



HAL
open science

Production de cellulose nanofibrillée et de nanocomposites par extrusion de pâtes de cellulose à haute teneur en solide

Khadija Trigui

► **To cite this version:**

Khadija Trigui. Production de cellulose nanofibrillée et de nanocomposites par extrusion de pâtes de cellulose à haute teneur en solide. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..]; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2023. Français. NNT : 2023GRALI074 . tel-04398985

HAL Id: tel-04398985

<https://theses.hal.science/tel-04398985v1>

Submitted on 17 Jan 2024

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 et de l' UNIVERSITÉ DE SFAX

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

Titre de la thèse en français

Production de cellulose nanofibrillée et de nanocomposites par extrusion de pâtes de cellulose à haute teneur en solide

Titre de la thèse en anglais :

Production of nanofibrillated cellulose and nanocomposites by extrusion of cellulose pulp with high solid content

Présentée par :

TRIGUI Khadija

Direction de thèse :

Sami BOUFI Professeur, Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie)	Directeur de thèse
Albert MAGNIN Directeur de recherche CNRS-LRP	Co-Directeur de thèse
Jean-Luc PUTAUX Directeur de recherche CNRS-CERMAV	Co-Encadrant

Rapporteurs :

Hatem MAJDOUB Professeur - Université de Monastir
Hélène Angellier-Coussy Maître de conférences- Université de Montpellier

Thèse soutenue publiquement le 22 Septembre 2023, devant le jury composé de :

Mohamed Naceur BELGACEM Professor. Grenoble INP - Université de Grenoble	Président
Hatem MAJDOUB Professeur - Université Monastir	Rapporteur
Hélène Angellier COUSSY Maître de conférences- Université de Montpellier	Rapporteuse
Nicolas LE MOIGNE Maître de conférences- Ecole des Mines d'Alès	Examineur
Sami BOUFI Professeur, Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie)	Directeur de thèse
Albert MAGNIN Directeur de recherche CNRS-LRP, UGA	Co-Directeur de thèse

Invités :

Jean-Luc PUTAUX Directeur de recherche CNRS-CERMAV	Co-Encadrant
--	--------------

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre les Universités de Sfax et de Grenoble Alpes, dans le cadre d'une collaboration entre trois laboratoires de recherche : le Laboratoire des Sciences des Matériaux et d'Environnement (MES-LAB) du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie), le Laboratoire Rhéologie et Procédés (LRP) et le Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) de Grenoble. Ce travail a été réalisé sous la codirection de M. Sami BOUFI (MES-LAB) et M. Albert MAGNIN (LRP), et co-encadré par M. Jean-Luc PUTAUX (CERMAV). Cette thèse a été financée par le programme UTIQUE et le Partenariat Hubert Curien (PHC) franco-tunisien. En France, il est coordonné et cofinancé par le Ministère de l'Europe et des Affaires Etrangères (MEAE) et le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (MESRI). En Tunisie, il est mis en œuvre et financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS) et géré par la Direction Générale de la Recherche Scientifique (DGRS). Ce programme est supervisé par le Comité Mixte pour la Coopération Universitaire (CMCU) sous la responsabilité d'un co-président français et d'un co-président tunisien.

Je souhaite exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. Tout d'abord, je tiens à remercier le Pr. Mohamed Naceur Belgacem d'avoir accepté de présider le jury. Je suis profondément reconnaissante envers le Pr. Hatem Majdoub et Mme Hélène Angellier-Coussy d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je souhaite également exprimer ma gratitude envers M. Nicolas Le Moigne qui a accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers mes directeurs de thèse, le Pr. Sami Boufi, M. Albert Magnin et mon co-encadrant, M. Jean-Luc Putaux. Leur confiance inébranlable en mes capacités, leur guidance avisée, leur soutien infaillible et leurs conseils éclairés ont été d'une importance capitale dans la réalisation de cette thèse. Je souhaite leur adresser mes remerciements les plus chaleureux pour leur précieuse contribution et leur dévouement constant tout au long de ce parcours de recherche.

M. Boufi, votre mentorat et vos conseils précieux ont contribué à l'avancement de ma thèse, et je suis honorée d'avoir pu travailler avec vous. Encore une fois, merci du fond du cœur pour votre soutien et votre confiance.

M. Magnin, votre soutien et votre expertise ont été inestimables tout au long de mon parcours de recherche.

M. Putaux, merci pour votre grande disponibilité, vos explications et votre aide précieuse. Merci pour votre gentillesse et vos encouragements.

Un grand merci aux membres du Comité de Suivi Individuel : Pr. Mohamed Naceur Belgacem et M. Barthélemy Harthong (laboratoire 3SR, Grenoble). Merci pour vos conseils et vos suggestions qui ont beaucoup contribué à l'amélioration de cette thèse.

La réalisation d'un travail de recherche en thèse requiert la contribution de personnes appartenant au laboratoire ou provenant de l'extérieur. Je tiens à exprimer ma gratitude envers toute l'équipe technique de LRP : Mohamed, Eric, Vincent, Didier, Najib et Frédéric ainsi que toutes mes collègues du LRP et du MES-LAB : Adja, Ana, Ayoub, Béatrice, Clémentine, Daçil, Diego, Fanny, Fatou, Fatma, Lydia, Mai, Maxime, Midhun, Mohamed, Nesrine, Revaz, Samuel, Samar, Valentin, Wafa, Xavier qui ont joué un rôle crucial dans la réussite de cette thèse. Je remercie également les secrétaires du LRP, François, Louise et Sylvie, pour leur sourire constant et leur présence toujours bienveillante, sans oublier de remercier mes collègues des deux laboratoires. Je vous remercie pour les discussions enrichissantes à la cafétéria et pour ces échanges internationaux. Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes du monde entier. Votre contribution à cette diversité culturelle a été inestimable. Je suis reconnaissante pour l'atmosphère agréable, les moments partagés et les beaux souvenirs.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes du LGP2. Je souhaite particulièrement remercier M. Mohamed Naceur Belgacem et M. Julien Bras pour m'avoir accueillie au sein du LGP2 afin de réaliser une partie de ma thèse. Je remercie Stéphane Dufreny pour sa grande disponibilité et son aide. Je remercie également Denis Curtil et Mikael Party pour leur gentillesse et leur aide, ainsi que les doctorants de LGP2 qui m'ont beaucoup aidée.

Je remercie Christine Lancelon-Pin du CERMAV et Rachel Martin du CMTC pour la réalisation des observations par MEB, ainsi que tout l'équipe CMTC. Je remercie également toute l'équipe technique du plateforme UFR Chimie-Biologie de l'UGA pour leur aide.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers les personnes qui occuperont une place spéciale dans mon cœur pour toujours. À mon père, Mounir, et ma mère, Fatma, je vous remercie infiniment pour votre soutien inébranlable, vos encouragements et les sacrifices que vous avez consentis pour moi. Un grand merci également à mon frère jumeau, Sadak, qui a toujours été présent à mes côtés.

Mohamed Amine, je tiens à te remercier du fond du cœur pour ta constante présence à mes côtés. Ton soutien est inestimable.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mes amies fidèles, Mariem, Sonda et Zayneb, qui ont toujours été là pour moi.

Enfin, je tiens à exprimer une reconnaissance toute particulière à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au succès de ces travaux.

Contributions scientifiques

Publications:

1. Khadija Trigui, Clément de Loubens, Albert Magnin, Jean-Luc Putaux, Sami Boufi. “Cellulose nanofibrils prepared by twin-screw extrusion: Effect of the fiber pretreatment on the fibrillation efficiency”, Carbohydrate Polymers 240, 116260 (2020).
2. Khadija Trigui, Albert Magnin, Jean-Luc Putaux and Sami Boufi. “Twin-screw extrusion for the production of nanocellulose-PVA gels with a high solid content”, Carbohydrate Polymers 286, 119308 (2022).

Communication orale :

- Khadija Trigui, Albert Magnin, Jean-Luc Putaux, Sami Boufi. Study of the effect of fiber pretreatment on the fibrillation process. ICCME 2021 : International conference on chemistry, Materials and Environment

Communication par affiche :

- Khadija Trigui, Albert Magnin, Jean-Luc Putaux, Sami Boufi. Production des nanofibrilles de cellulose par extrusion à partir de la cellulose oxydée . Journée scientifiques des doctorants à la faculté des sciences de Sfax-Tunisie

Table de matière

Introduction et contexte de l'étude	5
Chapitre I Aperçu bibliographique	13
I.1 Introduction	14
I.2 Structure et composition des fibres lignocellulosique.....	14
I.2.1. Structure hiérarchisée des fibres	14
I.2.2. La cellulose	16
I.2.2.1 Structure cristalline	17
I.2.2.2 Réactivité et dissolution de la cellulose	19
I.2.3. Les hémicelluloses	22
I.2.4. La lignine	22
I.2.5. Les extractibles	23
I.3 Les nanocelluloses et leur méthodes de production	23
I.3.1 Les nanofibrilles de cellulose lignifiées (LNFC)	24
I.3.2 Les nanofibrilles de cellulose (NFC).....	25
I.3.3 Les nanocristaux de cellulose (NCC).....	26
I.4 Prétraitements et traitements des fibres cellulosiques pour la production des NFC....	27
I.4.1 Prétraitements biologiques.....	27
I.4.2 Prétraitements chimiques	28
I.4.3 Traitements mécaniques	35
I.5 L'extrusion : méthode efficace pour la production de NFC	42
I.6 Production de NFC par TSE	44
I.7 Production pilote et industrielle des NFC.....	47
I.8 Propriétés des films à base de NFC	49
I.8.1. Nanopapier	49
I.8.2. Nanocomposites	52
I.8.3. Revêtement	56
I.9 Applications des NFC	57
I.10 L'alcool polyvinylique : propriétés et domaines d'application.....	59
I.11 Objectifs de la thèse.....	62
Références	64

Liste des figures

Figure I.1: Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Zakzeski et al., 2010).	15
Figure I.2: Microstructure des fibres naturelles: exemple de la tige de lin (Charlet et al., 2010).	15
Figure I.3: Microfibrilles de cellulose dans leur matrice de lignine et d'hémicellulose et représentation de l'angle microfibrillaire (Baley, 2014; Jensen et al., 2017).	16
Figure I.4: Structure chimique de la cellulose.	17
Figure I.5: Relations entre les différents allomorphes de la cellulose (Dufresne, 2017).	18
Figure I.6: Liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires de la cellulose.	19
Figure I.7: Modifications chimiques potentielles de la cellulose (Leguy, 2018).	19
Figure I.8: Les monomères des hémicelluloses (Portillo, 2013).	22
Figure I.9: Structure de la lignine proposée avec ses différents types de liaisons et les trois monomères de base de la lignine (a) alcool coumarylique, (b) alcool coniférylique, (c) alcool synapylique (Dai et al., 2016).	23
Figure I.10: Représentation schématique de la préparation des NCC et des NFC à partir des fibres et les différentes nomenclatures dans la littérature.	24
Figure I.11: Micrographies électroniques à transmission de microfibrilles de cellulose désintégrées après oxydation TEMPO d'échantillons jamais séchés (a) pâte de bois blanchie au sulfite (Saito et al., 2006), (b) microfibrilles de cellulose de glaucocystis à coloration négative (Briois et al., 2013).	26
Figure I.12: Images TEM de préparations négativement teintées de NCC d'origines diverses (a) bois, (b) coton, (c) bambou, (d) gluconacetobacter xylinus, (e) Glaucocystis, (f) Halocynthia papillosa (Kaushik et al., 2015).	27
Figure I.13: Les prétraitements chimiques des fibres de cellulose utilisés dans la littérature pour améliorer la nanofibrillation (Rol et al., 2019).	29
Figure I.14: Mécanisme de l'oxydation de la cellulose par le radical TEMPO (Saito et al., 2006).	30
Figure I.15: Oxydation sélective des hydroxyles primaires en C ₆ de la cellulose en groupes carboxylates par oxydation TEMPO/NaBr/NaClO ₂ dans l'eau à pH 4,8-6,8 (Isogai et al., 2011b).	31
Figure I.16: Schéma de la carboxyméthylation de la cellulose à l'aide de l'acide chloroacétique (Nechyporchuk et al., 2016).	32
Figure I.17: Image de MEB des NFC cationiques (Chaker et al., 2015).	33
Figure I.18: Mécanisme général d'oxydation au périodate (Perlin, 2006).	33
Figure I.19: Synthèse de la cellulose oxydée par le périodate.	34
Figure I.20: Procédés mécaniques pour la production de NFC (Nechyporchuk et al., 2016).	36
Figure I.21: Homogénéisateur à haute pression.	37
Figure I.22: Schéma de microfluidiseur.	37
Figure I.23: Broyeur Masuko.	38
Figure I.24: Schéma de fonctionnement de l'explosion à la vapeur (Jacquet et al., 2010). ...	39
Figure I.25: Schéma de l'extrudeuse bi-vis (Tambe et al., 2021).	42
Figure I.26: Les différents types des doubles vis de l'extrudeuse (Vergnes et al., 2001).	43

Figure I.27: (a) Caractéristiques des vis utilisées dans l’extrudeuse (Vergnes et al., 2001), (b) Élément de transport entièrement ailé (en haut) et disque de pétrissage (en bas).....	44
Figure I.28: Schéma de la préparation du NFC, des revêtements de papier et du papier couché (Jin et al., 2021).....	57
Figure I.29: Exemple de produits commerciaux contenant des NFC (Spieser, 2021). Des informations complémentaires sur chaque produit sont données dans le Tableau I.4	58
Figure I.30: Formule du PVOH partiellement hydrolysé (à gauche) et totalement hydrolysé (à droite).....	60

Listes des tableaux

Tableau I.1: Principaux producteurs de CNF et leurs procédés, capacités et brevets associés (reproduit à partir de la thèse de Banvillet (2021), avec la permission de l'auteur).....	47
Tableau I.2: Les méthodes de préparation du nanopapier.	51
Tableau I.3: Les techniques de production des nanocomposites, schémas prise de la thèse (Lepetit, 2017).....	54
Tableau I.4: Informations supplémentaires sur les produits commerciaux contenant du NFC présentés dans la Figure I.29 (Spieser, 2021).....	58

Introduction et contexte de l'étude

Introduction et contexte de l'étude

Ces dernières années, à l'échelle internationale, les laboratoires académiques et industriels se sont attaqués à un défi majeur : remplacer les produits issus du pétrole ou de gaz naturel par de nouveaux matériaux non seulement biosourcés, mais également biodégradables pour éviter de dégrader les écosystèmes, présentant des propriétés comparables telles que la légèreté, la transparence et la résistance. C'est dans ce cadre que la recherche sur le développement des matériaux dits "verts" issus de la biomasse a été initiée.

La biomasse recouvre l'ensemble des matières organiques, qu'elles soient d'origine végétale ou animale. Elles peuvent être issues du bois des forêts, de déchets agricoles ou agroalimentaires mais également des déchets ménagers (compost), d'effluents d'élevage, ou encore d'algues marines. Les matériaux issus de la biomasse peuvent être regroupés en deux catégories : (i) ceux issus directement d'organismes vivants, tels que les polysaccharides, les protéines, etc., et (ii) ceux synthétisés à partir de ressources renouvelables, obtenus par la polymérisation de monomères d'origine naturelle, comme l'acide polylactique (PLA) et le polyéthylène (PE) vert. Comme il y a d'autres biopolymères obtenus soit par fermentation, soit par des réactions chimiques (**Figure 1.1**).

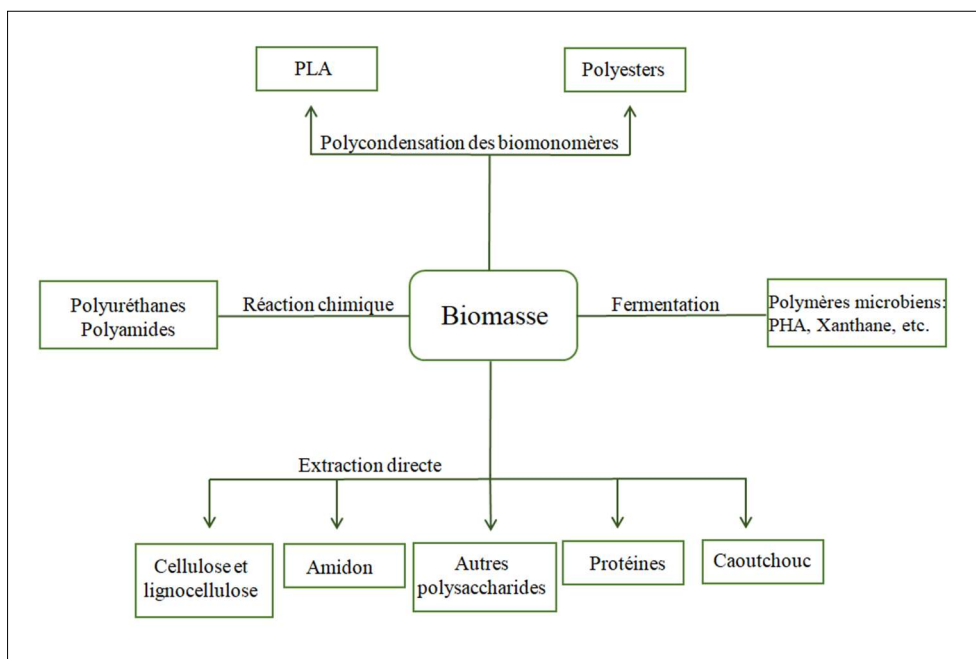


Figure 1.1: Les voies d'obtention des biopolymères.

L'amidon, la lignine, les hémicelluloses et la cellulose sont les biopolymères les plus étudiés qui sont directement extraits de la biomasse. Nous nous sommes intéressés, plus particulièrement à la cellulose, considérée comme le biopolymère le plus abondant sur Terre.

En raison de ses diverses propriétés, la cellulose est une source d'innovation à fort potentiel. Elle est renouvelable, biodégradable et peut-être isolée à partir d'une grande variété d'organismes, dont les plantes (bois, plantes annuelles, etc.), des algues (*Valonia*), un animal marin (tunicier), voire excrétée par des bactéries (*Glucanacetobacterxylinum*). Ce biopolymère est produit en quantités considérables chaque année, avec une production annuelle estimée à 10^{11} - 10^{12} t/an (Klemm et al., 2005a). Par ailleurs, son recyclage est maintenant bien établi.

Depuis 1990, les nanomatériaux suscitent un intérêt croissant grâce au développement de nouveaux outils d'observation et d'analyse. Les nanotechnologies rassemblent plusieurs disciplines scientifiques et offrent des solutions innovantes grâce aux nouvelles propriétés de la matière à cette échelle, telle que l'augmentation de la surface spécifique. La nanocellulose joue un rôle prépondérant dans la recherche et le développement actuels des nanotechnologies. La **Figure 1.2** montre le nombre de publications annuelles sur ce sujet entre 2011 et 2020. Dans le domaine des nanomatériaux, une attention significative s'est portée sur la nanocellulose. Le nombre de publications a été multiplié par 3 pour les nanomatériaux, alors qu'il a été multiplié par 14 pour la nanocellulose.

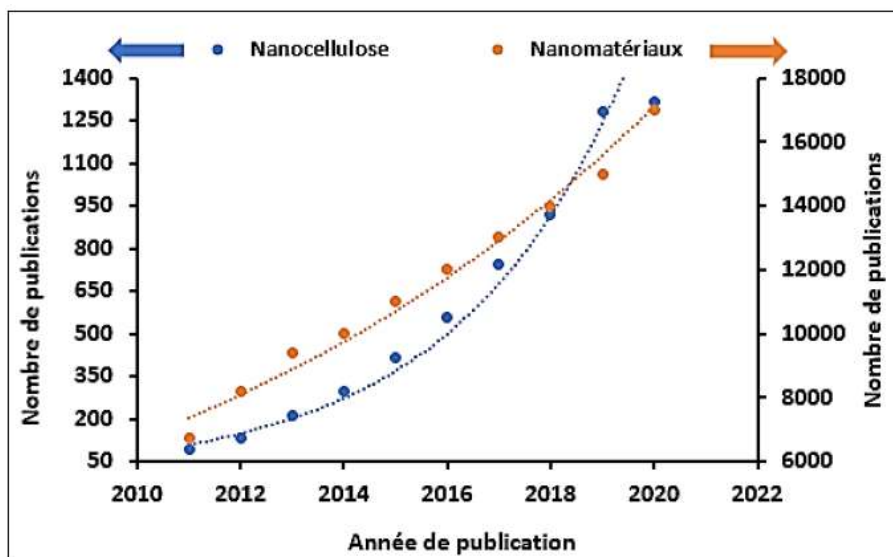


Figure 1.2: Nombre des publications annuelles sur la nanocellulose et les nanomatériaux depuis 2011. Source : SciFinder, consulté en 2021.

Introduction et contexte de l'étude

De nombreuses études ont montré que la nanocellulose extraite des fibres de cellulose était une solution prometteuse en raison de ses propriétés physiques et mécaniques élevées (Dufresne, 2013; Turbak et al., 1983).

Grâce à ses propriétés diverses ainsi que sa morphologie, la nanocellulose a été intégrée dans plusieurs domaines. La **Figure 1.3** décrit la répartition du marché de la nanocellulose et son utilisation dans des domaines spécifiques.

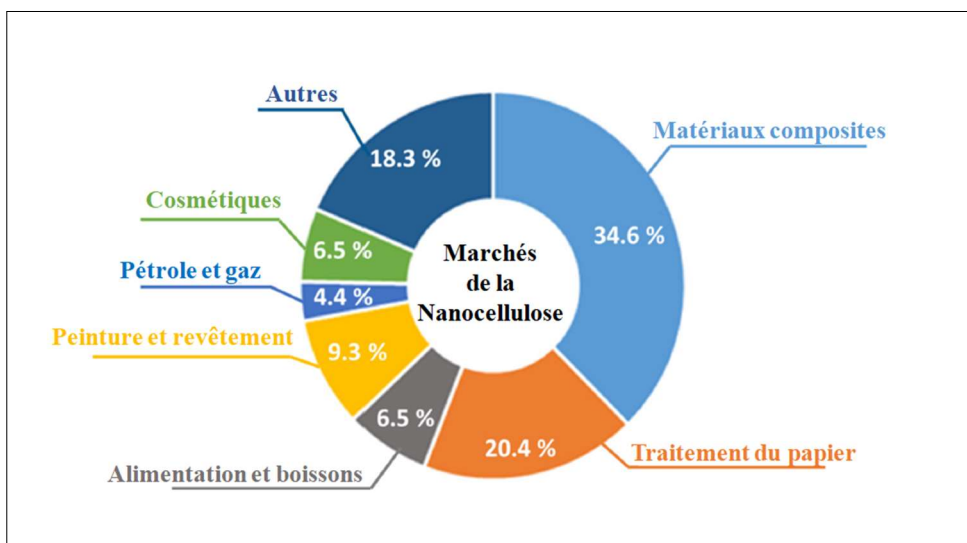


Figure 1.3: Marchés des produits de la nanocellulose (Meftahi et al., 2022).

Selon le mode d'obtention, deux principaux types de nanomatériaux cellulosiques peuvent être produits. Les nanofibrilles de cellulose (NFC) (Agwuncha et al., 2019) et les nanocristaux de cellulose (NCC). On trouve aussi la nanocellulose bactérienne (NBC). Les différents types de nanocellulose peuvent être classés en fonction de leur géométrie (c'est-à-dire leur rapport d'aspect) en combinaison avec la cristallinité (**Figure 1.4**).

Les NFC sont principalement produites par désintégration de la suspension cellulosique au moyen d'un traitement mécanique (Turbak et al., 1983), tandis que les NCC résultent d'un traitement d'hydrolyse acide (Habibi et al., 2010). Toutefois, les traitements mécaniques ne sont pas appropriés pour la production industrielle en raison de quelques contraintes : (i) la forte consommation d'énergie ($10\text{--}40 \text{ kW.h. kg}^{-1}$) qui dépend du temps de prétraitement et du rendement en fraction nanométrique du matériau (Chaker et al., 2014; Rol et al., 2020), (ii) les colmatages fréquents durant la procédure, (iii) la mauvaise reproductibilité, et (iv) la faible teneur en extrait sec qui ne dépasse pas 2% en poids, ce qui limite le flux de production. Ce

Introduction et contexte de l'étude

dernier point est très sensible. Il est souvent négligé et doit être pris en considération pour la production à grande échelle et la production industrielle des NFC. En effet, la forte teneur en eau des suspensions de NFC, dont la teneur en solides est d'environ 1 à 3%, augmente considérablement le coût du transport.

L'alternative de séchage à l'air ou la lyophilisation pour éliminer l'eau se révèle infructueuse car une agrégation irréversible excessive des NFC par les liaisons hydrogène se produit si aucun additif n'est ajouté pour empêcher ce phénomène. En outre, la lyophilisation est très énergivore en raison de la chaleur latente élevée de l'évaporation de l'eau.

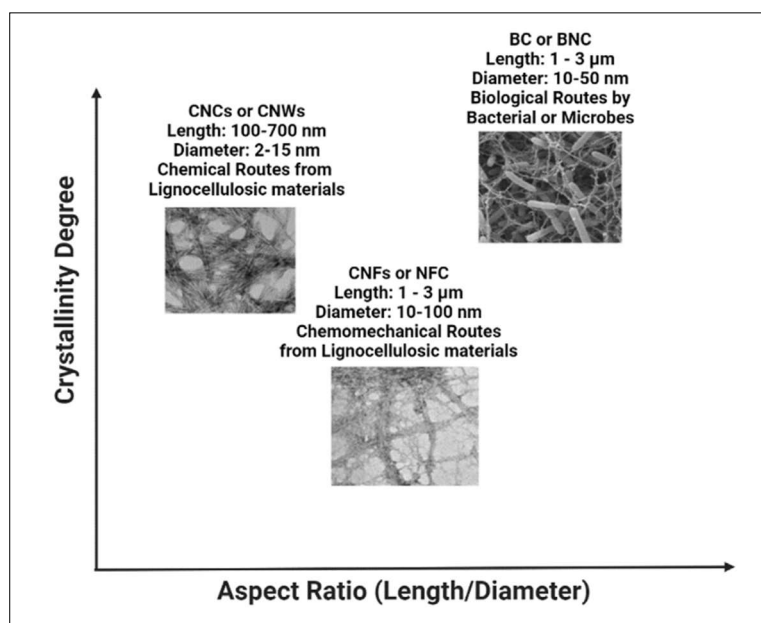


Figure 1.4: Classification des différents type de nanocellulose (Barhoum et al., 2022).

La nécessité de réduire cette consommation d'énergie a conduit les chercheurs à développer des prétraitements chimiques ou biologiques. De nombreux prétraitements sont décrits dans la littérature, comme l'oxydation TEMPO (Isogai et al., 2011a), ou l'hydrolyse enzymatique (Henriksson et al., 2007a), ainsi que d'autres prétraitements (Nechyporchuk et al., 2016a). L'oxydation par le radical TEMPO est le prétraitement le plus efficace pour produire des NFC de haute qualité à faible coût énergétique. L'oxydation par le radical TEMPO le prétraitement principal qui a été appliqué dans ces travaux de thèse mais aussi d'autres prétraitements ont également été utilisés.

