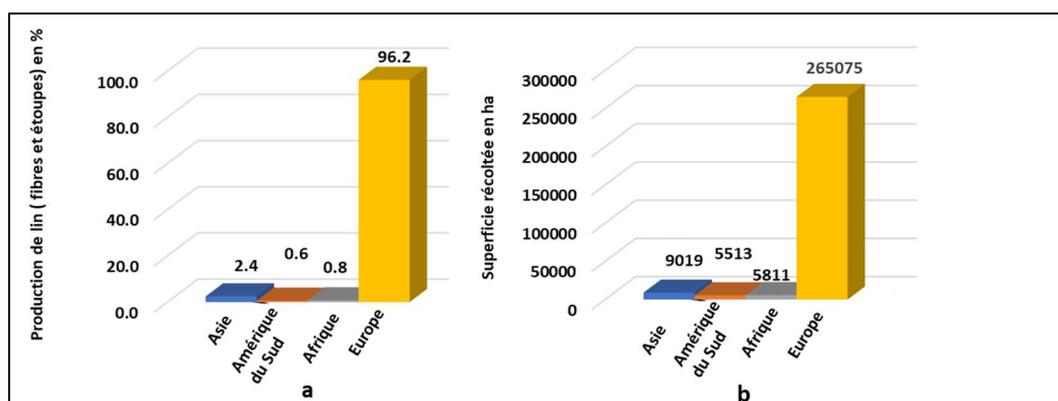


Figure II-26 Production et superficie récoltée des fibres et d'étoupes de lin en 2020 (Culture et production de toupes et de fibres de lin (Food and agriculture organization of the united nations)

Les fibres de lin présentent de bonnes caractéristiques pour une utilisation en tant que renfort dans les composites comme l'indique le Tableau II-3. Elles ont une faible densité comprise entre 1,53 et 1,54 et ont des propriétés mécaniques élevées. En effet, le module d'Young est compris entre 37,2 et 75,1 *GPa* et la contrainte à la rupture est comprise entre 595 et 1510 *MPa*. contrairement aux fibres de carbone et aux fibres de verre, le lin capte 1,3–1,4 *kg CO₂ /kg* pendant sa croissance avec une émission de 0,79 *kg CO₂ /kg* fibre, ce qui amène une production de *CO₂* négative (Woigk *et al.*, 2019). La structure hiérarchique du lin peut expliquer son comportement exceptionnel en matière d'amortissement. La Figure II-27 montre que les fibres sont localisées dans le sclérenchyme de la tige où les fibres libériennes sont regroupées par faisceaux, nommés fibres techniques. Ces dernières sont composées de fibres élémentaires rassemblées essentiellement par des pectines et à moindre proportion par de la lignine (Morvan *et al.*, 2003). Les fibres élémentaires sont composées de parois cellulaires organisées de manière concentrique (Woigk *et al.*, 2019).

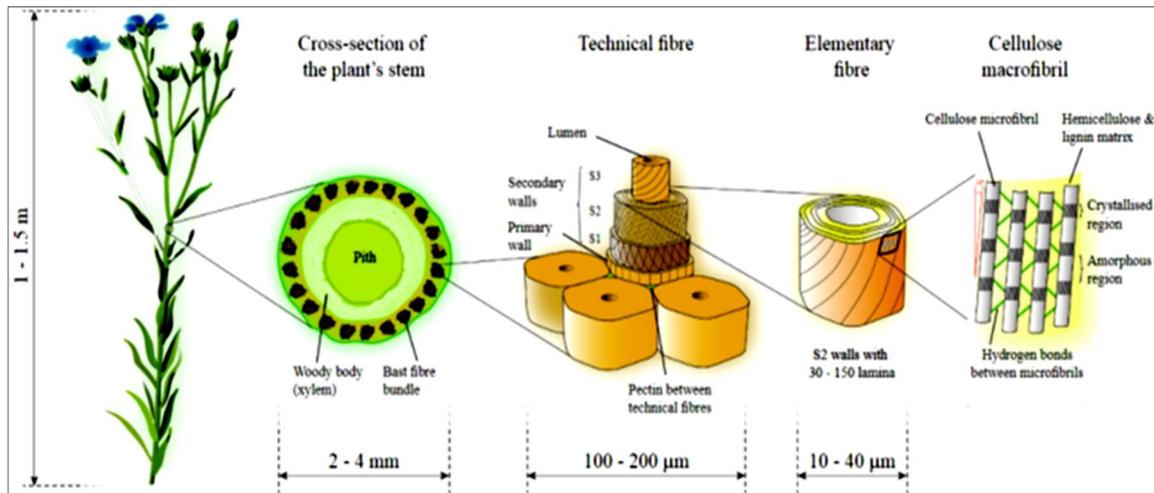


Figure II-27 Structure multiéchelle, du lin adapté de Woigk et al. (2019)

La paroi primaire P est principalement constituée de microfibrilles distribuées de manière aléatoire dans une matrice d'hémicelluloses et de pectines. La paroi secondaire est composée de trois parties, S1, S2 et S3. La partie S2 est formée de 70% de microfibrilles de cellulose alignée de manière parallèle suivant un angle θ . Elle est épaisse et joue un rôle majeur dans les propriétés mécanique et morphologique de la fibre (Figure II-11).

Les différents procédés d'extraction de la fibre de lin

Le lin est arraché des sols en juillet et déposé en andain (fine surface plane de 1m de largeur, représentée dans la Figure II-28- a). Il est ensuite laissé en rouissage, première phase naturelle de la transformation de la plante en fibre (Figure II-28-b). C'est l'alternance de soleil et de pluie qui permet aux micro-organismes et aux bactéries d'éliminer les pectines. Cette étape peut durer de deux semaines à trois mois en fonction des conditions météorologiques. Ensuite vient l'étape de teillage entièrement mécanisée et consiste à séparer les fibres du bois appelé anas présent au centre de la tige (Figure II-28- c). À la fin de cette étape, deux types de fibres sont obtenues : les fibres longues (le long brin ou filasse) et les fibres courtes (les étoupes). Le lin teillé ou fibres longues est conditionné en rouleaux d'environ 100 kg. Un hectare de lin produit en moyenne entre 1 200 et 1 400 kg de lin teillé. Le peignage termine ces premiers et immuables traitements. Les fibres teillées sont alors passées dans divers peignes (Figure II-28 d) de plus en plus fins qui vont permettre d'obtenir un alignement des fibres qui pourront ensuite être assemblées dans un ruban continu (Figure II-28-e).



Figure II-28 Photographies des différents procédés d'obtention des fibres de lin a) Andain de lin b) Lin roui c) teillage d) peignage e) Ruban continu de fibres de lin
Sources (https://www.lemonde.fr/m-styles/article/2021/05/10/2021-sera-lin_6079770_4497319.html) site visité le 22/11/2022

Utilisation du lin sous toutes ses formes

La Figure II-29 montre toutes les possibilités d'utilisations du lin. Les trois formes sous lesquels le lin est utilisé dans les composites sont : les étoupes, les fibres longues et les anas.

La Figure II-30 illustre l'application de ces fibres de lin dans les matériaux composites, pour le domaine du transport (automobile, ferroviaire, aérospatial), mais également pour d'autres domaines comme le sport et les loisirs (skis, surfs, bateaux, raquettes de tennis...). Il faut également rajouter la construction, l'énergie éolienne, l'ameublement ou encore la musique... (<https://euramaterials.eu/le-lin-cette-plante-matiere-millenaire-et-innovante-se-plait-en-hauts-de-france>)

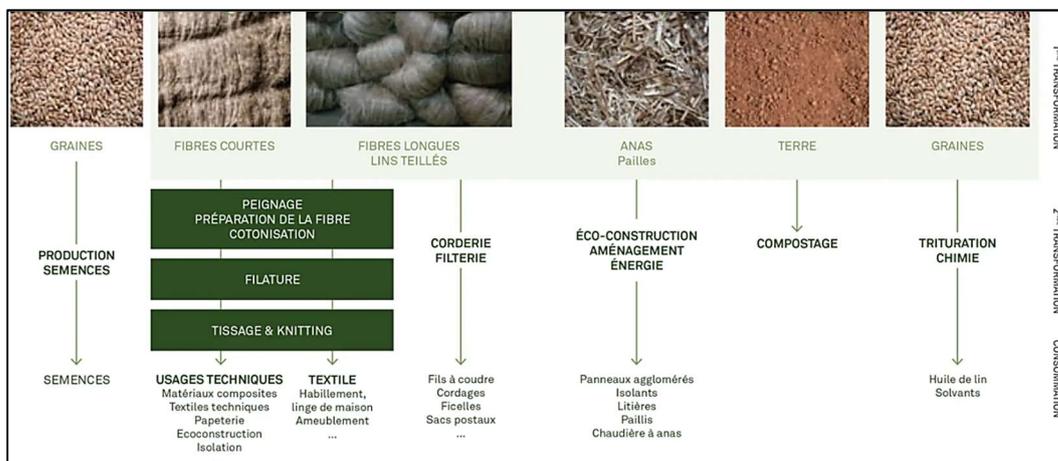


Figure II-29 Valorisation totale et rationnelle du lin



Figure II-30 illustrations de biocomposites à base de lin a) Habillage de la voiture de course Porsche 718 Cayman GT4 b) Gwalaz, le premier trimaran 100% fibres de lin c) Cabine de train Regio 2N de Bombardier en fibres végétales d) Casque de ski (EGIDE) e) Ski Rando RAL 169 (Clone) dont la structure renforcée par du carbone et du lin

Source : (<https://euramaterials.eu/le-lin-cette-plante-matiere-millenaire-et-innovante-se-plait-en-hauts-de-france/>), <https://egide-paris.com/casque-egide/apollo-ski-lin/>, <https://clone-ind.com/shop/splitboards-ski-rando/ski-rando-ral-169-carbone-lin> (sites visités le 22-11-2022)

II.1.2.e Les fibres de bambou

Le bambou est un terme générique de la famille des graminées et plus précisément des Poaceae et de la sous-famille bambusoideae. Cela regroupe un large éventail d'espèces de plus de 1400 et 90 genres différents. Il est utilisé pour sa croissance rapide et atteint sa maturité entre 1 an et 3 ans. Il est essentiellement produit dans les zones tropicales et subtropicales avec une superficie de culture d'environ 36 millions d'hectares dans le monde. Dans la Figure-32-b, on peut voir la répartition de ces cultures dans les trois principaux continents où pousse le bambou. On constate sans surprise que 66% de la superficie des cultures se trouve en Asie avec une répartition de 11,4 Mha en Chine et 5,4 Mha en Inde. De même c'est sur ce continent que l'on retrouve la plus grande variété d'espèces, 80% des espèces répertoriées y sont présentes (Figure-32-c). C'est en Asie que la production mondiale de bambou est la plus importante (65% du marché mondial) (Figure-32-a). Le marché des fibres de bambou a augmenté ces dernières années pour des prix relativement bas, avoisinant 0,5-0,6€/kg (Jawaid *et al.*, 2021, Koronis & Silva, 2019. <https://www.selinawamucii.com/insights/prices/china/bamboo>, site visité le 22/11/2022).

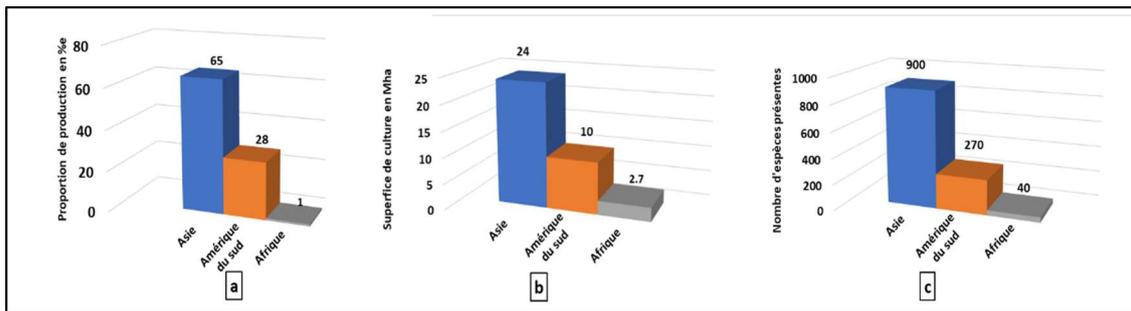


Figure II-31 Production de Bambou a), superficie de culture b) nombre d'espèces c) par continents (Jawaid et al., 2021)

Les fibres de bambou présentent l'une des combinaisons les plus favorables comme l'indique le Tableau II-3 pour l'utilisation en tant que renfort dans les composites. En effet, elles ont une faible densité comprise entre 1,15 et 1,41 suivant les espèces et ont des propriétés mécaniques élevées. Leur module d'Young est compris entre 32 et 43,7 GPa et la contrainte à la rupture est comprise entre 1200 et 1610 MPa . Il est à noter qu'il est difficile d'établir des moyennes représentatives car ces mesures varient en fonction de l'espèce, de l'âge, du lieu de culture et de l'emplacement de la fibre dans le chaume. Les faisceaux de fibres de bambou sont distribués de manière hétérogène dans la colonne, dense dans la région extérieure de la paroi du chaume et plus éparses dans la région intérieure (Liese, 1998). Leurs proportions sont également plus importantes sur la partie supérieure du chaume que sur la partie inférieure (Figure II-32).

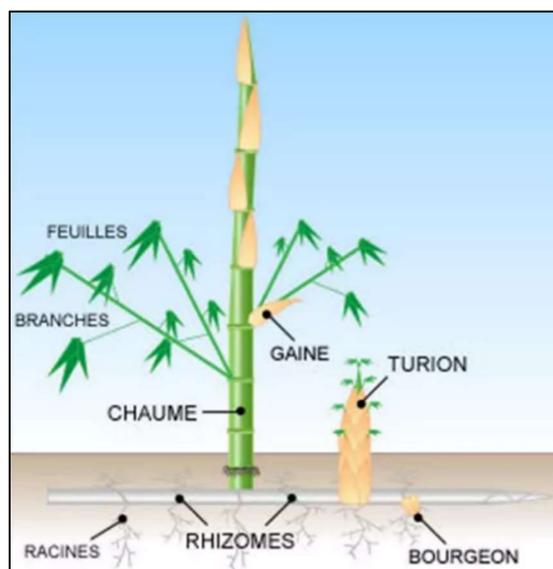
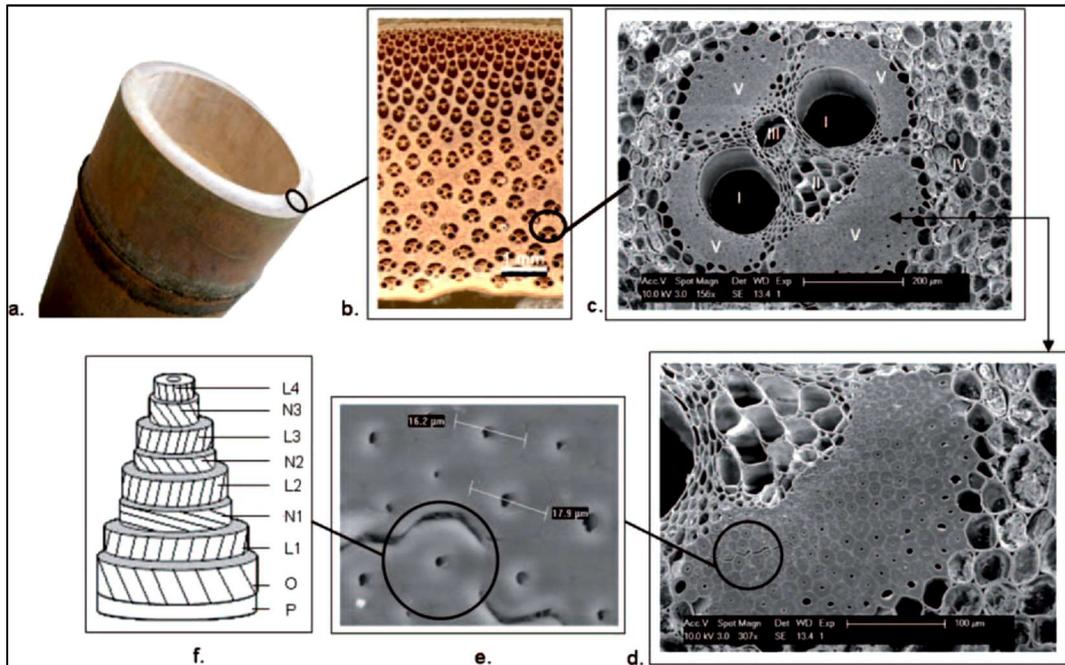


Figure II-32 Schéma d'une pousse de bambou (<https://www.lesbambousdelaurent.net/mieux-connaître-les-bambous> site visité le 22/11/2022)

Les fibres élémentaires sont constituées de lamelles épaisses et minces (Figure II-33 f). Dans les couches épaisses, les fibrilles sont orientées selon un petit angle par rapport à l'axe de la fibre, tandis

que celles présentées dans les couches minces ont une orientation plus transversale. Cette structure n'existe pas dans les parois cellulaires des fibres du bois, ce qui entraîne une résistance à la traction extrêmement élevée du chaume (colonne) (Liese, 1998).



Les différents procédés d'extraction de la fibre de bambou

Les fibres de bambou peuvent être extraites par des procédés mécaniques, par des méthodes physiques, enzymatiques et chimiques. La Figure II-34 illustre ces principaux procédés et la Figure II-35 le type de matériaux associés à ce type de procédé.

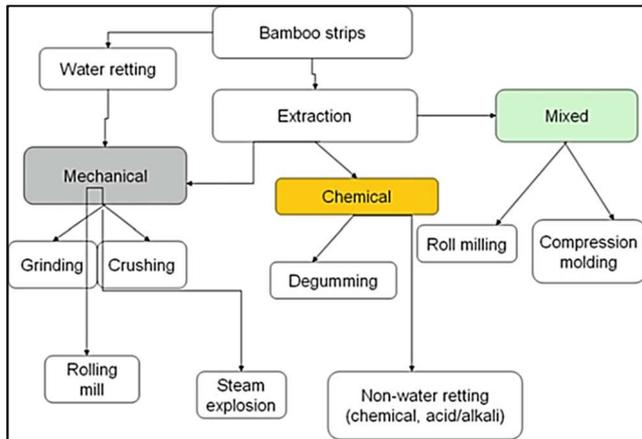


Figure II-34 Les différents procédés d'extraction (Jawaid et al., 2021)

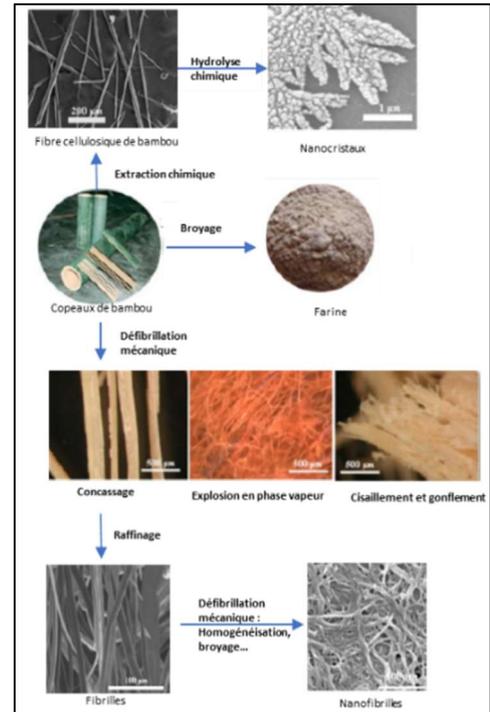


Figure II-35 Différentes techniques d'extraction et les matériaux cellulose obtenus à partir de la fibre de bambou inspiré de Liu et al. (2012)

Extraction mécanique

L'extraction des fibres de bambou n'est pas facile à cause de la présence d'une grande quantité de lignine (Tableau II-4). Les exactions mécaniques peuvent être le concassage, le broyage, le laminage (Liu et al., 2012). Le concassage consiste à hacher des copeaux puis à les défibrer à l'aide de rouleaux. Le laminage s'effectue souvent sur des copeaux préalablement humidifiés et une série de rouleaux délamine les fibres qui sont séparées à la fin par des lames (Sinha & Devnani, 2022).

Extraction physicochimique : explosion en phase vapeur

Cette technique se situe entre un traitement mécanique et un traitement chimique sans qu'il y ait addition de produits chimiques. Le principe consiste en un traitement hydrothermique par un chauffage rapide à haute pression saturée par de la vapeur d'eau pendant une période très courte pouvant aller de quelques secondes à quelques minutes.

Une autohydrolyse est alors induite par les acides organiques produits lors du clivage des groupements acétyles des hémicelluloses. Ceci entraîne la rupture des liaisons glucosides et donc une solubilisation des hémicelluloses. Cette technique permet une délignification partielle engendrant un grand nombre de faisceaux de fibres à la place des fibres individualisées (Duque et al., 2016).

Extraction enzymatique

Le rouissage consiste en une action enzymatique qui se produit naturellement, grâce à la rosée dans le cas du lin lorsque celui-ci est arraché et laissé en andain (se référer au paragraphe extraction des fibres de lin) mais qui dans le cas du bambou nécessite une utilisation d'enzymes classiques comme

des hémicellulases, des cellulases, des pectinase, des xylanases, des enzymes d'oxydation de la lignine telles que des peroxidases et des laccases (Li *et al.*, 2022).

Traitements chimiques

Plusieurs voies d'extraction chimiques sont possibles, des hydrolyses acides avec par exemple l'utilisation de l'acide trifluoracétique par procédé sulfite, sulfate et à la chaux. Tshiamala *et al.* (1984) ont montré la possibilité d'utiliser des procédés papetiers pour obtenir des pâtes de qualité. Cependant ces techniques ne sont pas les plus courantes. La plupart des copeaux de bambou sont traités par des solutions de soude. En effet, Chen *et al.* (2017a) et Khan *et al.* (2017) ont montré que l'action de la soude permet d'obtenir des fibres rugueuses qui améliorent l'ancrage mécanique de la matrice et permettent leur utilisation dans les composites.

Traitement alcalin sur les systèmes lignocellulosiques.

Action sur la lignine

La soude peut provoquer une délignification des systèmes à faible température, c'est ce que l'on nomme le procédé soda. Lors de la réaction de départ que l'on nomme délignification initiale, la soude dans l'eau s'ionise en ions Na^+ et OH^- . Les ions hydroxydes vont alors ioniser les groupements phénoliques libres en phénolate provoquant la rupture d'une liaison $\alpha\text{-O-4}$, engendrant la formation d'un intermédiaire méthyle quinone qui contient à nouveau des groupements phénoliques libres (Figure II-36).

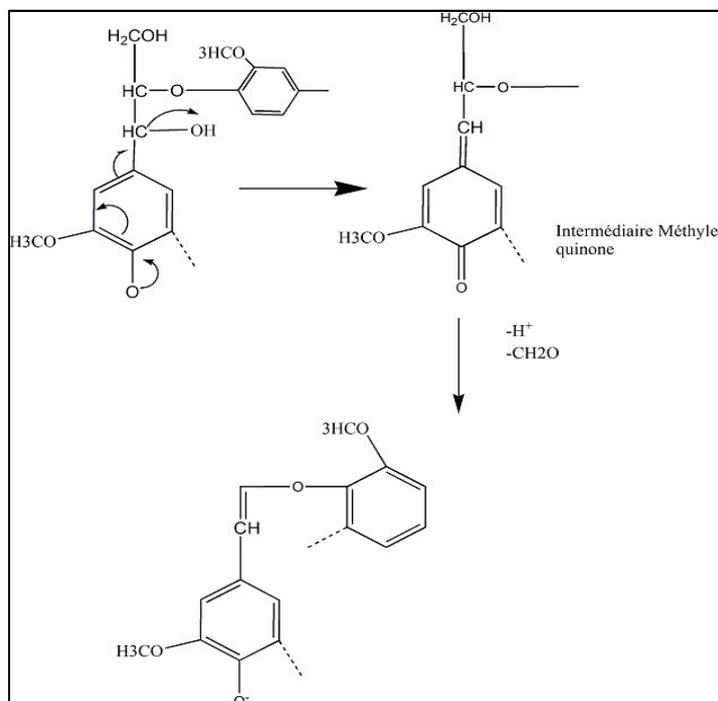


Figure II-36 Clivage des liaisons $\alpha\text{-O-4}$ de la lignine les liaisons en pointillées représentent les liaisons possibles avec la lignine adjacente. (Gierer, 1980)

Les liaisons α -O-4 sont peu nombreuses comme indiqué dans le paragraphe sur la lignine. La délignification lors de cette étape est peu efficace et engendre au maximum une perte de lignine de 23 % (Gierer, 1980). Elle n'est également pas proportionnelle à la concentration en soude (Kondo & Sarkanen, 1984).

Aux températures plus élevées se produit la délignification de masse qui correspond essentiellement à la rupture de la liaison β -O-4, grâce à une ionisation des groupements hydroxyles aliphatiques (Figure II-37, Figure II-38). L'ajout d'un catalyseur tel que l'antraquinone dans un but de délignification, par des mécanismes d'oxydoréduction, va agir dans un premier temps sur l'intermédiaire méthyle quinone afin de l'ioniser, puis dans un deuxième temps, sur le phénolate pour obtenir les monomères.

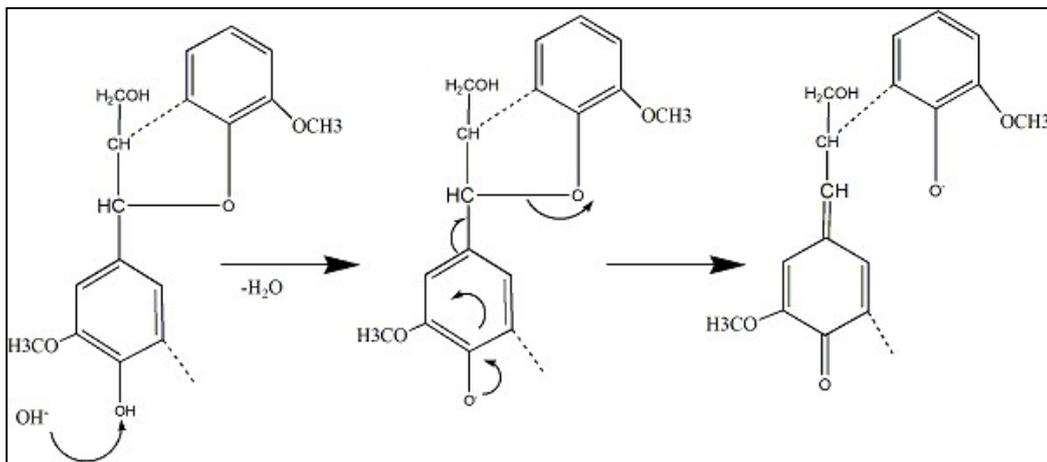


Figure II-37 : Conversion en unité β -aryle-styrène durant le procédé soda. (Gierer, 1980)

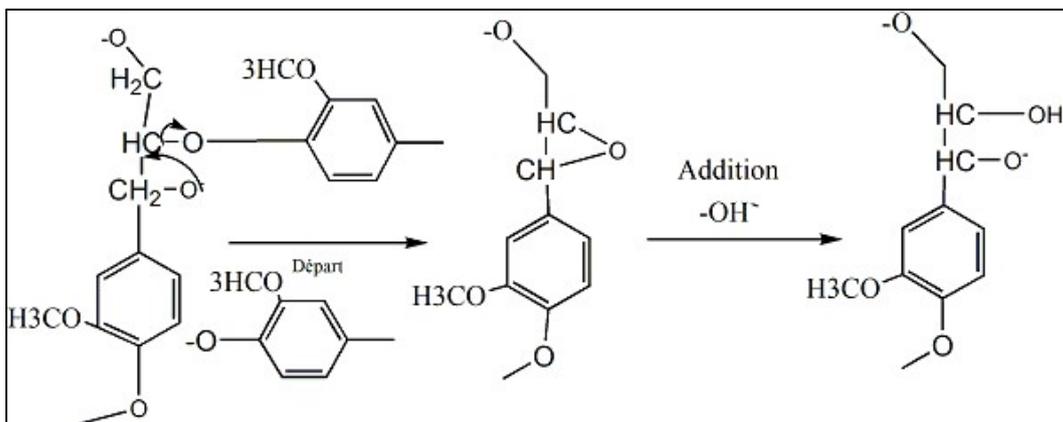


Figure II-38: Rupture de la liaison β -O-4 (Gierer, 1980)

Les réactions de dépolymérisation de la lignine sont en compétition avec les réactions de condensation. Ces dernières peuvent être nombreuses et sont assez stables car les liaisons nouvellement formées sont des liaisons C-C (Figure II-39).

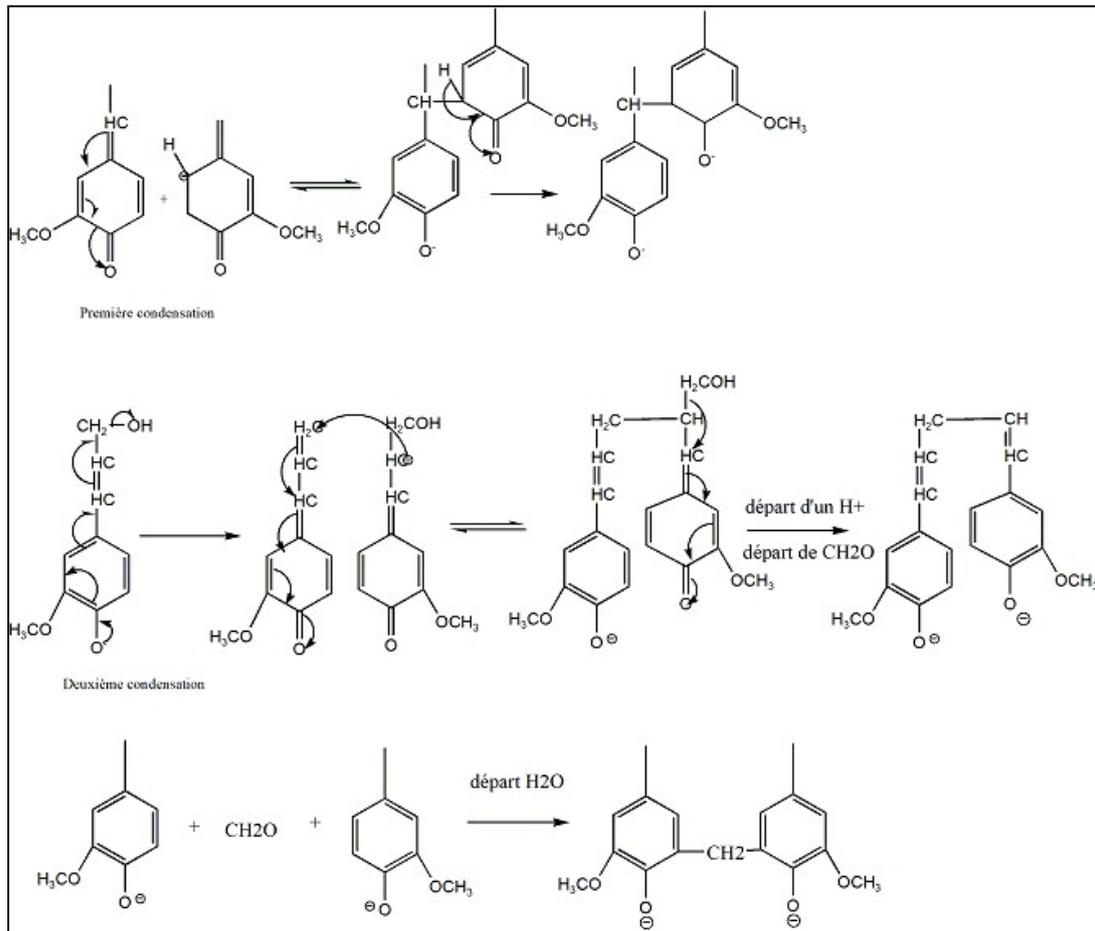


Figure II-39 Réactions de condensation de la lignine (Gierer, 1980)

Action de la soude sur les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les constituants les plus facilement impactés par les traitements alcalins, car ce sont des composés amorphes à faible degré de polymérisation. À une température inférieure à 70 °C se produit une désacétylation, ce qui induit une consommation de la soude. Au-delà de cette température se produit la réaction de peeling (Figure II-40). Pour les xylanes, cette réaction est stoppée lorsque l'unité xylose impactée a un groupement methylglucuronique sur le carbone 2.

Action de la soude sur la cellulose

À faible température la soude agit comme agent de gonflement en espaçant les chaînes de cellulose et en entraînant des ruptures des liaisons hydrogène intra- et supramoléculaires

En dessous de 130°C, la réaction de peeling se produit. L'ion hydroxyde réagit avec un hydrogène acide en α de l'extrémité réductrice des polysaccharides et produit un polysaccharide de degré de polymérisation (DP) qui est à une valeur DP de départ -1 monomère. Une extrémité réductrice est alors à nouveau formée, provoquant une dépolymérisation monomère par monomère. L'arrêt du peeling est possible grâce à une réaction concurrente qui produit un acide carboxylique stable dont l'hydrogène α n'est pas acide.

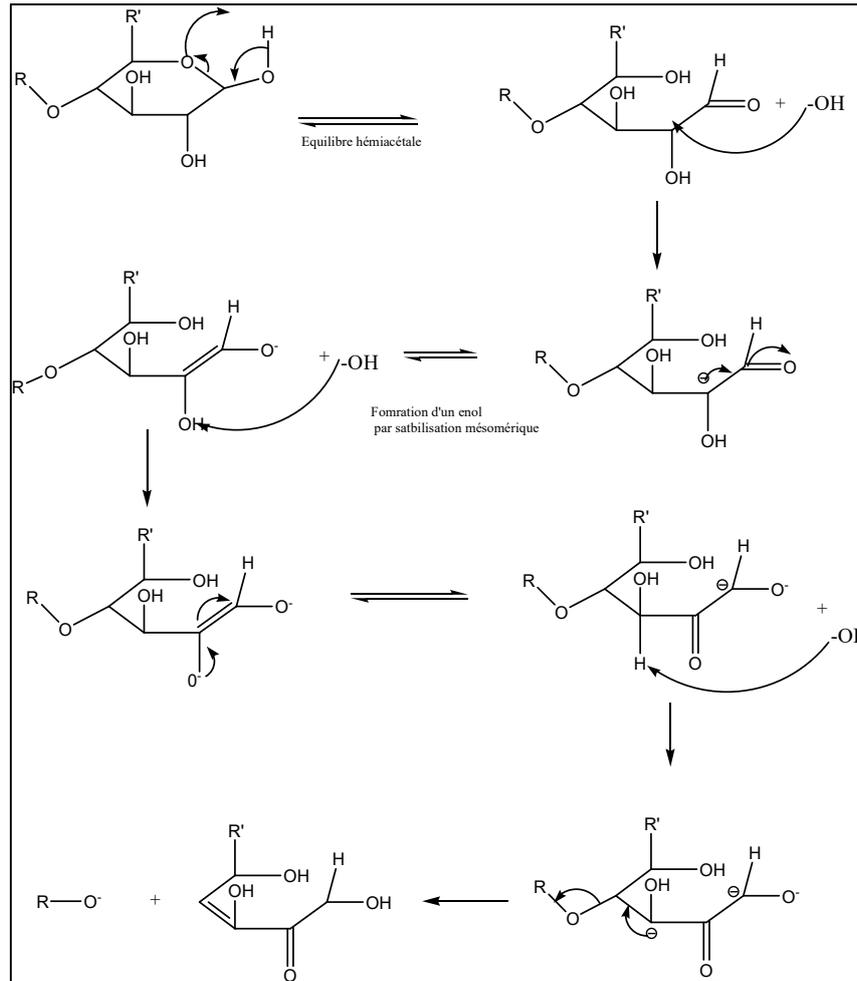


Figure II-40 Réaction de peeling des polysaccharides (Belgacem, 2016)

La mercerisation

La soude peut également engendrer une modification de la structure supramoléculaire transformant le polymorphe cellulose I en cellulose II par un changement d'orientation des feuillets. Ce procédé de mercerisation est bien connu et date de 1850. Okano & Sarko (1985) ont publié un possible mécanisme de cette transformation qui n'a pas été remis en question à ce jour (Figure II-41). Budtova & Navard, (2016) ont apporté une explication sur l'action de la paire d'ions Na^+ , OH^- . Lorsque leur concentration augmente, cette paire n'est plus autant hydratée et se comporte alors comme un dipôle hydraté Na-OH . Ces Hydrates interagissent avec la cellulose native (cellulose I) en formant un complexe nommé Na-cell I puis Na-cell II plus stable thermodynamiquement.

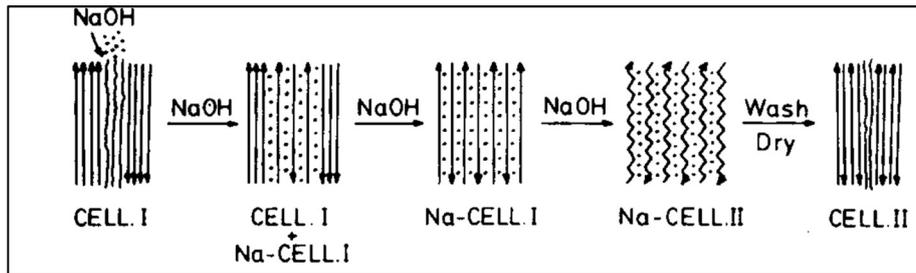


Figure II-41 Proposition de mécanisme de mercerisation (Okano & Sarko, 1985)

Utilisation du bambou en tant que renfort dans les composites

L'utilisation du bambou peut être classée suivant le type et la forme de l'élément bambou utilisé (Jawaid *et al.*, 2021) :

- copeaux et feuilles de chaume écrasées appelées « scrimber »
- brin
- particules, poudres
- fibres

La Figure II-42 décrit l'utilisation du bambou par morphologie de ces éléments. Elle montre également la large utilisation du bambou sous ses différentes formes et pour diverses applications. L'application la plus répandue sous forme de scrimber est son utilisation dans le bâtiment comme l'illustre la Figure II-42. Cette figure montre également une application dans les matériaux à hautes valeurs ajoutées telles que les pales de turbines des éoliennes.

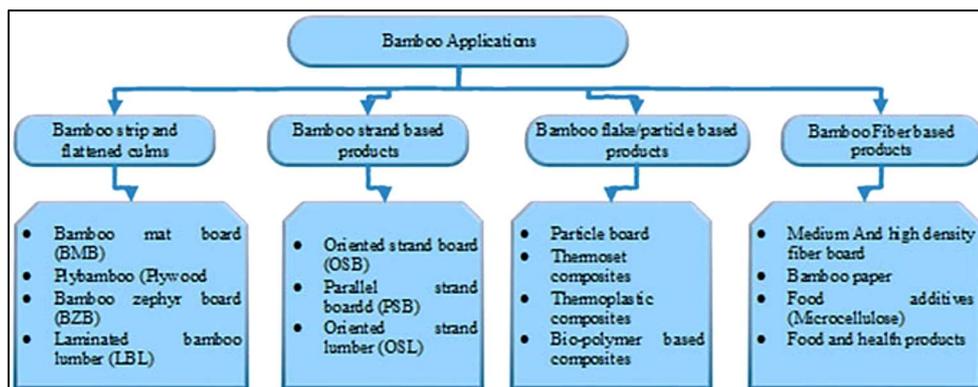


Figure II-42 Exemple de matériaux composites classés par éléments morphologiques de bambou



Figure II-43 Exemple d'application des scrimber de bambou a) fenêtre et portes b) décoration intérieure c) matériaux extérieurs d) pales de turbines d'éoliennes ((Huang et al., 2019)

II.2 Procédés de préparation des composites

Dans un matériau composite, l'individualisation des fibres est recherchée pour augmenter la surface d'échange entre le renfort et la matrice, et les distribuer de manière aussi homogène que possible.

II.2.1 Architecture des renforts fibreux

Dans le cas de renforts fibreux, il faut distinguer deux cas (Boisse, 2004) : les fibres longues et les fibres courtes.

Les fibres courtes améliorent le comportement mécanique du composite de façon modérée. Ces propriétés sont essentiellement assurées par la matrice. Ces fibres permettent de mettre en œuvre facilement des procédés d'injection ou d'extrusion.

Les fibres dites longues qui, dans le cas des fibres végétales, s'avèrent être un assemblage de faisceaux jouent un rôle majeur dans le comportement mécanique du composite. Ainsi la matrice a pour rôle d'empêcher les déplacements relatifs de ces fibres.

Elles se présentent sous forme : de nappes organisées dans un plan comme les mats et les tissus qu'ils soient unidirectionnels ou multiaxiaux (Baley, 2020) ou : elles sont assemblées en trois dimensions (Figure II-44). Lorsque ces fibres sont utilisées en textile, elles peuvent être individualisées et torsadées, cette torsion assurant une bonne résistance à la traction. En revanche, pour une utilisation dans le domaine des composites, elles sont préférentiellement utilisées en rubans unidirectionnels maintenus, par exemple, par un liant ou un fil de trame (Baley, 2020b).

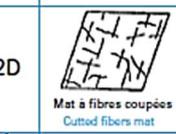
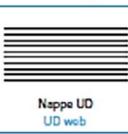
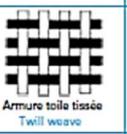
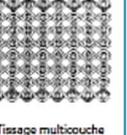
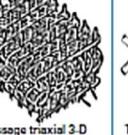
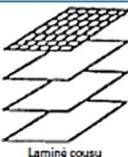
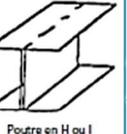
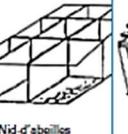
EFF. 3D0 DIMENSION		0	1	2	3	n
		NON-AXIAL	MONO-AXIAL	BI-AXIAL	TRI-AXIAL	MULTI-AXIAL
1D			 Fil - Roving			
	2D	 Mat à fibres coupées Cutted fibers mat	 Nappe UD UD web	 Armure toile tissée Twill weave	 Tissage triaxial Tri-axial weaving	 Tricots multiaxiaux Multi-axial knits and weaves
3D	ELEMENT LINEAIRE LINEAR ELEMENT		 Tresse 3-D Tridimensional braid	 Tissage multicouche Multilayer weaving	 Tissage triaxial 3-D 3-D triaxial weaving	 Tissage multiaxial n-D n-D multi-axial weaving
	ELEMENT PLAN PLANAR ELEMENT	 Non-tissé 3-D 3-D nonwoven	 Laminé cousu Stitched laminate	 Poutre en H ou I H- or I-shaped beam	 Nid d'abeilles Honeycomb	 Tricot double paroi Double wall fabric

Figure II-44 Principaux types d'architectures textiles de renfort (Nemoz 2003)

II.2.1.a Fabrication des renforts tissés

Le tissage

Le tissage consiste à entremêler en angle droit des fils liés entre eux de manière parallèle nommés chaîne. Ces fils, lors de l'opération d'ourdissage, sont montés sur un métier à tisser et arrangés sous forme de trame. Le mode d'entrelacement des chaînes et des trames se nomme armure. On peut distinguer trois types d'armure qui sont plus ou moins difficiles à obtenir mais qui ont surtout des propriétés mécaniques bien distinctes liées aux nombres d'entrecroisements des fils de trame. La Figure II-45 (Caramaro, 2006) montre les principaux types d'armure.

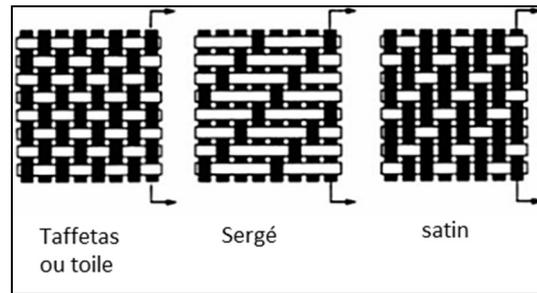


Figure II-45 Différents types d'armure (Caramaro, 2006)

Le tricotage

Le tricotage consiste à entremêler des fils de manières curvilignes qui sont nommées mailles.

Il existe deux types de tricotage représentés par la Figure II-46.

Le tricotage trame ou maille cueillie correspond à des tissus élastiques mais démaillables.

Cette technique consiste à entremêler un fil d'une bobine d'une rangée supérieure qui forme des boucles avec une maille d'une rangée inférieure.

Dans le tricotage chaîne ou maille jetée, les fils alimentent des aiguilles qui permettent de les entrelacer avec leur voisin de droite ou de gauche. Ces tissus sont peu déformables et ne sont pas démaillables.

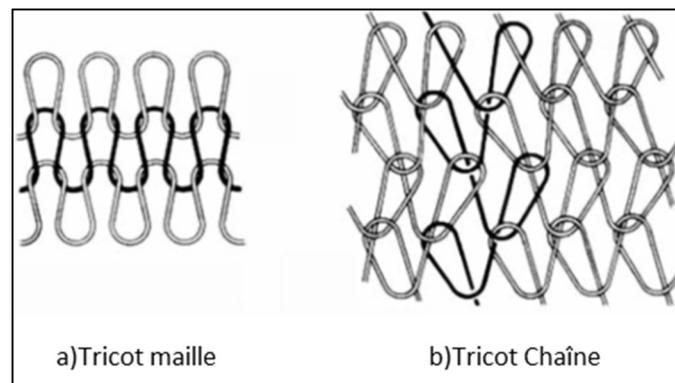


Figure II-46 Différents types de tricot (Caramaro, 2006)

Le tressage

Le tressage consiste en l'entrecroisement de fils disposés en diagonale par rapport au bord du produit.

Les bobines de fils ou cannettes sont disposées sur un fuseau qui assure l'entrecroisement des fils, en général par rotation, tout en maintenant ces fils en tension. Cette technique permet d'obtenir directement les formes souhaitées lorsque le tressage est réalisé sur un mandrin (Nemoz, 2003).

II.2.1.b Fabrication des renforts non -tissés

Les non-tissés sont des renforts obtenus par un arrangement aléatoire de fibres plus ou moins orientées selon les cas et consolidées entre elles par différentes techniques (chimique, thermique, mécanique). Ce type de nappe peut être obtenu par quatre procédés (Payen, 2013).

Le terme non-tissé est défini par les normes ISO 9092 et CEN EN 29092.

Procédés par voie sèche

La formation de voile par voie sèche peut être réalisée par deux procédés : les procédés par cardage et par aérodynamique.

Formation mécanique par cardage

Ce procédé permet d'utiliser des fibres longues ($\approx 40mm$) qui sont « cardées » à l'aide de tambours dentelés permettant de « démêler » les fibres afin d'obtenir des nappes homogènes (Figure II-47).

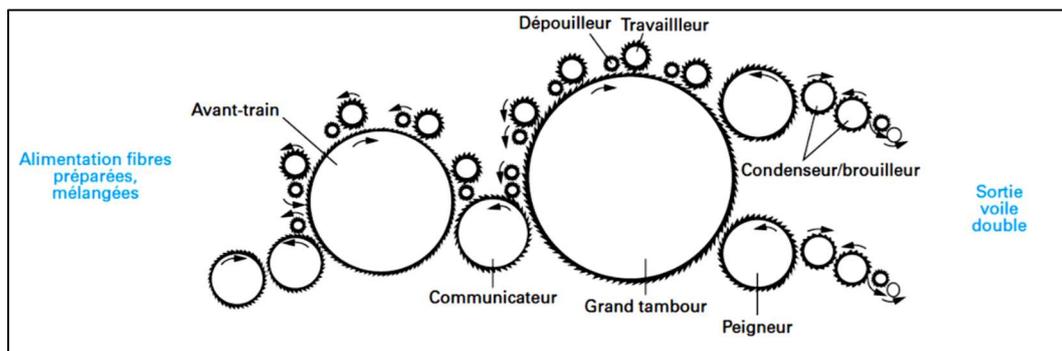


Figure II-47 Formation d'un voile double homogène de non-tissé par cardage (Payen, 2015)

Formation par aérodynamique

Les fibres utilisées dans ce procédé sont généralement des fibres plus courtes ($\approx 6 mm$). Elles rentrent dans des cylindres troués situés dans la tête de formage et en ressortent individualisées. Elles sont ensuite transportées toujours par flux d'air sur une grille mobile afin de former un voile homogène et isotrope dans le plan (Figure II-48). Les nappes formées ont une densité plus faible et sont plus souples que celles obtenues par cardage.

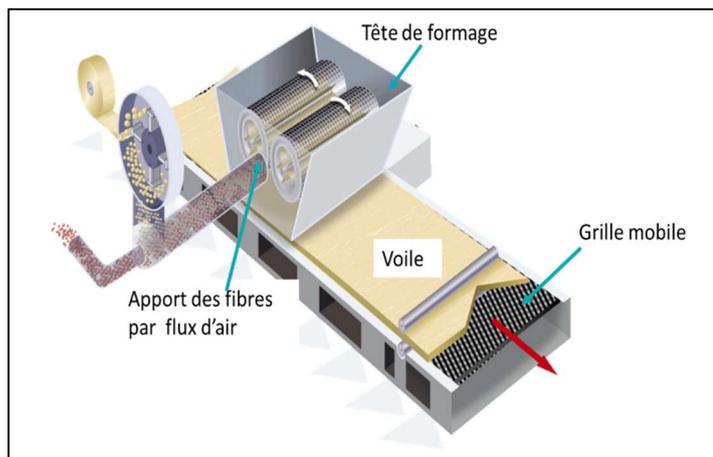


Figure II-48 Formation de non-tissés par aérodynamique

Source : (<https://www.edana.org/nw-related-industry/how-are-nonwovens-made> » site visité le 22/11/2022)

Procédés par voie humide

Ce mode de formation, illustré par la Figure II-49 est basé sur le procédé papetier. Les fibres sont mises en suspension à faible concentration entre $0,1$ et $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ et sont amenées sur une toile. Le matelas fibreux est déshydraté par drainage puis sous la pression de rouleaux, avant d'être séché.

Les matériaux issus de cette technique sont généralement plus denses et plus homogènes.

Il est possible de distinguer un non tissé élaboré par voie humide d'un papier si :

- plus de 50 % en masse du matelas fibreux est composé de fibres avec un rapport $L/D > 300$
- ou si plus de 30 % en masse du matelas fibreux est composé de fibres avec un $L/D > 300$ et si la masse volumique du matelas fibreux est $< 0,4 \text{ g/cm}^3$

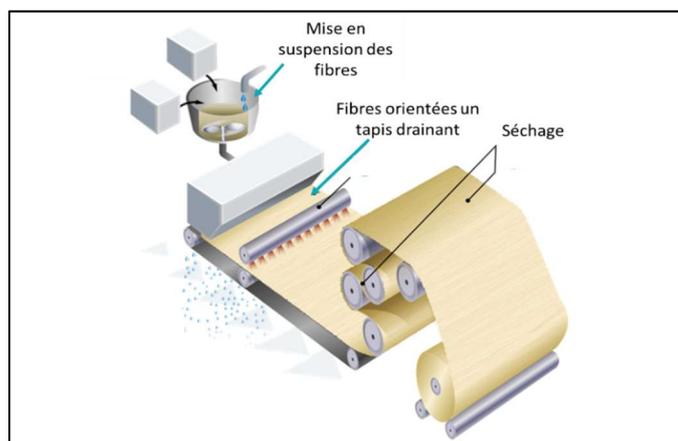


Figure II-49 Procédés non-tissés par voie humide

Source : (<https://www.edana.org/nw-related-industry/how-are-nonwovens-made>, site visité le 22/11/2022)

Procédé par voie fondue

Ce procédé est un procédé d'extrusion de polymères thermoplastiques permettant de former une nappe de filaments. Lorsque les filaments continus sont étirés et refroidis rapidement avant d'être déposés sur un tapis en mouvement pour former une nappe uniforme, on parle de spunbond. Dans le cas où les filaments sont formés sous air chaud afin de maintenir le polymère à l'état partiellement fondu, on parle de meltblown (Figure II-51)

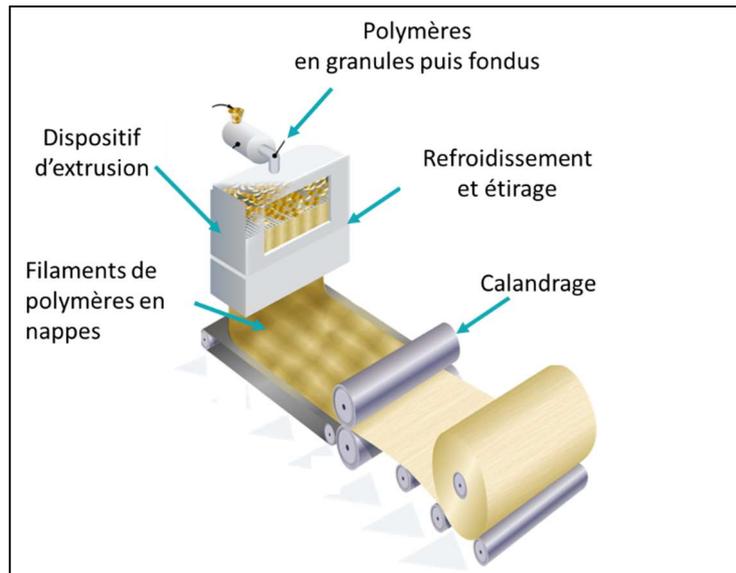


Figure II-50 Procédés de fabrication des non-tissés par voie fondue tirée

Source : (<https://www.edana.org/nw-related-industry/how-are-nonwovens-made> site visité le 22/11/2022)

Procédés de filage

Les filaments très fins sont utiles pour augmenter l'efficacité de filtration et des propriétés barrières des non-tissés. Les techniques les plus connues sont le filage centrifuge, le filage en solution et l'électrofilage.

Procédés de consolidation des non-tissés

Les nappes et voiles non-tissés ont peu de tenue mécanique et doivent être consolidés. Pour cela, trois procédés peuvent être réalisés.

La consolidation mécanique est basée sur l'effet de frottement des fibres enchevêtrées. Les deux types de consolidation mécanique sont :

- l'aiguilletage qui consiste à tirer et à pousser les fils des voiles afin d'emmêler les fibres
- l'hydrofilage qui consiste à entremêler les fibres par l'action d'un mince jet d'eau sous pression.

Cette technique est utilisée souvent avec les voiles obtenus par voie humide ou par cardage. Elle technique donne des voiles compacts, souples, résistants et peu déformables.

La consolidation peut être également obtenue par effet thermique. Cet effet est possible grâce aux propriétés thermoplastiques de certaines fibres synthétiques qui permettent sous chauffage contrôlé de créer des liaisons. La chaleur peut être apportée aux fibres (rajoutées au voile ou interne à celui-ci) par l'utilisation d'une calandre qui allie pression et température et permet des points de chauffe à des endroits précis (opération de soudage). L'utilisation d'air chaud permet la fabrication de produits à forte production. Les produits de moyenne productivité sont consolidés par des tambours compacteurs qui ramollissent la fibre pour apporter de la cohésion. Enfin, l'utilisation d'une sonotrode pour générer des ultrasons est possible : elle induit un chauffage interne et ponctuel qui provoque un ramollissement de la fibre.

La consolidation chimique est obtenue par addition d'un agent chimique généralement utilisé sous forme de latex de polymère ou de copolymère. Le liant chimique peut parfois être utilisé sous forme de mousse, de poudre ou solvate par des solvants organiques. L'ajout de ces produits aux voiles peut s'obtenir par imprégnation, par enduction, par pulvérisation, par collage ou par impression (Payen, 2013), (<https://www.edana.org/nw-related-industry/how-are-nonwovens-made>).

II.2.2 Procédés d'élaboration des composites

II.2.2.a Procédé par injection

Ce procédé est essentiellement utilisé avec des fibres courtes ou coupées et mélangées par extrusion avec des polymères thermoplastiques. La viscosité élevée de ces composés demande une action de la chaleur et des forces de cisaillement importantes. Ceci est possible grâce à une ou des vis de compoundage, comme illustré sur la Figure II-51, qui permettent une dispersion homogène des fibres dans la matrice polymère. Le mélange sort par une filière en circulaire puis est transformé en granulé. Ces derniers sont introduits dans une chambre d'injection par une vis permettant de pousser la matière plastifiée jusqu'à cette chambre (Figure II-52).

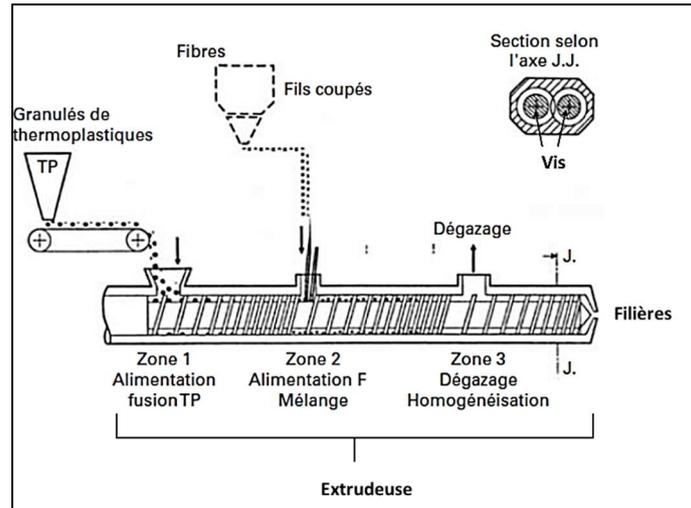


Figure II-51 Schéma d'une extrudeuse double vis avec alimentation fil coupé inspiré de Lucas & Zanella, (2007)

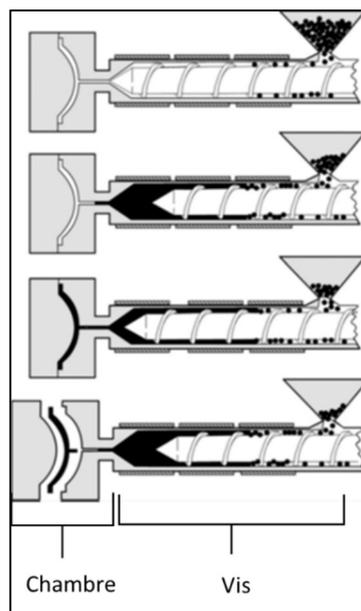


Figure II-52 Procédé de moulage par injection (Advani et Hsaio 2012)

II.2.2.b Resin Transfer Moulding (RTM)

Ce procédé est très utilisé pour des productions de composites en gros volume renforcés par des fibres continues et dont les résines ont une faible viscosité. Le renfort est disposé dans le moule et la résine est introduite sous pression ou sous vide suivant les variantes. La polymérisation peut se faire à chaud ou à froid suivant le type de résine, comme indiqué sur la Figure II-53.

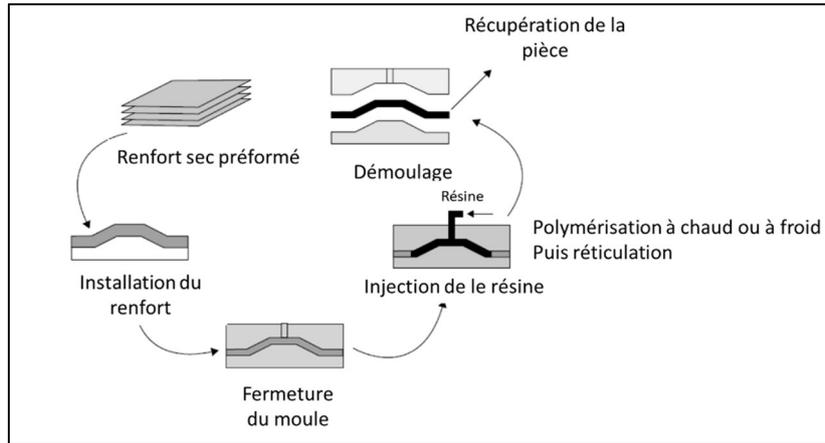


Figure II-53 Procédé RTM inspiré de Advani & Hsaio,(2012)

II.2.2.c Liquid Resin Infusion (LRI)

Cette technique est une technique qui dérive de la technique RTM précédente. La résine est appliquée à l'état semi-liquide sur un renfort sec sous vide. Contrairement à la technique précédente, il est seulement nécessaire d'avoir la moitié d'un moule et le vide est maintenu à l'aide d'un sac plastique hermétique comme indiqué sur la Figure II-54. Le vide va permettre l'imprégnation des fibres en surface puis dans l'épaisseur ce qui permet d'obtenir des composites de faible porosité (Celle *et al.*, 2008).

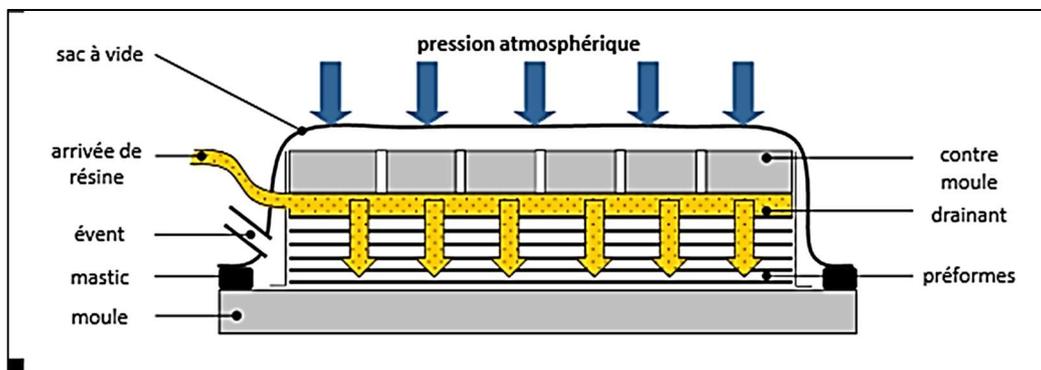


Figure II-54 Procédé LRI inspiré de (<https://imtech.imt.fr/2015/09/29/materiaux-composites-une-nouvelle-chaire-pour-les-procedes-par-infusion-a-mines-st-etienne/>, site visité le 22/11/2022)

II.2.2.d Pultrusion

La pultrusion est la contraction de pull (tiré) et extrusion. Elle permet la production de profilés de section constante en continu. Les fibres de renfort sont tirées à travers un bain d'imprégnation puis dans une filière chauffée, afin de permettre la réticulation ou la polymérisation qui doit être relativement rapide. En sortie de filière, le profilé solide est refroidi et peut être pincé dans la tireuse sans risque de déformation (Figure II-55).

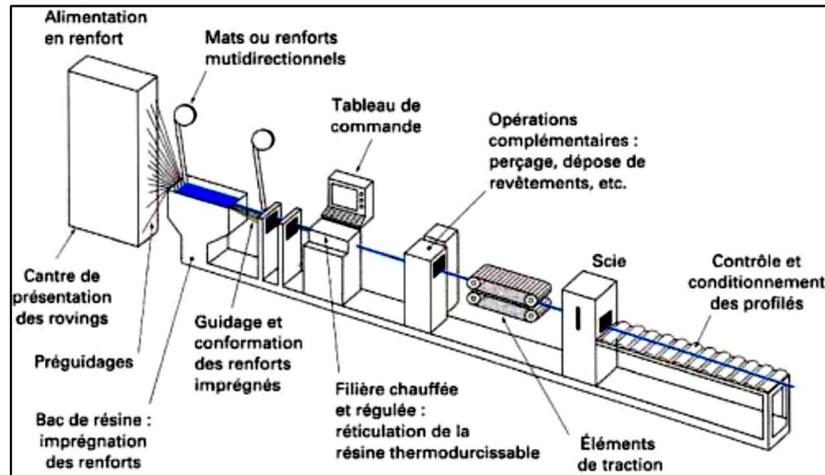


Figure II-55 Système classique de pultrusion (Binse, 1995)

II.3 Interfaces et interphases dans les composites

Les composites sont constitués de deux matériaux : une phase continue : la matrice (une phase continue) et un renfort.

Les performances mécaniques et thermiques de ces matériaux sont directement liées aux interactions développées ou non entre la matrice et le renfort et entre les renforts eux-mêmes.

Pour obtenir des composites avec de bonnes propriétés, il est important d'assurer que le transfert des contraintes mécaniques se passe à l'interface matrice/fibres.

Dans le cadre des renforts à fibres naturelles, les interactions aux interfaces se situent à différents niveaux.

Il y a les interactions entre les couches internes des parois cellulaires, celles aux interfaces des fibres élémentaires dans les faisceaux de fibres, et, enfin, les interactions aux interfaces entre le renfort et la matrice.

Depuis quelques décennies, il a été démontré que l'épaisseur aux interfaces matrices/renforts n'est pas nulle. Cette zone, qui a potentiellement une composition et une structure différente, se situe à la jonction immédiate entre le renfort et la fibre et elle est nommée interphase.

La Figure II-56 schématise les termes interphases, matrice et renforts qui seront, dans le cas de ce manuscrit des fibres ou des nano-objets lignocellulosiques.

Il est à noter que pour les matrices thermoplastiques, leur comportement est différent dans la zone de jonction renfort-matrice ce qui est dû aux phénomènes de transcrystallinité et qui se localisent dans la zone d'interphase.

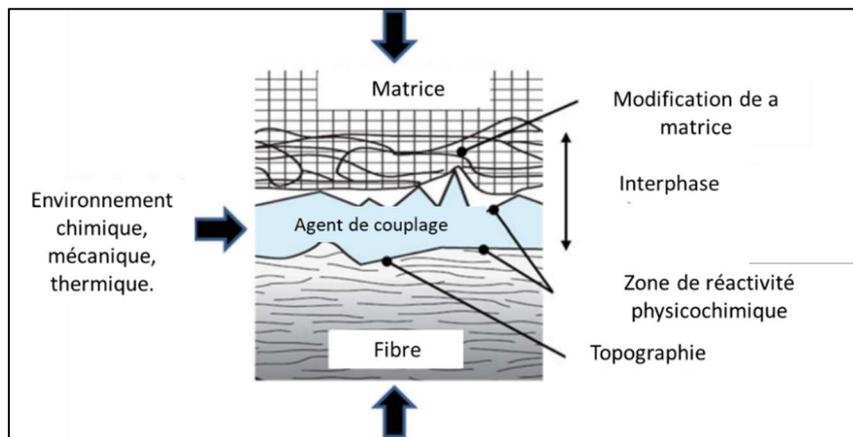


Figure II-56 Interphase fibre-matrice thermoplastique. Adapté de (Le Moigne et al., 2018a)

Dans le cas des biocomposites où les renforts sont d'origine cellulosique, donc hydrophile et le polymère le plus souvent hydrophobe, les interactions renforts/matrice ne sont pas si faciles à mettre en place. Les premiers composites à base de fibres de cellulose n'atteignaient pas les performances auxquelles on pouvait s'attendre. Par ailleurs, ces composites sont très sensibles à l'humidité et n'ont pas une grande résistance au feu (Zhou et al., 2016). Les fibres végétales, qui ont une forte capacité à former des liaisons hydrogène entre elles, ont tendance à s'agglomérer en entraînant une distribution inégale dans la matrice et ceci d'autant plus si la matrice est apolaire. Pendant la fabrication du composite, ces phénomènes engendrent un mouillage insuffisant des fibres par la matrice, entraînant une faible adhésion interfaciale. La Figure II-57 montre les différentes stratégies pour compatibiliser les renforts lignocellulosiques et les matrices.

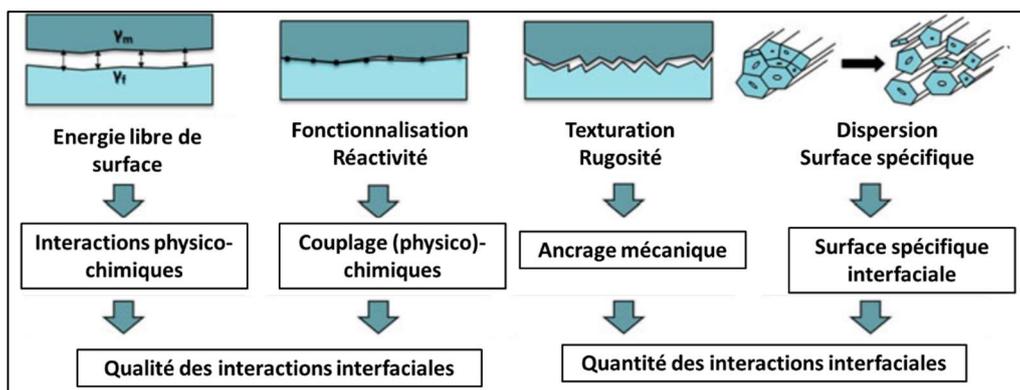


Figure II-57 Stratégie pour augmenter la compatibilisation des renforts lignocellulosiques (Le Moigne et al., 2018b)

II.3.1 Modification des renforts lignocellulosiques

Ce premier paragraphe sur la modification des renforts cellulotiques résume un ensemble de techniques qui permettent d'améliorer les interactions fibre/matrices.

Les prétraitements des fibres

Cette étape est souvent une étape incontournable car elle permet d'une part de séparer les fibres en enlevant des éléments qui la compose et d'autre part de les texturer afin d'améliorer l'ancrage mécanique.

Nous pouvons citer les prétraitements enzymatiques comme le rouissage, les traitements mécaniques et les traitements chimiques dont le principal procédé est le traitement alcalin à base de soude. Tous ces procédés ont été décrits dans les paragraphes précédents de ce chapitre : « les différents procédés d'extraction de la fibre de lin » et « les différents procédés d'extraction de la fibre de bambou ».

On peut ajouter à ces traitements, le traitement à l'eau chaude. Le Duigou *et al.*(2012) ont montré qu'un traitement des fibres de lin à l'eau chaude associé à un cycle de séchage peut être utilisé comme prétraitement.

Le lavage à l'eau (23°C pendant 72h) permet d'accroître la résistance de l'interface entre fibres et matrice de PLLA, mais diminue les propriétés mécaniques des fibres. Il permet d'extraire les molécules polaires faiblement liées, ce qui amène une diminution de la rugosité de surface de la fibre(mesurée par AFM) mais également une diminution de la cohésion interfibre.

Le traitement thermique a montré une réduction des propriétés mécaniques de la fibre et de celles à l'interface fibres/matrice.

Des prétraitements thermiques (torréfaction ou réification) peuvent également être appliqués aux fibres. Ce procédé d'abord été très utilisé dans l'industrie du bois (consiste en un ou plusieurs cycles de pyrolyse des fibres végétales). Ce chauffage modéré (200-300°C) craque principalement les hémicelluloses et modifie la lignine. Les sous-produits formés se condensent et se repolymérisent sur la lignine ce qui engendre une réticulation de cette dernière.

Des prétraitements par modification physique peuvent également être utilisés : Ils vont essentiellement agir sur la physico-chimie de surface des fibres.