Malgré ces problèmes, le marché mondial de la production des NFC connaît une croissance rapide en raison de l'intérêt suscité par leurs propriétés. Les NFC sont utilisées sous différentes formes dans de nombreuses applications telles que l'emballage (Saini et al., 2016),

Introduction et contexte de l'étude

le papier (Brodin et al., 2014), les produits biomédicaux, les adhésifs, les supercondensateurs, les batteries, les modèles pour les composants électroniques, textiles, revêtements alimentaires, cosmétiques, ciments, etc. (Moon et al., 2016; Thomas et al., 2018). De plus, les films de NFC présentent des propriétés mécaniques élevées (Nair et al., 2014) et de bonnes propriétés barrières (Lavoine et al., 2012).

Pour ces raisons, on constate une augmentation de nombre de producteurs un peu partout dans le monde (Figure 1.5). Les NFC deviennent donc progressivement plus disponibles et d'importants progrès ont été réalisés au cours des dernières années.

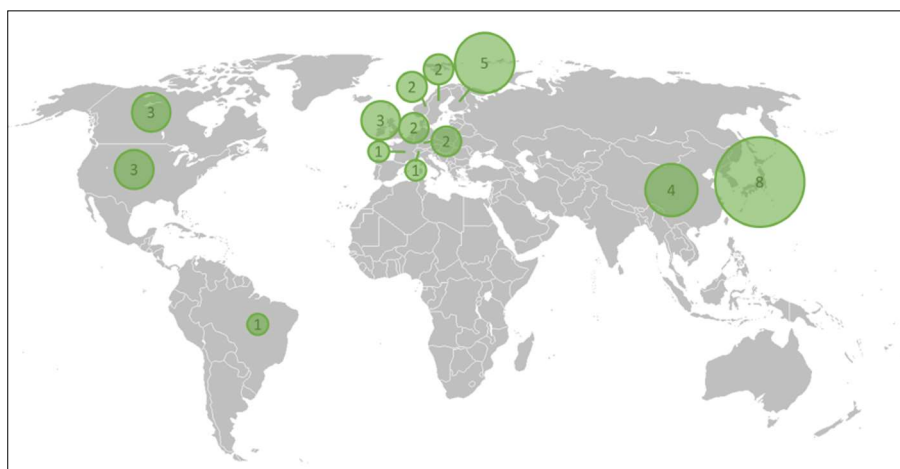


Figure 1.5: Marché mondial pour les NFC (Décembre 2020), avec le nombre de producteurs connus pour chaque pays (reproduit à partir de la thèse de Banvillet (2021), avec la permission de l'auteur).

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les objectifs de cette thèse. Le premier objectif est de produire des suspensions de NFC à haut extrait sec par un procédé d'extrusion à double vis (TSE, pour *twin-screw extrusion*) en continu à partir d'une pâte cellulosique industrielle et en recourant à une activation chimique par oxydation pour générer des groupements carboxyliques ou aldéhydes à un taux contrôlé afin de comprendre les phénomènes qui contrôlent l'efficacité de l'extrusion.

Le deuxième objectif est l'extrusion des fibres en présence d'un polymère hydrophile, l'alcool polyvinylique (PVOH). Le but est double. Il s'agit (i) de s'affranchir des prétraitements chimiques, (ii) de diminuer l'énergie consommée lors du traitement mécanique, et (iii) de produire des nanocomposites à haute teneur en NFC qui soient prêts à l'emploi. Le PVOH totalement hydrolysé est connu par son insensibilité à l'eau. Il présente donc des propriétés barrières importantes, ce qui permet de considérer l'application potentielle des mélanges nanocomposites PVOH/NFC.

Introduction et contexte de l'étude

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique qui porte sur la connaissance de la cellulose et des substrats celluloses. Nous décrivons ensuite les différentes méthodes d'obtention des NFC et des composites à base de NFC ainsi que leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre décrit les matériels et les méthodes que nous avons utilisés pour la production et la caractérisation des NFC et des matériaux.
- Le troisième chapitre porte sur la caractérisation et la description des diverses méthodes de production des NFC qui ont été utilisées dans ce travail. Nous mettons en lumière l'impact du prétraitement chimique sur l'efficacité de la fibrillation. L'effet de la morphologie de NFC sur la structure des films et leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques est évalué.
- Dans le quatrième chapitre, nous examinons l'extrusion en tant que procédé mécanique pour la fabrication de composites PVOH/NFC. De plus, nous explorons son utilisation en tant que prétraitement mécanique préalable à des traitements tels que l'ultrasonication ou l'homogénéisation mécanique, dans le but de produire des composites PVOH/NFC à haute teneur en solide.
- Le cinquième chapitre concerne les propriétés barrières et mécaniques des films composites PVOH/NFC à différents taux de NFC.

Une conclusion générale résumant les résultats de cette thèse ainsi que les perspectives clôtureront le manuscrit.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons rassemblé des informations générales sur le sujet issu de publications scientifiques. Les parties I.2 et I.3 décrivent la structure hiérarchisée des fibres lignocellulosiques, la cellulose et son organisation à l'échelle nanométrique ainsi que sa structure moléculaire. Nous décrirons également d'autres composants de la biomasse lignocellulosique, tels que la lignine et les hémicelluloses. Par ailleurs, nous détaillerons les différents types de nanocellulose en évoquant brièvement leurs méthodes de production. La partie I.4 renseigne sur les différentes méthodes de production des NFC. Nous abordons tout d'abord les prétraitements chimiques (oxydation TEMPO, hydrolyse enzymatique, etc.) puis les prétraitements mécaniques, en mettant l'accent, dans la partie, I.5, sur l'extrusion et plus particulièrement, l'extrusion bi-vis qui a été utilisée dans le cadre de cette thèse. La partie I.6 présente quelques études sur la production des NFC par TSE passant par la suite dans la partie I.7 à la production à l'échelle industrielle, en présentant les différents producteurs mondiaux actuels, tandis que la partie I.8 décrit les diverses propriétés des nanopapiers de NFC, les nanocomposites et les revêtements à base de NFC, suivi par la présentation des différents domaines d'application des NFC dans la partie I.9. La partie I.10 présente l'alcool polyvinylique, ses propriétés et son domaine d'application qui a été utilisé dans nos travaux pour la production des composites PVOH/NFC. Enfin, La partie I.11 aborde les objectifs de cette thèse, et par conséquent permettra de comprendre le contexte et les motivations de notre étude.

I.2 Structure et composition des fibres lignocellulosique

I.2.1. Structure hiérarchisée des fibres

Les fibres lignocellulosiques les plus exploitées proviennent principalement des arbres, qu'ils soient feuillus ou résineux. Elles peuvent aussi être issues à partir d'une variété de plantes comme le lin ou le chanvre.

Généralement, les fibres lignocellulosiques sont principalement constituées de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Leurs proportions varient en fonction de l'origine botanique de la fibre étudiée (**Figure I.1**). La lignine confère la résistance à la paroi végétale en jouant le rôle d'un ciment entre la cellulose et les hémicelluloses qui à leur tour assure les liaisons des microfibrilles de cellulose entre elles pour former un réseau solide.

Plusieurs types de liaisons sont présentes au sein de la structure lignocellulosique ([Faulon et al., 1994](#)). Il existe des liaisons covalentes de type ester entre les hémicelluloses et la

lignine et de type éther entre la lignine et les polysaccharides. On trouve aussi des liaisons non-covalentes de type Van der Waals ou hydrogène entre la cellulose et les hémicelluloses.

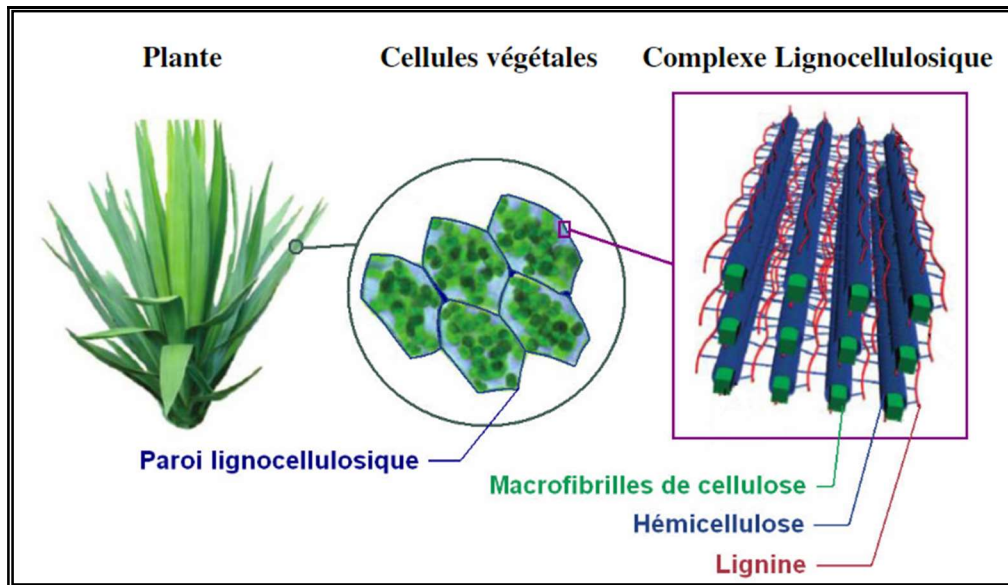


Figure I.1: Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Zakzeski et al., 2010).

La paroi végétale peut être assimilée à un matériau composite (**Figure I.2**). Elle est composée de plusieurs couches : la lamelle moyenne (LM), la paroi primaire (P), la paroi secondaire (S) et enfin, la lumen (W) qui est un canal centrale autour duquel s'enroule la paroi et qui sert à véhiculer l'eau et la sève au sein de la plante (Fengel et al., 2011).

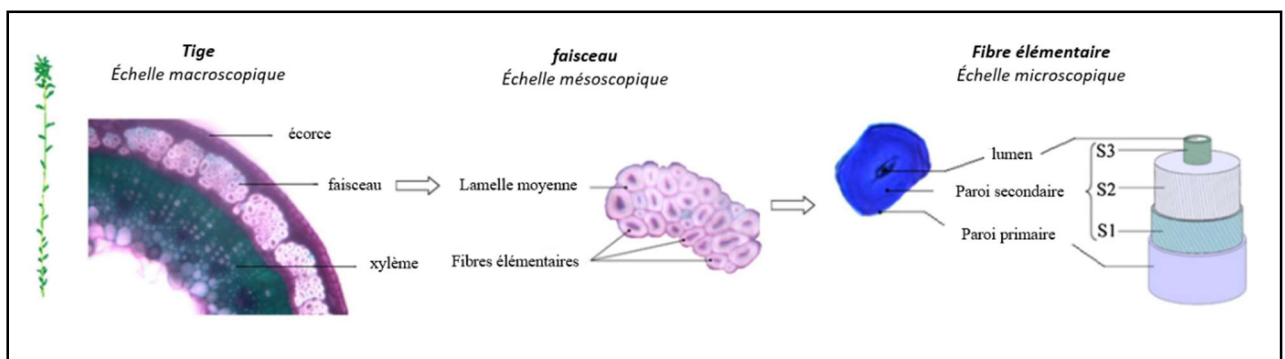


Figure I.2: Microstructure des fibres naturelles: exemple de la tige de lin (Charlet et al., 2010).

La paroi primaire joue le rôle de squelette de la fibre tout en permettant la croissance cellulaire. Elle est caractérisée par sa souplesse avec une épaisseur d'environ 30 à 1000 nm (Cosgrove, 2005). Elle est formée d'hémicelluloses, de pectines, de protéines et de nanofibrilles de cellulose désordonnées. La paroi cellulaire secondaire, quant à elle, comporte

trois couches(S1, S2 et S3) (**Figure I.2**). Elle possède les mêmes constituants, mais elle est plus riche en cellulose et contient également de la lignine. Dans les couches de la paroi secondaire, les nanofibrilles sont orientées selon des angles spécifiques, appelés angles microfibrillaires (AMF) mesurés par rapport à l'axe longitudinal de la cellule (**Figure I.3**). Il varie d'une couche à une autre. Au sein de ces trois couches, les nanofibrilles s'organisent en hélicoïdes. L'AMF varie selon l'espèce (Klemm et al., 2005b) et joue un grand rôle sur les propriétés mécaniques de la fibre. Des études ont montré que plus l'angle microfibrillaire est faible, plus le module d'Young est élevé (Bourmaud et al., 2013). Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose est également plus élevé dans les parois secondaires que dans la paroi primaire (Dufresne, 2017).

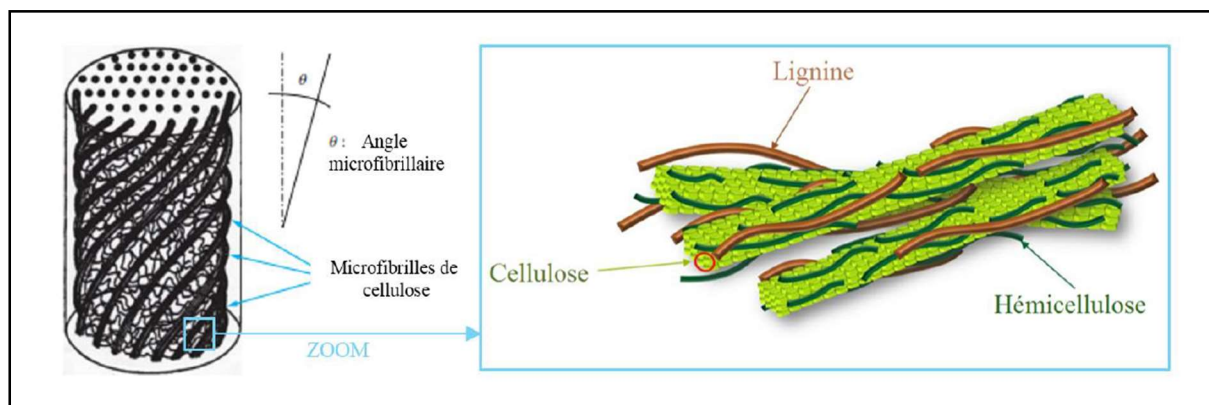


Figure I.3: Microfibrilles de cellulose dans leur matrice de lignine et d'hémicellulose et représentation de l'angle microfibrillaire (Baley, 2014; Jensen et al., 2017).

I.2.2. La cellulose

La cellulose (**Figure I.4**) est produite dans la nature par une grande variété d'organismes et constitue le principal élément structural de la paroi cellulaire de la majorité des plantes. Les travaux de Braconnot au début du XIXe siècle sur l'hydrolyse acide des parois cellulaires végétales ont ouvert la porte à l'étude des constituants individuels de la plante (Braconnot, 1819). La cellulose a été isolée pour la première fois par le chimiste français Anselm Payen avec un traitement à base d'acide nitrique (Payen, 1838). Cependant, la formule de base de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) a été établie 75 ans plus tard (Willstätter et al., 1913). Plusieurs études ont été menées pour mieux connaître la structure de la cellulose ainsi que sa réactivité chimique, sa structure cristalline et ses propriétés (Perez et al., 2005). Ce biopolymère est un homopolymère constitué d'unités D-glucopyranose connectées par des liaisons glycosidiques $\beta(1-4)$. Des expériences sur la méthylation et l'hydrolyse de la cellulose ont conduit au 2,3,6-

triméthyl glucose cela veut dire que les carbones C₂, C₃ et C₆ de la cellulose portent des groupements hydroxyles libres (Perez et al., 2005). Les cycles D-glucopyranose (ou anhydroglucose – AGU) ont une conformation chaise ⁴C₁. Le cellobiose est l'unité de répétition, constituée de deux motifs de glucose orientés à 180° l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glycosidique C₁-O-C₄ (Chu et al., 1967).

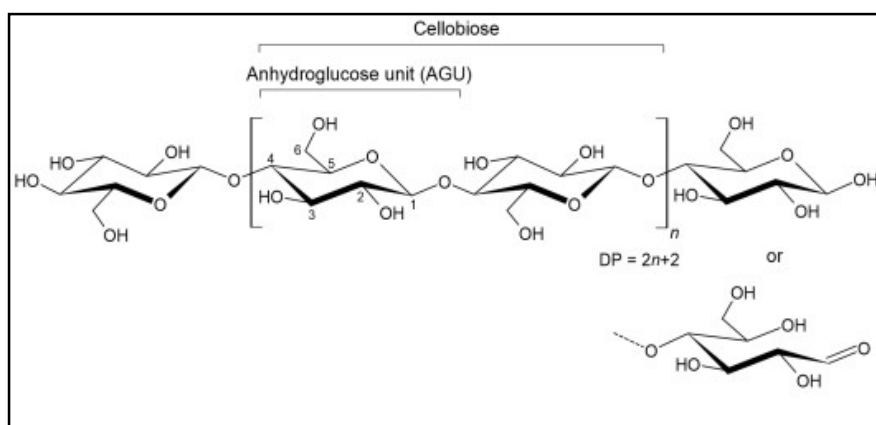


Figure I.4: Structure chimique de la cellulose.

La cellulose se caractérise par deux extrémités de chaîne différentes. Une extrémité comporte une fonction hydroxyle secondaire libre en C₄ appelée extrémité non-réductrice. L'autre extrémité est formée par la fonction hémiacétal cyclique en C₁, qui est en équilibre dans une petite proportion avec un aldéhyde. La présence de la fonction aldéhyde en bout de chaîne confère des propriétés réductrices : elle réduit l'ion Cu²⁺ en Cu⁺ dans une solution de Fehling. Les chaînes de cellulose sont donc chimiquement polarisées. Le degré de polymérisation (DP) d'une chaîne de cellulose est déterminé par le nombre d'unités de glucose anhydre (AGU) qu'elle contient. Ce paramètre dépend de la source de cellulose utilisée et la technique d'extraction appliquée. Pour la pâte kraft blanchie, le DP est estimé à 1 000, 10 000 pour la cellulose de bois vierge et 15 000 pour cellulose de coton vierge. La longueur d'une chaîne de cellulose peut varier entre 0,5 et 14 μm pour un DP allant de 1 000 à 27 000 (Dufresne, 2017).

I.2.2.1 Structure cristalline

La cellulose peut présenter plusieurs arrangements cristallins ordonnés en raison de la présence d'un grand nombre de groupes hydroxyles libres et de la possibilité de former des liaisons hydrogène. Cette propriété est connue sous le nom de polymorphisme. Chaque arrangement est défini comme un allomorphe (Perez et al., 2005). La diffraction des rayons X

s'est avérée un outil puissant pour l'analyse de la structure cristalline de la cellulose. Quatre allomorphes majeurs ont été identifiés : cellulose I, II, III et IV (**Figure I.5**).

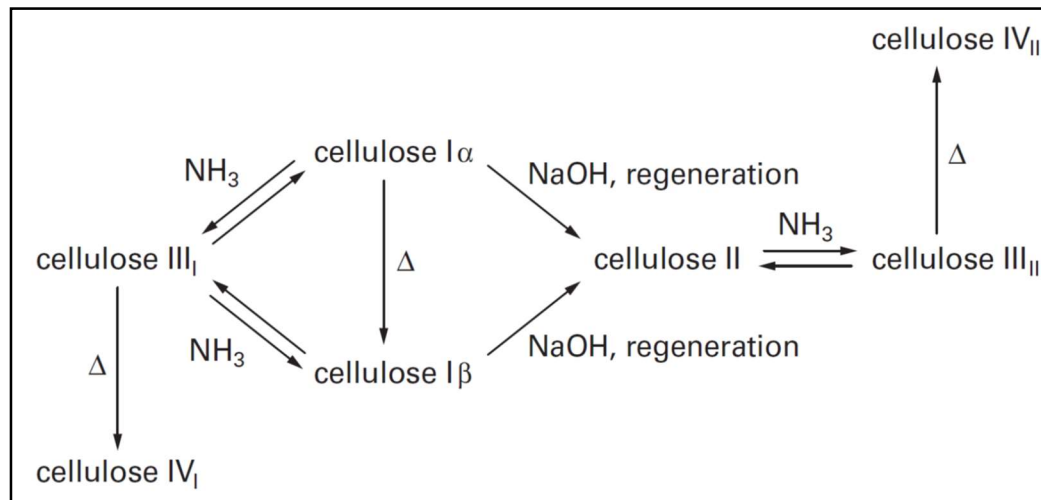


Figure I.5: Relations entre les différents allomorphes de la cellulose (Dufresne, 2017).

En 1984, grâce à la technique de RMN ^{13}C à l'état solide, deux allomorphes ont été définis pour la cellulose native de type I : l'allomorphe $\text{I}\alpha$ possède une maille triclinique et une chaîne par maille tandis que l'allomorphe $\text{I}\beta$ a une maille monoclinique et deux chaînes par maille (Atalla et al., 1984). Ces deux allomorphes peuvent coexister dans un même échantillon, en proportion variable selon la source. La conversion partielle de l'allomorphe $\text{I}\alpha$ en $\text{I}\beta$ est possible par (i) chauffage de l'échantillon dans des solvants organiques ou de l'hélium, (ii) hydrolyse, ou (iii) conversion par la cellulose III. La cellulose native peut être convertie en cellulose II qui est un allomorphe thermodynamiquement plus stable, soit par régénération de la cellulose dissoute, soit par traitement dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium concentrée. Cette transformation est irréversible et les deux voies conduisent aux mêmes structures cristallines et moléculaires. La cellulose III est obtenue par le traitement de la cellulose à l'ammoniac ou aux amines organiques comme l'éthylène diamine (EDA), suivi d'une étape de lavage par l'alcool (Dufresne, 2017). Deux formes cristallines différentes III_I et III_{II} peuvent être obtenues à partir de la cellulose I et II, respectivement. Une modification à haute température dans du glycérol de la cellulose III conduit à la cellulose IV. Deux formes cristallines IV_I et IV_{II} sont respectivement obtenues à partir de la cellulose III_I et III_{II} .

La cellulose se caractérise par une structure hautement cristalline grâce à l'existence de nombreux groupes hydroxyles qui constituent un réseau de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Des forces de Van der Waals interviennent également entre les couches des

chaînes. La présence de ces deux interactions maintient la structure cristalline ordonnée de la cellulose. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se produisent entre l'hydrogène du groupe hydroxyle du cycle carboné en C₃ ou C₆ et l'oxygène du cycle adjacent O₅ ou O₂, respectivement. Les liaisons intermoléculaires s'établissent entre l'hydrogène du groupe hydroxyle (HO-6) et l'oxygène (O₃) du cycle d'une autre unité (**Figure I.6**).

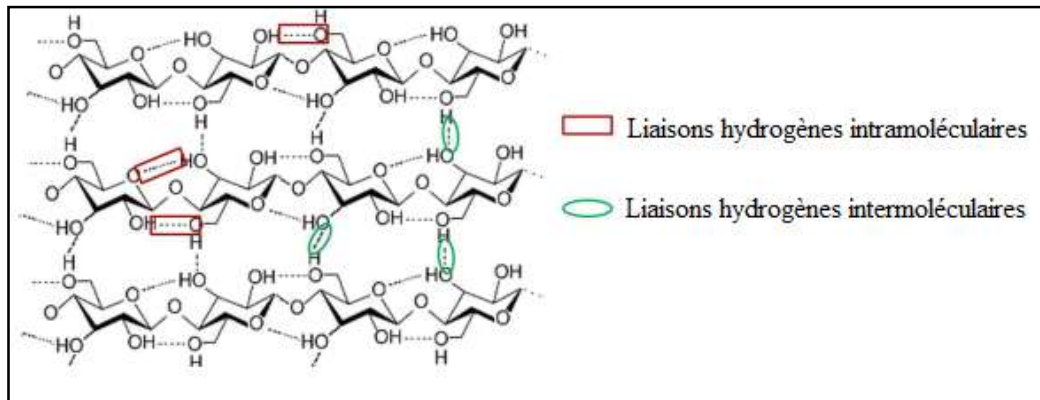


Figure I.6: Liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires de la cellulose.

I.2.2.2 Réactivité et dissolution de la cellulose

La réactivité de la cellulose provient principalement de la présence de trois groupes hydroxyle dans chaque AGU. Par conséquent, la chimie de la cellulose est étroitement liée à la chimie des alcools. Dans ce cas, ces groupes hydroxyles peuvent être substitués par des esters, des éthers ou d'autres groupes fonctionnels (**Figure I.7**).

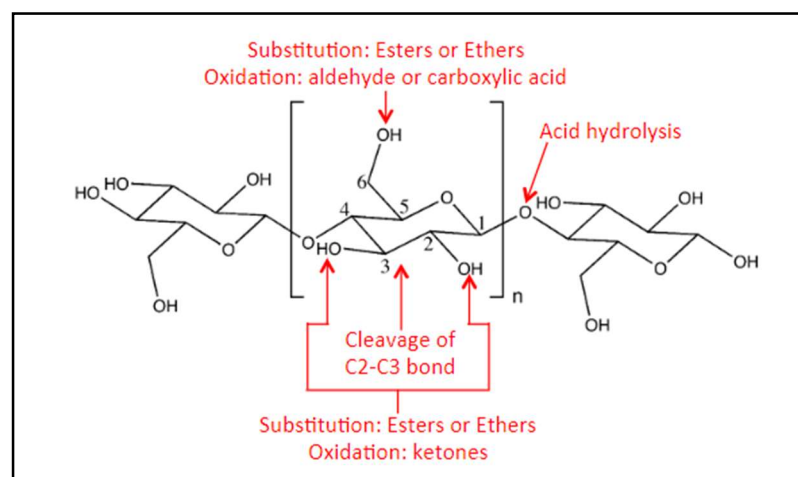


Figure I.7: Modifications chimiques potentielles de la cellulose (Leguy, 2018).

Au sein de l'AGU, les trois groupes hydroxyles n'ont pas la même réactivité chimique. Par exemple, le groupe hydroxyle attaché à C₆ est un alcool primaire, tandis que dans les groupes hydroxyles attachés à C₂ et C₃, les carbones sont attachés à deux autres groupes alkyles, ce qui correspond à des alcools secondaires. En terme de réactivité, le groupe hydroxyle sur C₆ peut réagir dix fois plus vite que le groupe hydroxyle sur C₂, qui peut lui-même réagir deux fois plus vite que le groupe hydroxyle sur C₃ (Dufresne, 2017). Le degré de substitution (DS) fait référence au nombre moyen de groupes hydroxyle substitués et varie de 0 à 3. Afin de connaître la fraction d'hydroxyles réellement substituée, on calcule la fraction des groupes hydroxyles accessibles dans les nanofibrilles de cellulose. Par la suite, le DS expérimental peut donc être divisé par cette valeur calculée, pour représenter la fraction réellement substituée. En tenant compte de leur morphologie, les NFC ne possèdent que 2% de groupes hydroxyle accessibles par rapport au nombre totale (Dufresne, 2017). Les liaisons hydrogène inter-chaînes dans les zones cristallines sont fortes, donnant ainsi aux fibres une bonne ténacité et l'insolubilité dans la plupart de solvants organiques courants et dans l'eau, ce qui limite son application. Ce caractère insoluble est non seulement lié à la présence des liaisons hydrogène, mais aussi à l'existence des composés résiduels comme les hémicelluloses et la lignine (Budtova et al. 2016). Afin de surmonter l'inconvénient de l'insolubilité associée à ce biopolymère, des modifications chimiques s'imposent. Elles visent principalement deux objectifs : (i) le prétraitement des fibres pour faciliter la production des NFC (ces traitements seront détaillés dans la partie I.4.2) et (ii) la dérivatisation des fibres par des réactions d'estérification et/ou d'éthérification afin de produire des dérivés de cellulose qui sont utilisés dans de nombreuses applications.

- Estérification

L'estérification est largement étudiée et plusieurs réactions ont été proposées dans la littérature. Cette réaction se produit entre les groupes hydroxyles de cellulose et un acide, un anhydride d'acide ou un halogénure d'acyle en milieu acide. On peut essentiellement produire deux types d'esters cellulosiques : des esters organiques tels que l'acétate de cellulose et des esters inorganiques comprenant le sulfate de cellulose et la nitrocellulose. Les premiers travaux remontent au XIXe siècle. La nitrocellulose est l'un des premiers esters de cellulose synthétisés. Ce dérivé est utilisé dans plusieurs applications telles que les revêtements, les plastiques et les explosifs (Wang et al., 2018). Il est produit industriellement à partir de la réaction entre la cellulose et l'acide nitrique, en présence d'acide sulfurique et d'eau. Le trinitrate de cellulose peut également être produit en utilisant les systèmes de nitration suivants : acide nitrique/acide phosphorique/pentoxyde de phosphore ou acide nitrique/acide

acétique/anhydride acétique (Alexander et al., 1949). Une large gamme de dérivés de la cellulose est ensuite obtenue en faisant réagir la cellulose avec des groupes sulfates et phosphates. Ces nouveaux dérivés présentent des caractéristiques bien différentes qui dépendent principalement du groupe de greffes et du degré de substitution.

En 1865 l'acétate de cellulose a été synthétisé pour la première fois par Paul Schutzenberger à partir de la pâte de bois en utilisant de l'anhydride acétique. Grâce à ces propriétés intéressantes (biocompatibilité, non-toxicité, etc.), l'acétate de cellulose a été étudié dans le domaine biomédical (régénération des tissus, administration de médicaments, etc.) et également dans l'électrofilage (Liu et al., 2021). D'autres travaux ont montré que le mélange de chlorure de lithium/N,N-diméthyle acétamide (LiCl/DMA) est un solvant efficace de la cellulose. L'estérification et l'acylation de la cellulose dans les liquides ioniques ont été aussi largement étudiées et plusieurs esters de cellulose ont été produits, notamment l'acétate de cellulose, les esters vinyliques, les esters méthyliques. Par exemple, l'acétate de cellulose peut être synthétisée dans le chlorure de 1-allyl-3-méthylimidazolium ([AMIM][Cl]) (Wu et al., 2004), du chlorure de 1-N-butyl-3-méthylimidazolium ([BMIM][Cl]) (Ferreira et al., 2019). Les solvants eutectiques profonds (DES) ont aussi été étudiés comme milieu "vert" pour l'estérification de la cellulose. Par exemple, le mélange de chlorure de choline-ZnCl₂ (CC-ZnCl₂) a été utilisé à la fois comme solvant et comme réactif pour améliorer l'acétylation de la cellulose (Abbott et al., 2005).

- **Ethérification**

La réaction d'éthérification de la cellulose est généralement obtenue par substitution nucléophile de type SN₂ en milieu alcalin. Les chlorures d'alkyle et les époxydes sont utilisés principalement comme des agents d'éthérification. Quelques éthers cellulosiques ont été étudiés, parmi lesquels la carboxyméthyle cellulose (CMC), l'éthylcellulose et la méthylcellulose. La CMC est obtenue en faisant réagir de la cellulose alcaline (traitée à l'hydroxyde de sodium) avec de l'acide monochloro-acétique. La CMC est considérée comme un dérivé de la cellulose hautement réactif ayant une grande solubilité dans l'eau et une excellente capacité de gélification. Grâce à ces propriétés, la CMC est utilisée dans diverses applications, telles que la biomédecine (Ogushi et al., 2007), l'alimentation et le textile (Rahman et al., 2021). Par ailleurs, l'éthylcellulose et la méthylcellulose sont obtenues en mélangeant de la cellulose alcaline avec du chlorure d'éthyle ou du chlorure de méthyle, respectivement.

L'éthérification de la cellulose peut également être réalisée dans des solvants "verts" tels que les liquides ioniques. Certaines réactions d'éthérification telles que la carboxyméthylation,

la carboxyéthylation (Mikkola et al., 2007) et l'hydroxyalkylation ont été réalisées dans des liquides ioniques à base d'imidazolium (Köhler et al., 2007).

I.2.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides dont les unités sont composées de différents sucres (**Figure I.8**), dont les plus communs pour les plantes à écorce sont le D-xylose, le D-mannose, le D-galactose, le D-glucose, le L-arabinose, le D-4-0-acide méthylglucuronique, le D-acidegalacturonique et le D-acideglucuronique (Puls, 1997). La structure chimique exacte des hémicelluloses varie en fonction de leur origine. Néanmoins, les hémicelluloses les plus courantes dans la biomasse lignocellulosique sont issues de la famille des xylanes, des mannanes et des galactanes (Koch, 2006). Les hémicelluloses sont associées aux nanofibrilles de cellulose par des liaisons hydrogène, et interviennent comme agents de couplage entre les nanofibrilles de cellulose et la matrice de lignine.

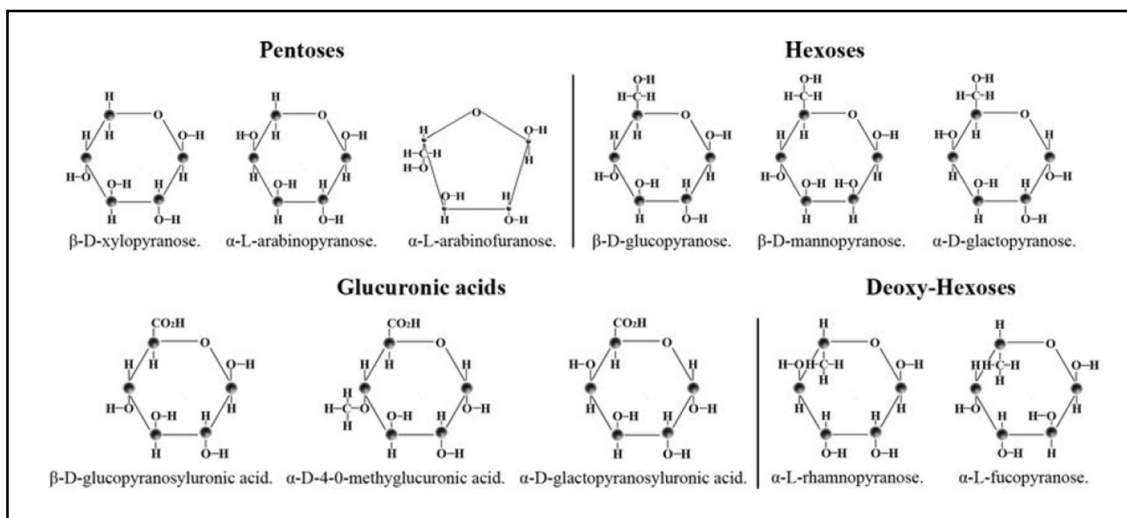


Figure I.8: Les monomères des hémicelluloses (Portillo, 2013).

Cette multitude de monomères donne aux hémicelluloses une structure dans la plupart des cas ramifiée mais désordonnée, ce qui les rend amorphes et très peu résistantes à l'hydrolyse (Dhepe et al., 2010).

I.2.4. La lignine

La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel de nature phénolique qui présente une grande variabilité structurale suivant l'origine botanique. C'est pourquoi on parle plus souvent des lignines que de la lignine. Les lignines possèdent trois monomères différents dont l'arrangement peut être très varié. Ces trois types de monomères diffèrent par leur cycle aromatique, qui peut être méthylé ou non (**Figure I.9**). Les lignines sont insolubles dans l'eau et présentent une résistance élevée aux attaques chimiques et enzymatiques, ce qui confère à

la biomasse lignocellulosique des propriétés mécaniques et barrières. De plus, la grande stabilité de la lignine associée à celle de la cellulose explique le rôle important qu'elle joue dans la résistance mécanique, chimique et biologique de la biomasse lignocellulosique.

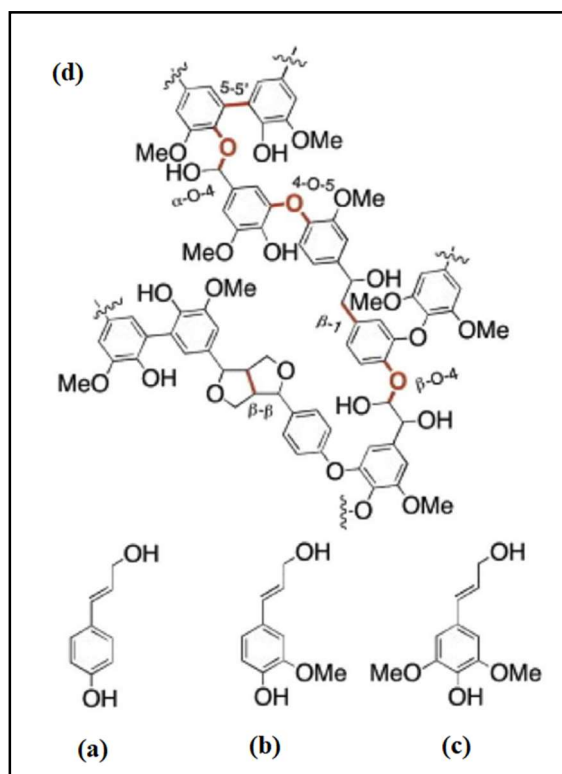


Figure I.9: Structure de la lignine proposée avec ses différents types de liaisons et les trois monomères de base de la lignine (a) alcool coumarylique, (b) alcool coniférylique, (c) alcool synapylique (Dai et al., 2016).

I.2.5. Les extractibles

En plus de ces trois composants majeurs, la matière lignocellulosique est composée d'autres molécules qui peuvent être obtenues par extraction au solvant. Ces extractibles sont généralement classés en trois groupes (Fan et al., 1982), selon leur capacité à être solubles dans l'eau ou les solvants organiques. On trouve les phénols qui rassemblent plusieurs composés aromatiques telle que les tanins, les terpènes constitués des alcools terpéniques et des cétones, et enfin, les résines formées d'acides gras, de graisses, de phytostérols et des acides résiniques.

I.3 Les nanocelluloses et leur méthodes de production

Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline : certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres sont désordonnées (zones

dites "amorphes"). L'association de 6 microfibrilles de cellulose forme une macrofibrille et un agencement de plusieurs macrofibrilles forme ce qui est généralement appelé une fibre de cellulose. Deux types principaux de nanocellulose peuvent être obtenus selon le procédé d'extraction : les nanofibrilles de cellulose pures (NFC) ou lignifiées (LNFC) et les nanocristaux de cellulose (NCC) (Figure I.10). On trouve également une troisième famille qui est la cellulose bactérienne excrétée par des bactéries, principalement des souches de *Gluconacetobacter* (Trovatti, 2013).

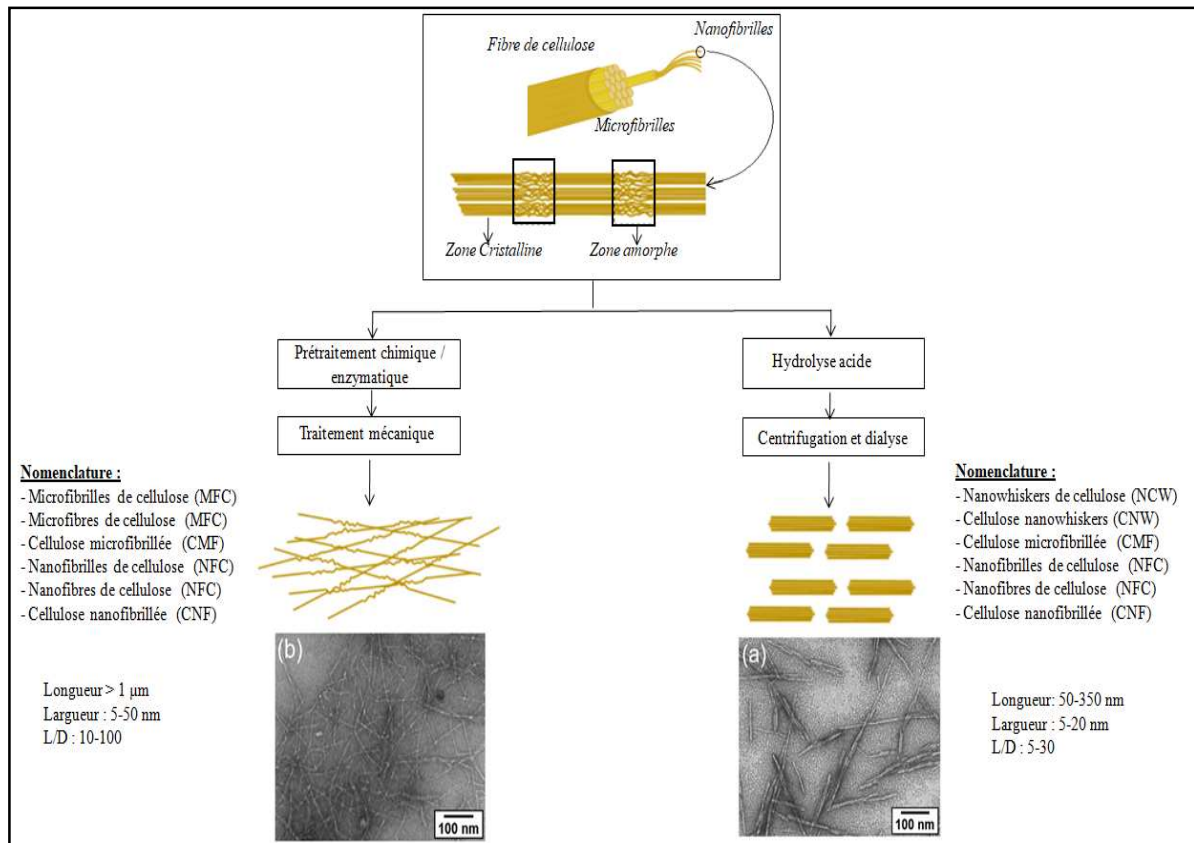


Figure I.10: Représentation schématique de la préparation des NCC et des NFC à partir des fibres et les différentes nomenclatures dans la littérature.

I.3.1 Les nanofibrilles de cellulose lignifiées (LNFC)

Le terme NFC lignifiée ou encore appelé "nanofibrilles de cellulose contenant de la lignine" a été proposé par Solala et son équipe (Solala et al., 2020) pour désigner toutes NFC d'une largeur inférieure à 100 nm et contenant une teneur en lignine supérieure à 1 %. En 2012, des LNFC ont été obtenues par un traitement d'hydrolyse acide suivi d'une homogénéisation (haute pression de 60 MPa, 20 passages) à partir d'une pâte de bois kraft (Wang et al., 2012). Ce produit contenant de 5 à 10 % de lignine présentait des propriétés d'hydrophobicité, ce qui lui conférait une bonne compatibilité avec la matrice polymère pour

les applications composites. La production des LNFC est aujourd'hui repose principalement sur deux voies : (i) un prétraitement chimique (par exemple, une oxydation TEMPO) suivie d'un traitement mécanique (Ehman et al., 2020; Wen et al., 2019), ou (ii) la combinaison de plusieurs traitements mécaniques (Rojo et al., 2015; Yousefi et al., 2018). Les LNFC ont été utilisées dans diverses applications : additifs dans la fabrication du papier (Delgado-Aguilar et al., 2016), charge et agents de renforts dans différentes matrices (Herzele et al., 2016; Visanko et al., 2017).

I.3.2 Les nanofibrilles de cellulose (NFC)

Les NFC sont des nanofibrilles longues, flexibles et enchevêtrées (**Figure I.11**) d'environ 100 nm à plusieurs micromètres de longueur et de 3 à 50 nm de diamètre (lorsqu'elles sont individuelles ou en fagots). Elles alternent des portions cristallines et désorganisées (Dhali et al., 2021). Les dimensions des NFC dépendent de la source de la matière première et des conditions d'extraction (Barhoum et al., 2019). Dans les années 1980, une étude a rapporté l'extraction des NFC à partir de la pâte pour la première fois par l'utilisation d'un homogénéisateur de laboratoire Gaulin (Turbak et al., 1983). Grâce à ce dispositif, la pâte de bois est exposée à un cisaillement sous une pression de 550 bars et une température d'environ 75°C. La suspension qui en résulte est caractérisée par un aspect de gel. Ce brevet a permis d'orienter des efforts de recherche importants vers l'optimisation d'un tel procédé mécanique et l'analyse des propriétés et des applications de ce nouveau matériau. Plusieurs dispositifs sont apparus, comme des alternatives à l'homogénéisateur Gaulin. On trouve par exemple d'autres types d'homogénéisateurs, le microfluidiseur et les broyeurs ultrafins qui sont couramment utilisés pour produire les NFC. Récemment, d'autres méthodes de traitement mécaniques ont été proposées comme l'extrusion, l'explosion à la vapeur, etc. (Nechyporchuk et al., 2016). Afin d'obtenir une bonne défibrillation de NFC, il est généralement nécessaire de répéter le traitement mécanique, ce qui entraîne un coût très élevé et une forte consommation d'énergie. La quantité d'énergie nécessaire pour produire des NFC est estimée entre 5000 et 30000 kWh/t en fonction de la source de cellulose, du procédé mécanique et de la qualité des NFC (Naderi, et al., 2016a; Spence et al., 2011a; Wang et al., 2012). C'est pourquoi, afin de réduire les besoins énergétiques, des méthodes de prétraitement chimique ont été mises au point pour faciliter la désintégration. Ces prétraitements seront décrits en détail dans la section I.4. Grâce à ces prétraitements, l'énergie consommée a diminué considérablement à environ 1000-2000 kWh/t (Siró et al., 2010; Tejado et al., 2012). L'étape suivante consiste à défibriller les fibres par traitement mécanique. Quel que soit le traitement mécanique appliqué, des forces de compression et de cisaillement sont créées qui provoquent

un clivage longitudinal des fibres de cellulose conduisant à la coupure des différentes liaisons, principalement les liaisons hydrogène. Cette défibrillation est avantagée par l'affaiblissement des fibres dû au(x) prétraitement(s) ou par la répulsion électrostatique entre groupes chargés greffés. Les processus de fibrillation mécanique seront décrits par la suite et le traitement mécanique par extrusion qui a été utilisé dans nos travaux sera particulièrement détaillé.

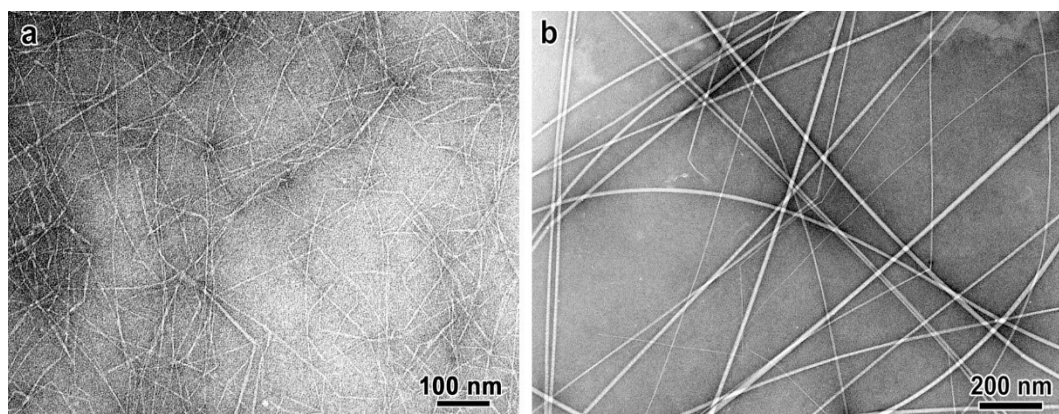


Figure I.11: Micrographies électroniques à transmission de microfibrilles de cellulose désintégrées après oxydation TEMPO d'échantillons jamais séchés (a) pâte de bois blanchie au sulfite (Saito et al., 2006), (b) microfibrilles de cellulose de glaucocystis à coloration négative (Briois et al., 2013).

I.3.3 Les nanocristaux de cellulose (NCC)

Les nanocristaux de cellulose (NCC) aussi appelés nanowhiskers de cellulose (**Figure I.12**) ont été isolé pour la première fois par Rånby (1949) par hydrolyse acide de fibres de cellulose suivie d'une dialyse. L'acide pénètre dans la fibre et dégrade les régions désorganisées, ce qui entraîne un clivage des liaisons glycosidiques, et laisse les régions cristallines intactes. La morphologie des NCC dépend essentiellement de la source, mais ce sont généralement des particules cristallines rigides en forme de bâtonnet possédant un diamètre de 2 à 20 nm et d'une longueur comprise entre 100 et 500 nm (Jonoobi et al., 2015). Les NCC forment une suspension colloïdale stable dans l'eau en raison des groupements sulfates anioniques créés à leur surface par l'hydrolyse acide. Les NCC sont très cristallins, présentent une grande surface spécifique, un faible coefficient d'expansion thermique et une résistance élevée à la traction (Panchal et al., 2018; Sadeghifar et al., 2011; Yu et al., 2013). Par ailleurs, les NCC peuvent être produits par hydrolyse enzymatique douce, ce qui permet d'obtenir des propriétés mécaniques et thermiques supérieures à celles obtenues par hydrolyse acide. Par conséquent, la rigidité et la résistance mécaniques élevées d'un seule NCC se

rapprochent des valeurs théoriques des cristallites de cellulose, avec un module élastique de 110-150 GPa, un module transversal de 18-50 GPa (Shojaeiarani et al., 2021). Cette thèse s'est concentré sur la production des NFC, les NCC n'étant pas développés dans ce chapitre mais de nombreuses revues sont disponibles (Islam et al., 2018; Nandi et al., 2018).

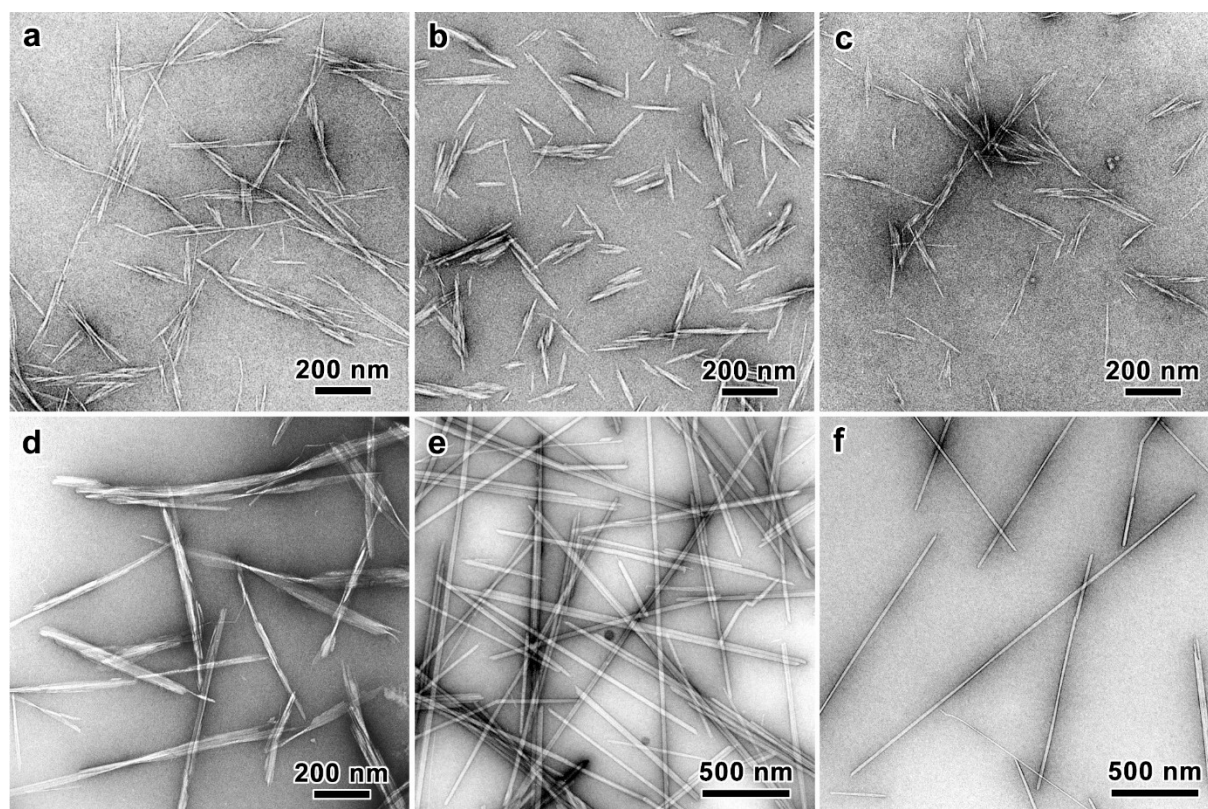


Figure I.12: Images TEM de préparations négativement teintées de NCC d'origines diverses (a) bois, (b) coton, (c) bambou, (d) gluconacetobacter xylinus, (e) Glaucocystis, (f) Halocynthia papillosa (Kaushik et al., 2015).

I.4 Prétraitements et traitements des fibres cellulosiques pour la production des NFC

L'obtention des NFC repose généralement sur des procédés mécaniques intensifs ayant une consommation énergétique élevée ce qui constitue un frein au niveau industriel. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'associer plusieurs types de traitements et de prétraitements afin d'affaiblir les fibres de cellulose et faciliter la défibrillation. De nombreuses méthodes de prétraitement ont été rapportées dans la littérature qui sont développées ci-après.

I.4.1 Prétraitements biologiques

- Hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse enzymatique est considérée comme un prétraitement respectueux de l'environnement utilisé à l'échelle industrielle qui produit des NFC de bonne qualité (Nie et al., 2018). L'enzyme cellulase a été brevetée par Walter et Gallatin (1962) en tant que procédé

utile dans la fabrication du papier car elle améliore la fibrillation des fibres. L'enzyme cellulase se divise en trois grandes classes selon leur action (Liu et al., 2009; Zhang et al., 2006) :

- Les endoglucanases, qui agissent sur les régions amorphes de la cellulose
- Les exoglucanases (cellobiohydrolase) qui permettent le clivage des extrémités des chaînes cellulosiques, donnant en di- et tétrasaccharides
- Les β -glucosidases qui hydrolysent les di- et tétrasaccharides en glucose.

Les premiers prétraitements enzymatiques ont été établis en 2007 (Henriksson et al., 2007b; Pääkkö et al., 2007). Ce prétraitement a été combiné avec des processus mécaniques (20 passages dans un homogénéisateur et 8 passages dans un microfluidiseur). Les NFC obtenues lors de ces traitements sont plus longues et fortement enchevêtrées avec un rapport d'aspect plus élevé. Les principaux effets des cellulases sur les fibres de cellulose sont : la diminution de DP à cause de l'action des exoglucanases sur les extrémités des chaînes cellulosiques et l'augmentation de la cristallinité qui est due à l'hydrolyse des régions amorphes (Qing et al., 2013).