On peut citer par exemple :

- Irradiation gamma
- Irradiation par ultra-violet
- Traitement corona
- Traitement Plasma
- Traitement Ultrason

Il est à noter que le traitement par ultrason peut ne pas agir seulement sur la surface des fibres. En effet l'énergie générée par l'appareil provoque des chocs mécaniques à la fibre et l'altère en créant ce que l'on appelle des cavités. Ceci permet une meilleure action des substances chimiques ou enzymatiques pour séparer les fibres. An *et al.* (2020) ont appliqué un traitement ultrason à de la pâte traitée chimiquement et thermomécaniquement (CTMP), de bambou. Ils ont pu obtenir un papier doux grâce à une diminution de l'indice de cristallinité et une augmentation de la flexibilité des fibres après un traitement enzymatique facilité par l'action des ultrasons. La Figure II-58 Résumé le procédé d'obtention de mats doux et flexibles.

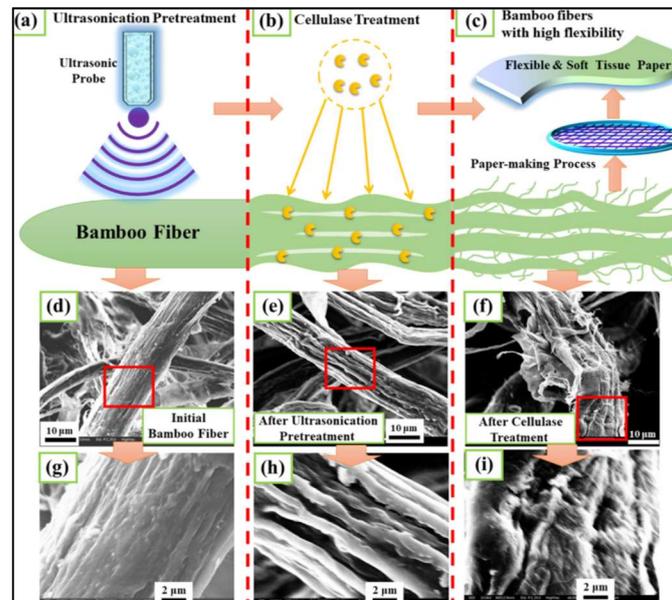


Figure II-58 Procédé de préparation du papier tissue à base de fibre de bambou par un prétraitement ultrason (An *et al.*, 2020)

II.3.2 Modification chimique des renforts lignocellulosiques

La modification chimique des renforts lignocellulosiques afin de rendre leur surface moins polaire et/ou réactive est principalement basée sur la possibilité de modifier chimiquement le principal constituant, la cellulose. C'est pour cela qu'une partie lui est dédiée spécifiquement dans ce manuscrit. En effet, la présence de nombreux groupements hydroxyles permet sa modification par greffage ou par adsorption. Un résumé non exhaustif des méthodes de modification de la cellulose est répertorié dans la Figure II-59.

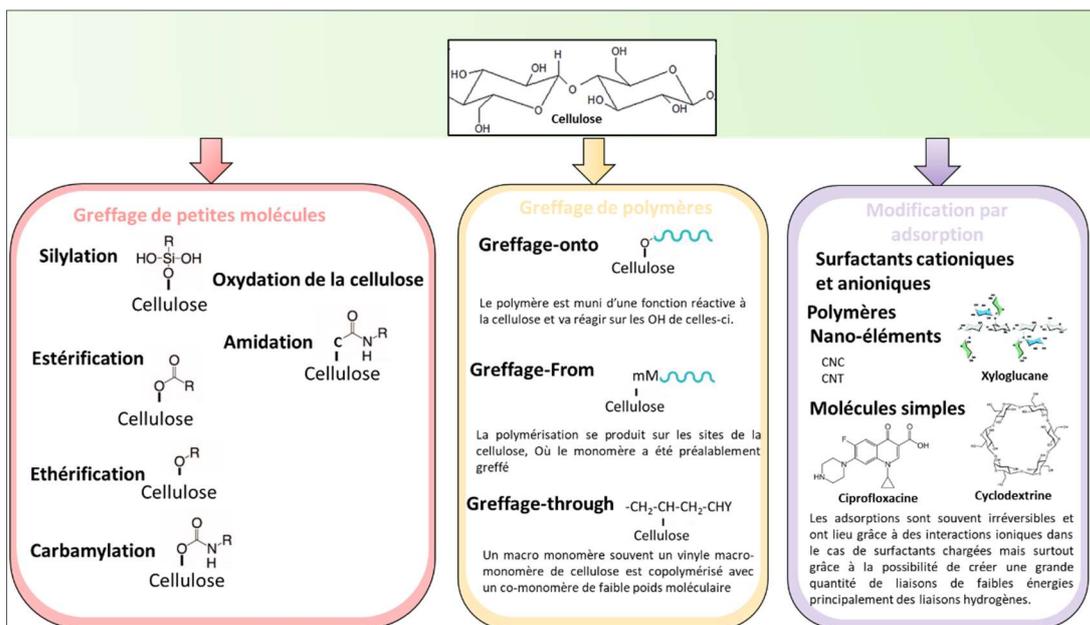


Figure II-59 Résumé des réactions chimiques et des phénomènes d'adsorption pour la modification de la cellulose (Roy et al., 2009, LeGars, 2020, Li et al., 2020)

La réaction d'estérification

Dans le cadre de ce manuscrit, une des modifications utilisées est l'estérification, qui est une des réactions les plus connues et les plus utilisées pour la modification de la cellulose. Il existe plusieurs types d'estérification comme la sulfonation ou la phosphorylation. Cette dernière a particulièrement été étudiée d'une part pour le prétraitement des fibres afin de faciliter le phénomène de fibrillation des fibres et d'autre part, afin d'obtenir des fibres aux propriétés ignifuges. Dans le cas présent, l'estérification de Fisher entre un groupement hydroxyle et un acide carboxylique, catalysée par un acide, sera détaillée. Le mécanisme est illustré sur la Figure II-60 et les étapes sont décrites ci-dessous :

- (i) Protonation du carbonyle, favorisée par rapport à celle de l'hydroxyle grâce à la stabilisation par mésométrie de l'ion plus réactif (plus électrophile) formé à partir de l'acide carboxylique de départ (Figure II-61).
- (ii) Addition nucléophile de l'alcool
- (iii) Prototypie
- (iv) Départ d'une molécule d'eau
- (v) Déprotonation, régénérescence du catalyseur.

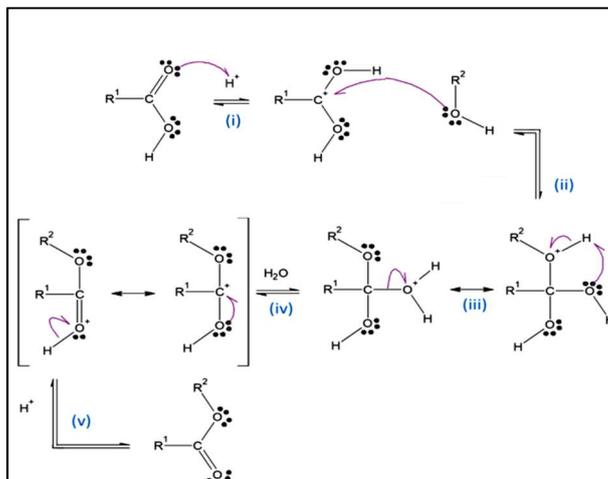


Figure II-60 Mécanisme réactionnel de l'estérification de Fischer inspiré de (Douard, 2022)

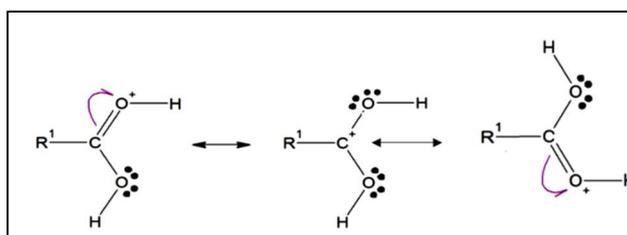


Figure II-61 Mésonérie de l'ion formée lors de la protonation de l'acide carboxylique inspiré de (Douard, 2022)

La cinétique de cette réaction pour atteindre un état d'équilibre est lente à température ambiante. Afin d'augmenter cette cinétique, le milieu est catalysé et souvent chauffé bien que la réaction soit athermique. Le rendement de l'estérification dépend de la classe de l'alcool utilisé : un alcool de classe primaire donnera un meilleur rendement qu'un alcool secondaire. Il sera cependant plafonné à l'équilibre, quelle que soit la classe de l'alcool.

Il est donc nécessaire d'optimiser cette réaction et pour cela :

- on ajoute un large excès d'un des réactifs (en utilisant l'un des réactifs comme solvant par exemple)
- on ajoute un agent de couplage EDC 1-éthyl 3-[3-(diméthylamino)propyl]carbodiimide par exemple)
- on modifie l'équilibre en éliminant un des produits formés au fur et à mesure de la réaction (l'eau principalement).

L'acétylation

L'acétylation est un procédé largement utilisé dans l'industrie du textile. Il consiste en l'apport d'un groupement acétyle (CH_3CO) sur la cellulose permettant une meilleure résistance à l'eau de la fibre et engendrant une plastification interne de celle-ci. Afin d'augmenter le rendement de la réaction, l'anhydride acétique est souvent substitué à l'acide acétique. Cependant ce dernier est un agent moins gonflant de la fibre et un prétraitement à l'acide acétique est souvent nécessaire. Dans le Tableau II-5,

les caractéristiques mécaniques de composites fibres naturelles acétylées dans des matrices polymères sont résumées. Buson *et al.* (2018) et Jhu *et al.* (2019)) ont également montré un effet particulier de l'acétylation des fibres sur l'augmentation de leur stabilité thermique. En effet, l'acétylation se produit également sur la lignine et sur les petites molécules présentes en surface demandant un apport énergétique supplémentaire lors de la décomposition thermique.

Tableau II-5 Traitement des fibres naturelles par estérification et propriétés mécaniques des biocomposites dont lesquelles elles ont été utilisées. (Mohanty et al., 2001, Tserki et al., 2006, Le Moigne et al., 2018 c Koohestani et al., 2019)

NA non affecté, ND non déterminé, PLA acide polylactique, PBSA poly(butylène succinate-co-butylène adipate), PHBHH poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), PP polypropylène, LDPE polyéthylène faible densité

Traitements chimiques	Matrice	Fibres	Taux de fibres	Module d'Young	Résistance à la traction	Elongation maximale
Acétylation	PLA	Lin	16%	+11%	NA	+11%
	PBSA	Lin	16%	NA	+15%	NA
	PHBHH	Lin	25%	NA	+30%	ND
	PP	Lin	5%	+20%	+20%	ND
	PP	Cellulose	10%	ND	-1%	ND
	PP	Cellulose /lignine	10%	ND	-1%	ND
	Polyester	Lin	30%	NA	+11%	ND
	Polyester	Bois	30%	NA	+22%	ND
	polyester	Chanvre	30%	NA	+12%	ND
Benzoylation	LDPE	Lin	0.1	ND	+7%	ND
Esterification d'acide gras	LDPE	Cellulose	0.3	de -55% a+144%	+68%	de -70% à +170%

La benzoylation

Cette réaction consiste en l'addition d'un groupement benzoyle ($C_6H_5C=O$) sur la cellulose. Ceci amène un certain caractère hydrophobe et une stabilité à la fibre et permet une meilleure compatibilisation avec les matrices hydrophobes. Cette réaction est généralement réalisée par addition de chlorure de benzoyle sur des fibres prétraitées avec un traitement à la soude (Wang *et al.*, 2007).

L'estérification des acides gras.

Freire *et al.* (2008) ont beaucoup étudié l'addition d'acide gras sur les fibres. Pour cela, ils ont greffé des acides gras de chaînes allant de 6 à 12 carbones puis ont incorporé ces fibres à du polyéthylène. Ils ont démontré que la proportion d'hydroxyles substitués était dépendante de la longueur des chaînes d'acide gras. En effet, plus la chaîne est longue et moins la réaction est efficace. Le contrôle du degré de substitution (DS) est nécessaire car il influe sur la stabilité thermique, sur la résistance à l'eau

et sur les propriétés des composites en modifiant les phénomènes aux interfaces fibres/matrice. Une trop grande substitution des hydroxyles engendre une perte de la cristallinité de la cellulose, ce qui entraîne de moins bonnes performances des composites.

II.3.3 Modification par adsorption des renforts lignocellulosiques

L'adsorption de macromolécules par les fibres de cellulose peut être le résultat d'un ou de plusieurs phénomènes (Petlicki & van de Ven, 1994) :

- Échange de cations ou neutralisation de la charge dans le cas de polyélectrolyte (polyéthylène imine, par exemple),
- Formation de liaisons hydrogène
- Interaction de van der Waals,
- Piégeage mécanique.

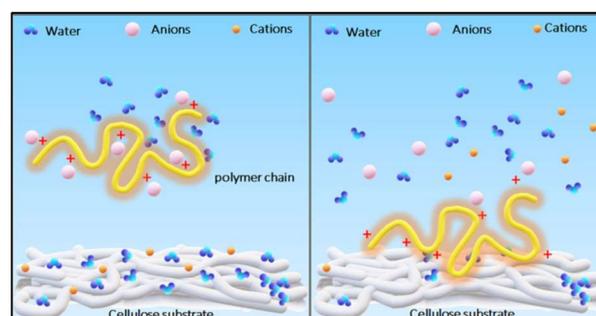
Ces phénomènes peuvent se produire simultanément et être plus ou moins prépondérants mais on peut distinguer deux types d'adsorption suivant la nature du composé adsorbé : polyélectrolyte et/ou polymère non ionique.

Adsorption des polyélectrolytes

- Les fibres végétales contiennent des charges négatives (fonctions carboxyliques) associées aux hémicelluloses, extractibles... mais également générées lors des différents procédés (oxydation). Au cours de l'adsorption, plusieurs paramètres entrent en jeu dont les principaux sont : les interactions polyélectrolyte-solvant, les interactions du polyélectrolyte avec la surface des fibres.
- Les charges électriques des fibres et du polyélectrolyte.

Adsorption de polyélectrolytes cationiques

L'interaction des polyélectrolytes cationiques avec la surface des fibres chargées négativement est régie par la libération du contre-ion. En effet le relargage de ce dernier provoque une augmentation de l'entropie libre du système. Le processus d'adsorption est donc très sensible à la concentration de l'électrolyte et l'augmentation de l'énergie libre du système favorise l'adsorption. Les contre-ions sont libérés dans les solutions à partir des chaînes de polymères et de la surface pendant le processus d'adsorption comme illustré sur la Figure II-62.



Adsorption de polyélectrolytes négatifs

Dans ce cas, les phénomènes sont essentiellement régis par des interactions de répulsion. L'addition de sel (augmentation de la force ionique) permet de moduler ces répulsions en agissant par écrantage de la charge négative, par exemple. La diminution des interactions répulsives permet alors à l'adsorption de se produire. La Figure II-63 schématise l'addition de CMC en présence de cation divalent Ca^{2+} (Arumughan *et al.*, 2021).

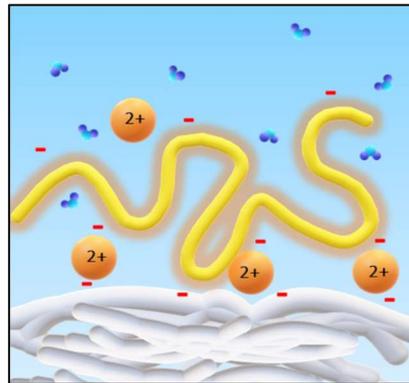


Figure II-63 Adsorption de polymère négatif en présence cations inspiré de Arumughan *et al.* (2021)

Adsorption de polymère non ionique

Contrairement à l'absorption de polyélectrolyte, l'absence d'interactions de Coulomb amène des questionnements quant aux interactions prépondérantes qui peuvent régir ces adsorptions. En effet, Hanus & Mazeau (2006) ont démontré que la géométrie d'adsorption du XG (Figure II-64) sur la cellulose résulte des contributions des différents types de forces, de van der Waals, de dispersion. La liaison hydrogène n'est donc pas le seul facteur influençant et déterminant dans la géométrie de l'adsorption.

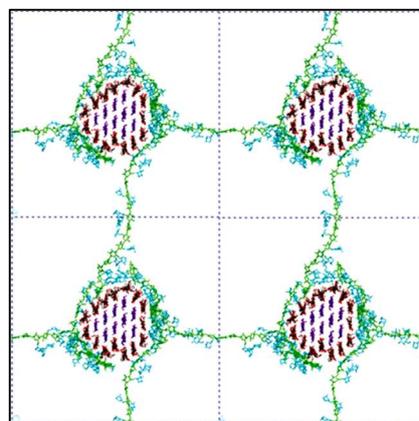


Figure II-64 Modèle de simulation du réseau XG -cellulose dans le plan XY proposé par Hanus & Mazeau (2006). L'axe des microfibrilles de cellulose qui sont représentées en rouge, noir et violet est aligné avec l'axe Z. le XG est représenté par le vert et le bleu.

II.4 Caractérisation multiéchelles des composites

De manière générale, lorsque le terme analyse multiéchelle est employé, notamment dans le domaine des composites, il fait référence à une approche de modélisation/simulation des phénomènes (J. Li *et al.*, 2012). Dans notre cas, nous parlerons de caractérisation multiéchelles des matériaux composites puisque notre approche est essentiellement expérimentale. L'objectif est de savoir si on peut, pour les matériaux que nous avons élaborés et étudiés, corrélérer les propriétés mesurées aux grandes échelles avec les propriétés mesurées aux petites échelles. Si ces relations peuvent être mises en évidence, on peut se demander s'il est dans un second temps possible d'adapter ou de développer de nouveaux procédés de fabrication de ces composés grâce à cette approche multiéchelles.

Dans ce contexte, il est important d'avoir une bonne connaissance du renfort afin de pouvoir déterminer quels types d'interactions agissent aux interfaces fibres/matrice (Le Moigne *et al.*, 2018 c). Pour cela, des analyses morphologiques, chimiques et de surface sont utilisées comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie par photon X, par électron Auger, RMN, analyse AFM... Les énergies de surface peuvent être mesurées par la détermination des angles de contact ou par chromatographie gazeuse en phase inverse (Zhou *et al.*, 2016). La distribution des renforts et la qualité des interphases peuvent être observées par microscopie à balayage ou à transmission mais aussi par AFM ou par analyse nanomécanique quantitative (QNM). Des mesures d'adhésion par AFM sont également envisagées afin de pouvoir évaluer l'affinité fibres/matrice et/ou mesurer les effets de l'humidité au niveau des interfaces. Ce dernier point sera particulièrement détaillé dans la partie suivante. Des analyses en micromécanique (essais de décollement, de microgoutte, de fragmentation) permettent d'accéder localement au comportement renfort/matrice sur des composites modèles monofilamentaires, à travers la mesure de résistance interfaciale. Ces mesures donnent de bonnes indications mais ne traduisent pas toujours le comportement du composite au cours de son usage (Bergeret & Krawczak, 2006).

Des essais à l'échelle macro, plus facilement réalisables et à moindre coût, donc plus accessibles en milieu industriel, renseignent à la fois sur le comportement mécanique macroscopique (en élasticité ou viscoélasticité) des composites et sur les mécanismes d'endommagement. Les analyses en traction uniaxiale et en mécanique dynamique sont les plus couramment utilisées. Cette dernière rend possible l'observation de phénomènes de relaxation dans le matériau et permet d'évaluer l'influence et la qualité de l'interface renfort/matrice.

Afin de mieux comprendre le comportement des composites et spécifiquement des biocomposites à base de fibres végétales, il n'est donc pas possible d'effectuer une seule analyse mais il faut recourir à différentes techniques, en particulier au niveau des interphases. De plus, les caractérisations multiéchelles semblent être des méthodes nécessaires à la compréhension des propriétés et à l'optimisation de la fabrication des composites à base de fibres végétales.

II.4.1 Analyse AFM :

II.4.1.a Principe

Le premier microscope à force atomique (AFM) a été mis au point en 1986 par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber.

Le principe est d'imager une surface par une mesure des différentes forces d'interaction (ionique, van der Waals...) entre des atomes de cette surface et les atomes constituant une pointe nanométrique, fixée sur un levier qui se déforme (déflexion).

Au cours d'un essai, la pointe balaie la surface de l'échantillon grâce des systèmes piézoélectriques. Les interactions pointe-surface déforment le levier et cette déflexion est mesurée par un faisceau laser, aligné sur le levier. La réflexion du faisceau laser est récupérée sur quatre cadrans d'une photodiode, l'intensité du spot lumineux étant convertie en intensité électrique (Figure II-65). La relation de Hooke permet de relier la déformation du levier à l'intensité de la force d'interaction avec la surface étudiée (attractive ou répulsive). L'intérêt de cette technique réside dans la taille de la pointe qui permet d'étudier ces phénomènes aux très petites échelles.

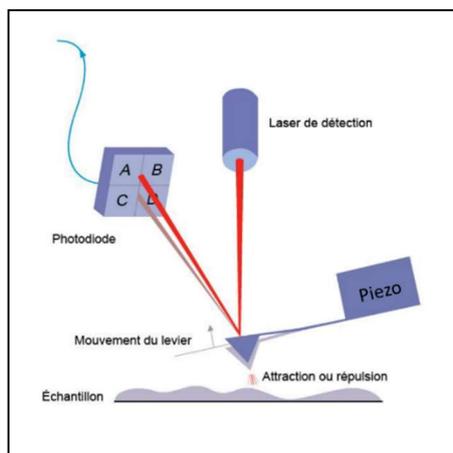


Figure II-65 Principe de l'AFM (JPK Bruker)

II.4.1.b Les différents types d'interaction et les modes AFM associés

Il existe trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact et le mode intermittent (tapping) (Figure II-65).

Le mode contact correspond à des distances pointe-surface faibles, de l'ordre de quelques Å à 0,3 nm, pour lesquelles les forces de contact sont répulsives et de faible portée. La déflexion du levier est maintenue constante grâce à un asservissement pendant le déplacement en X,Y et Z. Les interactions faibles, pointe-échantillon sont donc maintenues constantes en modifiant la distance pointe-échantillon. Cette variation de hauteur permet d'accéder à la topographie de la surface.

Le mode non-contact correspond à des distances pointe-surface importantes, de 1 à 100 nm, pour lesquelles les forces sont attractives (van der Waals, magnétique, électrostatique). La pointe est soumise à une oscillation forcée proche de sa fréquence de résonance. La force mesurée n'est pas directe, c'est un gradient de force qui est déterminé en fonction de la variation de la fréquence et de la variation de l'amplitude à l'approche de la surface, ce qui permet de mesurer les forces d'interactions pointe-surface..

Le mode contact intermittent (mode tapping) correspond à une combinaison des deux modes précédents. La distance pointe-surface est comprise entre 0,3 et 100 nm. La pointe est soumise à l'aide d'un oscillateur à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'amplitude est définie pour assurer un contact avec l'échantillon en position basse de l'oscillation ce qui permet de limiter les forces de frictions et de préserver la pointe et la surface ([https://iramis cea.fr/L'Institut_Rayonnement-Matière de Saclay \(IRAMIS\)](https://iramis cea.fr/L'Institut_Rayonnement-Matière_de_Saclay_(IRAMIS)) date de visite du site 22/01/2023).

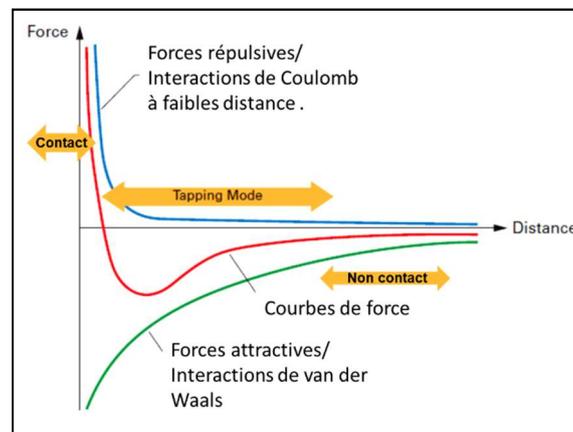


Figure II-66 Modes d'AFM en fonction de la distance pointe-échantillon inspiré de Kaemmer (2011)

Le mode spectroscopie de force en AFM

L'AFM permet d'obtenir des informations locales ou par cartographie de l'adhésion, de l'élasticité et de la viscoélasticité... des échantillons étudiés. Pour cela, il est nécessaire de comprendre les interactions mises en jeu.

Les forces d'adhésion entre deux corps dans l'air sont le résultat de plusieurs contributions (Leite et al., 2012) :

- Les forces capillaires, l'existence de ces forces sont la conséquence de la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. En effet, l'eau peut se condenser au contact entre la pointe et l'échantillon dans le cas de l'AFM. L'effet des forces capillaires est d'autant plus prédominant que l'atmosphère est humide et que la surface est hydrophile.
- Les interactions solide-solide qui regroupent des forces chimiques, électrostatiques et les forces de van der Waals

Pour résumer, les forces d'adhésion F_{adh}^{air} entre une pointe AFM et une surface inorganique dans l'air correspondent à la somme des forces capillaires F_{cap} , des forces de van der Waals F_{vdW} , des forces chimiques, F_{chem} et des forces électrostatiques F_{elec} . Ces dernières peuvent être nulles.

$$F_{adh}^{air} = F_{cap} + F_{wdW} + F_{chem} + F_{elec}$$

Le mode spectroscopie est basé sur la mesure de la déflexion du levier en fonction de la position verticale du piézo. Cette mesure de déflexion peut être tracée en fonction de la position du piézo au cours du déplacement de la pointe vers la surface, à l'approche et lors du retrait du levier. Cette courbe obtenue est nommée courbe approche-retrait ou courbe de force.

La Figure II-67 représente une courbe de force sur une surface dure et le comportement associé du levier au cours de son déplacement.

- Au point (1) de la courbe, la déflexion est nulle et le levier est libre. Il y a aucune interaction avec la surface.
- À l'approche de la surface (courbe rouge), le levier est soumis à une force attractive jusqu'au contact de la surface, le levier fléchit : c'est ce que l'on nomme le saut au contact (2). Les gradients de force totaux sont supérieurs à la rigidité du levier.
- Le levier continue à se rapprocher de la surface (3) et il se courbe sous l'effet de forces répulsives. Cette partie donne des informations sur la déformation subie par l'échantillon, en fonction de la force exercée par le cantilever.
- Lors du retrait de la pointe (courbe bleue), tant que cette dernière reste au contact de l'échantillon, le signal n'est pas modifié : c'est l'adhésion (4).
- Se produit ensuite un décollement brutal de la pointe (5).

Des informations sur les forces d'interactions attractives et répulsives peuvent être déduites au niveau des régions des sauts au contact et de décollement. Si les zones linéaires à l'approche et au retrait sont parallèles, il n'y a pas de déformation plastique de l'échantillon. Il est à noter que la force de contact totale dépend des phénomènes d'interaction et de la force appliquée sur le levier.

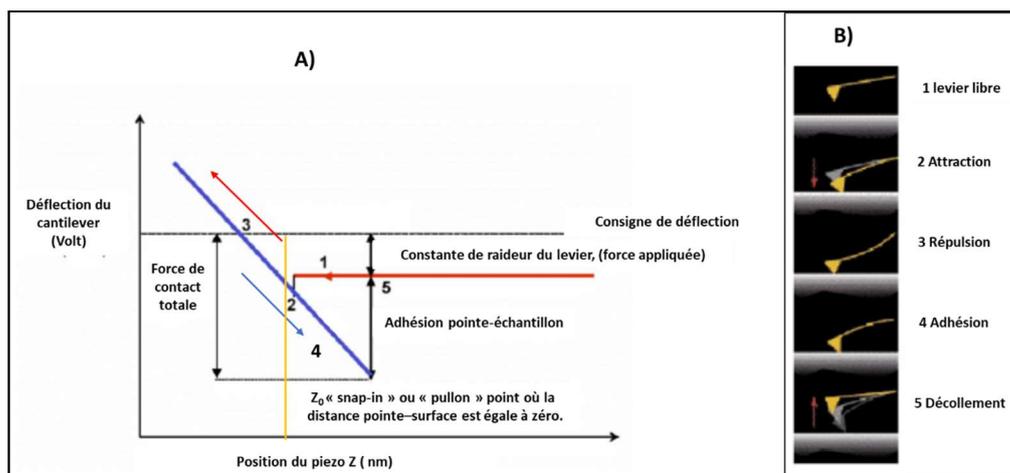


Figure II-67 A) Courbe de force en fonction de la position du piézoélectrique. Les courbes d'approche (rouge) et de retrait (bleu). B) Comportement du levier à l'approche d'une surface inspiré de Kaemmer, (2011)

Obtention d'une courbe de force en nN en fonction de la distance pointe-échantillon à partir d'une courbe déflexion du levier-position du piezo.

La courbe déflexion/position du piezo, illustrée précédemment, ne reproduit pas les interactions pointe-échantillon. Elle est le résultat de deux contributions : l'interaction pointe-échantillon F et la force élastique du cantilever.

Le système doit donc être calibré pour obtenir une courbe force-distance (pointe-surface).

On considère que la pointe est déplacée le long de l'axe vertical (axe Z) et la déviation du levier δl est connue.

La force pointe-surface est donnée par la loi de Hooke : $F = -kl\delta l$ où kl est la constante de raideur du levier.

La distance mesurée n'est pas la distance réelle pointe-échantillon, mais la position du piézo.

La distance pointe-échantillon, également nommée séparation, est notée D . Elle peut être obtenue par l'équation :

$$D = Z - (\delta l + \delta e)$$

Où δe est la déformation de la surface de l'échantillon et Z la distance pointe-échantillon sans interaction.

La Figure II-68 schématise le système pointe-échantillon.

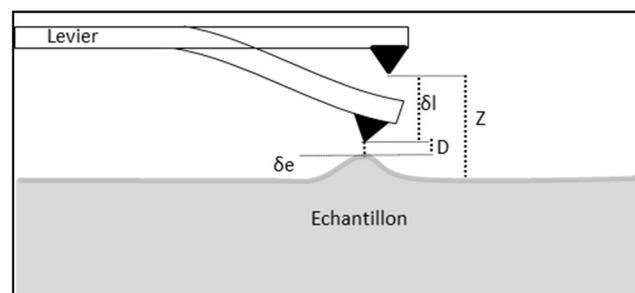


Figure II-68 Schéma du système pointe-échantillon. D est la distance réelle pointe-échantillon, Z est la distance entre l'échantillon et la position de repos du levier, δl est la déviation du cantilever et δe est la déformation de l'échantillon δe . (Cappella & Dietler, 1999)

II.4.1.c Utilisation de l'AFM dans les biocomposites

Mesure d'adhésion

Balnois et al. (2007) ont mesuré la rugosité par AFM des fibres de lin traitées chimiquement et non traitées. Ils ont mesuré les forces d'adhésion entre ces fibres et une pointe d'AFM en nitrure de silice. Les auteurs ont ainsi montré la diminution de la rugosité pour tous les traitements chimiques étudiés (acide et soude). Ils ont également montré que les forces et le travail d'adhésion entre la pointe et les fibres augmentent avec les traitements chimiques par rapport aux valeurs mesurées avec les fibres non traitées. Ce résultat a été attribué, essentiellement, aux forces capillaires qui augmentent avec l'hydrophilie de la surface, démontrant ainsi l'importance de ces forces.

Nordgren et al. (2009) ont publié des résultats sur l'utilisation de la microscopie à sonde colloïdale pour évaluer l'adhésion et ses mécanismes dans le domaine des bionanocomposites. Pour cela une bille de cellulose préalablement greffée par du polycaprolactone- ϵ - (PCL) a été collée sur un levier d'AFM. Des mesures de force ont été ensuite réalisées sur des substrats de mica enduits au préalable des billes de cellulose modifiées ou non avec les PCL.

Les résultats obtenus sur les courbes de force (Figure II-69) montrent qu'il n'y a pas d'affinité intrinsèque du matériau PCL pour la cellulose. En effet, dans ce cas, les surfaces se séparent de façon nette alors que le détachement est progressif entre deux surfaces de cellulose greffée PCL montrant une interpénétration de ces surfaces par diffusion des chaînes de polymères. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que des nanocomposites basés sur cette combinaison de matériaux soient plus solides du fait de la meilleure résistance au détachement local de la matrice pendant des efforts en flexion, des essais de fluage ou sous l'action de chocs...

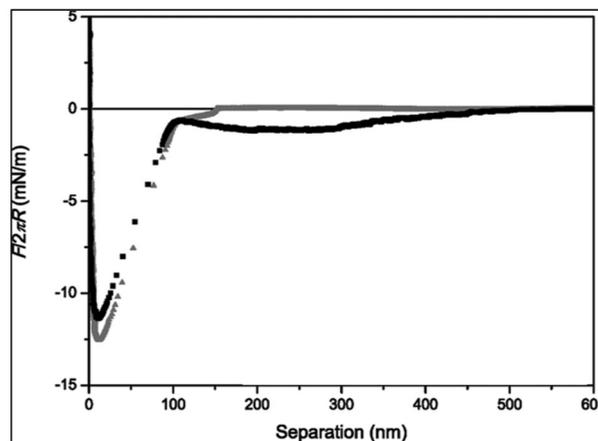


Figure II-69 Courbe de force en fonction de la distance pointe-échantillon, lors de la rétraction d'un levier composé d'une sphère de cellulose modifiée avec du PCL sur des substrats cellulose non modifiés (triangles gris) ou cellulose modifiée PCL (carrés noirs) (Nordgren et al., 2009).

Raj et al., (2009) ont mesuré les forces d'adhésion entre une bille de cellulose collée à un levier et un film de PLA sur plaque de mica. La contribution des forces de van der Waals a pu être estimée lors des analyses effectuées sous air sec et l'importance des forces de capillarité démontrée lorsque les expériences sont effectuées à pression atmosphérique et à température ambiante pour différentes humidités. Les constantes de Hamaker calculées à partir des mesures expérimentales pour le système cellulose/cellulose/air sont de $8.45 \cdot 10^{-20} J$ et de $5.4 \cdot 10^{-20} J$ pour la PLA/cellulose/air. Ces valeurs sont positives. Elles montrent donc qu'il y a bien une interaction longue portée et une attraction entre les deux interfaces. Les auteurs ont également mesuré les forces d'adhésion entre le PLA et la cellulose en fonction de l'humidité relative et ont montré que celle-ci augmente avec l'humidité jusqu'à atteindre un plateau. Cette variation est attribuée à la condensation de l'eau sur les surfaces et donc à la formation d'un ménisque d'eau à la surface. Ce pont capillaire d'eau est responsable d'une force capillaire attractive entre les deux objets en contact. Raj et al.(2012)ont également démontré que les forces capillaires ont un rôle d'autant plus important dans l'adhésion de deux matériaux s'ils sont

hydrophiles. Ces résultats démontrent la nécessité de contrôler les conditions d'humidité et de température lors de la conception des biocomposites.

Berzin *et al.* (2020) ont analysé l'adhésion entre une pointe fonctionnalisée CNC et une surface polaire, le poly(succinate de butyle) (PBS) ou non polaire : polypropylène (PP), PP/PP-anhydride maléique. Ils ont démontré que l'adhésion augmente avec la polarité de la matrice.

Marcuello *et al.* (2023) ont mesuré les adhésions par méthode force/volume pour obtenir une cartographie des adhésions sur des constituants majeurs de la fibre comme surface modèle et sur différentes fibres. Ils ont mesuré les forces d'adhésion entre la pointe fonctionnalisée CNC et des films de CNC, d'hémicellulose type glucomannane et xylane et sur un film de lignine. Ils ont démontré que les forces d'adhésion étaient plus fortes entre la pointe et les polysaccharides (glucomannanes (11,7 nN), CNC (10,5 nN), xylane (9,0 nN)) qu'avec la lignine (3,4 nN). Les auteurs ont ensuite mesuré les forces d'adhésion entre des fibres riches en lignine (jute et kenafe) et des fibres à faible teneur en lignine (chanvre et lin). Ils ont obtenu les mêmes comportements qu'avec les surfaces modèles : les fibres riches en lignine ont une force d'adhésion plus faible de l'ordre de 4,0 nN alors que les fibres à faible teneur en lignine ont une force d'adhésion de l'ordre de 10 nN avec la pointe

Winter *et al.* (2017) ont montré que l'adhésion entre une bille de PP et des nanofibrilles de cellulose est améliorée si ces dernières ont une contribution non polaire plus importante c'est-à-dire si elles contiennent des hémicelluloses et de la lignine résiduelles issues des différents procédés de préparation (extraction, blanchiment...)

Mesure des modules d'Young.

Afin de pouvoir utiliser l'AFM pour des mesures des propriétés mécaniques, il est nécessaire de tenir compte de la dimension des pointes, de leur déformation élastique de lors du contact pointe-échantillon et de la force appliquée. Pour cela, des modèles existent (modèle de Hertz, DMT...), mais ils ne seront pas détaillés dans ce manuscrit. Johnson & Greenwood, (1997) ont établi une carte afin d'aider les manipulateurs à choisir le type de modèle à appliquer aux systèmes étudiés. Cette carte tient compte d'un paramètre nommé paramètre d'élasticité λ qui peut être assimilé au rapport entre la déformation élastique issue de l'adhésion des forces de surface et celle engendrée par la force appliquée et de la force P qui est le rapport entre la force appliquée sur la force d'adhésion.

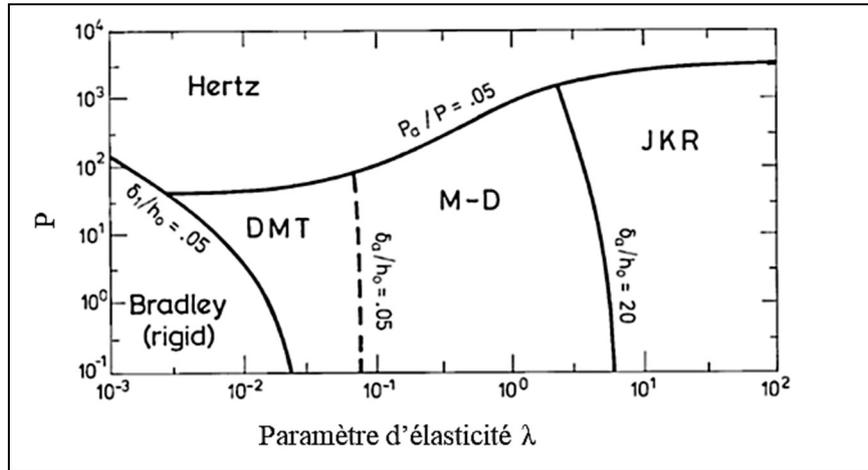


Figure II-70 Cartographie des modèles de contact en fonction de la charge P et du facteur d'élasticité (Johnson & Greenwood, 1997)

Le mode peak force quantitative nano mécanique (QNM) permet d'obtenir des informations mécaniques. La pointe oscille à une fréquence moindre que sa fréquence de résonance. Le mode QNM permet d'obtenir une cartographie des valeurs mesurées : dissipation, adhésion, module d'Young..., et à chaque point de l'image est associé une courbe de force (Figure II-71).

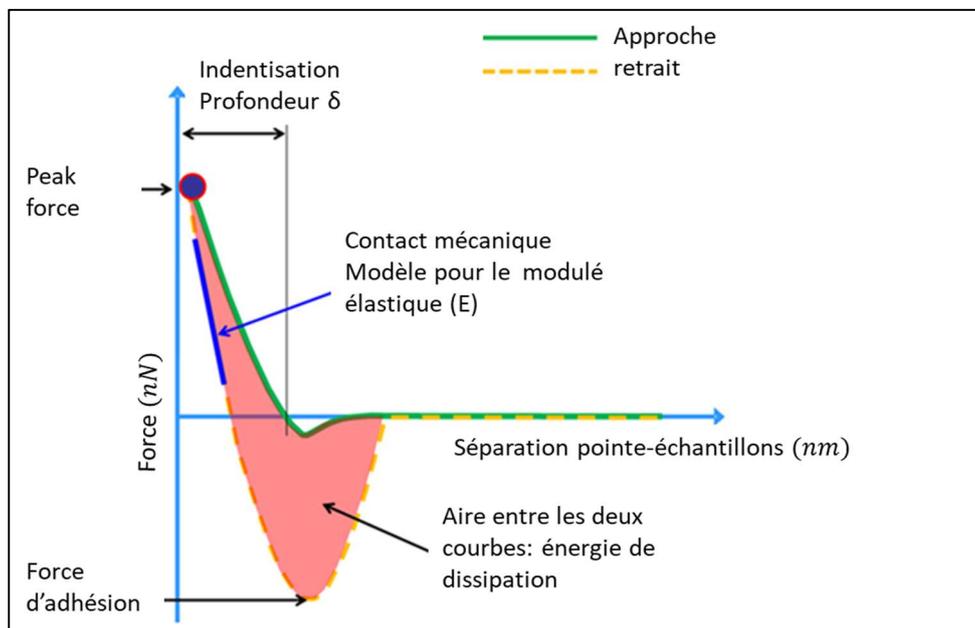


Figure II-71 Courbe de force obtenue par peak force (Kaemmer, 2011)

Frone *et al.* (2013) ont montré une augmentation significative des modules d'Young de surface, mesurés par AFM au niveau des interfaces CNC/PLA. Ils ont attribué ce résultat à une conséquence de la présence de cristallites.

Siniscalco *et al.* (2018) ont montré que les mesures effectuées avec le mode en peak force QNM sont robustes et voisines de celles obtenues par nano indenteur classique. Les analyses ont été réalisées sur des fibres de lin au sein ou non d'un composite.

Mesure des propriétés viscoélastiques

Des mesures viscoélastiques sont également possibles par AFM. Pour cela, il est possible d'utiliser les propriétés du levier : c'est ce que l'on nomme le mode contact résonant. Au contact de la surface, la fréquence de résonance de ce dernier se modifie. La fréquence est proportionnelle à la raideur et le facteur de qualité est proportionnel à la dissipation.

II.4.1.d Points de vigilances pour effectuer des mesures en AFM

L'utilisation de l'AFM pour l'analyse des biocomposites semble pertinente. Toutefois, il faut souligner qu'il n'est pas toujours trivial d'analyser les données issues de ces analyses car beaucoup de paramètres peuvent rentrer en jeu :

- La préparation des échantillons (rugosité).
- La qualité des pointes (rugosité, type de pointe, constante de raideur et mesure de celle-ci)
- Les forces appliquées et les temps de contacts pointe-échantillon.
- Les modèles utilisés
- Les conditions environnementales, température et humidité.

Il faut aussi prendre en compte le fait que les données aux petites échelles ne reflètent pas toujours les comportements aux grandes échelles et qu'il est d'autant plus nécessaire de mener des caractérisations multiéchelles.

II.5 Positionnement des travaux de ce manuscrit.

Nous avons pu voir tout au long de cette partie bibliographique que l'intérêt pour les biocomposites à base de renforts lignocellulosiques est en pleine expansion. Mais l'utilisation de fibres végétales dans ce domaine apporte ses problématiques, essentiellement en lien avec les propriétés intrinsèques des fibres végétales (fibres polaires, sensibles à l'humidité).

Mon travail tout au long de ces années a consisté à participer à l'élaboration de moyens d'amélioration de ces biocomposites. J'ai ainsi participé et engagé des travaux de recherche pour agir sur les adhésions interfaciales matrices/renforts. Pour cela, j'ai travaillé sur la modification des renforts lignocellulosiques par des réactions chimiques, par adhésion et/ou par ancrage mécanique. Tout ceci a pu être étudié grâce à des développements d'expertises en particulier pour la caractérisation multiéchelles.

Des exemples de ces travaux seront développés dans la partie suivante. Le parti-pris de la rédaction de ce chapitre est d'illustrer les axes de recherche par des articles ou des actions auxquels j'ai participé.

Références bibliographiques

- Meirhaeghe, C.(2011). Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité. *ADEME*
- Adler, E. (1977). Lignin chemistry, past, present and future. *Wood Science and Technology*, 11(3),
- Advani, S. G., & Hsaio, K.-T. (2012). Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857096258>
- A.F. Turbak, F. W. Snyder, and K. R. Sandberg. (1982, janvier). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*; (United States), vol. 37.
- Alain Dufresne. (2017). *Nanocellulose from nature high performance tailored materials*. Edition DE Gruyer.
- An, X., Liu, J., Liu, L., Zhang, H., Nie, S., Cao, H., Xu, Q., & Liu, H. (2020). Improving the flexibility of bamboo mechanical pulp fibers for production of high soft tissue handsheets. *Industrial Crops and Products*, 150, 112410.
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 301-312.
- Arumughan, V., Nypelö, T., Hasani, M., & Larsson, A. (2021). Fundamental aspects of the non-covalent modification of cellulose via polymer adsorption. *Advances in Colloid and Interface Science*, 298, 102529.
- Baghaei, B., & Skrifvars, M. (2020). All-Cellulose Composites: A Review of Recent Studies on Structure, Properties and Applications. *Molecules*, 25(12), 2836.
- Balnois, E., Busnel, F., Baley, C., & Grohens, Y. (2007). An AFM study of the effect of chemical treatments on the surface microstructure and adhesion properties of flax fibres. *Composite Interfaces*, 14(7-9), 715-731.
- Baley, C. (2020). Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques De l'Ingénieur*. Plastiques et composites, AM5130
- Banvillet, G. (2021). *Industrial application of pretreatments for obtaining high quality cellulose nanofibrils* [thèse de doctorat, UGA]
- Belgacem, M. N. (2016). *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook*. Edition Willey
- Bergeret, A., & Krawczak, P. (2006). Liaison renfort/matrice—Définition et caractérisation. *Techniques De l'ingénieur*. Plastiques et composites, AM5305
- Berlioz, S., Molina-Boisseau, S., Nishiyama, Y., & Heux, L. (2009). Gas-Phase Surface Esterification of Cellulose Microfibrils and Whiskers. *Biomacromolecules*, 10(8), 2144-2151.
- Berthet, M.-A., Commandré, J.-M., Rouau, X., Gontard, N., & Angellier-Coussy, H. (2016). Torrefaction treatment of lignocellulosic fibres for improving fibre/matrix adhesion in a biocomposite. *Materials & Design*, 92, 223-232.

- Berzin, F., Lemkhanter, L., Marcuello, C., Chabbert, B., Aguié-Béghin, V., Molinari, M., Castellani, R., & Vergnes, B. (2020). Influence of the polarity of the matrix on the breakage mechanisms of lignocellulosic fibers during twin-screw extrusion. *Polymer Composites*, 41(3), 1106-1117.
- Binse, P. (1995). *Fabrication de profilés en composites par pultrusion*. Techniques De l'Ingénieur, Plastiques et composites, A37304.
- Boisse, P. (2004). Mise en forme des renforts fibreux de composites. *Techniques De l'Ingénieur*, Plastiques et composites, AM3734.
- Bourmaud, A., Beaugrand, J., Shah, D. U., Placet, V., & Baley, C. (2018). Towards the design of high-performance plant fibre composites. *Progress in Materials Science*, 97, 347-408.
- Budtova, T., & Navard, P. (2016). Cellulose in NaOH–water-based solvents: A review. *Cellulose*, 23(1),
- Buson, R. F., Melo, L. F. L., Oliveira, M. N., Rangel, G. A. V. P., & Deus, E. P. (2018). Physical and mechanical characterization of surface treated bamboo fibers. *Science and Technology of Materials*, 30(2), 67-73.
- Caramaro, L. (2005). Fibres et fils à usage technique. *Techniques De l'Ingénieur*, N2510
- Caramaro, L. (2006). Textiles à usage technique. *Techniques De l'Ingénieur*, N2511
- Castonguay, L. A., & Rappe, A. K. (1992). Ziegler-Natta catalysis. A theoretical study of the isotactic polymerization of propylene. *Journal of the American Chemical Society*, 114(14), 5832-5842.
- Celle, P., Drapier, S., & Bergheau, J.-M. (2008). Numerical modelling of liquid infusion into fibrous media undergoing compaction. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 27(4), 647-661.
- Chen, H., Yu, Y., Zhong, T., Wu, Y., Li, Y., Wu, Z., & Fei, B. (2017). Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo fibers. *Cellulose*, 24(1), 333-347.
- Chen, H., Zhang, W., Wang, X., Wang, H., Wu, Y., Zhong, T., & Fei, B. (2018). Effect of alkali treatment on wettability and thermal stability of individual bamboo fibers. *Journal of Wood Science*, 64(4),
- Collins, M. N., Nechifor, M., Tanasă, F., Zănoagă, M., McLoughlin, A., Strózyk, M. A., Culebras, M., & Teacă, C.-A. (2019). Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications – A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131, 828-849.
- Dhanarajan et Sastry. (1987). *Recent research on bamboos: proceedings of the International Bamboo Workshop*, October 6-14, 1985, Hangzhou, Chine.
- Domenek, S., Louaifi, A., Guinault, A., & Baumberger, S. (2013). Potential of Lignins as Antioxidant Additive in Active Biodegradable Packaging Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(3).
- Douard Lorelei. (2022). *Modification de surface de la cellulose et des nanocelluloses par des procédés verts innovants*. [Thèse de doctorat, UGA].
- Dufresne, A. (2006). Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(2), 322-330.

Duque, A., Manzanares, P., Ballesteros, I., & Ballesteros, M. (2016). Steam Explosion as Lignocellulosic Biomass Pretreatment. In *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery* (p. 349-368). Elsevier.

Duval, C. (2004). Polypropylènes (PP). *Techniques De l'Ingénieur*, AM3320

Ebewele, R. O. (2000). *Polymer Science and Technology*. CRC Press.

Enciso, B., Abenojar, J., & Martínez, M. A. (2017). Influence of plasma treatment on the adhesion between a polymeric matrix and natural fibres. *Cellulose*, 24(4), 1791-1801.

Espinosa, E., Rol, F., Bras, J., & Rodríguez, A. (2020). Use of multi-factorial analysis to determine the quality of cellulose nanofibers: Effect of nanofibrillation treatment and residual lignin content. *Cellulose*.

Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Martin, L., & Mondragon, I. (2008). Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties. *Composites Science and Technology*, 68(15-16), 3358-3364.

Frone, A. N., Berlioz, S., Chailan, J.-F., & Panaitescu, D. M. (2013). Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 377-384.

Gandini, A., Botaro, V., Zeno, E., & Bach, S. (2001). Activation of solid polymer surfaces with bifunctional reagents. *Polym Int*, 50:7-9.

Garlotta, D. (2002). A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 9, No2.

Gassan, J., & Gutowski, V. S. (2000). Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute fibre epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 60, 2857-2863.

Gierer, J. (1980). Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Science and Technology*, 14(4), 241-266.

Grunert, M., & Winter, W. T. (2002). Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced with Cellulose Nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 10, Nos. 1/2 .

Hanus, J., & Mazeau, K. (2006). The xyloglucan–cellulose assembly at the atomic scale. *Biopolymers*, 82(1), 59-73.

Herrick, F.W.; Casebier, R.L.; Hamilton, J.K.; Sandberg, K.R. (1983, janvier 1). Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*; (United States).

[Http://www.agrobiobase.com/fr/annuaire/bioproducts/metallurgie/arbocecel-fibres-et-poudres-de-cellulose ARBOCEL - Fibres et Poudres de Cellulose](http://www.agrobiobase.com/fr/annuaire/bioproducts/metallurgie/arbocecel-fibres-et-poudres-de-cellulose-ARBOCEL-Fibres-et-Poudres-de-Cellulose) .Agrobiobase, la vitrine des produits biosourcés

[Https://blog.libecohomestores.com/fr/metier-de-lin-fr/extraire-la-fibre/](https://blog.libecohomestores.com/fr/metier-de-lin-fr/extraire-la-fibre/)

[Https://euramaterials.eu/le-lin-cette-plante-matiere-millenaire-et-innovante-se-plait-en-hauts-de-france/](https://euramaterials.eu/le-lin-cette-plante-matiere-millenaire-et-innovante-se-plait-en-hauts-de-france/)

[Https://france3-regions.francetvinfo.fr/normandie/2014/07/21/c-est-la-saison-du-rouissage-du-lin-520691.html](https://france3-regions.francetvinfo.fr/normandie/2014/07/21/c-est-la-saison-du-rouissage-du-lin-520691.html).

- <https://www.fao.org/faostat/fr/#data/QCL>. Culture et production de toupes et de fibres de lin (Food and agriculture organization of the united nations). <https://www.fao.org/faostat/fr/#data/QCL>
- <https://imtech.imt.fr/2015/09/29/materiaux-composites-une-nouvelle-chaire-pour-les-procedes-par-infusion-a-mines-st-etienne/>.
- <https://perso.imt-mines-albi.fr/~jobbeduv/cd%20rom/retification/principes.html>.
- <https://www.edana.org/nw-related-industry/how-are-nonwovens-made>.
- <https://www.fmc-composites.com/pre-impregne>.
- https://www.lemonde.fr/m-styles/article/2021/05/10/2021-sera-lin_6079770_4497319.html.
- <https://www.lesbambousdelaurent.net/mieux-connaître-les-bambous>.
- <https://www.selinawamucii.com/insights/prices/china/bamboo/>.
- <https://www.union-agricole.fr/terre-de-lin-le-developpement-durable-plus-que-jamais-dactualite>.
- Huang, Y., Ji, Y., Yu, J., (2019). Development of bamboo scrimber: a literature review. *J Wood Sci* , 65:25
- Jawaid, M., Mavinkere Rangappa, S., & Siengchin, S. (Éds.). (2021). Bamboo Fiber Composites: Processing, Properties and Applications. *Springer Si*
- Jhu, Y.-S., Hung, K.-C., Xu, J.-W., & Wu, J.-H. (2019). Effects of acetylation on the thermal decomposition kinetics of makino bamboo fibers. *Wood Science and Technology*, 53(4), 873-887.
- Johansson, L.-S., Campbell, J. M., Koljonen, K., & Stenius, P. (1999). Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. *Applied Surface Science*, 144-145, 92-95
- Johnson, K. L., & Greenwood, J. A. (1997). An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192(2), 326-333
- Jones, T., Aizlewood J.M, & Beckett D.R. (1964). Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene. *Imperial Chemical Industries*.
- Kang, H., Liu, R., & Huang, Y. (2013). Cellulose derivatives and graft copolymers as blocks for functional materials : Cellulose derivatives and graft copolymers functional materials. *Polymer International*, 62(3).
- Khan, Z., Yousif, B. F., & Islam, M. (2017). Fracture behaviour of bamboo fiber reinforced epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 116, 186-199.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393.
- Kondo, R., & Sarkanen, K. V. (1984). *Kinetics of Lignin and Hemicellulose Dissolution during the Initial Stage of Alkaline Pulping*. *Holzforschung*.
- Koohestani, B., Darban, A. K., Mokhtari, P., Yilmaz, E., & Darezereshki, E. (2019). Comparison of different natural fiber treatments: A literature review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1),
- Koronis, G., & Silva, A. (2019). *Green composites for automotive applications*. Woodhead publishing.

- Kubo, S., & Kadla, J. F. (2005). Hydrogen Bonding in Lignin : A Fourier Transform Infrared Model Compound Study. *Biomacromolecules*, 6(5), 2815-2821.
- Leite, F. L., Bueno, C. C., Da Róz, A. L., Ziemath, E. C., & Oliveira, O. N. (2012). Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(12), 12773-12856.
- Le Gars, M., Roger, P., Belgacem, N., & Bras, J. (2020). Role of solvent exchange in dispersion of cellulose nanocrystals and their esterification using fatty acids as solvents. *Cellulose*, 27(8), 4319-4336.
- Le Moigne, N., Otazaghine, B., Corn, S., Angellier-Coussy, H., & Bergeret, A. (2018a). Characterization of the Interface/Interphase in Natural Fibre Based Composites. In N. Le Moigne, B. Otazaghine, S. Corn, H. Angellier-Coussy, & A. Bergeret, *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites* (p. 101-133). Springer International Publishing.
- Le Moigne, N., Otazaghine, B., Corn, S., Angellier-Coussy, H., & Bergeret, A. (2018b). Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites : Definitions and Roles. In N. Le Moigne, B. Otazaghine, S. Corn, H. Angellier-Coussy, & A. Bergeret, *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites* (p. 23-34). Springer International Publishing.
- Le Moigne, N., Otazaghine, B., Corn, S., Angellier-Coussy, H., & Bergeret, A. (2018c). Modification of the Interface/Interphase in Natural Fibre Reinforced Composites : Treatments and Processes. In N. Le Moigne, B. Otazaghine, S. Corn, H. Angellier-Coussy, & A. Bergeret, *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites* (p. 35-70). Springer International Publishing.
- le Duigou, A., Bourmaud, A., Balnois, E., Davies, P., & Baley, C. (2012). Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle. *Industrial Crops and Products*, 39, 31-39.
- Le Gars, M. (2020). *Surface modifications of cellulose nanocrystals for biobased food packaging applications*[thèse de doctorat, UGA]. Hal ,id, tel-03170952
- Li, D.-L., Wu, J.-Q., Peng, W.-X., Xiao, W.-F., Wu, J.-G., Zhuo, J.-Y., Yuan, T.-Q., & Sun, R.-C. (2015). Effect of Lignin on Bamboo Biomass Self-Bonding During Hot-Pressing : Lignin Structure and Characterization. *BioResources*, 10(4), 6769-6782.
- Li, J., Lee, J. D., & Chong, K. P. (2012). Multiscale analysis of composite material reinforced by randomly-dispersed particles. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 3(1), 2-13.
- Li, M., Pu, Y., Thomas, V. M., Yoo, C. G., Ozcan, S., Deng, Y., Nelson, K., & Ragauskas, A. J. (2020). Recent advancements of plant-based natural fiber–reinforced composites and their applications. *Composites Part B: Engineering*, 200, 108254.
- Li, Y., Fu, J., Wang, H., & Gao, W. (2022). Evaluation of bamboo water-retting for fiber bundle extraction. *Textile Research Journal*, 92(17-18), 3289-3298.
- Liese, W. (1998). *The anatomy of Bamboo culms*. INBAR.
- Liu, D., Song, J., Anderson, D. P., Chang, P. R., & Hua, Y. (2012). Bamboo fiber and its reinforced composites : Structure and properties. *Cellulose*, 19(5), 1449-1480

- Liu, K., Madbouly, S. A., Schrader, J. A., Kessler, M. R., Grewell, D., & Graves, W. R. (2015). Biorenewable polymer composites from tall oil-based polyamide and lignin-cellulose fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(48),
- Lucas, P., & Zanella, G. (2007). Mise en œuvre des composites TP - Compounds à fibres courtes et longues. Plastiques et composites. *Techniques De l'Ingénieur*, AM5236.
- Marcuello, C., Chabbert, B., Berzin, F., Bercu, N. B., Molinari, M., & Aguié-Béghin, V. (2023). Influence of Surface Chemistry of Fiber and Lignocellulosic Materials on Adhesion Properties with Polybutylene Succinate at Nanoscale. *Materials*, 16(6), 2440.
- Matykiewicz, D., Barczewski, M., Mysiukiewicz, O., & Skórczewska, K. (2021). Comparison of Various Chemical Treatments Efficiency in Relation to the Properties of Flax, Hemp *Fibers and Cotton trichomes*. *Journal of Natural Fibers*, 18(5), 735-751.
- Mishra, A., & Malhotra, A. V. (2009). Tamarind xyloglucan : A polysaccharide with versatile application potential. *Journal of Materials Chemistry*, 19(45), 8528.
- Missoum, .K., Belgacem, N.,& Bras, J. (2013). Nanofibrillated Cellulose Surface Modification *Materials* 6, 1745-1766;
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2001). Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites : An overview. *Composite Interfaces*, 8(5), 313-343.
- Mohnen, D. (2008). Pectin structure and biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology*, 11(3), 266-277.
- Monteiro, S. N., Calado, V., Rodriguez, R. J. S., & Margem, F. M. (2012). Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. *Materials Science and Engineering: A*, 557, 17-28.
- Morvan, C., Andème-Onzighi, C., Girault, R., Himmelsbach, D. S., Driouich, A., & Akin, D. E. (2003). Building flax fibres : More than one brick in the walls. *Plant Physiology and Biochemistry*, 41(11-12), 935-944.
- M.R., S., Siengchin, S., Parameswaranpillai, J., Jawaid, M., Pruncu, C. I., & Khan, A. (2019). A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites : Preparation, processing and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 207, 108-121.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25.
- Nemoz, G. (2003). Textures textiles tridimensionnelles. *Techniques De l'Ingénieur*, Textiles industriels, am5122
- Nickerson, R. F., & Habrle, J. A. (1947). Cellulose Intercrystalline Structure. *INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY*, 39(11), 6.
- Nordgren, N., Lonngren, H., Hult, A., Malmstrom, E., & Rutland, M. W. (2009). Adhesion Dynamics for Cellulose Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2098-2103
- La position scientifique de la France dans le monde et en Europe, 2005-2018_France.Observatoire des Sciences et Techniques. (2018). *HCERES*

- Okano, T., & Sarko, A. (1985). Mercerization of cellulose. II. Alkali–cellulose intermediates and a possible mercerization mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(1), 325-332.
- Osorio, L., Trujillo, E., Van Vuure, A. W., & Verpoest, I. (2011). Morphological aspects and mechanical properties of single bamboo fibers and flexural characterization of bamboo/ epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(5), 396-408.
- O’Sullivan, A. C. (1997). Cellulose : The structure slowly unravels. *Cellulose* , 4, 173-207
- Park, Y. B., & Cosgrove, D. J. (2015). Xyloglucan and its Interactions with Other Components of the Growing Cell Wall. *Plant and Cell Physiology*, 56(2), 180-194.
- Payen, J. (2013). Matériaux non tissés. *Techniques De l’Ingénieur*, Textiles industriels. ,n4601.
- Peças, P., Carvalho, H., Salman, H., & Leite, M. (2018). Natural Fibre Composites and Their applications : A Review. *Journal of Composites Science*, 2(4), 66.
- Penu, C., & Helou, M. (2017). Acide polylactique (PLA). *Techniques De l’Ingénieur*, AM3317
- Pérez, S. (2006). Structure et morphologie de la cellulose. *GFP*
- Petlicki, J., & van de Ven, T. G. M. (1994). Adsorption of polyethylenimine onto cellulose fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 83(1), 9-23.
- Privas, E., & Navard, P. (2013). Preparation, processing and properties of lignosulfonate–flax composite boards. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 300-306.
- Raj, G., Balnois, E., Baley, C., & Grohens, Yves. (2009). Probing cellulose/polylactic acid interactions in model biocomposite by colloidal force microscopy. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, American Chemical Society (ACS)*. 47-55.
- Raj, G., Balnois, E., Baley, C., & Grohens, Yves. (2012). Measuring adhesion forces between model polysaccharide films and PLA bead to mimic molecular interactions in flax/PLA biocomposite. *J Mater Sci*. 47:2175–2181
- Rakotovelo, A., Peruch, F., & Grelier, S. (2019). Lignine : Structure, production et valorisation chimique. *Techniques De l’Ingénieur*, IN235 V1
- Ramamoorthy, S. K., Skrifvars, M., & Persson, A. (2015). A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites : Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. *Polymer Reviews*, 55(1), 107-162.
- Rånby, B. G. (1951). The colloidal properties of cellulose micelles. Discuss. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. *Faraday Soc.*,
- Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J. T., & Perrier, S. (2009). Cellulose modification by polymer grafting : A review. *Chemical Society Reviews*, 38(7), 2046.
- Rudin, A., & Choi, P. (2013). The elements of polymer science and engineering (Third edition). *Elsevier/AP*.
- Scheller, H. V., & Ulvskov, P. (2010). Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology*, 61(1), 263-289.
- Sgriccia, N., & Hawley, M. (2007). Thermal, morphological, and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites. *Composites Science and Technology*, 67(9), 1986-1991.

Sinha, S., & Devnani, G. L. (2022). *Natural Fiber Composites : Processing, Characterization, Applications, and Advancements* (1re éd.). CRC Press.

Siniscalco, D., Arnould, O., Bourmaud, A., Le Duigou, A., & Baley, C. (2018). Monitoring temperature effects on flax cell-wall mechanical properties within a composite material using AFM. *Polymer Testing*, 69, 91-99.

Siracusa, V., & Blanco, I. (2020). Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET) : Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers*, 12(8), 1641.

Teeri, T. T., Brumer, H., Daniel, G., & Gatenholm, P. (2007). Biomimetic engineering of cellulose-based materials. *Trends in Biotechnology*, 25(7), 299-306.

Thakur, V. K., Thakur, M. K., Raghavan, P., & Kessler, M. R. (2014). Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications : A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1072-1092.

Tserki, V., Matzinos, P., Zafeiropoulos, N. E., & Panayiotou, C. (2006). Development of biodegradable composites with treated and compatibilized lignocellulosic fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(6), 4703-4710.

Tshiamala, T., Fraipont, L., Paquot, M., Thonart, Ph., & Mottet, A. (1984). Étude Comparative des Pâtes de Bambou. *Holzforschung*, 38(5), 281-288.

Villares, A., Moreau, C., Dammak, A., Capron, I., & Cathala, B. (2015). Kinetic aspects of the adsorption of xyloglucan onto cellulose nanocrystals. *Soft Matter*, 11(32), 6472-6481.

Vite, M. (2009). *Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté*. [thèse de doctorat, Université de Savoie]. HAL Id: tel-00423622

Vold, J. L., Ulven, C. A., & Chisholm, B. J. (2015). Torrefied biomass filled polyamide biocomposites : Mechanical and physical property analysis. *Journal of Materials Science*, 50(2), 725-732. h

Wang, B., Panigrahi, S., Tabil, L., & Crerar, W. (2007). Pre-treatment of Flax Fibers for use in Rotationally Molded Biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 26(5), 447-463.

Wang, H., Pu, Y., Ragauskas, A., & Yang, B. (2019). From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. *Bioresource Technology*, 271, 449-461.

Wang, J., Xu, J., Zhu, S., Wu, Q., Li, J., Gao, Y., Wang, B., Li, J., Gao, W., Zeng, J., & Chen, K. (2021). Preparation of nanocellulose in high yield via chemi-mechanical synergy. *Carbohydrate Polymers*, 251, 117094.

Watkins, D., Nuruddin, Md., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26-32.

Wen, J.-L., Sun, S.-L., Xue, B.-L., & Sun, R.-C. (2012). Quantitative structural characterization of the lignins from the stem and pith of bamboo (*Phyllostachys pubescens*). *Holzforschung* 2013; 67(6): 613–627.

Winter, A., Andorfer, L., Herzele, S., Zimmermann, T., Saake, B., Edler, M., Griesser, T., Konnerth, J., & Gindl-Altmutter, W. (2017). Reduced polarity and improved dispersion of microfibrillated cellulose in poly(lactic-acid) provided by residual lignin and hemicellulose. *J Mater Sci*, 52(1), 60-72

Woigk, W., Fuentes, C. A., Rion, J., Hegemann, D., van Vuure, A. W., Dransfeld, C., & Masania, K. (2019). Interface properties and their effect on the mechanical performance of flax fibre thermoplastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 122, 8-17.

Xu, X., Wang, Y., Zhang, X., Jing, G., Yu, D., & Wang, S. (2006). Effects on surface properties of natural bamboo fibers treated with atmospheric pressure argon plasma. *Surface and Interface Analysis*, 38(8), 1211-1217.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788

Yuan, H., Nishiyama, Y., Wada, M., & Kuga, S. (2006). Surface Acylation of Cellulose Whiskers by Drying Aqueous Emulsion. *Biomacromolecules*, 7(3), 696-700.

Zhou, Q., Baumann, M., Brumer, H., & Teeri, T. (2006). The influence of surface chemical composition on the adsorption of xyloglucan to chemical and mechanical pulps. *Carbohydrate Polymers*, 63(4), 449-458.

Zhou, Q., Rutland, M. W., Teeri, T. T., & Brumer, H. (2007). Xyloglucan in cellulose modification. *Cellulose*, 14(6), 625-641.

Zhou, Y., Fan, M., & Chen, L. (2016). Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites : An overview. *Composites Part B: Engineering*, 101, 31-45.

III. Résultats : Matériaux lignocellulosiques pour les biocomposites

TABLE DES MATIERES

III. Résultats : Matériaux lignocellulosiques pour les biocomposites	109
Introduction	113
III.1 Axe1. Compatibilisation par modification chimique des renforts : modification des matériaux cellulosiques	114
III.1.1 Procédé vert pour la fonctionnalisation d'acide carboxylique de nanocellulose 114	
III.1.2 Etude multiéchelle du greffage de l'acide benzylacétique sur les CNC	1244
III.2 Axe 2 : Compatibilisation par absorption de matières biosourcées	131
III.2.1 Adsorption de xyloglucane et de nanocristaux de cellulose	13131
III.3 Axe 3 : Compatibilisation par texturation de la fibre et caractérisation multiéchelles des phénomènes 143	
III.3.1 Effet des prétraitements chimiques sur des fibres de bambou et leurs utilisations en tant que renfort dans des biocomposites.	143
Conclusion	185
Références bibliographiques	186

Introduction

Cette première partie se concentre sur les résultats concernant l'utilisation des fibres lignocellulosiques et leurs dérivés pour une application dans les biocomposites. Comme décrit dans la partie bibliographie, les attentes sociétales écologiques et économiques tendent à vouloir remplacer les matériaux pétrosourcés par des matériaux biosourcés.

Cependant de sérieux challenges demeurent afin d'atteindre des performances similaires aux composites classiques. Durant ces deux dernières décennies, mon travail de recherche s'est accès sur, d'une part, l'amélioration de la compatibilité entre ces matériaux lignocellulosiques hydrophiles et polaires et des matrices polymères souvent hydrophobes et non polaires et, d'autre part, sur la caractérisation des interphases et la compréhension des interactions, par une caractérisation multiéchelle.

J'ai travaillé tout d'abord sur la compatibilisation chimique des fibres, des nanofibrilles ou des nanocristaux de cellulose pour les inclure dans des matrices.

Par la suite, je me suis orientée vers des procédés plus en accord avec les attentes environnementales. Pour cela nous avons travaillé sur des comptabilisations mettant en jeu des phénomènes physico-chimiques et plus précisément l'adsorption de matériaux biosourcés sur les fibres lignocellulosiques. Enfin, depuis deux ans, et dans le cadre d'une collaboration avec deux autres laboratoires, nous avons considéré la fibre dans son ensemble afin de maintenir au maximum ses propriétés intrinsèques et de garder un rendement matière élevé.

Ces trois axes de travail schématisés dans la Figure III-1 ont été dédiés à la compatibilisation fibre-matrice polymère et à leurs caractérisations à différentes échelles.