I.4.2 Prétraitements chimiques

Les prétraitements chimiques des fibres de cellulose pour la production de NFC constituent une approche fondamentalement différente par rapport à l'hydrolyse enzymatique. En effet, ces modifications se base sur l'introduction des charges à la surface de la cellulose, ce qui facilite la défibrillation des fibres. En raison de sa structure, la cellulose peut être modifiée par plusieurs méthodes. Selon les produits chimiques utilisés et les conditions appliquées, la cellulose peut être différemment affectée. Les modifications chimiques sont divisées en deux catégories : attaque des groupes hydroxyles dans la chaîne, ou ouverture du cycle AGU.

Une description détaillée de ces prétraitements ont été proposée dans une revue récente (Rol et al., 2019), ainsi que leur industrialisation, leur faisabilité et leur nouveauté (**Figure I.13**).

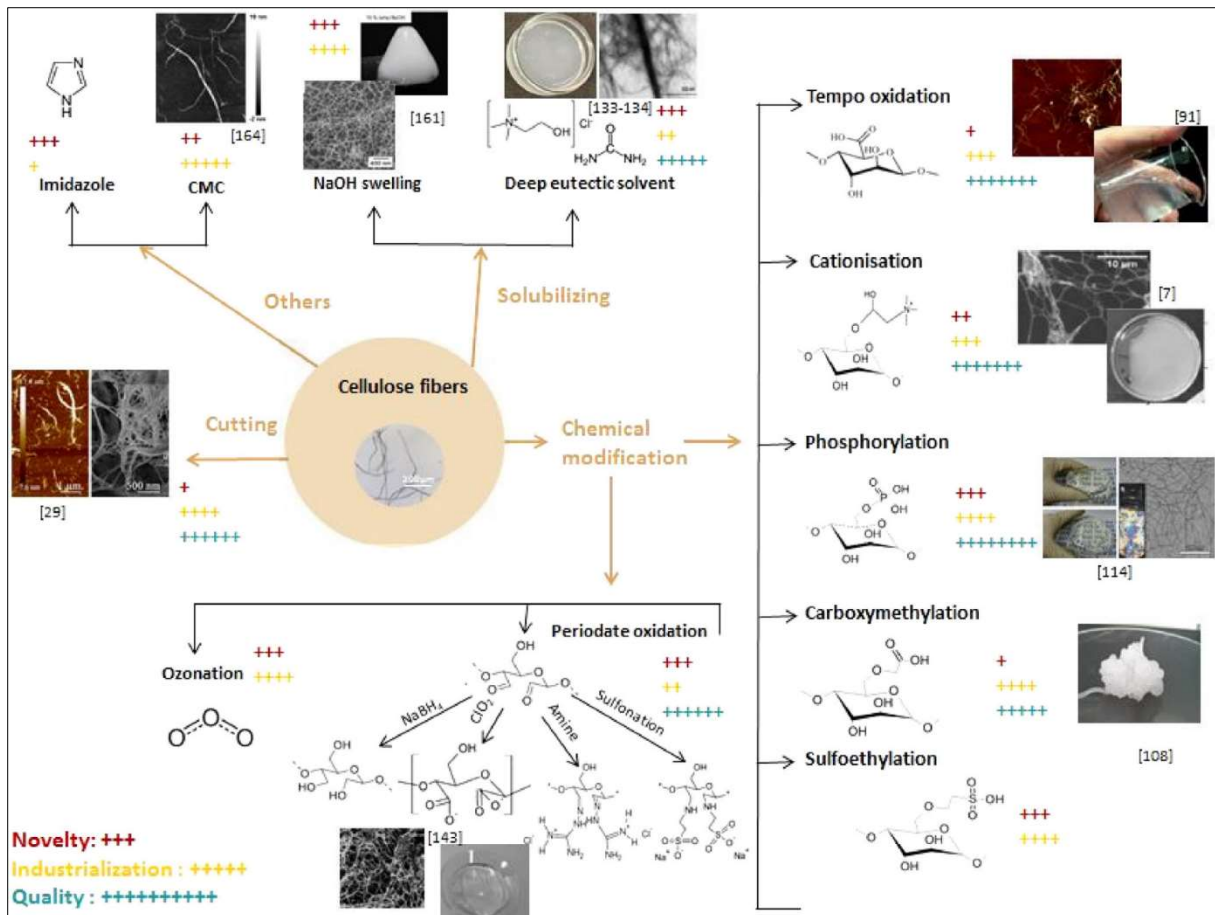


Figure I.13: Les prétraitements chimiques des fibres de cellulose utilisés dans la littérature pour améliorer la nanofibrillation (Rol et al., 2019).

Comme décrit dans la **Figure I.13**, les prétraitements chimiques permettent de greffer des fonctions chimiques qui facilitent le traitement mécanique ultérieur, en réduisant la consommation d'énergie et le colmatage par plusieurs phénomènes. D'une part, les forces répulsives générées par les groupes chargés affaiblissent la cohésion des liaisons hydrogène. D'autre part, la différence de concentration ionique à l'intérieur et à l'extérieur des fibres crée une pression osmotique. Cette dernière induit un gonflement des fibres résultant de la pénétration d'eau dans les fibres. En effet, la dégradation de la paroi cellulaire est favorisée et la cohésion interfibrillaire est réduite, ce qui facilite la séparation des NFC.

- Oxydation TEMPO

L'oxydation TEMPO est une méthode largement utilisée pour modifier la cellulose. C'est la première méthode utilisée pour introduire des charges négatives sur les fibres de cellulose pour produire des NFC. Cette oxydation consiste à convertir sélectivement les hydroxyles primaires C₆ en fonctions carboxylates à travers une oxydation par le radical TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl). L'utilisation de cette technique a fait l'objet d'un

certain nombre de rapports (Besbes et al., 2011; Hamou et al., 2018; Isogai et al., 2011; Saito et al., 2007) depuis son introduction par de Nooy qui ont été les premiers à montrer que seuls les groupes hydroxyméthyles des polysaccharides étaient oxydés (Nooy et al., 1994), tandis que les hydroxyles secondaires restaient inchangés (Lin et al., 2012). La **Figure I.14** représente le mécanisme d'oxydation par le radical TEMPO pour les molécules de cellulose.

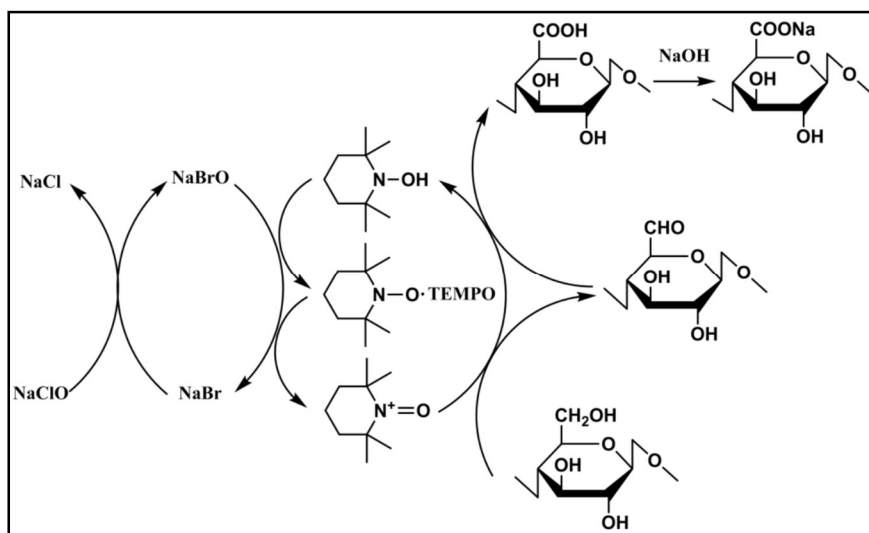


Figure I.14: Mécanisme de l'oxydation de la cellulose par le radical TEMPO (Saito et al., 2006).

Comme décrit dans la figure, TEMPO réagit avec NaBrO pour créer un ion nitrosium ($+N=O$), qui convertit l'OH primaire en un groupe aldéhyde, qui est ensuite oxydé en un groupe carboxylique, ou un groupe carboxylate sous sa forme ionisée. Ces groupes négatifs se repoussent mutuellement et favorisent la fibrillation. Le système le plus utilisé est TEMPO/NaBr/NaClO (Saito et al., 2006). Plusieurs études ont optimisé les conditions de ce prétraitement qui est généralement réalisé à un pH basique environ 10 et à une température comprise entre 0 et 10 °C. La quantité de NaClO est proportionnelle à la quantité de charges négatives créées sur la surface cellulosique (Trigui et al., 2020), c'est-à-dire au nombre de groupes carboxyliques formés, et donc au degré d'oxydation. Des NFC de 3-4 nm de largeur et des rapports d'aspect supérieurs à 150 sont généralement rapportés, avec de très bonnes propriétés pour des teneurs élevées en carboxylates (Isogai et al., 2011). Ce prétraitement est une référence dans le domaine grâce à sa faisabilité à l'échelle pilote, son impact positif sur les propriétés des NFC et principalement sur la faible consommation d'énergie. Cette dépolymérisation a été attribuée à certaines espèces radicalaires (telles que les radicaux OH) qui peuvent pénétrer la plupart des domaines désorganisés de la cellulose native. Afin de limiter la dépolymérisation, de nombreuses recherches ont été menées. Par exemple, un autre

Le système a été développé TEMPO/NaBr/NaClO₂. Ce système a été utilisé dans une méthode similaire mais à pH 5-7 dans des conditions neutres ou faiblement acides comme indiqué dans la **Figure I.15** et permet de maintenir le DP de la cellulose (Saito et al., 2007, 2009). Dans une autre étude, le remplacement du NaBr par le Na₂SO₄ qui est un sel moins cher, s'est avéré pertinent et donne un taux de carboxyles proche à celui en utilisant NaBr (Inamochi et al., 2017).

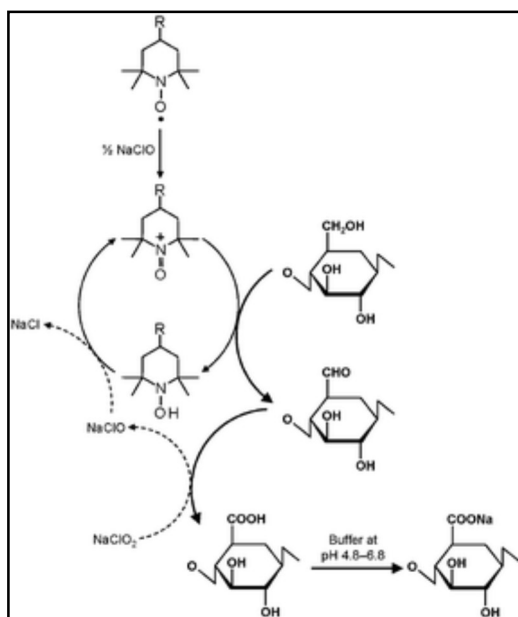


Figure I.15: Oxydation sélective des hydroxyles primaires en C₆ de la cellulose en groupes carboxylates par oxydation TEMPO/NaBr/NaClO₂ dans l'eau à pH 4,8-6,8 (Isogai et al., 2011b).

- Carboxyméthylation

La carboxyméthylation des fibres de cellulose a été développée en 1918 (Heinze et al., 2005). La **Figure I.16** montre le mécanisme chimique de ce traitement. La carboxyméthylation a été utilisée par Wågberg et son équipe pour la première fois afin de produire des NFC (Wågberg et al., 2008). Les suspensions de fibres ont été échangées par solvant dans de l'éthanol puis imprégnées pendant 30 min avec de l'acide chloroacétique dans de l'isopropanol. Les fibres ont ensuite été ajoutées à une solution de NaOH dans du méthanol, mélangées et chauffées dans de l'isopropanol pendant 1 h. Les fibres ont ensuite été lavées avec de l'eau et de l'acide acétique. L'acide chloroacétique réagit avec les groupes hydroxyles primaires O-6 et secondaires O-2 et O-3 de l'AGU, tandis que le NaOH agit comme catalyseur. Dans les années 2010, Innventia AB (Suède) a choisi ce prétraitement chimique pour l'appliquer à une échelle supérieure, alors des NFC carboxyméthylées ont été

produits à l'échelle pilote, ce qui a donné lieu à de nombreuses études (Naderi et al., 2015; Naderi et al., 2016). Une étude des propriétés des NFC carboxyméthylées a rapporté la formation de filaments solides, d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène, une viscosité très élevée, de bonnes propriétés mécaniques et un degré de fibrillation plus élevé à celui des NFC enzymatiques (Naderi et al., 2016).

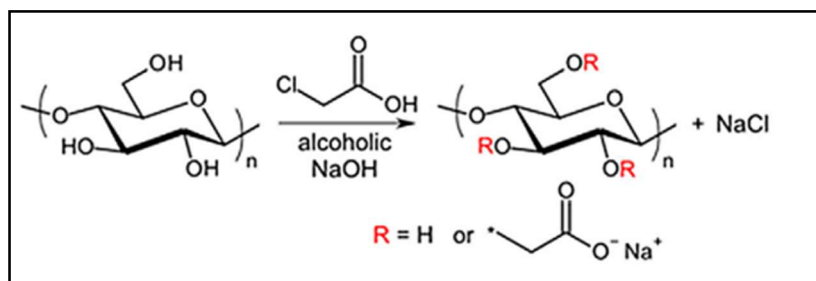


Figure I.16: Schéma de la carboxyméthylation de la cellulose à l'aide de l'acide chloroacétique (Nechporchuk et al., 2016).

- Cationisation

La cationisation est un autre prétraitement chimique utilisé pour faciliter la production des NFC. Son principe est d'apporter une charge positive à la surface de la cellulose (Cai et al., 2003; Song et al., 2008). Le groupe d'Aulin a été le premier à cationiser les fibres de cellulose avec du chlorure de (2-3-époxypropyl)triméthylammonium (EPTMAC) dans l'eau, de l'isopropanol et du NaOH suivi d'un traitement mécanique par microfluidiseur pour produire des NFC cationiques (Aulin et al., 2010). Ultérieurement, les NFC cationiques ont été caractérisées, d'une largeur mince environ 6-3 nm avec un DS de 0,08 (Olszewska et al., 2011). Plusieurs études ont été développées et diverses méthodes ont été proposées pour augmenter la teneur en charge et faciliter la fibrillation (Littunen et al., 2016; Ho et al., 2011). Un essai de cationisation a été réalisé en utilisant le chlorure de chlorocholine et le DMSO pour faire gonfler les fibres et augmenter ainsi leur modification. Dans d'autres travaux, différents mélanges eau-solvant, y compris le tétrahydrofurane au lieu de l'eau ont été employés ce qui a permis d'obtenir une concentration plus élevée de réactifs cationiques et d'augmenter le degré de modification tout en maintenant la cristallinité (Odabas et al., 2016). Des propriétés mécaniques excellentes ont été rapportées pour les NFC cationiques avec un teneur en charge être 0,59 et 2,31 mmol/g, présentant un module de Young de 9-10 GPa (Pei et al., 2013). Une étude plus récente, consiste à prétraiter les fibres de cellulose à 10 % en poids dans du diméthylacétamide (DMAC) avec du KOH comme catalyseur et du EPTMAC comme réactif (Chaker et al., 2015). Ils ont montré que ce prétraitement facilite le processus de défibrillation (homogénéisation) et évite le colmatage. La **Figure I.17** présente les NFC

obtenues lors de ces travaux. Le DMAC a été utilisé pour faire gonfler les fibres et pour limiter l'hydrolyse du cycle époxy. L'hydroxyde de sodium catalytique a également été utilisé pour convertir les groupes alcool de la cellulose en groupement alcoolate. Des changements de cristallinité ont été signalés suggérant que la réaction s'est produite à l'intérieur des fibres et à la surface des microfibrilles. Le taux de fibrillation était environ 85% pour un taux de charge de 1,160 $\mu\text{mol/g}$. Les propriétés antimicrobiennes des NFC cationiques ont été également rapportées. En effet, les groupes ammoniums quaternaires sont connus pour être des antiseptiques et des germicides qui sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la cosmétique, l'hygiène et la production de textiles.

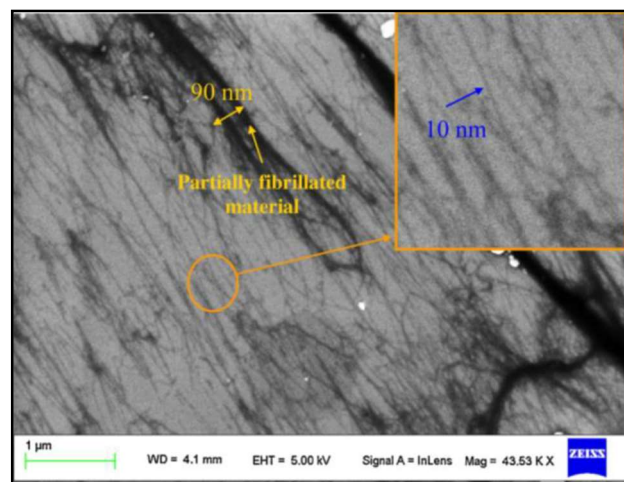


Figure I.17: Image de MEB des NFC cationiques (Chaker et al., 2015).

- Carboxylation par oxydation periodate

Comme nous l'avons vu dans la section I.4.2, parmi les voies de modification chimique de la cellulose disponibles, seule l'oxydation au periodate ouvre sélectivement le cycle du glucose. L'oxydation au périodate coupe les liaisons entre les diols vicinaux selon le mécanisme général décrit dans la **Figure I.18** et transforme les alcools primaires en formaldéhyde et les secondaires en groupes aldéhydes.

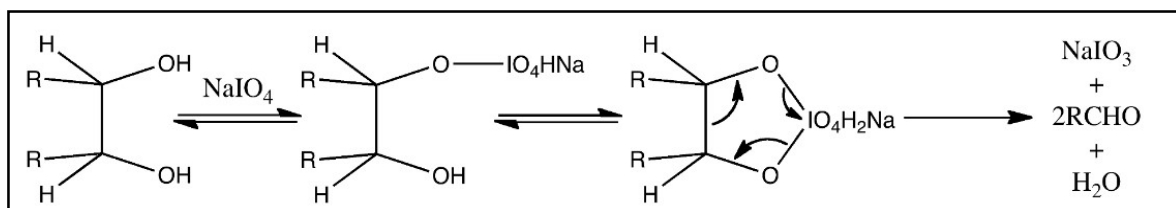


Figure I.18: Mécanisme général d'oxydation au périodate (Perlin, 2006).

Pour la cellulose, le métaperiodate de sodium (NaIO_4) en milieu aqueux oxyde d'une manière régiosélective les groupes OH en positions C₂ et C₃, ce qui entraîne la formation de groupes aldéhyde par rupture de la liaison C-C (**Figure I.19**). Cette réaction entraîne une réduction de DP et de la cristallinité des fibres, ce qui rend les fibres plus flexibles (Kim et al., 2000).

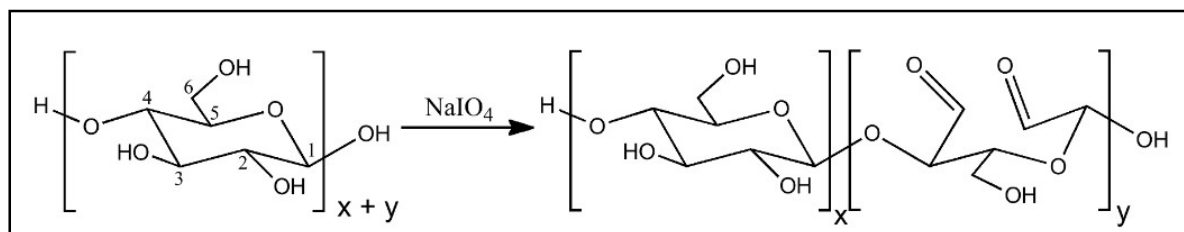


Figure I.19: Synthèse de la cellulose oxydée par le periodate.

Ce prétraitement est réalisé dans l'obscurité pour éviter les réactions secondaires et à température ambiante. L'isopropanol peut être utilisé comme un piègeur de radicaux afin d'éviter les réactions secondaires et la scission de la chaîne (Buxton et al., 1988). Une étude du groupe Larsson a montré que la teneur en carbonyle augmente linéairement avec le temps de réaction. Par exemple, seulement 31% des fibres sont convertis après 16 h de réaction (Larsson et al., 2014). Une amélioration de la réaction a été rapporté en augmentant la température à 55-75°C ou en utilisant des ions métalliques comme catalyseur (Sirviö et al., 2011). Les aldéhydes obtenus sont ensuite utilisés comme des sites réactifs pour des modifications ultérieures : (i) la réduction avec le NaBH_4 pour produire de la cellulose dialcools d'une largeur entre 4-10 nm (Larsson et al., 2014), (ii) la création des liaisons imines par additions nucléophile en utilisant une amine donnant des NFC qui présentent de bonne propriétés antimicrobiennes ainsi que des propriétés mécaniques élevées avec un module d'Young d'environ 7,3 GPa (Sirviö et al., 2014), (iii) la conversion des fonctions aldéhydes en fonctions acide carboxylique en utilisant le ClO_2 , des NFC de largeur 25 nm sont obtenues lors de cette réaction avec des teneurs en carboxyles entre 0,38-1,75 mmol/g (Liimatainen et al., 2012) et (iv) sulfonation en utilisant du métabisulfite de sodium, ce traitement a permis d'obtenir des faisceaux de NFC de 10-60 nm. Aussi, une résistance élevée pour les films a été révélée avec un module d'Young d'environ 13,5 GPa, tout en proposant un processus de récupération efficace du periodate (Liimatainen et al., 2013). Bien que le periodate soit un produit toxique et coûteux, il peut être régénéré et recyclé.

- Les solvants eutectiques profonds

Les solvants eutectiques profonds (DES) ont été proposés comme un prétraitement émergent pour la préparation des NFC. Les DES ont été proposés par le groupe Abbott en

2001 comme une alternative aux liquides ioniques (Abbott et al., 2001). En général, les DES associent deux ou trois composés ioniques comprenant un agent de transfert de liaison hydrogène tel que l'urée, le glycérol et l'éthylène glycol, ainsi qu'un capteur de liaison hydrogène capables de se combiner pour former un mélange eutectique (Zdanowicz et al., 2018). Ces liquides possèdent des propriétés physico-chimiques similaires à celles des liquides ioniques (LI), telle qu'une faible point de fusion, une pression de vapeur négligeable, une grande stabilité thermique et une ininflammabilité (Smith et al., 2014). Les DES présentent plus d'avantages que les LI, notamment une toxicité faible ou nulle et un mode de préparation facile. Par exemple les composants du DES ne doivent pas réagir entre eux, alors que la synthèse des LI nécessite de nombreuses étapes utilisant divers réactifs et solvants organiques volatils (Płotka-Wasyłka et al., 2020). Une étude a appliqué un DES acide à base de chlorure de choline et d'acide citrique dans le prétraitement de la pâte kraft blanchie suivi d'un traitement mécanique à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression pour préparer des NFC (Liu et al., 2021). Une autre étude a utilisé un DES à base de chlorure de choline et l'acide oxalique suivi par un traitement aux ultra-sons donnant des NFC allongées (Hong et al., 2020). Plus récemment, trois systèmes de DES à différents pH ont été utilisés pour améliorer la défibrillation de la cellulose. Les fibres de cellulose ont été mélangées au DES à 100°C pendant deux durées (1 et 4 h) suivi d'un traitement mécanique par le broyage ultrafin ou par extrusion (Mnasri et al., 2022, 2023).

Les DES sont classés comme un prétraitement non-hydrolytique qui peut améliorer la fibrillation des fibres de cellulose et sont également catégorisés comme un prétraitement vert, facile à utiliser, peu coûteux et recyclable. Toutefois, leur utilisation nécessite des recherches supplémentaires. Il n'existe pas d'informations complètes concernant l'avantage de ce prétraitement ni sur la consommation d'énergie pendant le traitement mécanique pour la production de NFC.

I.4.3 Traitements mécaniques

Comprendre les processus de fibrillation mécanique est le second aspect clé de la production de NFC après avoir maîtrisé le prétraitement cellulosique. Au fil des années, de nombreux processus ont été employés pour déconstruire les fibres cellulosiques en éléments nanométriques. Par conséquent, on peut désormais produire les NFC avec des nombreux appareils. La **Figure I.20** présente les traitements les plus couramment adoptés.

Cette section a pour but de présenter ces procédés, en partant des plus courants pour ensuite décrire les procédés émergents. Le processus d'extrusion sera étudié en profondeur, puisqu'il est le traitement adopté dans nos travaux.

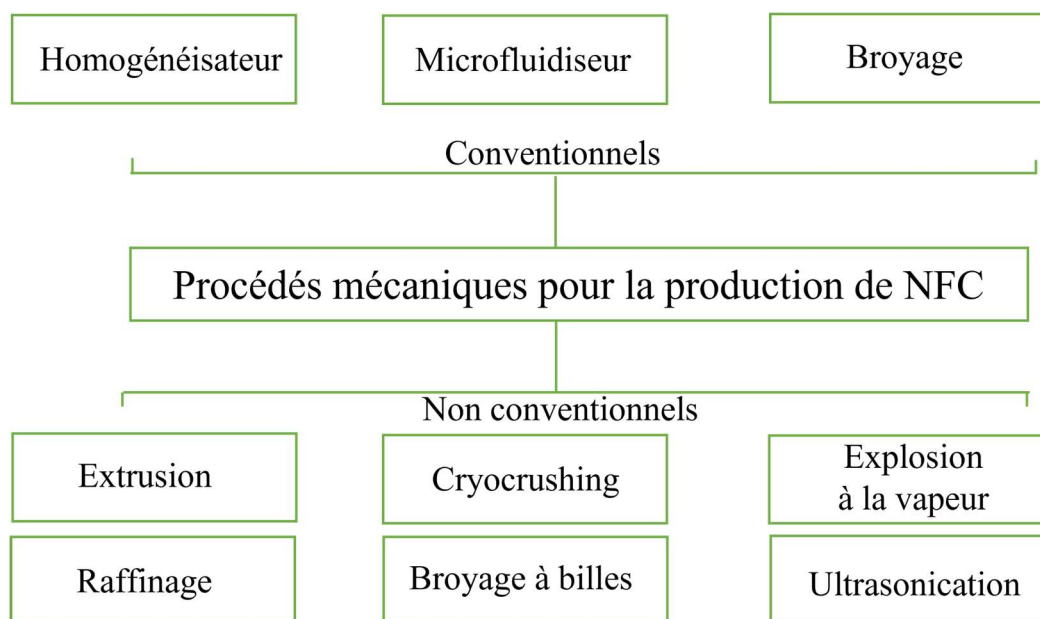


Figure I.20: Procédés mécaniques pour la production de NFC (Nechyporchuk et al., 2016).