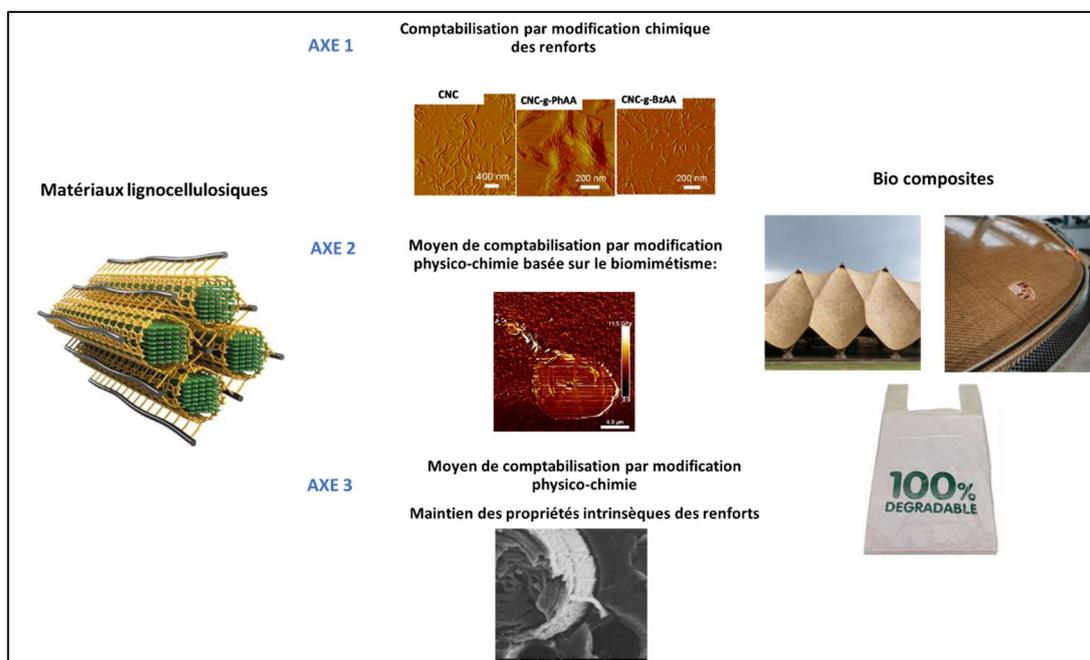


Figure III-1 Synthèse schématique des axes de recherche

III.1 Axe1. Compatibilisation par modification chimique des renforts : modification des matériaux cellulose

III.1.1 Procédé vert pour la fonctionnalisation d'acide carboxylique de nanocellulose

Cette partie sera essentiellement basée sur le travail qui a été réalisé dans le cadre de la thèse d'Etzrael Espino soutenue en 2014 sur les travaux publiés dans l'article intitulé Green Process for Chemical Functionalization of Nanocellulose with Carboxylic Acids et sur le poster intitulé Adhesion measurement in nanocellulose composite with AFM et présenté lors de la conférence Tappi nano à Grenoble en 2016

III.1.1.a Contexte de l'étude

Les travaux sur les modifications chimiques des matériaux cellulose constituent une approche classique et reconnue dont les résultats sont largement publiés dans la littérature scientifique depuis des décennies. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au greffage de fonctions chimiques sur des matériaux cellulose particuliers, les nanocristaux de cellulose (CNC), la chimie de surface est identique à celle des fibres ou des nanofibrilles de cellulose (CNF). Cependant, il est important de préciser que l'accessibilité aux réactifs et les rendements des réactions diffèrent pour tous ces matériaux, principalement à cause de leur différence de taille, et donc de surface spécifique, et de leur taux de cristallinité. La littérature classe la modification chimique et/ou physico-chimique des CNC suivant deux procédés :

- Adsorption, phénomène basé sur des interactions électrostatiques de nature ionique
- Greffages, mettant en jeu des réactions chimiques et conduisant à l'établissement de liaisons covalentes et qui peuvent faire appel soit à des polymères, soit à des molécules simples telles que les silanes, les acides carboxyliques ou les isocyanates, par exemple.

C'est sur ce dernier point qu'a porté notre travail. Il est nécessaire de préciser que la plupart de ces réactions nécessitent l'utilisation de solvants qui sont toxiques et difficilement réutilisables. Dans ce contexte, cette étude avait également pour objectif de répondre aux douze critères de la chimie verte publiés par (Anastas & Eghbali, 2010) et qui sont décrits dessous :

- Prévention : Il est nécessaire de limiter les déchets.
- Économie d'atomes : il est nécessaire de privilégier des méthodes rapides et de limiter le nombre d'étapes afin de maximiser les rendements.
- L'utilisation de produits chimiques peu dangereux pour l'environnement et la santé est préconisée.
- La conception de produits plus sécuritaires est à viser tout en maintenant leurs performances.
- L'utilisation de solvants et/ou de tous produits entrant dans la synthèse, la purification ou toute autre étape, doit être évité. Si ce n'est pas possible, ces produits doivent être choisis les plus sécuritaires possibles.

- Rendement énergétique : il faut tenir compte de l'impact économique et environnemental et du besoin énergétique dans les procédés chimiques. Pour cela, lorsque c'est possible, il est préférable de réaliser les réactions à température ambiante et pression atmosphérique.
- L'utilisation des matériaux de départ renouvelables est préconisée.
- Il faut limiter ou éviter les étapes de protection et de dé-protection des groupements.
- Catalyse : l'utilisation d'un catalyseur le plus adapté doit être envisagée uniquement si cela augmente l'efficacité de la réaction par rapport à l'utilisation stœchiométrique des réactifs.
- Dégradation : les produits de dégradation doivent être inoffensifs et ne doivent pas être persistants dans l'environnement.
- Analyse en temps réel pour la prévention de la pollution : développer des moyens de contrôle permettant d'éviter ou de contrôler la formation de substances dangereuses.
- Utiliser une chimie sécuritaire afin de prévenir du risque chimique.

La méthode que nous avons mise en œuvre a été nommée SolReact et est présentée sur la Figure III-2. Elle a été utilisée dans le but de greffer des acides gras acide benzoïque (BA) acide phénylacétique (PhAA), acide benzylacétique (BzAA), sur des CNC afin de leur apporter un caractère plus hydrophobe. Des études précédentes de la littérature ont montré des résultats prometteurs pour des greffages de molécules hydrophobes à partir de chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide.

Berlitz *et al.*, (2009) ont développé un procédé d'estérification des CNC et de la cellulose bactérienne préalablement lyophilisés par le chlorure de palmitoyle en phase gazeuse. Cette méthode a permis d'obtenir de forts degrés de substitution pour les CNC de 1,7 et pour la cellulose bactérienne de 2,01. Yuan *et al.*, (2006) ont utilisé une émulsion aqueuse d'anhydride n-(tétradecenyl) succinique et d'anhydride iso-octadecenyl succinique pour greffer des CNC. La voie par émulsion a permis une adsorption de ces composés sur les CNC et après lyophilisation, la réaction de l'acétylation a été réalisée par chauffage à 150 °C.

Un des inconvénients des méthodes décrites ci-dessus réside dans le passage par une étape de lyophilisation qui, en particulier dans le cas des CNC, peut provoquer une agrégation irréversible, ce qui conduit à une perte de leurs propriétés. L'intérêt de la méthode SolReact consiste à éviter une étape de séchage car le solvant de réaction est le réactif, ce qui évite un changement de milieu pour que la réaction se produise. Cette stratégie de greffage est basée sur l'addition de réactifs dont les températures de fusion sont inférieures à la température d'ébullition de l'eau mais dont leur température d'ébullition doit être supérieures à celle-ci. Le déplacement de l'équilibre de la réaction par distillation de l'eau formée favorise l'estérification. Cette distillation permet également un changement de solvant in situ évitant de former des agrégats engendrés par le séchage des CNC et favorise la réaction d'estérification par un excès de réactifs.

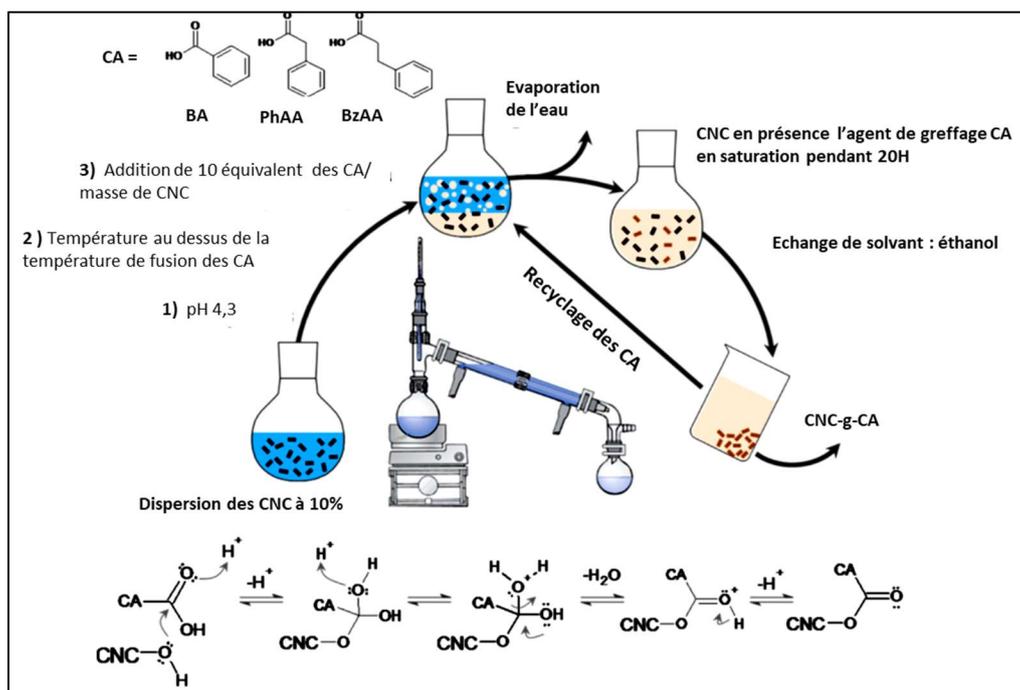


Figure III-2 Stratégie SolReact et mécanisme chimique de fonctionnalisation des CNC par des acides carboxyliques : acide benzoïque (BA) acide phénylacétique (PhAA), acide benzylacétique (BzAA)

III.1.1.b Résultats pertinents de l'étude

Dans cette étude, une suspension de CNC a préalablement été dispersée par ultrason et son pH est ajusté à un pH acide de 4,3 proche des valeurs des pKa des acides considérés afin de catalyser la réaction suivant le schéma réactionnel décrit dans la Figure III-2. La suspension est ensuite chauffée à une température supérieure à la température de fusion des acides carboxyliques (CA) considérés. Les acides utilisés sont l'acide benzoïque (BA - température de fusion : 122°C), l'acide phénylacétique (PhAA - température de fusion : 72°C) et l'acide benzylacétique (BzAA - température de fusion : 47°C). Ces composés sont ajoutés lentement. Le mélange est maintenu à 130°C sous vide afin de permettre le déplacement de l'équilibre de la réaction d'estérification en évaporant l'eau par distillation. L'excès de CA est récupéré par centrifugation de la suspension de CNC greffés (CNC-g-CA) dans l'éthanol puis distillé afin de pouvoir être réutilisé.

Effet de la réaction sur les propriétés morphologiques des CNC

Les caractérisations morphologiques, obtenues par analyse AFM (Figure III-3), montrent que les longueurs des CNC greffés n'ont pas été modifiées et que leurs largeurs ont légèrement diminué par rapport aux CNC natifs. Ces résultats, corroborés par la littérature, ont été attribués à une possible dégradation de la cellulose native et à un effet de pelage de la surface.

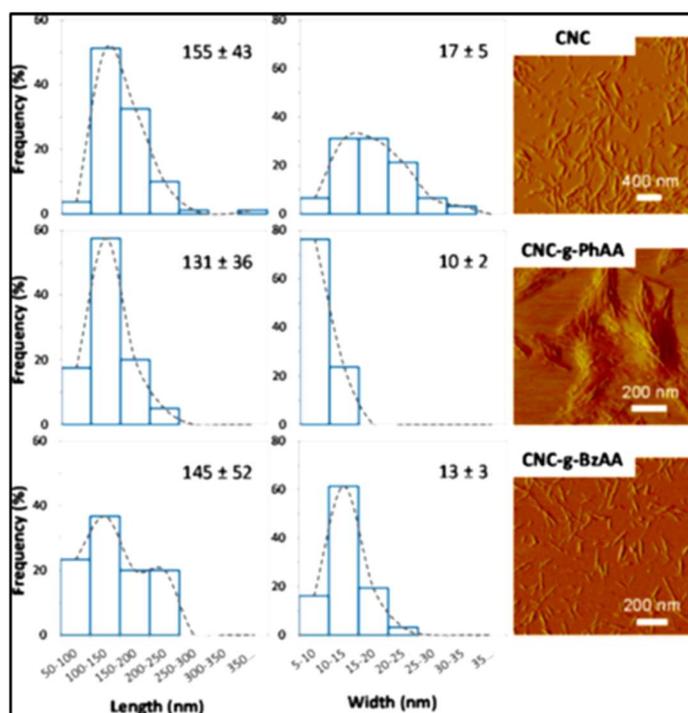


Figure III-3 Distribution morphologique des CNC greffés et natifs obtenus par analyse AFM (100 mesures ont été réalisées)

Efficacité de la réaction d'estérification des CNC

L'efficacité de l'estérification des CNC a pu être mise en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), comme le montre la Figure III-5. L'apparition de bandes d'absorption à 1730 et 1740 cm^{-1} témoigne de la présence de groupements ester (bandes attribuées aux vibrations des fonctions C=O de l'ester). Les bandes à 3010, 3020 et 1520 cm^{-1} , présentes dans le cas des greffages avec le PhAA et le BzAA, sont attribuables aux vibrations C-C et C-H du noyau aromatique, attestant ainsi du succès de la réaction. En revanche, dans le cas de la réaction avec le BA, l'absence de ces bandes caractéristiques montre que la réaction n'a pas eu lieu. Ceci est attribué d'une part à la délocalisation de la charge de l'ion formé lors de la réaction par conjugaison avec le noyau aromatique du benzène (voir Figure III-2) et d'autre part à la température de fusion trop élevée de cet acide pour une utilisation de ce procédé.

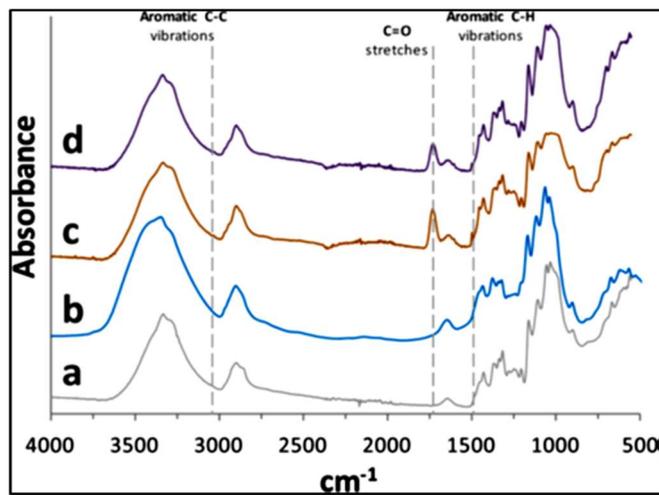


Figure III-5 Spectres FTIR a) CNC natifs, CNC greffés par (b) BA, (c) PhAA, et (d) BzAA.

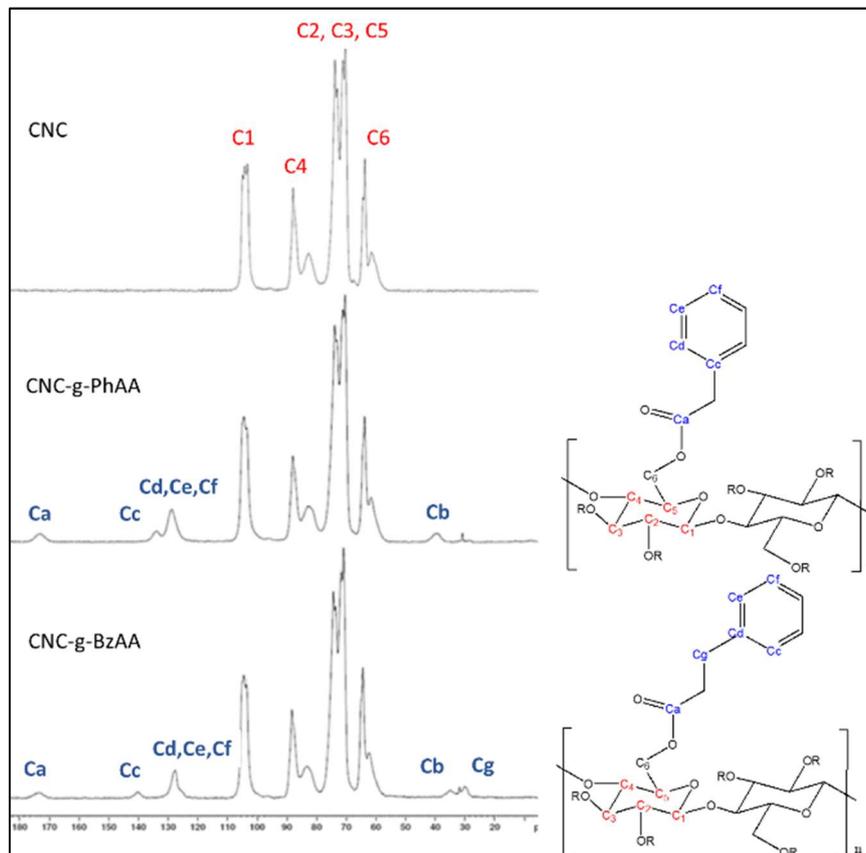


Figure III-4 Spectres RMN du ^{13}C des CNC natifs, CNC greffés par PhAA, et BzAA.

Ces résultats ont été confirmés par analyse RMN solide du ^{13}C . Sur la Figure III-4, le pic du carbonyle formé lors de l'estérification, noté Ca, apparaît aux alentours de 173 ppm. Les pics relatifs aux greffons notés Cb, Cc, Cd, Ce, Cf et Cg sont bien dissociés des pics des CNC notés C1, C2, C3, C4, C5 et C6.

Effet de la réaction d'estérification sur les propriétés des CNC

La détermination des degrés de substitution a été réalisée par analyse élémentaire et par spectrophotométrie photoélectron X. Le degré de substitution (DS) a été calculé à partir des résultats des analyses élémentaires et le degré de substitution de surface (DSS) a été déduit des valeurs des analyses XPS. Les valeurs des pourcentages atomiques de chaque échantillon et des ratios atomiques des éléments en surface sont répertoriées dans les Tableau III-1 et Tableau III-2.

Tableau III-1 Pourcentage de la composition massique des éléments présents dans les CNC et les CNC modifiés corrigés et expérimentaux obtenus par analyse élémentaire et les DS calculés à partir de ces analyses

Echantillons	Valeurs expérimentales			Valeurs corrigées		DS	O/C
	C (%)	H (%)	O (%)	C (%)	O (%)		
CNC	39,1	6,2	48,2	44,4	49,3	-	1,11
CNC-g-PhAA	47,8	6,4	44,0	54,3	45,0	0,5	0,83
CNC-g-BzAA	45,7	6,3	46,2	51,9	47,2	0,3	0,91

Tableau III-2 Pourcentage des différentes fonctions présentes dans les fibres lignocellulosiques obtenues par la décomposition du signal C1s et calcul du rapport atomique O/C obtenu à partir des valeurs des pics O1s et C1S

Echantillons	Valeurs expérimentales				Valeurs corrigées		DSS	O/C
	C-C/CH (%)	C-O (%)	O-C-O/C=O (%)	O-C=O (C%)	C-C/CH (%)			
CNC	9	66	22	3	-	-	0,82	
CNC-g-PhAA	19	56	19	6	10	1,3	0,68	
CNC-g-BzAA	15	59	21	5	6	1,1	0,73	

Les calculs de DS ont été obtenus par l'équation 1 et les calculs de DSS à partir de l'équation 2 déduit de la proportion du signal C-H, C-C noté C1 du C1s des échantillons.

$$\text{Equation 1} \quad DS = \frac{MCAGU - \chi C * MAGU}{\chi C * MCA - MCCA}$$

Où XC est la fraction massique du carbone dans l'échantillon MCAGU masse molaire du carbone par unité anhydroglucose ($72 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}/\text{AGU}$), MAGU est la masse molaire d'unité anhydroglucose (162

$g \times mol^{-1}$), MCCA masse molaire de carbone dans l'acide carboxylique ($96 g \times mol^{-1}/PhAA$, $108 g \cdot mol^{-1}/BzAA$) et MCA est la masse molaire des acides carboxyliques ($137 g \times mol^{-1}/PhAA$, $150 g \times mol^{-1}/BzAA$).

$$Equation\ 2\ DSS = \frac{\%C1 * MAGU}{CCa + \%C1 - MGCA}$$

Où MGCA est la masse molaire de l'acide CA greffé.

Les degrés de substitution ne sont pas élevés si l'on compare à la littérature citée précédemment. Cependant, on peut voir que les degrés de substitution de surface (DSS) sont plus importants. Ce résultat montre que les greffages se sont majoritairement produits à la surface. Il est aussi à noter que la densité de greffage est plus élevée pour les modifications obtenues par l'acide phenylacétique que celle obtenue à partir de l'acide benzylacétique. Ceci est probablement dû à un effet d'encombrement stérique de ce dernier qui réduit son accès à la surface des CNC.

Les mesures des angles de contact entre l'eau et les CNC greffés, présentés dans Tableau III-3, montrent une nette augmentation de la valeur de l'angle par rapport à l'angle de contact entre l'eau et les CNC natifs. Il y a donc bien une augmentation du caractère hydrophobe des CNC greffés, ce qui devrait amener une meilleure compatibilisation de ces renforts avec des matrices hydrophobes dans les composites.

Tableau III-3 Valeurs des angles de contact des CNC natifs et fonctionnalisés par PhAA et BzAA

Echantillons	Angle de contact
CNC	$57,2 \pm 0,2$
CNC-g-PhAA	$75,3 \pm 1,1$
CNC-g-BzAA	$72,6 \pm 0,1$

III.1.1.c Conclusion générale de l'étude

Ces travaux ont montré qu'il est possible de modifier les CNC, par des stratégies vertes et sans passer par une étape de séchage. Les caractéristiques des acides utilisés jouent un rôle prépondérant dans la modification. En effet, afin de pouvoir mettre en œuvre cette stratégie, il faut un réactif acide/agent :

- inerte à l'eau mais miscible
- dont la température de fusion est inférieure à celle de l'eau
- sa température d'ébullition doit être supérieure à $150^{\circ}C$
- présentant les propriétés d'un acide faible, qui aura peu d'affinité avec la cellulose. Ceci afin de limiter l'effet de gonflement de cette dernière et permettre de minimiser la dégradation et les greffages dans la masse des CNC
- des réactifs à pH relativement élevé et dont les charges formées lors de la réaction ne sont pas délocalisées.

III.1.1.d Impact scientifique de l'étude.

Cet article a été cité 103 fois (source web of science). Cette stratégie a été appliquée également pour le greffage des nanofibrilles et des fibres de cellulose pour des projets collaboratifs industriels notamment pour un projet avec une start-up (Celloz). Le Gars *et al.* (2020) ont adapté le système SolReact afin d'utiliser des acides gras non solubles et non miscibles tels que l'acide stéarique et l'acide laurique. Les DS obtenus, respectivement de 0,35 et de 0,14, sont voisins de ceux obtenus dans ce travail mais les DSS calculés sont plus faibles (respectivement 0,2 et 0,1). Ils ont attribué ce résultat peu cohérent à une erreur de manipulation sur les CNC natifs de référence.

D'autres voies sont aujourd'hui envisagées pour l'obtention de CNC greffés. Elles s'appuient notamment sur la mécanochimie ou l'utilisation de solvants eutectiques profonds (NADES) permettant une obtention d'un greffage en une seule étape. En effet, une hydrolyse des fibres par un NADES (chlorure de choline et acide citrique) permet l'obtention de CNC et en même temps de modifier les fonctions hydroxyles de la cellulose par l'acide citrique. Le travail sur ce dernier point, dont le résumé graphique est représenté par la Figure III-6, dans lequel j'ai collaboré a été réalisé au laboratoire lors de la thèse de Lorelei Douard soutenue en 2022 et vient d'être soumis à publication

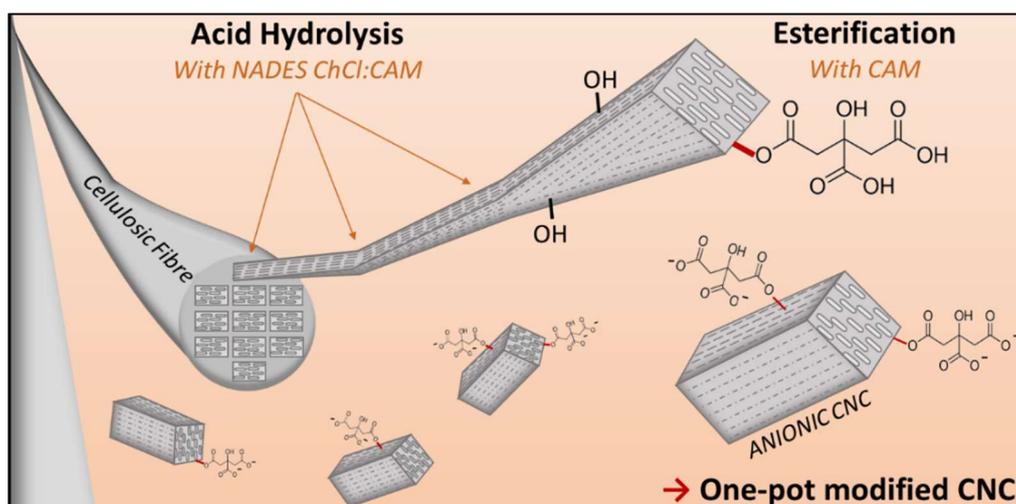


Figure III-6 Graphical abstract : Formation et greffage de CNC en une seule étape (NADES : solvant eutectique profond naturel, ChCl : Chlorure de choline, CAM : acide citrique monohydrate)

III.1.1.e Contribution effective à ce travail.

J'ai réalisé les analyses AFM et j'ai contribué à la mise en place du système SolReact. J'ai transmis les connaissances et les compétences de ce procédé au sein de mon équipe. Cette étude a été le point de départ de mon travail sur les analyses multiéchelle qui sera décrite dans la partie suivante. Ma contribution effective à ce travail et à cet article peut être estimée à 15 %.

Article: Green process for chemical functionalisation of nanocellulose with carboxylic acids



Article

pubs.acs.org/Biomac

Green Process for Chemical Functionalization of Nanocellulose with Carboxylic Acids

Etzael Espino-Pérez,^{†,‡} Sandra Domének,^{‡,§} Naceur Belgacem,^{†,||} Cécile Sillard,[†] and Julien Bras^{*,†,||}

[†]University of Grenoble Alpes, LGP2, F-38000 Grenoble, France

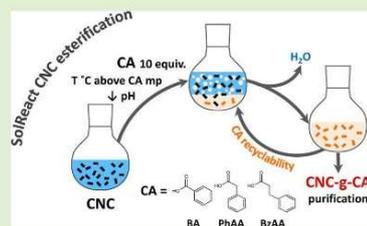
[‡]AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 avenue des Olympiades, F-91300 Massy Cedex, France

^{||}CNRS, LGP2, F-38000 Grenoble, France

[§]INRA, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 avenue des Olympiades, F-91300 Massy Cedex, France

Supporting Information

ABSTRACT: An environmentally friendly and simple method, named *SoiReact*, has been developed for a solvent-free esterification of cellulose nanocrystals (CNC) surface by using two nontoxic carboxylic acids (CA), phenylacetic acid and hydrocinnamic acid. In this process, the carboxylic acids do not only act as grafting agent, but also as solvent media above their melting point. Key is the in situ solvent exchange by water evaporation driving the esterification reaction without drying the CNC. Atomic force microscopy and X-ray diffraction analyses showed no significant change in the CNC dimensions and crystallinity index after this green process. The presence of the grafted carboxylic was characterized by analysis of the “bulk” CNC with elemental analysis, infrared spectroscopy, and ¹³C NMR. The ability to tune the surface properties of grafted nanocrystals (CNC-g-CA) was evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The hydrophobicity behavior of the functionalized CNC was studied through the water contact-angle measurements and vapor adsorption. The functionalization of these bionanoparticles may offer applications in composite manufacturing, where these nanoparticles have limited dispersibility in hydrophobic polymer matrices and as nanoadsorbers due to the presence of phenolic groups attached on the surface.



INTRODUCTION

Nanotechnology is today one of the most promising fields for developing innovative biobased materials with lowered environmental impact. Among all the possibilities, cellulose-based nanomaterials are offering important competitive advantages, not only because they come from renewable, biocompatible, sustainable, and carbon-neutral resources, but also because of their low density, high aspect ratio, high tensile strength, reactive surface, and unique optical properties.^{1–5}

Among them, cellulose nanocrystals (CNC) discovered in the 60s^{6–8} are generally isolated by acid hydrolysis, which degrades the amorphous regions of cellulose fibers and leaves behind the crystalline regions, that is, rod-like or whisker-shaped nanocrystals, which are less accessible to the acid degradation.^{9–11}

CNC present some drawbacks and challenges, such as the difficulty to be characterized routinely, the gel-like structure at very low solid content, high price for production at large quantities, lack of standardization, agglomeration due to the strong hydrogen interaction, moisture sensitivity of CNC-based materials, and incompatibility with hydrophobic polymers for nanocomposites production.^{4,12} In order to overcome these challenges, there is a worldwide research effort proved by the exponential increase of reviews, books, conferences, and patents since the 1990s.^{1,13–16} Reducing the cost of these nanoparticles

by developing their production at an industrial scale has been a key target in the field, and since 2011, CNC are now produced in industrial quantities in Canada, U.S.A., and Europe by several companies.¹⁷

The hydrophilic character of the CNC hampers their use as fillers for polymer nanocomposites with potential application in medium and high volume markets such as technical polymers or packaging. The hydrophilic surface causes compatibility problems with commonly used hydrophobic polymers. Furthermore, hydrogen bonding between CNC causes agglomeration which generates a high difficulty to redispense the CNC powders in the nanocomposite manufacturing process.¹² However, due to the presence of a huge number of chemical functionalities (i.e., hydroxyl groups) on their structure, the nanoparticles provide a unique platform for surface modification.¹⁸ This can be used to confer a hydrophobic behavior to the CNC surface while keeping the integrity of their crystalline core. Surface modification of CNC has already been performed to improve adhesion with hydrophobic polymers in order to enhance the reinforcement effect and at the same time limit moisture adsorption.¹² Several

Received: September 9, 2014

Revised: October 25, 2014

Published: October 29, 2014

III.1.2 Etude multiéchelle du greffage de l'acide benzylacétique sur les CNC

Cette partie est basée sur le travail que j'ai réalisé en collaboration avec l'université de Aalto en Finlande et qui a donné lieu à une présentation sous forme de poster. J'ai pu bénéficier d'un financement d'une mission scientifique à court terme (STSM) dans le cadre d'une action COST sur projet européen BioMatPac. Ce travail visait à quantifier les interactions existantes entre nanocellulose (modifiée ou non) et une matrice polymère en utilisant la microscopie à force atomique (AFM) en mode contact.

III.1.2.a Contexte de l'étude

Cette méthode permet la mesure de la force d'adhésion s'établissant entre une sonde colloïdale de PLA et la surface de CNC greffés ou non en fonction de la séparation substrat/pointe. L'objectif était de relier les caractéristiques obtenues aux microéchelles (notamment la qualité des interactions) au comportement à l'échelle macroscopique obtenu par des analyses mécaniques statiques ou dynamiques.

Dans le cas du projet que j'ai réalisé à l'université de Aalto, nous nous sommes intéressés aux interactions entre le PLA et deux types de nanocristaux de cellulose : des CNC greffés avec l'acide benzylacétique (CNC-g-BzAA) et des CNC non modifiés.

Une bille de PLA micrométrique a été obtenue par microémulsion et a été collée sur un levier (Figure III-7). Des CNC, greffés ou non, ont été déposés par spincoating sur du mica (Figure III-8).

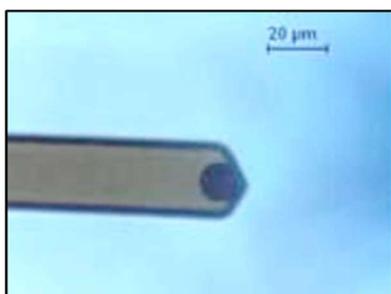


Figure III-7 Billes de PLA collés sur un levier

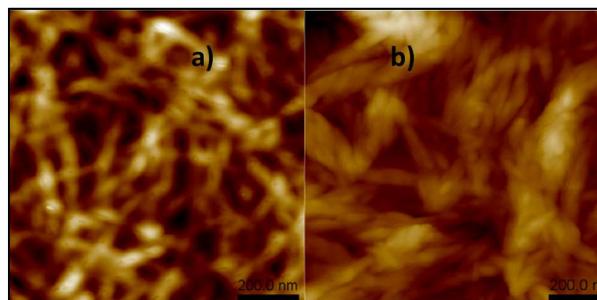


Figure III-8 Image AFM a) des CNC et b) CNC-g-BzAA, spincoatés sur mica

Lors du projet CellhAdher, un algorithme matlab a été réalisé afin de pouvoir automatiser les calibrages nécessaires à l'obtention des courbes de force en fonction de la séparation.

Ce projet a été mené par deux enseignants-chercheurs R.Passas (Pagora, LGP2) et F.Dubreuil (UGA, CERMAV) et ma contribution par l'encadrement d'une stagiaire de PFE (niveau master) peut être estimée à 5-10 %.

Le projet CellAdher avait pour objectif l'étude des interactions entre des matériaux celluloses à différentes échelles afin de déterminer les paramètres idéaux pour produire de l'adhésion. Pour cela des mesures en spectroscopie de force ont été réalisées entre substrats et pointe fonctionnalisée, celluloses à différents taux d'humidité.

Ce projet a permis de créer :

- Une mini enceinte pour contrôler l'environnement en humidité dont le principe de fonctionnement est expliqué sur la Figure III-9

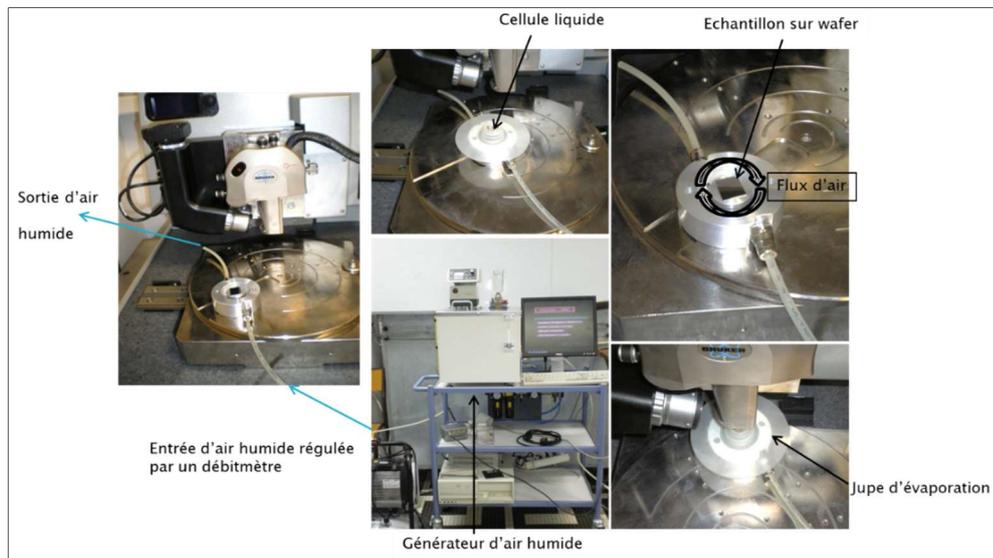


Figure III-9 Fonctionnement d'une mini enceinte pour contrôler l'humidité pour une utilisation sur un AFM

- Une routine matlab pour permettre de calculer de manière automatique :
 - les forces d'adhésion
 - le travail d'adhésion qui est l'énergie nécessaire pour provoquer la séparation entre la pointe et le substrat
 - la valeur du point de décollement/rupture entre la surface et la pointe

Toutes ces données sont représentées sur la courbe de la Figure III-10 qui représente la force déduite des expériences en fonction de la distance réelle pointe-échantillon (séparation).

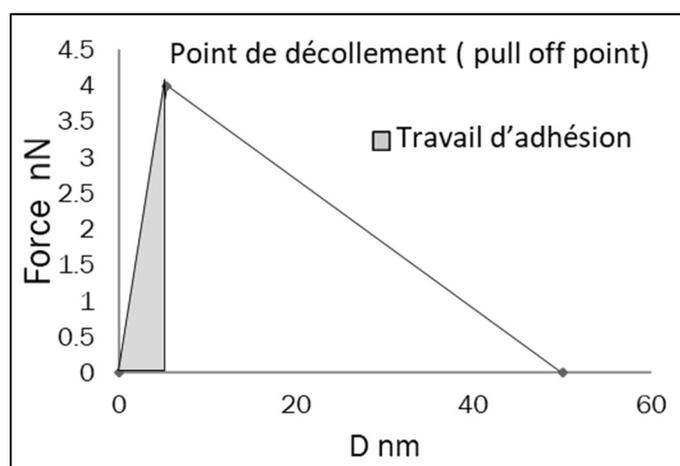


Figure III-10 Courbe de force obtenue après traitement de normalisation en fonction de la distance pointe-échantillon (D)

III.1.2.b Résultats de l'étude

Le résultat de cette étude est résumé dans le Tableau III-4. La courbe de force après calibrage est représentée par la Figure III-11. La Force maximale d'adhésion a augmenté de 167 % entre la pointe PLA et la surface greffée, par rapport à celle mesurée entre la pointe de PLA et la surface non greffée. L'évolution du travail d'adhésion ainsi que la distance à la rupture suivent la même tendance, confirmant cette meilleure adhésion. Il faut, également, tenir compte de l'effet de la nanorugosité (rms) de la surface sur ces résultats. Celle-ci est calculée comme $\sqrt{\frac{\sum(Z_i - Z_{moyen})^2}{n}}$ Z_i la hauteur du pixel à la position i et Z_{moyen} , la hauteur moyenne de la zone dans cette étude soit $1 \mu m^2$.

Comme on peut le constater, cette rugosité augmente avec le greffage chimique passant d'une valeur de $2,33 \text{ nm}$ pour la surface CNC à $7,33 \text{ nm}$ pour la surface CNC-g-BzAA.

Il est donc difficile de conclure de manière définitive sur le « poids » de la contribution de la rugosité et du greffage sur la meilleure adhésion entre la bille de PLA et les CNC greffés, mais les résultats sont en accord avec les hypothèses émises.

Tableau III-4 Résultats de l'étude de l'adhésion par AFM de substrat cellulosique (CNC) greffé ou non avec une bille de PLA

	Rugosité (Rms) <i>nm</i>	Force d'adhésion maximale (F) <i>mN/m</i>	Travail d'adhésion (W_{adh}) <i>mN/m</i>	Distance de rupture (<i>nm</i>)
CNC	2,33	0,31+/- 0,15	233 +/-029	50
CNC-g-BzAA	7,33	0,83+/-0,10	4700+/-970	150

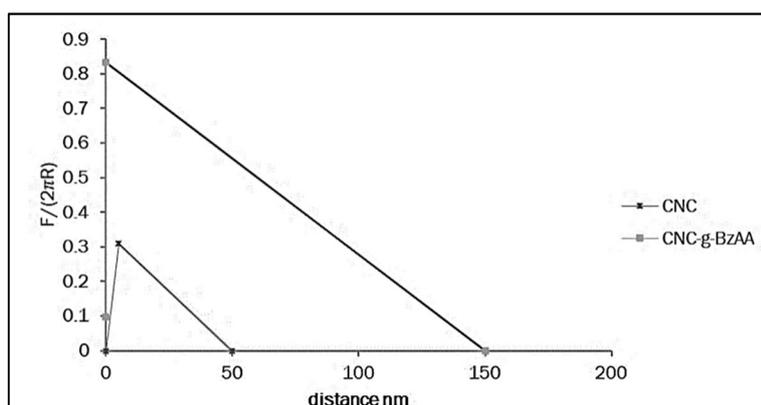


Figure III-11 Force d'adhésion en fonction de la distance bille de PLA/substrats CNC greffés ou non greffés.

Corrélation entre les analyses aux petites échelles et le comportement mécanique à l'échelle macroscopique.

Les mesures d'adhésion par AFM ont été comparées aux mesures des propriétés mécaniques obtenues par DMA. La Figure III-12, montre le module de conservation (E') en fonction de la température. Les CNC ont un effet de renfort qui se traduit essentiellement par une augmentation du module de conservation observé après la température de transition vitreuse (T_g). L'effet du greffage est plus marqué dans le cas où la quantité de CNC ajoutée est suffisamment inférieure au seuil de percolation calculé. Ce dernier est déterminé en utilisant une relation simplifiée adaptée aux particules en forme de bâtonnets (Dufresne, 2006) : $\frac{0.7}{L/D}$.

Dans le cas particulier de ce travail, la concentration au seuil de percolation est ainsi de 7,5 % (en fraction massique) pour les CNC et de 6,3 % pour les CNC-g-BzAA. Par exemple, à la température de 80°C, les composites fabriqués aux taux de 2 % de renfort ont un gain de 0,25 log alors que ceux fabriqués au taux de 6 % ont un gain de 0,1 log. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III-5.

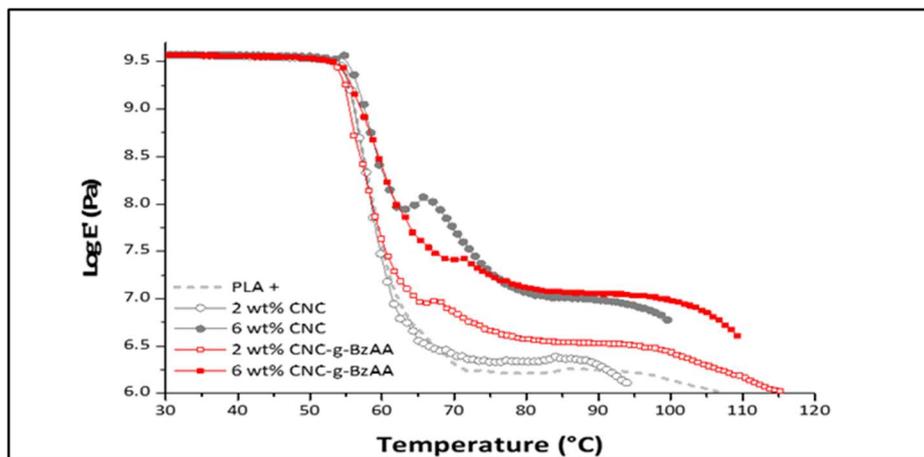


Figure III-12 Logarithme du module de conservation de différents bio-nano-composites en fonction de la température

Tableau III-5 Logarithme du module de conservation de différents bio-nano-composites à 80°C

Echantillons	log E'(Pa) à 80°C
PLA(100%)	6,25
CNC (2%)PLA	6,40
CNC-g-BzAA (2%) PLA	6,65
CNC (6%) PLA	7,10
CNC-g-BzAA (6%) PLA	7,20

III.1.2.c *Impact scientifique*

La maîtrise de cette technique de spectroscopie de force par AFM est intéressante, car c'est un moyen permettant l'évaluation des interactions entre renfort et matrice polymère. L'intensité de ces interactions peut donner une idée de l'affinité de la matrice avec le renfort et donc de la capacité de ce dernier à améliorer ou non les propriétés mécaniques du composite. Ces résultats ont permis de présenter un poster lors d'une conférence internationale (TAPPI Nano 2016) à Grenoble.

Ce projet a marqué le début de mes activités de recherche sur la compatibilisation et les analyses multiéchelles des matériaux en vue d'une meilleure compréhension des interactions renfort/matrice. Deux projets décrits dans les parties suivantes s'appuient sur l'expertise acquise lors de ces premiers travaux.

III.1.2.d *Contribution effective à ces travaux.*

J'ai rédigé la demande de financement STSM (Short term scientific mission) pour me former à la technique de spectroscopie de force par AFM à l'université de Aalto (Finlande). J'ai réalisé les manipulations et la recherche bibliographique nécessaire au projet. Enfin, j'ai rédigé et présenté le poster intitulé « *Adhesion measurement in nanocellulose composite with AFM* ». Ma contribution effective à ces travaux peut être évaluée à 80 %.

Poster : Adhesion measurement in nanocellulose composite with AFM





Adhesion measurement in nanocellulose composite with AFM

Cécile Sillard¹, Juan José Valle Delgado², Etzuel Espino¹, Monika Osterberg², Julien Bras¹
 Laboratory of Pulp and Paper Science and Graphic Arts – LGP2 UMR 5518 / CNRS – Grenoble INP – Agefpi
 Aalto University, school of Chemical Technology, Department of Forest Products Technology

Abstract

The project aims to control interaction between nanocellulose (modified or not) and a polymeric matrix. The main idea is to work with nanocrystals and PLA matrices for packaging application. A relationship between mechanical properties of the nanocomposite and the surface interaction between matrix and filler would be expected. Knowing this nanoscale interaction, we could explain properties of nanocomposite without producing it. This might be very helpful for high performance nanocomposite design in biobased packaging.

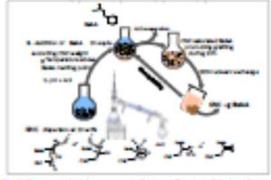


Materials

Cellulose nanocrystals (CNC)
CNCs were prepared by adapting the optimized protocol of Bondezon et al.¹ MCC powder was dispersed in water at 7.1 wt%. Sulfuric acid was added slowly to a concentration of 64 wt%. The MCC suspension was then hydrolyzed at 44°C for 130 min. Rodlike CNC were obtained and characterized by AFM (tapping mode).



Cellulose nanocrystals grafted with benzoic acid (CNC-g-BzAA) by sol-gel.² Grafted CNC were characterized by AFM, XRD, contact angle and FTIR.

The sol-gel method (new strategy for surface modification of CNC surface)

	length (nm)	η (%)	DS
CNC	1575 (+/-42)	34	
CNC-g-BzAA	1475 (+/-52)	70	

1. Variability Index (VI): DS: degree of substitution

PLA (polylactic acid) beads
PLA particles were obtained from PLA pellets, solubilized in dichloromethane. An emulsion was prepared with TTAB (Tetradecyltrimethylammonium bromide) surfactant in water and after sonication, the dichloromethane was evaporated. PLA particles, with size around 10µm, were characterized with optical microscope and particle size analyzer.

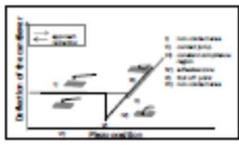
	Diameter (µm)
Diameter at 10%	24.1 (+/- 2.3)
Diameter at 50%	22.49 (+/- 2.3)
Diameter at 90%	18.93 (+/- 1.7)

Colloid probe
The probe was obtained by sticking PLA beads on a cantilever free, by micromanipulator under optical microscope.



Methods

Spectroscopy force in AFM (atomic force microscope)
Force curves measurements
The force curves were made by moving up and down the probe toward the substrate and measuring the deflection of cantilever.



Example of force curve, deflection cantilever against plate position

Force curve against distance
The cantilever deflection was converted to force using Hooke's law $F=k \cdot \Delta z$. The cantilever's spring constant (k) was calculated with Sader's equation $k=0.01906 \rho_b \pi^2 Q_s^2 f_{res}^3 / \omega_p^2$.

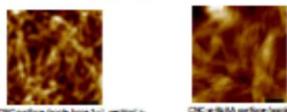


From raw data to the force distance curve

The raw data was converted to a force distance by an algorithm Matlab. The baseline was determined from subtraction of the value of the deflection in a non-contact region at the entire of the curve. And the zero separation is obtained from the gradient of the constant compliance region. The area of the curves between the maximum of the curve and the start was calculated and it correspond at the work of adhesion.

Sample characterization

CNC and CNC-g-BzAA were spin coated on mica plates



CNC surface (scale bar: 500 nm) $\sqrt{RMS} = 2.23$ nm
 CNC-g-BzAA surface (scale bar: 500 nm) $\sqrt{RMS} = 2.08$ nm

Sample were prepared with spin coating. The roughness is slightly different. The values are not so high.

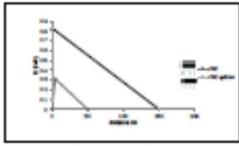
Cantilever characterization by optical microscope and AFM



Width= 23,1 µm and Length=136,3µ $\omega_p = 70.69$ kHz $Q = 35.46$
 Radius of the PLA beads 6,7µm.

PLA sphere was well deposited onto a cantilever. The spring constant $k=0,199$ N/m

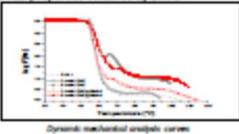
Comparison of the adhesion forces and work of adhesion



Adhesion force curves after 100µg

The average of the maximum adhesion force/ (2πR) measured for CNC was 0,31mN/m ($\pm 0,015$) whereas the values for grafted CNC was 0,83mN/m ($\pm 0,1$). The work of the adhesion (Wadh/calculated for NCC: 233 nN.m (± 29)) whereas is 4700nN.m (± 970) for the grafted NCC. Even if the surface of the samples were not totally flat, specially for the grafted CNC one, the big difference of the values allowed us to confirm that we improved the affinity of the filler and the matrix when we grafted. The work of the adhesion increase more than 20 times between PLA and grafted CNC this result.

Correlation between nano and micro scale for composite application
 The adhesion results in nanoscale were correlated to micro-scale mechanical properties obtained by DMA.

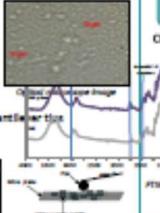


Dynamic mechanical analysis curves

The results obtained, showed the same tendency in both scale. The increase of the storage modulus after glass transition followed what the literature expected for PLA 6% CNC reinforced and for PLA 6% CNC grafted the results are quite similar. Maybe the effect of the grafting is less visible when the CNC begin to percolate.

Results and discussions

CNC grafting proof



FTIR spectrum

The peaks between 3100 and 3000 cm^{-1} are assigned to aromatic C-H vibrations and the bands around 1520 cm^{-1} are associated to the C=C vibrations in the aromatic ring. The increase of the contact angle value confirms that the efficiency of the grafting.

Sample	Contact Angle
CNC	87.2 ± 0.2
CNC-g-BzAA	73.8 ± 0.3

Contact angle with water

Conclusions



- To conclude this study, this technique could be very promising for composite manufacturing processes.
- It could help to determine which kind of filler would be promising by measuring the force of adhesion and the work of adhesion (Wadh).
- The grafting improved the adhesion with PLA : Wadh [CNC]=233nN.m (± 29); Wadh (g-CNC) 4700nN.m (± 970).
- Some experiments are still in progress to find the best grafting.
- Studies are carried on with other nano polysaccharide and relation between adhesion and composite properties for example nano chitin that the work of adhesion [83.7 +/- 124] seems better than CNC work of adhesion.

References

- 1) Bondezon, G.; Williams, A.; Clément, C. Cellulose 2006.
- 2) Ezzal, T.; Sada, S.; Demare, H.; Boudier, G.; Sillard, C.; Julien, J. Polymers 2018, 10, 2018.
- 3) John, S.; Lee, S.; Lee, H.; Sillars, A.; Boller, M.; Sillars, K. Polymers 2018, 10, 2018.
- 4) Arne, C.; Chiriac, A.; Kerdine, J.; Jorin, H.; Herguel, J.; Jorin, L.; Lata, M.; M. P.; Lata, M.; Winkler, D.; Boller, M.; Sillars, K. (2018)
- 5) E. Sillard, M. Sillard, Collège National de la Recherche en IUT CNRSUT 2009

Acknowledgements

This work is supported by the real action: Biomatrix (ANR) part of the public law n° 2015-992 (France) grant agreement with 10.13039/501100011033 of the European Union Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodé Curie Grant agreement n° 101019719.



LGP2, 461 rue de la papeterie, CS10065, 38402 Saint-Martin-d'Hères
<http://pagora.grenoble-inp.fr/recherche/>

Cécile Sillard@lgs2@grenoble-inp.fr
 Julien Bras@grenoble-inp.fr

III.2 Axe 2 : Compatibilisation par absorption de matières biosourcées

Cette partie est principalement basée sur les résultats obtenus dans le cadre d'un projet intitulé INTERFLAX pour lequel j'ai reçu un financement de l'index Glyco@alps.

Ce travail s'inscrivait dans un projet collaboratif plus conséquent, intitulé BioSAS, associant l'IMT Mines Alès et l'INRAE de Nantes. L'objectif global du projet BioSAS était d'améliorer l'adhésion et l'adhérence entre des fibres végétales et une matrice polymère au sein d'un biocomposite. Plus précisément, il s'agissait de modifier les surfaces spécifiques des fibres par l'adsorption conjointe de nanocristaux de cellulose et de xyloglucane.

III.2.1 Adsorption de xyloglucane et de nanocristaux de cellulose

III.2.1.a Contexte de l'étude

L'adsorption du xyloglucane

Les phénomènes d'adsorption en général et du xyloglucane (XG) en particulier ont été abordés dans le chapitre II.3.3. Villares *et al.* (2015) ont étudié l'adsorption du XG sur les CNC et ont proposé un modèle qui décrit cette absorption en fonction de la concentration (Figure III-13). Des mesures en QCM-D (microbalance à quartz) ont permis de mettre en évidence la présence de deux régimes d'adsorption en fonction de la concentration en XG. En régime dilué l'adsorption du XG sur les CNC est rapide mais les auteurs ont montré que cette cinétique est moins rapide que le réarrangement des chaînes à la surface des CNC, ce qui amène la création d'un lien fort entre la surface des CNC et le XG. Au contraire, à des concentrations de XG élevée, l'adsorption de ce dernier à la surface des CNC est plus rapide que le réarrangement des chaînes ce qui amène un effet de « tapis pelucheux ».

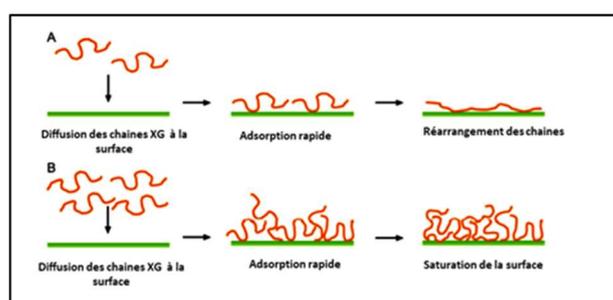


Figure III-13 Description schématique de l'adsorption du XG à la surface des CNC proposée par Villares *et al.*, (2015). A en régime dilué et B en régime concentré en XG.

Structure hiérarchique de nanocomposites

D'autres travaux, notamment ceux réalisés par Lee *et al.*, (2012) se sont intéressés à l'addition de cellulose bactérienne sur des fibres de sisal. Le résultat montre, grâce à des observations en microscopie (SEM/FEG), des fibres présentant un aspect « chevelu ». L'utilisation de ces fibres avec une matrice de PLA a montré des effets de renfort intéressants.

Ces auteurs qualifient ces matériaux de composites à structure hiérarchique.

La Figure III-14 montre la représentation schématique proposée par les auteurs de leurs composites.

Ils ont analysé différents types de biocomposites :

Le premier composite, nommé PLLA Sisal, est composé d'une matrice PLA renforcée par des fibres de sisal non modifiées (Figure III-14 a).

Le deuxième type est un composite PLLA-fibres de sisal modifié par de la cellulose bactérienne.

Les composites nommés PLLA-HFNS sont les composites pour lesquels l'enduction de la cellulose bactérienne a donné lieu à la structure « chevelue ». (Figure III-14 b).

Les PLLA-DCNS sont des composites où l'enduction sur les fibres de cellulose bactérienne est dense.

Le dernier type de composite réalisé, que les auteurs ont défini comme un composite à structure hiérarchique, est un composite PLLA-cellulose bactérienne-fibres de sisal modifiées par la cellulose bactérienne nommé PLLA-HFNS-BC ou PLLA-DCNS BC (Figure III-14 c).

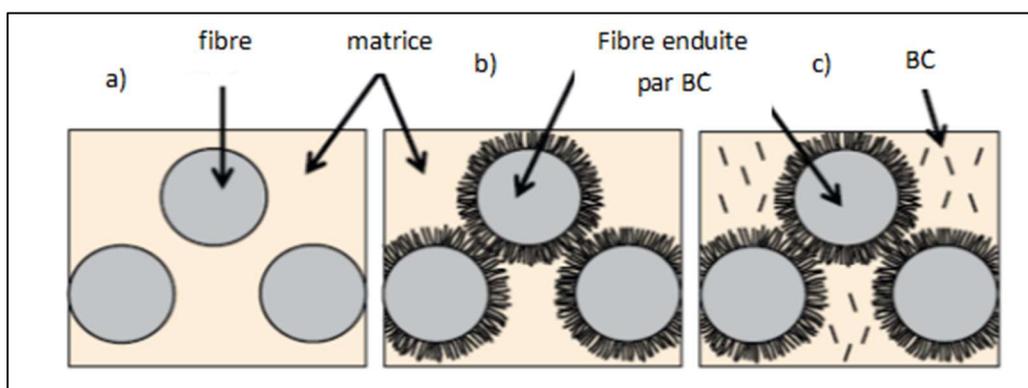


Figure III-14 Schéma relatant les différents types de structures hiérarchiques des composites proposés par Lee *et al.* (2012) : a) composite fibres et matrice b) fibre modifiée par de la cellulose bactérienne (fibres chevelues) c) composite matrice renforcée par des fibres modifiées et par de la cellulose bactérienne

La Figure III-15 représente les modules de conservation et les $\tan \delta$ en fonction de la température (grandeurs classiques issues de l'analyse mécanique en mode dynamique) pour des composites fibres de sisal/PLA, modifié ou non réalisés par l'équipe de Lee *et al.*, (2012).

Elle indique une augmentation du module de conservation avant la T_g et une compatibilité accrue entre les renforts et la matrice PLA visible par une diminution de la valeur de la $\tan \delta$ pour tous les composites renforcés.

Il est à noter que ces effets sont plus marqués pour les composites et nanocomposites à renforts à fibres chevelues montrant l'effet bénéfique de cette structure sur la compatibilisation renforts-matrice.

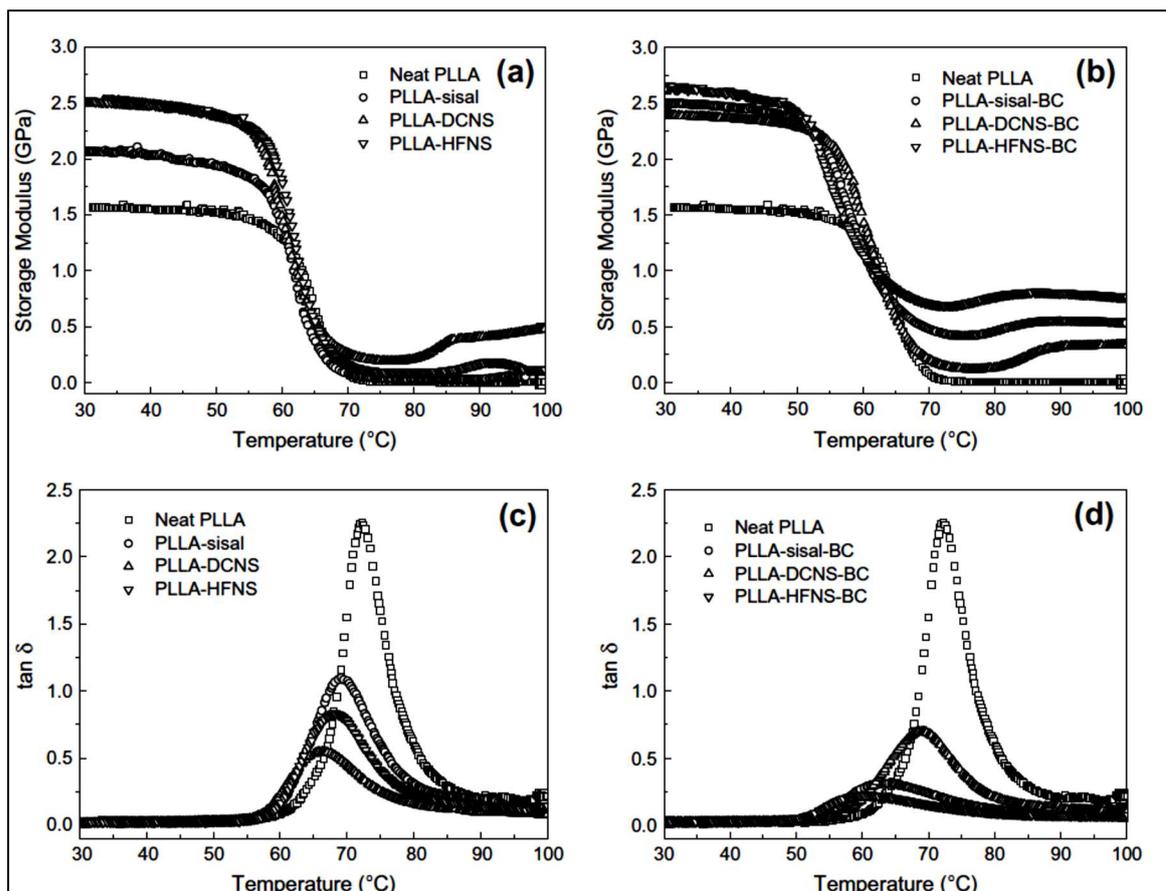


Figure III-15 Module de conservation (a, b) et $\tan \delta$ obtenus par DMA des composites

Dans ce contexte, l'étude des interactions xyloglucane-CNC paraît pertinente pour une utilisation en tant que moyen de compatibilisation de la fibre dans les biocomposites.

La stratégie du projet BioSas est résumée par le graphique de la Figure III-16. La compatibilisation entre la fibre ainsi modifiée et la matrice devrait pouvoir être améliorée grâce d'une part à l'amélioration des interactions de types van der Waals et d'une autre part par ancrage mécanique en augmentant la rugosité de la fibre. Pour cela cette stratégie est basée sur ce qui existe dans le vivant Doineau, *et al.*, (2021) ont rapporté dans leur revue que des structures hiérarchiques existent dans la nature notamment dans les nacres et la structure osseuses humaines. Pour ces deux matériaux, la nanostructure joue un rôle majeur dans leur capacité mécanique notamment sur la ténacité.

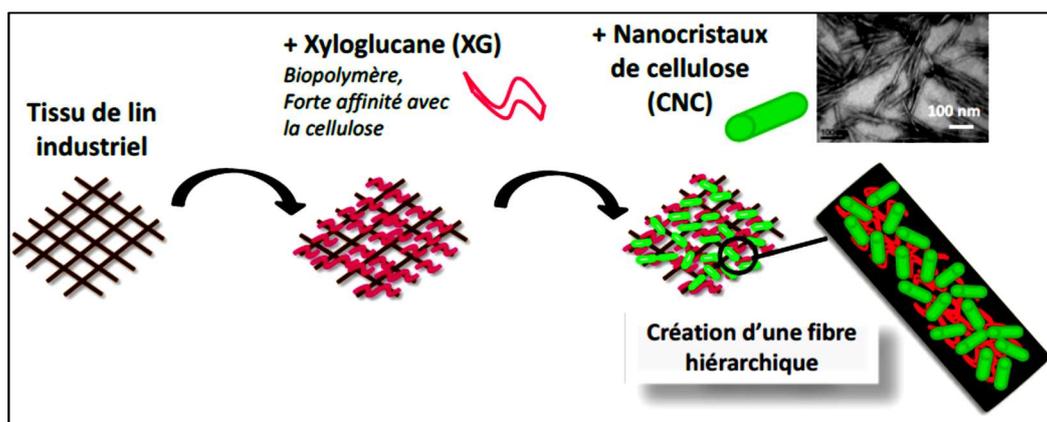


Figure III-16 Stratégie du projet BioSAS pour la création d'un renfort à structure hiérarchique (Thèse E.Doineau, 2021)

Le projet INTERFLAX est venu en complément à ce projet. Il portait plus précisément sur l'étude de l'adhésion entre la matrice polymère, une résine époxy ou polypropylène et des fibres végétales de lin modifiées ou non avec des CNC et du xyloglucane (XG). La Figure III-17 montre des images AFM et MEB d'une fibre de lin dans une matrice époxy où l'on peut identifier les zones fibre, matrice et interphase.

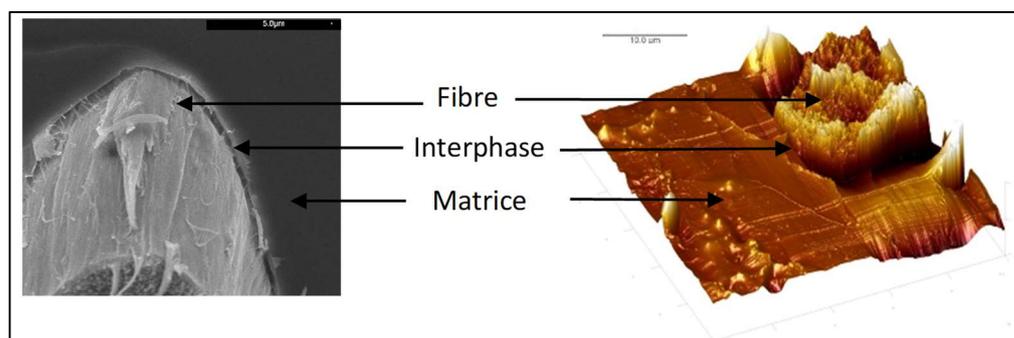


Figure III-17 Image MEB et AFM d'un composite à base de fibres de lin

L'un des résultats de ce projet a été valorisé par la publication de l'article « Adsorption of xyloglucan and cellulose nanocrystals on natural fibres for the creation of hierarchically structured fibres ». L'objectif de ce travail était de quantifier l'adsorption de xyloglucane (XG) et de nanocristaux de cellulose (CNC) sur des tissus industriels de lin au cours de phases d'imprégnations simples (CNC ou XG) et successives (CNC et XG ou XG et CNC). Afin de pouvoir visualiser les adsorptions le XG et les CNC ont été greffés avec des fonctions fluorescentes RBITC (isothiocyanate de Rhodamine B). Les énergies d'adhésion entre les trois éléments fibres/CNC/XG ont été mesurées par AFM grâce à des pointes fonctionnalisées.

III.2.1.b Résultats

Analyse par microscopie confocale

L'analyse par microscopie confocale montre que l'adsorption est homogène au sein du tissu pour les deux composés (Figure III-18 a) et b)). Sur les fibres élémentaires, l'adsorption des deux composées est la même, cependant, elle diffère en fonction de la localisation de la fibre : suivant si elle se situe à l'intérieur ou à l'extérieur du faisceau.

En effet, on observe une plus grande intensité de la fluorescence sur les fibres prélevées à l'extérieur du faisceau, comparée à celle de l'intérieur. Cela met également en évidence les difficultés d'homogénéisation de ce type de traitements pour les tissus industriels.

La Figure III-18 montre l'adsorption successive de XG et de CNC sur la même fibre élémentaire. L'adsorption des deux composés est homogène et en surface. Dans le cas du XG on peut voir qu'il est également adsorbé sur des microfibrilles (invisibles sur l'image de l'adsorption du CNC) provenant soit du procédé de préparation, soit/et d'un effet pelage des fibres.

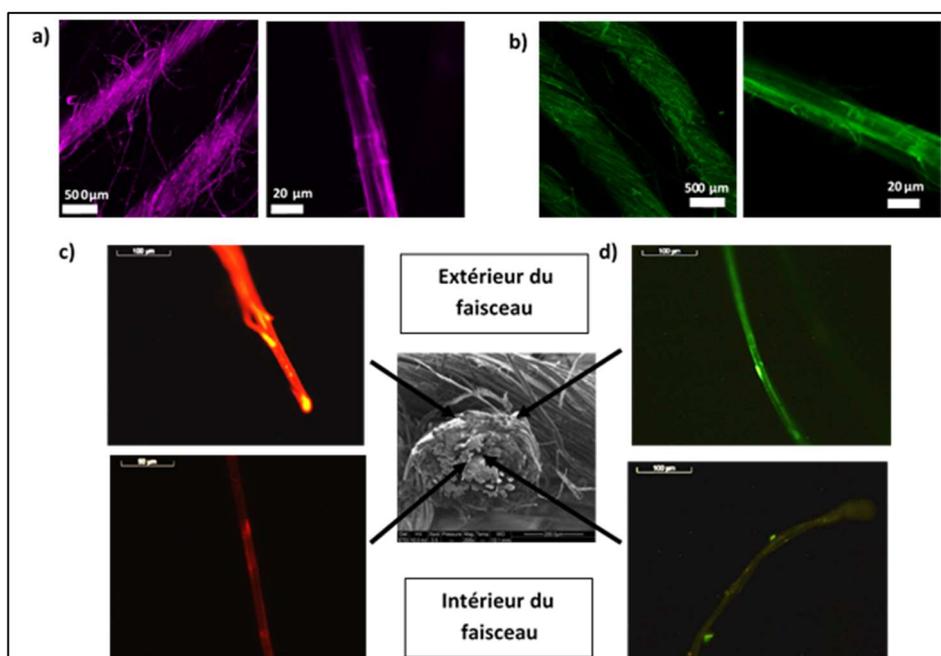


Figure III-18 Images obtenues en microscopie confocale a) localisation du XG-RBIT sur les fibres b) localisation des CNC-FITC sur les fibres. c) et d) localisation respectivement XG-RBITC, CNC-FITC adsorbés sur des fibres élémentaires extraites des positions perpendiculaires au diamètre des faisceaux

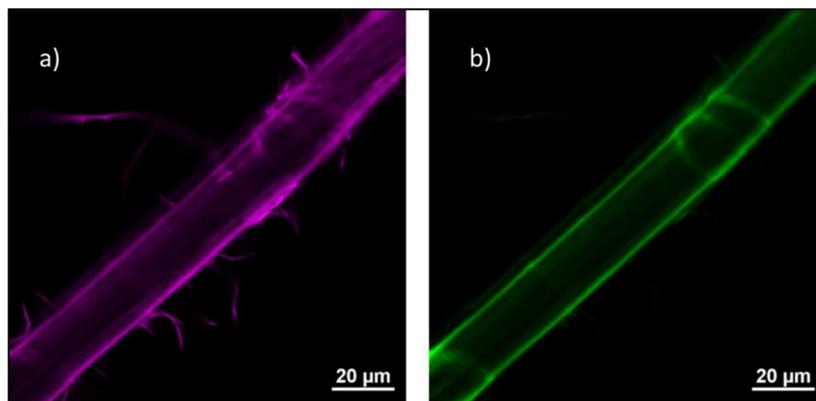


Figure III-19 Images obtenues en microscopie confocale des adsorptions en mode successif a) localisation du XG-RBIT sur les fibres et b) localisation des CNC-FITC sur les fibres (échelle 16µm)

Résultats d'adsorption

Dans le cas de l'adsorption du XG sur les fibres de lin et sur les fibres de lin-CNC, (Figure III-20 a) la quantité de XG ajoutée atteint un plateau vers $15-20 \text{ mg/g}$ de fibres ce qui est proche de la capacité maximale d'adsorption observée dans la littérature du XG sur des pâtes mécaniques (Zhou *et al.*, 2006). De plus, des études précédentes ont également reporté que les quantités adsorbées de xyloglucane sur les CNC sont plus importantes que sur des fibres. Elles sont comprises entre 98 et 333 mg/g de CNC, ce qui est dû à la plus grande surfaces spécifiques des nanocristaux (Lopez *et al.*, 2010). Ces surfaces spécifiques sont comprises entre $150-800 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les CNC alors que pour les fibres de lin celle-ci est d'environ $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

La quantité, maximale adsorbée de CNC par les fibres de lin est la même que la quantité de XG avec un plateau atteint entre $15-20 \text{ mg/g}$ comme cela est indiqué sur Figure III-20 b) ce qui tend à démontrer que la capacité d'adsorption d'un polymère/particules sur un substrat serait moins dépendant de sa nature que de la qualité de la surface du substrat.

Si l'on considère la faible surface spécifique des fibres du tissu de lin, l'adsorption mesurée est assez importante, suggérant aussi un mécanisme d'adsorption multicouche plutôt que monocouche ou une pénétration de ces composés dans la fibre.

Dans le cas de l'adsorption de CNC sur des fibres-XG, le début des courbes (Figure III-20 b) suit la même tendance que la courbe de l'adsorption de CNC sur les fibres non traitées, jusqu'à une valeur de CNC adsorbée de 1 mg . L'addition de CNC sur les fibres de lin pré-imprégnées par le XG à partir de ce point, atteint toujours des valeurs supérieures aux quantités de CNC sur les fibres de lin pour atteindre un plateau de valeur $25-30 \text{ mg}$. Le XG augmente donc la capacité des CNC à être adsorbés par les fibres de lin pour les concentrations les plus hautes.

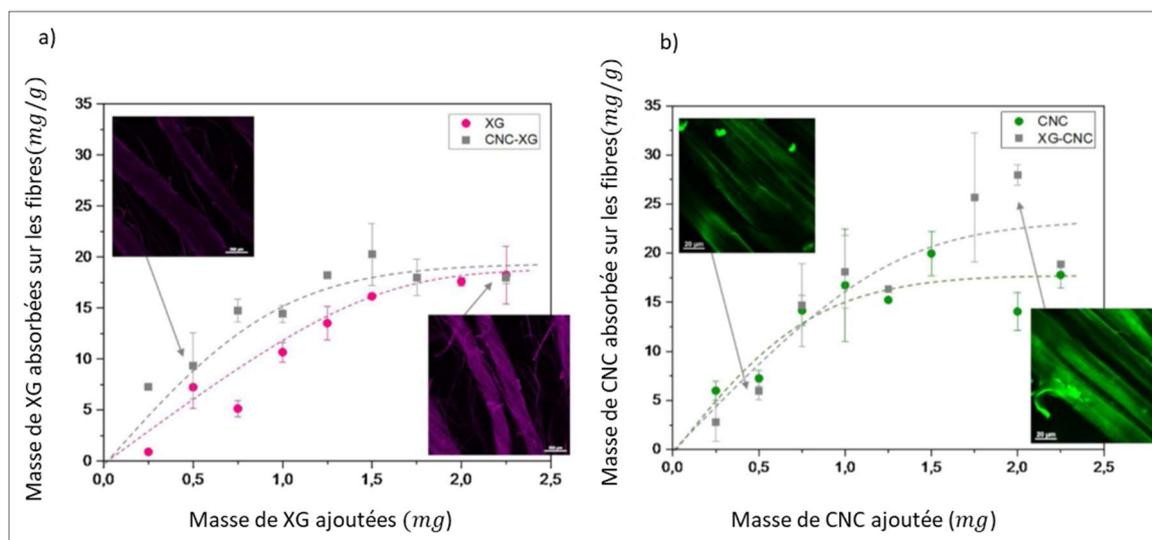


Figure III-20 a) Masse de XG et (b) CNC sur des fibres de lin non modifié ou sur le lin modifié respectivement par CNC et par XG

Mesures d'adhésion par spectroscopie de force par AFM

Afin de mieux comprendre les interactions s'établissant entre le XG, les CNC et les fibres de lin, des mesures d'adhésion ont été réalisées par AFM en mode contact.

Pour cela, différentes pointes fonctionnalisées ont été produites (pointes fonctionnalisées par le XG et par des CNC) et différentes configurations ont été testées :

- Pointe non modifiée ou pointe-XG sur une surface de CNC.
- Pointe-XG sur une surface de fibre de lin pré-imprégnée par des CNC ou pointe-XG sur une surface de fibre de lin non traitée.
- Pointe-CNC sur une surface de fibre de lin pré-imprégnée par du XG ou pointe-CNC sur une surface de fibre de lin non traitée.

Sur la Figure III-21 sont résumées les valeurs des forces d'adhésion, de distance à la rupture et du travail d'adhésion pour les configurations décrites précédemment.

Les résultats de la configuration a) montrent qu'il existe des interactions fortes entre les CNC et le XG avec des valeurs de force et de travail d'adhésion 8 à 25 fois plus importantes que les valeurs obtenues avec une pointe AFM non fonctionnalisée. Toutefois, il est à noter que les distances à la rupture mesurées pour les deux pointes ne présentent pas de différence. Dans le cas de la configuration b), la force d'adhésion et le travail d'adhésion entre la pointe-CNC et les deux surfaces analysées, c'est-à-dire les fibres de lin non traitées et les fibres pré-imprégnées par le XG sont sensiblement les mêmes. La distance à la rupture est légèrement supérieure dans le cas de l'interaction pointe-CNC et lin-XG dénotant une rupture moins immédiate et montrant une meilleure affinité des CNC vis-à-vis du XG par rapport à la fibre seule. La configuration c) montre une bonne adhésion des CNC vis à vis du lin avec des valeurs de force et de travail d'adhésion supérieures à celles obtenues avec la pointe-XG. Il est à noter que ces valeurs sont plus élevées de 5 à 10 fois que celles obtenues pour la configuration b).

Ces résultats peuvent être attribués à une meilleure disponibilité des groupements hydroxyles des CNC grâce à leurs grandes surfaces spécifiques. Le résultat de la distance à rupture mesurée pour cette configuration confirme la même tendance que celle observée pour la configuration b), c'est-à-dire qu'il y a une création de liaisons et d'enchevêtrements spécifiques entre le XG et les CNC. Un modèle de ces phénomènes a été élaboré proposant l'apparition d'un réseau extensible CNC-XG (Figure III-22). Bien que les quantités adsorbées pour les CNC et le XG soient similaires quel que soit le procédé d'adsorption, les résultats AFM suggèrent qu'un changement dans les séquences d'adsorption et dans la combinaison de ces deux composants biosourcés peuvent être un moyen de faire varier la structuration de la surface.

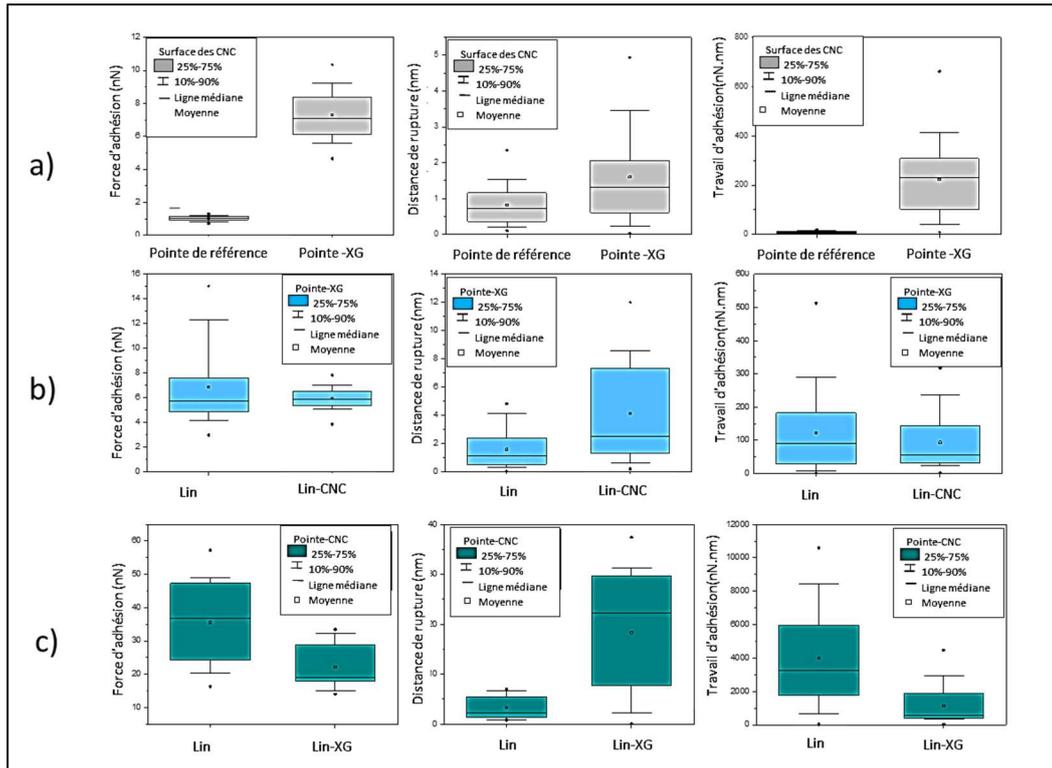


Figure III-21 Force d'adhésion, distance de rupture et travail d'adhésion obtenue par AFM

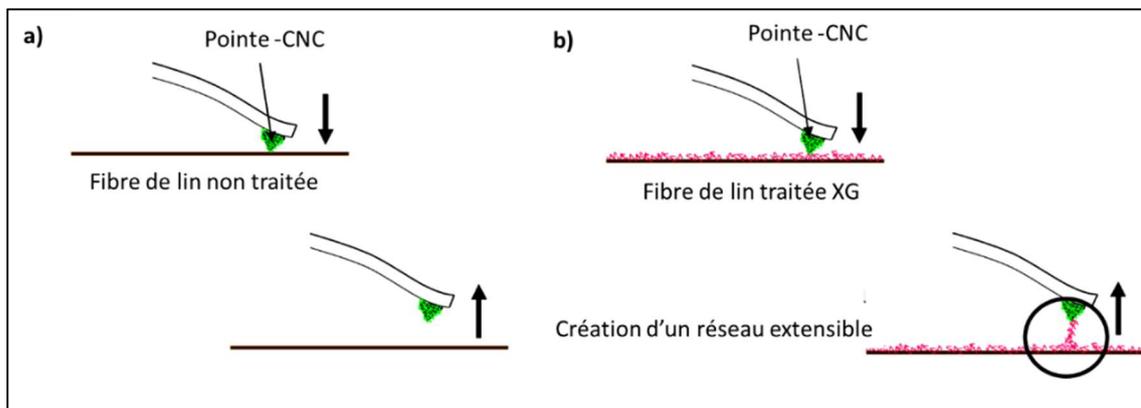


Figure III-22 Proposition d'un modèle des mesures de force d'adhésion d'une pointe fonctionnalisée CNC et d'un substrat a) fibres de lin non traitée et b) fibres de lin-XG

III.2.1.c Conclusions principales

L'adsorption des CNC et du XG sur les tissus de lin industriel a pu être prouvée. Cependant une hétérogénéité de l'adsorption a été mise en évidence essentiellement causée par l'hétérogénéité du matériau lui-même.

Les mesures en spectroscopie de force par AFM confirment la forte affinité entre les CNC et les fibres et l'ajout de XG provoque la création d'un réseau extensible.

Ces résultats ouvrent des perspectives dans le traitement des tissus en fibres naturelles et la possibilité de changer leur surface par l'adsorption de biopolymères comme le xyloglucane ou les nanocristaux de cellulose.

III.2.1.d Impact scientifique

Cette approche a été utilisée pour la réalisation de composites à base de polypropylène à renfort fibres de lin dont les résultats ont donné lieu à une publication intitulée « Hierarchical thermoplastic biocomposites reinforced with flax fibres modified by xyloglucan and cellulose nanocrystals » publiée par Doineau, *et al.* (2021). Les auteurs ont combiné la texturation des fibres et l'adsorption de xyloglucane et de CNC, avec un couplage chimique (anhydride maléique) pour la fabrication de biocomposites à base de fibres de lin.

Grâce à des mesures de mouillabilité ils ont démontré que la présence de nanocristaux de cellulose à la surface des fibres de lin diminue leurs caractères polaires et améliore le travail d'adhésion avec la matrice PP. Des tests de traction uniaxiale ont révélé que la combinaison couplage chimique et adsorption de CNC ou XG/CNC sur les fibres de lin améliore la résistance de ces biocomposites.

Le travail de rupture des matériaux mesuré par des tests de traction micromécaniques a été amélioré de 12,5 % pour les fibres traités CNC et de 21,6 % pour les fibres traités XG/CNC par rapport aux fibres non traitées.

La présence d'un réseau extensible XG/CNC démontré par les mesures en AFM dans le travail précédent Adsorption of xyloglucan and cellulose nanocrystals on natural fibres for the creation of hierarchically structured fibres permettrait d'expliquer ces résultats.

En effet, ce réseau modifierait les mécanismes de rupture dans la zone interphase fibres/matrice en augmentant la force à l'allongement nécessaire à cette rupture. Ceci suggère qu'un tel réseau peut avoir une influence positive sur la résistance à la rupture des systèmes composites.

Ces résultats encourageants sur l'utilisation de fibres modifiées par adsorption de CNC et de XG a permis le dépôt et l'obtention d'un financement pour un projet collaboratif avec une compagnie canadienne Canadina company Terrasol Geosolar Inc et l'université de Colombie britannique (UBC) auprès de Mitacs Globalink. Ce projet a pour thématique, la combinaison nano lignine (NL) et CNC et l'étude multiéchelle des interphases. Il s'intitule « Influence of lignin coating on natural fibres reinforced biobased polymers for solar panel support truss systems ». Une stagiaire de 3 mois a été recrutée et a été financée pour travailler sur le projet. Cette dernière est encadrée par Alain Dufresne et moi-même pour Grenoble-INP et par Abas Milani pour l'université de Colombie britannique.

III.2.1.e *Contribution effective*

Pour ce travail j'ai demandé et obtenu le financement du projet INTERFLAX qui a permis de financer le stagiaire que j'ai encadré et qui a réalisé les mesures AFM. J'ai apporté toute l'expertise AFM à ce projet qui comprenait : la recherche bibliographique, l'encadrement du stagiaire, l'analyse des résultats et la participation à l'écriture de l'article. Ma contribution effective à la réalisation de cette publication est estimée à 30 %.

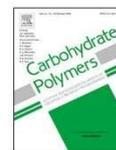
Article : Adsorption of xyloglucan and cellulose nanocrystals on natural fibres for the creation of hierarchically structured fibres

Carbohydrate Polymers 248 (2020) 116713



Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Adsorption of xyloglucan and cellulose nanocrystals on natural fibres for the creation of hierarchically structured fibres



Estelle Doineau^{a,b,c,*}, Guillaume Bauer^{c,1}, Léo Ensenlaz^{b,1,2}, Bruno Novales^{c,d,1},
Cécile Sillard^{b,1,2}, Jean-Charles Bénézet^{a,1}, Julien Bras^{b,1,2}, Bernard Cathala^{c,1},
Nicolas Le Moigne^{a,b,c,1}

^a Polymers Composites and Hybrids (PCH), IMT Mines Ales, Ales, France

^b Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP², IGP2, F-38000 Grenoble, France

^c INRAE, UR BIA, F-44316, Nantes, France

^d INRAE, BIBS Facility, F-44316 Nantes, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Cellulose nanocrystals
Xyloglucan
Flax fibres
Adsorption isotherm

ABSTRACT

Green treatment of natural fibres is a major issue in paper, textile and biocomposites industries to design innovative and eco-friendly products. In this work, hierarchical structuring of flax woven fabrics by the adsorption of xyloglucan (XG) and cellulose nanocrystals (CNC) is studied. Indeed, CNC have high mechanical properties, high specific surface area and great potential for functionalization. The adsorption of XG and CNC has been investigated in terms of localization by confocal and scanning electron microscopy (SEM) and quantification through adsorption isotherms. Adhesion force measurements have also been performed by Atomic Force Microscopy (AFM). XG and CNC are homogeneously adsorbed on flax fabric and adsorption isotherms reach plateau values around 20 mg /g_{fibres} for both. The pre-adsorption of XG on flax fabric influences the amount of adsorbed CNC in the high concentrations and also creates entanglements and strong interactions between XG and CNC with the formation of an extensible network.

1. Introduction

Surface treatments of natural fibres (chemical, physical, enzymatic...) are commonly used in a wide range of industrial sectors like textile, paper or biocomposites to bring them specific properties according to the targeted applications (Kalia, Thakur, Celli, Kiechel, & Schauer, 2013). For instance, in textile applications, surface treatments primarily concern the dyeing and the finishing while in paper industry, surface treatments target functional properties such as printability, bleaching, hydrophobicity, gas barrier, softness, strong mechanical properties. In the more recently developed field of biocomposites, most of the natural fibres surface treatments are developed to improve wettability and compatibility with polymeric matrices. In all these applications, environmental concerns prompt the search and the development of environmental friendly surface treatments procedures in order to decrease the use of polluting chemical products (Araújo, Casal, & Cavaco-Paulo, 2008; Faruk, Bledzki, Fink, & Sain, 2012; Haider, Cho, Moon, & Kim, 2019; Le Moigne, Otazaghine, Corn, Angellier-Coussy, &

Bergeret, 2018; Rastogi & Samyn, 2015; Sun, 2016; Wei, 2009).

In the search of innovative and greener surface modifications of natural fibres, functionalization with nanoparticles or biopolymers knows a growing interest (Hajlane, Kaddami, & Joffe, 2017; Dai & Fan, 2013; Hajlane, Joffe, & Kaddami, 2018; Idumah, Ogbu, Ndem, & Obiana, 2019; Lee, Bharadia, Blaker, & Bismarck, 2012; Malik, Kumar, Ghosh, & Shrivastava, 2018; Oksanen, Timo, Retulainen, Salminen, & Brumer, 2011; Zhou, Baumann, Brumer, & Teeri, 2006; Zhuang et al., 2011). With this long term goal, this work proposes to combine adsorption capacity of xyloglucan (XG) on cellulosic substrates with the outstanding properties of cellulose nanocrystals (CNC) to develop hierarchically structured assemblies at the surface of flax woven fabrics. XG is a hemicellulose found in the primary cell wall of plants, which is involved in the wall extensibility and its integrity, through its strong affinity with cellulose microfibrils (Fry, 1989; Fry et al., 1993; Ilanus & Mazeau, 2006; Hayashi, Ogawa, & Mitsuishi, 1994; Yong Bum Park & Cosgrove, 2015; Pauly, Albersheim, Darvill, & York, 1999). On the other hand, CNC are used in many applications thanks to their amazing

* Corresponding authors.

E-mail addresses: doineau.estelle@orange.fr (E. Doineau), Nicolas.le-moigne@mines-ales.fr (N. Le Moigne).

¹ Members of the European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE), <http://www.epnoe.eu>.

² Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116713>

Received 24 February 2020; Received in revised form 11 June 2020; Accepted 30 June 2020

Available online 03 July 2020

0144-8617/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

III.3 Axe 3 : Compatibilisation par texturation de la fibre et caractérisation multiéchelles des phénomènes

Les travaux présentés dans cette partie ont pour objectif de :

- Valoriser la fibre tout en maintenant au maximum ses propriétés intrinsèques en termes de structure, de composition chimique et d'intégrité physique.
- Comprendre les interactions renfort/matrice dans les composites, caractériser les phénomènes se produisant aux petites échelles et étudier leurs effets sur le comportement des composites à grande échelle.
- Étudier différents procédés d'élaboration des composites adaptés aux polymères (matrice) testés.

III.3.1 Effet des prétraitements chimiques sur des fibres de bambou et leurs utilisations en tant que renfort dans des biocomposites.

III.3.1.a Contexte de l'étude

Nous avons initié ce travail par la préparation de faisceaux de fibres et de fibres plus ou moins individualisées de bambou en utilisant des procédés chimiques d'extraction.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de mats de fibres, orientés ou non, par voie humide. Enfin, nous avons élaboré des composites à partir de polypropylène (procédé de type « film stacking ») et de résine époxy (procédé d'infusion). En parallèle, nous avons étudié le soudage à ultrason de matelas de fibres, ce dernier point faisant l'objet d'une étude encore en cours.

La Figure III-23 montre de manière schématique l'organigramme illustrant le déroulement de ce projet. Comme expliqué dans l'introduction du présent chapitre, ce travail a pour objectif de conserver un taux élevé de lignine dans les fibres. L'extraction partielle de composants de la fibre par la soude peut ainsi entraîner une texturation de la surface des fibres favorisant dans le composite l'ancrage de la matrice. Par ailleurs, la présence de lignine en quantité non négligeable peut favoriser la mise en place d'interactions entre les fibres et la matrice apolaire. Dans ce manuscrit il ne sera rapporté que le travail avec une matrice thermoplastique, le polypropylène.

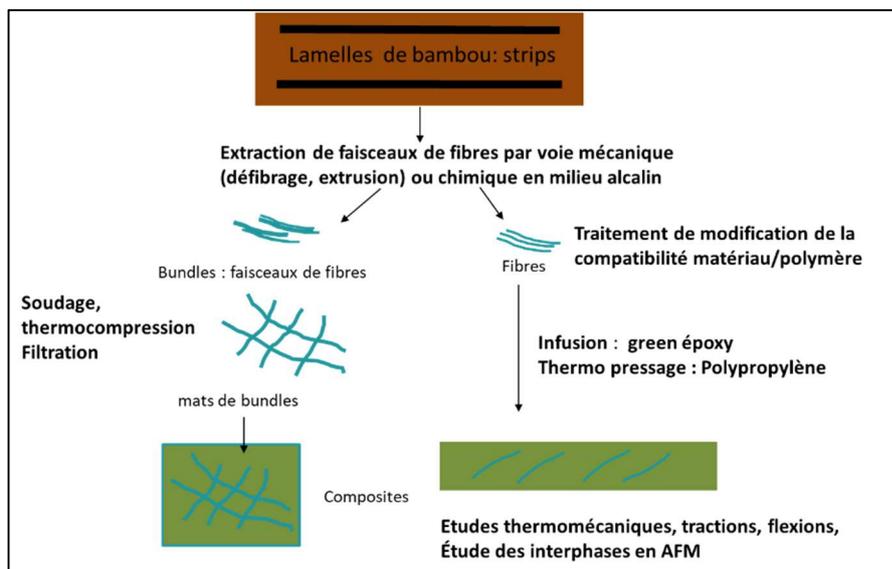


Figure III-23 Schéma organisationnel de valorisation des fibres de bambou pour une utilisation dans les biocomposites

III.3.1.b Résultats

Études des procédés d'extraction chimique sur les fibres de bambou

Afin d'individualiser au mieux les fibres de bambou (BF), deux procédés ont été étudiés, l'un acide (acide formique/acide acétique 70 /30 en masse) et l'autre à base d'hydroxyde de sodium (basique) à différentes concentrations et pour des rapports massiques fibres/solution différents. Un traitement à l'eau chaude a été également réalisé, mais les fibres n'ont pas été suffisamment individualisées pour pouvoir être analysées par la suite.

Les températures et les temps de traitement sont tous identiques, soit 120°C pendant 2h.

La dénomination des échantillons obtenus ainsi que le rendement des extractions sont décrits dans le Tableau III-6. On peut voir que les rendements varient d'environ 67% à 93% pour le traitement à l'eau chaude.

Les résultats des analyses morphologiques et des taux de lignine mesurés par la méthode Klason (hydrolyse acide de la cellulose et des hémicelluloses contenues dans les fibres) sont notés dans le Tableau III-7. Comme attendu, on constate que le taux de lignine diminue avec les deux procédés.

A faible température, la soude provoque une délignification des systèmes qui se caractérise par l'existence d'un plateau (limite) de délignification partielle (Gierer 1980). Le taux de délignification n'est pas proportionnel à la concentration en soude car la soude dans ces conditions agit sur un seul type de liaison, comme l'indiquent les travaux disponibles dans la littérature (Kondo et Sarkanen 1984). On constate donc que le taux de lignine résiduelle décroît rapidement avec des concentrations en soude à faible concentration (1 et 4%), ce taux passant de 32% pour le matériau natif à 21% puis à 15 %, respectivement. Pour des concentrations en soude supérieures ou égales à 6 %, la teneur massique en lignine est sensiblement la même et se situe autour de 14%.

On constate également une diminution de la longueur moyenne des fibres pour les conditions les plus sévères (acide et soude à 30%) qui est provoquée par la forte altération de la cellulose par ces réactifs comme décrits dans le chapitre II.

Tableau III-6 Dénomination des fibres de bambou suivant le procédé utilisé

	Concentration NaOH ou acide %	Rendement du procédé %	Rapport solution de soude (acide) / fibres
BF	Fibres non traitées		
BF-0%-0	0%	93	
BF-1%-12	1%	71	12/1
BF-4%-3,5	4%	73	3,5/1
BF-4%-8	4%	78	8/1
BF-4%-12	4%	85	12/1
BF-6%-3,5	6%	77	3,5/1
BF-6%-8	6%	75	8/1
BF-6%-12	6%	71	12/1
BF-30%-12	30%	68	12/1
BF acid-85%-8	85%	72	8/1

Tableau III-7 Propriétés des fibres de bambou obtenues par divers procédés

Propriétés	Taux de Lignine (%)	Fines (<i>million/g de pâte</i>)	Largeur (μm)	Longueur (μm)
BF acid-85%	25,3 ± 4,5	3,8 ± 0.2	20,5 ± 0,1	1362 ± 17
BF-1%-12	20,8 ± 3,5	4,3 ± 0.1	19,3 ± 0,1	1857 ± 25
BF-4%-3,5	15,0 ± 1,4	4,6 ± 0.1	20,6 ± 0,1	1524 ± 16
BF-4%-8	15,2 ± 1,5	4,8 ± 0.1	19,6 ± 0,1	1537 ± 19
BF-4%-12	15,4 ± 0,0	4,6 ± 0.1	19,4 ± 0,3	1567 ± 33
BF-6%-3.5	16,0 ± 1,7	3,7 ± 0.1	19,4 ± 0,1	1601 ± 36
BF-6%-8	17,2 ± 1,3	4,2 ± 0.0	20,4 ± 0,1	1616 ± 25
BF-6%-12	14,5 ± 0,7	4,6 ± 0.0	18,8 ± 0,1	1831 ± 19
BF-30%	13,8 ± 0,4	4,1 ± 0.0	19,4 ± 0,0	1590 ± 26
BF	32,7 ± 0,1	N/A	N/A	N/A

Quantification du taux de lignine en surface

Un suivi du taux de lignine a été réalisé par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) en mode réflectance atténuée (ATR) sur certaines fibres (Figure III-24). Les bandes de vibration du squelette aromatique à 1604 cm^{-1} et à 1503 cm^{-1} et la bande de vibration du noyau benzénique à 832 cm^{-1} de la lignine sont bien présentes pour les échantillons testés. Cependant les résultats n'ont pas permis de quantifier la lignine présente en surface.

Dans ce contexte, nous avons décidé de faire appel à une technique mieux adaptée aux analyses de surface : l'analyse XPS.

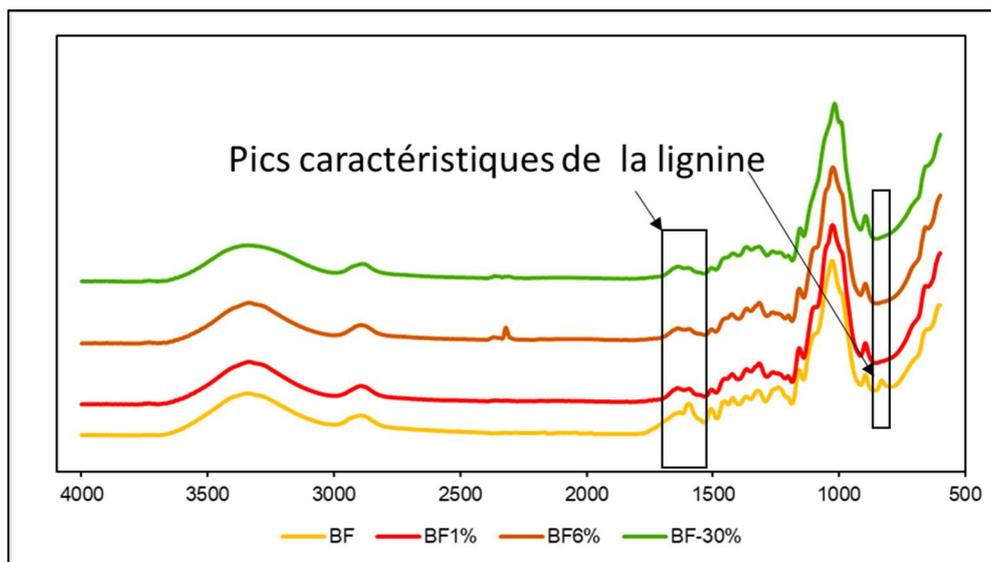


Figure III-24 Spectre IR des fibres de bambou

Quantification des calculs par analyse XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la photo émission d'électrons. Une surface est irradiée par une source de photon suffisamment énergétique pour permettre l'émission d'électrons.

L'énergie cinétique des électrons est alors analysée et l'énergie des liaisons (E_1) des atomes, calculée suivant l'équation ci-dessous :

$$E_1 = h\nu - E_c - W_s$$

Où $h\nu$ est l'énergie émise par la source de proton, E_c énergie cinétique des électrons et W_s la fonction travail qui est le travail thermodynamiquement minimum pour extraire un électron au voisinage immédiat de la surface d'un solide sous vide. C'est une constante et est dépendante de l'appareillage. La quantification de la lignine de surface par XPS peut être basée sur l'analyse des atomes de carbone et d'oxygène (O/C) des fibres lignocellulosiques ou de l'analyse de la décomposition du signal C1s. Nous avons pris le parti de baser nos calculs à partir du rapport O/C, car ce rapport est moins manipulateur dépendant.

Les rapports théoriques O/C et les quantités relatives de carbone avec différents degrés d'oxydation peuvent être calculés pour les celluloses et hémicelluloses pectines, la lignine et les matières extractibles à partir de leurs masses moléculaires carbone-oxygène (Dorris & Gray, 1978a ; Dorris & Gray, 1978b).

La quantité de liaison carbone (C-C) dans ces composants de la fibre n'est pas la même est leur proportion est plus importante dans la lignine que dans la cellulose et les hémicelluloses.

Il est donc possible de quantifier la lignine à la surface en mesurant le rapport O/C.

Dans les procédés de délignification alcaline, les quantités relatives des différents constituants des fibres, à savoir la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les matières extractibles, sont radicalement modifiées (Laine *et al.*, 1994, Johansson *et al.*, 1999).

Le rapport O/C, sur lequel la quantification est basée, a été calculé suivant l'équation ci-dessous :

$$O/C = (I_o/S_o) * (S_c/I_c)$$

où I_o et I_c correspondent, respectivement, à l'intensité des pics de l'oxygène et du carbone et S_c et S_o sont les coefficients de sensibilité et sont égaux à 0,00170 et à 0,00477 pour le carbone et pour l'oxygène

Le taux de lignine qui couvre la surface peut être calculé comme étant le rapport entre le rapport O/C de la lignine effective sur le rapport O/C lignine. Pour cela il faut tenir compte de la contribution des autres constituants présents à la surface.

$$\% \text{ lignin en surface} = \frac{O/C (\text{fibres de bambou corrigée}) - O/C (\text{fibre sans lignine})}{O/C (\text{lignine théorique}) - O/C (\text{fibre sans lignine})}$$

Il est important de noter que quelques prérequis sont nécessaires à admettre, notamment :

- La composition du volume de l'analyse est uniforme.
- La formule empirique des hydrates de carbone sera considérée comme égale à celle de C_6O_5 et celle de la lignine est celle déduite de l'étude sur les lignines de bambou de l'article de Wen *et al.* (2013) soit $C_{13.07}O_{4.01}$
- Les valeurs du rapport O/C ont été corrigées suivant l'équation ci-dessous afin de tenir compte des contaminations apportées par les procédés et par l'analyse et ont été adaptés suivant l'article de Gray *et al.* (2010)

$$\frac{1}{(O/C) \text{ fibre de bambou corrigée}} = \left\{ \left[\frac{1 + (O/C) \text{ cellulose mesurée}}{1,833} \right] \times \left[\frac{1}{(O/C) \text{ fibres de bambou mesurées}} + 1 \right] \right\}$$

Le rapport O/C cellulose mesurée a été déterminé sur un échantillon d'Avicell.

Sur la Figure III-25 sont représentés les spectres XPS du carbone C1s des fibres étudiées et dans le Tableau II-5 sont résumées les données relatives à la quantification de la lignine de surface obtenue à partir des rapports O/C.

La quantité de lignine en surface est supérieure à celle mesurée en masse (lignine Klason) et semble surestimée, mais Hultén *et al.* (2006) ont montré sur différents types de fibres (résineux, pulpe de blé et de paille) que la quantité de lignine en surface pouvait être 4 à 5 fois supérieure à celle contenue dans la masse. Ceci est le résultat à une répartition hétérogène des hémicelluloses, de la lignine et de la cellulose dans la paroi de la fibre.

La quantité de lignine en surface décroît avec la sévérité du traitement alcalin et de façon plus importante que celle mesurée dans la masse. En effet, la quantité de lignine à la surface des fibres traitées à la soude à 6% et 30 % diminue de 65% à 54%, alors que la quantité de lignine en masse reste quasi-constante lors de ces même traitements (Tableau III-8). Ceci s'explique par la cinétique de la réaction de la soude sur les fibres, qui agit en premier sur la surface, comme déjà constaté dans la littérature (Heijnesson et al., 1995).

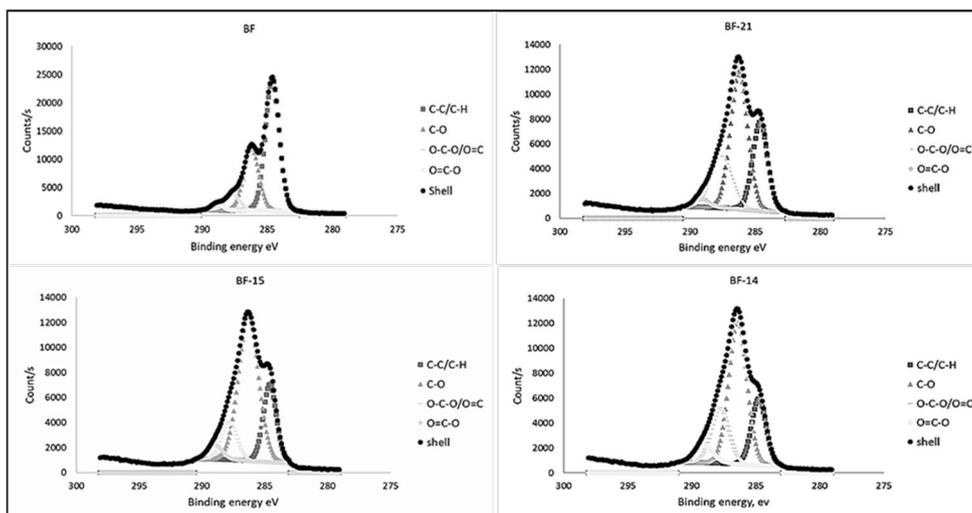


Figure III-25 Spectre XPS des fibres de bambou traitées et non traitées

Tableau III-8 Résumé des pourcentages de lignine en masse et en surface

Concentration en soude % massique	0%	1%	6%	30%
Lignine (lignine Klason) %	32	21	15	14
Lignine de surface %	92	81	65	54

Étude de la stabilité thermique des fibres

La stabilité des fibres de bambou a été étudiée par analyse thermogravimétrique. La décomposition a été observée sous une atmosphère azote (20ml/min) et sous air (20ml/min) à une vitesse de 10°C/min sur une gamme de température de 25°C à 900°C.

Le pourcentage de perte de masse a été calculé de la façon suivante :

$$\frac{(M(T) - M_i)}{M_i} \times 100$$

Avec M_i la masse initiale de l'échantillon, $M(T)$ la masse de l'échantillon à la température T .

Pour toutes les fibres traitées et non traitées, la variation de masse suit la même tendance comme le montre la Figure III-26. Une première perte de masse survient aux alentours de 100°C ce qui correspond à la perte de masse d'eau contenue dans les fibres. Cette perte est moins marquée pour les fibres traitées avec des solutions sodiques de 4% et 6% que pour les fibres traitées avec une

solution de soude de 30%, à l'acide et celles non traitées. Les valeurs sont décrites dans le Tableau III-10. Pour des traitements à faible concentration de soude (4 et 6%), la teneur en eau de la fibre diminue. Ceci est le résultat de la perte d'une grande quantité d'hémicelluloses lors du traitement, petites molécules extrêmement hydrophiles (Chen *et al.*, 2018, Chen *et al.*, 2017).

Pour des traitements plus drastiques (soude à 30%), la teneur en eau des fibres retrouve des valeurs comparables à celle des fibres non traitées. En effet, après traitement à 30% de soude, la fibre est plus ouverte et la cellulose est plus accessible. Ce constat est en total accord avec la littérature. En effet, Chen *et al.* (2017) ont démontré que la morphologie et la rugosité de la surface des fibres de bambou sont modifiées au cours des procédés de mercerisation.

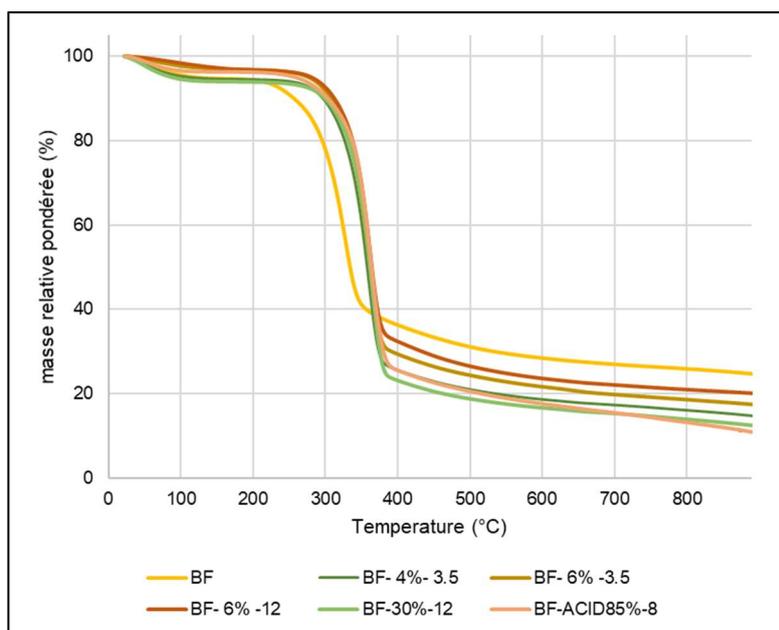


Figure III-26 Evolution de la perte de masse des fibres de bambou en fonction de la température sous azote (20ml/min) et avec une vitesse de 10°C/min.

Tableau III-10 Perte de masse en % des fibres traitées et non traitées à 120°C

	Pourcentage de perte de masse (%)
BF	5
BF-4%-3.5	5
BF-6%-3,5	2,8
BF-6%-12	2,2
BF-30%-12	6
BF acid-85%-8	3,5

La deuxième phase de perte de masse a lieu à des températures variant entre 213 °C et 320°C en fonction des traitements, comme on peut le constater sur le Tableau III-11. Il y a une nette augmentation des températures de début de dégradation pour les échantillons BF-4%-3.5, BF-6%-8, BF-6%-12 et de manière graduelle en fonction de la concentration et du rapport massique solution de soude/fibres.

Cette seconde perte correspond au début de la dégradation des hémicelluloses, de la lignine et de la cellulose (Yang *et al.*, 2007, Ramiah, 1970).

La lignine a une température de début de décomposition plus faible que la cellulose. Cependant, la dégradation s'étend sur une plage plus importante (Ramiah, 1970, Monteiro *et al.*, 2012).

Le taux résiduel carboné en fin de traitement thermique est directement lié à la quantité de lignine contenue dans les fibres, comme reporté précédemment (Ramiah, 1970).

À partir de 800°C, la lignine, polymère aromatique ramifié, forme un composé dense (Watkins *et al.*, 2015). On constate que la quantité du résidu de ce traitement thermique décroît en fonction de l'augmentation de la concentration de la soude au cours des traitements.

Ainsi, on observe de légères différences dans les taux de résidus carbonisés bien que les taux de lignine mesurés pour les fibres préparées à 4% et à 6% de soude ont sensiblement les mêmes valeurs.

Tableau III-11 Températures maximale et minimale du point d'inflexion de la deuxième perte de masse et taux de résidus carbonisés en fonction des fibres analysées

	T onset (°C)	T offset (°C)	Température maximale (°C)	Résidus carbonisés (%)
BF	213	400	329	24,5
BF-4%-3,5	315	368	362	16,0
BF-6%-3,5	333	374	361	18,4
BF-6%-12	333	374	364	21,0
BF-30%-12	337	378	366	13,4
BF acid-85%-8	333	376	361	15,3

La Figure III-27 montre la décomposition des fibres en fonction de la température sous atmosphère oxydante. On constate un déplacement global des températures de dégradation vers des valeurs plus faibles. Les fibres ont une stabilité thermique plus faible dans l'air que sous azote.

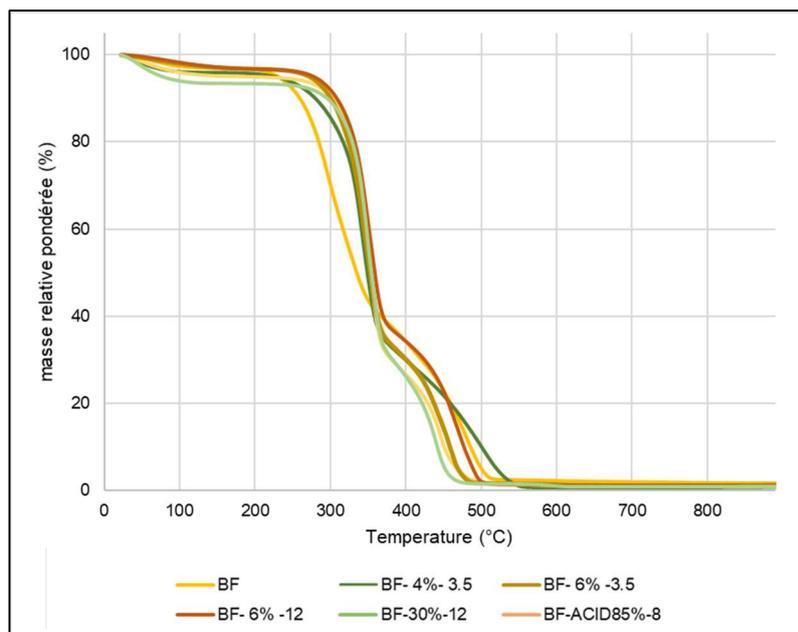


Figure III-27 Analyse thermogravimétrique des fibres de bambou en fonction de la température sous azote (20ml/min) et avec une vitesse de 10°C/min

Si l'on compare la stabilité thermique des fibres de bambou à celle d'autres fibres naturelles notées dans le Tableau III-12, on constate que la température du début de dégradation des fibres de bambou est proche de celle des autres fibres alors que les températures de dégradation à 75% et surtout les taux de charbon résiduels sont plus élevés pour les fibres de bambou. Ceci est, sans doute, la conséquence de la teneur plus élevée de ces fibres en lignine.

En conclusion, les fibres de bambou traitées ou non ont une stabilité thermique suffisante pour être incluses dans des matrices polymères thermoplastiques quels que soient les procédés de mise en forme choisis, à condition que les températures de fabrication soient inférieures à 200°C.

Tableau III-12 Comparaison de la stabilité thermique sous azote de différentes plantes (Sgriccia & Hawley, 2007)

Fibres	T °C à 5% de perte de masse	T °C à 25% de perte de masse	T °C à 50% de perte de masse	T °C à 75% de perte de masse
BF	120	304	334	807
Chanvre	104,6	329,2	341,1	457,8
Kenafe	64,3	313,4	340,5	370,8
Henequen (AGAVE)	61,1	301,4	337,4	391,6
lin	88,2	322,8	338,6	441,4
Verre	586,4 (1,6% de perte de masse)			

Études des mats de fibres

Dans cette partie, les mats de fibres ont pu être obtenus suivant deux procédés : Le premier par filtration et séchage à l'air libre permettant d'obtenir des mats de fibres non orientées (formation statique, matelas isotropes dans le plan), alors que le deuxième est un procédé dynamique, similaire au principe de la formation de mats de non tissées par voie humide (orienté, matelas anisotrope dans le plan). Pour ce faire, une suspension diluée de fibres est amenée dans un tambour tournant muni de toiles filtrantes entouré d'un mur d'eau afin de former le mat. L'eau est ensuite drainée et le mat humide est alors récupéré sur la toile de formation.

Dans le Tableau III-13, on peut constater qu'il est difficile d'obtenir des mats de faible grammage homogènes avec le procédé de filtration classique. La résistance à la traction et le module d'Young sont très peu élevés pour l'ensemble des mats formés qui ne sont pas cohésifs.

La délignification à l'acide et en présence de soude à 30% sont des traitements qui conduisent à l'obtention de mats présentant des propriétés de résistance extrêmement faibles.

Pour le traitement à l'acide, l'individualisation des fibres s'est faite avec une altération sensible de leur morphologie (diminution de la longueur). En revanche, les mécanismes à l'origine de la baisse des propriétés des mats pour un traitement à la soude à 30% ne sont pas évidents. Dans tous les cas, la très faible résistance des mats, quels qu'ils soient, permet difficilement de conclure.

Tableau III-13 Propriétés mécaniques des mats non orientés

	Grammage (g/m^2)	Densité (g/cm^3)	Résistance à la traction (kN/m)	Module d'Young (MPa)
BF-1%-12	62,9 ± 1,3	0,17 ± 0,00	0,86 ± 0,11	126,2 ± 14,5
BF-4%-3,5	46,4 ± 2,6	0,18 ± 0,01	0,56 ± 0,06	136,1 ± 18,7
BF-4%-8	54,7 ± 3,5	0,19 ± 0,0±1	0,98 ± 0,13	215,0 ± 22,0
BF-4%-12	48,7 ± 5,9	0,18 ± 0,00	0,77 ± 0,09	167,3 ± 15,3
BF-6%-3,5	60,0 ± 1,9	0,18 ± 0,00	0,80 ± 0,08	182,0 ± 28,7
BF-6%-8	53,6 ± 2,4	0,18 ± 0,00	0,88 ± 0,13	227,7 ± 36,4
BF-6%-12	54,1 ± 3,8	0,18 ± 0,00	0,95 ± 0,12	236,4 ± 22,5
BF-30%-12	55,8 ± 4,6	0,18 ± 0,00	0,25 ± 0,01	20,89 ± 1,9
BF acide- 85%-8	50,7 ± 2,6	0,17 ± 0,01	0,07 ± 0,01	84,5 ± 24,3

Une étude sur l'impact de l'orientation des fibres sur la formation des mats a été réalisée à partir des mats BF-6%-12. Ces résultats ont été publiés dans l'article « Tensile Strength Enhancement of the Bamboo Fiber Hand Sheet by Fiber Arrangement » (Kaima *et al.*, 2022b). Les éprouvettes ont été découpées sur le mat de fibres suivant la Figure III-28.

Les résultats de traction résumés dans la Figure III-29 montrent une nette augmentation des propriétés mécaniques avec une augmentation de plus de 100% de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité pour les éprouvettes dont les fibres sont alignées suivant le sens de fabrication du mat (nommées 0 degré). Cette étude montre l'intérêt de contrôler l'orientation des mats afin de maîtriser les propriétés mécaniques des biocomposites.

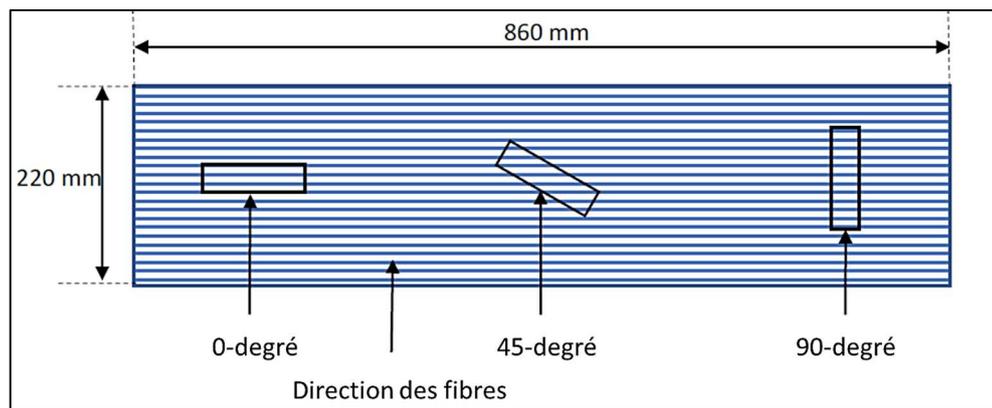


Figure III-28 Orientation des fibres dans les éprouvettes de mats à fibres orientées, testés en tractions

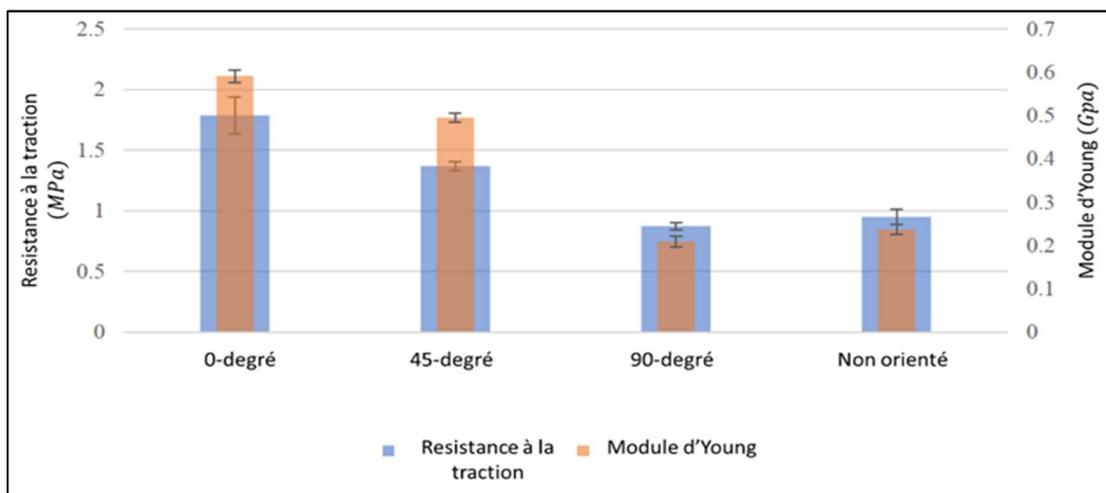


Figure III-29 Effet de l'orientation des fibres sur les propriétés mécaniques des mats

Grâce à cette partie préliminaire, nous nous sommes intéressés à la fabrication de mats formés à partir de fibres orientées obtenues par un procédé d'extraction à la soude. Les caractéristiques de ces mats

sont résumées dans le Tableau III-14. Ces mats seront utilisés dans des composites à base de polypropylène fabriqués suivant un procédé par empilement de films.

Tableau III-14 Propriétés mécaniques obtenues par test de traction des mat réalisés à partir des fibres de bambou orientées

	Grammage (g/m^2)	Epaisseur (μm)	Module élastique (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement maximale (%)
BF-1%	75	385 ±19	0,39 ± 0,1	2,13± 0,15	0,81 ±0,06
BF-6%	75	333 ± 14	0,25±0,2	1,56+ ± 0,12	0,98 ±0,09
BF-30%	75	361 ± 11	0,03 ±0,1	0,32 ± 0,04	2,16 ±0,17

Les résultats de ce travail sont discutés dans la partie qui suit et ont été soumis pour publication. Notre stratégie, schématisée sur la Figure III-30, s'appuie sur la composition des fibres et de leurs réactions vis-à-vis de la soude.

L'objectif est d'obtenir une diminution suffisante de la quantité de molécules polaires (hémicelluloses, résidus) tout en limitant la perte en lignine, qui est un composé plus apolaire que la cellulose et qui est présente majoritairement en surface des fibres.

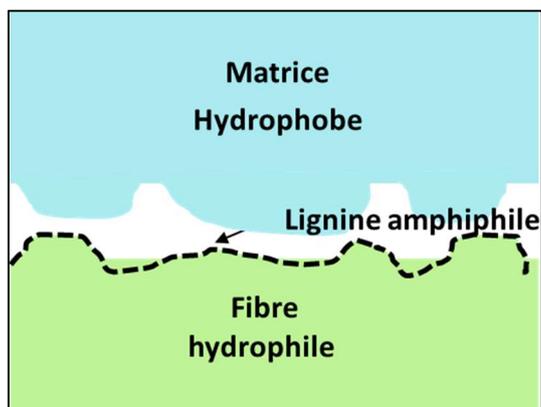


Figure III-30 Stratégie de compatibilisation fibres/matrices

Pour rappel, les largeurs des fibres sont sensiblement les mêmes pour tous les traitements alors que la longueur est plus faible pour les fibres BF-30. Les caractéristiques des fibres utilisées sont notées dans le Tableau III-7.

Le taux de lignine en surface est plus important pour les traitements les moins intenses (faible concentration en soude)

Cette étude a également montré qu'une préparation adéquate des mats (fibres orientées) permet d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques des composites mesurées en statique dans la direction préférentielle du grand axe des fibres (Figure III-31).



Figure III-31 Photographie et image en loupe binoculaire des mats de fibres bambou préparés à partir de traitement à la soude a) 30% b) 6% c) 1%

Les valeurs des principales propriétés mécaniques de ces composites sont reportées dans le Tableau III-15. Lorsqu'on les compare à la littérature et en particulier aux travaux de *Gu et al. (2018)* reportés dans le Tableau III-16. On constate que les composites que nous avons fabriqués à partir des mats de fibres extraites à la soude à 1% présentent les meilleures propriétés. On peut noter que ces deux études font appel au même procédé de fabrication, mais les composites analysés par *Gu et al. (2018)* présentent une proportion en volume plus importante de fibres (40%) et contiennent un agent de couplage : l'anhydride maléique. Ceci montre qu'un procédé d'extraction doux (et donc relativement économique et plus écologique) peut suffire pour amener de bonnes propriétés mécaniques aux composites.

Test de traction	C-PP-BF-1	C-PP-BF-6	C-PP-BF-30	PP
Fraction de fibre en v%	14	13	14	ND
Module élastique (GPa)	3,5 ± 0,1	3,3 ± 0,2	2,3 ± 0,1	1,0 ± 0,1
contrainte à la rupture (MPa)	53,0 ± 1,9	43,7 ± 2,6	32,7 ± 1,1	18,4 ± 1,0
Allongement maximale (%)	3,0 ± 0,1	3,0 ± 0,3	5,6 ± 0,5	5,5 ± 0,6

Tableau III-15 Propriétés mécaniques des composites PP/fibres de bambou

Tableau III-16 Résultat des propriétés mécaniques de composites à fibre de bambou/PP (40% en v) issu de (Gu et al)

	Tensile Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Flexural Modulus (MPa)	Flexural Strength (MPa)
BOF40-4-MA	2.53 ± 0.07	39.80 ± 5.34	3.36 ± 0.23	57.42 ± 2.58
BOF40-4	1.61 ± 0.02	20.81 ± 0.38	2.91 ± 0.42	35.90 ± 2.74
$\Delta_{(BOF)}$	57.14%	91.25%	15.46%	59.94%
BVF40-4-MA	1.98 ± 0.02	61.85 ± 1.25	3.49 ± 0.03	66.25 ± 0.95
BVF40-4	1.36 ± 0.05	45.80 ± 2.62	3.31 ± 0.22	52.93 ± 4.86
$\Delta_{(BVF)}$	45.59%	35.04%	5.44%	25.17%

Analyse de topographie de surface des fibres et mesure d'adhésion par AFM

Pour une meilleure compréhension des phénomènes observés, des analyses complémentaires ont été réalisées par AFM. En termes de topographie de surface, la Figure III-32 montre que la rugosité de surface des fibres augmente avec la concentration en soude utilisée pour l'extraction. Elle présente une valeur constante (72 nm) pour BF-1% et BF-6%. Cette valeur est supérieure à la rugosité des fibres non traitées. La rugosité décroît ensuite pour BF-30%. On peut expliquer ces variations par l'effet de la soude sur la lignine et les hémicelluloses des fibres.

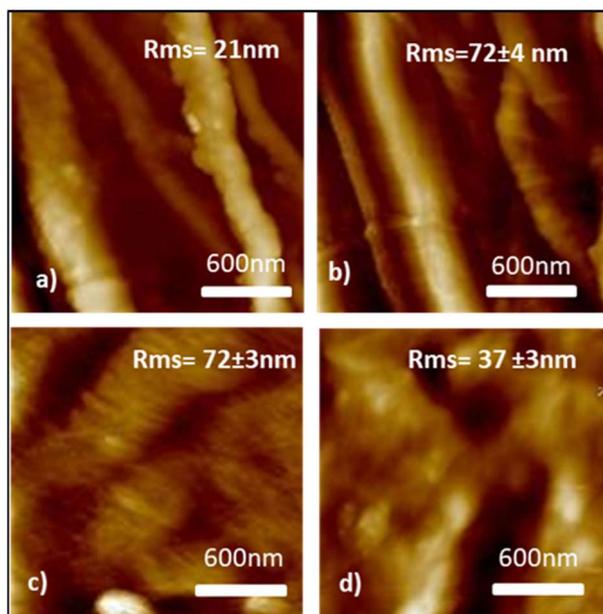


Figure III-32 Image AFM et mesure de nanorugosité a) BF b) BF-1% c) BF-6% d) BF-30%

En effet, leur dégradation peut engendrer une texturation de la surface des fibres. De plus, à une concentration élevée en soude, la mercerisation de la cellulose commence à se produire et provoque un gonflement local de la fibre (Figure III-33). Ce gonflement agit sur les aspérités de surface des fibres et induit un nivellement entre les sommets et les creux, lissant ainsi la surface du matériau. De plus, la

formation de la cellulose II a tendance à donner des morphologies plaquettaires et peut d'autant plus favoriser ce phénomène.

Le Tableau III-7 résume les analyses d'adhésion effectuées par AFM entre une bille de polyéthylène (PE) et les fibres. L'objectif est de mimer les interactions au niveau des interfaces fibres/matrice.

La bille de PE a été choisie car elle est disponible commercialement et parce que les énergies de surface du PP ($29mN/m$) et du PE ($31mN/m$) sont voisines. On constate que les forces d'adhésion augmentent pour des taux de lignine et des rugosités élevés. Les forces d'adhésion entre les billes de PE et les fibres sont donc maximales pour les fibres BF-1%.

Le travail d'adhésion, qui est donc en partie régi par les forces d'interaction, est bien plus élevé avec les fibres contenant le plus haut taux de lignine. Ces résultats sont corroborés par la littérature. En effet, Winter *et al.* (2017) ont observé des comportements similaires : lorsque des microfibrilles contenant de la lignine et des hémicelluloses résiduelles, présentant donc une polarité de surface plus faible, sont utilisées, la comptabilité renfort (MFC)/matrice (PLA) est améliorée. Enfin, même si les écarts-types sont très importants (tableau III-17), on constate que la distance de rupture est plus élevée pour les fibres BF-1%.

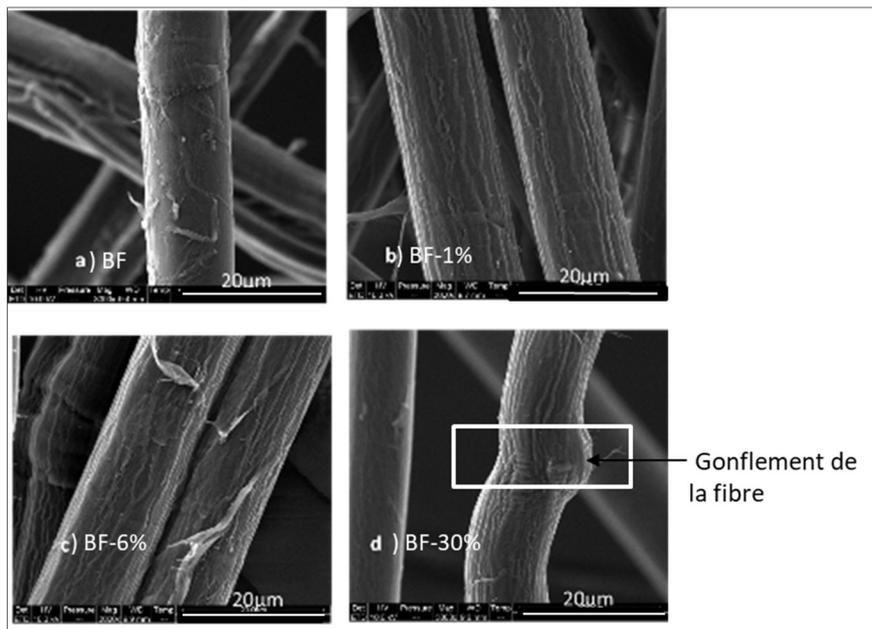


Figure III-33 Image en microscopie à balayage des fibres de bambou traité et non traité

Tableau III-17 Résultats des mesures d'adhésion Fibres/ Bille polyéthylène par AFM

Fibres	Force d'adhésion force/R (<i>mN/m</i>)	Distance de rupture (<i>nm</i>)
BF-1%-12	47 ± 6	71 ± 35
BF-6%-12	23 ± 7	4
BF-30%-12	11 ± 3	12 ± 4

Analyses mécaniques dynamiques

Tout comme en analyse mécanique statique, la DMA montre que les biocomposites dont les fibres, ont une teneur en lignine élevée présentent des modules de conservation élevés (Figure III-34 a). Inversement, les valeurs de $\tan \delta$ (Figure III-34 b) diminuent pour ces mêmes biocomposites démontrant ainsi un effet positif de la lignine sur la comptabilisation. En effet, les chaînes de la matrice (PP) aux interphases sont moins mobiles et donc rendent plus difficile les phénomènes de relaxation lors des sollicitations.

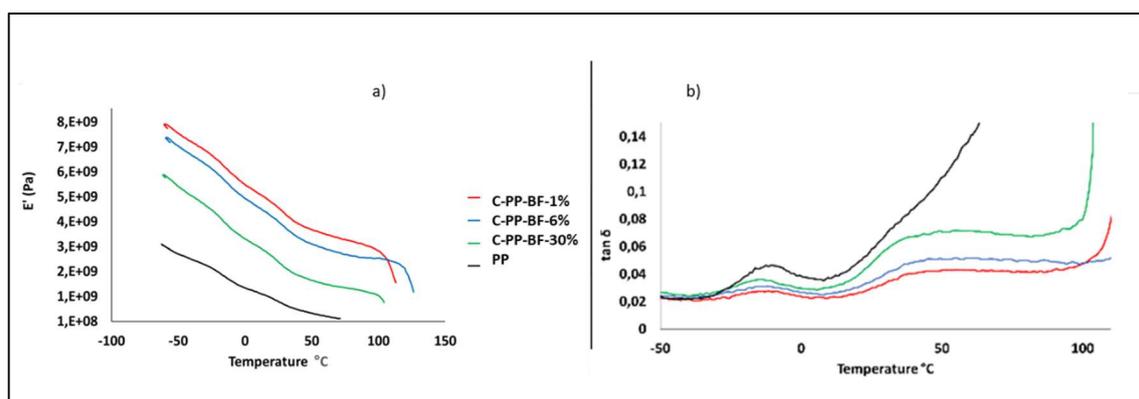


Figure III-34 Analyse DMA des composites à base de fibre de bambou a) module de conservation et b) tangente δ en fonction de la température

III.3.1.c Conclusion de cette étude

Des mats de qualité ont pu être élaborés suivant un procédé par voie humide. Des biocomposites avec de bonnes propriétés mécaniques ont été fabriqués. L'effet de la lignine de surface sur la texturation des fibres pour améliorer l'adhésion a été prouvé et son influence sur les forces d'interaction matrice/fibres observée. Une analyse sur le vieillissement et sur l'influence de l'humidité de ces matériaux serait à réaliser pour compléter cette étude.

III.3.1.d Impact scientifique de cette étude.

Outre une publication soumise et décrite dans la partie III.3 de ce chapitre, une présentation lors de la 6^{-ème} conférence EPNOE (Nante) a été réalisée. Deux articles ont également été publiés intitulés « Effect of NaOH Concentration on Tensile Strength of Bamboo Hand Sheet » (Kaima *et al.* 2022a) et

«Tensile Strength Enhancement of the Bamboo Fiber Hand Sheet by Fiber Arrangement » (Kaima *et al.*, 2022b). Un troisième article publié en 2023 «Effect of bamboo hand sheet types on geometry and mechanical properties of the bamboo handsheet/Green Epoxy composites fabricated by vacuum-injection technique » (Kaima *et al.*, 2023) présente les résultats obtenus pour des composites à matrice thermodurcissable. La collaboration avec l'université de Chiang Mai et le 3SR se poursuit avec l'arrivée d'une doctorante (séjour d'une année) qui devrait poursuivre le travail sur les biocomposites 100% fibres naturelles sans liant par soudage ultrason.

III.3.1.e Contribution effective à ce travail.

J'ai été à l'initiative de ce sujet d'étude qui a pu être mené en collaboration avec le laboratoire 3SR et par ce biais l'université Chiang Mai

J'ai déposé un projet auprès de l'institut Carnot PolyNat pour l'obtention d'un financement. Ce projet n'a pas été retenu. Cette demande a de nouveau été déposée auprès du LGP2 et un financement d'un stagiaire M2 (Eder Castro) de 6 mois a été obtenu.

J'ai également été cheffe de projet de ce travail collaboratif (LGP2, 3SR, université de Chiang Mai) qui a réuni 9 personnes. J'ai organisé et planifié les réunions de travail (8). J'ai animé ces réunions et rédigé les comptes-rendus.

Sur un plan scientifique, j'ai réalisé toutes les recherches bibliographiques, les manipulations (extraction à la soude au laboratoire, composition chimique des fibres et techniques de caractérisation AFM, XPS, DMA, TGA, FTIR). J'ai participé à l'optimisation des procédés de fabrication des mats et des biocomposites (par empilement de films et par infusion).

J'ai encadré un stagiaire de niveau M2 anglophone (Eder Castro) et j'ai accompagné le doctorant thaïlandais Jerarchard Kaima pour tout son travail expérimental au laboratoire.

J'ai compilé les résultats sur l'ensemble du projet en m'attachant plus particulièrement à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus dans la cadre des biocomposites à base de matrice thermoplastique. J'ai orienté les travaux en fonction de ces résultats et de leur analyse en ayant une approche critique et en recueillant les conseils et commentaires de mes collègues.

Enfin, j'ai rédigé en collaboration avec mes collègues un article scientifique (soumis) et j'ai fait une communication orale dans une conférence internationale (EPNOE, Nante, 2021).

Jerarchard Kaima a pris davantage en charge les essais et la valorisation des résultats obtenus pour les composites thermodurcissables et a rédigé les 3 autres articles parus, mais j'ai participé à leur correction et au processus de reviewing après soumission.

Sur ce projet, je peux donc estimer à 60% ma participation.

Article bio-based composites made from bamboo fibers with high lignin contents: a multiscale analysis

Bio-based composites made from bamboo fibers with high lignin contents: a multiscale analysis

Cécile. Sillard ^{a*}, Eder Castro^a, Jerachard. Kaima^{b,c}, Quentin. Charlier^a, Jérémie Vigié^a, Maxime Terrien^a, Ittichai. Preechawuttipong^c, Robert. Peyroux^b, Evelyne Mauret^d, Alain Dufresne^a

^a Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, CNRS UMR 5518, LGP2, 38000 Grenoble, France

^b Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, CNRS UMR 5521, 3SR, 38000 Grenoble, France

^c Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

* Corresponding Author: cecile.sillard@lgp2.grenoble-inp.fr

Abstract

To meet societal and economic expectations, the bio-based composites market is developing. However, some issues remain, especially for lignocellulosic fiber composites, due to their highly hydrophilic nature which impacts the composite performance. This study focuses on bamboo fiber-polypropylene composites manufactured by film stacking using fiber mats obtained through a wet laid process. To individualize fibers, raw bamboo was cooked using a soda treatment in order to keep a certain amount of lignin on fiber surface. A maximum surface lignin content of 81%, measured by XPS analysis, was obtained, from the 1 wt% soda treatment. The corresponding bulk lignin content, measured by Klayson method, is 21%. The macroscopic properties of bamboo fiber-polypropylene composites were evaluated in regard of material microstructure through a multiscale analysis. The best mechanical properties were obtained for composites manufactured from bamboo fiber prepared using a 1 wt% soda treatment, which corresponds to the highest lignin content (3,5 GPa and 53 MPa for modulus and strength in tensile tests, 3,8 GPa and 64 MPa in bending tests). The good mechanical performance of the composites was attributed to the improved compatibility between the fiber and the matrix, evidenced by multiscale studies.

Keywords: Bio-composites; Natural fibers; Interface/interphase; Mechanical testing; Atomic force microscopy.

1. Introduction

Since the last decade, the interest in using bio-based composites as an alternative to petroleum-based materials has rapidly increased. This topic has already been actively investigated and reviewed in the scientific literature for the large panel of existing natural fibers as filler and/or reinforcement [1,2]. These materials can achieve a wide range of properties (from high stiffness to low density for high strength-to-weight ratio) while answering societal and economic expectations (it is possible to design low cost and partially or fully biodegradable solutions, and so on.) [3]. The global market for bio-composites was 16.46 USD billion in 2016 and is projected to reach 36.76 billion by 2022 [4].

The main natural fibers used in composite applications are extracted from flax, hemp, kenaf, or sisal [5]. However, Gu et al. [6] proved that bamboo fibers (BF) could replace flax for the development of bio-based composites. BF market has increased over the last decade due to the fast growth of bamboo (3 years to reach adult form), its low cost (around 0.5-0.6 €/kg, compared to 3.11 €/kg for flax and 2€/kg for glass fibers) and broad availability [7-9]. According to the Food and Agriculture Organization and the International Bamboo and Rattan Organization, bamboo covers over 37 million hectares worldwide, mainly in Asia and South America. Furthermore, bamboo has notable intrinsic properties such as a high stiffness due to high lignin contents (around 30% for some species) which makes them interesting candidates for reinforcing components in bio-based composites [7, 10, 11].