- Traitements conventionnels

Homogénéisation mécanique

L'homogénéisateur à haute pression (HPH) est largement utilisé pour la production des NFC de différentes qualités à l'échelle laboratoire, pilote et industrielle. L'homogénéisation a été introduite pour la première fois en 1983 pour produire des NFC (Herrick et al., 1983; Turbak et al., 1983). Le produit obtenu a été décrit comme un matériau de type gel à haute viscosité. Cette technique consiste à introduire une suspension diluée de fibres de cellulose (0,5 à 3%) à travers un canal ou un orifice très étroit à l'aide d'un piston (Figure I.21) sous haute pression de 50 à 2000 bar (Kargarzadeh et al., 2017). La pression et la vitesse élevées, les collisions interparticulaire et les forces turbulentes conduisent à la réduction de la taille des fibres à l'échelle nanométrique (Muller et al., 2001). Plusieurs études ont prouvé que le HPH est l'équipement le plus efficace qui permet d'obtenir des suspensions homogènes de NFC (Boufi et al., 2015). Plusieurs passages sont nécessaires pour obtenir des NFC plus petites et plus homogènes (Siró et al., 2011). Cependant, la consommation d'énergie augmente avec le nombre de passes. Elle a été estimée à environ 20-50 kWh/kg de NFC sèche (Boufi et al., 2015; Klemm et al., 2011). Par ailleurs, le colmatage du petit orifice de l'homogénéisateur par la suspension de fibres est relativement fréquent (Abdul Khalil et al., 2014), dans ce cas, un prétraitement mécanique des fibres est nécessaire pour limiter ce problème. En conclusion, la désintégration des fibres de cellulose en NFC par homogénéisation présente deux problèmes majeurs : une consommation énergétique élevée et un colmatage. Ces problèmes

peuvent être évités en utilisant certains prétraitements tels que le raffinage, la modification chimique ou le prétraitement biologique.

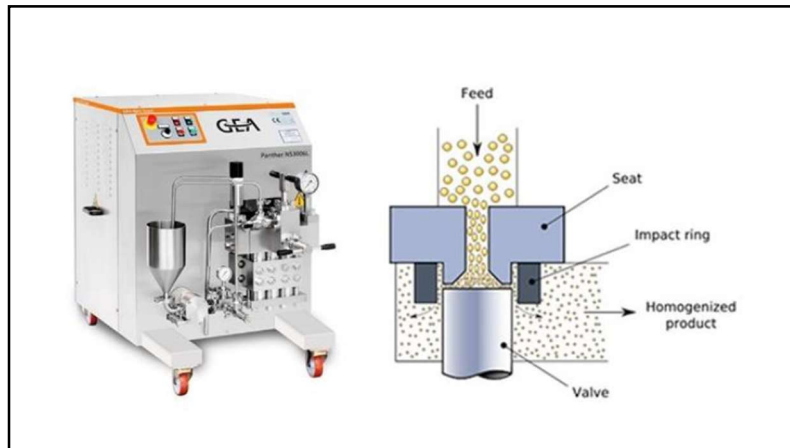


Figure I.21: Homogénéisateur à haute pression.

Microfluidisation

La microfluidisation est réalisée en faisant passer une suspension cellulosique à travers une pompe amplificatrice une chambre en forme de Z ou Y (Figure I.22) et un orifice de largeur entre 100 à 400 μm . Ce processus est également réalisé grâce à des forces de cisaillement élevées qui font éclater les fibres en microfibrilles (Ferrer et al., 2012; Wang et al., 2016). Contrairement à l'homogénéisateur, qui fonctionne à une pression constante, le microfluidiseur fonctionne à un taux de cisaillement constant. En soumettant la suspension fibreuse à de fortes forces de cisaillement, à une pression élevée et à des impacts contre la paroi de la chambre, une microfibrillation se produit. Ainsi, ce rendement augmente lorsque la taille de la chambre diminue et en augmentant le nombre de passages. Là encore, le principal inconvénient de ce dispositif est le colmatage de la chambre avec l'utilisation de fibres longues.

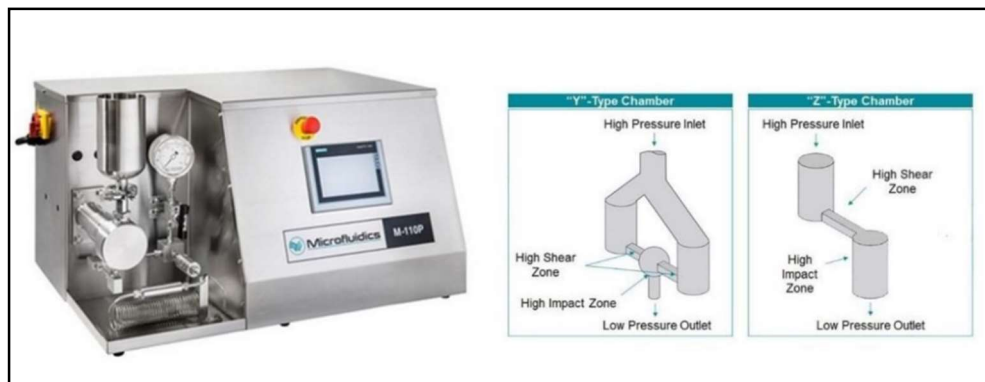


Figure I.22: Schéma de microfluidiseur

Broyage ultrafin

Le broyage ultrafin a été proposé pour la première fois en 1998 afin de produire des NFC (Taniguchi et al., 1998). Ce processus est basé sur la rotation d'un disque (rotor) contre un autre (stator) généralement à 1000-2000 tr/min, créant des forces de cisaillement et de compression élevées, provoquant un effet de dispersion intense des suspensions cellulosiques d'où la désintégration des fibres (**Figure I.23**). Le diamètre du disque varie généralement de 5 à 15 cm, ce qui conduit à des vitesses périphériques de 10 à 30 m/s. Un espace plus petit entre les disques entraîne un contact plus étroit et par conséquent, des forces de cisaillement plus élevées (Serpa Guerra et al., 2020). Pour éviter le problème du colmatage, la distance entre ces disques est ajustée pendant l'opération (Nechporchuk et al., 2015; Siró et al., 2010). Contrairement aux homogénéisateurs, qui sont généralement fabriqués en métal, les disques de broyage peuvent être en céramique pour des forces de frottement plus élevées. Cependant, cela entraîne une usure progressive des disques dans la zone en contact avec la suspension. Le débit et la consommation d'énergie dépendent de plusieurs paramètres tels que le nombre de passages de la suspension cellulósique ainsi que sa viscosité, de la vitesse de rotation, l'écart et la conception des deux disques. Une étude comparative entre l'homogénéisateur et le broyeur à friction ultrafine a montré que les NFC produites par homogénéisation avaient la surface spécifique la plus élevée (Spence et al., 2011). Cependant, le broyeur consomme une quantité d'énergie relativement plus faible par rapport l'homogénéisateur. Par exemple sans aucun prétraitement appliqués la quantité d'énergie consommée varie entre 1,5-3.5 MWh/t (Spence et al., 2011), ainsi que des valeurs de 5,25, 5,75 et 6,75 MWh/t ont été rapportées pour la pâte de bois, la paille du blé et le papier journal recyclé respectivement (Josset et al., 2014). Ce procédé est également souvent utilisé pour quantifier l'efficacité d'un prétraitement, par exemple il a été utilisé en combinaison avec l'hydrolyse enzymatique (Nechporchuk et al., 2015), l'oxydation TEMPO (Qing et al., 2013).

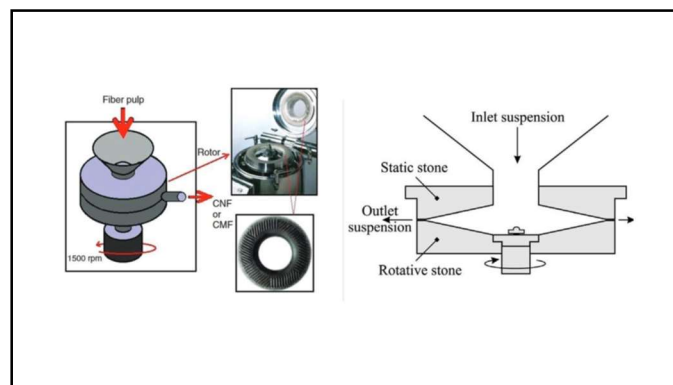


Figure I.23: Broyeur Masuko.

- Traitements non-conventionnels

L'explosion à la vapeur

L'explosion à la vapeur d'eau (steamEx) est connue comme l'un des prétraitements les plus efficaces pour la matière lignocellulosique. Il s'agit d'un procédé thermomécanique. Un pilote « batch » de steamEx est composé d'un générateur de vapeur qui alimente un réacteur en vapeur pour chauffer la biomasse sous pression pendant des courtes durées (**Figure I.24**). Une chute soudaine de la pression éjecte la biomasse du réacteur vers le réservoir d'explosion

Le principe de ce traitement est basé sur deux étapes : (i) la vapocraquage ce qui permet de saturer le matériau en vapeur dans le réacteur où l'hydrolyse des polysaccharides peut se produire en fonction de la température choisie et du temps de traitement, et (ii) la décompression soudaine générées par l'évaporation de l'eau ce qui engendre une déconstruction de la paroi des fibres, des changements dans la structure de la lignine et la solubilisation des hémicelluloses en oligo- ou monosaccharides (Jacquet et al., 2015). L'explosion à la vapeur a été utilisée avec succès pour la production de NFC à partir de diverses sources telle que les fibres de feuilles d'ananas (Cherian et al., 2010), les fibres de banane (Deepa et al., 2011), la paille de blé (Liu et al., 2017) et à partir de déchets de bagasse de canne à sucre (Hongrattanavichit et al., 2020). Les résultats ont indiqué que la température de l'explosion affecte significativement les fibres plus que la durée du traitement. Récemment, l'explosion à la vapeur combinée au prétraitement par oxydation TEMPO a été étudiée pour produire des microfibrilles de cellulose à partir de déchets de biomasse marine (Khadraoui et al., 2022). Il a également été impliqué dans la production de microfibrilles de cellulose contenant de la lignine à partir de bois de hêtre (Nader et al., 2022). Le procédé d'explosion à la vapeur semble être un traitement efficace pour produire des NFC. Cependant, le principal inconvénient de ce traitement est que les NFC ont des qualités inférieures à celles produites par d'autres procédés.

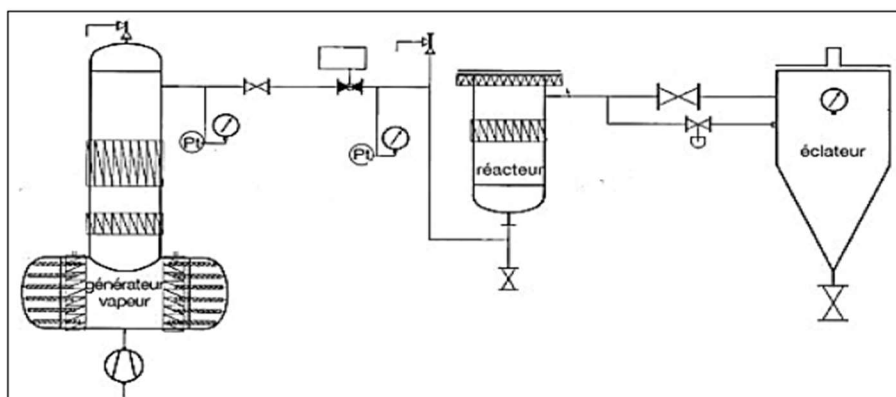


Figure I.24: Schéma de fonctionnement de l'explosion à la vapeur (Jacquet et al., 2010).

Les ultrasons à haute intensité

Les ultrasons sont souvent utilisés pour homogénéiser les suspensions ou les émulsions avant la caractérisation. Ce procédé peut également être utilisé pour la déconstruction des fibres (Wang et al., 2009). Les ultrasons désignent une partie du spectre sonore (environ 20 kHz-10 MHz) produite par la conversion d'une énergie mécanique ou électrique en énergie acoustique de haute fréquence. Cette énergie est transmise aux chaînes de cellulose par la cavitation qui est un phénomène physique basé sur la transformation de gaz en bulles (expansion, explosion, etc.) résultant de l'absorption de l'énergie ultrasonore par les molécules d'eau. Comme plusieurs autres méthodes, ce procédé peut être combiné avec des prétraitements mécaniques, chimiques ou enzymatique (Santucci et al., 2016). L'ultrasonication a été étudiée pour isoler les NFC à partir de diverses sources de cellulose (Cheng et al., 2010). Des études ont montré que la combinaison de l'homogénéisation et l'ultrasonication résulte des NFC de diamètre variant entre 30 nm à quelques micromètres avec un rapport d'aspect élevé et une bonne stabilité thermique (Dilamian et al., 2019). La technique de l'ultrasons est considérée comme une méthode environnementale qui produit des NFC à faible coût. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer ce procédé.

Le broyage à billes

Cette technique est rapide, rentable qui présente un énorme potentiel et efficace pour produire les NFC (Piras et al., 2019). Des NFC ont été produits avec un diamètre moyen de 100 nm en utilisant des conditions de broyage mécanique doux impliquant des billes de zircone dopées au cérium ayant des diamètres compris entre 0,4 et 0,6 mm pendant 1,5 h sans utiliser de prétraitement alcalin (Zhang et al., 2015). Plusieurs paramètres sont importants afin d'obtenir des NFC de haute qualité telle que le choix du temps de broyage, le rapport de masse bille/cellulose et le choix de dimension des billes. Ce procédé a été utilisé en combinaison avec l'ultrasons pour produire des NFC à partir des sciure d'eucalyptus (Ferreira et al., 2020). La suspension de NFC obtenue présente une réduction au niveau du diamètre, une augmentation de l'homogénéité, de la cristallinité, de la stabilité électrostatique et thermique. Des NFC de haute qualité ont été obtenues par la combinaison du broyage à bille avec les liquides ioniques à température ambiante (Phanthong et al., 2017). Cette technique a permis l'obtention des NFC à haute teneur en solide (≥ 50) (Kekäläinen et al., 2015).

Néanmoins, l'homogénéité et la qualité des NFC produites restent le principal défi de ce procédé.

Extrusion bi-vis

L'utilisation d'une extrudeuse bi-vis (TSE) pour la production de NFC est une stratégie assez récente proposée en 2015 (Ho et al., 2015). Il existe plusieurs gammes de vis et d'éléments de mélange, résultant une variété d'extrudeuses. Ce traitement se caractérise principalement par la production des NFC à haute teneur en matières solides (de 28 à 45 % en poids), ce qui facilite les phases de stockage et de transport et avec un faible besoin en énergie par rapport à l'homogénéisateur et au broyeur à friction ultrafine. L'extrusion est détaillée dans une partie ultérieure de la revue bibliographique afin de discuter de l'efficacité de ce procédé pour le raffinage des fibres. Ce traitement mécanique a été utilisé dans nos travaux.

Autres traitements mécaniques

L'utilisation des mélangeurs à grande vitesse de cuisine pour la production de NFC a également été signalée à plusieurs reprises. Des NFC de largeur entre 15-20 nm ont été obtenues à partir d'une poudre de bois tendre délignifié après 30 min de mélange à 37 000 tr/min et 0,7 % en poids (Uetani, 2011). Les NFC étaient morphologiquement comparables à celles obtenues par broyage ultrafin. Ce procédé a été adapté aussi pour produire des NFC à partir de la tige de maïs prétraitée par oxydation TEMPO (Boufi et al., 2016). En outre, Il a été rapporté que des NFC ont été obtenues à partir de paille de soja prétraitée avec un traitement alcalin, suivi d'un traitement mécanique par homogénéisation mécanique à l'aide de l'Ultra-Turrax (Martelli-Tosi et al., 2016). Un autre procédé possible pour la production de NFC est le cryobroyage. L'échantillon cellulosique est congelé à l'aide d'azote liquide et ensuite broyé par des forces mécaniques. En raison des forces appliquées, des cristaux de glace se forment à l'intérieur de la paroi de la fibre, entraînant une rupture supplémentaire de la paroi. La combinaison de ce traitement avec une homogénéisation (500 bars, 2 h) a conduit à la production efficace de NFC à partir du sucre de betterave (Dufresne et al., 1997). Enfin, le processus de contre-collision aqueuse a également été signalé pour la production de NFC (Kondo et al., 2014). Au cours de ce traitement, deux jets de suspension aqueuse de cellulose diluée (0,2-1,2 % en poids) entrent en collision sous haute pression (2000 bars), entraînant la déstructuration des fibres. Plusieurs passages (10-50) sont généralement nécessaire (Tsalagkas et al., 2020). De plus, un traitement d'homogénéisation préalable peut être nécessaire pour réduire la taille des fibres et éviter le colmatage.

I.5 L'extrusion : méthode efficace pour la production de NFC

L'extrusion est une méthode bien connue dont la découverte remonte à 1873. Le procédé d'extrusion permet la production en continu de produits hautement homogènes et finement structurés, à partir de matières premières biosourcées ou synthétiques. Ce traitement est utilisé dans de nombreux secteurs pour fabriquer une vaste gamme de produits, par exemple l'industrie plastique et l'industrie alimentaire. L'extrusion est le procédé le plus couramment utilisé pour la transformation et la mise en forme des polymères comme le polyéthylène (PE), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polychlorure de vinyle (PVC) ou autres (Wilkinson *et al.*, 1998). Ce processus peut également être utilisé pour des étapes de fabrication intermédiaires telles que le compoundage ou la polymérisation, ainsi pour produire des films, des tubes, des fibres et des composites. Il s'agit d'un procédé thermomécanique. Il existe deux types d'extrudeuse soit à une seule vis soit à double vis. Les extrudeuses à vis uniques étaient principalement utilisées pour le moulage par injection et n'étaient pas en mesure de fournir un cisaillement ou un mélange intensif au matériau. Alors que les principales fonctions des extrudeuses à double vis sont de transporter la matière, de faire fondre et de mélanger un polymère solide, une suspension cellulosique ou un mélange de composites. Ces fonctions sont assurées par la rotation des deux vis au sein d'un cylindre fermé. Le cisaillement induit par la rotation de ces vis à une température donnée et une pression sélectionnée provoque la désintégration des fibres cellulosiques ou la transformation des polymères introduits. Les vis peuvent avoir des longueurs et des diamètres différents. Dans le cadre de nos travaux, une micro-extrudeuse à double vis coniques DSM-Xplore a été utilisée.

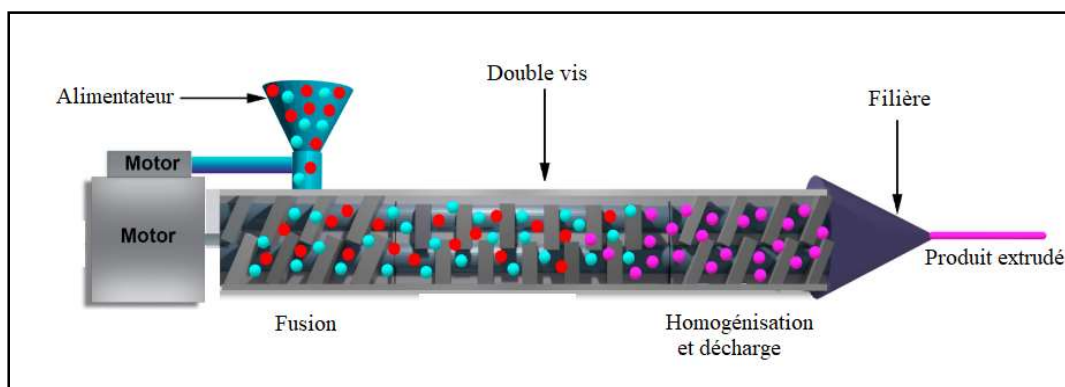


Figure I.25: Schéma de l'extrudeuse bi-vis (Tambe *et al.*, 2021).

Différents types d'extrudeuse bi-vis (TSE)

Une extrudeuse bi-vis (TSE) est composée de deux vis, d'un cylindre en forme de 8, d'un moteur, d'un alimentateur et d'une filière (**Figure I.25**). En fonction du sens de rotation des vis, on distingue deux types de TSE : (i) corotatives si les vis tournent dans le même sens et (ii) contrarotatives dans le cas contraire (**Figure I.26**). Les vis peuvent être parallèles ou coniques. Chaque type de TSE a une fonction différente. Par exemple les TSE corotatives sont utilisées pour le compoundage, la dispersion de charges ou la modification chimique. Tandis que les TSE contrarotatives sont largement utilisées pour l'extrusion de composés de PVC, etc. La rotation des deux vis agit comme une pompe volumétrique et pousse le matériau. Le transport du matériau peut se faire même si le cylindre n'est pas totalement rempli, alors que dans une extrudeuse à vis unique, le cylindre doit être plein et le matériau ne doit pas adhérer au cylindre. En outre, dans une extrudeuse à vis unique, le débit et la vitesse sont corrélés. Alors que dans la TSE ces deux paramètres sont indépendants.

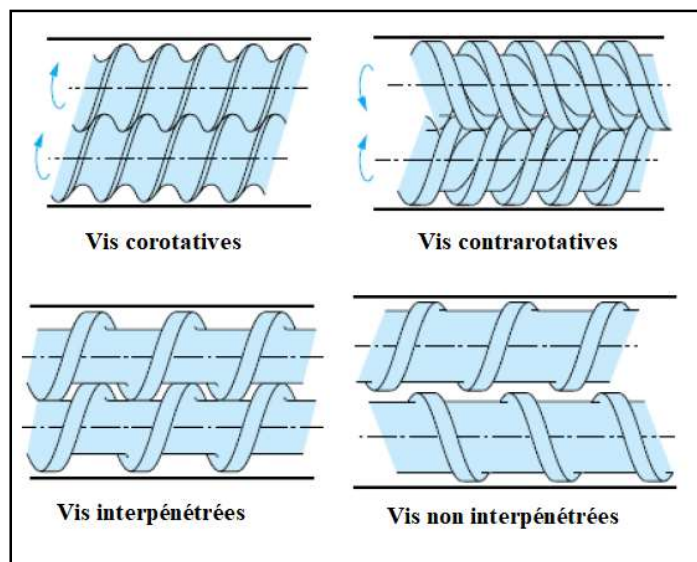


Figure I.26: Les différents types des doubles vis de l'extrudeuse (Vergnes et al., 2001).

Les différents types de TSE se différencient par le mécanisme de transport du matériau. Le volume occupé par le matériau est décrit soit comme une chambre en forme de C, soit comme un canal continu, comme illustré dans la **Figure I.24a**. Dans le cas d'une extrudeuse contrarotative, la matière peut recirculer dans la chambre C sans se mélanger avec la chambre voisine et la matière est transportée à travers la TSE par la rotation des vis. Dans l'extrudeuse corotative, on observe un canal d'écoulement continu : le matériau est mélangé de manière continue en raison du transfert d'une vis à l'autre, suivant un mouvement hélicoïdal en forme de 8. De plus, le profil de la vis peut présenter une géométrie complexe ce qui engendre

différents flux. En effet, une très grande variété d'éléments peut être positionnée sur la vis influençant l'écoulement. En fonction des éléments de la vis, le matériau peut être cisailé ou transporté. La **Figure I.24b** montre les deux types d'éléments classiquement utilisés pour le convoyage ou le malaxage. Chaque élément peut être vissé directement ou inversement. Le profil de la vis est adapté en fonction de l'effet recherché. Les éléments de convoyage permettent de transporter le matériau et les disques de pétrissage induisent un cisaillement, une déformation et un mixage important. L'effet de cisaillement dépend du nombre de disques et de leur angle de décalage dans la zone de pétrissage, qui varie de 0 à 90°.

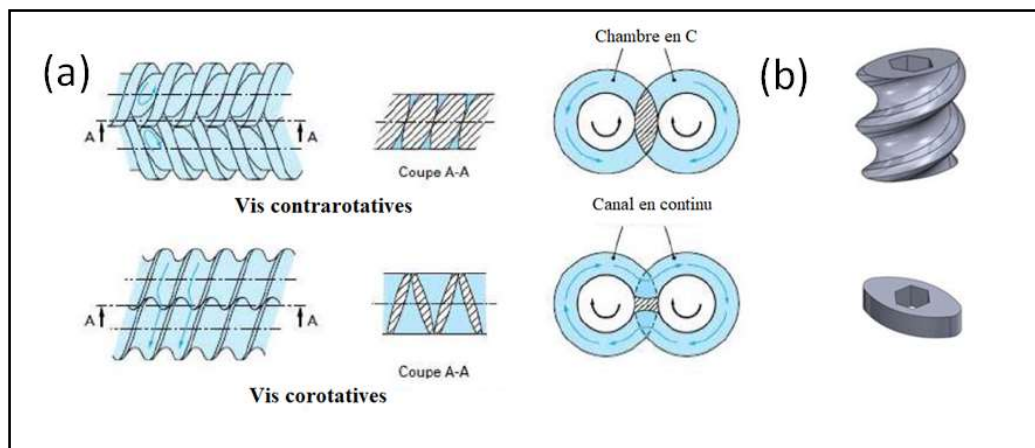


Figure I.27: (a) Caractéristiques des vis utilisées dans l'extrudeuse (Vergnes et al., 2001), (b) Éléments de transport entièrement ailés (en haut) et disque de pétrissage (en bas).

Nombreuses études ont prouvé que la TSE peut assurer une variété d'actions différentes telle que la fragmentation de la biomasse (Vandenbossche et al., 2014, 2016), prétraitement de la biomasse (Duque et al., 2017), raffinage des fibres et production de la pâte à papier (Chen et al., 2014; Uitterhaegen et al., 2017), la production de biocomposites (Lo Re et al., 2018; Norrahim et al., 2018; Taheri et al., 2020), la production des NFC (Mnasri et al., 2022; Razzak et al., 2022; Trigui et al., 2020), etc.