However, the use of natural fibers in composites is still challenging, especially due to the lack of compatibility between hydrophilic fibers and polymer matrices that are generally hydrophobic. Different solutions have been proposed to improve this compatibility through physical, physico-chemical or mechanical methods to modify the wettability or the roughness of fibers (such as ultrasonic or corona treatment) [9]. Bio-inspired strategies relying on the adsorption of nano-objects at the surface of fibers to increase their roughness and specific surface have also been used [12, 13]. Another solution to improve compatibility is to create covalent bonding between matrix and fibers by adding reactive groups at the surface of the fiber or inside the polymer matrix. The most known methods for natural fiber modification consider grafting hydrophobic compounds such as isocyanates, acid anhydrides or silanes on the fiber surface [14-16]. The polymer matrix can be also modified, for example through the addition of maleic anhydride. It has been shown that chemical grafting in general increases the stiffness of the composite but it is expensive and not eco-friendly.

Before being able to obtain composites, raw biomass must be converted to obtained natural fillers or fibers. A lot of methods exist, leading to a wide range of products, from macro-pellets to nano-fibrils. For instance, soda cooking is a simple process which produces individual fibers at micro-scale without damaging too much their structure. The best-known chemical cooking to prepare natural fibers is soda treatment, which produces individual fibers by removing hemicelluloses and a part of the lignin at low temperature, while retaining the majority of cellulose [17]. Soda cooking to obtain BF has been well studied. The influence of soda concentration and reaction time on single fiber properties have been reported [19], showing the influence of the NaOH concentration and the reaction time for three types of bamboo fibers. For severe soda treatment, natural fibers became more ductile [20,21, 22] than without any treatment. It was also reported that interfacial adhesion between fiber and matrix and composite ultimate strength can be improved using alkali treatments [18]. Nevertheless, to our knowledge, the correlation between lignin content and mechanical properties of natural fiber composites has not been investigated

so far. Our hypothesis is that the lignin content, and in particular the amount of lignin available at the surface of natural fibers, could lead to a better compatibilization with non-polar matrices, and thus to bio-based composites with improved properties.

Furthermore, the preparation of the mat following fiber individualization, which is generally barely reported, should be better controlled or optimized, to increase the amount of fiber specific surface available. This could explain in part why the literature is composed by a large amount of different results regarding the mechanical properties of bio-based composites prepared using close conditions.

In this context, the objectives of this study are to obtain homogenous BF-polypropylene (PP) composites while maintaining a certain amount of lignin at the surface of BF in order to improve the compatibility between both components. To reach such a goal, BF were individualized using soda treatment with various soda concentrations and BF mats were obtained through a wet laid approach inspired from papermaking processes. BF-PP composites were then manufactured by hot-pressing film stacking.

BF bulk and surface lignin content were estimated using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis and Klason method. Atomic force measurement (AFM) was used to measure the fiber surface roughness means square (RMS) at nanoscale and the adhesion between BF and polyethylene (PE) beads. The mechanical behavior of BF-PP composites was analyzed in both static and dynamic modes using dynamic mechanical analysis (DMA) and tensile and flexural tests.

2. Experimental section

2.1 Materials

The middle internode part of a grand bamboo (*Dendrocalamus elegans*) older than three years, from Mok Far Mont Ngo Resort, Chiang Mai, Thailand, was used as raw material. The bamboo was first cut into small strips of 1 mm × 5 mm × 60 mm, dried in ambient conditions for 7 days, and then stored in plastic bags.

30% bio-based polypropylene pellets were supplied by Natureplast (reference NP BioPP 202-48). Technical datasheets indicate a density of 0.9 g.cm⁻³, a tensile modulus of 1.25 GPa, a Vicat temperature of 151°C, and a heat distortion temperature (HDT) of 92°C.

NaOH 99% used for soda treatment was supplied by Roth Sochiel.

2.2 Fiber preparation by soda treatment

Bamboo strips were dried for 24h in an oven at 105°C before cooking. To perform the soda treatment, strips are mixed in a soda solution and introduced in a multi-shell reactor ERTAM. The suspension is then heated at 120°C for 120 min at 1-2 bars with a temperature ramp at 4°C/min. The multi-shell reactor consists of six stainless steel

autoclaves with a capacity of 3.3 L placed in an oil bath. The device rotates during the cooking to ensure a good mixing. The soda treatment was performed at different concentrations of soda (1, 6, and 30 wt%) for a bamboo/solution weight ratio of 1/12.

2.3 Fiber characterization

MorFi analysis. The morphology of BF was characterized using a MorFi device (Techpap, France) which consists in the image analysis of micrographs taken by optical microscopy of fiber suspensions. 300 mg of BF were diluted in 2 L of water and kept under constant circulation during the image acquisition. The fiber/fine limit was set at 200 μm in length, and the analysis was carried out until 30,000 fibers were detected. The analysis was performed three times on each sample, and the average fiber length and width were determined.

Bulk lignin content. Soluble and insoluble lignin contents were measured by the Klason method following the Tappi T 222 om-11 and Tappi UM 250 standards. 1 g of fibers previously dried overnight at 105 °C was added to 15 mL of sulfuric acid solution at 72%. The mixture was then stirred for 2 h, diluted with water to get 575 mL of 3% acid solution, and boiled for 4 h. The mixture was finally filtered and the mass of solid content was measured after having been dried for 24 h at 105°C. The soluble lignin content was measured by ultraviolet spectroscopy at $\lambda = 205 \text{ nm}$.

Crystallinity index. The crystallinity index was measured by X-ray diffraction (XRD) analysis using an X'Pert Pro MPD diffractometer PANALYTICAL (Netherlands) equipped with a Bragg-Brentano geometry and a copper $K\alpha$ anode ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$). Crystallinity indices were obtained by subtracting the amorphous contribution from the diffraction profile as shown in Fig. 1 [23,24]. XRD was carried out on a zero-background Si substrate. An amorphous reference (in powder form) was produced by cryocrushing 1 g of raw eucalyptus fibers for 20 min at 30 Hz with 2 zirconium balls in a 20 mL chamber cooled with liquid nitrogen. The 2θ diffraction angle ranged from 6° to 60° with a 0.05° interval.

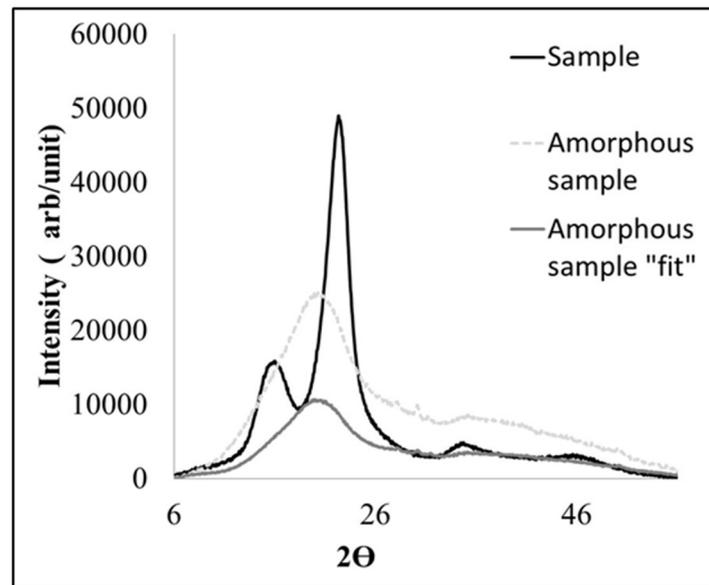


Fig. 1. Crystallinity index measurement: amorphous fitting subtraction on bamboo fiber sample.

Scanning electron microscopy (SEM). SEM images were obtained using a FEI QUANTA 200 SEM (USA) at 10 keV. Samples were coated with gold using a rotary pumped coater Q150OR ES plus (Quorum) prior to observation.

Calculation of surface lignin content. Surface lignin content was evaluated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis using a K, ALPHA THERMOFISHER (USA). Measurements were performed using a $K\alpha$ apparatus modulated with a monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source at 14,875 eV. Mat samples were positioned perpendicularly to the source under ultrahigh vacuum (below 10^{-7} Pa). Spectra patterns were decomposed using Advantage software. The O/C ratio, which represents the number of oxygen (O) atoms per carbon (C) atom at the surface, was calculated using (Eq.1).

$$O/C = (I_o/S_o) * (S_c/I_c) \quad (\text{Eq. 1})$$

where I_o and I_c are the intensity of the oxygen and carbon peaks, respectively, and S_c and S_o are equal to 0.00170 and 0.00477 for carbon and oxygen, respectively. The theoretical surface lignin content can then be estimated from the O/C values for pulp sample, lignin free pulp, and lignin using (Eq. 2) [25,26]:

$$\% \text{ lignin in surface} = \frac{O/C(\text{pulp sample}) - O/C(\text{lignin free pulp})}{O/C(\text{lignin}) - O/C(\text{lignin free pulp})} \quad (\text{Eq. 2})$$

where (O/C) pulp sample is the measured oxygen/carbon atom ratio of BF samples, (O/C) lignin free pulp is the oxygen/carbon atom ratio without any contamination of a lignin-free (fully-bleached) pulp and (O/C) lignin is the corresponding value for an empirical bamboo lignin from [27]

O/C values were also corrected to take into account contamination of BF surface using (Eq. 3) [28]:

$$\frac{1}{(O/C)_{pulp\ corrected}} = \left\{ \left[\frac{1 + (O/C)_{cellulose\ measured}}{1,833} \right] \times \left[\frac{1}{(O/C)_{pulp\ measured}} + 1 \right] \right\} \quad (\text{Eq. 3})$$

where (O/C) pulp corrected is the ratio for the BF sample which takes account of the carbon contamination, (O/C) cellulose measured corresponds to O/C from the lignin free pulp with contamination, where (O/C) pulp measured is the ratio for the BF sample with contamination. Some assumptions were made to establish (Eq. 3): volume chemical composition is assumed uniform, cellulose and hemicellulose are represented by C₆O₅ and lignin bamboo by C_{13.07}O_{4.01}. The (O/C) cellulose measured value was determined by analyzing microcrystalline cellulose (Avicell) paper, in the same conditions as bamboo fibers.

Adhesive forces and roughness at the nanoscale. Adhesive force and nanoscale were measured by AFM using a DIMENSION ICON BRUKER (USA). The roughness was measured in tapping mode using OTESPA probes from Nanoandmore. A PE bead, stuck on a soft cantilever, provided by Novoscan, was used to measure the adhesive force between BF and PE (Fig.S3 in supporting information). PE was used as a substitute for PP because the PE probe is commercially available. It is assumed that PE should behave as PP considering that their surface energy is very close. The spring constant (Kc) was determined by Sader's method. It is equal to 1 N/m [29].

Adhesive forces were determined with approach-retract curves from the cantilever deflection δc , the tip/sample distance D, the rest distance Z between the sample and the cantilever and the sample deformation δd (Fig. 2b) [30, 31]. The baseline was determined by removing the value of the deflection in a non-contact region (Fig 2,a I). The zero separation was obtained from the constant compliance region (Fig 2,a III). All AFM measurements were done in triplicate.

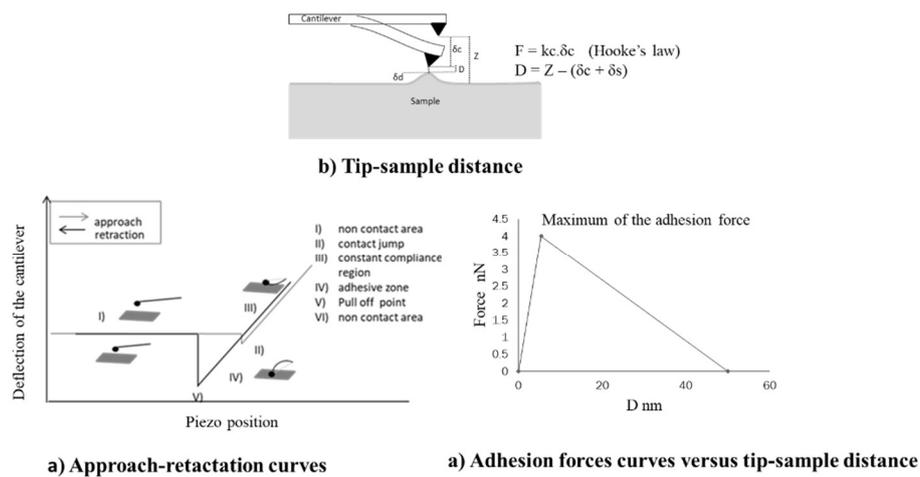


Fig. 2. Principle of the adhesion measurement by AFM. a) the approach/ retraction curves b) the tip/surface distance calculation, c) the adhesion force versus distance after calibrations

2.4 Preparation of fiber mats

Mats of 240 x 880 mm², with a basis weight of 75 ± 5 g/m², were produced using a Mecaform laboratory dynamic sheet former, EP MECA (France), with a jet speed/wire speed ratio equal to 0.6 (Fig. 3). In these conditions, BF are preferentially oriented in the machine direction. Operating conditions were a flow rate of 1.5 L/min, a drum speed of 1000 rpm, and a pump speed of 600 rpm. Mats were pressed on the wire before removing using a cylindrical roll of 500 g, and then dried at 90°C for 10 min on a roller calender **TECHPAP (France)**. **Densities of the mats are estimated around 0.2 g/cm³.**



Fig. 3. Pictures and optical microscopy images (x10) of BF mats treated with a) 30%, b) 6% and c) 1% NaOH concentration.

2.5 Preparation of composites

BF-PP composites were manufactured by film stacking using a thermopress (SAINT ELOI, France) (Fig. 4). The dimensions were set at 180 mm x 180 mm x 1 mm. Prior to composite manufacturing, PP films were obtained by hot-pressing 8 g of PP pellets at 180°C and 2 MPa for 60s using the same thermopress. BF mats were dried at 130°C for 4 h to remove moisture. An alternating ply sequence of three BF mats and four PP films was placed between two plates (280mm x 280mm) (Fig. 4). Composite samples were then obtained by hot-pressing using the following operating conditions:

- 1) Temperature: 200 °C
- 2) Pre-load: 0.05 MPa
- 3) Pressure: 0.2 MPa
- 4) Compression time: 1 min

After hot-pressing, the composites were removed from the press and stored at 23°C, 50%RH. Neat PP samples, obtained by hot-pressing PP films using the same operating conditions, were also manufactured to serve as reference for mechanical characterization.

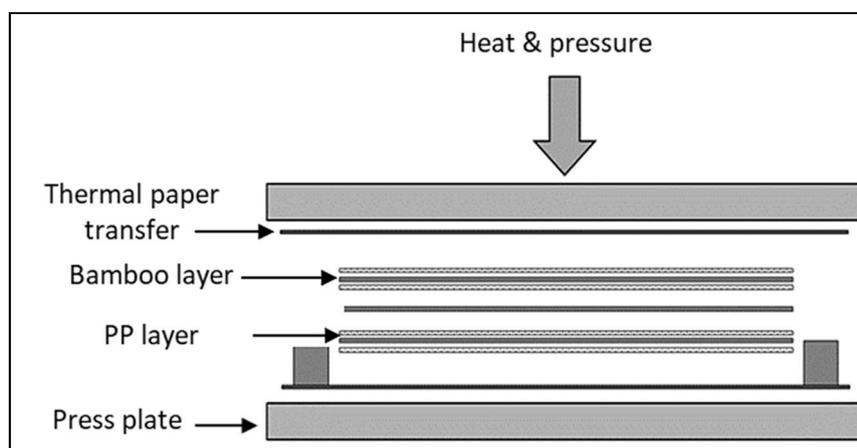


Fig. 4. Composite manufacturing process.

All BF-PP composites display close properties. Density is around 0.91 ± 0.02 (g/cm³). The PP film thickness is 0.56 mm and composite thickness is 0.88 ± 0.02 mm. Fiber volume fraction is between 13% and 14% for a fiber mass fraction of 23 wt%. Porosity, calculated by considering a density of 1.5 g/cm³ for BF, and 0.9 g/cm³ for the PP is between 8% and 10%.

2.6 Composite characterization

Static mechanical analysis. Tensile and flexural tests for neat PP and PP/BF composites were carried out following ASTM D3039 and ASTM D790 standards, respectively, using an Instron Series 5500 universal apparatus (USA). Tensile tests were conducted on 80 mm x 15 mm specimens with a crosshead speed of $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. For the three-point bending test, the crosshead speed was set at $5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ and the span between two supports was 25 mm. All specimens were conditioned at 23 ± 2 °C and $50 \pm 5\%$ RH for 24 h prior to mechanical tests. Mean values and standard deviations were calculated from at least 5 samples for each material.

Dynamic mechanical analysis. Dynamic mechanical analysis was performed using a DMA50 manufactured by METRAVIB (France) on 60 mm x 15 mm samples. The frequency was set at 1 Hz with a static and dynamic force of 20 N and 10 N, respectively. Samples were heated from -60 to 120°C with a heating rate of 2°C/min.

All mechanical tests were performed on samples in machine direction.

3. Results and discussion

3.2 Influence of NaOH treatment on fiber characteristics

Lignin content and morphology of the fibers. To improve the compatibility between fiber and matrix, our strategy consists in keeping a maximum of lignin on the fiber surface. Different experiments were carried out to quantify the residual lignin content and to evaluate the effect of the treatment on the fibers. Results are summarized in table 1. The bulk lignin content decreases when increasing the soda concentration of the treatment. It decreases from 32 to 21% for 1% NaOH concentration, and to 14% with 30% NaOH. However, the remaining lignin content between 6% and 30% NaOH is close. In fact, at this temperature, NaOH reaches a plateau for delignification due to its action on the α -O-4 linkage of lignin. In fact, these bonds are present only in small proportion in the lignin molecule (4.1%-4.8%, [32]), therefore soda treatment is not sufficient for complete delignification [17,33]. The bulk lignin content (X) was used for labelling the samples (BF-X). This referencing will be used for now on in the article. Fiber width remains the same regardless the severity of the treatment, while the length slightly decreases with the 30% soda treatment due to the partial depolymerization of cellulose [34]. BF crystallinity index (CI) increases slightly for the weakest soda concentrations, from 46 % for untreated bamboo to 50% and 47% for the 1% and 6% NaOH treatments, respectively. This is due to the loss of hemicelluloses, lignin and other non-cellulosic materials, resulting of a less disorder of the organization of the fibers [35]. For the 30% NaOH treatment, the CI value dramatically decreases to 21% due to the transformation of cellulose I into cellulose II. Indeed, the cellulose chains have a parallel arrangement in cellulose I, while they have an antiparallel arrangement in cellulose II bringing disorder to the material [36].

NaOH concentration (%)	Untreated	1%	6%	30%
Sample	BF	BF-21	BF-15	BF-14
Bulk lignin content (%)	32	21	15	14
Length (μm)	ND	1857	1831	1590
Width (μm)	ND	19.3	18.8	19.4
CI (%)	46	50	47	21
O/C	0.34	0.40	0.48	0.54
Surface lignin content	92	81	65	54

Table 1. Composition and properties of bamboo fibers obtained by MorFi and XRD for different cooking conditions

The O/C ratio decreases with the severity of the NaOH treatment (Table 1). According to the literature, the main contributors to C-C and C-H bonds are lignin, extractive and contamination caused by the extraction process and by the XPS technique (Fig S2 in supporting information) [25-28]. Based on this assumption, it is possible to calculate the lignin content at the fiber surface using the corrected O/C ratio using (Eq. 3) (see Experimental Section) [28]. Surface lignin content is higher than the bulk lignin content measured by the Klason method (Table 1). Hultén et al. found a surface lignin content between four and five times higher than bulk lignin content [37]. It was attributed to the well-known heterogeneous distribution of cellulose, hemicelluloses and lignin in the fiber wall [37]. The surface lignin content follows the same trends than the bulk content, i.e. it decreases when increasing the severity of the soda treatment. However, a notable difference between the surface lignin content of BF-14 and BF-15 can be observed. Regarding the kinetics of the soda treatment, the lignin removed first is the one available at the surface of BF. Therefore, the difference between the lignin content for BF-15 and BF-14 is higher at the surface than in bulk. Reference measurements of untreated bamboo were performed on strips whereas Gray et al performed measurements on hand-sheets, BF roughness seems to increase with the concentration of NaOH as can be observed in SEM micrographs (Fig. 5). Microfibrils can be evidenced on the surface of treated fibers. BF-14 fibers seem to have swollen. This phenomenon is attributed to the partial mercerization triggered by the high NaOH concentration, as already discussed for XRD experiments. It is also confirmed by XRD experiments with the presence of the specific peak of the cellulose II à $2\theta = 12$ and 20 (Fig S1 in supporting information).

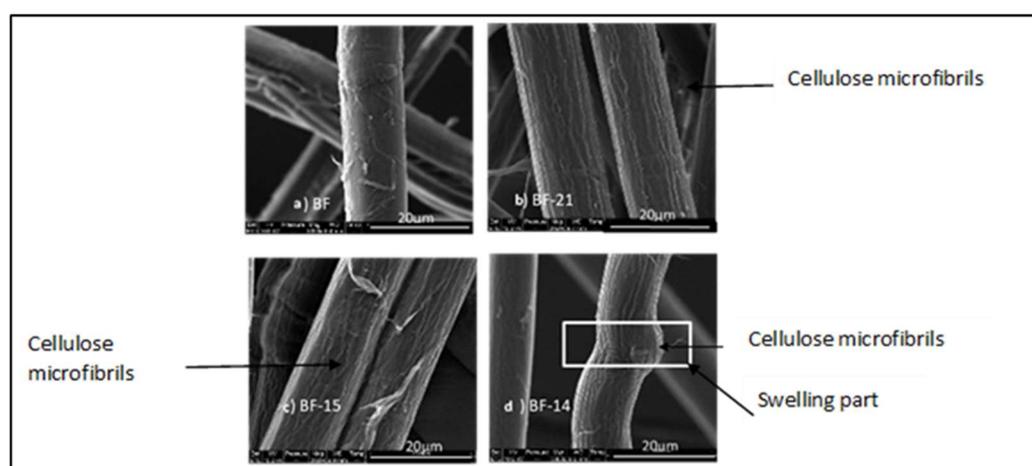


Fig. 5 SEM images of fibers treated with different NaOH concentrations a) BF b) BF-21 c) BF-15 and d) BF-14.

The root mean square (RMS) value of the fiber surface roughness was measured by AFM. Images are shown in Fig 6. Surface roughness first increases with the severity of the soda treatment (72 nm for BF-21 and BF-15, compared to 21 nm for the untreated fiber) but it decreases for BF-14 (37 nm) (Table 2).

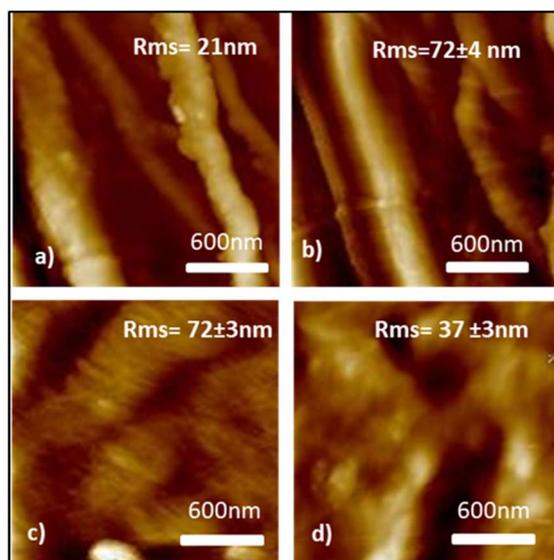


Fig.6 AFM images of fibers treated with different NaOH concentrations a) BF b) BF-21 c) BF-15 and d) BF-14.

The increase in fiber roughness is mainly due to the removal of the small elements and delignification. It reveals microfibrils on the surface of the fibers (Fig 5 b and c) which tends to increase the roughness. Then the increase in roughness reaches a plateau because of mercerization : local fibrillation is reduced

Sample	BF	BF-21	BF-15	BF-14
Surface roughness (nm)	21	72 ± 4	72 ± 3	37 ± 3
Adhesive Force/ $2\pi R$ (mN/m)	ND	7.3 ± 0.6	3.7 ± 0.7	1.8 ± 0.3

Table 2. Surface roughness and adhesive force between PE bead and BF, measured by AFM.

The adhesive force measured by AFM between a PE bead and BF decreases when increasing the severity of the soda treatment (Table 2). This result could be partly explained by the physical properties of bamboo fibers, and in particular by the nanoscale roughness which decreases for BF-14 compared to BF-15 and BF-21. Thus, the specific contact area between the PE bead and the BF-14 fiber is lower than that for BF-15 and BF-21 fibers. The chemical

features of the fibers could also partly explain this observation. Since the lignin content on BF surface changes, so does the polarity. This leads to a better compatibility between the less hydrophilic fiber surface and the hydrophobic PE beads. In conclusion, these results confirm that a larger lignin content on the surface increases the adhesion between PE and BF and that was obtained with a soft soda treatment, i.e. 1% NaOH concentration. Furthermore, the increase of the nano roughness of the fiber seems sufficient to create anchoring of the matrix to the fiber surface. Rozman et al. showed by SEM observation that the interface between a PP matrix and coconut fibers was improved by the addition of lignin, while noting the effect of fiber morphology and roughness [40]. SEM images showed fiber debonding and pull-out in the composites in the absence of lignin whereas with 30% lignin, fiber breakage was observed. In our case, we obtained the same results by keeping the lignin naturally present in bamboo.

3.2 Mechanical properties of BF-PP composites

The static bending and tensile mechanical properties of the composites are reported in Table 4. Both the bending modulus and strength were improved by the addition of fibers compared to the neat matrix. The flexural modulus increases by 216, 183 and 116% and the strength by 181, 145 and 115% compared to neat PP for PP-BF-21, PP-BF-15, and PP-BF-14, respectively.

		PP	PP-BF-21	PP-BF-15	PP-BF-14
Bending test	Elastic modulus (GPa)	1.2 ± 0.1	3.8 ± 0.3	3.4 ± 0.2	2.6 ± 0.1
	Strength (MPa)	22.7 ± 0.8	63.9 ± 1.1	55.6 ± 3.1	48.7 ± 1.1
Tensile test	Elastic modulus (GPa)	1.0 ± 0.1	3.5 ± 0.1	3.3 ± 0.2	2.3 ± 0.1
	Strength (MPa)	18.4 ± 1.0	53.0 ± 1.9	43.7 ± 2.6	32.7 ± 1.1
	Strain at break (%)	5.5 ± 0.6	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.3	5.6 ± 0.5
DMA	E' at 25°C (GPa)	1.3	4.6	4.1	2.5
	Tg (°C)	-10.5	-14.8	-16.0	-15.0

Table.3. Mechanical properties of neat PP and PP-BF composites.

The elastic modulus and tensile strength of all PP-BF composites are also higher than for neat PP). The stiffness and strength were found to be the highest for PP-BF-21 with a 250% increase in elastic modulus compared to PP. Both PP-BF-21 and PP-BF-15 exhibit very similar elastic modulus values for the same fiber fraction (13-14 % v/v). However, a higher strength is obtained for PP-BF-21 (53.0 MPa).

The strain at break, on the other hand, decreases following the addition of fibers except for PP-BF-14 which strain at break is almost the same than the one of neat PP. This is probably due to the increase of BF ductility caused by the soda treatment [22].

These results are in contradiction with other reported works that showed that mechanical properties are better for higher NaOH concentrations (~6%) [41]. However, the authors used different cooking conditions (larger times, lower temperature). Moreover, the PP-BF mechanical properties corresponding to a 1% NaOH treatment are equivalent or even better than those obtained by other authors for similar or higher fiber fractions, and with stronger chemical treatments. Gu et al. prepared composites by film stacking with a wet-prepared BF mat (40 vol%) and PP composed of 5% of maleic anhydride (MAPP). The authors observed a reinforcement of more than 57% for MAPP-BF composites (2.53 GPa) compared to PP-BF composites (1.61 GPa) [6]. Lee et al. prepared BF reinforced PP composites by extrusion and achieved a reinforcement of 26% with 30 wt% of fibers chemically treated with silane to enhance the PP-BF compatibility [16]. Chen et al. manufactured MAPP-BF composites and obtained with 50 wt% of BF and 15 wt% maleic anhydride a tensile modulus between 5 and 6 GPa [42]. The high mechanical properties of PP-BF composites obtained in this study are attributed in part to the soda treatment that leads to elevated BF roughness and less polar surface energy. But it seems, also due to the wet process approach which allows for better properties of the fiber mat by forming homogeneous network bonded by low-energy forces (hydrogen, van der Waals, Coulomb etc...)[43] as in papermaking processes. These results are very encouraging for the development of bio-based composites with high mechanical properties.

The evolution of the storage modulus for neat PP and PP-BF composites as a function of temperature is shown in Fig.7. As expected, the storage modulus for all composites is higher than the one of neat PP in the whole temperature range studied, especially above the glass transition temperature (T_g). Overall, DMA results are consistent with static mechanical experiments: the highest storage modulus corresponds to the less severe NaOH treatment (improvement of 43% for PP-BF-14 and 245% for PP-BF-21 at 25°C, compared to neat PP). The addition of BF strongly decreases the magnitude of the relaxation process (Fig. 8). This observation is directly linked to the decrease of matrix material amount, which is responsible for damping properties, but also to the reduced storage modulus drop in this temperature range. But the diminution is not the same for all composites. This diminution is supposed to be higher for matrix/fiber interphase and interface improved which is the case for PP-BF-21 compared to PP-BF-14. Thus, confirmation is obtained that compatibility between matrix and fibers is improved for higher BF surface lignin content. A plateau is observed starting from 30°C and onward due to the fiber web. Several relaxation processes of PP can also be observed (Fig 8). The $\tan \delta$ peak around -20°C corresponds to β relaxation associated to the T_g of the polymer matrix. T_g decreases with the addition of BF due to a mechanical coupling effect but it seems that this decrease is less noticeable for PP-BF-21 and PP-BF-14 than for PP-BF15 (Table 3).

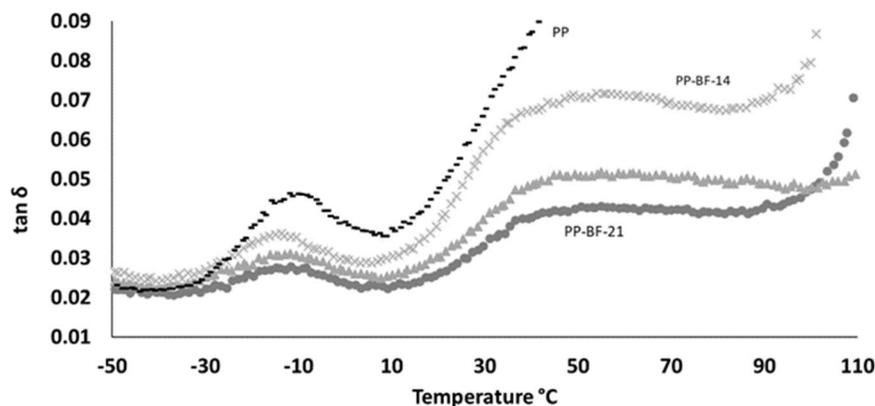


Fig 7 Evolution of the storage modulus for PP-BF composites and neat PP as a function of temperature for PP (-), PP-BF-14 (*), PP-BF-15 (\square), and PP-BF-21 (\blacksquare)

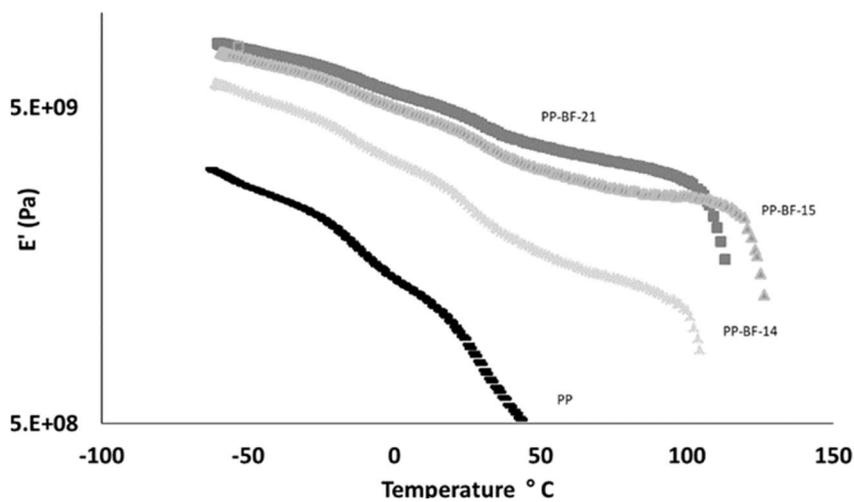


Fig 8 Evolution of $\tan \delta$ for PP-BF composites and neat PP as a function of temperature for PP (-), PP-BF-14 (*), PP-BF-15 (\square), and PP-BF-21 (\blacksquare)

3.3 Link between macroscale and microscale analysis

The macroscale mechanical analysis of bamboo fiber reinforced PP laminates shows that the mechanical properties are strongly linked to the severity of the NaOH treatment applied to the fibers. Increasing the NaOH concentration of the treatment results in a decrease in the modulus and strength of the composite in both tensile and bending modes. The storage modulus of the composite also decreases, but the material becomes more ductile with an increase in strain at break. Several microscale parameters could explain this behavior. A first hypothesis is that the decrease in composite performances is associated to BF damaging following the soda treatment. When increasing the NaOH concentration in the solution used for treating the fiber, mercerization occurs, decreasing the crystallinity index, but also the length of the fibers. A severe NaOH treatment damages the fibers, decreases their mechanical properties and thus those of the PP-BF composites. A second hypothesis suggests that the mechanical performances of PP-BF composites are conditioned by firstly the fiber/matrix interactions that are maximized by an elevated BF roughness and secondly by less polar surface energy due to a less polar [44] component i.e. the lignin. A larger roughness enables a stronger mechanical anchoring between matrix and fiber which could explain the better performance of PP-BF-21 and PP-BF-15 compared to PP-BF-14. However, mechanical anchoring can be established only through intimate contact between matrix and fiber, which is permitted by thermodynamics. The lignin surface content strongly changes with the severity of the NaOH treatment: it is higher for a lower NaOH concentration. Moreover, a high surface lignin content and the loss of hydrophilic components like hemicelluloses, which lead a decrease of the water content within the fibers in case of the soft soda treatment. means a less polar

BF surface energy, thus a better compatibility with the fully dispersive PP matrix. In case of severe treatment, even if the content of hemicellulose decreases the accessibility of hydroxyl groups of the cellulose increases and so the water content in BF too (data available in supporting information). This could explain the better properties of PP-BF-21 compared PP-BF-15 and PP-BF-14. This explanation is consistent with AFM force measurement indicating higher adhesion forces between PE and BF-21 (Table 2). It is also consistent with the decrease in $\tan \delta$ peak magnitude for PP-BF-21 (Fig. 7). Overall, the best mechanical performances were obtained for the highest measured adhesive forces between BF and PE, for the roughest BF, showing the highest bulk and surface lignin content, which corresponds to fibers prepared with a 1% soda concentration. This study also confirms the possibility of explaining large-scale behavior of materials by small-scale analyses.

4. Conclusions

In this study, laminate composites composed of BF and PP were manufactured and characterized. Good mechanical performances were obtained. The best mechanical properties correspond to a 1% NaOH chemical treatment for the preparation of BF. It leads to an increase in Young's modulus of 250% and an increase in strength of 188% compared to neat PP. This analysis confirms previous studies that this soda concentration is sufficient to individualize fibers, to obtain good mat, and good composites. Furthermore, this treatment is quite safe and cheap compared to other chemical treatments. The wet laid process used for manufacturing the mat seems to be a good way to obtain reproducible and good quality materials. The multiscale study by AFM and XPS confirms the macroscale study by static and dynamic mechanical analysis. By increasing the roughness of the fibers and maintaining a large amount of lignin on their surface, the adhesion between matrix and fibers is improved, which enhances the compatibilization between matrix and fibers and thus the mechanical properties of the composites. The link between the microscale and the macroscale phenomena was proven effective. This type of approach could be a solution for predicting the behavior of composites from microscale characterizations.

Acknowledgements

LGP2 is part of the LabEx Tec 21 (Investissements d'Avenir - grant agreement n°ANR-11-LABX-0030) and of PolyNat Carnot Institute (Investissements d'Avenir - grant agreement n° ANR-16-CARN-0025-01). This research was made possible thanks to the facilities of the TekLiCell platform funded by the Région Rhône-Alpes (ERDF: European regional development fund) and the LabEx CEMAM (Investissements d'Avenir, grant agreement #ANR-10-LABX-44-01). The authors gratefully acknowledge Research and Researchers for Industries Scholarship (Grant No. PHD 60I0039) and Charoen Triphop Limited Partnership for their financial support during the research.

The authors also thank Thierry Encinas and Stephane Coindeau (CMTC, Grenoble) for the XRD acquisition, and Bertine Khelifi (LGP2) for SEM images.

Data availability

All data generated or analysed during this study are included in this published article [and its supplementary information files].

Conflict of Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] Gholampour A, Ozbakkaloglu T. A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *J Mater Sci* 2020; 55(3):829-892.
- [2] Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 2012;37(11):1552-1596.
- [3] Ramamoorthy SK, Skrifvars M, Persson A. A review of natural fibers used in biocomposites: plant, animal and regenerated cellulose fibers. *Polym Rev* 2015;55(1):107-162.
- [4] Hasan KMF, Faridul, Horváth PG, Bak M, Alpár T. A state-of-the-art review on coir fiber-reinforced biocomposites. *RSC Adv* 2021;11(18):10548-10571.
- [5] Al-Oqla FM, Salit MS. *Materials Selection for Natural Fiber Composites*. Woodhead Publishing: Elsevier, 2017.
- [6] Gu F, Zheng Y, Zhang W, Yao X, Pan D, Wong ASM, Guo J, Hall P, Sharmin N. Can bamboo fibers be an alternative to flax fibers as materials for plastic reinforcement? A comparative life cycle study on polypropylene/flax/bamboo laminates. *Ind Crops Prod* 2018;121:372-87.
- [7] Jawaid M, Rangappa SM, Siengchin S, *Bamboo Fiber Composites: Processing, Properties and Applications*. Springer Verlag: Singapore; 1st ed., 2021.
- [8] <https://www.selinawamucii.com/insights/prices/china/bamboo/>.
- [9] Koronis G, Silva A. *Green Composites for Automotive Applications*. Woodhead Publishing: Elsevier, 2019.
- [10] Yu Y, Yan, Tian G, Wang H, Fei B, Wang G. Mechanical characterization of single bamboo fibers with nanoindentation and microtensile technique. *Holzforschung* 2011;65(1):113-119.
- [11] Abdul Khalil HPS, Bhat IUH, Jawaid M, Zaidon A, Hermawan D, Hadi YS. Bamboo fiber reinforced biocomposites: a review. *Mater Des* 2012;42:353-368.
- [12] Lods, L., Richmond, T., Dandurand, J., Dantras, E., Lacabanne, C., Durand, J.-M., Sherwood, E., Hochstetter, G., & Pontains, Thermal stability and mechanical behavior of technical bamboo fibers/bio-based polyamide composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022,147(2), 1097-1106.

- [13] Richmond, T., Lods, L., Dandurand, J., Dantras, E., Lacabanne, C., Malburet, S., Graillot, A., Durand, J.-M., Sherwood, E., & Ponteins, P. (2022). Physical and dynamic mechanical properties of continuous bamboo reinforcement/bio-based epoxy composites. *Materials Research Express*, 2022, 9(1), 015505.
- [14] Hassan Faridul K-M., Al Hasan K-M N, Ahmed .T., György S-T, Pervez M-D, Bejo L, Sandor B., Alpar T. Sustainable bamboo fiber reinforced polymeric composites for structural applications: A mini review of recent advances and future prospects. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 8 2023, 100362
- [15] Doineau E, Cathala B, Benezet J-C, Bras J, Le Moigne N. Development of bio-inspired hierarchical fibers to tailor the fiber/matrix interphase in (bio)composites. *Polymers* 2021;13(5): 804.
- [16] Lee K-Y, Bharadia P, Blaker JJ, Bismarck A. Short sisal fiber reinforced bacterial cellulose polylactide nanocomposites using hairy sisal fibers as reinforcement. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43(11):2065-2074.
- [17] Qiu W, Zhang F, Endo T, Hirotsu T. 2005. Isocyanate as a compatibilizing agent on the properties of highly crystalline cellulose/polypropylene composites. *J Mater* 2005;40:3607-3614.
- [18] Espino-Pérez E, Domenek S, Belgacem N, Sillard C, Bras J. Green process for chemical functionalization of nanocellulose with carboxylic acids. *Biomacromolecules* 2014;15(12):4551-4560.
- [19] Lee S-Y, Chun S-J, Doh G-H, Kang I-A, Lee S, Paik K-H. 2009. Influence of chemical modification and filler loading on fundamental properties of bamboo fibers reinforced polypropylene composites. *J Compos Mater* 2009;43(15):1639-1657.
- [20] Kondo R, Sarkanen KV. Kinetics of lignin and hemicellulose dissolution during the initial stage of alkaline pulping. *Holzforschung* 1984;38(1):31-36.
- [21] Martijanti M, Juwono AL, Sutarno S. Investigation of characteristics of bamboo fiber for composite structures. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2020;850:012028.
- [22] Chen H, Cheng H, Wang G, Yu Z, Shi SQ. Tensile properties of bamboo in different sizes. *J Wood Sci* 2015;61:552-561.
- [23] Das M, Chakraborty D. Evaluation of improvement of physical and mechanical properties of bamboo fibers due to alkali treatment. *J Appl Polym Sci* 2008;107(1):522-527.
- [24] Chen H, Yu Y, Zhong T, Wu Y, Li Y, Wu Z, Fei B. Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo fibers. *Cellulose* 2017;24(1),333-347.
- [25] Khan Z, Yousif BF, Islam M. 2017. Fracture behaviour of bamboo fiber reinforced epoxy composites. *Compos B Eng* 2017;116:186-199.
- [26] Ahvenainen P, Kontro I, Svedström K. 2016. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose* 2016;23(2):1073-1086.
- [27] Park S, O Baker J, Himmel ME, Parilla PA, Johnson DK. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol Biofuels* 2010;3:10.
- [28] Johansson LS, Campbell JM, Koljonen K, Stenius P. 1999. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. *Appl Surf Sci* 1999;144-145:92-95.

- [29] Laine J, Stenius P, Carlsson G, Ström G. 1994. Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA. *Cellulose* 1994;1(2):145-60
- [30] Wen, J.-L., Sun, S.-L., Xue, B.-L., & Sun, R.-C. (2012). Quantitative structural characterization of the lignins from the stem and pith of bamboo (*Phyllostachys pubescens*). *Holzforschung* 2013; 67(6): 613–627.
- [31] Gray D, Weller GM, Ulkem N, Lejeune A. Composition of lignocellulosic surfaces: comments on the interpretation of XPS spectra. *Cellulose* 2010;17(1):117-124.
- [32] Sader JE, Chon JWM, Mulvaney P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Rev Sci Instrum* 1999;70(10):3967-3969.
- [33] Ralston J, Larson I, Rutland MW, Feiler AA, Kleijn M. Atomic force microscopy and direct surface force measurements (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2005;77(12): 2149-2170.
- [34] Cappella B, Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surf Sci Rep* 1999;34(1-3):1-104.
- [35] Gierer J. Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Sci Technol* 1980;14(4):241-266.
- [36] Isogai A, Atalla RH. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions. *Cellulose* 1998;5(4):309-319.
- [37] Das M, Chakraborty D. Influence of alkali treatment on fine structure. *J Appl Polym Sci* 2006;102:5050-5056.
- [38] El Oudiani A, Chaabouni Y, Msahli S, Sakli F. Crystal transition from cellulose I to cII in NaOH treated *Agave americana* L. fiber. *Carbohydr Polym* 2011;86(3):1221-1229.
- [39] Hultén AH, Basta J, Larsson P, Ernstsson M. Comparison of different XPS methods for fiber surface analysis. *Holzforschung* 2006;60(1):14-19.
- [40] Eronen P, Österberg M, Jääskeläinen A-S. Effect of alkaline treatment on cellulose supramolecular structure studied with combined confocal Raman spectroscopy and atomic force microscopy. *Cellulose* 2009;16(2):167-178.
- [41] Chen H, Zhang W, Wang X, Wang H, Wu Y, Zhong T, Fei B. Effect of alkali treatment on wettability and thermal stability of individual bamboo fibers. *J Wood Sci* 2018;64(4):398-405.
- [42] Rozman HD, Tan KW, Kumar RN, Abubakar A, Mohd Ishak ZA, Ismail H. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. *Eur Polym J* 2000;36(7):1483-1494.
- [43] Chen X, Guo Q, Mi Y. Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: a study of the mechanical properties. *J Appl Polym Sci* 1998;69(10):1891-1899.
- [44] Hirn, U., & Schennach, R. (2015). Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper. *Scientific reports*, 5(1), 1-9.
- [45] Winter, A., Andorfer, L., Herzele, S., Zimmermann, T., Saake, B., Edler, M., Griesser, T., Konnerth, J., & Gindl-Altmutter, W. (2017). Reduced polarity and improved dispersion of microfibrillated cellulose in poly(lactic-acid) provided by residual lignin and hemicellulose. *J Mater Sci*, 52(1), 60-72.

Supporting Information

Bio-based composites made from bamboo fibers with high lignin contents: a multiscale analysis

C. Sillard ^{a*}, E. Castro^a, J. Kaima^{b,c}, Q. Charlier^a, J. Vigié^a, M. Terrien^a, I. Preechawuttipong^c, R. Peyroux^b, E. Mauret^a,
A. Dufresne^a

^a Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, CNRS UMR 5518, LGP2, 38000 Grenoble, France

^b Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, CNRS UMR 5521, 3SR, 38000 Grenoble, France

^c Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

* Corresponding Author: cecile.sillard@lgp2.grenoble-inp.fr

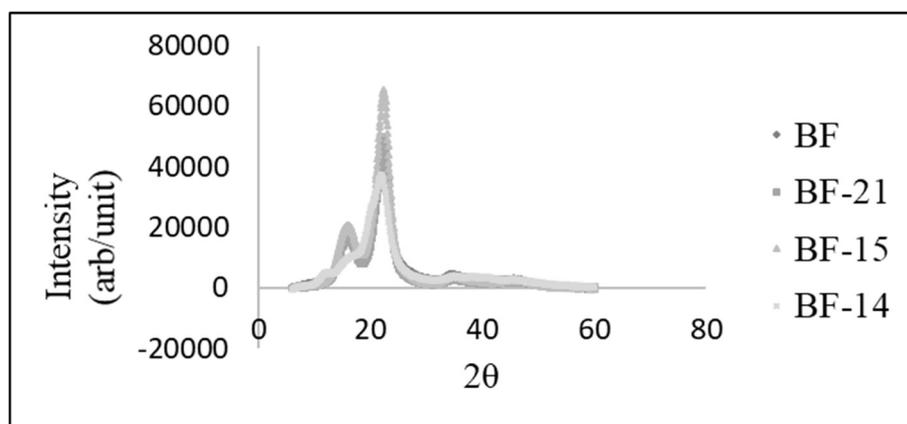


Fig S1 XRD patterns of the fibers.

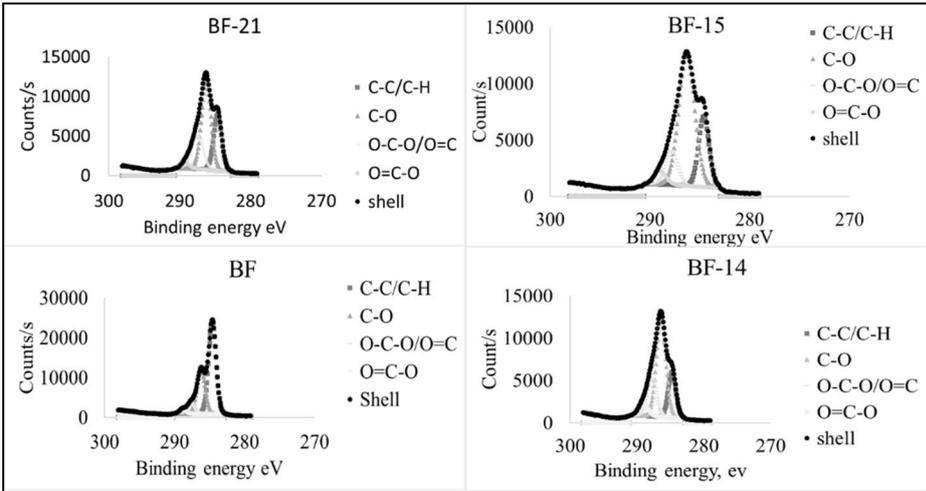


Fig S2 C1s XPS spectra.

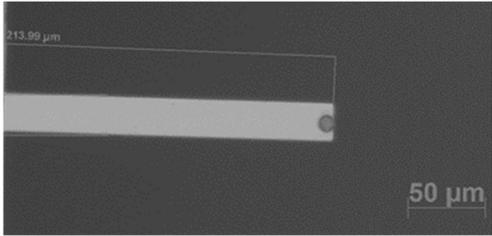


Fig S3 PE beads stuck on a cantilever

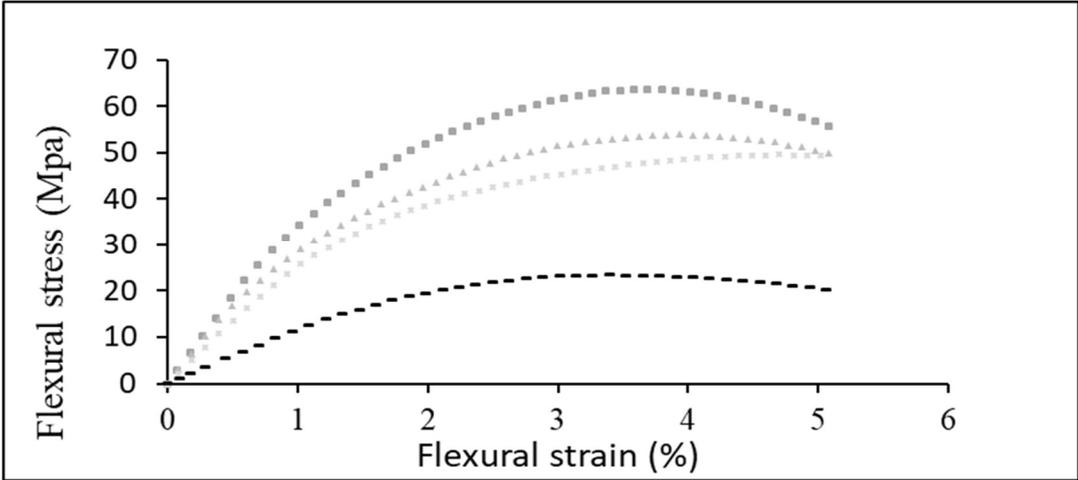


Fig S5 Composite flexural test

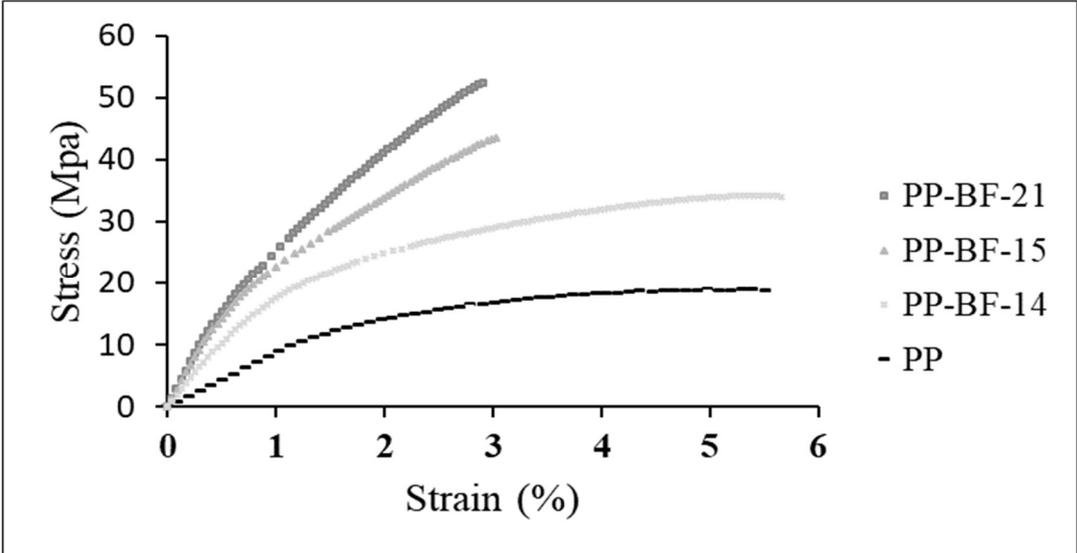


Fig S6 Composite tensile test.

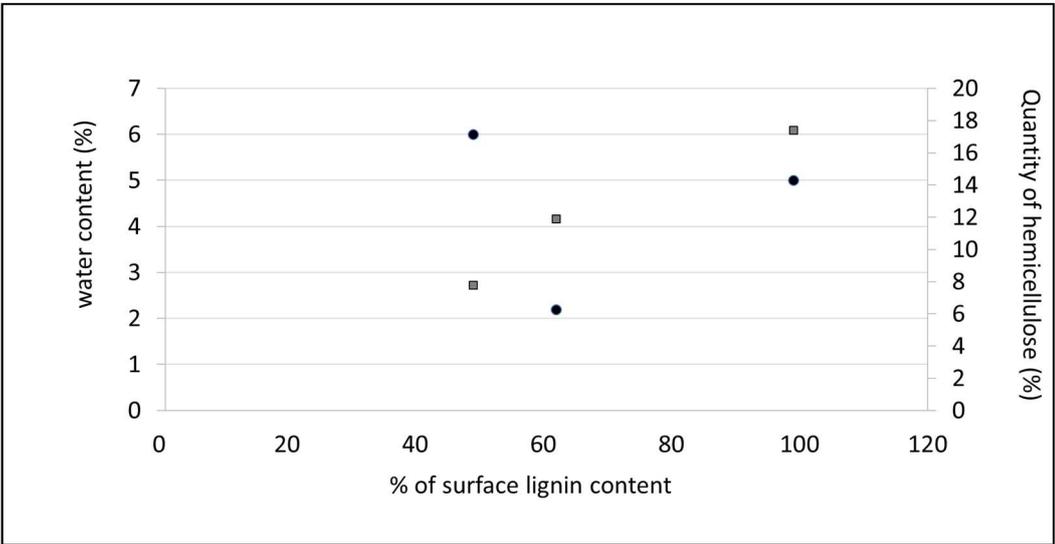


Fig S7 Water weight loss measured by TGA under nitrogen and content of hemicelluloses against percentage of surface lignin content of BF.

Conclusion

La compatibilisation de renforts lignocellulosiques naturels a montré des effets positifs et prometteurs que ce soit par voie chimique en utilisant des procédés verts ou par des procédés physico-chimiques. En effet, le greffage de molécules aromatiques sur les CNC a montré un gain mécanique important du composite et une augmentation du caractère hydrophobe des fibres. Il aurait été intéressant de mesurer les perméabilités à la vapeur d'eau des composites fibres greffées/PLA afin de s'assurer de cet apport du caractère hydrophobe au sein du composite. Les affinités PLA/CNC greffées ont été démontrées par spectroscopie de force atomique, montrant les potentialités de cette technique pour choisir des renforts les plus adaptés aux matrices utilisées.

L'adsorption de molécules biosourcées sur des fibres, comme le xyloglucane et les CNC afin de faciliter l'ancrage mécanique des matrices et, ainsi, augmenter les interactions matrices/renforts a montré des résultats encourageants.

Le choix de la modification dépendra de l'utilisation attendue et du procédé utilisé

La spectroscopie de force a pu mettre en évidence la création d'un réseau extensible CNC/xyloglucane qui pourrait permettre une meilleure relaxation des contraintes au niveau des interfaces fibres matrices. Cependant, les compatibilisations par adsorption sur les fibres et sur des tissus techniques de lin ont également montré la difficulté d'obtenir des modifications homogènes, donc difficilement industrialisables. Enfin, la texturation des fibres et les procédés simples associés pour garder un rendement matière élevé ont montré tous leurs potentiels.

Le travail sur des mats de qualités et la maîtrise de procédés simples demeurent un des meilleurs moyens pour obtenir des biocomposites peu coûteux et ayant de faibles impacts environnementaux. Les analyses de surfaces des fibres (XPS et spectroscopie de force) ont également montré qu'un certain maintien de la composition de la fibre lié à une augmentation de la nanorugosité permet d'augmenter les affinités fibres/matrices.

Enfin à travers ces trois exemples les caractérisations aux petites échelles ont pu expliquer en partie les résultats obtenus aux grandes échelles. Ce type de caractérisation semble donc prometteur, cependant des difficultés sont à prendre en considération. En effet, ces techniques permettent l'étude de petites parties des matériaux, mais elles sont sensibles, ce qui implique de gros écarts-types, également exacerbés par l'hétérogénéité des milieux fibreux. Enfin, ces techniques sont coûteuses, du moins dans les investissements de départ et demandent une certaine expertise de l'opérateur.

Références bibliographiques

- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry : Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1),
- Berlitz, S., Molina-Boisseau, S., Nishiyama, Y., & Heux, L. (2009). Gas-Phase Surface Esterification of Cellulose Microfibrils and Whiskers. *Biomacromolecules*, 10(8), 2144-2151.
- Cappella, B., & Dietler, G. (1999). Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, 34(1-3)
- Chen, H., Yu, Y., Zhong, T., Wu, Y., Li, Y., Wu, Z., & Fei, B. (2017). Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo fibers. *Cellulose*, 24(1), 333-347.
- Chen, H., Zhang, W., Wang, X., Wang, H., Wu, Y., Zhong, T., & Fei, B. (2018). Effect of alkali treatment on wettability and thermal stability of individual bamboo fibers. *Journal of Wood Science*, 64(4), 398-405.
- Dammak, A., Quémener, B., Bonnin, E., Alvarado, C., Bouchet, B., Villares, A., Moreau, C., & Cathala, B. (2015). Exploring Architecture of Xyloglucan Cellulose Nanocrystal Complexes through Enzyme Susceptibility at Different Adsorption Regimes. *Biomacromolecules*, 16(2), 589-596.
- Doineau, E., Coqueugniot, G., Pucci, M. F., Caro, A.-S., Cathala, B., Bénézet, J.-C., Bras, J., & Le Moigne, N. (2021). Hierarchical thermoplastic biocomposites reinforced with flax fibres modified by xyloglucan and cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 254, 117403.
- Doineau, E., Cathala, B., Bénézet, J.-C., Bras, J., & Le Moigne, N. (2021). Review Development of Bio-Inspired Hierarchical Fibres to Tailor the Fibre/Matrix Interphase in (Bio)composites *Polymer*.13, 804.
- Dufresne, A. (2006). Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(2), 322-330.
- Gray, D. G., Weller, M., Ulkem, N., & Lejeune, A. (2010). Composition of lignocellulosic surfaces : Comments on the interpretation of XPS spectra. *Cellulose*, 17(1), 117-124.
- Dorris, GM., Gray DG. (1978a) The surface analysis of paper and wood fibres by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). . Application to cellulose and lignin. *Cellul Chem Technol* 12:9–23
- Dorris, GM., Gray DG. (1978b) The surface analysis of paper and wood fibres by ESCA. II. Surface composition of mechanical pulps. *Cellul Chem Technol* 12:721–734
- Heijnesson, A., Simonson, R., Westermarck, U. (1995). Lignin-rich Surface Material of Kraft Fibres. *Holzforschung*, 49 (1995) 313-318
- Hultén, A. H., Basta, J., Larsson, P., & Ernstsson, M. (2006). Comparison of different XPS methods for fiber surface analysis. *Holzforschung*, 60(1), 14-19.
- <https://iramis.cea.fr/>L'Institut Rayonnement-Matière de Saclay (IRAMIS) date de visite du site 22/01/2023
- Johansson, L.-S., Campbell, J. M., Koljonen, K., & Stenius, P. (1999). Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. *Applied Surface Science*, 144-145, 92-95.

- Kaemmer, S., (2011). Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology. Bruker. *Application Note #133*
- Kaima, J., Preechawuttipong, I., Peyroux, R., Jongchansitto, P., Sillard, C., Viguie, J., & Mauret, E. (2022a). Effect of NaOH Concentration on Tensile Strength of Bamboo Hand Sheet. *Materials Science Forum*, 1067, 113-118.
- Kaima, J., Preechawuttipong, I., Peyroux, R., Jongchansitto, P., Sillard, C., Viguie, J., & Mauret, E. (2022b). Tensile Strength Enhancement of the Bamboo Fiber Hand Sheet by Fiber Arrangement. *Materials Science Forum*, 1069, 31-36.
- Laine, J., Stenius, P., Carlsson, G., & Ström, G. (1994). Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA. *Cellulose*, 1(2), 145-160.
- Le Gars, M., Roger, P., Belgacem, N., & Bras, J. (2020). Role of solvent exchange in dispersion of cellulose nanocrystals and their esterification using fatty acids as solvents. *Cellulose*, 27(8), 4319-4336.
- Lee, K.-Y., Bharadia, P., Blaker, J., Alexander Bismarck (2012). Short sisal fibre reinforced bacterial cellulose polylactide nanocomposites using hairy sisal fibres as reinforcement. *Composites: Part A*, 43 2065–2074
- Lopez, M., Bizot, H., Chambat, G., Marais, M.-F., Zykwinska, A., Ralet, M.-C., Driguez, H., & Buléon, A. (2010). Enthalpic Studies of Xyloglucan–Cellulose Interactions. *Biomacromolecules*, 11(6), 1417-1428.
- Monteiro, S. N., Calado, V., Rodriguez, R. J. S., & Margem, F. M. (2012). Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. *Materials Science and Engineering: A*, 557, 17-28.
- Nordgren, N., Lonngren, H., Hult, A., Malmstrom, E., & Rutland, M. W. (2009). Adhesion Dynamics for Cellulose Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2098-2103.
- Raj, G., Balnois, E., Baley, C., & Grohens, Yves. (2009). Probing cellulose/polylactic acid interactions in model biocomposite by colloidal force microscopy. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 35247-55.
- Ramiah, M. V. (1970). Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(5), 1323-1337.
- Sgriccia, N., & Hawley, M. (2007). Thermal, morphological, and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites. *Composites Science and Technology*, 67(9), 1986-1991.
- Sicard D. (2012). *Caractérisation par microscopie à force atomique des arrangements protéine/sucre impliquant la lectine PA-IL de la bactérie Pseudomonas aeruginosa*. [thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon]
- Villares, A., Moreau, C., Dammak, A., Capron, I., & Cathala, B. (2015). Kinetic aspects of the adsorption of xyloglucan onto cellulose nanocrystals. *Soft Matter*, 11(32), 6472-6481.
- Watkins, D., Nuruddin, Md., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26-32.

Wen, J.- L., Sun, S.-L. , Xue , B.-L., & Sun, R.-C. (2012). *Quantitative structural characterization of the lignins from the stem and pith of bamboo(Phyllostachys pubescens)*. *Holzforschung* 2013; 67(6): 613–627.

Winter, A., Andorfer, L., Herzele, S., Zimmermann, T., Saake, B., Edler, M., Griesser, T., Konnerth, J., & Gindl-Altmutter, W. (2017). Reduced polarity and improved dispersion of microfibrillated cellulose in poly(lactic-acid) provided by residual lignin and hemicellulose. *J Mater Sci*, 52(1), 60-72

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.

Yuan, H., Nishiyama, Y., Wada, M., & Kuga, S. (2006). Surface Acylation of Cellulose Whiskers by Drying Aqueous Emulsion. *Biomacromolecules*, 7(3), 696-700.

Zhou, Q., Baumann, M., Brumer, H., & Teeri, T. (2006). The influence of surface chemical composition on the adsorption of xyloglucan to chemical and mechanical pulps. *Carbohydrate Polymers*, 63(4), 449-458.

IV. Fibres lignocellulosiques : matériaux actifs pour l’emballage et le biomédical.

TABLE DES MATIERES

IV. Fibres lignocellulosiques : matériaux actifs pour l’emballage et le biomédical.	189
Introduction	193
IV.1 Axe 1. Matériaux actifs par greffage chimique pour le domaine de l’emballage	193
IV.1.1 Nanofibrilles de cellulose fonctionnalisées par amidation pour une activité antimicrobienne à long terme : application dans l’emballage alimentaire.....	193
IV.1 Axe 2 Matériaux actifs pour le biomédical.....	211
IV.1.1 Nanofibrilles de cellulose fonctionnalisées par adsorption pour une activité antimicrobienne : application dans le biomédical	211
Conclusion.....	229
Références bibliographiques	230

Introduction

Ce chapitre rapporte les travaux auxquels j'ai participé sur la modification de nanofibrilles de cellulose (CNF) par greffage ou par adsorption de principes actifs. L'objectif est de leur conférer une activité antimicrobienne, pour une utilisation dans le domaine de l'emballage ou du médical.

La Figure IV-1 montre les deux axes développés dans ce chapitre.

L'axe 1 traite de la modification chimique de membranes de CNF oxydées pour une utilisation dans l'emballage.

L'axe 2 est dédié à l'utilisation des CNF et leur modification par adsorption ou greffage pour des applications médicales.

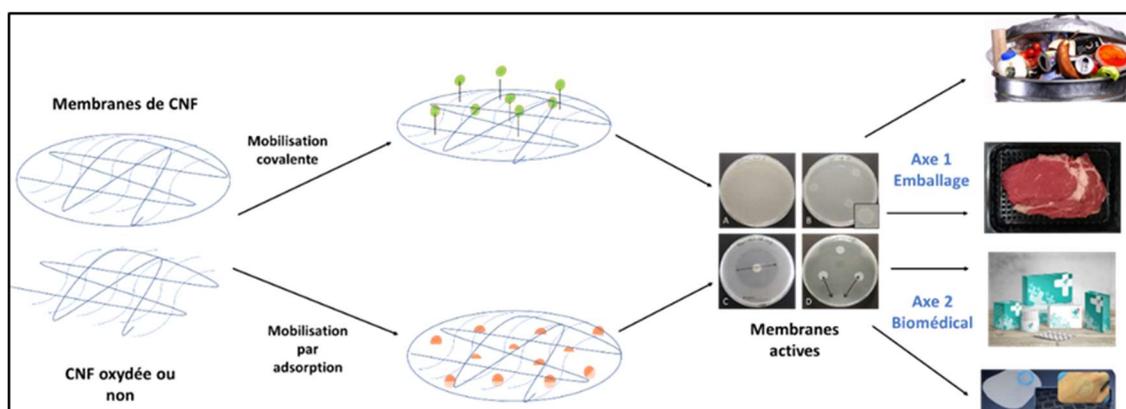


Figure IV-1 Stratégie de modification afin de rendre des membranes bioactives pour une utilisation dans les domaines de l'emballage et du biomédical

IV.1 Axe 1. Matériaux actifs par greffage chimique pour le domaine de l'emballage

Cette partie décrit en particulier la modification de nanofibrilles de cellulose par greffage pour obtenir des effets antimicrobiens, travail réalisé dans le cadre du doctorat de Seema Saini. Cette thèse s'inscrivait dans un projet européen plus vaste Newgenpack (New generation of functional cellulose fiber based packaging materials for sustainability).

IV.1.1 Nanofibrilles de cellulose fonctionnalisées par amidation pour une activité antimicrobienne à long terme : application dans l'emballage alimentaire.

IV.1.1.a Contexte de l'étude

Le but de cette étude est donc de proposer une alternative biosourcée aux emballages alimentaires qui contiennent une grande proportion de matière pétrosourcée, tout en maintenant les propriétés d'usage.

La définition d'un emballage, basée sur la directive européenne « Directive n° 94/62/CE du 20/12/94 relative aux emballages et aux déchets d'emballages », est la suivante : tout produit constitué de

matériaux de toute nature, destiné à contenir et à protéger des marchandises, allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation. Tous les articles « à jeter » utilisés aux mêmes fins doivent être considérés comme des emballages.

Entre 1950 et 2017, il y a eu 9,2 milliards de tonnes de plastique produit, avec moins de 10 % de cette production seulement qui a été recyclée. L'utilisation de ces matières pour l'emballage et notamment pour l'emballage alimentaire est prépondérante (Heinrich-Böll-Stiftung, 2020). En effet, 40 % de la production des plastiques est utilisée pour l'emballage, soit 49,9 millions de tonnes en 2016 en Europe, dont 45 % sont utilisés pour l'alimentaire. Ceci montre la nécessité de diminuer l'utilisation de ces matières dans ce domaine. Cependant, leur utilisation est gérée par :

- des intérêts économiques : en effet, leur coût de production est faible et les procédés bien maîtrisés.
- et surtout par leurs propriétés qui permettent de conserver les aliments consommables.

Dole *et al* (2018) ont publié un vade-mecum sur l'emballage alimentaire. Un emballage alimentaire a sept fonctions et l'emballage de demain doit y répondre. Pour cela, il faut définir son utilisation.

Une utilisation dans un circuit court implique que la consommation de l'aliment doit être rapide et aucune fonction de préservation de l'aliment n'a besoin d'être apportée à l'emballage.

Pour une utilisation dans des circuits de distribution longs, l'emballage devra assurer les 7 fonctions décrites ci-dessous :

- la préservation de la qualité de l'aliment
- la préservation du risque microbiologique
- la préservation de l'intégrité de l'emballage et de son contenu
- la préservation du risque chimique
- la préservation de l'environnement
- répondre aux exigences techniques et économiques du fabricant et de l'utilisateur de l'emballage
- interagir et communiquer avec le consommateur

L'emballage actif

L'emballage actif s'inscrit dans ces recommandations. Il a pour but d'augmenter la durée de conservation de l'aliment, tout en maintenant ses valeurs nutritionnelles et gustatives et ceci afin d'éviter le gaspillage alimentaire. Le gaspillage alimentaire correspond aux aliments éliminés dans le commerce de détail ou jetés par les consommateurs.

L'Organisation pour l'alimentation et l'agriculture (FOA) a estimé la perte et le gaspillage de nourriture à un tiers de la production mondiale en 2011. En 2019, une étude du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) estimait que 913 millions de tonnes de nourriture, soit 17 % de la nourriture totale disponible, étaient gaspillées. De plus, 8 à 10 % des émissions mondiales de gaz à effet de serre sur un total de 24 % émis par les activités agroalimentaires à l'échelle mondiale seraient provoquées par les aliments non consommés, démontrant ainsi l'impact environnemental fort de cette problématique.

Les molécules actives dans l'emballage

Une molécule active agissant comme antimicrobienne est utilisée afin de provoquer la mort ou une inhibition de la croissance de microorganismes tels que les bactéries, les champignons ou les virus. Un emballage antimicrobien actif a pour but d'augmenter la durée de conservation de l'aliment protégé et d'éviter l'ajout d'une molécule active à cet aliment. Les différents types de matériaux actifs utilisés dans l'emballage comme antimicrobien sont répertoriés dans la Figure IV-2.

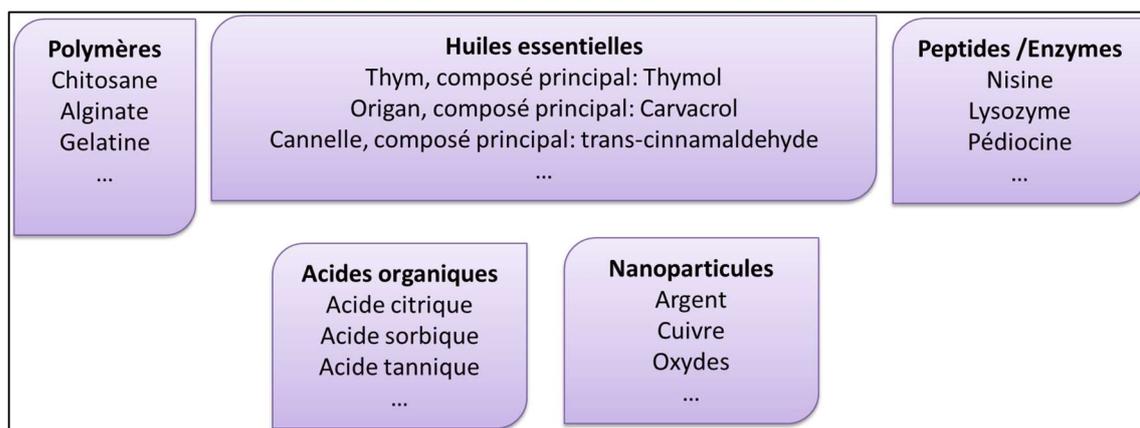


Figure IV-2 Les différents types de matières actives utilisées dans l'emballage inspiré de Saini (2015)

Dans le cas de notre étude, nous avons greffé une molécule de nisine sur des CNF oxydées par procédé Tempo en suspension dans l'eau. Nous avons ensuite analysé les propriétés antimicrobiennes des membranes obtenues.

La nisine

La nisine est plus connue sous le nom de E234. C'est un conservateur naturel produit par le *Lactococcus lactis*. Elle a une activité antimicrobienne contre un large éventail de bactéries à Gram positives et a été acceptée par les autorités réglementaires européennes pour une ingestion maximale de 0,13 mg/kg/jour/personne jusqu'en 2018 et de 12 mg/kg/jour/personne depuis.

Les bactéries Gram positive sont des bactéries à parois épaisses colorées en violet avec le réactif de Gram, alors que les bactéries Gram négative sont des bactéries à parois fines qui se colorent en rouge avec le réactif de Gram.

Dans cette étude, nous avons utilisé la nisine Z nommée également 27-L-asparagine-Nisin A et dont la formule est notée dans la Figure IV-3.

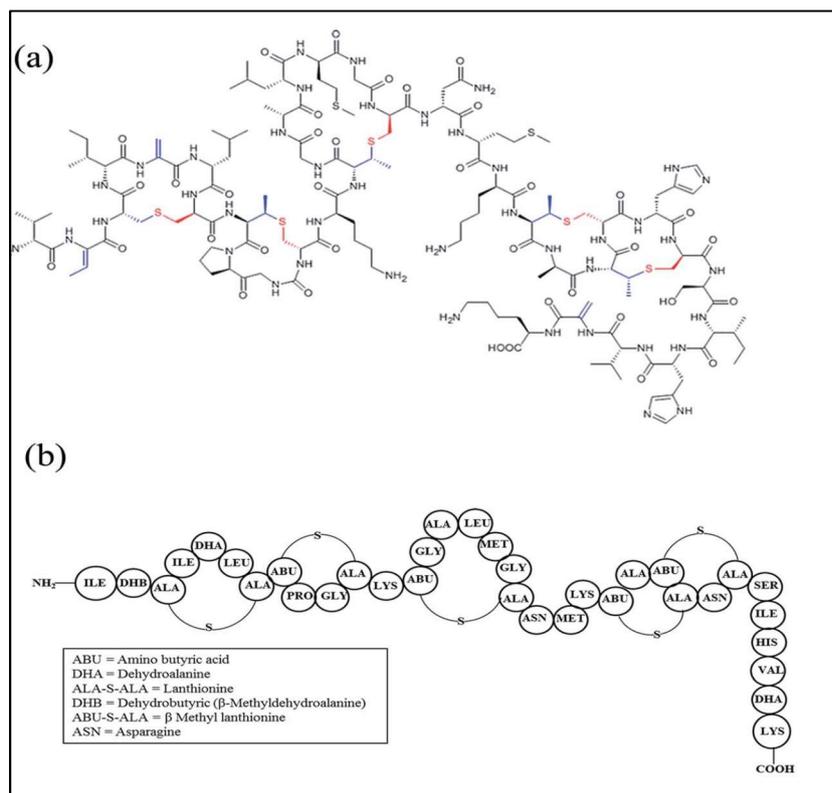


Figure IV-3 Molécule de nisine (Williams, Delves-Broughton, 2003)

Préparation des CNF oxydées par radical Tempo

Depuis quelques décennies, l’oxydation par radical Tempo (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl) (Figure IV-4), radical nitroxy stable, est utilisée pour l’oxydation des alcools primaires en cétones, aldéhydes, acides carboxyliques. Nooy *et al.* (1995) ont été les premiers à utiliser ces oxydations sur les polysaccharides solubles tels que l’amidon. L’oxydation de la cellulose permet une meilleure fibrillation grâce à l’introduction de charges négatives (carboxylates en milieu basique) à la surface des fibres. Elle permet une fonctionnalisation sélective par l’oxydation du groupement hydroxyle primaire du carbone 6 de la cellulose permettant de nouvelles voies de fonctionnalisation.

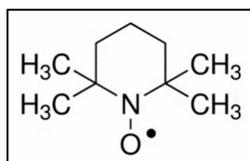


Figure IV-4 Molécule Tempo (Nooy *et al.*, 1995)

Le Tempo est oxydé grâce à l'hypochlorite de sodium en ion nitronium. Une réaction d'oxydoréduction en milieu tamponné (Figure IV-5) permet d'oxyder le groupement hydroxyle primaire en aldéhyde puis en carboxylate, forme déprotonée de l'acide (Isogai *et al.*, 2011).

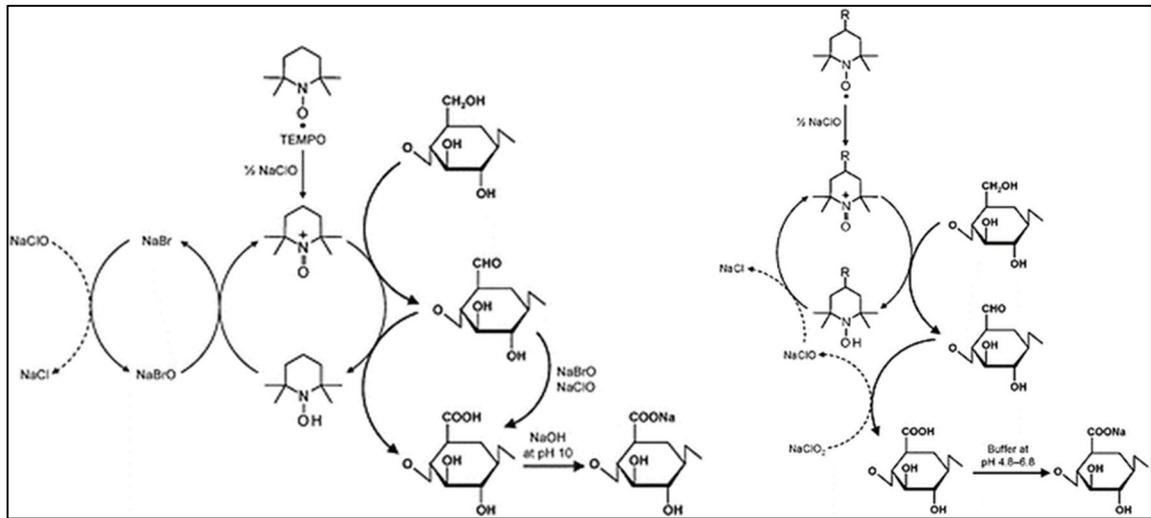


Figure IV-5 Procédé d'oxydation Tempo, adapté de Isogai *et al.* (2011)

Fonctionnalisation des CNF par amidation

Principe de l'amidation

Comme indiqué précédemment, la présence de la fonction hydroxyle à la surface de la cellulose ouvre une multitude de possibilités de fonctionnalisation (Missoum *et al.*, 2013). Les réactions les plus courantes sont basées sur l'utilisation d'isocyanates, des silanes et des acides carboxyliques ou des dérivés de ces derniers plus réactifs, tels que les anhydrides ou les chlorures d'acyle.

Ces trois voies utilisent les groupements hydroxyles de la cellulose. D'autres voies utilisent les fonctions acides carboxyliques ou carboxylates de la cellulose oxydée tempo, par exemple dans le cas des réactions d'amidation. Ces réactions nécessitent souvent une activation préalable de la fonction acide carboxylique.

A cet effet, un des couples les plus utilisés est l'EDC (1-ethyl-3-(3-dimethyl aminopropyl) carbodiimide hydrochloride) couplé à NHS (N-hydrosuccinimide sulfonate) (Figure IV-6) (Nakajima & Ikada, 1995).

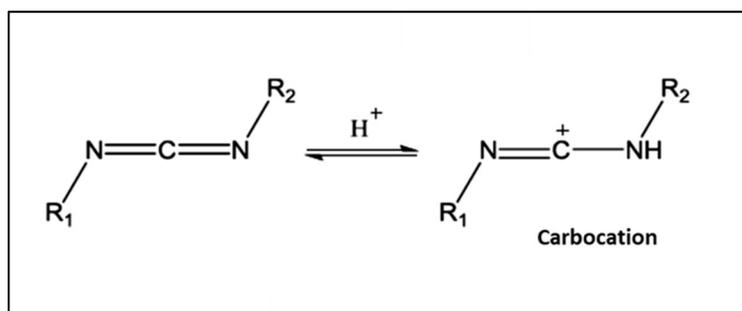


Figure IV-6 Formation du carbocation à partir de l'EDC (Nakajima & Ikada, 1995)

L'EDC en milieu acide forme un carbocation capable de réagir avec les CNF pour former un groupement instable, le O acetyl urée, comme l'illustre la Figure IV-7.

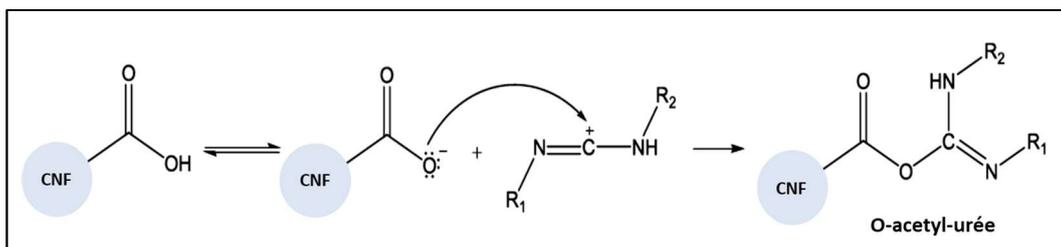


Figure IV-7 Formation de l'O-acetyl-urée (Nakajima & Ikada, 1995)

Le NHS permet alors de rendre le composé moins hydrolysable en formant un ester succimidynique, dont le mécanisme d'obtention, multiétapes, est détaillé dans la Figure IV-8.

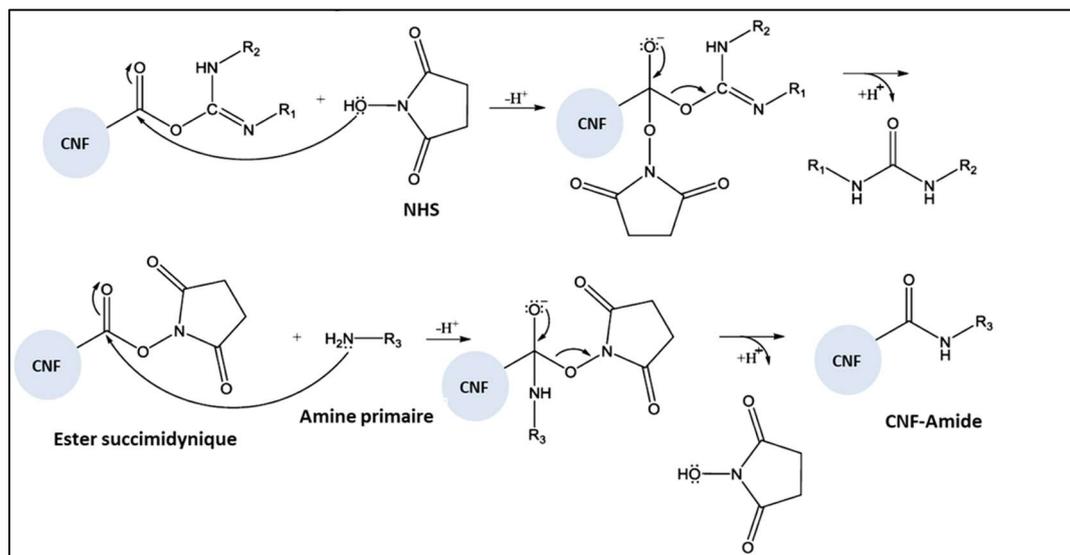


Figure IV-8 Réaction d'amidation, adapté de Nakajima & Ikada(1995)

IV.1.1.b Résultats principaux de l'étude

L'action des agents de couplage

L'action du NHS et de l'EDC sur l'immobilisation de la nisine sur les CNF a été étudiée par microbalance à quartz avec mesure de dissipation (QCM-D).

Le principe de cette technique est basé sur la modification de la fréquence d'oscillation d'un cristal piézoélectrique, provoquée par une modification de la masse. En effet, lorsqu'une fine couche de matière rigide est déposée à la surface d'un cristal de quartz, soumis à un champ électrique alternatif, sa fréquence de résonance varie de façon proportionnelle à la masse surfacique de la couche déposée. À condition, toutefois, que cette masse soit très faible comparée à celle du cristal de quartz et que le dépôt soit homogène sur toute la surface. Une équation reliant directement la variation de masse en fonction de la variation de la fréquence a été déterminée par Sauerbrey, (1959).

L'équation de Sauerbrey est la suivante :

Δm est la variation de masse, Δf la variation de la fréquence et n le nombre d'harmoniques.

$$\Delta m = \frac{C}{n} \Delta f$$

C est une constante dont la valeur dépend du cristal :

$$C = \frac{t\rho q}{f_0}$$

tq est l'épaisseur du cristal de quartz, ρq la densité du quartz égale à $-17.7 \text{ Hz} \cdot \text{ng}/\text{cm}^2$ pour un cristal de fréquence $f_0 = 5 \text{ MHz}$.

Cette technique s'est développée depuis les années 1980 en milieu liquide. Or, dans ce milieu, la propagation des ondes acoustiques dépend des propriétés viscoélastiques de la couche à la surface

des électrodes du quartz. Cette technique permet de caractériser les dépôts de masse avec des pertes dissipatives par friction dues au caractère viscoélastique des couches déposées. Il est donc nécessaire de suivre la variation temporelle de deux paramètres : la fréquence et le facteur de dissipation D, lié à l'atténuation de la vibration du quartz qui est proportionnelle à la dissipation d'énergie de l'oscillateur.

Pour démontrer l'action des agents de couplage sur l'immobilisation de la nisine sur les CNF tempo, une suspension de CNF tempo a été injectée sur le cristal de quartz préalablement enduit de polyéthylèneimine.

Deux essais ont été menés : dans le cas (a) où l'on ajoute au quartz/CNF une solution de nisine et dans le cas (b) où l'on introduit au préalable une solution de EDC/NHS. La Figure IV-9 montre l'adsorption de la nisine pour ces deux cas en fonction du temps.

Comme attendu, on constate que dans les deux cas, la masse de CNF adsorbée sur le quartz est sensiblement la même et que la nisine est bien adsorbée par les CNF. Cependant, la quantité de nisine adsorbée est supérieure dans le cas (b). Dans les deux cas, la nisine est bien immobilisée, car la fréquence évolue peu après 20 min de lavage à l'eau (indiqué sur la Figure IV-9 par les zones violettes).

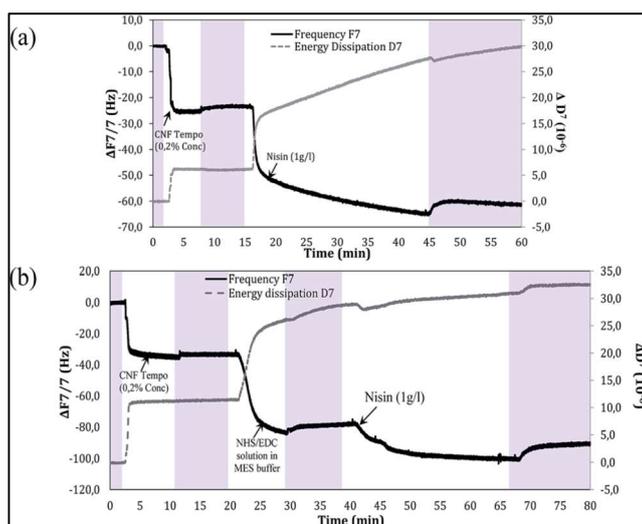


Figure IV-9 Réponse de la fréquence et de la dissipation d'énergie de la septième harmonique du capteur quartz/OR enduit PEI en fonction du temps et des agents ajoutés. Dans le cas (a) CNF puis nisine. Dans le cas (b) CNF/EDC/NHS puis nisine. Les zones violettes schématisent les temps de rinçage

Le capteur de quartz a été vérifié par AFM après chaque dépôt montrant un dépôt uniforme sans changement de morphologie des CNF (Figure IV-10).

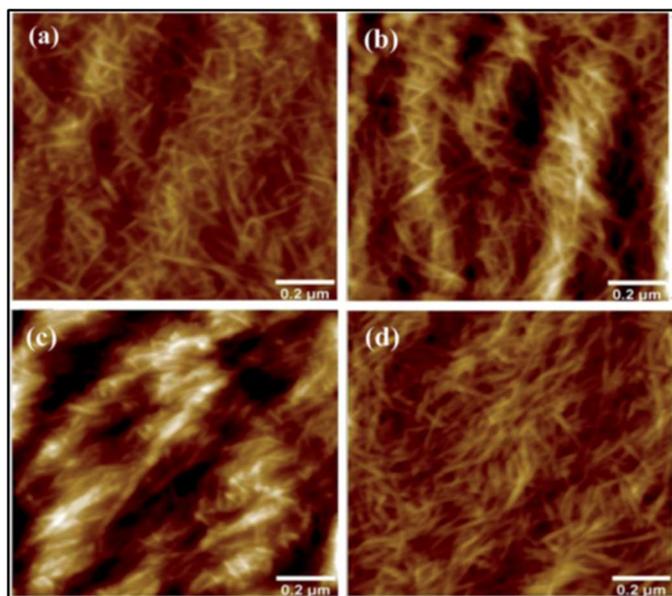


Figure IV-10 Image AFM des dépôts réalisés sur les capteurs quartz/OR : a) dépôt de CNF, b) dépôt CNF et nisine c) dépôt CNF et NHS/EDC d) dépôt CNF/EDC/NHS et nisine

Preuve du greffage de la nisine

Comme expliqué précédemment, le mécanisme réactionnel supposé entre les CNF-Tempo et le couple EDC/NHS est le suivant (voir aussi Figure IV-8) :

La première étape consiste en l'activation des CNF Tempo par l'EDC et le NHS.

La deuxième étape consiste en une substitution nucléophile de l'ester succimidynique par la nisine comme expliqué dans la Figure IV-11.

L'immobilisation de la nisine sur les CNF a été contrôlée par spectroscopie FTIR en mode ATR.

Le greffage de la nisine a été réalisé avec 1 ou 4 équivalents de nisine par rapport aux groupements carboxyliques disponibles des CNF-Tempo. La concentration de ces derniers a été déterminée par dosage conductimétrique et les résultats sont reportés dans le Tableau IV-2

Sur la Figure IV-12 on peut voir les spectres obtenus. Un zoom a été réalisé dans la zone $700-1800\text{ cm}^{-1}$ afin de mieux repérer les différences entre les spectres. Les bandes principales ont été reportées dans le Tableau IV-1. On peut ainsi constater la présence de bandes caractéristiques des amides à 1640 , 1560 et 1402 cm^{-1} prouvant ainsi le greffage et la formation de la liaison amide entre l'acide carboxylique des CNF et un groupement amine de la nisine.

Dans le cas (a), le spectre des CNF- nisine adsorbée montre effectivement une superposition des spectres des matériaux de départ CNF-Tempo et nisine prouvant qu'il y a seulement un phénomène d'adsorption sans réaction chimique associée.

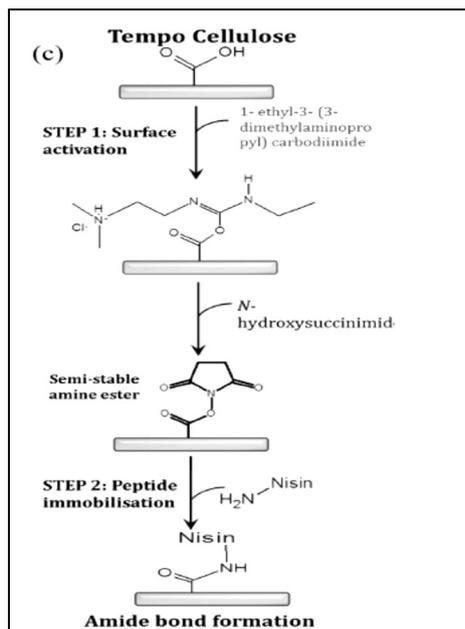


Figure IV-11 Greffage de la NISIN sur des NFC tempo activé NHS

Tableau IV-1 Bandes principales des spectres FTIR de la nisine a) des CNF Tempo b) des CNF-Tempo nisine adsorbée c), CNF-Tempo nisine gréffée 1 équivalent d) CNF-Tempo nisine gréffée 4 équivalent e)

σ (cm ⁻¹)	Nisine (a)	CNF -Tempo (b)	CNF -Tempo + nisine adsorbée (c)	CNF -Tempo+ nisine gréffée 1 équivalent (d)	CNF -Tempo + nisine gréffée 4 équivalents (e)
3350	élongation N-H	alcool libre	élongation N-H/ alcool libre	élongation N-H/ alcool libre	élongation N-H/ alcool libre
2970	élongation C-H	élongation C-H	élongation C-H	élongation C-H	élongation C-H
2868	élongation C-H	élongation C-H	élongation C-H	élongation C-H	élongation C-H
1740	élongation C=O				
1640	élongation C=O/déformation N-H		élongation C=O/déformation N-H	élongation C=O/déformation N-H	élongation C=O/déformation N-H
1610-1550		élongation assymétrique du groupement COO- des fonctions carboxylates	élongation assymétrique du groupement COO- des fonctions carboxylates		
1560				déformation N-H/déformation NH ₃ ⁺	déformation N-H/déformation NH ₃ ⁺
1402	élongation bandes C-N élongation symétrique du COO- dans les sels d'acide carboxyliques			élongation bandes C-N élongation assymétrique du COO- dans les sels d'acide carboxyliques	élongation bandes C-N élongation symétrique du COO- dans les sels d'acide carboxyliques

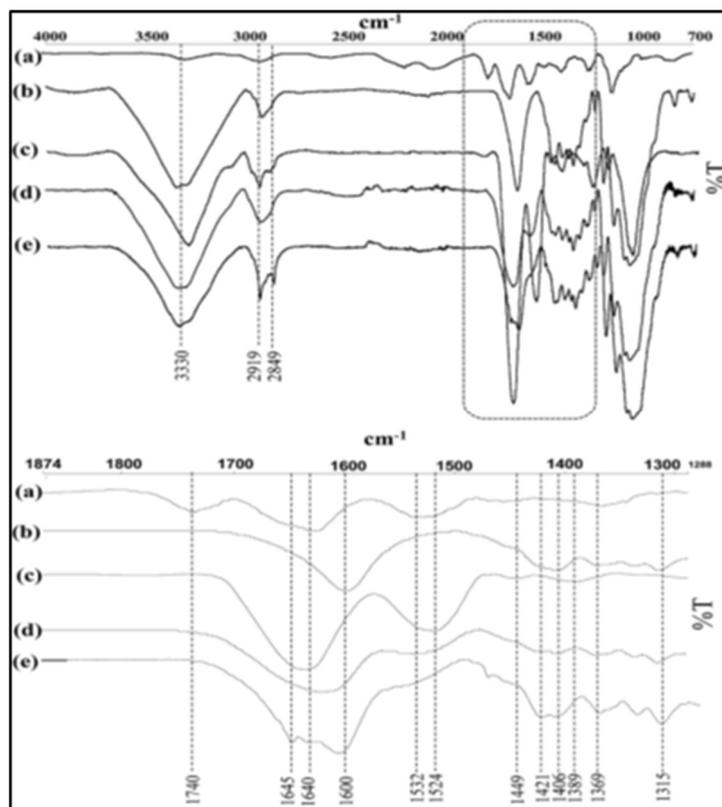


Figure IV-12 Spectre FTIR en ATR des composés a) nisine, b)CNF tempo, c) CNF-nisine adsorbée d) et e) CNF greffée nisine avec 1 et 4 équivalents

La quantification du greffage a pu être obtenue par analyse élémentaire et par dosage des groupements carboxyliques par conductimétrie.

Dans le Tableau IV-2, est répertorié le taux d’azote (fraction massique) dans les échantillons. On constate alors que la quantité mesurée est assez importante, à hauteur de 1,8 % pour les CNF-Tempo greffées avec 1 équivalent de 1,8 % et de 2,9 % pour les CNF-Tempo-greffées avec 4 équivalents.

Ces résultats sont corroborés également par la quantification en acides carboxyliques qui ont réagi. On obtient une proportion de 27,5 % pour le greffage à 1 équivalent de nisine et une proportion de 45,7 % pour le greffage à 4 équivalents.

Tableau IV-2 Quantification du greffage

	Taux d'azote (%)	Concentration en acide carboxylique (mmol.g ⁻¹)	Taux de greffage/ COOH disponibles (%)
CNF-Tempo	0	1087,5	
CNF-Tempo-greffée nisine - 1 équivalent	1,80	787	27,5
CNF-Tempo-greffée nisine - 4 équivalents	2,90	590	45,7

Caractérisation de l'activité antimicrobienne

Analyse qualitative par mesure des zones d'inhibition

Méthode : Des disques de membrane CNF-Tempo modifiée et non modifiée de 20 mm sont déposés sur du gel d'Agar préalablement inoculé de souches bactériennes qui dans le cas de cette étude sont *B. subtilis* (gram positive). Après 72h, une zone d'inhibition est détectée ou non.

Sur la Figure IV-13 se trouvent les photographies du résultat de ce test. On observe une zone d'inhibition pour toutes les membranes CNF Tempo modifiées par la nisine adsorbée ou greffée contrairement à la membrane CNF- Tempo non modifiée. Ceci est la conséquence de la nisine non liée de manière covalente qui est relarguée au cours du temps, y compris dans les cas c) et d).

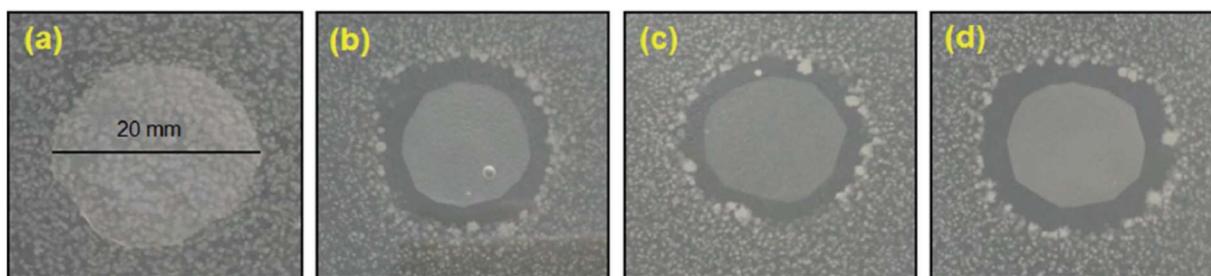


Figure IV-13 Analyse des zones d'inhibition des membranes CNF Tempo modifiées nisine vis-à-vis du *B.subtilis* a) CNF Tempo sans nisine, b) CNF-Tempo-nisine adsorbée et c) et d)) CNF-Tempo-nisine greffée respectivement 1 et 4 équivalents

Analyse quantitative

Méthode : Cette analyse est basée sur la méthode normalisée ATCC 100 en mode statique.

Une suspension de bactéries est mise en incubation pendant 24h afin de faire croître les bactéries. Une aliquote connue est ensuite prélevée de cette suspension et est déposée sur les membranes de CNF-Tempo modifiées et non modifiées.

Après 24h d'incubation, le surnageant est récupéré et les UFC (Unité Formant des Colonies) comptabilisées. L'activité antibactérienne est calculée selon la formule :

$$\text{Log de réduction} = \log \text{ UFC membrane non traitée} - \log \text{ UFC membrane traitée}$$

Les tests ont été effectués avec des souches bactériennes de *S.aureus* et *B.substilis*. Les résultats obtenus ont été reportés dans la Figure IV-14 où l'on peut voir la réduction du paramètre $\log \text{UFC}$, critère d'évaluation de l'activité antimicrobienne des membranes CNF.

On peut s'apercevoir que l'action de la nisine pour les deux types de modification (adsorption et greffage) est efficace sur les deux souches bactériennes étudiées. L'effet bactéricide est total sur les membranes préparées sans étape de lavage.

Ces résultats sont intéressants, mais il est difficile de définir l’action de la nisine greffée. En effet, comme on a pu le constater précédemment, la nisine lors des greffages est immobilisée non seulement par liaison covalente, mais également par adsorption. Pour cette raison, une étape de lavage à l’eau de 48 h a été réalisée et ses effets ont été évalués. Dans ce cas particulier, la proportion de nisine récupérée des membranes nanoporeuses de CNF-Tempo-nisine adsorbée est de 94 % alors que pour les CNF-Tempo-nisine greffées, elle est de moins de 1,6 %.

Les analyses antimicrobiennes après lavage ont montré un effet bactéricide total contre le *B.subtilis* quelle que soit l’immobilisation, alors que l’effet est bien moindre après lavage pour toutes les membranes modifiées sur *S.aureus*, souche plus résistante.

Cependant, on constate qu’il y a toujours un effet bactériostatique (inhibition de la prolifération des bactéries) d’environ 0.7 log pour les membranes modifiées par adsorption, ce qui démontre la présence de nisine résiduelle. Une réticulation potentielle de la nisine après adsorption sur les membranes CNF-Tempo pourrait expliquer ce phénomène. On constate cependant une activité bactéricide bien supérieure de la membrane après lavage si la nisine a été greffée (dosage : 4 équivalents).

Ce résultat est prometteur, la nisine étant utilisée comme conservateur d’aliments, ce qui implique que le milieu d’utilisation de l’emballage serait un milieu humide. Le matériau aura une plus grande efficacité si cette molécule est greffée.

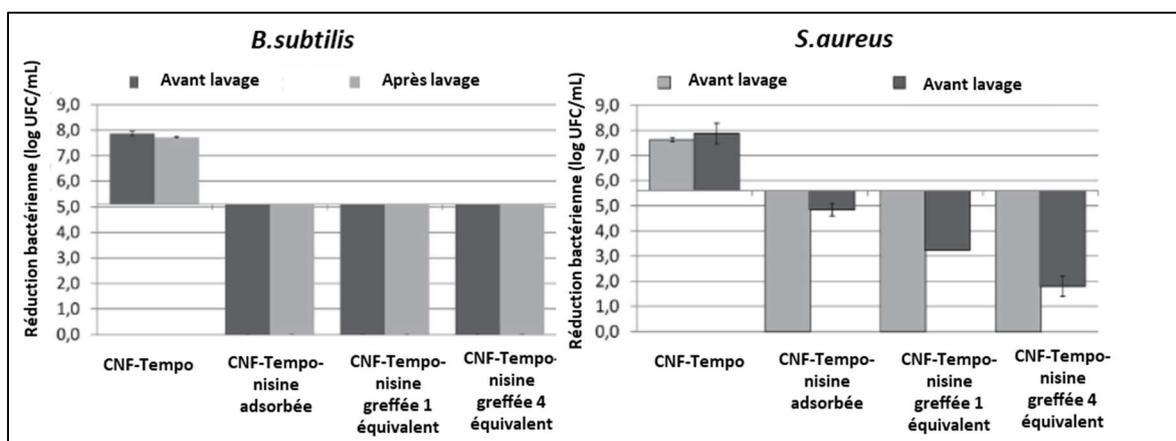


Figure IV-14 Analyse quantitative de l’activité antimicrobienne des membranes CNF-Tempo modifiées et non modifiées sur les bactéries *S.aureus* et *B.subtilis*

IV.1.1.c Conclusions principales

La forte affinité de la nisine avec les CNF-tempo a été démontrée. Une nouvelle voie d’immobilisation de la nisine a été élaborée et prouvée.

Les membranes ont montré une bonne activité antimicrobienne et même après lavage, les membranes modifiées par greffage ont continué à être efficaces. Ceci ouvre des possibilités sur les emballages

modifiés par greffage et par adsorption, voire en couplant des deux approches, afin de pouvoir agir sur le court et le long terme.

IV.1.1.d Impact scientifique de l'étude

Cet article a été cité 85 fois, il a permis de montrer l'intérêt du greffage pour les emballages. En s'inspirant de ces résultats, nous avons déposé avec le Centre Technique du Papier (CTP) et le Département de chimie Moléculaire (DCM) une demande de financement auprès de l'institut Carnot PolyNat en octobre 2022 pour un projet intitulé AMIPACK. Son objectif est le développement d'emballages antimicrobiens pour une protection du produit, du consommateur et des zones sensibles de l'emballage. La stratégie est basée sur trois points :

- Sélectionner et synthétiser, le cas échéant, des molécules actives présentant des propriétés antibactériennes, antifongiques et antivirales.
- Etudier et comparer trois méthodes de fonctionnalisation représentées dans la Figure IV-15
- Comprendre et évaluer les propriétés antimicrobiennes du matériau fonctionnalisé et les relations fonctionnalisation/bioactivité.

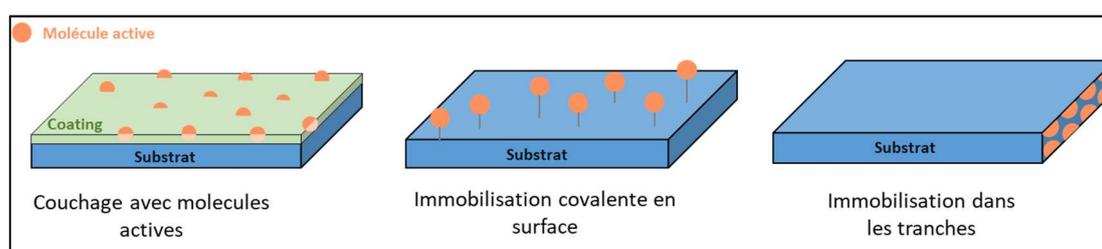


Figure IV-15 Stratégie de fonctionnalisation du projet AMIPACK

Malheureusement ce projet n'a pas, été retenu, à ce jour.

IV.1.1.e Contribution effective à l'étude

Dans cette étude j'ai apporté une expertise en chimie, j'ai réalisé les analyses AFM, mais surtout j'ai permis la réalisation, par la doctorante, des test microbiologiques.

C'était la première étude, réalisée au LGP2, qui utilise les caractérisations quantitatives des effets antimicrobiens sur des souches pathogènes de catégorie 2. Ma contribution peut être estimées à 20 %.

Ces analyses ont été possibles grâce à l'ouverture d'un laboratoire L2, premier laboratoire de ce type à Grenoble-INP. Pour cela, j'ai encadré un stagiaire de BTS bio-analyse avec qui nous avons déterminé toutes les obligations réglementaires et mis en place toutes les procédures. Nous avons ainsi obtenu l'approbation du CLHSCT en juin 2014. J'ai été formée aux techniques de caractérisation en microbiologie.

Grace à mon expérience, j’ai pu aider à l’ouverture d’un deuxième laboratoire L2 au sein de Grenoble-INP au LMGP, mais surtout huit thèses dont une en cours, énumérées ci-dessous, ont pu bénéficier de moyen de caractérisation microbiologique de catégorie 2 :

- Saini, S. (2015). Modification de la surface de la nanocellulose pour conférer des propriétés actives pour emballage.
- Reverdy, C. (2017). Industrial applications of functional nanocelluloses.
- Durand, H. (2019). Fonctionnalisation de nanofibrilles de cellulose pour le développement de dispositifs médicaux biosourcés
- Darpentigny, C. (2019). Fonctionnalisation de structures de nanocellulose en fluide supercritique pour des applications de pansements antimicrobiens
- Spieser, H. (2020). Smart and Safe packaging
- Michel, B. (2021). Fonctionnalisation de nanocellulose par des cyclodextrines pour des applications biomédicales
- Bardet, L. (2023). Recherche et développement de matériaux optiquement transparents et conducteurs électriques à base de nanofils d’argent
- Romero, R. (en cours). Matériaux multicouches pour produire des solutions d’emballage à haute valeur ajoutée

Article : Nisin Anchored cellulose nanofibers for long term antimicrobial active food packaging



RSC Advances

PAPER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 12422

Nisin anchored cellulose nanofibers for long term antimicrobial active food packaging

Seema Saini,^{ab} Cecile Sillard,^{ab} Mohamed Naceur Belgacem^{ab} and Julien Bras^{*ab}

Increasing consumer demand for high performance bio-based materials in order to develop microbiologically safer foods has forced the food industry to revise their packaging strategies. One of the emerging fields within this industry is active packaging which prevents an excess of antimicrobials in food formulation and, meanwhile, inhibits or reduces bacterial growth. In this study, a green process of immobilizing a peptide on bio-based carboxylated cellulose nanofibers (CNF) using a coupling agent has been proposed. Validity of the grafting reaction between nanocellulose, the coupling agent and peptide was first analyzed by Quartz crystal microbalance-dissipation (QCM-D). Efficiency of the grafting reaction was characterized with Fourier Transform Infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis which suggest the grafting of nisin on CNF. Finally, the amount of grafted nisin was quantified on the surface of CNF by conductometric titration and nitrogen content analysis. The antimicrobial activity and release experiment demonstrated that the nisin grafted CNF displayed excellent antimicrobial activity against different Gram +ve bacteria (*Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus*) with significant 3.5 log reduction. The obtained results are promising and confirm the interest in such strategy.

Received 29th October 2015

Accepted 8th January 2016

DOI: 10.1039/c5ra22748h

www.rsc.org/advances

Introduction

Infectious diseases frequently spread through food quality deterioration. According to the World health organization, globally, 351 000 people die every year due to food poisoning.¹ Therefore, to assure the safety of food products, it is necessary to control the contamination by limiting the growth of pathogenic bacteria during processing and storage.

In traditional packaging, antimicrobial active compounds are mixed with the food formulation for preservation. But, the presence of antimicrobials in the bulk is unable to target the food surface where a large portion of spoilage and contamination occurs. Hence, bioactive antimicrobial packaging was introduced as an innovative approach to diminish microbial growth predominantly at the surface of food.^{2,3} Various researchers have demonstrated the use of antimicrobial compounds, such as organic acids (sorbic acid, acetic acid), essential oils (thymol, rosemary oil), enzymes (lysozyme), bacteriocins (nisin and pediocin), and metal particles (silver, zinc oxide)⁴⁻⁷ incorporated or coated over polymer matrices.

Indeed, this study primarily focuses on the use of a cationic, amphiphilic antimicrobial peptide nisin composed of 34 amino acids produced by strains of the bacterium *Lactococcus lactis*.⁸ Nisin has already been exploited for decades as a food preservative and is also approved by the European food safety

authority with acceptable uptake of 0.13 mg per kg per day per person.⁹

Nisin intervenes with cell wall synthesis by binding to lipid II, a core precursor of cell wall synthesis, and efficiently permeabilizing the cell membrane *via* the formation of pores.¹⁰ Converse to antibiotics, their mode of action does not encourage pathogenic resistance, hence, suppresses the evolution of new infectious diseases.¹¹

In last decade, nisin has been either incorporated into various polymer matrices, for instance polyethylene brushes,¹² LDPE,¹³ polypropylene,¹⁴ soy protein,¹⁵ or starch,¹⁶ or in coatings over them¹⁷⁻¹⁹ ENREF_17. However, these direct applications have been limited in their beneficial effects and exhibit a loss in long-term activity.

Still, only very few investigations have taken place with chemical covalent immobilization of nisin for example some studies tried to graft nisin on compounds such as multiwalled carbon nanotubes,²⁰ or calcium alginates.²¹⁻²³

Due to bio-based material requirements and needs from society, intensive research is being carried out to develop environmentally-friendly packaging materials to replace petroleum-based synthetic polymers. Nevertheless, by virtue of its properties (renewable, biodegradable, biocompatible and cost effective), cellulose carry on gaining attention for bioactive packaging.^{24,25}

Cellulose nanofibers (also called microfibrillated cellulose or nanofibrillated cellulose) is a novel cellulosic nanomaterial developed by a researcher team at IIT Rayonier Inc. in 1983.²⁶ These slender materials possess a diameter between 10–50 nm

^aUniv. Grenoble Alpes, LGP2, F-38000 Grenoble, France^bCNRS, LGP2, F-38000 Grenoble, France. E-mail: Julien.Bras@grenoble-inp.fr

IV.1 Axe 2 Matériaux actifs pour le biomédical

IV.1.1 Nanofibrilles de cellulose fonctionnalisées par adsorption pour une activité antimicrobienne : application dans le biomédical

Depuis 2010, et avec la thèse de Nathalie Lavoine, le laboratoire étudie les phénomènes de relargage de molécules actives adsorbées par les CNF. Lavoine, Desloges, & Bras, (2014) ont démontré l’intérêt de l’utilisation de CNF modifiés par un principe actif, dans ce cas, la caféine, afin d’en prolonger la libération grâce à la nanoporosité des membranes de CNF. Nous avons continué ces études en utilisant un antibactérien, la chlorhexidine digluconate (Lavoine, Desloges, Sillard, *et al.*, 2014) [A7]. Nous avons ainsi démontré qu’une enduction à base de CNF sur des papiers permettait un meilleur contrôle du relargage que l’utilisation d’un bain d’enduction classique à base d’un latex styrène-butadiène.

L’une des propriétés intéressantes des CNF est de former un réseau enchevêtré qui favorise le piégeage de molécules. Il est donc important de mieux comprendre ce phénomène en étudiant, par exemple, l’adsorption par analyse QCM-D (microbalance à quartz avec surveillance de la dissipation) ou par résonance plasmonique de surface (SPR) et le relargage ou non des molécules dans différents milieux en fonction de l’application visée.

Comme il a été démontré par l’étude décrite au paragraphe IV.1.1, le greffage de molécules actives sur des membranes de CNF-Tempo pour obtenir des propriétés antimicrobiennes est intéressant. C’est pourquoi ces différentes approches ont pu être envisagées pour une application dans le médical. Ainsi, nous avons travaillé sur le projet ANR Cellical (2016-2020), dans le cadre de la thèse d’Hyppolite Durand, dont le but était de concevoir et d’analyser des membranes actives pour des pansements internes ou externes. Dans ce contexte, nous avons étudié le relargage et l’effet antimicrobien de la ciprofloxacine greffée et adsorbée sur des membranes CNF.

IV.1.1.a Contexte de l’étude

La cellulose est un matériau utilisé dans le domaine du biomédical et de la biomédecine. Son utilisation est amenée à s’étendre, plus particulièrement grâce aux développements de la nanocellulose. En effet, ces matériaux sont prometteurs dans l’aide à la guérison des blessures, la régénération osseuse et des cartilages et dans la délivrance contrôlée de médicaments, notamment pour des traitements anticancéreux (Laurén, 2018).

La ciprofloxacine

La ciprofloxacine, représentée sur la Figure IV-16, est un antibiotique de la famille des fluoroquinolones avec un large spectre d’action qui a été brevetée en 1981. Elle inhibe les activités enzymatiques de la réplication de l’ADN des bactéries induisant un effet bactériostatique et éventuellement la mort des cellules. Elle a une action aussi bien sur les bactéries Gram positives que sur les bactéries Gram négatives (Appelbaum & Hunter, 2000).

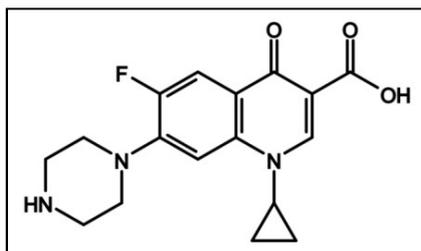


Figure IV-16 Molécule de ciprofloxacine (Appelbaum & Hunter, 2000)

Contrôle de la délivrance de principes actifs

Contrôler la délivrance des principes actifs, objectif de cette étude, est important. En effet, cela permet d’améliorer la biodisponibilité des molécules. Le maintien de la concentration du médicament dans la fenêtre thérapeutique, en contrôlant son adsorption et son taux de libération, réduit les effets secondaires en ciblant les sites et les cellules de la maladie (Bouledjoudja, 2016). La Figure IV-17 montre ce ciblage thérapeutique et les effets de la concentration dans le sang. Si cette concentration est :

- trop élevée, il y a un risque toxique pour l’organisme
- trop faible, il n’y aucune action ou possibilité de créer une résistance à la substance par les organismes pathogènes.

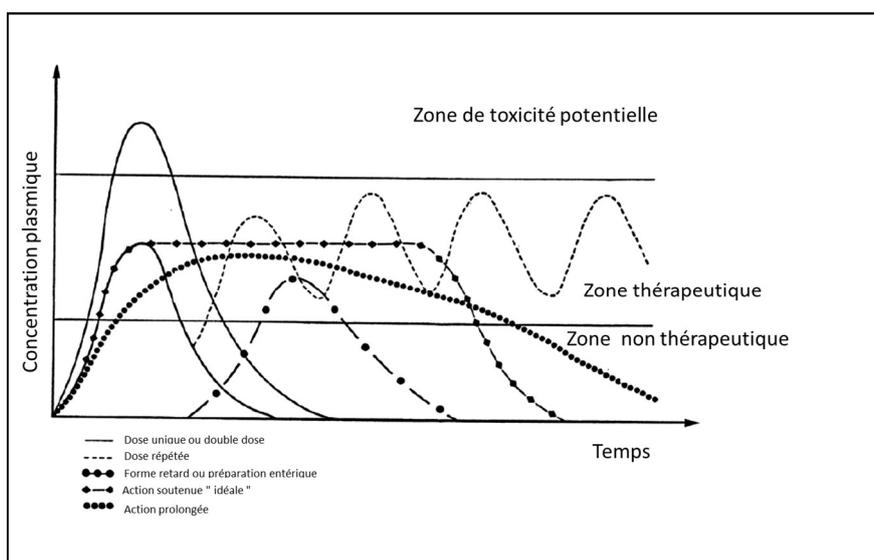


Figure IV-17: Profil plasmatique en fonction des différentes conditions d’administration ou de posologie (Chambin, 2016)

Phénomène de relargage

Un des moyens de contrôler la délivrance du principe actif est de comprendre et de maîtriser les phénomènes de relargage qui sont principalement régis par les mécanismes de diffusion mais aussi

par la structure et la géométrie du dispositif duquel est issu le principe actif et le ratio concentration initiale/solubilité du médicament.

Un des pionniers en matière d'études sur l'utilisation et le contrôle du relargage de molécules actives peu solubles dans l'eau à partir de membranes CNF obtenues par filtration sont Kolakovic *et al.* (2010). Ils ont mesuré la quantité de principes actifs relargués dans des médias appropriés par HPLC et ont pu caractériser les cinétiques de relargage.

Ils ont montré la capacité des réseaux de CNF à piéger les principes actifs, à 90 % environ (Figure IV-18).

Batch	Production loss (%) ^a	Drug surface fraction (%) ^a	Calculated final loading (%) ^b	Final loading based on DSC measurements (%)	Entrapment efficacy (%) ^c
INDO20	1.1	14.0	17.7	17.1	88.5
INDO30	0.9	10.7	27.7	28.0	92.3
INDO40	0.8	11.7	37.0	35.7	92.5
ITRA20	<0.1	1.5	19.8	19.6	99.0
ITRA30	<0.1	1.2	29.8	28.1	99.3
ITRA40	<0.1	2.0	39.5	38.4	98.8
BECL020	<0.1	16.6	17.3	17.2	86.5
BECL030	<0.1	14.8	26.8	26.4	89.3
BECL040	<0.1	28.2	32.4	31.2	81.0

^a Values calculated as a percentage of drug mass compared to the total mass of drug used (100% represents the total amount of the drug used in the production).
^b Values calculated as a percentage of drug mass compared to the total mass of the film (100% represents the total mass of the film).
^c Values calculated as the correlation of the calculated final loading to the drug amount used for the film production (100% represents the mass of the drug used for the film production).

Figure IV-18 Pertes de production, fractions de surface des médicaments et degrés de charge finale des films NFC/Indométhacine, NFC/itraconazole et NFC/belcométhasone. Toutes les valeurs sont exprimées en pourcentage massique.

La Figure IV-19 montre le pourcentage de principe actif relargué par des membranes CNF dans le cas de l'indométacine en fonction du temps. Les membranes CNF étudiées ont été modifiées avec 20 %, 30 % et 40 % en masse de principes actifs (nommées respectivement INDO20, INDO30 et INDO40). On peut voir que, quelle que soit la proportion de principes actifs additionnés à la membrane, le niveau de relargage atteint un plateau (Kolakovic *et al.*, 2012).

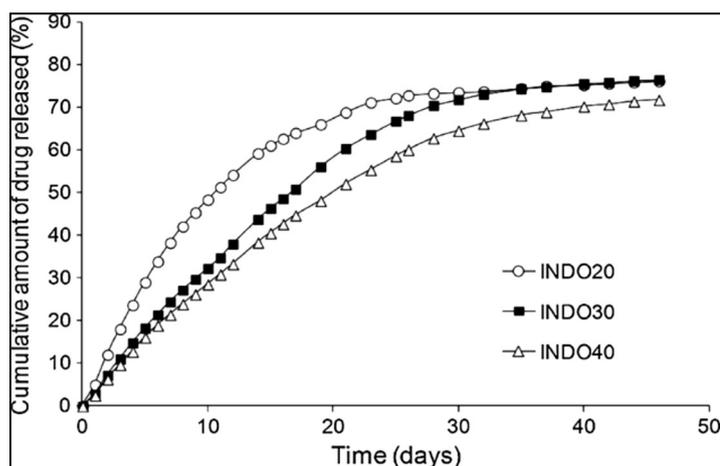


Figure IV-19 Pourcentage cumulé de principe actif libéré en fonction du temps (Kolakovic *et al.*, 2012)

Cette première étude montre le potentiel des membranes CNF à piéger les molécules actives. Elle permet également de montrer la possibilité d’étudier le relargage de molécules hydrophobes à partir de ces membranes et ainsi d’envisager des modèles de relargage pour des applications choisies.

IV.1.1.b Résultats

L’étude est basée sur l’utilisation de membranes de CNF obtenues par coulée-évaporation. Les CNFS ont été obtenues par voie enzymatique et homogénéisées. Elles sont nommées CNF-e. Elles ont aussi été modifiées par greffage (CNF-cip-g) ou par adsorption (CNF-cip-ads) de ciprofloxacine.

Obtention des membranes modifiées par greffage

Les membranes de CNF-e ont été immergées dans une solution d’acide chlorhydrique de $0,1\text{ml. l}^{-1}$ et de ciprofloxacine pendant 15 *min* puis retirées. Après élimination de l’excès de solution, les membranes ont été mises à une température de 50°C pendant 24 *h*. Elles ont été lavées par extraction soxhlet eau/acétone afin d’éliminer la ciprofloxacine non greffée. Des analyses élémentaires, résumées dans le Tableau IV-3, ont été réalisées sur les membranes modifiées et non modifiées et ont montré la présence de 0,115 % d’atome d’azote. Cette présence ne peut provenir que de la ciprofloxacine, ce qui prouve l’efficacité du greffage.

Tableau IV-3 Proportion d’atome de carbone d’hydrogène et d’azote obtenue par analyse élémentaires contenue membranes CNF-e et CNF-cip-g

	% C	%H	%N
CNF-e	42,73±0,45	6,35 ±0,15	<0,1
CNF-cipro-g	43,15±0,05	6,345±0,18	0,115±0,02
Ciprofloxacine	61,57	5,43	12,68

Obtention des membranes modifiées par adsorption

Pour favoriser l’adsorption, nous avons utilisé une suspension de CNF-e, qui a été mélangée à une solution de ciprofloxacine. L’objectif était d’atteindre une masse de ciprofloxacine correspondant à 1 % de la masse totale des CNF. La suspension a été homogénéisée par sonication et par agitation mécanique et les membranes ont été produites par coulée-évaporation et séchées 5 jours, à température ambiante.

Différentes épaisseurs de membranes ont pu être obtenues en variant la quantité de suspension mise dans les moules avant coulée-évaporation. Certaines membranes ont été surséchées à 150°C pendant 2h afin de mesurer l’effet de ce traitement thermique. En effet, Smyth *et al.* (2017) ont montré que les épaisseurs et le surséchage modifient les structures des CNF-e. Le traitement thermique à 150°C engendre une augmentation du module d’Young des membranes et la modification dépend du temps du traitement.

Comparaison de l’adsorption d’eau sur gel d’Agar entre une membrane CNF-e et une gaze commerciale

Méthode : Immersion d’une membrane de 16 mm sur un gel d’Agar.

La masse est alors mesurée en fonction du temps .

$$masse\ d'eau\ absorbée = \frac{masse_{après\ dépôt} - masse_{avant\ dépôt}}{masse_{avant\ dépôt}} \times 100$$

La capacité d’adsorption de liquide est une donnée importante pour les dispositifs médicaux en vue d’une utilisation pour pansement. Des travaux précédents ont montré l’intérêt des CNF pour une application hémostatique (Sukul *et al.*, 2017). La Figure IV-20 montre une comparaison des capacités d’adsorptions de membranes CNF-e sur un dépôt solide à une gaze commerciale. Le gel a pour but de mimer la peau et le phénomène de sudation des plaies. On peut voir que la capacité de la membrane CNF est bien supérieure à celle de la gaze avec respectivement 200 % et 50 % d’eau absorbée. Ce qui montre que l’hydrophilie de la cellulose conjuguée à la nanostructure de ces membranes est efficace pour ce type d’application.

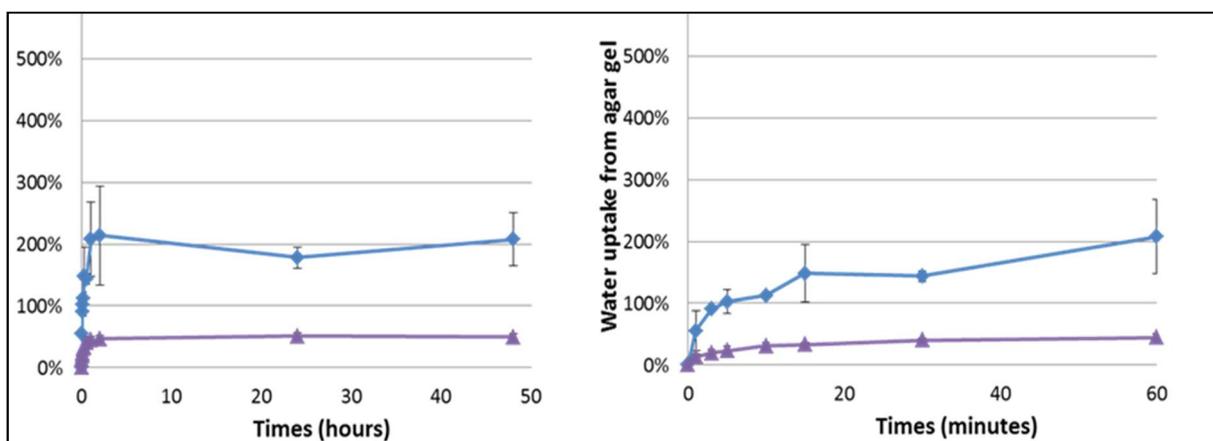


Figure IV-20 Absorption d’eau des membranes CNF-e et d’un gaz commercial en fonction du temps sur un gel d’Agar. Gaze commerciale. (violet) CNF-e (bleu)

Étude du relargage

Dans cette partie, nous analyserons le relargage de ciprofloxacine adsorbée des membranes par différentes méthodes.

Relargage continu

Deux méthodes ont été utilisées pour quantifier le relargage de manière continue. Le média utilisé est l’eau déionisée.

Système par immersion

Le premier système, décrit dans la Figure IV-21. Il est nommé par immersion et il permet de quantifier le relargage de la membrane dans sa totalité (des deux côtés des films). Un film est déposé sur une grille, dans de l’eau, dans une boîte fermée sous agitation orbitale et à température contrôlée. Une aliquote du liquide est prélevée de manière régulière et est analysée par spectroscopie UV. La ciprofloxacine absorbe en dans l’UV à la longueur d’onde de 271 nm .

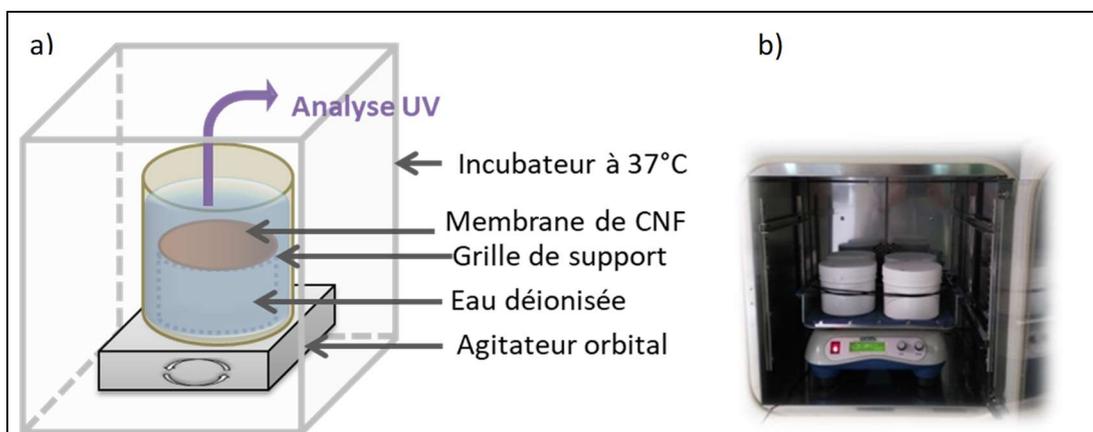


Figure IV-21 Dispositif de relargage par immersion a) schéma b) photo de l’agitateur dans l’incubateur

Quantification du relargage par chambre de relargage

Permettant également de suivre en continu les phénomènes, une chambre dite de relargage a été utilisée. La Figure IV-22 montre un dispositif composé de trois parties :

- L’emplacement 2 contient la membrane.
- Les emplacements 1 et 3 peuvent contenir du liquide ou de l’air.

Dans le cas de cette étude, la partie 3 contenait de l’air, ceci afin de mimer le relargage d’un pansement externe en contact avec la peau d’un côté et de l’autre avec l’air. Ce dispositif permet de quantifier le relargage dans une solution en mouvement, reproduisant ainsi le flux sanguin pour une application topique. Une aliquote de solution est régulièrement prélevée et analysée par spectroscopie UV

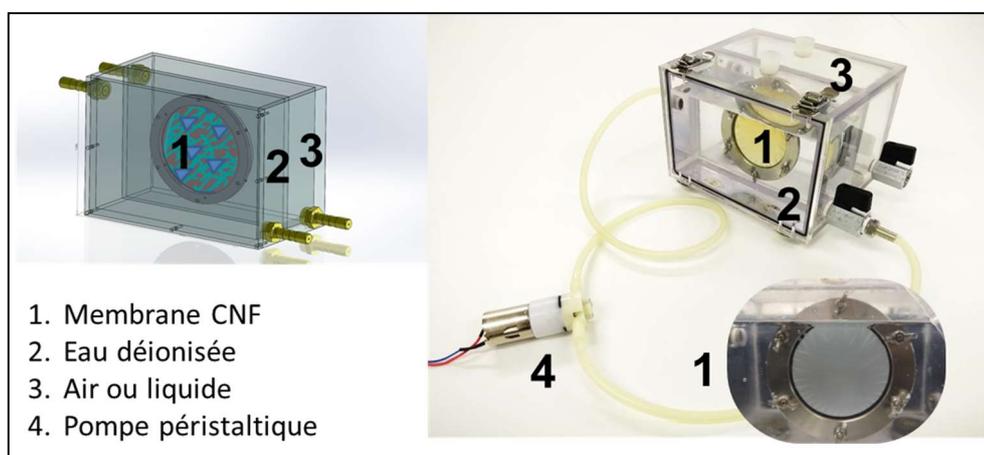


Figure IV-22 Système de relargage par chambre

Relargage intermittent

Ce système de quantification du relargage permet d'évaluer les membranes dans un environnement à faible exsudation. Une membrane de CNF-cip-ads est mise au contact 10 *min* d'un gel d'agarose, puis enlevée et remise à nouveau au contact d'un nouveau gel d'agarose. Après le transfert, le gel d'agarose est à nouveau liquéfié par micro-ondes et analysé par spectroscopie UV (Figure IV-23).

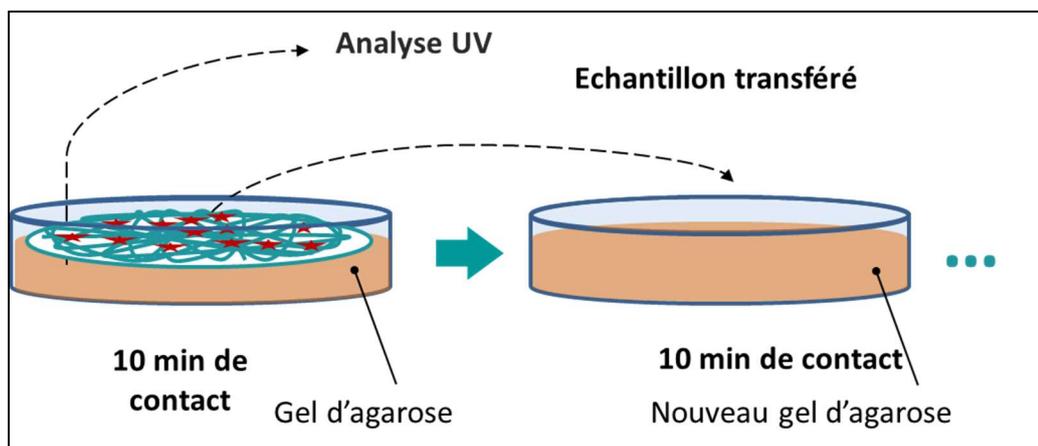


Figure IV-23 Dispositif du relargage intermittent

Analyse des relargages

Le profil de relargage de la ciprofloxacine obtenu par immersion de l'échantillon est reporté dans la Figure IV-24 pour des membranes CNF-e séchées à température ambiante et surséchées, à différents grammages (29 g/m^2 et 58 g/m^2). Il est possible de constater que, quelles que soient les membranes testées, la quantité maximale de ciprofloxacine provenant de la membrane est la même, soit environ 70 % (Figure IV-24 a)) de la quantité théorique totale de ciprofloxacine. Le traitement thermique ne semble pas jouer de rôle dans l'immobilisation de ce principe actif et n'a pas d'effet sur la stabilité thermique de celui-ci. La Figure IV-24 b) est un agrandissement de la zone des premières 30 *min*, ce qui permet d'étudier l'influence des membranes sur le relargage immédiat. L'intérêt du contrôle de la délivrance du principe actif est de vérifier si on reste dans la zone thérapeutique comme indiqué dans la Figure IV-24. Ce contrôle permet donc d'évaluer l'éventuelle présence d'un « burst effect » et si celui induit une perte de l'activité thérapeutique dans le temps ou des effets de toxicité. Comme on peut le voir sur le schéma de la Figure IV-24, les membranes n'ont pas la même cinétique de relargage aux premières minutes. On constate un effet du grammage directement lié à l'épaisseur de la membrane. En effet, pour les membranes les plus épaisses (en vert), on observe que le plateau de relargage est atteint au bout de 30 *min* alors que ce temps est de 5 *min* pour les membranes les plus fines (bleu). Ceci peut en partie s'expliquer par les phénomènes de gonflement des membranes. En effet, il faut plus de temps aux membranes épaisses pour s'humidifier et donc pour relarguer les molécules piégées. L'effet du traitement thermique n'est pas significatif (en pointillé sur les schémas).

La Figure IV-25 montre le profil de relargage de la ciprofloxacine à partir des membranes de grammage de 29 g/m^2 et de 58 g/m^2 Surséchées par la méthode de la chambre de relargage. Les membranes sur séchées semblent les plus adéquates pour cette étude, car elles ont une meilleure tenue mécanique à l’état humide (Smyth *et al.*, 2017). On constate que les profils de relargage sont bien différents. En effet, pour les membranes plus fines, la libération du principe actif est plus importante et avoisine les 90 % de ciprofloxacine disponible, alors qu’il n’est que de 70 % au bout de 48 min avec le système par immersion. Cette différence n’apparaît pas pour les membranes plus épaisses, il semble ainsi plus difficile de retirer la ciprofloxacine du côté qui est en contact avec l’air. Ce qui pourrait faire office d’une couche à réservoir de principe actif. Une étude de relargage de la membrane sur plusieurs jours aurait pu permettre de confirmer cette hypothèse. Les plateaux sont atteints un plus tardivement au bout de 120 min pour les deux membranes alors que le temps nécessaire est de 30 min dans le cas de l’analyse par immersion (Figure IV-25 b). Ce qui est probablement la conséquence du temps nécessaire à la pénétration du liquide dans l’épaisseur du film.

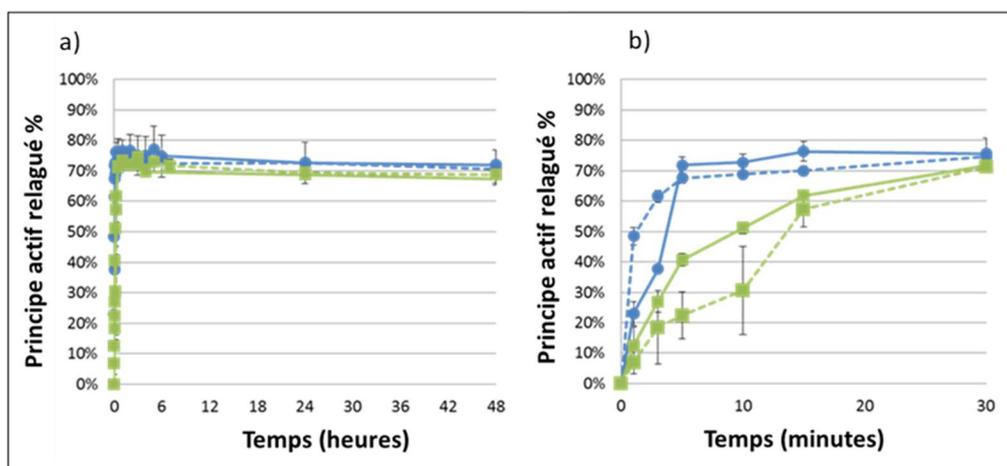


Figure IV-24 Profil de relargage établi à partir du système par immersion de la ciprofloxacine en fonction du temps dans l’eau, à partir de de membrane de grammage de ● 29 g/m^2 ■ et de 58 g/m^2 — séché à température ambiante ---- et sur séchée

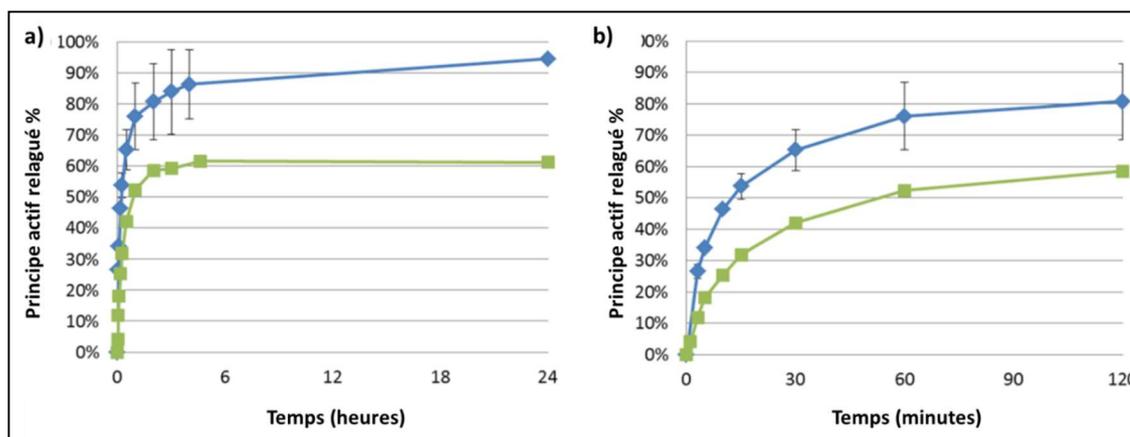


Figure IV-25 Profil de relargage établi à partir du système par chambre de relargage de la ciprofloxacine en fonction du temps, dans l’eau à partir de de membrane de grammage de ● 29 g/m^2 et de ■ 58 g/m^2 sur sèches

Les résultats du relargage sur milieu solide sont représentés sur la Figure IV-26. la CMI, qui est la concentration minimale inhibitrice est notée sur le graphique. Cette valeur de $0,5 \mu\text{g/ml}$ correspond à la concentration minimale nécessaire à l'inhibition des bactéries, les plus susceptibles d'être présentes dans les infections des plaies, c'est-à-dire le *Staphylococcus aureus*, le *Pseudomonas aeruginosa* et le *Streptococcus pneumoniae*. On peut voir que les membranes fines ne sont plus efficaces à partir du troisième lavage alors que celles plus épaisses le sont toujours après 25 lavages.