I.6 Production de NFC par TSE

En 2007, un brevet japonais a été le premier à rapporter la désintégration de la cellulose à l'aide d'une extrudeuse classique (Yano et al., 2007). Ultérieurement, le groupe Yano a réussi à produire des NFC in situ pendant le compoundage à l'état fondu avec du polypropylène (PP) en poudre en utilisant la TSE (Suzuki et al., 2013, 2014). Dans cette étude le polypropylène anhydride maléique (MAPP) a été utilisé comme agent de compatibilité entre la cellulose polaire et le PP non polaire. Tout d'abord, la cellulose, le MAPP et la poudre de PP ont été mélangés, puis le mélange a été extrudé à l'aide d'une extrudeuse avec un rapport L/D de 45 à 0°C, en utilisant une vitesse de 400 tr/min et un débit de 400g/h. Ensuite, le mélange NFC/PP

a été malaxé à l'état fondu dans la TSE à 110-180°C avant d'être injecté à 200°C et 100 MPa. Des fibres de taille nanométrique à submicronique ont été bien dispersées dans la matrice donnant un composite avec une résistance élevée et une température de déformation à chaud élevée (Suzuki et al., 2013). D'autres chercheurs ont essayé de fibriller une pâte oxydée et de produire des nanocomposites verts en une seule étape de traitement par extrusion (Hietala et al., 2014). Dans cette étude, la teneur en fibres de cellulose était de 10 % en poids. La pâte oxydée par TEMPO a été tout d'abord mélangée avec de l'amidon, du sorbitol et de l'acide stéarique avant d'être extrudée à 300 tr/min, 90 °C dans une TSE avec un rapport L/D de 40. Malgré la réalisation d'une dispersion et d'une répartition satisfaisantes des fibres dans l'amidon, la défibrillation n'a pas été totalement réussie en raison de la présence d'une teneur élevée en eau qui entraîne une faible viscosité du mélange. La même équipe de recherche avait déjà montré que la TSE peut être utilisée pour séparer les fibres de bois à partir des copeaux de bois en utilisant un profil de vis à très faible cisaillement. Une suspension fibreuse à haute concentration (15-30% p/p) est désintégrée par deux vis corotatives engagées dans un cylindre fermé. Les fibres sont soumises à des forces de cisaillement et des microfibrilles bien séparées sont produites avec un rapport d'aspect élevé. Ils ont signalé que la vitesse de la vis était le principal facteur affectant le rapport d'aspect des fibres de bois (Hietala et al., 2011). Récemment, une étude a rapporté que le profil de la vis peut également être optimisé en combinant les zones de convoyage et de pétrissage (Rol et al., 2020). La TSE était une méthode souvent utilisée pour produire des composites. Cependant, quelques études ont rapporté la production de NFC pures en utilisant une extrudeuse à double vis. En 2011, la TSE a été utilisée comme un prétraitement avant le traitement mécanique ou comme procédé complet afin de produire de NFC avec une teneur en solide supérieure à 30% (Heiskanen et al., 2010). Ultérieurement, la fibrillation efficace d'une pâte kraft blanchie dans une extrudeuse à double vis à haute teneur en matières solides (de 28 à 45 % en poids), sans aucun prétraitement préalable était réalisée (Ho et al., 2015). Malgré le refroidissement du TSE avec un réglage à 0°C, une augmentation de la concentration en solides a été observée au cours des 14 passages dans le procédé, attribuable à l'évaporation qui s'est produite à une température maximale de 40°C. La diffusion de la lumière laser et les images de MEB ont révélé la présence de NFC de dimensions nanométriques. Cette étude était la première qui a caractérisé les NFC obtenus par TSE à grande échelle et à haute teneur en solide. Les fibres de cellulose ont été passées dans une extrudeuse avec un rapport L/D de 45 à 0°C et 400 tr/min sans prétraitement enzymatique ou chimique préalable. Ils ont évalué la désintégration, ainsi que la dégradation des fibres de cellulose raffinées par la TSE après plusieurs passages allant de 1 à

14. Il a été rapporté que la TSE a un effet important sur la fibrillation des fibres de cellulose. Après 10 passages, le nombre de microfibrilles est moins visible et l'échantillon est plus homogène donnant des NFC de haute qualité, similaires aux fibres passées dans un broyeur ultrafin. Comme pour tous les procédés mécaniques, plus le nombre de passes est élevé, plus la fibrillation est importante. Des films de NFC avec une transmittance de 90% ont été obtenus après 14 passages par la TSE avec un module d'Young de 6 GPa, ce qui est très faible pour les NFC. Cependant, les fibres sont aussi fortement dégradées par le processus d'extrusion. Le degré de cristallinité a été réduit et le degré de polymérisation diminue également beaucoup (de 1600 à 600). Les propriétés mécaniques diminuent également si le nombre de passes dépasse 10 passes. Ils ont conclu que des compromis doivent être trouvés entre la défibrillation et l'effet de dégradation avec le nombre de passes. En 2017, une mini-extrudeuse à double vis a été utilisée à l'échelle laboratoire pour produire de NFC à une teneur en solides de 1,5 % à 10 % en poids. La suspension de cellulose prétraitée par l'oxydation TEMPO avec des teneurs en carboxyle entre 300 à 900 $\mu\text{mol/g}$ puis nanofibrillée dans une mini-extrudeuse bi-vis conique corotative. La pâte a été extrudée en continu à 240 tr/min pendant 10 à 40 min. Le rendement de la défibrillation était compris entre 53 et 81% en fonction du temps de recirculation. Des NFC avec une taille latérale comprise entre 3 et 7 nm ont été produits. La consommation d'énergie était de 4,1 kWh/kg, ce qui est très faible par rapport à la consommation d'énergie rapportée par un homogénéisateur ou un broyeur ultrafin (Baati et al., 2017, 2018). Dans une autre étude, des suspensions de MFC à haute teneur en solides (20%) ont été obtenues à partir d'une pâte kraft de feuillus prétraitée (hydrolyse enzymatique ou oxydation TEMPO) après 7 passages dans une extrudeuse (Rol et al., 2017). Les résultats ont montré que la consommation d'énergie était diminuée de 63% par rapport au broyage. Des NFC avec une largeur de l'ordre de 20-30 nm et des propriétés mécaniques intéressante présentant un module d'Young autour de 15 GPa ont été produits. Cependant, les résultats du degré de polymérisation et de cristallinité ont montré que l'extrusion à double vis dégrade les fibres. Les nanofibrilles de cellulose ont été produites pour la première fois par une combinaison de deux procédés mécaniques : l'extrudeuse bi-vis et l'homogénéisateur. Des NFC d'une grande transparence avec des indices de qualité de 73,5 et 85,7 et des modules d'Young entre 14 et 15 GPa ont été produits en faisant passer une pâte de cellulose traitée par enzyme dans la TSE combiné à un ou deux passages dans l'homogénéisateur. Ces combinaisons ont permis de réduire la consommation d'énergie de 45 et 12 %, par rapport à la référence avec cinq passages dans l'homogénéisateur. De plus, un

seul passage de la pâte à travers le TSE permet d'augmenter la concentration dans l'homogénéisateur de 2 à 4 % en poids (Rol et al., 2018).

En réduisant la consommation d'énergie et en augmentant la concentration dans le processus mécanique, le prix du NFC devrait diminuer de manière significative. Enfin, même si les combinaisons nécessitent moins de passages, la dégradation des fibres se produit toujours.

I.7 Production pilote et industrielle des NFC

Depuis sa découverte dans les années 1980, la production de NFC a connu d'importants progrès. Les avancées réalisées dans les prétraitements et les procédés de fibrillation ont ouvert de nouvelles perspectives pour son utilisation, en offrant une alternative potentielle aux produits pétrosourcés.

Depuis le milieu des années 2000, les NFC ont connu un développement remarquable, ouvrant la voie à une étape industrielle avancée où plusieurs tonnes de ce matériau sont produites chaque jour. Le Tableau I.1 présente les producteurs actuels de nanofibrilles de cellulose dans le monde. Étant donné que les NFC sont principalement connues par la communauté scientifique il est important de noter que le développement de la production de ce nanomatériau cellulosique est aussi réalisé au niveau des centres de recherches industriel ou des startups avec des petites capacités de production par exemple VTT, Intechfibres, etc.

Les premiers développements dans le domaine de la nanocellulose ont été réalisés principalement dans trois régions : l'Europe du Nord, l'Amérique du Nord et le Japon. Diverses approches ont été adoptées afin de développer la production de NFC à grande échelle. Notamment en travaillant avec les fabricants de papier pour adapter les procédés existants ou en développant de nouveaux traitements chimiques et enzymatiques pour améliorer les propriétés du NFC tout en réduisant la consommation d'énergie. L'influence de ces stratégies se manifeste dans l'expertise actuelle de chaque entreprise. On observe une nette concentration sur le processus de raffinage chez les entreprises d'Amérique du Nord, tandis que les entreprises européennes et japonaises proposent une vaste gamme de fibres chimiquement modifiées.

Tableau I.1: Principaux producteurs de CNF et leurs procédés, capacités et brevets associés (reproduit à partir de la thèse de Banvillet (2021), avec la permission de l'auteur)

Pays	Entreprise	Matière première/ technique de traitement	Capacité (Tonnes/an)	Brevet(s) principal(aux)	Référence
Brasil	Fibria	Raffinage	700	WO2018094493A1	(ISO/TC)
	FPIinnovations - Kruger	Raffinage	55	WO2012097446A1	(Cranston, E.D., 2019)

Chapitre I. Aperçu bibliographique

Canada	GL&V	Raffinage	730	WO2016196983A1	Site web de l'entreprise
	Performance BioFilaments	Raffinage	7600	WO2017219145A1	Site web de l'entreprise
Chine	North Century Cellulose Material	Bois et coton Oxydation TEMPO	35	-	Site web de l'entreprise (Huang, H., 2019)
	SQ Group	Résidus agricole	5500	-	Site web de l'entreprise (Huang, H., 2019)
Finlande	Tianjing Woodelf Biotechnology	Pâte de bois Homogénéisation	30	-	Site web de l'entreprise
	Yeuha Scientific Company	Résidus agricole et pâte de bois TEMPO- Homogénéisation	300	-	Site web de l'entreprise (Huang, H., 2019)
Finlande	Betulium	Résidu agricole Oxydation TEMPO Cationisation Phosphorylation	-	WO2016075370A1, WO2016075371A1	(Kangas, H., 2019)
	Stora Enso	Extrusion- Raffinage	6000	WO2011051882, WO2017033125A1	(ISO/TC) (Huang, H., 2019)
Finlande	UPM	Pâte de bois Raffinage	-	WO2013072559A1	(Ribeiro et al., 2019)
	VTT	Résidus agricole et pâte de bois	-	WO2013060934A2	(Kangas, H., 2019)
France	Xylocel	Cationisation, anionisation	-	WO2018002446A1	Site web de l'entreprise
	InTechFibres	Enzymatique – chimique Homogénéisation	25	WO2017216438A1	(Kangas, H., 2019)
Allemagne	J. Rettenmaier & Söhne	-	-	-	-
	Schoellershammer			DE102012208583B3	Site Web de l'entreprise
Japon	Asahi Kasei Chemicals	-		WO2016047764A1	(Isogai, A., 2019)
	Chuetsu Pulp & Paper	Pâte kraft de bambou	100	JP2018065920A	(Isogai, A., 2019)
Japon	Daio Paper	Pâte de bois	100	JP2020059936A	(Wu et al., 2019)
	Oji Holdings	Phosphorylation	40	WO2012115115A1, JP2017218525A	(Isogai, A., 2019) (Wu et al., 2019)
Japon	Seiko PMC Corporation	Carboxyméthylation	24	WO2017138574A1	(Isogai, A., 2019)
	Sugino	Carboxyméthylation -homogénéisations	365	JP2017048293A	(Wu et al., 2019)
Japon	Japan Absorbent Tech Institute	Raffinage	-	WO2004009902A1	Site Web de l'entreprise
	Nippon Paper	Oxydation TEMPO, carboxyméthylation, acétylation	570	WO2009084566A1	(Isogai, A., 2019) (Wu et al., 2019)
Pays-Bas	Royal Cosun	Agricultural résidus	-	WO2019086675A1	Site Web de l'entreprise
	Sappi	Homogénéisation, Microfluidisation	8	WO2014009517A1	(ISO/TC)
Norvège	Borregaard	Raffinage-	1000	WO2015180844	(Wu et al., 2019)

		homogénéisation			
	NorskeSkog	Pâte thermomécanique	350	-	(ISO/TC)
Suède	RISE Innventia	Enzymatique - Homogénéisation	35 sec	WO2007091942A1	(Kangas, H., 2019) (Wu et al., 2019)
	SweTree Technologies	Cellulose bactérienne - enzymatique, cationique, anionique	-	WO2010134868A1	Site Web de l'entreprise
Suisse	Weidmann Fiber Technology	Raffinage	-	WO2020114634A1	Site Web de l'entreprise
ROYAUME-UNI	CelluComp	Résidus agricoles - cocktail enzymatique	50	WO2015177548A1	(ISO/TC)
	FiberLean	Pâte de bois - co-broyage avec des charges minérales	3000 sec	WO2015173376A1	Site Web de l'entreprise
	Zelfo Technology	-	-	WO2020099599A1	Site Web de l'entreprise
Etats-Unis	American Process - GranBio	Résidus forestiers et agricoles	180	WO2014085729A1	(Rudi, A., 2019)
	Engineered Fibers Technology	-	> 300	-	
	USDA Forest Products Lab. - Univ. of Maine	Oxydation TEMPO-Raffinage, broyage	110	WO2015171714A1, WO2016172616A1	(Wu et al., 2019)

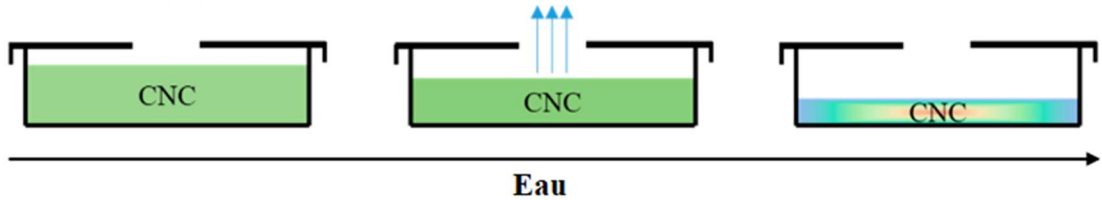
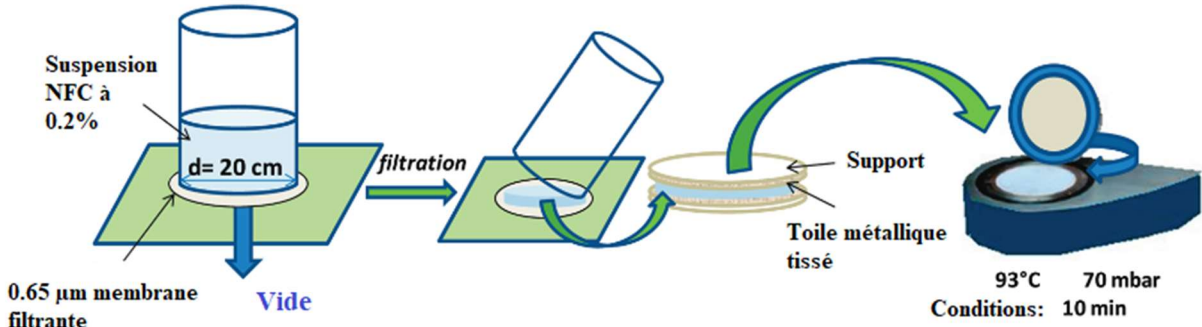
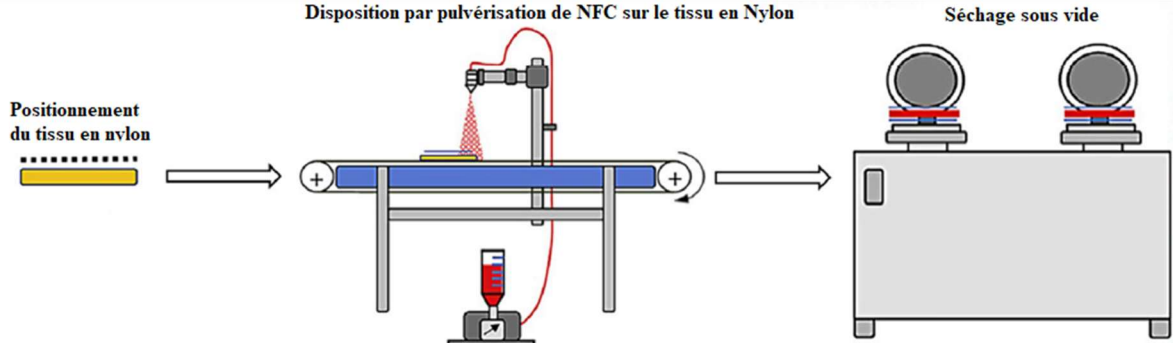
I.8 Propriétés des films à base de NFC

I.8.1. Nanopapier

Le nanopapier de cellulose a révélé un potentiel significatif dans divers domaines. En 1992, Revol et ses collègues ont été les premiers à fabriquer du nanopapier en évaporant simplement l'eau des suspensions aqueuses de NCC (Revol et al., 1992). Plus tard, Dufresne et son équipe ont rapporté la fabrication de nanopapier par méthode de coulée avec des nanofibrilles de cellulose de parenchyme de betterave sucrière (Dufresne et al., 1997). Une autre étude a rapporté la préparation de nanopapier avec des nanofibrilles de différents types de fibres naturelles, telles que les fibres de pâte à bois, la tunicine et les fibres de soie (Taniguchi et al., 1998). Les films obtenus d'une épaisseur de 3-100 μm étaient solides, homogènes et translucides. Dans ces études, le nanopapier présentait une résistance à la traction beaucoup plus élevée que celle des papiers de qualité commerciale. Les propriétés physico-chimiques du nanopapier résultant sont affectées par plusieurs facteurs tels que les méthodes de préparation, la sélection du média de filtration, les techniques de séchage, ainsi que d'autres paramètres (Han et al., 2013; Peng et al., 2013). Une étude comparative a été

réalisée sur des nanopapiers fabriqués à partir de NFC de différentes tailles (Fukuzumi et al., 2013). Les résultats ont montré que le nanopapier préparé à partir de NFC plus fines avait une transparence plus élevée (90%), une résistance à la traction et un module d'Young plus élevé (233 MPa et 6,9 GPa, respectivement). Une autre équipe a utilisé la méthode de dispersion et de revêtement sur du papier de base pour préparer un film de cellulose microfibrillée carboxyméthyle (Aulin et al., 2010). Actuellement, il existe trois méthodes principales pour produire du nanopapier, à savoir la filtration par aspiration, le moulage et le revêtement. Le Tableau I.2 présente ces différentes méthodes de production.

Tableau I.2: Les méthodes de préparation du nanopapier.

Technique	Schéma	Référence
Moulage / coulée / casting		Tran et al., 2018
Filtration		Sehaqui et al., 2010
Dépôt par pulvérisation		Beneventi et al., 2015

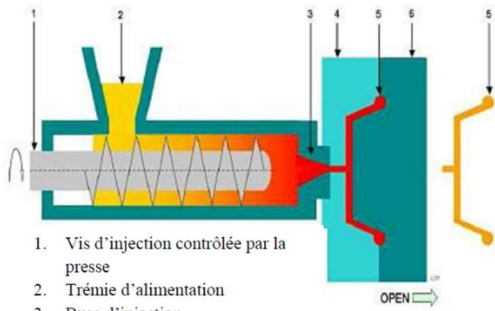
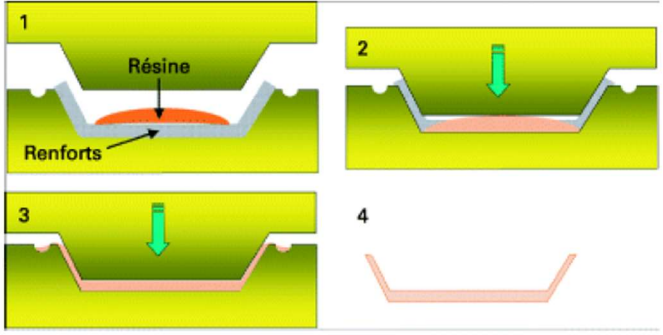
I.8.2. Nanocomposites

La nanocellulose est désormais largement utilisée comme agent de renforcement des matrices polymères (Moon et al., 2011). On définit un nanocomposite comme la dispersion d'un renfort nanométrique au sein d'une matrice. Le renfort est considéré comme une nanoparticule si l'un de ses dimensions est inférieure à 100 nm. La fibre de verre, le noir de carbone et la silice sont les charges les plus couramment utilisées mais ont une origine synthétique. Les composites utilisant des fibres de cellulose comme renfort ont suscité un grand intérêt du fait de leur potentiel à servir d'alternative aux renforts synthétiques. Les fibres de cellulose ont un coût plus bas (200-1000 \$/tonne) et une énergie de production plus faible (4 GJ/tonne) par rapport aux fibres de verre (1200-1800 \$/tonne, 30 GJ/tonne) ou les fibres de carbone (1250 \$/tonne, 130 GJ/tonne) (Shalwan et al., 2013). L'élaboration de matériaux composites à partir de NFC est largement étudiée (Agwuncha et al., 2019; Oksman et al., 2016; Siró et al., 2010). Les NFC se caractérisent par une très grande surface spécifique, un rapport d'aspect très important et d'excellentes propriétés mécaniques qui permettent de renforcer significativement différentes matrices polymères. De plus, du fait de leurs dimensions nanométriques, elles se dispersent plus facilement que les macro-fibres, menant à des matériaux composites plus homogènes. L'effet de renforcement d'alcool polyvinylique (PVOH ou PVA dans la littérature citée) et de polypropylène par des NFC a été étudié (Cheng et al., 2007). Un traitement par ultrasonication leur permet d'améliorer significativement la dispersion des NFC au sein des deux matrices et d'obtenir une nette amélioration du module d'Young et de la résistance à la traction des composites.

Le renforcement de matrices thermoplastiques de type polyoléfine comme le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) reste sensible et délicat du fait de la grande polarité de NFC. Une autre étude a également mis en évidence que l'utilisation de NFC se révèle plus efficace pour le renforcement de polyéthylène haute densité (Suzuki et al., 2016). Des études supplémentaires se sont concentrées sur l'ajout de nanofibrilles de cellulose à l'acide polylactique (PLA) afin de développer des nanocomposites entièrement biodégradables (Tanpichai et al., 2012). Le PLA souffre d'une faible résistance à la température ainsi que d'une importante fragilité. L'incorporation de NFC permet d'améliorer ces performances mécaniques (Suryanegara et al., 2009). Le module d'Young est augmenté grâce à la rigidité des NFC et la résistance à la traction est également améliorée du fait de la bonne adhésion NFC/PLA. Aussi, il a été montré que les nanofibrilles de cellulose permettent d'augmenter la cristallinité du PLA (Song et al., 2013). En effet, elles jouent le rôle des agents de nucléation sur la cristallisation du PLA, favorisant ainsi son renforcement. Des composites

de PVOH renforcés par des NFC obtenues par une combinaison de deux traitements mécaniques (homogénéisation et sonication) à partir des fibres Lyocell ont été fabriqués par écoulement (Tanpichai et al., 2014). La présence de NFC dans le PVOH a augmenté la dégradation thermique du polymère. Une augmentation de la résistance à la traction et du module des composites a été observée jusqu'à 3 % en poids de NFC ; au-delà de ce point, aucune augmentation significative n'a été observée. Les propriétés des nanocomposites à base de nanofibrilles de cellulose sont régies par différents paramètres : le rapport d'aspect, leur fraction volumique, leur orientation, leur dispersion, ainsi que l'adhésion fibre/matrice. Chacun de ces paramètres est directement lié aux performances du nanocomposite, il est donc important de bien comprendre ces mécanismes afin d'optimiser leurs effets. La nanocellulose peut être préparée par différentes techniques et traitements qui influencent directement les propriétés du matériau final. Tout d'abord, il est important de souligner qu'indépendamment de la méthode de traitement choisie, le défi majeur dans la préparation des nanocomposites est la qualité de la dispersion des particules. Plusieurs méthodes de préparation des nanocomposites sont élaborées (Kargarzadeh et al., 2017). Une autre étude s'est intéressée au renforcement du polypropylène par des NFC. Les résultats obtenus ont présenté des valeurs de module d'Young plus importantes que celles observées pour la matrice seule. Les NFC étant des matériaux rigides, participent à améliorer la rigidité globale du composite. En revanche, elles n'ont pas permis d'augmenter la résistance des composites. En effet, la faible compatibilité entre les MFC et le polyéthylène conduit à une faible adhésion interfaciale. En revanche, l'ajout de polyéthylène maléate s'est révélé efficace pour augmenter les performances mécaniques des composites MFC-PP (Iwamoto et al., 2014). Le Tableau I.3 résume les différentes techniques utilisées afin d'obtenir des nanocomposites.

Tableau I.3: Les techniques de production des nanocomposites, schémas prise de la thèse (Lepetit, 2017).

Techniques	Principe	Schéma	Références
Extrusion et moulage par injection	Les différents constituants sont introduits à une extrémité de l'extrudeuse, ils sont alors malaxés et forcés par une ou plusieurs vis en rotation, à travers l'outillage chauffé graduellement. Il en ressort à l'autre extrémité un extruda chaud et déformable qui doit être maintenu et refroidi pendant sa mise en forme définitive. Le moulage par injection permet d'obtenir directement le matériau sous la forme désirée. Le montage peut être connecté à la sortie de l'extrudeuse afin d'injecter directement l'extruda chaud à l'intérieur du moule chauffé sans avoir à le refroidir	 <ol style="list-style-type: none"> 1. Vis d'injection contrôlée par la presse 2. Trémie d'alimentation 3. Buse d'injection 4. Partie fixe du moule 5. Empreinte/pièce (barquette) 6. Partie mobile du moule <p>1+2+3 = Cylindre de plastification</p>	<p>Castro et al., 2015 Junior de Menezes et al., 2009 Lin & Dufresne, 2013 Raquez et al., 2013 Sapkota et al., 2015</p>
Moulage par compression	Cette technique permet d'obtenir des pièces par déformation et répartition du matériau entre deux moules. Cette méthode est très répandue à l'échelle industrielle, du fait de l'importante reproductibilité et du faible temps nécessaire à sa mise en œuvre. Une étape de mélange peut être réalisée au préalable afin d'optimiser l'homogénéité du composite.		<p>Frone et al., 2020 Herrera et al., 2016 Zhang et al., 2009</p>
Polymérisation	La polymérisation de monomères en présence de nanocharges est une alternative efficace au simple mélange pour disperser les particules dans une matrice. L'idée de base de la polymérisation in situ a été appliquée à la production de nanocomposites contenant de		<p>Habibi et al., 2008 Muller et al., 2013 Yu et al., 2012</p>

	la cellulose. La polymérisation est généralement effectuée dans un solvant adéquat dans lequel les monomères sont solubles.		
Injection à basse pression (RTM – Resin Transfert Molding)	L'injection basse pression RTM est un processus de fabrication de matrices thermodurcissables en moules fermés. Il consiste à injecter sous faible pression une résine polyester ou vinylester à froid dans un moule fermé et chaud, dans lequel un renfort est prédisposé et légèrement comprimé. Sous l'action de la pression d'injection, la résine passe au travers du renfort et imprègne la totalité de la pièce	<p>Pompe</p> <p>Mélangeur</p> <p>Ventilation</p> <p>Fibres</p> <p>Moule chauffant (fermé avant injection)</p> <p>Composants de résine (pré-chauffés)</p>	<p>Barari et al., 2016</p> <p>Lekakou et al., 2007</p> <p>Qamhia et al., 2013</p>
Pultrusion	Au cours du procédé, les renforts sont tirés par un banc de traction afin d'être successivement imprégnés de résine dans un bain, puis mis en forme au travers d'une filière chauffée. Au bout de chaîne, le matériau profilé est découpé à la longueur souhaitée.	<p>Bobines</p> <p>Imprégnation du renfort de résine</p> <p>Formage par filière chauffée</p> <p>Traction</p> <p>Découpe du profilé</p>	<p>Cranston et al, 2006, 2008</p> <p>Kumar et al., 2012</p>
Ecoulement et évaporation	Une première étape d'évaporation du solvant de la suspension des nanoparticules et du polymère coulée dans notre moule. Cela permet d'obtenir des films avec épaisseurs contrôlées en utilisant très peu de nanocharges. Cependant, cette méthode de production est normalement limitée à l'échelle du laboratoire.		<p>Arjmandi et al., 2016</p> <p>Fahma et al., 2017</p> <p>Pasquini et al., 2010</p> <p>Tang & Weder, 2010</p>

I.8.3. Revêtement

Récemment, la technique de couchage de surface a offert plusieurs avantages notamment dans l'industrie du papier et d'emballage alimentaire. Par ailleurs, le concept d'utilisation de la nanocellulose comme renfort dans les revêtements de papier revêt une grande importance pratique (Tang et al., 2014; Yenidoğan, 2020). Plusieurs recherches ont évoqué l'effet du revêtement des NFC. Aulin et son équipe ont montré que l'utilisation de NFC comme agent de revêtement réduisait considérablement la perméabilité à l'air du papier en formant une couche supérieure dense. Du papier kraft (papier d'emballage) et un papier sulfurisé avec différents niveaux de perméabilité à l'air, ont été utilisés comme papier de base pour les revêtements. Les papiers de base ont été enduits à l'échelle du banc d'essai avec une dispersion aqueuse de NFC ayant 0.85 % en poids. A l'aide d'une coucheuse à tige, six poids de couche ont été appliqués, où le poids de la couche a été modifié en faisant varier le diamètre du fil sur la tige. Les feuilles ont été revêtues sur une seule face et séchées à température ambiante. La microscopie électronique à balayage a indiqué que la couche de NFC réduit la porosité de la feuille, c'est-à-dire que la structure dense formée par les nanofibrilles a permis d'obtenir de meilleures propriétés barrière (Aulin et al., 2010).