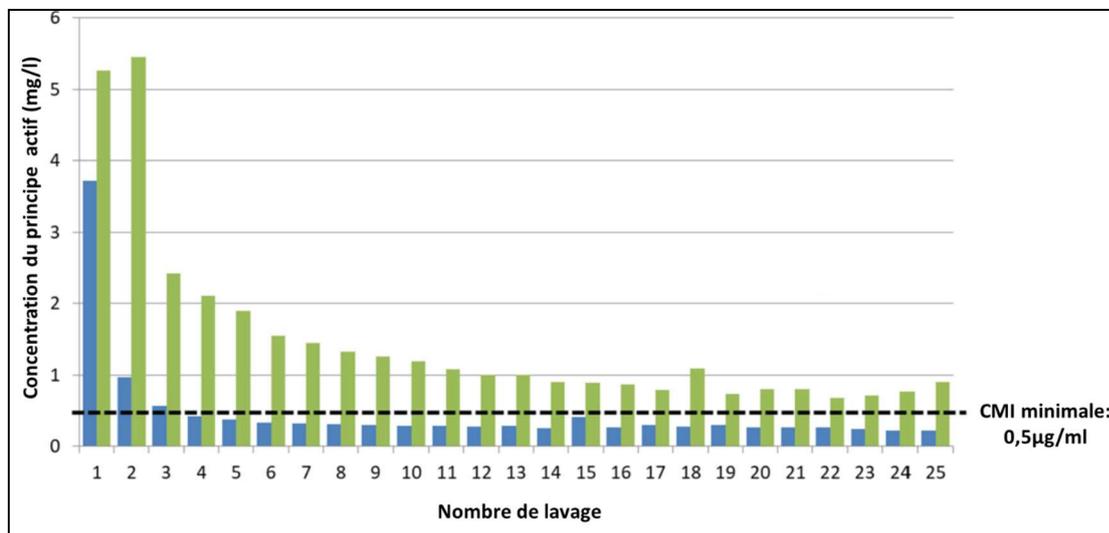


Figure IV-26 Quantification du relargage en système solide de ciprofloxacine en fonction du nombre de contact des gels d'agarose des membranes de grammage de \bullet 29 g/m^2 et de \blacksquare 58 g/m^2 sur séchées

L'étude du relargage des membranes mesuré selon différentes méthodes a montré que les membranes les plus adaptées pour pouvoir convenir à l'élaboration de pansements actifs sont les membranes épaisses surséchées. Des analyses sur leurs capacités antimicrobiennes ont été réalisées et ont pu être comparées aux membranes greffées ciprofloxacine.

Analyse antimicrobienne.

Des analyses antimicrobiennes ont été menées afin d'une part de s'assurer de l'effectivité de cette activité de manière qualitative mais également afin de la définir et de la quantifier.

Analyse semi-qualitative

Méthode du test des zones d'inhibition.

Des disques de membranes sont déposés sur un gel d'Agar préalablement inoculé par des souches bactériennes, dans notre cas *B. subtilis*. Après 72h une zone d'inhibition est observée ou non, indiquant si le principe actif a été relargué ou non de la membrane. Le diamètre de la zone est mesuré afin d'évaluer l'activité antimicrobienne. La Figure IV-27 montre le schéma d'un test de zone d'inhibition.

Afin d'évaluer l'activité antimicrobienne du relargage de la ciprofloxacine, une analyse successive de zone d'inhibition a été réalisée. Après 72h les membranes ont été à nouveau déposées sur un nouveau gel d'Agar inoculé et l'activité antimicrobienne évaluée après 24h sur une durée d'une semaine.

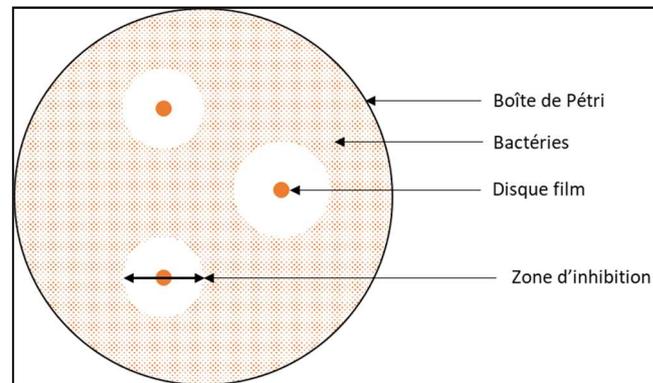


Figure IV-27 Principe de la mesure de la zone d'inhibition inspiré du rapport E. Faure

Analyse quantitative

Analyse sous agitation dynamique

Méthode : De petits bouts de membranes sont découpés et plongés dans un milieu nutritif préalablement inoculé par des souches bactériennes de UFC mesurée pendant 24 heures (Figure IV-28).

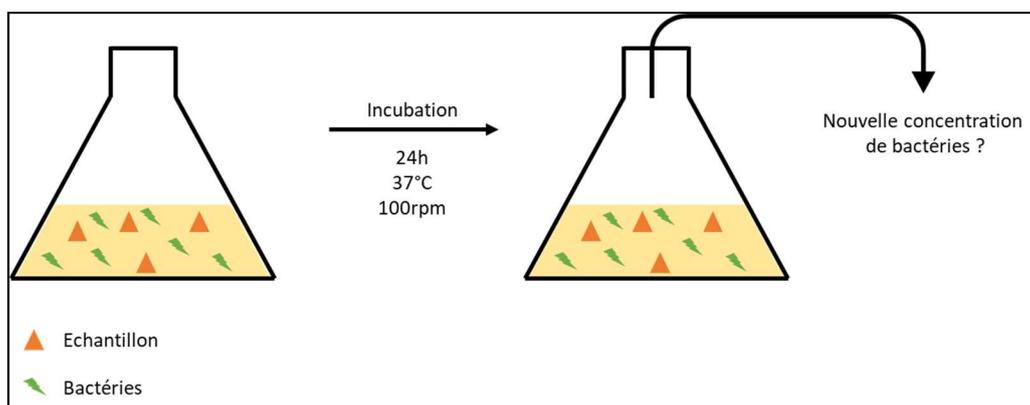


Figure IV-28 Schéma de la quantification de l'activité antimicrobienne par agitation dynamique

La concentration bactérienne est ensuite déterminée par dilution successive, comme expliqué sur la Figure IV-29. Un volume de 100µl est prélevé puis dilué avec 900 µl de solution saline.

100µl sont à nouveau prélevés de cette solution puis dilués à nouveau comme précédemment et ainsi de suite. Des plaques d'Agar sont alors inoculées avec des solutions de différentes concentrations et les UFC calculés à partir de la formule suivante :

$$UFC/ml = \frac{\text{Nombre de bactéries comptées par boîte de Petri } n^{\circ}X}{0.1 * \text{facteur de dilution de la boîte de Petri } X}$$

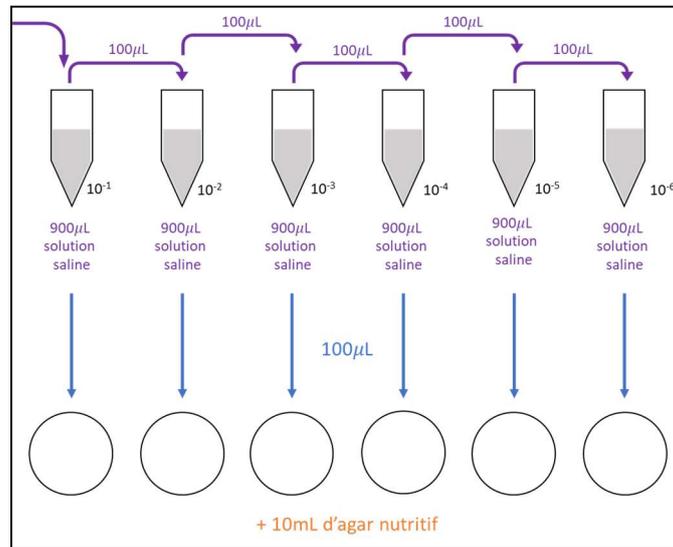


Figure IV-29 Principe de la détermination de la concentration bactérienne par dilution successive

Analyse de l'activité par libération

Méthode : Les échantillons sont mis en contact avec un milieu nutritif qui ne contient pas de bactéries pendant 24h. La solution est récupérée et filtrée puis inoculée par des bactéries de concentration connue pendant 24h (Figure IV-30). La concentration en bactéries est alors mesurée suivant la méthode par dilution successive (Figure IV-29).

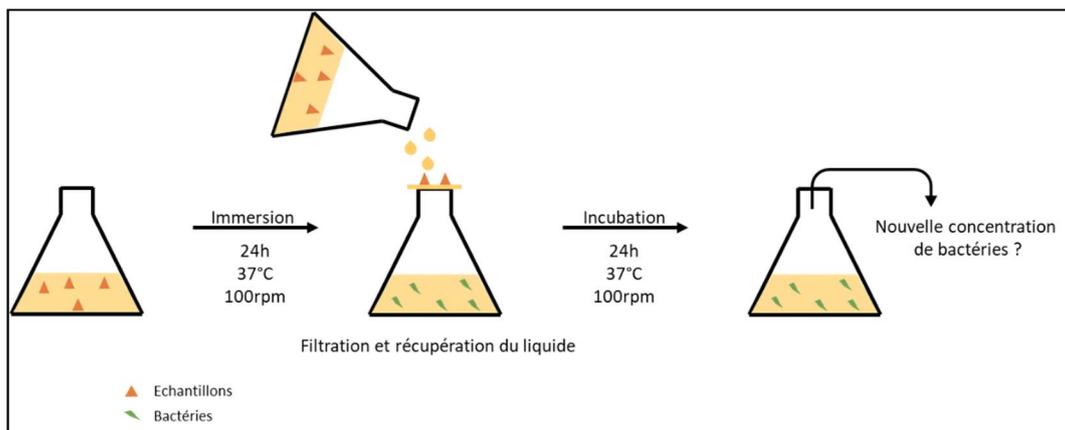


Figure IV-30 Méthode d'analyse antimicrobienne des principes actifs libérés

Résultats des analyses antimicrobiennes

La Figure IV-31 montre les résultats des analyses de zones d’inhibitions des membranes. Les photos A et B sont les témoins B étant une membrane de CNF-e. On peut voir que les deux membranes modifiées par la ciprofloxacine ont une activité forte sur le *B.subtilis* avec des rayons de zones mesurés de 2,4 cm pour la membrane CNF-cip-ads et 2,6 cm pour la membrane CNF-cip-g.

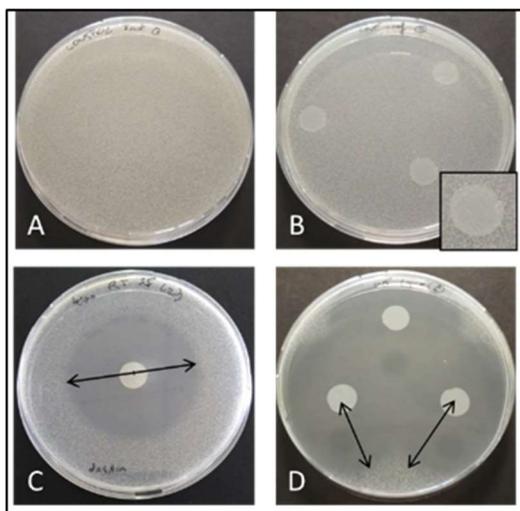


Figure IV-31 Test des zones d’inhibition de membrane CNF-e (B), membrane CNF greffée ciprofloxacine (C) et ciprofloxacine adsorbée (D) sur le *B. subtilis*.

Les tests successifs des zones d’inhibitions ont été réalisés sur du *B. subtilis* pour les CNF-cip-ads et sur *E. coli* et sur *S. epidermidis* pour les CNF-cip-g. Les CNF-e ont été testées avec l’ensemble des trois souches. Sur le graphique de la Figure IV-32, il est possible de constater qu’après 3 lavages les membranes modifiées par adsorption n’ont plus d’activité. Les membranes greffées maintiennent une activité après 2 lavages par contact démontrant ainsi qualitativement que l’activité des CNF–cip-g est prolongée pour les souches Gram positives et Gram négatives.

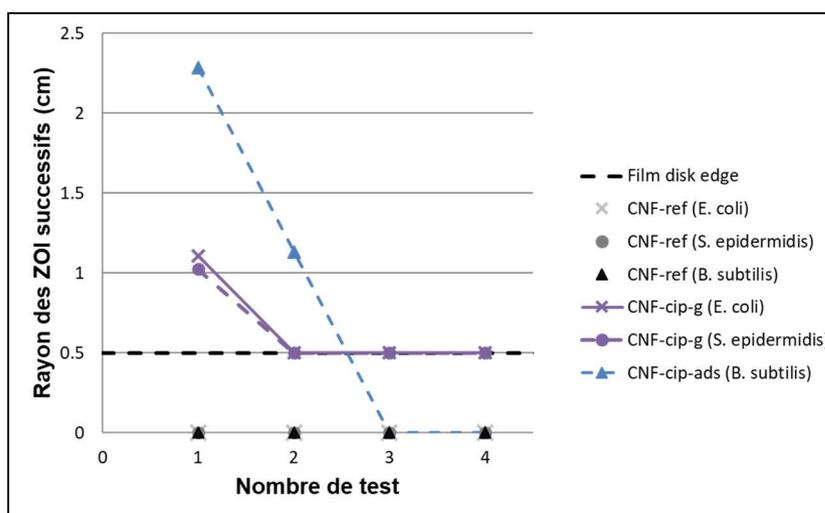


Figure IV-32 Analyse des zones d’inhibition successifs des membranes CNF-e, CNF-cip-ads, CNF-cip-g

Les analyses par agitation dynamique montrent (Figure IV-33) que pour les contrôles positifs, c'est-à-dire l'échantillon sans membrane et les membranes CNF-e, la concentration en bactéries du milieu augmente. Elle passe de 5.5 log (concentration du contrôle de l'inoculum) à 6.9 log avec le *S. aureus* et à 7,5 log avec *E. coli*. En revanche, les analyses effectuées avec les membranes modifiées avec la ciprofloxacine montrent, pour les deux types de modifications, une diminution de la concentration bactérienne. Cette diminution est drastique et pratiquement immédiate dans le cas des CNF-cip-g : après seulement 3 heures, la concentration en bactéries pour les 2 souches testées est nulle. Cette diminution est plus lente pour les CNF-cip-ads, la réduction au bout de 3 heures n'étant que de 2 log avec *E. coli* et de 1 log avec *S. aureus*. Ces résultats ont permis de démontrer que les membranes CNF-e modifiées par la ciprofloxacine ont une activité antimicrobienne et que celle-ci est particulièrement forte pour les membranes greffées. Cependant, ce test ne permet pas de discriminer l'activité de contact de celle engendrée par le relargage de molécules actives. En effet, les échantillons sont directement en contact avec les milieux bactériens. C'est pour cette raison qu'un test du milieu de relargage a été réalisé.

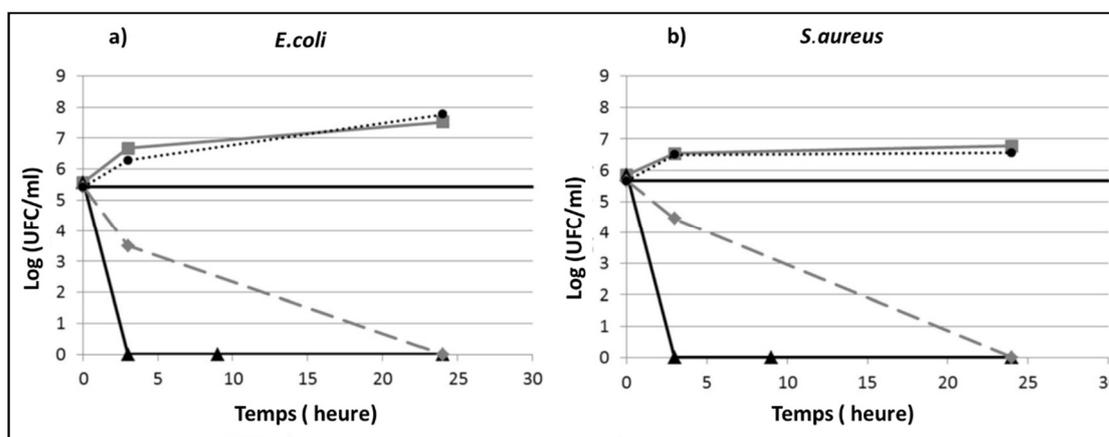


Figure IV-33 Résultats de l'analyse antimicrobienne par agitation dynamique des membranes ■ CNF-e, ◆ CNF-cip-ads, ▲ CNF-cip-g. Les témoins sans membrane ● et l'inoculum —

Les résultats du test pour analyser l'activité par libération sont illustrés dans la Figure IV-34. Dans ce test comme expliqué précédemment l'analyse est réalisée sur le liquide qui a été en contact avec les membranes. Comme pour le test par agitation dynamique, le liquide qui a été en contact avec les membranes CNF-e montre une croissance bactérienne qui se trouve être supérieure aux résultats du contrôle, démontrant que les membranes CNF peuvent favoriser d'autant mieux la croissance bactérienne. On peut voir que le liquide qui a été en contact avec les membranes CNF-cip-ads montre une activité antimicrobienne très forte, ce qui confirme les analyses de relargage. La ciprofloxacine est relarguée au cours des 24 heures d'immersion de la membrane. Le principe actif ainsi libéré inhibe toute activité bactérienne lorsqu'on met le liquide en contact avec ces bactéries. Les membranes greffées montrent une légère activité bactériostatique : la variation de concentration bactérienne est inférieure à 1 log. Ceci montre que la ciprofloxacine est greffée de manière covalente et que peu ou pas de cette molécule est relarguée lors de l'immersion de ces membranes.

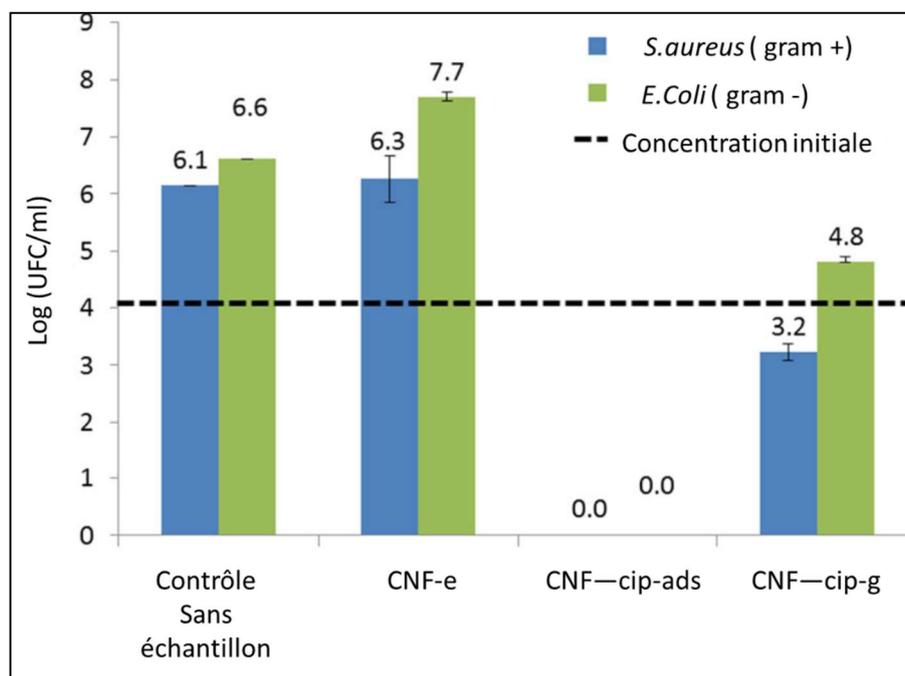


Figure IV-34 Résultats de l’analyse antimicrobienne de libération des membranes ,CNF-e, CNF-cip-ads, CNF-cip-g. et du témoin sans membrane

Les résultats des tests antimicrobiens ont montré que les membranes modifiées avec la ciprofloxacine ont une forte activité antimicrobienne. Cependant leur mode d’action diffère suivant la voie de modification. Les CNF-cip-ads ont une action par libération et les CNF-cip-g par contact sur les types de souches testées Gram positives (*B. subtilis*, *S. aureus*, *S. epidermidis*) et les souches Gram négatives (*E. coli*). La voie par greffage semble une meilleure alternative pour une activité rapide par contact et persistante à long terme.

IV.1.1.c Conclusion générale de l’étude

Dans cette étude, nous avons démontré qu’il était envisageable de considérer les membranes CNF comme pansement en application locale. Les membranes épaisses surséchées présentent les meilleures capacités en termes de diffusion d’agent actif et les analyses antimicrobiennes ont montré que suivant l’intérêt thérapeutique la voie de modification était à adapter. Les membranes greffées se caractérisent par une activité antimicrobienne à long terme par contact. Cependant, la libération du principe actif n’est pas réellement contrôlée ni ciblée, c’est pour cette raison que des stratégies par greffage par formation d’esters ou de liaisons peptidiques ont été envisagées. Dans ce cas, la libération des principes actifs ou des prodrogues se ferait par des enzymes spécifiques à ces liaisons formées, telles que des estérases ou des peptidases.

IV.1.1.d Impact scientifique de l’étude

L’utilisation de CNF dans le biomédical s’est poursuivie avec la thèse de Clémentine Darpentigny (2016-2019). Ce projet avait pour but l’étude des propriétés actives sur les cryogels de CNF et leur fonctionnalisation par des principes actifs en fluide CO₂ supercritique. Un des résultats de cette thèse a été valorisé par une publication d’un article intitulé « Antibacterial Cellulose Nanopapers via Aminosilane Grafting in Supercritical Carbon Dioxide » [A18].

La thèse de Bastien Michel portait sur l’utilisation de cyclodextrine pour fonctionnaliser des membranes CNF (Cyclodextrin-functionalized nanocellulose for biomedical applications). Elle avait pour but de caractériser les phénomènes d’adsorption entre CNF-Tempo et β-cyclodextrine afin d’améliorer le relargage de principes actifs faiblement solubles dans l’eau et ainsi favoriser les propriétés antimicrobiennes de ces matériaux. Lors de cette thèse ,nous avons obtenu un financement glyco@alps, en 2019 sur un projet j’ai initié, afin d’analyser le relargage sous contrainte des molécules (stage de 6 mois). Un des résultats de cette thèse est en cours de valorisation par la publication d’un article intitulé « Drug release and antimicrobial properties of Cellulose Nanofibrils/β-Cyclodextrins/Sulfadiazinefilms » [AC1].

Par ailleurs, un projet a été également déposé en 2019 auprès de PolyNat mais il n’avait pas reçu de financement. Ce projet, intitulé medicell (Figure IV-35) dans la continuité de Cellical (projet ANR) était multipartenaires (DPM, CERMAV, CTP,LGP2) et avait pour but de modifier les CNF pour favoriser les interactions ioniques et l’adsorption des principes actifs conjugués afin de contrôler les phénomènes de relargage.

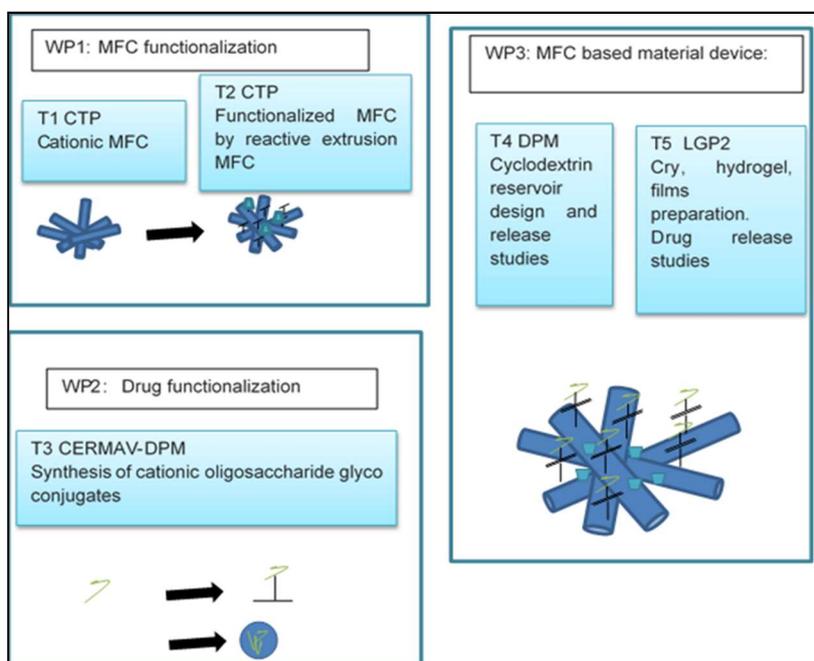


Figure IV-35 Projet Medicell

IV.1.1.e Implication effective

J'ai pris en charge toute la partie sur la ciprofloxacine adsorbée qui comprenait l'étude du relargage et les analyses antimicrobiennes. Au cours de ce travail, j'ai amélioré les systèmes de mesure du relargage, j'ai encadré une stagiaire de BTS et co-encadré un stagiaire de niveau master. J'ai présenté ces résultats lors de la 6^{ème} conférence internationale sur les polysaccharides (EPNOE).

Ce projet m'a permis de participer à un projet, ANR Cellical, multipartenaires et à composer avec vision industrielle et vision académique.

Il est important de préciser d'autres voies de modification des membranes ont été étudiées dans ce projet avec par exemple le greffage de la métronidazole sur des membrane CNF-Tempo activées par EDC/NHS. Cependant, comme précisé dans la publication correspondante (Kumar *et al.*, 2020) [A16] il reste des résidus de l'activation tout au long du procédé de greffage ce qui peut être problématique pour des applications médicales.

Mon implication dans cette étude peut être estimée entre 30 et 40 %.

Article : Pure cellulose nanofibrils membranes loaded with ciprofloxacin for drug release and antimicrobial activity

Cellulose (2020) 27:7037–7052
https://doi.org/10.1007/s10570-020-03231-5



ORIGINAL RESEARCH

Pure cellulose nanofibrils membranes loaded with ciprofloxacin for drug release and antibacterial activity

H. Durand · P. Jaouen · E. Faure · C. Sillard · N. Belgacem · E. Zeno · J. Bras 

Received: 28 December 2018 / Accepted: 11 May 2020 / Published online: 28 May 2020
© Springer Nature B.V. 2020

Abstract The biocompatibility and very high specific area of cellulose nanofibrils (CNF) are properties of high interest for the development of active substrates for new medical device development. Enzyme pre-treated CNF (CNF-e) can be self-organized into nanostructured membranes that are suitable for active principle ingredients (API) encapsulation through adsorption phenomena. In addition, tunable surface chemistry of CNF-e, allow for covalent immobilization of API. In this work, ciprofloxacin is integrated to CNF-e membranes according to two different strategies. The first one relies only on adsorption mechanisms; ciprofloxacin is encapsulated in the bulk before the membrane formation by solvent casting. The influence of the membrane properties and preparation parameters such as grammage, thickness and drying technique, are assessed with water uptake measurements and API

release experiments. The second strategy deals with the covalent immobilization of ciprofloxacin directly onto CNF-e membrane. The two kinds of membranes are then compared in terms of antibacterial activity, in both static and dynamic conditions. Thick CNF-e membranes loaded with adsorbed ciprofloxacin that were overdried (2 h, 150 °C) prove to be more resistant in liquid medium and present a more prolonged drug release. However, these membranes rapidly lost their antibacterial activity, while CNF-e membranes with covalently immobilized ciprofloxacin remain contact active for several days. These 100% CNF active nanostructured membranes can be used as new wound dressing for topical application.

Keywords Cellulose nanofibrils · Antibacterial activity · Drug release

H. Durand · P. Jaouen · E. Faure · C. Sillard · N. Belgacem · J. Bras (✉)
LGP2, CNRS, Grenoble INP, University of Grenoble Alpe, 38000 Grenoble, France
e-mail: julien.bras@grenoble-inp.fr

H. Durand · E. Zeno
Centre Technique du Papier (CTP), Domaine Universitaire, 38044 Grenoble Cedex 9, France

N. Belgacem · J. Bras
Institut Universitaire de France (IUF), 75000 Paris, France

J. Bras
Nestle Research Center, 1000 Lausanne, Switzerland

Introduction

The interest for cellulose nanofibrils (CNF) has exponentially increased over the last ten years with the development of new production routes [pre-treatments, improved mechanical fibrillation (Nechyporchuk et al. 2016; Rol et al. 2018)] and announcements of its industrialization. The number of scientific paper has been multiplied by 5 between 2007 and 2017 and several books (Dufresne 2017; Lee 2018) or

Conclusion

Dans ce quatrième chapitre, les CNF provenant de fibres de bois ont montré leurs potentiels en tant que composés modifiables afin de conférer des propriétés actives à des matériaux.

En effet, le greffage de molécules, utilisées comme conservateur pour les aliments, sur les CNF pour limiter la production d'emballages plastiques et utiliser des matériaux biodégradables et biosourcés, semble prometteur.

La nisine greffée sur les CNF a apporté aux membranes cellulosiques des propriétés antimicrobiennes intéressantes, qui perdurent après des lavages à l'eau ce qui est encourageant car le milieu d'utilisation de ce type d'emballage est souvent humide et frais. Par ailleurs, il est intéressant de souligner que les voies de greffage mises en œuvre sont relativement vertes, le solvant utilisé étant un tampon acide à base d'eau.

Le remplacement des emballages plastiques au profit d'emballages biodégradables, biocompatibles et biosourcés est devenu depuis les travaux décrits dans ce manuscrit une nécessité.

Diverses voies sont en cours d'étude, comme l'élaboration de mousses de cellulose ou des procédés d'enduction de matériaux par des gels de CNF greffée. Elles semblent également intéressantes pour conférer aux emballages de demain des propriétés antimicrobiennes.

L'utilisation possible des CNF dans le biomédical a également été démontrée dans ce chapitre. Le greffage ou l'adsorption d'un antibiotique a apporté aux membranes de CNF des propriétés antimicrobiennes par contact et par diffusion. Le réseau de CNF, enchevêtré et nanoporeux, montre une très bonne capacité de captage des molécules actives et il permet leur relargage de différentes manières. Cependant, un meilleur contrôle de ces phénomènes reste indispensable afin de pouvoir mieux cibler la fenêtre thérapeutique. Ces membranes pourraient être mises en œuvre pour des utilisations externes, par exemple des pansements ou des coussins hémostatiques. Des études de dégradation dans le cadre du projet Cellical ont montré que les membranes de CNF ne sont pas résorbables sans pour autant rester complètement intactes. Elles ne peuvent, pour le moment, pas, être utilisées pour des applications internes.

Ces membranes nanoporeuses semblent très intéressantes pour des utilisations dans des systèmes de filtration, notamment pour de la filtration de l'eau par piégeage de molécules chimiques. Cette utilisation serait réglementairement moins contraignante.

Références bibliographiques

- Appelbaum, P. C., & Hunter, P. A. (2000). The fluoroquinolone antibacterials : Past, present and future perspectives. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 16(1), 5-15.
- Bouledjoudja. (2016). *Imprégnation supercritique pour l'élaboration de systèmes à libération prolongée*. [Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille]. HAL Id : tel-01412330
- Chambin, O. (2015-2016). *Initiation à la Pharmacie Galénique*. Cours IFSI -Université de Bourgogne -
- Dole, P. (2018). *Les 7 fonctions de l'emballage*. Lavoisier-Tec & doc.
- <https://fr.boell.org/sites/default/files/2020-09/ATLAS%20DU%20PLASTIQUE%20VF%202020.pdf>.
- Heinrich-Böll-Stiftung, (2020). *Atlas du plastique*.
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71-85.
- Kolakovic, R., Peltonen, L., Laukkanen, A., Hirvonen, J., & Laaksonen, T. (2012). Nanofibrillar cellulose films for controlled drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 82(2), 308-315
- Kumar, A., Durand, H., Zeno, E., Balsollier, C., Watbled, B., Sillard, C., Fort, S., Baussanne, I., Belgacem, N., Lee, D., Hediger, S., Demeunynck, M., Bras, J., & De Paëpe, G. (2020). The surface chemistry of a nanocellulose drug carrier unravelled by MAS-DNP. *Chemical Science*, 11(15), 3868-3877.
- Laurén, P. (2018). *Biomedical applications of nanofibrillar cellulose*. [Thèse de doctorat, Université d'Helsinki], f
- Lavoine, N., Desloges, I., & Bras, J. (2014). Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging. *Carbohydrate Polymers*, 103, 528-537.
- Lavoine, N., Desloges, I., Sillard, C., & Bras, Julien. (2014). Controlled release and long-term antibacterial activity of chlorhexidine digluconate through the nanoporous network of microfibrillated cellulose. *Cellulose* 4429-4442.
- Missoum, K., Belgacem, M., & Bras, J. (2013). Nanofibrillated Cellulose Surface Modification : A Review. *Materials*, 6(5), 1745-1766.
- Nakajima, N., & Ikada, Y. (1995). Mechanism of Amide Formation by Carbodiimide for Bioconjugation in Aqueous Media. *Bioconjugate Chemistry*, 6(1), 123-130.
- Saini Seema (2015). *Modification de la surface de la nanocellulose pour conférer des propriétés actives pour emballage*. [Thèse de doctorat, UGA].
- Williams, G.C., Delves-Broughton, J. (2003). *Encyclopaedia of food-sciences and nutrition*. Elsevier.

V. Autoévaluation des compétences
attendues pour l'obtention d'un doctorat
par VAE

Dans cette partie vous trouverez mon autoévaluation des compétences attendues pour l'obtention d'un doctorat par VAE. Ces compétences sont divisées en six blocs. Elles seront abordées bloc par bloc en argumentant, chaque item par des preuves. Vous trouverez les preuves que j'ai estimées les plus pertinentes en annexe. Cependant, dans le cas où cela ne serait pas suffisant, je me tiens à votre disposition pour vous fournir celles qui manqueraient.

Bloc 1 Conception et élaboration d'une démarche de recherche et développement, d'études et prospective

L'écriture de ce manuscrit et la cohérence des thèmes de recherche abordés illustrent en partie les compétences attendues dans ce premier item. En effet, le chapitre bibliographique et le manuscrit dans son ensemble montrent que je dispose **d'une expertise tant générale que spécifique dans un domaine de recherche et de travail déterminé**. La contextualisation de la bibliographie ainsi que les verrous et enjeux identifiés dans le domaine des biocomposites, de l'emballage et du biomédical **montrent une connaissance suffisante des secteurs, pour pouvoir identifier les problèmes et tenter d'y répondre en utilisant des savoir-faire et des connaissances approfondies**. Ce dernier point est le résultat d'une connaissance de l'état de l'art, de l'expérience dans ma participation des projets de recherche divers auxquels j'ai participé à des niveaux différents (34 au total) et des expertises sur des analyses et caractérisations de pointe comme l'AFM ou l'XPS... **L'évolution de mes activités de recherche a suivi les attentes sociétales, économiques et environnementales**, ceci étant illustré dans ce manuscrit par les différents projets de recherche décrits. L'objectif de ces travaux est de remplacer des produits pétrosourcés par des produits biosourcés en utilisant des procédés verts, peu énergivores et économiques. Je participe ou j'ai participé à de nombreuses collaborations **internationales (9 au total) ce qui illustre ma contribution dans le cadre d'échanges internationaux**.

À ce jour je participe toujours à des échanges collaboratifs internationaux dont les principaux sont :

- Le « projet bambou » qui porte sur la valorisation des fibres de bambou pour une utilisation dans le domaine des biocomposites avec l'université de Chiang mai (Thaïlande).
- Le « projet biopad » qui nous a amenés à participer à un montage d'un consortium (2 universités : UGA, Stanford, 2 entreprises africaines et 1 ONG) pour un partage des savoirs et des savoir-faire pour des pads adsorbants dans les produits d'hygiène féminine (projet en annexe).
- Le projet basé sur la comptabilisation par adsorption de nanolignine (NL)/NCC sur des tissus de lin avec l'université de Colombie Britannique (Canada).

J'ai conscience que des points sont à renforcer, **notamment sur l'innovation et les démarches en rupture avec les solutions existantes**. J'ai la chance de pouvoir m'appuyer sur un laboratoire et une équipe qui met en place des outils et des moments d'échange propices à l'idéation. Chaque année, je participe aux journées prospectives du laboratoire et de l'équipe. Par exemple, l'an dernier j'ai participé dans le cadre de la chaire Cellulose Valley (dont l'objectif est de proposer de nouvelles solutions pour des emballages performants à base de cellulose, portée par Julien Bras), à une séance de brainstorming sur de nouveaux systèmes de fermeture des sachets de fromage. De plus, certains de mes collègues sont proactifs dans cette démarche d'innovation et j'ai la chance de pouvoir travailler avec eux. Par exemple, dans le cadre du projet biopad, nous sommes 5 ingénieurs, chercheurs et enseignants-chercheurs. L'objectif de ce projet est d'utiliser les capacités d'adsorption de mousses ultra poreuses de cellulose afin de remplacer des structures existantes commerciales (pâte fluff

cellulosique et superabsorbants petrosourcés). Cette approche n'a pas ou peu encore été explorée dans la littérature.

Bloc 1 Conception et élaboration d'une démarche de recherche et développement, d'études et prospective

Compétences requises	Preuves/Traces	Autoévaluation
Disposer d'une expertise scientifique tant générale que spécifique d'un domaine de recherche et de travail déterminé	Ensemble de ce manuscrit 21 publications, 3 en cours de soumission. 10 pour lesquels j'ai participé activement à l'écriture	Acquis
Faire le point sur l'état et les limites des savoirs au sein d'un secteur d'activité déterminé aux échelles locale, nationale et internationale	Contextualisation/état de l'art Chapitre I relativement exhaustif sur l'utilisation des fibres lignocellulosiques pour les biocomposites Introduction et contextualisation des études développées dans le manuscrit	Acquis
Identifier et résoudre des problèmes complexes et nouveaux impliquant une pluralité de domaines, en mobilisant les connaissances et les savoir-faire les plus avancés	Positionnement des travaux de ce manuscrit par rapport à la bibliographie et par rapport aux verrous déterminés ; Connaissances approfondies des fibres lignocellulosiques, de leurs applications dans les domaines des biocomposites, de l'emballage et du biomédical, expertises sur des techniques de pointe XPS, AFM...	Acquis
Identifier les possibilités de ruptures conceptuelles et concevoir des axes d'innovation pour un secteur professionnel	Journées prospectives du laboratoire et de l'équipe. Coffee connect (réunion hebdomadaire équipe) Projet biopad	À renforcer

	Annexe 1	
<p>Apporter des contributions novatrices dans le cadre d'échanges de haut niveau, et dans des contextes internationaux ;</p>	<p>1 publication soumise en tant que première auteure. Projets Mitac, Projet bambou, Projet biopad</p>	<p>À renforcer</p>
<p>S'adapter en permanence aux nécessités de recherche et d'innovation au sein d'un secteur professionnel.</p>	<p>Évolution des activités de recherche en fonction des attentes sociétales, environnementales et économiques. Évolutions des axes de recherches dans le cadre des deux thématiques évoqués dans ce manuscrit Environnement propice Le LGP2</p>	<p>Acquis</p>

Bloc 2 Mise en œuvre d'une démarche de recherche et développement, d'études et prospective

Ce bloc de compétence est directement lié à mon environnement de travail et le fait de travailler dans un laboratoire de recherche. **J'ai développé dans le cadre de plusieurs projets des expertises** sur la fonctionnalisation de pointes AFM et sur les mesures d'adhésion à l'échelle nanométrique. J'ai acquis une certaine expertise sur les analyses XPS pour les systèmes lignocellulosiques. Une bonne connaissance des guichets locaux pour demander des financements **m'a permis de mettre en œuvre des projets à court terme en tenant compte des coûts nécessaires**. J'ai en effet, effectué ou participé à des demandes auprès des divers guichets locaux tels que l'institut Carnot PolyNat, le LabEx Tec 21, Glyco@alps, ou sur budget propre du LGP2. **Pour chaque demande une estimation des coûts et des besoins a été réalisée**. En ce qui concerne les projets industriels, des livrables étaient parfois demandés avec des rapports à mi — parcours ou en fin de projets. Ceci a été le cas dans le cadre du projet starforce, projet avec l'entreprise Tereos et pour la thèse cifre de Marlène Saulais. **Dans le cas de recherche confidentielle, des accords de confidentialités (NDA) sont respectés**. Dans tous les projets auxquels j'ai participé et/ou que j'ai initiés, tous les collaborateurs ont à utiliser des cahiers de laboratoire numérotés laissant ainsi des traces afin **de pouvoir valider les travaux menés**. Ces cahiers de laboratoire sont ensuite récupérés par le secrétariat du laboratoire pour archivage. Le **fait de connaître les limites des techniques employées permet de juger de la validité des travaux menés**. Un exemple qui étaye ce point concerne ma participation dans l'étude de la phosphorylation des MFC comme prétraitement et qui a donné lieu à un article : [A14] F. Rol, C. Sillard, M. Bardet, J. R. Yarava, L. Emsley, C. Gablin, D. Léonard, N. Belgacem, J. Bras. (2020). Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, vol. 229, p. 115294.

Dans cet article nous avons étudié la phosphorylation de nanofibrilles de cellulose. L'une des techniques de caractérisation utilisées était l'XPS. Les analyses que j'ai réalisées ont prouvé la présence de phosphore à la surface des fibres grâce au spectre large. J'ai ensuite décomposé les spectres spécifiques obtenus et quantifié les degrés de substitution (DS) de la cellulose par les groupements phosphates. Nous avons comparé les DS obtenus aux DS mesurés par titrage conductimétrique, ce qui a montré une différence que nous avons expliquée par le fait que l'XPS est une analyse de surface. En effet, il est probable que nous n'ayons pas pu quantifier tous les groupements contenus dans des couches moléculaires se situant à des profondeurs supérieures à environ 8 nm. De plus, le lavage après traitement a été probablement plus efficace en surface, or, cette technique sonde une toute petite partie du matériau, le faisceau ayant une taille maximale de 400 µm. Ainsi, même si ces mesures ont été dupliquées, voir triplées, on ne s'affranchit pas des hétérogénéités du greffage, ce qui peut également expliquer les résultats obtenus. Un dernier moyen, qui permet de valider les travaux et de confronter ses résultats c'est d'échanger avec ses pairs.

Pour cela :

- Je travaille de manière collaborative afin de m'appuyer sur la connaissance de mes collègues.
- Je participe à des conférences internationales,
- Je discute des points d'amélioration ou des demandes par les reviewers, lors des soumissions des articles au cours des processus de reviewing.

Bloc 2 Mise en œuvre d'une démarche de recherche et développement, d'études et prospective

Compétences requises	Preuves/Traces	Autoévaluation
Mettre en œuvre les méthodes et les outils de la recherche en lien avec l'innovation	Développement de méthodes d'analyse et de caractérisation spécifiques : AFM, XPS...	Acquis
Mettre en œuvre les principes, outils et démarches d'évaluation des coûts et de financement d'une démarche d'innovation ou de R&D ;	Bonne connaissance des guichets locaux des demandes de financement pour des projets court ou moyen terme Demande de financements : auprès des guichets locaux : 3 demandes de financement non retenues auprès de PolyNat 3 demandes de financement auprès de Glyco@alps : 2 retenues 1 demande de financement retenu auprès du labex Tec21 2 demandes de financement retenues par le LGP2	Acquis
Garantir la validité des travaux ainsi que leur déontologie et leur confidentialité en mettant en œuvre les dispositifs de contrôle adaptés ;	Bonne connaissance des limites des techniques employées AFM, XPS (article [A14]). Gestion des cahiers de laboratoire avec les doctorants et les stagiaires. Reconnaissance des actions de chacun au sein des projets De nombreuses collaborations avec des entreprises couvertes par des NDA 3.	Acquis
Gérer les contraintes temporelles des activités d'études, d'innovation ou de R&D ;	Mise en place de diagrammes de Gantt pour chaque stagiaire que j'ai encadré avec des livrables échelonnés que nous établissons ensemble. Correction des rapports de stage Rédaction des résultats des contrats industriels (projet starforce) Retour sous forme de compte rendu des activités de recherche sur les	Acquis

	<p>financements obtenus pour glyco@alps. Rédaction de ce manuscrit. Gestion du temps lors de la thèse de Marlène Saulais</p>	
<p>Mettre en œuvre les facteurs d'engagement, de gestion des risques et d'autonomie nécessaire à la finalisation d'un projet R&D, d'études ou d'innovation.</p>	<p>Les risques et les verrous des projets ont toujours été évalués lors des demandes de financement. Mise en place de diagrammes de Gantt et de rétroplanning systématique. Annexe 2 : demande de financement du projet médicell</p>	<p>Acquis</p>

Bloc 3 Valorisation et transfert des résultats d'une démarche R&D, d'études

Ma participation dans l'encadrement de la thèse de Marlène Saulais illustre bien **la mise en œuvre des problématiques de transfert à des fins d'exploitation et de valorisation des résultats**. En effet, une partie des résultats de ces travaux a donné lieu à un dépôt de brevet [B1], et ceci afin de pouvoir par la suite, communiquer plus largement sur les résultats de la thèse. Marlène a pu ainsi présenter ses travaux lors d'une communication orale et par poster. Une rédaction d'un article est en cours. Toujours dans le cadre de cette thèse, des accords de **confidentialité ont été mis en place et la propriété intellectuelle** de chaque partenaire a été évaluée et quantifiée avec l'aide de la cellule valorisation et propriété intellectuelle d'un grand groupe et de Grenoble-INP.

Dans le cadre du projet biopad, la démarche entreprise est à l'inverse de la démarche précédente. Le but de ce projet étant de partager des résultats pour une utilisation directe par des entreprises locales. Pour cela, des dossiers partagés ont été créés sur google drive et une demande de financement auprès de la fondation Bill et Melinda Gates est en cours afin de pouvoir créer un site **d'open data**. Tous les travaux auxquels j'ai participé respectent la part du travail de chacun. Les travaux pour lesquels je suis ou j'ai été cheffe de projet ont tous été collaboratifs et, de ce fait, il est important pour moi que **tous apparaissent dans la valorisation associée** que ce soit les stagiaires, ou les chercheurs expérimentés. Par exemple, dans l'article [AC3], nous sommes neuf co-auteurs. L'intégrité des travaux est également assurée par des discussions et des partages avec mes pairs.

Bloc 3 Valorisation et transfert des résultats d'une démarche R&D, d'études

Compétences requises	Preuves/Traces	Autoévaluation
Mettre en œuvre les problématiques de transfert à des fins d'exploitation et valorisation des résultats ou des produits dans des secteurs économiques ou sociaux ;	Projet biopad Thèse cifre M.Saulais.	Acquis
Respecter les règles de propriété intellectuelle ou industrielle liées à un secteur ;	De nombreuses collaborations industrielles couvertes par des NDA. Dépôt de brevet : 1	Acquis
Respecter les principes de déontologie et d'éthique en relation avec l'intégrité des travaux et les impacts potentiels ;	Ce point se trouve au centre de mon métier depuis 20 ans en tant qu'ingénieure d'études fonctionnaire, titulaire du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (Procès-verbal d'installation) Chartre antiplagiat de la thèse	Acquis
Mettre en œuvre l'ensemble des dispositifs de publication à l'échelle internationale permettant de valoriser les savoirs et connaissances nouvelles ;	Participation à des congrès internationaux. Soumissions d'articles dans divers journaux. Participation à une winter school Mise en place d'alertes sur les moteurs de recherche de bibliographies (Web of science, scifinder...).	Acquis
Mobiliser les techniques de communication de données en « open data » pour valoriser des démarches et résultats.	Des travaux sont en cours afin de créer un consortium pour mettre en commun nos connaissances sur les pads absorbants dans le domaine des protections d'hygiène féminine et diffuser sous un format open source en collaboration avec des entreprises nigérienne, kenyane, une ONG et l'université de Stanford.	À renforcer

Bloc 4 Veille scientifique et technologique à l'échelle internationale

La plupart des compétences de cet item m'ont été nécessaires pour l'écriture de ce manuscrit et notamment pour la rédaction du chapitre bibliographique. Pour cela, il a fallu **que je synthétise et analyse les données et les informations scientifiques et technologiques**, que je les comprenne et que je les assimile en les abordant avec un œil critique **pour identifier les limites et les verrous scientifiques**. De plus, tous les jours, je mets à profit ces compétences notamment dans le partage des informations auprès des jeunes chercheurs par les formations et les discussions sur leur sujet de recherche et les techniques qu'ils souhaitent utiliser. De plus, dans mon équipe de recherche, nous faisons des séminaires sur des thématiques de projet en cours ou des techniques, et ceci toutes les semaines. Vous trouverez en pièce jointe une présentation que j'ai réalisée lors d'un séminaire d'équipe en 2022 sur la technique d'XPS appliquée aux matériaux lignocellulosiques. Des séminaires sont également organisés au niveau du laboratoire, auxquels j'ai participé 2 fois afin de partager des résultats de projets. La pluridisciplinarité ainsi que les coopérations diverses (plusieurs pays, laboratoires partenaires de champs disciplinaires divers) des thématiques de sujets de recherche (médical, biocomposites, technique, AFM...) que j'ai initiées ou auxquels j'ai participé, montrent **que je sais dépasser les frontières des données et du savoir disponibles par croisement avec différents champs de la connaissance ou autres secteurs professionnels**. Je suis membre de réseaux comme Rémisol (réseau Microscopies à Sondes Locales, le GDR MBS (matériaux de construction biosourcés) et d'un groupe émergent sur l'utilisation du bambou en France **ce qui me permettra, dans le futur, de pouvoir être plus proactive dans ce type de réseau**. Je m'appuie d'ores et déjà sur ces contacts afin d'initier des coopérations. Par exemple, dans le cas des appels à projets équipement (APP) de Grenoble-INP, nous participons cette année à la demande d'achat d'un nouvel AFM (porté par le laboratoire LIPhy (Laboratoire Interdisciplinaire de Physique)). Il y a 4 ans, j'avais obtenu un financement pour un nouveau DMA, en contrôle environnemental. Deux autres laboratoires, le LRP (Laboratoire de rhéologie et des procédés) et le LEPMI (Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces) avaient également participé à ce financement.

Bloc 4 Veille scientifique et technologique à l'échelle internationale

Compétences requises	Preuves/Traces	Autoévaluation
Acquérir, synthétiser et analyser les données et informations scientifiques et technologiques d'avant-garde à l'échelle internationale ;	Contextualisation et rédaction de la bibliographie de ce manuscrit. Réalizations de plusieurs séminaires : dans l'équipe matbio sur une veille scientifique et bibliographique sur les analyses XPS, AFM et thermiques appliquées aux fibres lignocellulosiques. Annexe 3 : présentation XPS Dans le cadre des séminaires des jeunes chercheurs du LGP2.	Acquis
Disposer d'une compréhension, d'un recul et d'un regard critique sur l'ensemble des informations de pointe disponible	Rédaction d'un chapitre bibliographique. Conclusions et perspectives des parties résultats des chapitres III et IV.	Acquis
Dépasser les frontières des données et du savoir disponibles par croisement avec différents champs de la connaissance ou autres secteurs professionnels,	Propositions de projets de recherches transverses et pluridisciplinaires.	Acquis
Développer des réseaux de coopération scientifiques et professionnels l'échelle internationale	Membre du réseau RéMisol (Réseau Microscopies à Sondes Locales) GDR MBC. STSM. APP. PolyNat. Glyco@lps.	À renforcer
Disposer de la curiosité, de l'adaptabilité et de l'ouverture nécessaire pour se former et	Grande variété des travaux qui témoigne d'une certaine ouverture d'esprit (Chimie/matériaux/techniques	Acquis

entretenir une culture générale
et internationale de haut niveau.

d'analyse et de caractérisation).
Participation à des formations
(MEB, AFM, polymères) par mooc
par exemple en spectroscopie.

Bloc 5 Formation et diffusion de la culture scientifique et technique

Depuis plus de 20 ans, j'ai participé à :

- L'écriture (au moins 10 articles, dont 3, sont en cours de soumission sur les 24 où ma participation à l'écriture est significative). la rédaction (11 posters, dont 3 que j'ai présentés lors de conférences internationales (EPNOE, Nanosafe, Tappi nano)).
- des conférences internationales (2 présentations) (EPNOE)
- 1 Winter school (1 présentation orale)

Il apparaît donc que j'ai les compétences nécessaires afin de rendre compte et communiquer en plusieurs langues des travaux à caractère scientifique et technologique en direction de publics ou publications, différents, à l'écrit comme à l'oral. Dans le cadre de mes missions en tant qu'assistante de prévention (AP), j'ai rencontré un public varié. Je formais et informais sur les règles de sécurité, tout nouvel arrivant. Le public, auquel je m'adressais, pouvait être des enseignants-chercheurs étrangers comme des stagiaires de collège. J'effectuais chaque année une présentation auprès des étudiants de première année de Pagora et du master bioraffinerie pour leur exposer les règles et les bonnes pratiques en laboratoire. Chaque année, j'organisais une veille technique sur des points particuliers sécuritaires. Vous trouverez en annexe une présentation réalisée dans le cadre d'une information annuelle pour l'ensemble du personnel permanent et non permanent du LGP2, de PAGORA et de l'AGEFPI. Dans le cadre de mes activités en enseignement et en recherche, j'ai formé et encadré des étudiants ou des jeunes chercheurs provenant de diverses formations (ceci est répertorié dans la partie parcours professionnel). J'ai également et de manière récurrente, participé (1 à 2 fois par an) aux fêtes de la science et aux journées portes ouvertes du laboratoire, ce qui m'a obligée à m'adapter à un public novice, mais souvent très intéressé.

Bloc 5 Formation et diffusion de la culture scientifique et technique

Compétences requises	Preuves/Traces	Autoévaluation
<p>Rendre compte et communiquer en plusieurs langues des travaux à caractère scientifique et technologique en direction de publics ou publications, différents, à l'écrit comme à l'oral</p>	<p>Nombreuses communications sur formats différents : 11 Posters, 21 articles, 3 présentations. Participation à l'enseignement, etc.</p>	<p>Acquis</p>
<p>Enseigner et former des publics diversifiés à des concepts, outils et méthodes avancés</p>	<p>Participations à divers travaux pratiques. Encadrement de stagiaires de différents niveaux de (bac+2 à bac+5). Co-encadrement d'une doctorante. Formations sécurité auprès d'un public divers et varié allant de jeunes collégiens (14 ans) à des professeurs d'université français ou étrangers.</p>	<p>Acquis</p>
<p>S'adapter à un public varié pour communiquer et promouvoir des concepts et démarches d'avant-garde.</p>	<p>Les diverses communications réalisées lors de mes fonctions d'AP : Annexe 4. Participation aux fêtes de la science et aux journées portes ouvertes LGP2/Pagora.</p>	<p>Acquis</p>

Bloc 6 Encadrement d'équipes dédiées à des activités de recherche et développement, d'études et prospective.

Mes diverses activités de recherche collaboratives ont montré que je sais :

- **Animer une équipe grâce à des calendriers de réunion qui peuvent être hebdomadaires pour un suivi** du travail et tous les deux mois pour des réunions de réflexions et de mise en commun des résultats.
- **Coordonner une équipe dans le cadre de tâches complexes ou interdisciplinaires.**

Par exemple, dans le cadre du projet bambou et du projet biopad où diverses thématiques sont abordées, chacun a pu amener son expertise. Certains de mes collègues sont spécialisés dans l'élaboration des mats fibreux, d'autres dans l'analyse mécanique des renforts et des composites et d'autres sont spécialisés dans les procédés. Lors des montages de projets, **j'ai su identifier les compétences manquantes au sein du laboratoire** et j'ai su à qui m'adresser pour combler ces lacunes par des collaborations avec divers laboratoires et pays. Je n'ai cependant pas eu l'occasion de **construire des démarches nécessaires pour impulser l'esprit d'entrepreneuriat au sein des projets auxquels j'ai participé**. En revanche, j'ai échangé avec beaucoup de collègues qui ont créé ou travaillé dans des start-up (Poly-ink, Inofib) ou qui sont en période d'incubation financée par la SATT Linksiium. Il n'est pas facile pour ce type d'entreprise de trouver des financements pérennes et ils sont soumis à des conditions go/no go, très contraignantes.

Bloc 6 Encadrement d'équipes dédiées à des activités de recherche et développement, d'études et prospective

Compétences requises	Preuves/Traces	Autoévaluation
<p>Animer et coordonner une équipe dans le cadre de tâches complexes ou interdisciplinaires</p>	<p>Projet bambou. Gestion de projet qui concernait 2 laboratoires de recherche : 3SR ; LGP2 et 1 université étrangère : Université de Chiang mai (Thaïlande) Ce projet a rassemblé : 6 enseignants-chercheurs, chercheurs. 1 ingénieur d'études 1 doctorant 1 stagiaire Et moi-même pour piloter l'ensemble</p>	<p>Acquis</p>
<p>Repérer les compétences manquantes au sein d'une équipe et participer au Recrutement ou à la sollicitation de prestataires</p>	<p>J'ai recherché les solutions avec des partenaires. Collaboration avec d'autres laboratoires, université, pays...</p>	<p>Acquis</p>
<p>Construire les démarches nécessaires pour impulser l'esprit d'entrepreneuriat au sein d'une équipe.</p>	<p>Linksium</p>	<p>À renforcer</p>

<p>Identifier les ressources clés pour une équipe et préparer les évolutions en termes de formation et de développement personnel</p>	<p>Dans le cadre de mes encadrements de stagiaires, j'ai su identifier leurs besoins pour demander des formations sur les techniques à utiliser. Lorsque j'étais AP, j'ai su demander pour les manipulateurs des formations nécessaires au poste de travail</p>	<p>À renforcer</p>
<p>Évaluer le travail des personnes et de l'équipe vis-à-vis des projets et objectifs</p>	<p>J'ai à chaque encadrement d'étudiant eu à évaluer leur travail et à émettre un avis sur la qualité des rendus et du travail.</p>	<p>À renforcer</p>

Conclusions et perspectives

Afin de conclure ce manuscrit, j'apporterai quelques détails sur le choix de la rédaction de cette thèse et je terminerai par les perspectives de recherche que je souhaiterais continuer à développer au sein du LGP2.

J'ai choisi de rédiger cette thèse en me basant sur deux grandes thématiques reposant sur cinq projets afin de démontrer la pertinence de mon travail dans la recherche scientifique.

Bien qu'ayant travaillé sur des sujets divers tels que l'obtention de nanocellulose, la chimie des polymères, les nanocomposites... Mes connaissances et mes contributions m'ont semblé plus importantes et plus faciles à mettre en évidence dans l'utilisation des fibres lignocellulosiques pour le domaine des biocomposites, de l'emballage et du biomédical.

Les travaux dans le domaine de la comptabilisation des renforts lignocellulosiques ont montré des résultats intéressants. En effet, nous avons démontré que les greffages chimiques de molécules aromatiques pour rendre des renforts plus hydrophobes par un procédé vert sont efficace. Les composites CNC-greffés/PLA obtenus ont de bonnes propriétés mécaniques et la compatibilisation renfort/matrice a bien été améliorée.

Les analyses aux grandes échelles (analyse DMA) et nanométriques (AFM) ont également permis de prouver ces résultats.

La modification par adsorption de molécules biosourcées (xyloglucane et CNC) sur des renforts lignocellulosiques (fibres de lin) a également montré sa pertinence pour améliorer la compatibilisation renfort/matrice et les caractérisations multiéchelles ont pu expliquer certains phénomènes qui permettent ces améliorations. Il semble que cette voie de modification des renforts est, dans le contexte actuel, environnemental et sociétal, une voie prometteuse.

Enfin et bien que plus conventionnel, le travail sur les procédés d'individualisation des fibres par la soude a montré son intérêt. Un rendement matière élevé (70 % de fibres récupérées) et des mats de qualités ont été obtenus. Les fibres texturées, utilisées en tant que renforts, ont permis d'obtenir des composites ayant de bonnes propriétés mécaniques, voire meilleures que celles obtenues dans la littérature.

La caractérisation multiéchelle a permis de montrer l'amélioration de la compatibilisation renfort/matrice.

Les travaux concernant la partie bioactive ont également montré des résultats intéressants. Le greffage d'une molécule active, la nisine, sur des CNF a permis de conférer aux matériaux produits une activité antimicrobienne même après lavage à l'eau, prouvant ainsi que ce matériau peut être utilisé dans des milieux humides, ce qui est très utile pour une utilisation dans le domaine de l'emballage alimentaire, évitant ainsi d'ajouter un conservateur aux aliments.

La modification des CNF dans le but de proposer des matériaux actifs pour le biomédical a également montré des résultats intéressants. Le greffage de ciprofloxacine sur les CNF a également conduit à une activité antimicrobienne par contact qui perdure après plusieurs utilisations (tests successifs d'inhibition). La structure nanoporeuse des membranes CNF qui permet des piégeages de molécules a amené une activité antimicrobienne par relargage. Ces modifications sont prometteuses et pourraient être envisagées pour une application topique.

Une modification qui allierait l'adsorption au greffage permettrait de couvrir une grande zone d'action thérapeutique. Cependant, le contrôle du relargage n'a pas pu être effectué et seules une

quantification et une analyse de celui-ci ont pu être réalisées. La réglementation en matière médicale et pharmaceutique ne permet pas à ce jour d'envisager ce type d'application. Néanmoins, ce type de modification et la structure des membranes CNF semblent des caractéristiques pertinentes pour une application en tant que membrane, piégeant des molécules dans le traitement de l'eau.

Je terminerai cette partie en abordant les travaux que je souhaite à développer à court terme et à plus long terme au sein du laboratoire et qui s'inscrivent dans la continuité des projets actuels et passés. Ainsi, mon travail sur les systèmes fibreux et sur les matériaux actifs continue, notamment à travers deux sujets en cours.

Le premier est un projet en collaboration avec l'université de Colombie Britannique. Il est basé sur les résultats obtenus au cours de nos travaux précédents et a pour objectif de modifier des mats de fibres de lin par adsorption de nanocristaux de cellulose et de nanolignine pour une application en tant que renfort dans des composites polypropylène, polypropylène/lignine, polypropylène/nanolignine.

Le deuxième projet est un projet qui a reçu deux financements : un financement propre du LGP2 et un autre par l'index Glyco@alps. Il s'intitule « développement d'un produit d'hygiène féminine mono matériaux à partir de produits 100 % biosourcés et biodégradables ». Ce projet est un vrai challenge tant du point de vue économique et sociétal que scientifique.

En effet, les produits d'hygiène féminine sont actuellement composés de 50 % de produits pétrosourcés et ont un coût non négligeable pour les femmes.

Notre objectif est de créer une protection d'hygiène féminine à faible coût à partir d'une seule ressource locale par des procédés simples.

En effet, on peut considérer la serviette hygiénique féminine comme un multicouche composé :

- d'un voile doux drainant
- d'un pad absorbant
- d'un papier imperméable.

Un voile doux drainant qui peut être obtenu à partir de mat de fibres peu liées, riches en lignine.

Le pad absorbant est, dans notre stratégie, biosourcé : c'est une mousse lignocellulosique extrêmement poreuse avec addition ou non de superabsorbant ou de matières permettant une résistance à l'état humide du système.

La partie imperméable peut être un mat de fibres riches en lignine, densifié par thermocompression ou compression ultrasonore.

L'ensemble est scellé par une colle biosourcée ou par soudage ultrason.

Le travail sur les pads absorbants est un vrai challenge sociétal et un consortium dont nous sommes partenaires est en cours de création. Il est mené par l'université de Stanford. Il rassemble donc deux universités, une ONG et des entreprises africaines locales. L'objectif est de créer une open source regroupant les alternatives biosourcées, l'étude des adsorptions, de la rétention des pads et les procédés facilement applicables à toutes les ressources locales telles que les fibres de bananiers ou la Jacynthe d'eau.

En ce qui concerne les projets à long terme, j'aimerais travailler davantage sur la lignine pour ses propriétés amphiphile et antimicrobienne. Je souhaite également continuer à travailler sur les

biocomposites et la caractérisation. Pour cela, je souhaiterais m'intéresser davantage à l'étude multiéchelles sous contrôle environnemental (humidité et température).

VI. Annexes

Annexe 1



Development of 100% bio-based, biodegradable and mono-material feminine hygiene products

*Kick-off meeting Glyco@Alps
15th of November 2022, Grenoble*

C. Sillard, J. Vigié, R. Peyroux,
E. Mauret, I. Desloges, Q. Charlier, J. Bras



Univ. Grenoble Alpes



Increasing **feminine population**

Feminine hygiene products market :
20.9 million to \$27.7 million by 2025
5.8% annual growth rate

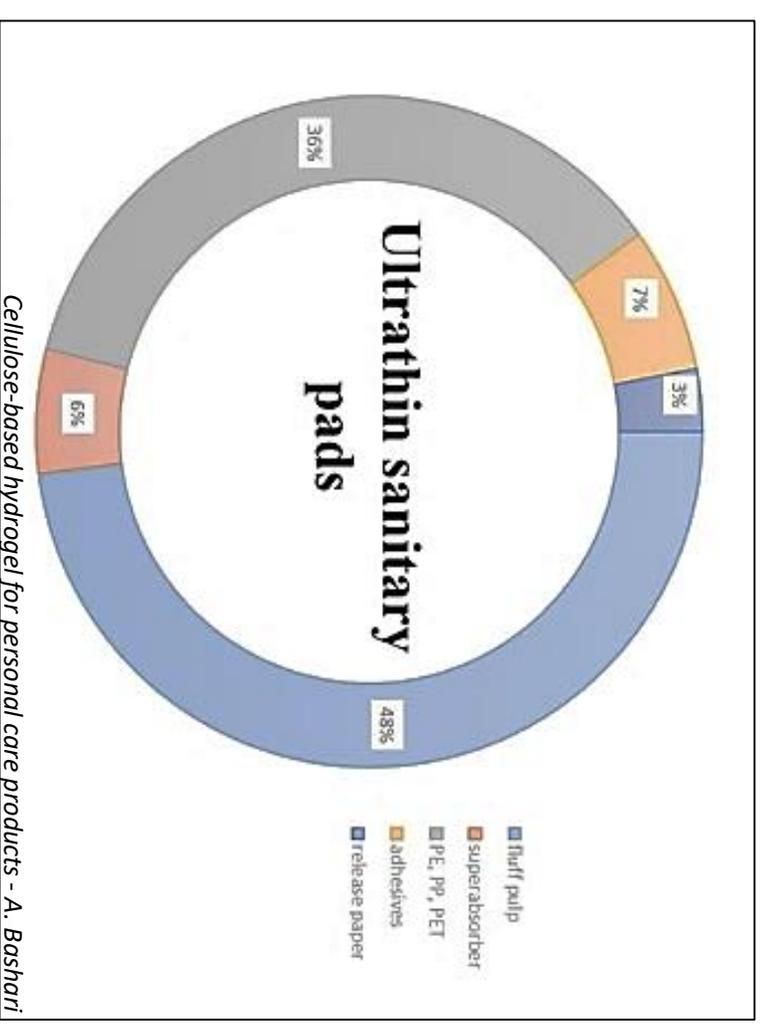
Environnemental issues

50 % of petroleum-based polymers:
36% of PP, PET, PE
6% of superabsorber



Societal and economic issues

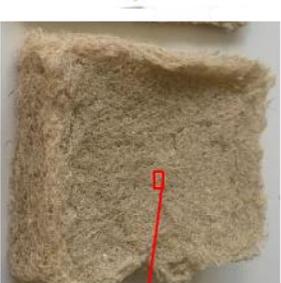
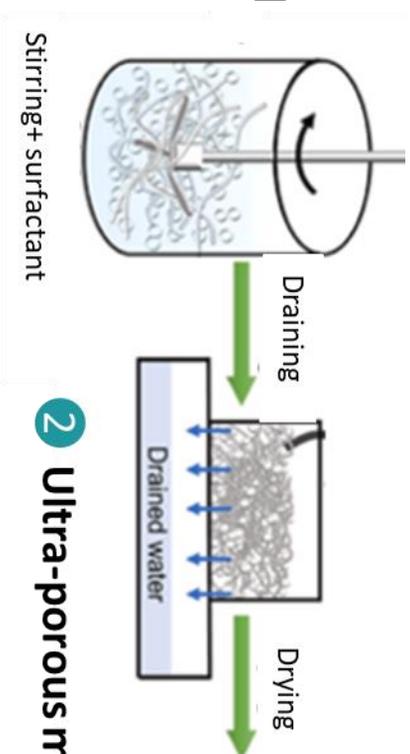
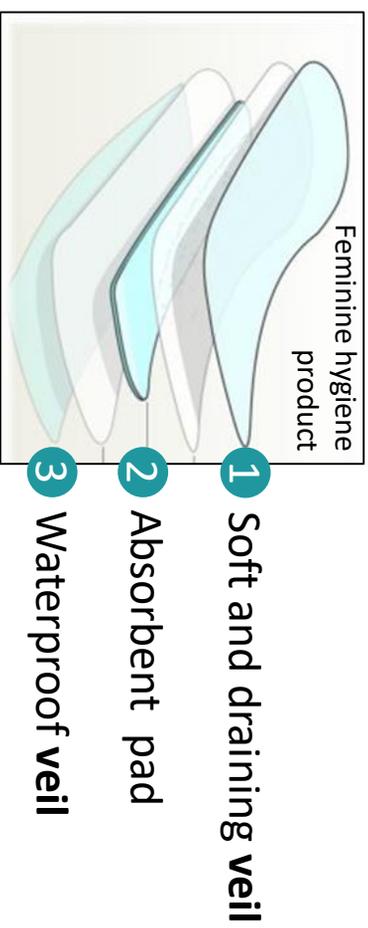
10€ per month for a woman in France
In many countries, these products are unaffordable.



Development of 100% biobased, biodegradable and low cost feminine hygiene products, using simple existing processes and local resources

Objectives

To develop **specific fibrous structure** for each component of the multilayer from **single widely available biobased raw material** and **simple processes**



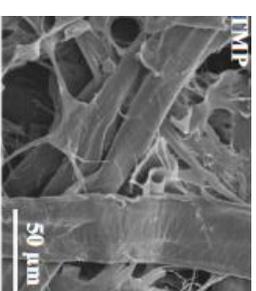
2 Ultra-porous media by foaming and drying



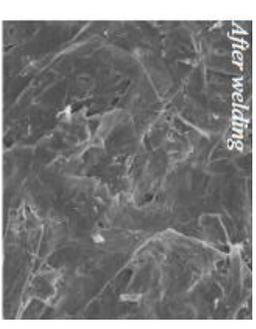
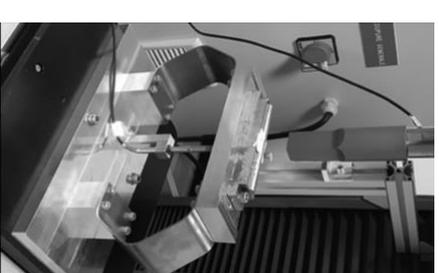
Lignin-rich fibres
(e.g. bamboo)



1 Unpressed freely dried paper



3 Dense barrier paper by thermo-pressing or US welding



Annexe 2

Nom du projet : **MEDICELL**

Taille maximum du dossier : **5 pages**

Les dossiers excédant 5 pages ne seront pas évalués

Le dossier concerne : (Ne cocher qu'une seule case)

Appel à Projet PolyNat

Appel à Projet PolyNat-Tec21

Rappel, pour les dossiers de candidature avec le LabEx Tec21, les projets doivent être portés par un laboratoire externe au périmètre Tec21/PolyNat (hors 3SR, LRP, LGP2)

1. Présentation du projet (1 page)

Titre du projet : design of MEDical device from CELLulose nanostructure

Laboratoire porteur du projet : LGP2

Nom, fonction, mél et téléphone du porteur : Evelyne Mauret (Pr) / Cécile Sillard (IE), evelyne.mauret@grenoble-inp.fr, cecile.sillard@lgp2.grenoble-inp.fr, 0476826936

Laboratoire(s) partenaire(s) du projet : CERMAV, CTP, DPM, LGP2

Nom et fonction des partenaires associés :

LGP2 : Evelyne Mauret (Pr), Cécile Sillard (IE), Naceur Belgacem (Pr), Alain Dufresne (Pr), Isabelle Desloges (EC), Bastien Michel (PhD)

CTP : Elisa Zeno (PM), Valérie Meyer (PM)

DPM : Isabelle Baussanne (CR), Annabelle Geze (MdC)

CERMAV : Sebastien Fort (DR)

Défi(s) du Carnot PolyNat correspondant à la thématique du projet :

- Défi 1 :** Obtention de briques élémentaires biosourcées
- Défi 2 :** Fonctionnalisation des briques élémentaires biosourcées pour de nouvelles propriétés originales
- Défi 3 :** Auto-assemblage contrôlé et nano-organisation des briques élémentaires biosourcées
- Défi 4 :** Procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux fonctionnels biosourcés

Résumé du projet :

Ce projet consiste à utiliser des MFC (cellulose microfibrillée) et plus particulièrement leur grande surface spécifique et leur charge de surface pour contrôler l'adsorption et le relargage de médicaments (antiseptiques et antidouleurs). Afin de contrôler ces phénomènes, plusieurs stratégies sont envisagées : elles sont basées principalement sur des interactions ioniques, et sur l'adsorption par les MFC de principes actifs conjugués ou non.

Pour cela, 4 laboratoires et 5 équipes ont regroupé leur expertise pour mieux « designer » la surface des MFC, synthétiser des principes actifs conjugués et contrôler les phénomènes d'adsorption et de relargage. L'utilisation de réservoirs de principes actifs nanoparticulaires à base de cyclodextrines permettra potentiellement un relargage multi-étapes grâce à leur dispersion au sein des dispositifs. Tout ceci sera réalisé grâce à plusieurs stagiaires de master et un ingénieur d'étude au sein des équipes et au soutien d'un doctorant qui sera fortement impliqué (Bastien Michel financement Glyco@alps).

2. Description scientifique du projet (1 à 2 pages)

❖ Contexte du projet

In this project, we intend to use **MicroFibrillated Cellulose (MFC)** to develop a novel class of biomaterial substrate with controlled release of active molecules for medical applications [1] like wound dressing, gauze. It will offer clear and expected solutions for limiting infection, pain and recurrence in several cases like surgery, burned skin, wound healing.

In this project, researchers from 4 partners (DPM, CTP, CERMAV, LGP2) will join their effort to propose **innovative solutions to monitor adsorption-desorption of drugs** onto these high specific area materials which are MFC. New expertise would become possible with this MediCell project.

❖ Positionnement du projet

During the last decade, the interest towards MicroFibrillated Cellulose (MFC) exponentially increased due to their outstanding properties and the industrialization. They are now intensively used in nanocomposites, coating slurries... and more recently, since 2012 [2], as drug delivery systems. Their use in such biomedical materials is of interest as shown by recent conferences or scientific reviews.

This project is a continuation of an ANR project (CELLICAL), which end up in January 2020. Some interesting results were collected and valorized (one thesis defended [3], one article accepted and 2 submitted). This new project could supplement expertise in biomedical applications with a new innovative approach no more based on functionalized MFC by grafting but on adsorption and ionic interactions.

The controlled delivery of antiseptics or drugs can offer significant upside to reduce side effects, decrease accumulated dose, and enhance the efficacy of some surgery. Both antiseptics and drugs with different modes of action will be chosen to be adsorbed onto the microfibrillated cellulose device. Bioactive molecules will be thus adsorbed onto microfibrillated cellulose using several strategies. The idea is to control and limit burst effect to favor a prolonged release, using cyclodextrins and nanocyclodextrins like reservoir. These approaches based on biocompatible and biodegradable linkers should limit burst effect and allow slow drug release for sustained activity. Such strategy using MFC has been performed only since 2012 but with hydrophobic drugs. Recently some studies from partners showed a great interest of using modified cyclodextrins for the control of drug delivery.[4]

❖ Objectifs, retombées et résultats attendus

The project intends to propose innovative strategies using microfibrillated cellulose for drug adsorption-desorption at multi-stages by using MFC high specific area, ionic interactions or physical entanglement of drug reservoir such as cyclodextrin nanoparticles.

One key issue will concern the design of new molecules but also a better understanding of phenomena involved in prolonged drug release systems

The originality of the project relies on several points:

- (i) the medical application of microfibrillated cellulose with new strategies,
- (ii) the microfibrillated cellulose properties which allow to envisage the formation of a system to be implemented locally, directly at the site of the surgery or burns or wounds, for the controlled release of drugs. This approach is original as it opens the way to local treatments instead of invasive general treatments.
- (iii) the activation by strong adsorption of MFC with generic drugs and their sustained release which further broadens the possible uses of this high potential material,
- (iv) the preparation of new bioactive molecules as anti-septic or anti-pain specially designed for monitoring adsorption phenomena,
- (v) the interactions with drug reservoir that might help in multi-stages prolonged release phenomena,
- (VI) the study of the drug release after/and during mechanical loads to target specific medical applications.

❖ Risques associés au projet

Risk	Probability	Impact	Gravity	Corrective actions
Nano legislation and toxicity	2	5	10	Check legislation, work with bigger "nano", Use green chemistry as much as possible
Strong burst effect	3	3	9	Favor multi-stages structures
Limited desorption	2	3	6	Think about activator like esterase proteins
Intellectual property	2	2	4	strategies out of key patents coming from patent analysis with focus on new adsorptions phenomena.

❖ Valorisation du projet et retombées industrielles

Indiquer si le projet répond aux critères suivants :

Le projet pourrait :

- Aboutir à une application industrielle réelle
- Faire l'objet d'une pré-maturation (CNRS, IDEX, etc)
- Être soutenu par une SATT (maturation, incubation)
- Mener à un dépôt de brevet
- Aboutir à un prototype/dispositif opérationnel (essai pilote)
- Aboutir à la création d'une start-up

❖ Le porteur a-t-il déjà bénéficié d'un financement PolyNat :

- Oui, le projet : *Nom du projet + année* Non (jamais en tant que porteur)

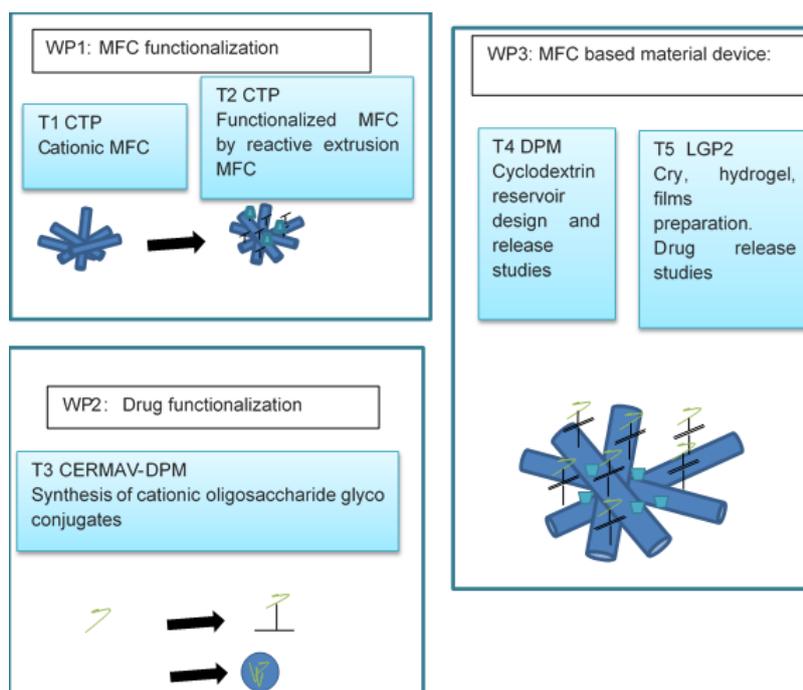
Le projet a mené à des publications, dépôts de brevets, présentations lors de conférences :

- Oui Non

Si oui, indiquer obligatoirement la liste des publications, brevets, conférences : *Cliquez ici pour entrer du texte.*

3. Organisation du projet, planning et soutien demandé (1 à 2 pages)

Organisation et planning



WP1: CNF functionalization for improving adsorption

1.1 Innovative cationic MFC (T1-CTP)

MFC are most of the time anionic which limits interactions with anionic drugs. Designing new cationic MFC could open new possibilities of adsorption. Moreover, recently such cationic MFC have been considered as anti-microbial. Unfortunately, toxic molecules are currently used and new solutions have then to be proposed. Various methods for producing cationic MFC were successfully tested in a previous CTP project (SAC, Super absorbent cellulosic products) and in the PolyNat Cerise project. A proper selection regarding the reagent toxicity will be done in MediCell project, which will also take into account the process repeatability and cost optimization, for producing low and high concentration MFC, with sufficient DS.

1.2 Functionalized MFC by reactive extrusion (T2-CTP)

Recently, CTP acquired a twin screw extruder, able to produce high consistency MFC (20% solid) and simultaneously functionalize them by introducing chemicals directly into the screw. This reactive extrusion is particularly attractive from the industrial point of view as it appeared as an energy efficient process, very flexible and limiting chemical charges. In this project various chemicals will be used for reactive extrusion, chosen among those produced in other tasks or cyclodextrins. The main interest of this approach is to provide strongly adsorbed reagents, for this purpose the adsorption of reagents during extrusion will be evaluated by various means.

WP2: Drug functionalization for improving adsorption

2.1 Synthesis and adsorption on MFC of cationic oligosaccharides-drug glyconjugates (T3 DPM, CERMAV)

Chitosan oligosaccharides, which present both a polycationic character and attractive antibacterial and anti-inflammatory properties, will be used for the immobilization of drugs onto oxidized cellulose by ionic interactions. Chitosan oligomers of different molecular weights will be prepared by enzymatic processes and chemoselectively modified at their reducing end or along the saccharide backbone in order to introduce the drug to be adsorbed. Conjugation of the oligosaccharide part and the drug will rely on metal-free click reactions such as Diels Alder cycloadditions and the nature and length of the spacer arm linking the drug to the oligomers will be easily modulated. In particular, the presence of amide or ester function will allow the release of the drug by in-situ enzymatic cleavage (peptidase, esterase).[5]

WP3: MFC based medical device materials processing and release monitoring

3.1. Cyclodextrin (CD) reservoir design and release studies (T4-DPM) [6]

New colloidal CD cationic nanoparticles have been designed with promising results in drug delivery. These nanoparticles (NP) can have several dimensions and will play the role of drug reservoir; they will be mixed with MFC for better dispersion in a solid substrate. Interactions between NP and MFC will be studied and their dispersions analyzed. The adsorption of an active molecules like metronidazole or ciprofloxacin and their in-vitro release study will be performed to understand multi-level release.

3.2 MFC adsorption, material preparation, mechanical properties and release studies (T5-LGP2)

Hydrogels and films will be produced with functionalized MFC. The adsorption/desorption of drugs, having antibacterial properties, will be studied by QCM-D device for the different gels. The obtained MFC device – drug systems will be submitted to mechanical loading, in wet and dry states and in different humidity conditions. The release of active molecules will be analyzed during mechanical compression. In order to evaluate the impact of loading on the gel properties, their antibacterial activity will be measured before and after mechanical tests.

Soutien financier nécessaire au projet

To overcome the challenges previously described, three main work packages have been identified. The PolyNat project will take place in 2020 and require 3 master trainees a, one IUT or BTs trainee and 1 engineer

Demande en personnel:

[1] P. Laurén, « Biomedical applications of nanofibrillar cellulose », p. 72.

- [2] « Kolakovic et al. - 2012 - Nanofibrillar cellulose films for controlled drug .pdf » .
- [3] « theses.fr – Hippolyte Durand , Fonctionnalisation de nanofibrilles de cellulose pour le développement de dispositifs médicaux biosourcés.html ».
- [4] Josias B.G. Yameogo, et al, « Progress in Developing Amphiphilic Cyclodextrin-Based Nanodevices for Drug Delivery », *Current Topics in Medicinal Chemistry*, vol. 14, n° 4, p. 526-541, 2014.
- [5] « Bliman et al. - 2018 - Enzymatically Activated Glyco-Prodrugs of Doxorubi.pdf » .
- [6] A. Gèze, et al « Colloidal systems made of biotransesterified α , β and γ cyclodextrins grafted with C10 alkyl chains », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29, n° 2, p. 458-462, mars 2009.

Annexe 3

X ray photoelectron spectroscopy (XPS)



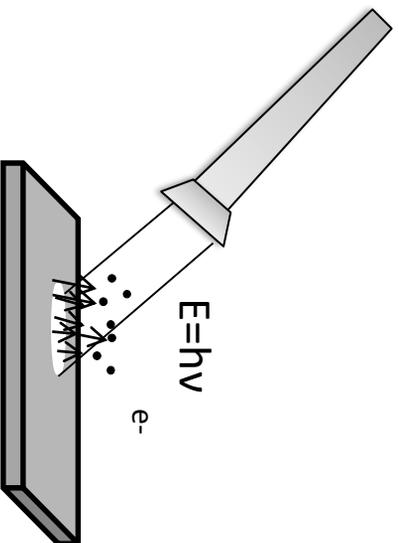
Matbio coffee connect 07/02/2022

Hertz in 1887 discovered photoelectric properties

Einstein (Nobel Price 1921) in 1905 explained it :

By absorbing a photon, an atom gains an energy amount equal to $h\nu$

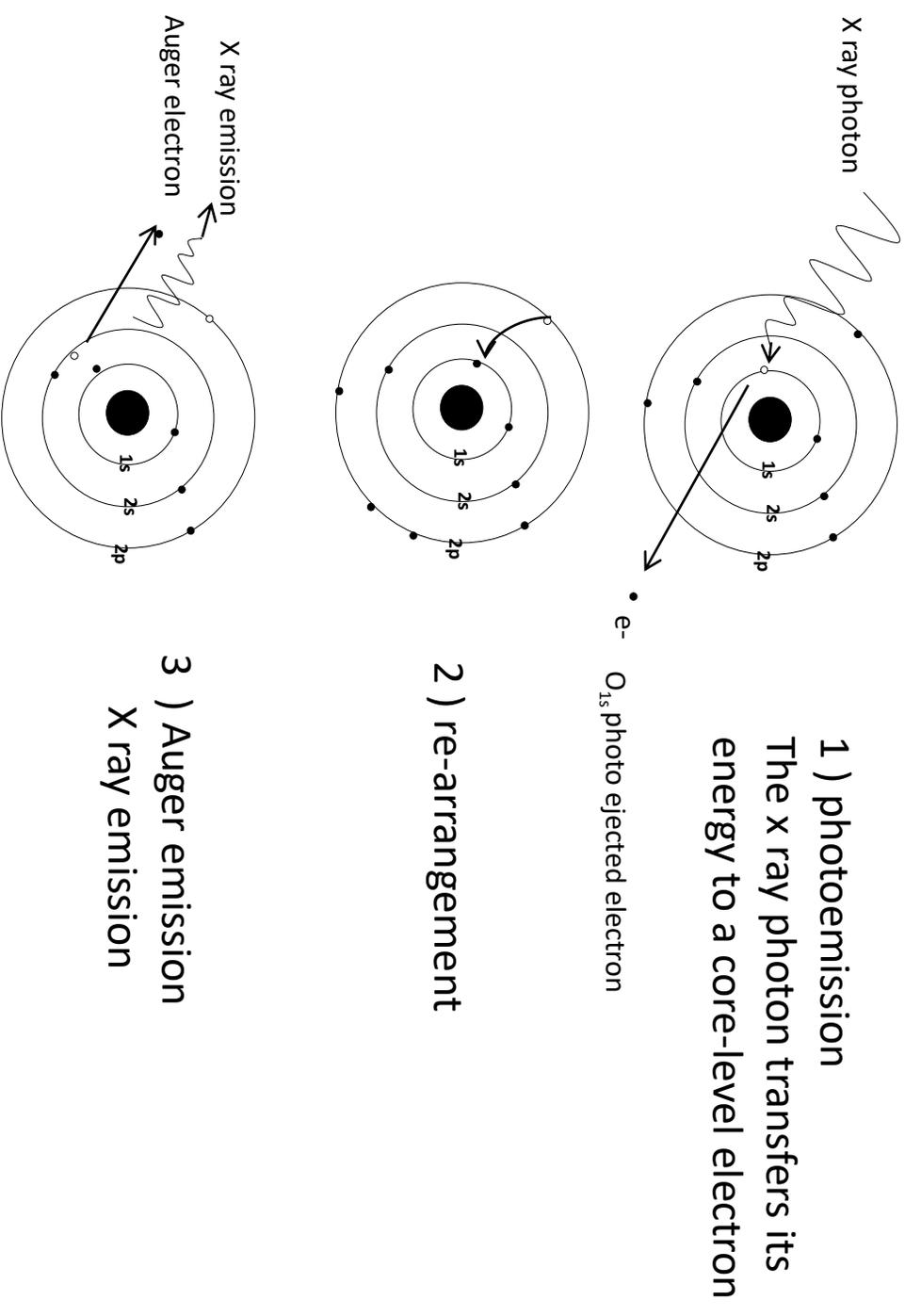
$$h = \text{Planck's constant and } \nu = \frac{c}{\lambda}$$



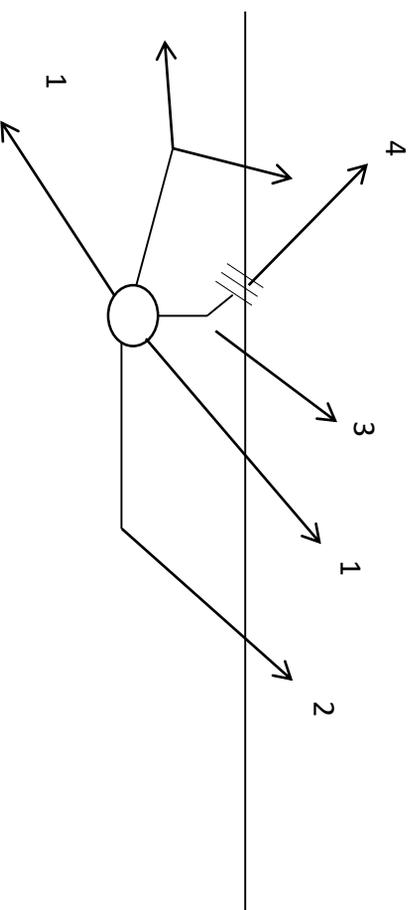
Surface irradiated by a photon source of sufficiently high energy will emit electron

- Developed by prof K Siegbahn in the 50's (Nobel price 1981). The first works were based on copper and cupric oxide. A shift between the core electron ($1s$) of these 2 chemicals was observed. The name of ESCA was proposed.
- Surface sensitive spectroscopy elemental analysis (0 to 100\AA)
- Non destructive technique
- Semi quantitative technique
- Information on the chemical nature and state of the detected elements

Theory : Atom irradiated by photon source



Example of the oxygen atom



1 No collision: electrons keep the same energy and direction

2 elastic collision: electrons keep the same energy and change direction

XPS

3 quantify inelastic collision: electrons change their energy with a quantified loss and change direction due to plasmon interaction

4 inelastic collision with one electron: electrons change energy with continuous loss and change direction

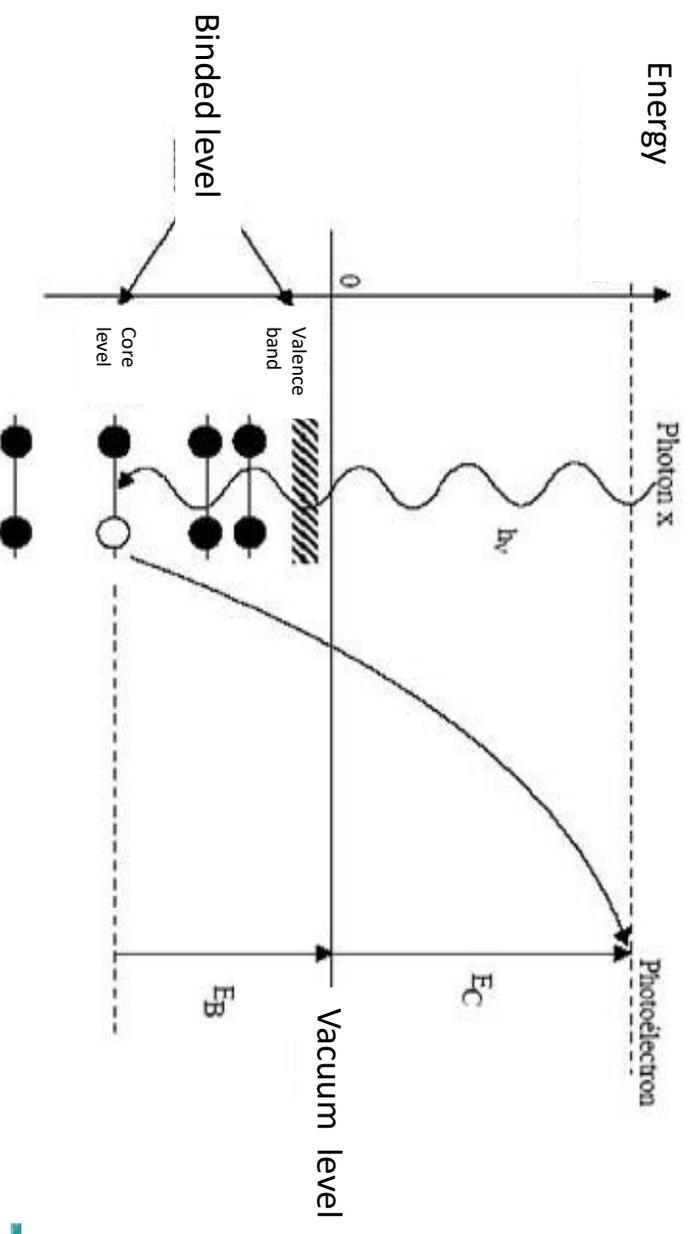
$$E_B = h\nu - E_C - W_S$$

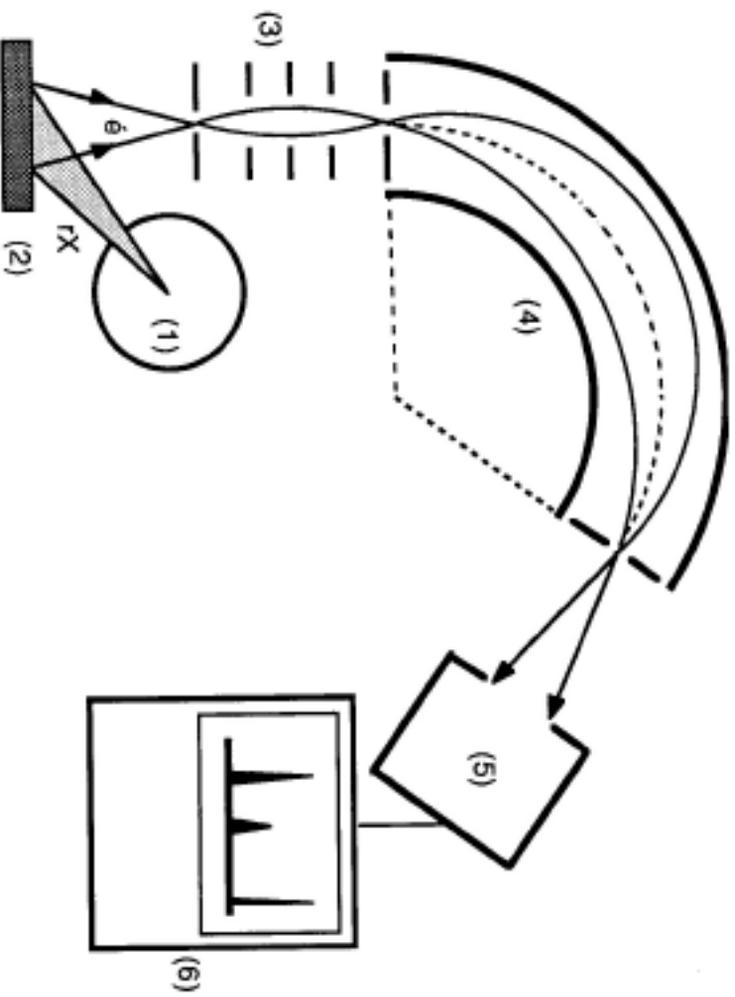
E_B : binding energy (calculated)

E_C : kinetic energy (measured)

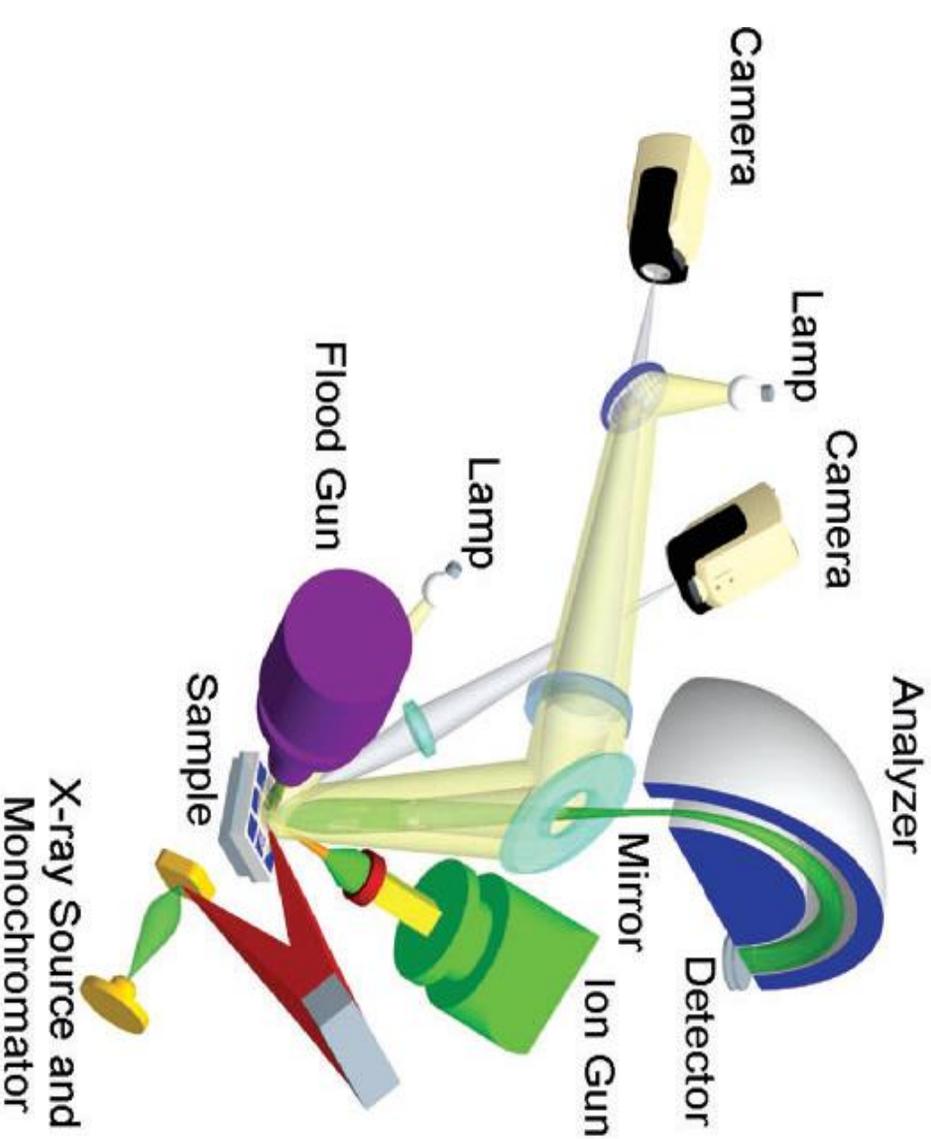
W_S : work function is the minimum of thermodynamic work needed to remove an electron from a solid to a point in the vacuum immediately outside the solid surface. It is a constant and depends to the analyzer device

$h\nu$ = known (from Al or Mg)





- 1 photon source
- 2 sample under ultra high vacuum
- 3 delaying lens system
- 4 analyser
- 5 detector
- 6 computer

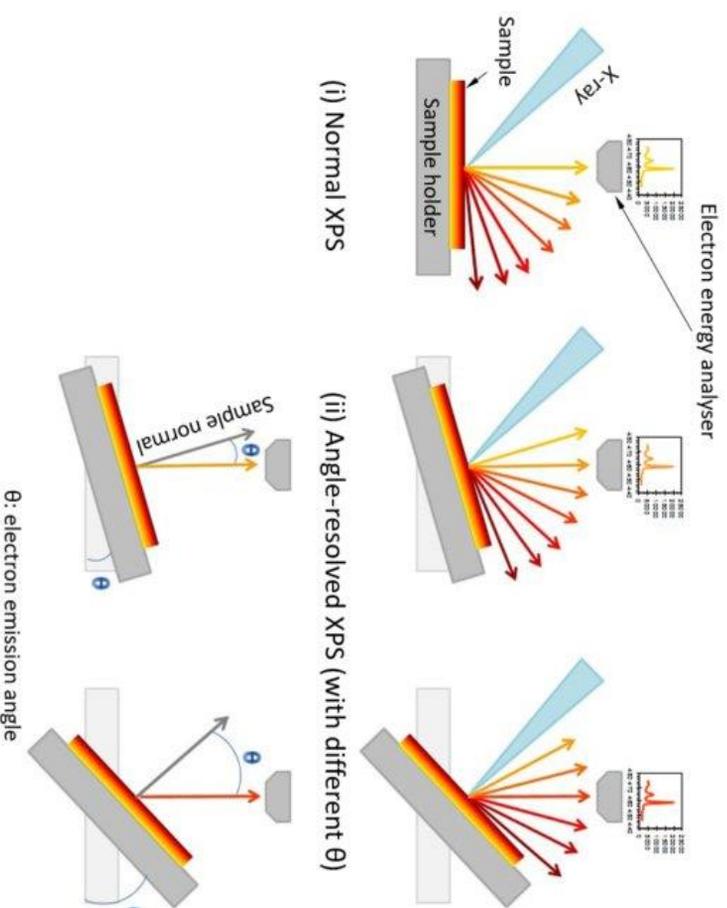


Al X ray source

Ion gun for leaching and to obtain a depth profile

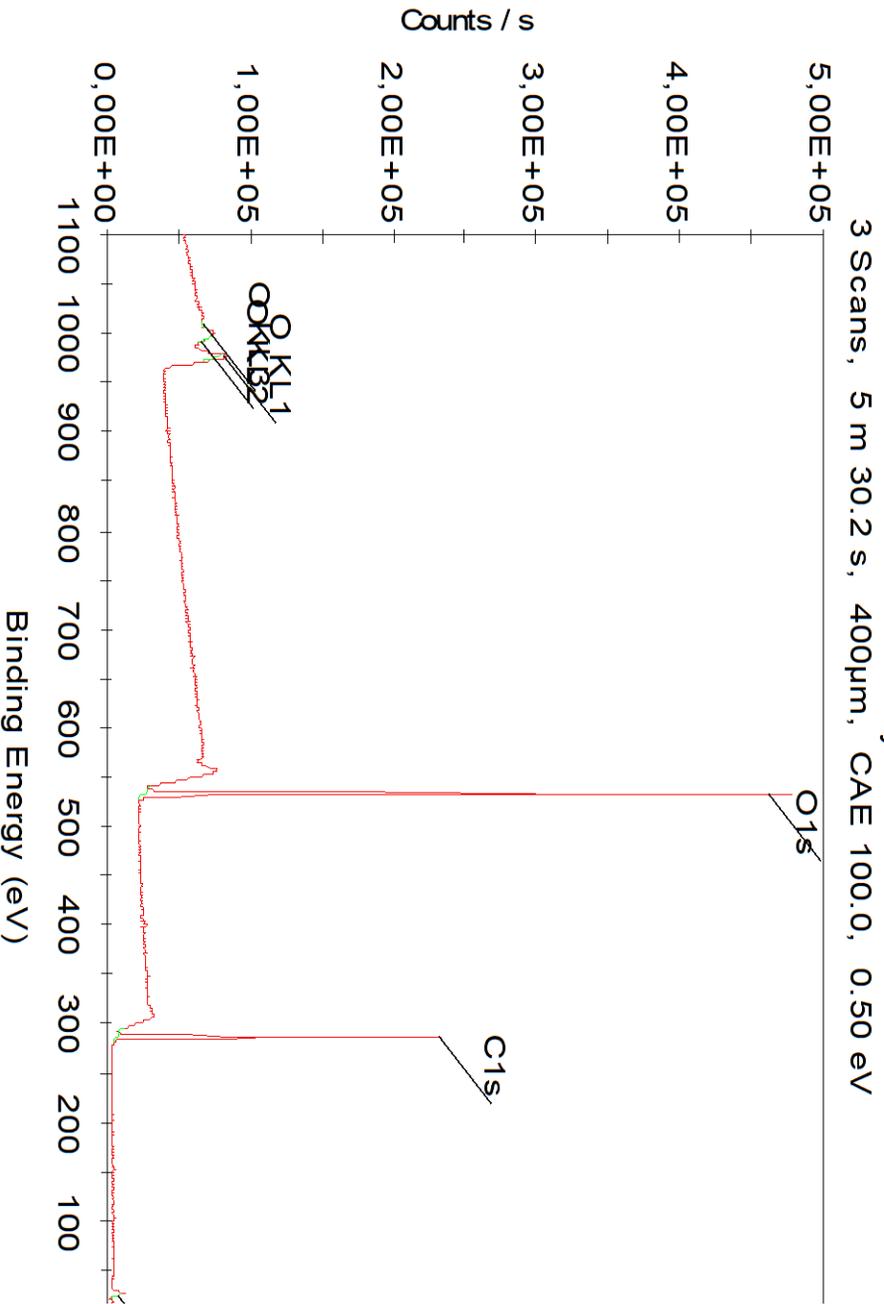
Flood gun for insulating materials

As photoelectrons are lost during the photoemission process a positive charge will build up on the sample. As this occurs, the kinetic energy of the emitted photoelectrons will decrease resulting in a shift to higher binding energies of the observed peaks in the spectrum a low energy electron flood gun is used to replace emitted electrons.



Accurate sensitivity and enable to analyse complex multilayer materials

- Spectra obtained represent the binding energy versus intensity
- Ray intensity is linked to the atomic concentration N. This intensity decreases by an exponential law with the exited atom depth analyzed .



- For example: if we want to compare 2 elements named A and B

$$(N_A/N_B) = (I_A/S_A) * (S_B/I_B)$$

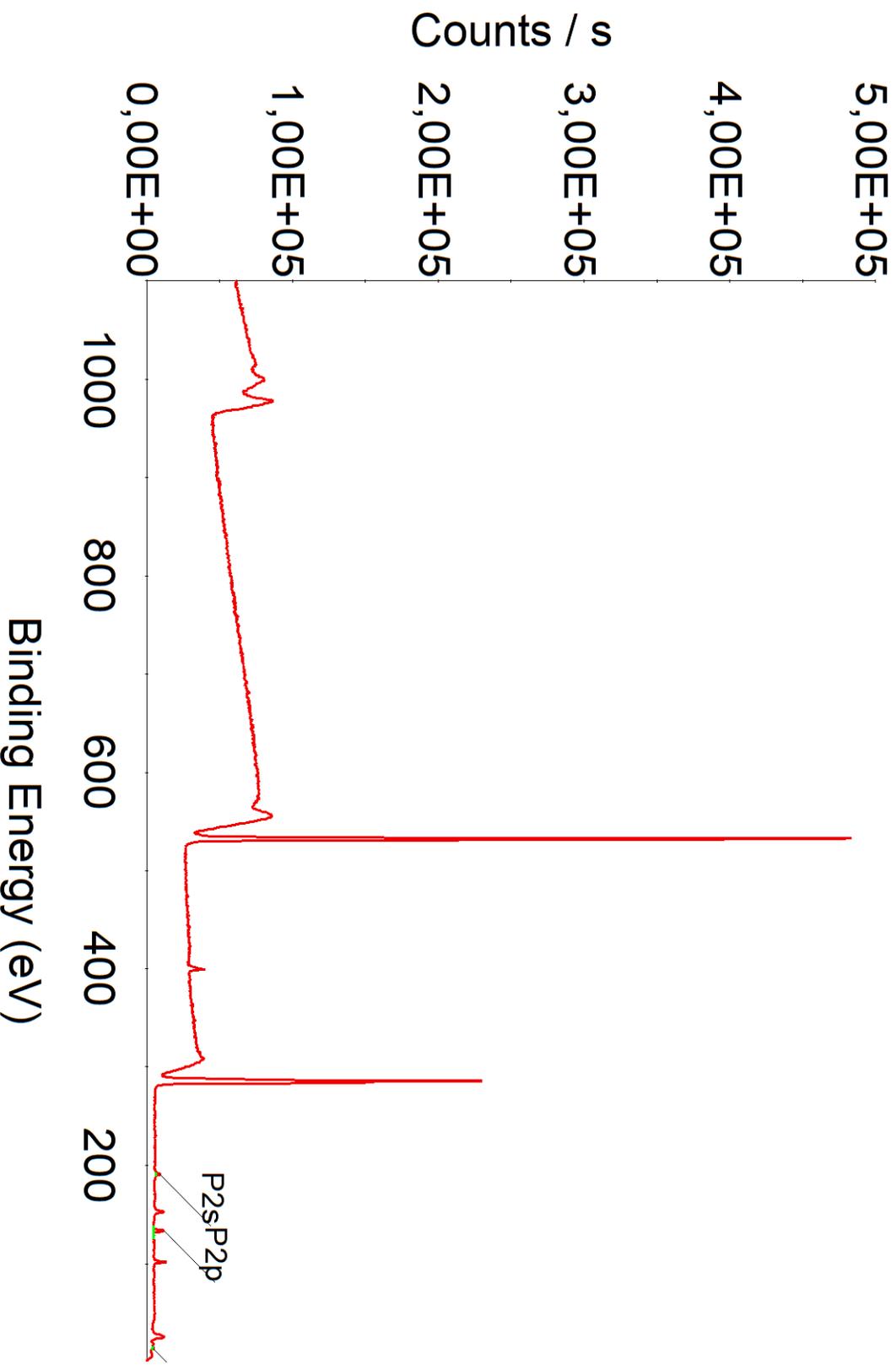
- I the peak area
- S: sensibility factor that depends on efficiently section (scan size of the X ray beam), attenuation length (specific for each element), and transmission function (depending of the device)

Line position by element for Al K α X rays



Atomic Number/Element	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	Photoelectron Lines						K _{L1}	Auger Lines								
						3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}		4p _{3/2}	K _{L1} L ₂₃	K _{L1} L ₂₃ S ₂₃	K _{L1} L ₂₃ S ₂₃ ^{2p}					
3 Li	56																				
4 Be	112																				
5 B	189																				
6 C	285																				
7 N	398																				
8 O	531																				
9 F	685																				
10 Ne	863																				
11 Na	1072																				
12 Mg	1303																				
13 Al	118																				
14 Si	151																				
15 P	188																				
16 S	228																				
17 Cl	271																				
18 Ar	320																				
19 K	380																				
20 Ca	440																				
21 Sc	499																				
22 Ti	561																				
23 V	626																				
24 Cr	696																				
25 Mn	769																				
26 Fe	845																				
27 Co	925																				
28 Ni	1009																				
29 Cu	1097																				
30 Zn	1195																				
31 Ga	1301																				
32 Ge	1448																				
33 As	1559																				
34 Se	1699																				
35 Br	1872																				
36 Kr	2077																				
37 Rb	2315																				
38 Sr	2592																				
39 Y	2911																				
40 Zr	3273																				

XPS Survey



The atom's core level binding energy is sensitive to the chemical environment

This phenomenon, called chemical shift, induces binding energy variation.

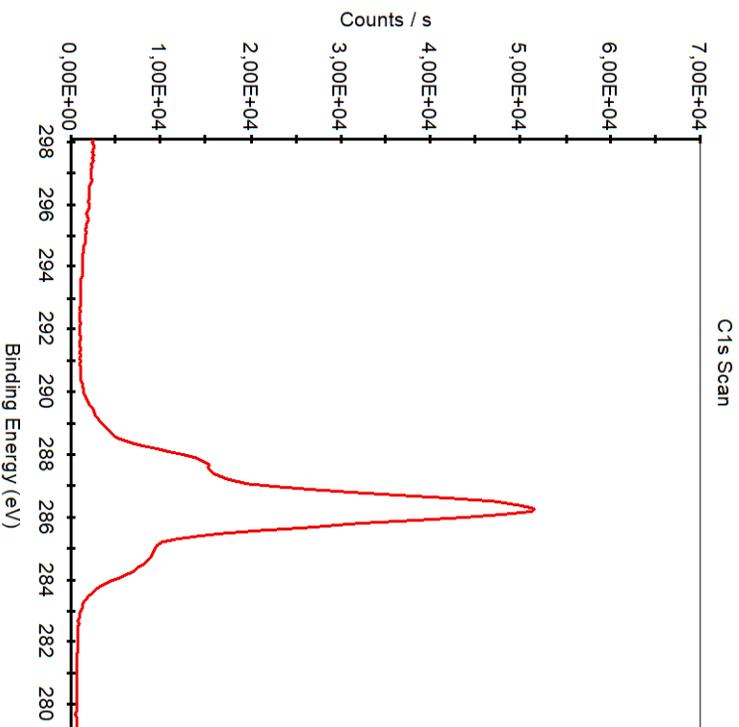
This variation is related to electronic changing state, the nature of the chemical binding and the oxidizing degree.

It is independent and additive.

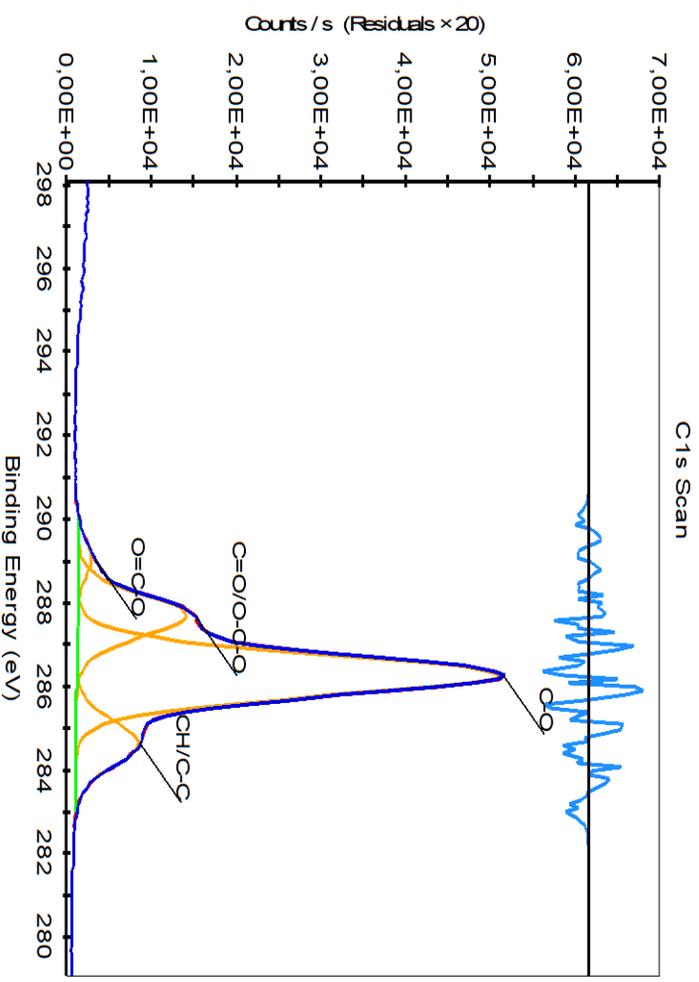
In first approximation this shift is the same for all core levels

Results are not immediate: special fitting is required

Chemical shifts : the fitting is user-dependent



Raw data



Fitting with a software

Fitted spectrum

Avicell

XPS applied to lignocellulosic materials

XPS applied on lignocellulosic materials

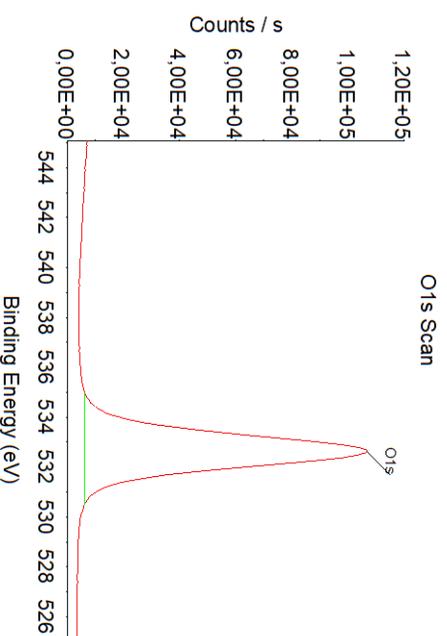
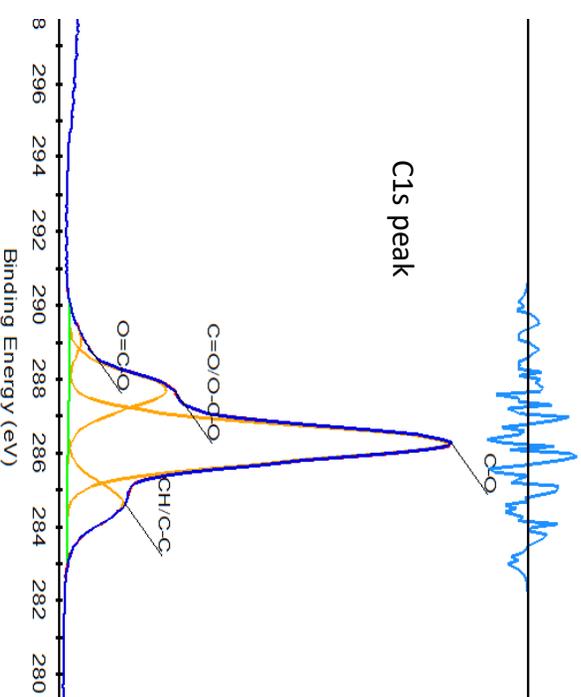
The Gray's group in 1978's was the first to report the use of ESCA for cellulose substrate materials.

Almed et al in 1987 decomposed the C1s peaks in 3 entities 285 C-H, 286,7, C-O, 288,3 ,O-C-O/C=O)

In 1990 saphiera et al showed that after corona treatment a O=C-O peaks appeared

Belgacem *et al.*, in 1995 showed that in reality cellulose is responsible of only 2 peaks, the C-O one and the O-C-O and for the 2 others peaks (C-H /C-C) corresponds to lignin, extractives, wax... and O=C-O to hemicelluloses.

Johnson *et al.*, in 2004 and 2005 confirmed this attribution for getting reproducible analyse for cellulosic materials and it is possible to decompose the O1s peak



O1s peak

Avicell

Determination of lignin and extractives content for unbleached kraft pulp

$$\% \text{ extractible in surface} = \frac{O/C \text{ (before extraction)} - O/C \text{ (after extraction)}}{O/C \text{ (extractives)} - O/C \text{ (after extraction)}}$$

$$\% \text{ lignin in surface} = \frac{O/C \text{ (pulp sample)} - O/C \text{ (pure pulp)}}{O/C \text{ (lignin)} - O/C \text{ (pure pulp)}}$$

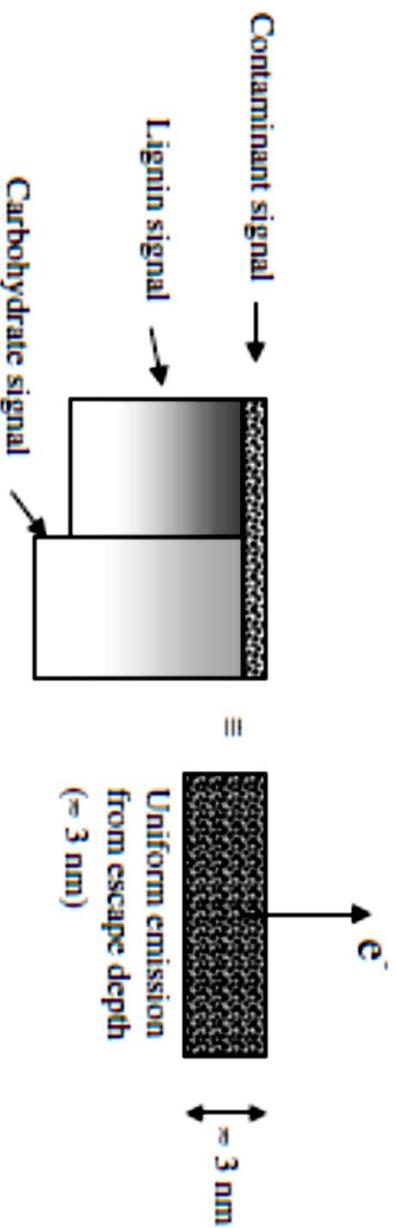
Gray et al al took into account of the contamination of the sample

Prerequisites

The composition of the analyzed volume is uniform

Cellulose and hemicellulose are represented by C_6O_5 $M=162,1$ g/mol

The considered lignin component is the Freudenberg one $C_{9,92}O_{3,32}$ $M= 183,5$ g/mol



For measuring O/C used for the lignin content a correction is proposed

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{(N_o/N_c)_{\text{pulp, corrected}}} \\
 &= \left\{ \left[\frac{1 + (N_o/N_c)_{\text{cellulose, measured}}}{1.833} \right] \right. \\
 & \quad \left. \times \left[\frac{1}{(N_o/N_c)_{\text{pulp, measured}}} + 1 \right] \right\} - 1
 \end{aligned}$$

Mole fraction of lignin on the surface

$$S_L = \frac{L}{L + S} = \frac{5 - 6(N_o/N_c)}{1.68 + 3.92(N_o/N_c)}$$

$$W_L = \frac{1.132 S_L}{1 + 0.132 S_L}$$

Weight fraction of lignin on the surface

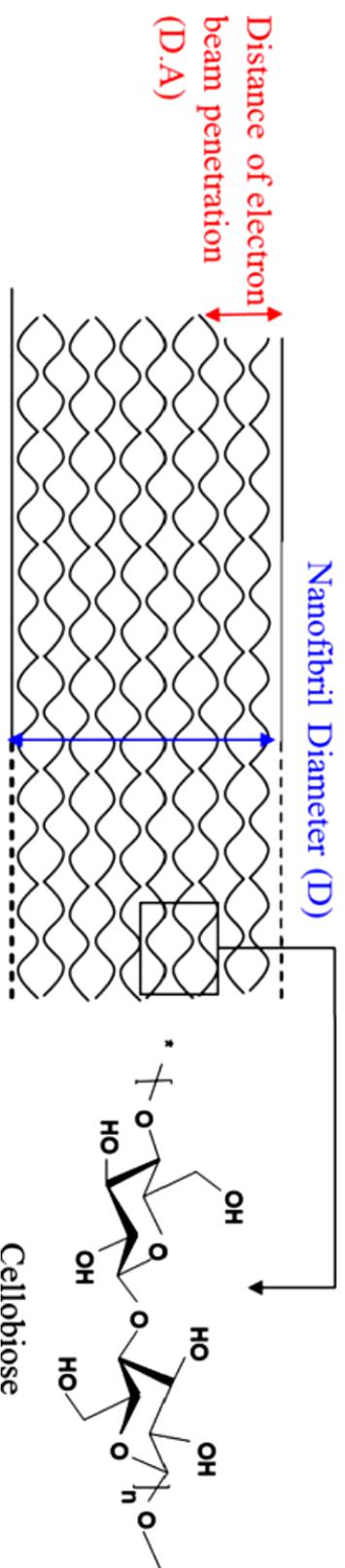
$$S_L = \frac{L}{L + S} = \frac{5 - 6(N_o/N_c)}{1.68 + 3.92(N_o/N_c)}$$

$$DSS = \frac{M_{AGU} \times x}{(100 \times M_N) - (M_{group_grafted} \times x)}$$

- DSS is the surface degree of substitution
- M AGU is the molar weight of anhydroglucose unit 162,2 g/mol
- M_N molar weight of nitrogen
- M group –grafted molar weight of the grafted moieties
- X the mass concentration of nitrogen (derived from the area of N1s peak in the XPS low resolution survey spectra)

$$DSI = \frac{N_{AGUtot} \times DS - N_{AGUsurf} \times DSS}{N_{AGUtot} - N_{AGUsurf}}$$

where N_{AGUtot} is the total number of cellulose chains which contains the cross section of one nanofibril, $N_{AGUsurf}$ corresponds to the number of cellulose chains under scrutiny during the XPS measurements, as represented in the Scheme 2. The DS and the DSS are the degree of substitution calculated from elemental analysis and XPS measurements, respectively. N_{AGUtot} number was calculated as follow:



Scheme 2 Schematic representation of cellulosic chain contained in one NFC with different parameters used for the calculation of the degree of substitution interne (DSI)

C1(C-H)	284.77	10263,81	16,4%
C2(C-O)	286.42	38299,72	61,3%
C3(O-C-O and or (C=O)	287.84	11981	19,2%
C4 acid carboxylic	289.16	1930,99	3,1%
		62475,52	

Table of C1 decomposition: C1/C3 should be interesting for grafting because it reflects the number of aliphatic carbon groups per glucose unit

Technique	Auger Electron Spectroscopy	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Energy Dispersive Spectroscopy	X-Ray Fluorescence	X-Ray Diffraction	Secondary Ion Mass Spectrometry, Dynamic	Time - of - Flight SIMS, Static	Fourier Transform Infrared	Atomic Force/ Scanning Tunelling Microscope
Abbreviation	AES	XPS or ESCA	EDS	XRF	XRD	SIMS	TOF-SIMS	FTIR	AFM/STM
Primary Excitation	Electron	X-Ray	Electron	X-Ray	X-Ray	Ions	Ions	IR radiation	
Detected Secondary Elemental Range	Auger Electron	Photoelectron	X-Ray	X-Ray	X-Ray	Substrate ions	Substrate ions	IR radiation	Surface Topography
Lateral Resolution	3-92	3-92	3-92	6-92	Crystalline materials	1-92	1-92	NA	NA
Detected Depth	200 Å	10 µm	1 µm	1 cm	30 µm	60 µm	2000 Å	10-100 µm	<0.1 Å
Detection Limit	30 Å	30 Å	1 µm	Bulk	0.1-10 µm	0-10 µm	15 Å	20 Å-1µm	0.1 Å (vertical resolution)
Quantitative?	1%	1%	0.1%	ppb	1%	ppm	ppm	ppm	NA
Accuracy ±	Semi	Semi	Yes	Yes	Semi	Yes	Semi	Yes	NA
Depth Profile?	30%	0%	10%	10%	10%	30%	100%	5%	1-2 Å
Analyze Insulator	Yes	Yes	No	No	Yes, with angles	Yes	No	Yes	No
Identify Organics?	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Chemical State ID?	No	Some	No	No	Some crystalline	No	Yes	Yes	No
	Some	Yes	No	No	Yes	No	Molecular species	Chemical Bond Information	No

- «Belgacem, M. N., G. Czeremuszkin, S. Sapiuha, et A. Gandini. 1995. « Surface Characterization of Cellulose Fibres by XPS and Inverse Gas Chromatography ». *Cellulose 2* (3): 145-57. <https://doi.org/10.1007/BF00813015>.
- Bourbigot, Serge, Michel Le Bras, Léon Gengembre, et René Delobel. 1994. « XPS Study of an Intumescent Coating Application to the Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol Fire-Retardant System ». *Applied Surface Science* 81 (3): 299-307. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90287-9](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90287-9).
- Danielache, Sebastian, Motohiro Mizuno, Shingo Shimada, Kazunaka Endo, Tomonori Ida, Kazuchiyo Takaoka, et Ernst Z Kurmaev. 2005. « Analysis of ¹³C NMR Chemical Shielding and XPS for Cellulose and Chitosan by DFT Calculations Using the Model Molecules ». *Polymer Journal* 37 (1): 21-29. <https://doi.org/10.1295/polymj.37.21>.
- Eronen, Paula, Monika Österberg, et Anna-Stiina Jääskeläinen. 2009. « Effect of Alkaline Treatment on Cellulose Supramolecular Structure Studied with Combined Confocal Raman Spectroscopy and Atomic Force Microscopy ». *Cellulose* 16 (2): 167-78. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9259-8>.
- Gardner, D. s. d. « SURFACE CHARACTERIZATION OF CARBON FIBERS USING ANGLE-RESOLVED XPS AND ISS ». 9. Ghanadpour, Maryam, Federico Carosio, Per Tomas Larsson, et Lars Wågberg. 2015. « Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials ». *Biomacromolecules* 16 (10): 3399-3410. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01117>.
- Gray, Derek G., Morag Weller, Nilgun Ulkem, et Agnès Lejeune. 2010. « Composition of Lignocellulosic Surfaces: Comments on the Interpretation of XPS Spectra ». *Cellulose* 17 (1): 117-24. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9359-0>.
- <http://www.lasurface.com/accueil/> »
- Hultén, Anette Heijnesson, Jiri Basta, Per Larsson, et Marie Ernstsson. 2006. « Comparison of Different XPS Methods for Fiber Surface Analysis ». *Holzforschung* 60 (1): 14-19. <https://doi.org/10.1515/HF.2006.003>.

- Johansson, Leena-Sisko, J.M Campbell, Krista Koljonen, et Per Stenius. 1999. « Evaluation of Surface Lignin on Cellulose Fibers with XPS ». *Applied Surface Science* 144-145 (avril): 92-95. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00920-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00920-9).
- Laine, Janne, Per Stenius, Gilbert Carlsson, et G♦ran Str♦m. 1994. « Surface Characterization of Unbleached Kraft Pulps by Means of ESCA ». *Cellulose* 1 (2): 145-60. <https://doi.org/10.1007/BF00819664>.
- Liang, Chen, Tian Xu, Xiao Wang, Xin You, Shuangquan Yao, et Chengrong Qin. 2018a. « Effects of the Solids Content of TEMPO-Oxidized Cellulose Prior to Freeze-Drying on the Properties of the Dried Materials ». *BioResources* 13 (4). <https://doi.org/10.15376/biores.13.4.8871-8884>.
- 2018b. « Effects of the Solids Content of TEMPO-Oxidized Cellulose Prior to Freeze-Drying on the Properties of the Dried Materials ». *BioResources* 13 (4). <https://doi.org/10.15376/biores.13.4.8871-8884>.
- Ly, B., M.N. Belgacem, J. Bras, et M.C. Brochier Salon. 2010. « Grafting of Cellulose by Fluorine-Bearing Silane Coupling Agents ». *Materials Science and Engineering: C* 30 (3): 343-47. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.009>.
- Missoum, Karim, Julien Bras, et Mohamed Naceur Belgacem. 2012. « Organization of Aliphatic Chains Grafted on Nanofibrillated Cellulose and Influence on Final Properties ». *Cellulose* 19 (6): 1957-73. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9780-7>.
- Satulu, Veronica, Maria Ionita, Sorin Vizireanu, Bogdana Mitu, et Gheorghe Dinescu. 2016. « Plasma Processing with Fluorine Chemistry for Modification of Surfaces Wettability ». *Molecules* 21 (12): 1711. <https://doi.org/10.3390/molecules21121711>.
- Sgiccia, N., M.C. Hawley, et M. Misra. 2008. « Characterization of Natural Fiber Surfaces and Natural Fiber Composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39 (10): 1632-37. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.07.007>.
- Takahagi, T., et A. Ishtani. 1984. « XPS Studies by Use of the Digital Difference Spectrum Technique of Functional Groups on the Surface of Carbon Fiber ». *Carbon* 22 (1): 43-46. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90131-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90131-3).
- Zafeiropoulos, N E, P E Vickers, C A Baillie, et J F Watts. s. d. « An Experimental Investigation of Modified and Unmodified Flax Fibres with XPS, ToF-SIMS and ATR-FTIR », 12. S. d.

Annexe 4



Réunion annuelle sécurité

08/12/2016



Fiche d'exposition CMR et toxiques : nouveau documents.

Manipulateurs extérieurs.

Assurance responsabilité professionnelle.

Déplacement de personnel du laboratoire pour des manipulations dans des laboratoires grenoblois.

Rôle de M.A: remplacement de X.Q.

Intranet

Retour nanosafe

Rappel

- Exposition à tous produits chimiques qui présentent un risque.
- Qui est concerné?
les non permanents(exemple les doctorants) et les **permanents**.
- Cette fiche est complétée et communiquée chaque année aux médecines préventives

Nouveau document :

Signature du manipulateur (**même si RAS!**)

Mise en forme modifiée pour bien indiquer emplacement signature doctorant, responsable de thèse et directeur laboratoire

Mop:416

- Prévenir par mail le directeur de laboratoire ainsi que le responsable de l'équipe concernée.
- Prendre rendez-vous avec un assistant de prévention pour une information sécurité incendie, un badge visiteur lui sera remis:
- Demander un rendez-vous avec la personne responsable de l'équipement soit par téléphone, soit par mail pour la formation au poste de travail
- prévenir systématiquement le responsable de l'équipement des périodes de présence du manipulateur extérieur.
- La personne accueillant devra vérifier la faisabilité des expériences (disponibilités de l'équipement, procédures conformes aux règles en vigueur dans le laboratoire.
- Le manipulateur extérieur doit être muni d'un ordre de mission.

- Le manipulateur extérieur devra être présent uniquement sur la plage horaire de présence des personnels qui le reçoivent.
- Le manipulateur extérieur devra être formé au poste de travail : les risques inhérents à la manipulation devront être clairement identifiés et les EPI adaptés mis à disposition.
- Le manipulateur extérieur ne pourra pas faire d'expérience de chimie tout seul, si cela s'avère nécessaire il devra suivre la formation sécurité complète.
- Si le manipulateur extérieur vient avec des produits chimiques demander les FDS des produits.
- Du fait d'une utilisation non-conforme des équipements par le manipulateur extérieur occasionnant des dégâts réparables ou non, le laboratoire, société doit s'engager à prendre à sa charge tous les coûts de réparation ou de remplacement des équipements concernés

Pour les personnes :

- Non inscrites à la ComUE UGA (doctorants)
- Non salariée de Grenoble INP (chercheurs)

Il est demandé de fournir :

- **1 mois avant l'arrivée au laboratoire**, une attestation d'assurance stipulant la prise en charge des frais médicaux en cas d'accident dans le cadre de l'activité de recherche ou de la visite.
- **Lors de l'arrivée au laboratoire**, une attestation d'assurance maladie-accident personnelle, couvrant la durée du séjour.

- Déplacement du personnel du laboratoire pour des manipulations dans des laboratoires grenoblois.
- Un ordre de mission sera systématiquement signé.
- Ne pas attendre le dernier moment pour obtenir les signatures.

- M.A. remplace X. Q. pour les informations sécurité incendie/accidents.

Rappel: si les nouveaux arrivants doivent avoir une formation complète notamment sur la partie chimie, il n'est pas nécessaire de voir les 2 intervenants sécurité, ils bénéficieront d'une information regroupée.

- M.A siège au CHSCT en tant que responsable service technique.
- Proposition de P.L en tant que le représentant IATS public au CHSCT

The screenshot displays the Intranet portal for 'Grenoble INP pragra'. The browser address bar shows 'intrapragra.grenoble-inp.fr/securete-environnement/mg-securete-environnement-5032313.jsp?RH=INTPAG_FR'. The page features a top navigation bar with links for 'Management', 'Ressources', 'Communication Valorisation', 'Recherche', 'Conception Formation', and 'Réalisation Formation'. A central banner reads 'MG-Sécurité & Environnement'. Below this, there are several content blocks: 'Santé & sécurité au travail' with sub-sections for 'Interlocuteurs', 'Nouveaux arrivants au LGP2', 'Accès aux laboratoires', 'Manipulations', 'Incendie', and 'PFE'; 'Préserver l'environnement' with sub-sections for 'Interlocuteurs', 'Actions', and 'Textes'; 'PROCESSIONS' with a list of items including 'Description', 'Indicateurs', 'Projets', 'Audits', 'Revises', 'Actions', and 'Système documentaire'; 'SÉCURITÉ-ENVIRONNEMENT' with a list of items including 'Description', 'Indicateurs', 'Projets', 'Audits', 'Revises', 'Actions', and 'Système documentaire'; 'Gestion des déchets' with a table of dates and events; 'Enjeux des déchets en 2016' with a list of dates and events; 'MOP-FOR-FIC' with a list of items including 'Management', 'Ressources', and 'Recherches'; and 'Contribuer' with a list of items including 'Type Page libre' and 'Code : 7260949'. A search bar is located in the top right corner. The footer shows 'FR' and the date '01/12/2016'.

Nouvel onglet qui permet d'arriver directement dans la partie sécurité

- Aucune conférence sur les nanocelluloses: 2 posters (1 du LGP2 , 1 sur le self by design qui comportait une étude sur l'abrasion des nanocelluloses et des nanocelluloses recouvert d'Argent (CEA))
- EN résumé, les risques dépendent des substances chimiques, de la taille, de la morphologie, surtout de la surface spécifique.



Application du principe de précaution car il n'y a toujours aucune certitudes.

- Les études toxicologiques menées sont en générales très spécifiques et les conclusions sont sur une ou plusieurs lignes de cellules très spécifiques et souvent les doses appliquées sont massives.
- Quid des expositions chroniques?

Conclusion:

- Moyennement correspondu à mes attentes: pas de sessions posters (au moment des repas et des pauses cafés) les participants étaient essentiellement français et plus particulièrement du CEA (plateforme nanosecurité)
- Présence d'industriels.
- Cependant il y aurait un plus à être plus présent car cela permettrait de faire partie d'un réseau de pouvoir tester nos nanomatériaux. Particulièrement pour les nanocelluloses mais pas seulement. Cela permet aussi de montrer que l'on se préoccupe du risque « nano »: évaluation du risque, exposition des travailleurs.
- Les abstracts sont disponibles sur une clef dans mon bureau, les proceedings sont disponibles sur le site nanosafe.

<http://www.cea.fr/cea-tech/pns/nanosafe/en/Pages/Nanosafe%20Conference/Nanosafe%202016/After%20the%20Conference/Oral-Presentations.aspx>.



LGFP

Thank you for your attention



agefpi

TekLiCell



Résumé

Cette thèse s'appuie sur des travaux de recherche réalisés sur une période de plus de 20 ans et elle a été rédigée dans le but d'obtenir le diplôme de doctorat par Validation des Acquis par l'Expérience (VAE). Mes travaux de recherche sont en adéquation avec les attentes sociétales et environnementales actuelles puisqu'ils traitent de l'étude et de l'utilisation de fibres lignocellulosiques pour deux grands domaines d'application : le domaine des biocomposites et celui des matériaux actifs pour l'emballage et le biomédical.

Dans le cas des biocomposites, les études présentées dans ce travail traitent essentiellement de la problématique de la compatibilisation entre renforts lignocellulosiques et matrices. En effet, les fibres lignocellulosiques ou leurs dérivés sont polaires alors que les matrices sont en général apolaires. Pour obtenir de bonnes propriétés, il faut donc améliorer les interactions renforts/matrice. Pour cela, nous nous sommes principalement intéressés à la modification de ces renforts lignocellulosiques. Trois stratégies ont été utilisées. La première s'intéresse à des nanocristaux de cellulose (CNC) utilisés comme renfort. Ils ont été modifiés chimiquement par des acides aromatiques, selon un procédé vert, pour les rendre moins polaires. La deuxième stratégie est basée sur l'adsorption de molécules biosourcées, du xyloglucane (XG), et de CNC sur des tissus de lin, avec le même objectif d'amélioration des interactions. La dernière stratégie s'appuie sur l'utilisation d'un procédé simple d'extraction de fibres de bambou à la soude. Il permet de maintenir un rendement matière élevé et de texturer la surface des fibres afin d'améliorer l'ancrage mécanique de la matrice. Pour l'application relative aux matériaux actifs, nous avons mis à profit les avantages de la nanocellulose et en particulier des nanofibrilles (CNF). Les CNF ont un intérêt comme « plateforme » de modification pour l'obtention de matériaux présentant des propriétés actives. Les travaux présentés sont basés sur l'utilisation de CNF oxydées ou non et modifiées par greffage ou par adsorption. L'activité antimicrobienne des matériaux obtenus a été analysée et leur intérêt dans le domaine de l'emballage et du biomédical, plus particulièrement en tant que pansement externe, a été évalué.

Mots clés : fibres lignocellulosiques, biocomposites, matériaux actifs, nanocristaux de cellulose (CNC), nanofibrilles de cellulose (CNF), bambou, fibres de lin, activité antimicrobienne.

Abstract

This doctoral thesis is based on a research work carried out over a period of more than 20 years and was written in order to obtain a PhD diploma by Validation of Acquired Experience (VAE). My research work is in total adequacy with the current societal and environmental expectations since it deals with the study and use of lignocellulosic fibers for two major fields of application: biocomposites and active materials for packaging and biomedical. In the case of biocomposites, the studies presented in this work mainly address the issue of compatibility between lignocellulosic reinforcements and polymeric matrices. Indeed, lignocellulosic fibers or their derivatives are polar while matrices are generally apolar. In order to obtain good properties, it is therefore necessary to improve the reinforcements/matrix interactions. For this purpose, we were mainly interested in the modification of these lignocellulosic reinforcements. Three strategies have been used. The first one deals with cellulose nanocrystals (CNC) used as reinforcement. They have been chemically modified by aromatic acids, using a green process, to make them less polar. The second strategy is based on the adsorption of biobased molecules, xyloglucan (XG), and CNC on flax woven fabrics, with the same objective of improving interactions. The last strategy is based on the use of a simple soda extraction process of bamboo fibers. This process allows maintaining high yields and increasing the surface roughness of the fibers to improve mechanical anchoring of the matrix. For the active material application, we have taken advantage of the properties of nanocellulose and in particular of nanofibrils (CNF). CNFs are of interest as a modification "platform" for obtaining active properties. The presented work is based on the use of oxidized or non-oxidized CNFs and modified by grafting or adsorption. The antimicrobial activity of the obtained materials has been analyzed and their interest in the field of packaging and biomedical applications, more particularly as external dressing, has been evaluated.

Keywords: lignocellulosic fibers, biocomposites, active materials, cellulose nanocrystals (CNC), cellulose nanofibrils (CNF), bamboo, flax fibers, antimicrobial activity.