Une étude a rapporté les effets d'un revêtement à base de nanofibrilles de cellulose sur les propriétés physiques, mécaniques et de barrière du papier couché. Dans le cadre de cette étude, des feuilles de papier ont été revêtues sur une seule face avec une quantité de 1,5 % en poids ou 3 % en poids de nanofibrilles de cellulose (NFC), soit en simple couche ou en double couche. Les micrographies de MEB des surfaces couchées ont montré que la porosité de la surface du papier diminuait considérablement avec l'augmentation de la concentration de NFC et du nombre de couches. Ces micrographies ont également montré que la surface du papier revêtu d'une double couche de NFC est plus uniforme et plus continue que celle du papier revêtu d'une seule couche de 3 % en poids de NFC. Les résultats obtenus ont démontré que l'augmentation de la concentration de nanofibrilles de cellulose ou l'application de plusieurs couches entraînaient une amélioration de la résistance à l'air, de la rigidité et de la résistance à la traction, tandis que l'indice de Cobb et la rugosité étaient réduits (Afra et al., 2016). Très récemment, des NFC ont été préparées à partir de cellulose microcristalline par homogénéisation à haute pression et délibérément utilisé comme agent de revêtement pour améliorer les propriétés du papier revêtu. Les résultats ont montré une diminution de la valeur de rétention d'eau avec l'augmentation de l'addition de NFC. En même temps, l'ajout de NFC a conduit à une réduction de la valeur Cobb, ainsi qu'une amélioration de la résistance à l'air et de la résistance à la traction du papier revêtu a été observée. En outre, les observations au

microscope électronique à balayage ont confirmé que l'ajout de NFC a conféré au papier couché une structure de surface relativement uniforme (Jin et al., 2021). Par conséquent, les NFC peuvent être utilisées comme agent de couchage efficace pour développer un papier couché de haute performance pour les applications d'emballage alimentaire. Dans le présent travail, des essais de couchages par le composite PVOH/NFC ont été réalisés.

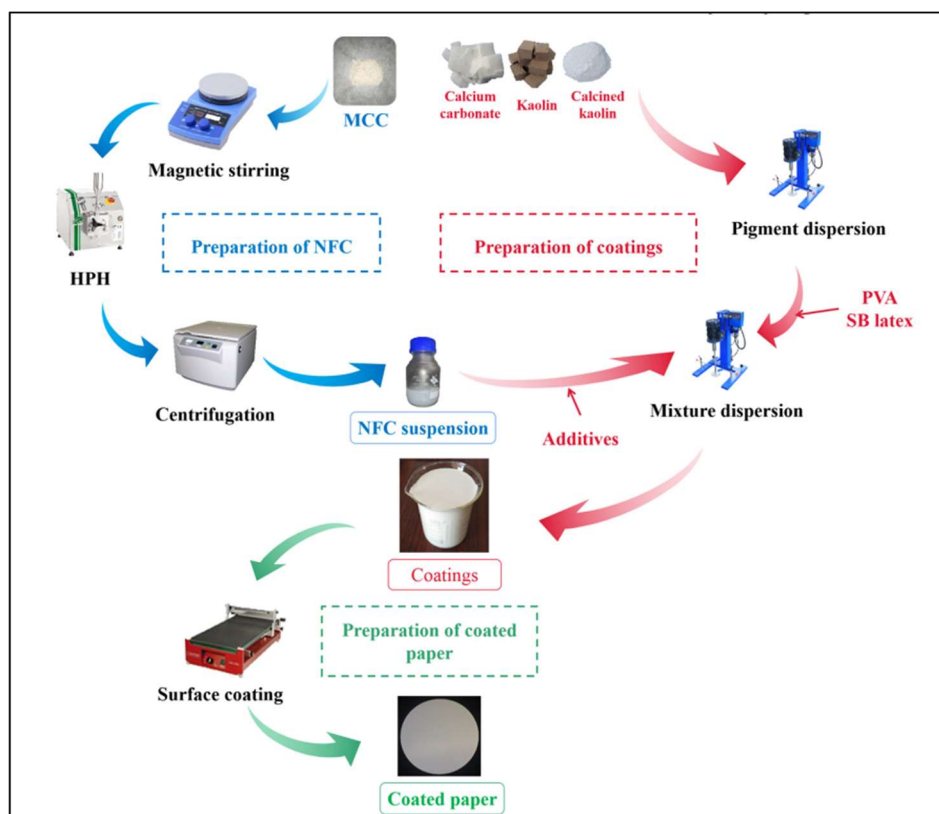


Figure I.28: Schéma de la préparation du NFC, des revêtements de papier et du papier couché (Jin et al., 2021).

I.9 Applications des NFC

Récemment, plusieurs études et recherches se concentrent intensément sur la nanocellulose du fait qu'il s'agit d'un matériau respectueux de l'environnement, doté de propriétés particulières. Grâce à ses propriétés mécaniques, optiques, barrière et rhéologiques diverses, les NFC demeurent un matériau innovateur pour un large éventail d'applications. Par exemple, les NFC avec des paramètres bien définis ont été utilisées comme renfort pour la production de composites polymères, ce qui peut aider à obtenir des matériaux ayant de bonnes propriétés, permettant le thermoformage des emballages (Clarkson et al., 2021; Zielńska et al., 2021) mais aussi directement utilisée pour l'emballage alimentaire (Azeredo et al., 2017). Par ailleurs, les nanofibrilles de cellulose ont été utilisées pour le stockage d'énergie (Kim et al., 2019), comme des couches barrières (Ferrer et al., 2017). En outre, les composites à base de nanocellulose sont caractérisés par leur grande biocompatibilité et leur

faible toxicité, qui sont les principales raisons de leur utilisation dans de nombreuses applications biomédicales (Subhedar et al., 2021). L'incorporation de la nanocellulose dans les systèmes d'administration de médicaments pourrait contrôler à la fois la manière dont les médicaments sont libérés et les interactions avec les molécules cibles, augmentant ainsi l'efficacité de l'administration des médicaments. Une autre étude a montré l'efficacité de l'utilisation des NFC avec des nanofils d'argent pour la production des films conducteurs transparents (Hoeng et al., 2016). En 2017, des chercheurs du VTT le centre de recherche technique de Finlande ont réussi à produire un pansement adhésif qui favorise la croissance de cellules cutanées saines autour d'une blessure par de la nanocellulose imprimée en 3D (Leppiniemi et al., 2017). Grâce à de nombreuses recherches, les nanofibrilles de cellulose sont désormais présentes dans une variété de produits de consommation courante. (Figure I.29, Tableau I.4).



Figure I.29: Exemple de produits commerciaux contenant des NFC (Spieser, 2021). Des informations complémentaires sur chaque produit sont données dans le **Tableau I.4**.

Tableau I.4: Informations supplémentaires sur les produits commerciaux contenant du NFC présentés dans la Figure I.29 (Spieser, 2021).

Nom du produit / Marque	Informations sur le produit	Date de lancement	Numéro du produit
Elleair Kirekira! / Papier Daio	Lingettes de toilette	2018	(1)
Fiche pro / Nanopapier	Feuilles de stockage d'art	-	(2)
Elopak / Stora Enso	Emballage en carton de lait	2017	(3)

Hada Care Acty-Poise / Papier Nippon	Couches pour adultes	2015	(4)
Hydratation / Produits cosmétiques DeLeón	Masques de soins pour la peau	2019	(5)
Surisuri / papier Nippon	Produits cosmétiques (lotion)	2018	(6)
Nanocellule-Posoo-Jour blanc	Divers produits cosmétiques	-	(7)
Cellink Bioink / Cellink	Encre pour l'impression bio-3D	2015	(8)
Uni-Ball Signo 307 / Crayon Mitsubishi	Additif d'encre	2015	(9)
Dorayaki / Tago no Tsuki	Additif alimentaire	2018	(10)
PolyBioWire / Poly-Ink	Conducteur transparent-Revêtements	2015	(11)
FogKicker / Treaty Biotech	Revêtements antibuée	2016	(12)
GEL-KAYANO™25 / Asics	Chaussures (semelle intermédiaire en mousse)	2018	(13)
S-PM50 (30) (D) / Onkyo-Pioneer	Haut-parleurs	2016	(14)
SE-MONITOR5 / Onkyo-Pioneer	Écouteurs	2017	(15)
ENASAVE NEXTIII / Sumitomo Rubber Industries	Pneus	2019	(16)

I.10 L'alcool polyvinylique : propriétés et domaines d'application

Le PVOH est un polymère synthétique hydrosoluble largement connu dans le monde. Il a été utilisé depuis 1930 dans plusieurs domaines (Asadi et al., 2019) et sa production est environ 650,000 tonnes/an (Lin et al., 2015). Ce polymère est obtenu par l'hydrolyse alcaline de l'acétate de polyvinyle $-(CH_2CHOAc)_n-$. Il est classé en deux groupes : (i) le PVOH partiellement hydrolysé et (ii) le PVOH totalement hydrolysé (**Figure I.30**). C'est un polymère qui est disponible sur le marché en différentes qualités en se basant sur la viscosité et le degré d'hydrolyse (Aslam et al., 2018).

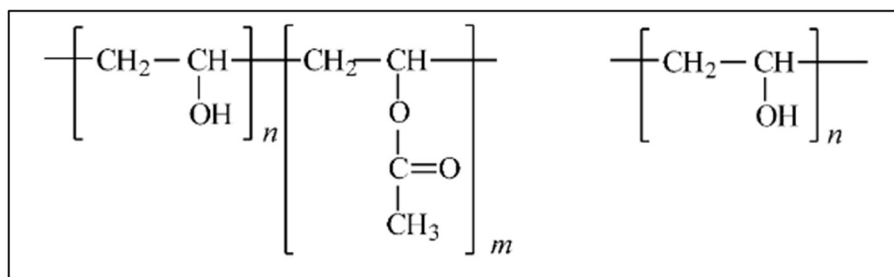


Figure I.30: Formule du PVOH partiellement hydrolysé (à gauche) et totalement hydrolysé (à droite).

Dans cette étude, le PVOH entièrement hydrolysé a été choisi en raison de sa transmission optique élevée, sa solubilité dans l'eau, sa stabilité thermique, sa biocompatibilité, et sa nature non-corrosive et non-toxique (Abdullah et al., 2017; Saini et al., 2017; Ye et al., 2014). Ces propriétés font de ce polymère un matériau potentiel dans diverses applications industrielles. Les caractéristiques physiques du PVOH telle que la densité, cristallinité, formation de film, solubilité dans l'eau, volume molaire et degré de polymérisation dépendent principalement du degré d'hydrolyse, de la précipitation des cristaux, de la masse moléculaire et de l'humidité (Gaaz et al., 2015; Saunders, 2012). Le PVOH existe sous différentes formes morphologiques adaptées à différentes applications, notamment pharmaceutiques et biomédicales (Hassan et al., 2000). Les applications biomédicales de ce polymère est diverses, tels que dans des gouttes oculaires, de lentilles de contact, d'implants de ménisque, de cartilage artificiel et de barrières d'adhésion (Li et al., 2000). Les perles de gel de PVOH ont aussi été appliquées dans les systèmes de filtration d'eau (Surkatti et al., 2014). Ce polymère est également utilisé pour fabriquer des architectures tridimensionnelles (3D) microporeuses et interconnectées pour diverses applications (Itoh et al., 2016). Le PVOH modifié peut être utilisé dans un large éventail d'applications telles que la détection moléculaire dans les domaines biologiques et biomédicaux, les membranes des piles à combustible, absorption des métaux toxiques et les dispositifs optoélectroniques (Moulay, 2015).

De nombreuses études ont développé une grande variété des composites à base de fibres naturelles en utilisant le PVOH comme matrice (Tan et al., 2015). Par exemple, des nanocristaux de cellulose (NCC) ont été chimiquement dérivés à partir de fibres de jute en passant par un traitement alcalin, un blanchiment, puis une hydrolyse à l'acide sulfurique à 40%. Ces NCC ont été incorporés dans le PVOH à des concentrations allant de 3 à 15 % pour produire les composites. La méthode de dispersion en solution sous flux laminaire, utilisant le N,N-diméthylformamide (DMF) comme dispersant, a été adoptée (Rahman et al., 2014). L'étude des propriétés mécaniques a montré que la résistance à la traction et le module

augmentent avec la teneur en NCC jusqu'à 9%. De plus, les composites n'ont montré aucune cytotoxicité pouvant également interdire la croissance microbienne et, par conséquent, il peut s'agir d'un matériau potentiel pour des applications biomédicales telles que les accélérateurs de cicatrisation. Dans une autre étude, des NCC ont été préparés par hydrolyse acide à partir des déchets de tissus de coton générés par l'industrie textile. Ces NCC ont été utilisés en tant que renfort dans le PVOH (Sun et al., 2014). La microstructure et les propriétés mécaniques des composites PVOH/NCC traités par fusion ont été caractérisées. Les résultats indiquent que le NCC peut établir une forte interaction interfaciale avec le PVOH par le biais de la liaison hydrogène et améliore le module et la résistance à la traction. Avec 20% de NCC dans le PVOH, un module d'Young de 731,2 MPa (augmentation de 257%), une résistance à la traction de 46,5 MPa (23 %) et aucune réduction évidente de l'allongement à la rupture ont été observées par rapport au PVOH non chargé. De plus, la cristallisation du PVOH a été confinée et sa température de fusion a été diminuée. En conséquence, la cristallisation du PVOH a été limitée et sa température de fusion a été abaissée, ce qui a été bénéfique pour le traitement du PVOH par fusion. Avec l'intérêt croissant pour les biopolymères fibreux, les NFC ont également été introduites dans le PVOH. Par exemple, Lu et son équipe ont produit des composites avec des teneurs en NFC allant de 1 à 15 % en poids (Lu et al., 2008). Le PVOH est soluble dans l'eau, ce qui permet une bonne dispersion des NFC dans la matrice polymère. Les NFC ont eu un effet de renforcement sur cette matrice : le module d'Young du composite a augmenté de 3,7 à 5,2 GPa en ajoutant 15% de NFC. Une autre étude a montré le renforcement de la matrice PVOH par les NFC introduites à des concentrations élevées, de 50 à 90%, donnant des composites avec des résistances à la traction de 60-80 MPa et des modules élastiques de 6-8 GPa (Leitner et al., 2007). A titre de comparaison, le PVOH pur a une résistance à la traction de 17 MPa et un module d'élasticité de 0,25 GPa à température ambiante.

Les NFC obtenues à partir de la pâte Kraft par homogénéisation ont aussi été exploitées dans les composites du PVOH (Suzuki et al., 2014). En raison de la structure interconnectée des nanofibrilles, le composite PVOH/NFC présente des propriétés mécaniques intéressantes avec un module d'Young de 19 GPa, et 370 MPa pour la résistance à la flexion. Les images de MEB ont montré que les NFC étaient uniformément distribuées dans le PVOH. Ces NFC bien dispersées ont supprimé le mouvement libre des chaînes de polymère, limitant sa capacité à se plier, diminuant ainsi sa cristallinité. Il a été suggéré que les composites PVOH/NFC pourraient remplacer les matières plastiques non biodégradables traditionnelles dans de nombreuses applications, notamment les cadres de raquettes, les bâtons de ski, les cartes de

circuits imprimés, les automobiles, etc. (Qiu et al., 2012). Le potentiel de renforcement des NFC a été clairement observé pour la matrice PVOH.

Les propriétés barrières des films nanocomposites PVOH/NCC ont aussi été étudiées. L'acide polyacrylique (PAA) a été utilisé comme agent de réticulation pour conférer une résistance à l'eau au PVOH. Un traitement thermique a amélioré la densité de réticulation. Les propriétés barrières des films ont été évaluées à partir de mesures du taux de transmission de la vapeur d'eau et de mesures du taux de transmission de la vapeur chimique. Les films préparés avec 10% de NCC et 10% de PAA ont présenté un bon potentiel pour le développement de membranes barrières. En effet, ces films étaient trois fois plus résistants à la vapeur d'eau que les films 100% PVOH. Le taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) des composites a atteint 240 g/m².jour au lieu de 720 g/m².jour pour le film PVOH à 30°C et 30% HR. Des NCC ont été ajoutés à des copolymères de PVOH et de poly(acétate de vinyle)(Roohani et al., 2008). Les résultats ont montré des interactions plus fortes entre la matrice et la charge pour le PVOH totalement hydrolysé par rapport au PVOH partiellement hydrolysé. En effet, l'effet de renforcement s'est avéré plus important pour le degré d'hydrolyse le plus élevé du PVOH. Le module de traction relatif a atteint 1,2 et 2,2 pour un composite rempli de NCC à 12 % et de PVOH hydrolysé à 80 et 99%, respectivement.

I.11 Objectifs de la thèse

Les NFC ont suscité un intérêt accru pendant les deux dernières décennies, comme le prouve le nombre croissant de publications, et ce en raison de leurs propriétés diverses qui les rendent très attractives dans plusieurs domaines. Cependant, la production de NFC est limitée à cause des procédés de production qui nécessitent plusieurs passages, consomment beaucoup d'énergie et conduisent à une suspension à faible teneur en matière solide (2 à 5% en poids). Ce qui entraîne des coûts de transport élevés et/ou des problèmes de stockage. Comme indiqué dans cette revue de la littérature, de nombreuses études ont été réalisées pour améliorer la production des NFC. Différentes stratégies sont envisagées en utilisant de nouveaux prétraitements chimiques, sources de cellulose ou procédés mécaniques.

A partir de ces constats, la recherche d'une voie de production de suspensions de NFC de haute qualité et à haute teneur en matières solides est toujours souhaitable. En outre les composites incorporant des NFC connaissent un intérêt croissant dans le but d'améliorer les propriétés des autres polymères utilisés dans l'industrie. Récemment, l'extrusion bi-vis est apparue comme un procédé adapté pour atteindre cet objectif car elle est économe en énergie et bien maîtrisée.

Une série d'interrogations qui peuvent être regroupées afin d'exposer les objectifs de cette thèse :

- 1) Quelles sont les effets des prétraitements chimiques sur les fibres de cellulose utilisées après le traitement mécanique par extrusion ? Est-t-il possible d'optimiser ces prétraitements afin de produire des suspensions de NFC à haut extrait sec par un procédé d'extrusion bi-vis en continu ?
- 2) Quelles combinaisons de (pré)traitements s'appliquent le mieux, en prenant en compte les aspects environnementaux et économiques du nouveau processus de production ?
- 3) Quelles sont les propriétés améliorées dans les composites PVOH/NFC et quelle est l'intérêt du PVOH ?

Cette thèse s'attache à répondre à ces questions et vise à identifier une combinaison optimale des prétraitements et traitements de production des NFC à haute teneur en solide et de composites PVOH/NFC.

Références

- Abbott, A. P., Bell, T. J., Handa, S., & Stoddart, B. (2005). O-Acetylation of cellulose and monosaccharides using a zinc based ionic liquid. *Green Chemistry*, 7(10), 705. <https://doi.org/10.1039/b511691k>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2001). Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications*, 19, 2010-2011. <https://doi.org/10.1039/b106357j>
- Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, Md. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes : A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649-665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Abdullah, Z. W., Dong, Y., Davies, I. J., & Barbhuiya, S. (2017). PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. *Polymer-plastics Technology and Engineerin*, 56(12),1307-1344. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275684>
- Afra, E., Mohammadnejad, S., & Saraeyan, A. (2016). Cellulose nanofibils as coating material and its effects on paper properties. *Progress in Organic Coatings*, 101, 455-460. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.018>
- Agwuncha, S., Anusionwu, C., Owonubi, S., Sadiku, R., Busuguma, U., & Ibrahim, I. (2019). Extraction of Cellulose Nanofibers and Their Eco/Friendly Polymer Composites. In *Sustainable Polymer composites and Nanocomposites* (p.37-64) https://doi.org/10.1007/978-3-030-05399-4_2
- Alexander, W. J., & Mitchell, R. L. (1949). Rapid Measurement of Cellulose Viscosity by Nitration Methods. *Analytical Chemistry*, 21(12), 1497-1500. <https://doi.org/10.1021/ac60036a018>
- Arjmandi, R., Hassan, A., Haafiz, M. K. M., Zakaria, Z., & Islam, Md. S. (2016). Effect of hydrolysed cellulose nanowhiskers on properties of montmorillonite/polylactic acid nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 998-1010. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.028>

- Asadi, S., Jabbar, F., Haneen, K., Kareem, S., Hassan, I., Duha, M., & Latif. (2019). The Effect of MGO Nanoparticles on Structure and optical Properties of PVA-PAAm Blend. <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2019.00464.5>
- Aslam, M., Kalyar, M. A., & Raza, Z. A. (2018). Polyvinyl alcohol : A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 58(12), 2119-2132. <https://doi.org/10.1002/pen.24855>
- Atalla, R. H., & VanderHart, D. L. (1984). Native Cellulose : A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science*, 223(4633), 283-285. <https://doi.org/10.1126/science.223.4633.283>
- Aulin, C., Gällstedt, M., & Lindström, T. (2010). Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17(3), 559-574. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9393-y>
- Aulin, C., Johansson, E., Wågberg, L., & Lindström, T. (2010). Self-Organized Films from Cellulose I Nanofibrils Using the Layer-by-Layer Technique. *Biomacromolecules*, 11(4), 872-882. <https://doi.org/10.1021/bm100075e>
- Azeredo, H. M. C., Rosa, M. F., & Mattoso, L. H. C. (2017). Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Industrial Crops and Products*, 97, 664-671. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>
- Baati, R., Mabrouk, A. B., Magnin, A., & Boufi, S. (2018). CNFs from twin screw extrusion and high pressure homogenization : A comparative study. *Carbohydrate Polymers*, 195, 321-328. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.104>
- Baati, R., Magnin, A., & Boufi, S. (2017). High Solid Content Production of Nanofibrillar Cellulose via Continuous Extrusion. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(3), 2350-2359. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02673>
- Baley, C. (2014). Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *sl : Techniques de l'ingénieur. Ref. AM*, 5(130), 15.
- Barari, B., Ellingham, T. K., Qamhia, I., Pillai, K. M., El-Hajjar, R., Turng, L.-S., & Sabo, R. (2016). Mechanical characterization of scalable cellulose nano-fiber based composites made using liquid composite molding process. *Composites Part B: Engineering*, 84, 277-284. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.040>
- Barhoum, A., Li, H., Chen, M., Cheng, L., Yang, W., & Dufresne, A. (2019). Emerging applications of cellulose nanofibers. *Handbook of nanofibers*, 19, 1131-1156. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53655-2_53

- Barhoum, A., Rastogi, V. K., Mahur, B. K., Rastogi, A., Abdel-Haleem, F. M., & Samyn, P. (2022). Nanocelluloses as new generation materials : Natural resources, structure-related properties, engineering nanostructures, and technical challenges. *Materials Today Chemistry*, 26, 101247. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101247>
- Beneventi, D., Zeno, E., & Chaussy, D. (2015). Rapid nanopaper production by spray deposition of concentrated microfibrillated cellulose slurries. *Industrial Crops and Products*, 72, 200-205. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.023>
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres : Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 975-983. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>
- Boufi, S., & Chaker, A. (2016). Easy production of cellulose nanofibrils from corn stalk by a conventional high speed blender. *Industrial Crops and Products*, 93, 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.030>
- Boufi, S., & Gandini, A. (2015). Triticale crop residue : A cheap material for high performance nanofibrillated cellulose. *RSC Advances*, 5(5), 3141-3151. <https://doi.org/10.1039/C4RA12918K>
- Bourmaud, A., Morvan, C., Bouali, A., Placet, V., Perré, P., & Baley, C. (2013). Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Industrial Crops and Products*, 44, 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.11.031>
- Braconnot, H. (1819). Verwandlungen des Holzstoffs mittelst Schwefelsäure in Gummi, Zucker und eine eigne Säure, und mittelst Kali in Ulmin. *Annalen der Physik und der physikalischen Chemie*, 63(12), 347-371. <https://doi.org/10.1002/andp.18190631202>
- Briois, B., Saito, T., Pétrier, C., Putaux, J.-L., Nishiyama, Y., Heux, L., & Molina-Boisseau, S. (2013). I α \rightarrow I β transition of cellulose under ultrasonic radiation. *Cellulose*, 20(2), 597-603. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9866-x>
- Brodin, F. W., Gregersen, Ø. W., & Syverud, K. (2014). Cellulose nanofibrils : Challenges and possibilities as a paper additive or coating material—A review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 156-166. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.3183/npprj-2014-29-01-p156-166>
- Budtova, T., & Navard, P. (2016). Cellulose in NaOH–water based solvents : A review. *Cellulose*, 23(1), 5-55. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0779-8>
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl

- radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ – in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2), 513-886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
- Cai, X., Riedl, B., & Ait-Kadi, A. (2003). Effect of surface-grafted ionic groups on the performance of cellulose-fiber-reinforced thermoplastic composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(17), 2022-2032. <https://doi.org/10.1002/polb.10566>
- Castro, D. O. de, Frollini, E., Ruvolo-Filho, A., & Dufresne, A. (2015). “Green polyethylene” and curauá cellulose nanocrystal based nanocomposites : Effect of vegetable oils as coupling agent and processing technique. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 14(53), 1010-1019. <https://doi.org/10.1002/polb.23729>
- Chaker, A., & Boufi, S. (2015). Cationic nanofibrillar cellulose with high antibacterial properties. *Carbohydrate Polymers*, 131, 224-232. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.003>
- Chaker, A., Mutjé, P., Vilar, M. R., & Boufi, S. (2014). Agriculture crop residues as a source for the production of nanofibrillated cellulose with low energy demand. *Cellulose*, 21(6), 4247-4259. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0454-5>
- Charlet, K., Jernot, J. P., Eve, S., Gomina, M., & Bréard, J. (2010). Multi-scale morphological characterisation of flax : From the stem to the fibrils. *Carbohydrate Polymers*, 82(1), 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.022>
- Chen, X., Zhang, Y., Gu, Y., Liu, Z., Shen, Z., Chu, H., & Zhou, X. (2014). Enhancing methane production from rice straw by extrusion pretreatment. *Applied Energy*, 122, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.076>
- Cheng, Q., Wang, S., & Han, Q. (2010). Novel process for isolating fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. II. Fibril characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(5), 2756-2762. <https://doi.org/10.1002/app.30160>
- Cheng, Q., Wang, S., Rials, T. G., & Lee, S.-H. (2007). Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers. *Cellulose*, 14(6), 593-602. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9141-0>
- Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A., & Kottaisamy, M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 720-725. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.046>

- Chu, S. S. C., & Jeffrey, G. A. (1967). The crystal structure of methyl β -maltopyranoside. *Acta Crystallographica*, 23(6), 1038-1049. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67004232>
- Clarkson, C. M., El Awad Azrak, S. M., Forti, E. S., Schueneman, G. T., Moon, R. J., & Youngblood, J. P. (2021). Recent Developments in Cellulose Nanomaterial Composites. *Advanced Materials*, 33(28), 2000718. <https://doi.org/10.1002/adma.202000718>
- Cosgrove, D. J. (2005). Growth of the plant cell wall. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 6(11), 850-861. <https://doi.org/10.1038/nrm1746>
- Cranston, E. D., & Gray, D. G. (2006). Morphological and Optical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Incorporating Nanocrystalline Cellulose. *Biomacromolecules*, 7(9), 2522-2530. <https://doi.org/10.1021/bm0602886>
- Cranston, E. D., & Gray, D. G. (2008). Birefringence in spin-coated films containing cellulose nanocrystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325(1-2), 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.04.042>
- Dai, J., Patti, A. F., & Saito, K. (2016). Recent developments in chemical degradation of lignin: Catalytic oxidation and ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 57(45), 4945-4951. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.09.084>
- Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B. M., Bismarck, A., Blaker, J. J., Pothan, L. A., Leao, A. L., de Souza, S. F., & Kottaisamy, M. (2011). Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource Technology*, 102(2), 1988-1997. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.030>
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Pèlach, M. À., Alcalà, M., & Mutjé, P. (2016). The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications. *Industrial Crops and Products*, 86, 295-300. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.010>
- de Nooy, A. e. j., Besemer, A. c., & van Bekkum, H. (1994). Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, 113(3), 165-166. <https://doi.org/10.1002/recl.19941130307>
- Dhali, K., Ghasemlou, M., Daver, F., Cass, P., & Adhikari, B. (2021). A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. *Science of The Total Environment*, 775, 145871. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145871>
- Dhepe, P. L., & Sahu, R. (2010). A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose. *Green Chemistry*, 12(12), 2153. <https://doi.org/10.1039/c004128a>

- Dilamian, M., & Noroozi, B. (2019). A combined homogenization-high intensity ultrasonication process for individualizaion of cellulose micro-nano fibers from rice straw. *Cellulose*, 26(10), 5831-5849. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02469-y>
- Dufresne, A. (2013). Nanocellulose : A new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16(6), 220-227. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>
- Dufresne, A. (2017). *Nanocellulose : From Nature to High Performance Tailored Materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Dufresne, A., Cavaillé, J.-Y., & Vignon, M. R. (1997). Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(6), 1185-1194. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970509\)64:6<1185::AID-APP19>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970509)64:6<1185::AID-APP19>3.0.CO;2-V)
- Duque, A., Manzanares, P., & Ballesteros, M. (2017). Extrusion as a pretreatment for lignocellulosic biomass : Fundamentals and applications. *Renewable Energy*, 114, 1427-1441. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.050>
- Ehman, N. V., Lourenço, A. F., McDonagh, B. H., Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Ferreira, P. J. T., Chinga-Carrasco, G., & Area, M. C. (2020). Influence of initial chemical composition and characteristics of pulps on the production and properties of lignocellulosic nanofibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 143, 453-461. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.165>
- Fahma, F., Hori, N., Iwata, T., & Takemura, A. (2017). PVA nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers from oil palm empty brunches (OPEFBS), *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 323-329. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-02-215>
- Fan, L. T., Lee, Y.-H., & Gharpuray, M. M. (1982). The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. *Microbial Reactions*, 157-187. https://doi.org/10.1007/3540116982_4
- Faulon, J.-Lo., Carlson, G.A., & Hatcher, P.G., A three-dimensional model for lignoceilulose from gymnospermous wood. *Oragnic Geochemistry*. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90161-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90161-9)
- Fengel, D., & Wegener, G. (2011). *Wood : Chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter.
- Ferreira, D. C., Oliveira, M. L., Bioni, T. A., Nawaz, H., King, A. W. T., Kilpeläinen, I., Hummel, M., Sixta, H., & El Seoud, O. A. (2019). Binary mixtures of ionic liquids-DMSO as solvents for the dissolution and derivatization of cellulose : Effects of alkyl

- and alkoxy side chains. *Carbohydrate Polymers*, 212, 206-214.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.024>
- Ferreira, R. R., Souza, A. G., Nunes, L. L., Shahi, N., Rangari, V. K., & Rosa, D. dos S. (2020). Use of ball mill to prepare nanocellulose from eucalyptus biomass : Challenges and process optimization by combined method. *Materials Today Communications*, 22, 100755. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100755>
- Ferrer, A., Filpponen, I., Rodríguez, A., Laine, J., & Rojas, O. J. (2012). Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization : Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. *Bioresource Technology*, 125, 249-255. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.108>
- Ferrer, A., Pal, L., & Hubbe, M. (2017). Nanocellulose in packaging : Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products*, 95, 574-582. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.012>
- Frone, A.N.; Batalu, D.; Chiulan, I.; Oprea, M.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; Raditoiu, V.; Trusca, R.; Panaitescu, D.M. Morpho-Structural, Thermal and Mechanical Properties of PLA/PHB/Cellulose Biodegradable Nanocomposites Obtained by Compression Molding, Extrusion, and 3D Printing. *Nanomaterials* 2020, 10, 51. <https://doi.org/10.3390/nano10010051>
- Fukuzumi, H., Saito, T., & Isogai, A. (2013). Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 172-177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.069>
- Gaaz, T. S., Sulong, A. B., Akhtar, M. N., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., & Al-Amiery, A. A. (2015). Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. *Molecules*, 20(12), Art. 12. <https://doi.org/10.3390/molecules201219884>
- Habibi, Y., Goffin, A.-L., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., & Dufresne, A. (2008). Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41), 5002. <https://doi.org/10.1039/b809212e>
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose Nanocrystals : Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479-3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- Hamou, K. B., Kaddami, H., Dufresne, A., Boufi, S., Magnin, A., & Erchiqui, F. (2018). Impact of TEMPO-oxidization strength on the properties of cellulose nanofibril

- reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 181, 1061-1070. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.043>
- Han, J., Zhou, C., Wu, Y., Liu, F., & Wu, Q. (2013). Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying : Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge. *Biomacromolecules*, 14(5), 1529-1540. <https://doi.org/10.1021/bm4001734>
- Hassan, C. M., & Peppas, N. A. (2000). Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. In *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites* (p. 37-65). Springer. https://doi.org/10.1007/3-540-46414-X_2
- Heinze, T., & Koschella, A. (2005). Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch—A Review. *Macromolecular Symposia*, 223(1), 13-40. <https://doi.org/10.1002/masy.200550502>
- Heiskanen, I., Harlin, A., Backfolk, K., & Laitinen, R. (s. d.). (54) PROCESS FOR THE PRODUCTION OF. 4.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L., & Lindström, T. (2007a). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43(8), 3434-3441.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L., & Lindström, T. (2007b). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43(8), 3434-3441.
- Herrera, N., Salaberria, A. M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2016). Plasticized polylactic acid nanocomposite films with cellulose and chitin nanocrystals prepared using extrusion and compression molding with two cooling rates : Effects on mechanical, thermal and optical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.024>
- Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose : Morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, Art. CONF-8205234-Vol.2. <https://www.osti.gov/biblio/5039044>
- Herzele, S., Veigel, S., Liebner, F., Zimmermann, T., & Gindl-Altmutter, W. (2016). Reinforcement of polycaprolactone with microfibrillated lignocellulose. *Industrial Crops and Products*, 93, 302-308. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.051>
- Hietala, M., Niinimäki, J., & Oksman, K. (2011). The use of twin-screw extrusion in progressing of wood: The effect of processing parameters and pretreatment

- Hietala, M., Rollo, P., Kekäläinen, K., & Oksman, K. (2014). Extrusion processing of green biocomposites : Compounding, fibrillation efficiency, and fiber dispersion. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(6). <https://doi.org/10.1002/app.39981>
- Hietala, M., Samuelsson, E., Niinimäki, J., & Oksman, K. (2011). The effect of pre-softened wood chips on wood fibre aspect ratio and mechanical properties of wood–polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(12), 2110-2116. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.09.021>
- Ho, T. T. T., Abe, K., Zimmermann, T., & Yano, H. (2015). Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. *Cellulose*, 22(1), 421-433. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0518-6>
- Ho, T. T. T., Zimmermann, T., Hauert, R., & Caseri, W. (2011). Preparation and characterization of cationic nanofibrillated cellulose from etherification and high-shear disintegration processes. *Cellulose*, 18(6), 1391-1406. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9591-2>
- Hoeng, F., Denneulin, A., Krosnicki, G., & Bras, J. (2016). Positive impact of cellulose nanofibrils on silver nanowire coatings for transparent conductive films. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(46), 10945-10954. <https://doi.org/10.1039/C6TC03629E>
- Hong, S., Song, Y., Yuan, Y., Lian, H., & Liimatainen, H. (2020). Production and characterization of lignin containing nanocellulose from luffa through an acidic deep eutectic solvent treatment and systematic fractionation. *Industrial Crops and Products*, 143, 111913. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111913>
- Hongrattanavichit, I., & Aht-Ong, D. (2020). Nanofibrillation and characterization of sugarcane bagasse agro-waste using water-based steam explosion and high-pressure homogenization. *Journal of Cleaner Production*, 277, 123471. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123471>
- Inamochi, T., Funahashi, R., Nakamura, Y., Saito, T., & Isogai, A. (2017). Effect of coexisting salt on TEMPO-mediated oxidation of wood cellulose for preparation of nanocellulose. *Cellulose*, 24(9), 4097-4101. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1402-y>
- Islam, M. S., Chen, L., Sisler, J., & Tam, K. C. (2018). Cellulose nanocrystal (CNC)–inorganic hybrid systems : Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(6), 864-883. <https://doi.org/10.1039/C7TB03016A>
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011a). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71-85. <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>

- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011b). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71-85. <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>
- Isogai, T., Saito, T., & Isogai, A. (2011). Wood cellulose nanofibrils prepared by TEMPO electro-mediated oxidation. *Cellulose*, 18(2), 421-431. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9484-9>
- Itoh, H., Li, Y., Chan, K. H. K., & Kotaki, M. (2016). Morphology and mechanical properties of PVA nanofibers spun by free surface electrospinning. *Polymer Bulletin*, 73(10), 2761-2777. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1620-8>
- Iwamoto, S., Yamamoto, S., Lee, S.-H., & Endo, T. (2014). Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 59, 26-29. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.12.011>
- Jacquet, N., Maniet, G., Vanderghem, C., Delvigne, F., & Richel, A. (2015). Application of Steam Explosion as Pretreatment on Lignocellulosic Material : A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(10), 2593-2598. <https://doi.org/10.1021/ie503151g>
- Jacquet, N., Vanderghem, C., Blecker, C., & Paquot, M. (2010). La steam explosion : Application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique. *BASE*. <https://popups.uliege.be/1780-4507/index.php?id=6226>
- Jensen, C. U., Rodriguez Guerrero, J. K., Karatzos, S., Olofsson, G., & Iversen, S. B. (2017). Fundamentals of Hydrofaction™: Renewable crude oil from woody biomass. *Biomass Convers. Biorefinery* 7, 495–509.
- Jin, K., Tang, Y., Liu, J., Wang, J., & Ye, C. (2021). Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 331-338. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.066>
- Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., & Davoodi, R. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues : A review. *Cellulose*, 22(2), 935-969. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>
- Josset, S., Orsolini, P., Siqueira, G., Tejado, A., Tingaut, P., & Zimmermann, T. (2014). Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 167-175.

- Junior de Menezes, A., Siqueira, G., Curvelo, A. a S., & Dufresne, A. (2009). Extrusion and Characterization of Functionalized Cellulose Whisker Reinforced Polyethylene Nanocomposites. *Polymer*, 50(19), 4552-4563. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.07.038>
- Kargarzadeh, H., Ioelovich, M., Ahmad, I., Thomas, S., & Dufresne, A. (2017). Methods for extraction of nanocellulose from various sources. *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*, 1, 1-51.
- Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., & Thomas, S. (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites : A review. *Polymer*, 132, 368-393. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>
- Kaushik, M., Frascini, C., Chauve, G., Moores, J.-L. P. and A., Kaushik, M., Frascini, C., Chauve, G., & Moores, J.-L. P. and A. (2015). Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Cellulose Nanocrystals. In *The Transmission Electron Microscope—Theory and Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/60985>
- Kekäläinen, K., Liimatainen, H., Biale, F., & Niinimäki, J. (2015). Nanofibrillation of TEMPO-oxidized bleached hardwood kraft cellulose at high solids content. *Holzforschung*, 69(9), 1077-1088. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0269>
- Khadraoui, M., Khiari, R., Brosse, N., Bergaoui, L., & Mauret, E. (2022). Combination of steam explosion and TEMPO-mediated oxidation as pretreatments to produce nanofibril of cellulose from *Posidonia oceanica* bleached fibres. *BioResources*, 17(2), 2933-2958. <https://doi.org/10.15376/biores.17.2.2933-2958>
- Kim, J.-H., Lee, D., Lee, Y.-H., Chen, W., & Lee, S.-Y. (2019). Nanocellulose for Energy Storage Systems : Beyond the Limits of Synthetic Materials. *Advanced Materials*, 31(20), 1804826. <https://doi.org/10.1002/adma.201804826>
- Kim, U.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., & Kondo, T. (2000). Periodate Oxidation of Crystalline Cellulose. *Biomacromolecules*, 1(3), 488-492. <https://doi.org/10.1021/bm0000337>
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005a). Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005b). Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Koch, G. (2006). Raw Material for Pulp. In *Handbook of Pulp* (p. 21-68). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527619887.ch2>
- Köhler, S., Liebert, T., Schöbitz, M., Schaller, J., Meister, F., Günther, W., & Heinze, T. (2007). Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides 1. Unexpected Acetylation of Cellulose with 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(24), 2311-2317. <https://doi.org/10.1002/marc.200700529>
- Kondo, T., Kose, R., Naito, H., & Kasai, W. (2014). Aqueous counter collision using paired water jets as a novel means of preparing bio-nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 112, 284-290. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.064>
- Kumar, S., Hofmann, M., Steinmann, B., Foster, E. J., & Weder, C. (2012). Reinforcement of Stereolithographic Resins for Rapid Prototyping with Cellulose Nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(10), 5399-5407. <https://doi.org/10.1021/am301321v>
- Larsson, P. A., Berglund, L. A., & Wågberg, L. (2014). Highly ductile fibres and sheets by core-shell structuring of the cellulose nanofibrils. *Cellulose*, 21(1), 323-333. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0099-9>
- Leguy, J. (s. d.). Periodate oxidation of cellulose for internal plasticization and materials design. 201.
- Leitner, J., Hinterstoisser, B., Wastyn, M., Keckes, J., & Gindl, W. (2007). Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. *Cellulose*, 14(5), 419-425. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9131-2>
- Lekakou, C., Hearn, A., Murugesu, A. K., & Le Page, B. (2007). Liquid composite moulding of fibre nanocomposites. *Materials Science and Technology*, 23(4), 487-491. <https://doi.org/10.1179/174328407X157371>
- Lepetit, A. (2017). *Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène* [PhD Thesis]. Université du Québec à Trois-Rivières.
- Leppiniemi, J., Lahtinen, P., Paajanen, A., Mahlberg, R., Metsä-Kortelainen, S., Pinomaa, T., Pajari, H., Vikholm-Lundin, I., Pursula, P., & Hytönen, V. P. (2017). 3D-Printable Bioactivated Nanocellulose–Alginate Hydrogels. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(26), 21959-21970. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02756>

- Li, H., Zhang, W., Xu, W., & Zhang, X. (2000). Hydrogen Bonding Governs the Elastic Properties of Poly(vinyl alcohol) in Water: Single-Molecule Force Spectroscopic Studies of PVA by AFM. *Macromolecules*, 33(2), 465-469. <https://doi.org/10.1021/ma990878e>
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J. A., Hormi, O. E. O., & Niinimäki, J. (2012). Enhancement of the Nanofibrillation of Wood Cellulose through Sequential Periodate–Chlorite Oxidation. *Biomacromolecules*, 13(5), 1592-1597. <https://doi.org/10.1021/bm300319m>
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2013). Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose*, 20(2), 741-749. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9865-y>
- Lin, C.-C., & Lee, L.-T. (2015). Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV/oxidant process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 569-574. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.020>
- Lin, N., Bruzzese, C., & Dufresne, A. (2012). TEMPO-Oxidized Nanocellulose Participating as Crosslinking Aid for Alginate-Based Sponges. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(9), 4948-4959. <https://doi.org/10.1021/am301325r>
- Lin, N., & Dufresne, A. (2013, juillet 5). Physical and/or Chemical Compatibilization of Extruded Cellulose Nanocrystal Reinforced Polystyrene Nanocomposites (world) [Research-article]. ACS Publications; American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ma4010154>
- Littunen, K., Snoei de Castro, J., Samoylenko, A., Xu, Q., Quaggin, S., Vainio, S., & Seppälä, J. (2016). Synthesis of cationized nanofibrillated cellulose and its antimicrobial properties. *European Polymer Journal*, 75, 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.008>
- Liu, H., Fu, S., Zhu, J. Y., Li, H., & Zhan, H. (2009). Visualization of enzymatic hydrolysis of cellulose using AFM phase imaging. *Enzyme and Microbial Technology*, 45(4), 274-281. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2009.06.009>
- Liu, Q., Lu, Y., Aguedo, M., Jacquet, N., Ouyang, C., He, W., Yan, C., Bai, W., Guo, R., Goffin, D., Song, J., & Richel, A. (2017). Isolation of High-Purity Cellulose Nanofibers from Wheat Straw through the Combined Environmentally Friendly Methods of Steam Explosion, Microwave-Assisted Hydrolysis, and Microfluidization.

- ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(7), 6183-6191. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01108>
- Liu, W., Du, H., Liu, K., Liu, H., Xie, H., Si, C., Pang, B., & Zhang, X. (2021). Sustainable preparation of cellulose nanofibrils via choline chloride-citric acid deep eutectic solvent pretreatment combined with high-pressure homogenization. *Carbohydrate Polymers*, 267, 118220. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118220>
- Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D. E., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., Li, S., & Qin, W. (2021). A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 532-546. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.04.016>
- Lo Re, G., Spinella, S., Boujemaoui, A., Vilaseca, F., Larsson, P. T., Adàs, F., & Berglund, L. A. (2018). Poly(ϵ -caprolactone) Biocomposites Based on Acetylated Cellulose Fibers and Wet Compounding for Improved Mechanical Performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 6753-6760. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00551>
- Martelli-Tosi, M., Torricillas, M. da S., Martins, M. A., Assis, O. B. G. de, & Tapia-Blácido, D. R. (2016). Using Commercial Enzymes to Produce Cellulose Nanofibers from Soybean Straw. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2016/8106814>
- Meftahi, A., Samyn, P., Geravand, S. A., Khajavi, R., Alibkhshi, S., Bechelany, M., & Barhoum, A. (2022). Nanocelluloses as skin biocompatible materials for skincare, cosmetics, and healthcare: Formulations, regulations, and emerging applications. *Carbohydrate Polymers*, 278, 118956. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118956>
- Mikkola, J.-P., Kirilin, A., Tuuf, J.-C., Pranovich, A., Holmbom, B., Kustov, L. M., Murzin, D. Yu., & Salmi, T. (2007). Ultrasound enhancement of cellulose processing in ionic liquids: From dissolution towards functionalization. *Green Chemistry*, 9(11), 1229. <https://doi.org/10.1039/b708533h>
- Mnasri, A., Khiari, R., Dhaouadi, H., Halila, S., & Mauret, E. (2022). High Content Microfibrillated Cellulose Suspensions Produced from Deep Eutectic Solvents Treated Fibres Using Twin-Screw Extruder. *Chemistry Africa*. <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00511-4>
- Mnasri, A., Khiari, R., Dhaouadi, H., Halila, S., & Mauret, E. (2023). Acidic and alkaline deep eutectic solvents pre-treatment to produce high aspect ratio microfibrillated

- cellulose. *Bioresource Technology*, 368, 128312.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128312>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review : Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- Moon, R. J., Schueneman, G. T., & Simonsen, J. (2016). Overview of Cellulose Nanomaterials, Their Capabilities and Applications. *JOM*, 68(9), 2383-2394. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2018-7>
- Moulay, S. (2015). Review : Poly(vinyl alcohol) Functionalizations and Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(12), 1289-1319. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1021487>
- Muller, D., Rambo, C. R., Porto, Luismar. M., Schreiner, W. H., & Barra, G. M. O. (2013). Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 655-662. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.041>
- Muller, R. H., Jacobs, C., & Kayser, O. (2001). Nanosuspensions as particulate drug formulations in therapy Rationale for development and what we can expect for the future. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 17.
- Nader, S., Brosse, N., Daas, T., & Mauret, E. (2022). Lignin containing micro and nanofibrillated cellulose obtained by steam explosion : Comparative study between different processes. *Carbohydrate Polymers*, 290, 119460. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119460>
- Naderi, A., Lindström, T., Sundström, J., & Flodberg, G. (2015). Can redispersible low-charged nanofibrillated cellulose be produced by the addition of carboxymethyl cellulose? *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30(4), 568-577.
- Naderi, A., Lindström, T., Sundström, J., Flodberg, G., & Erlandsson, J. (2016a). A comparative study of the properties of three nanofibrillated cellulose systems that have been produced at about the same energy consumption levels in the mechanical delamination step. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(3), 364-371.
- Naderi, A., Lindström, T., Sundström, J., Flodberg, G., & Erlandsson, J. (2016b). A comparative study of the properties of three nanofibrillated cellulose systems that have been produced at about the same energy consumption levels in the mechanical delamination step. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(3), 364-371.

- Naderi, A., Sundström, J., Lindström, T., & Erlandsson, J. (2016). Enhancing the properties of carboxymethylated nanofibrillated cellulose by inclusion of water in the pretreatment process. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(3), 372-378.
- Nandi, S., & Guha, P. (2018). A Review on Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystal-Incorporated Natural Biopolymer. *Journal of Packaging Technology and Research*, 2(2), 149-166. <https://doi.org/10.1007/s41783-018-0036-3>
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016a). Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016b). Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
- Nechyporchuk, O., Pignon, F., & Belgacem, M. N. (2015). Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process. *Journal of Materials Science*, 50(2), 531-541. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8609-1>
- Nie, S., Zhang, K., Lin, X., Zhang, C., Yan, D., Liang, H., & Wang, S. (2018). Enzymatic pretreatment for the improvement of dispersion and film properties of cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 181, 1136-1142. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.020>
- Norrahim, M. N. F., Ariffin, H., Yasim-Anuar, T. A. T., Hassan, M. A., Nishida, H., & Tsukegi, T. (2018). One-pot nanofibrillation of cellulose and nanocomposite production in a twin-screw extruder. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 368, 012034. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/368/1/012034>
- Odabas, N., Amer, H., Bacher, M., Henniges, U., Potthast, A., & Rosenau, T. (2016). Properties of Cellulosic Material after Cationization in Different Solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 2295-2301. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01752>
- Ogushi, Y., Sakai, S., & Kawakami, K. (2007). Synthesis of enzymatically-gellable carboxymethylcellulose for biomedical applications. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 104(1), 30-33. <https://doi.org/10.1263/jbb.104.30>
- Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A. P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X., & Hooshmand, S. (2016). Review of the recent developments in cellulose

- nanocomposite processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 2-18. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.041>
- Olszewska, A., Eronen, P., Johansson, L.-S., Malho, J.-M., Ankerfors, M., Lindström, T., Ruokolainen, J., Laine, J., & Österberg, M. (2011). The behaviour of cationic NanoFibrillar Cellulose in aqueous media. *Cellulose*, 18(5), 1213-1226. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9577-0>
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., & Lindström, T. (2007). Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934-1941. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>
- Panchal, P., Ogunsona, E., & Mekonnen, T. (2018). Trends in advanced functional material applications of nanocellulose. *Processes*, 7(1), 10.
- Pasquini, D., Teixeira, E. de M., Curvelo, A. A. da S., Belgacem, M. N., & Dufresne, A. (2010). Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 486-490. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.022>
- Payen, A., & 1795-1871. (1838). Mémoire sur la congélation des pommes de terre. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Me%CC%81moire+sur+la+conge%CC%81lation+des+pommes+de+terre&author=Payen%2C+Anselme&publication_year=1838
- Pei, A., Butchosa, N., Berglund, L. A., & Zhou, Q. (2013). Surface quaternized cellulose nanofibrils with high water absorbency and adsorption capacity for anionic dyes. *Soft Matter*, 9(6), 2047. <https://doi.org/10.1039/c2sm27344f>
- Peng, Y., Gardner, D. J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., & Tshabalala, M. A. (2013). Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: Thermostability and crystallinity. *Cellulose*, 20(5), 2379-2392. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0019-z>
- Perez, S., & Mazeau, K. (2005). 2 Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses. *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*.
- Perlin, A. S. (2006). Glycol-Cleavage Oxidation. In D. Horton (Éd.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* (Vol. 60, p. 183-250). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2318\(06\)60005-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2318(06)60005-X)
- Phanthong, P., Karnjanakom, S., Reubroycharoen, P., Hao, X., Abudula, A., & Guan, G. (2017). A facile one-step way for extraction of nanocellulose with high yield by ball

- milling with ionic liquid. *Cellulose*, 24(5), 2083-2093. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1238-5>
- Piras, C. C., Fernández-Prieto, S., & De Borggraeve, W. M. (2019). Ball milling : A green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. *Nanoscale Advances*, 1(3), 937-947. <https://doi.org/10.1039/C8NA00238J>
- Plotka-Wasyłka, J., de la Guardia, M., Andruch, V., & Vilková, M. (2020). Deep eutectic solvents vs ionic liquids : Similarities and differences. *Microchemical Journal*, 159, 105539. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105539>
- Portillo, O. (2013). Productivity and Quality of Brown Midrib (bmr) Sorghum Varieties to Producers in Central America.
- Puls, J. (1997). Chemistry and biochemistry of hemicelluloses : Relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis. *Macromolecular Symposia*, 120(1), 183-196. <https://doi.org/10.1002/masy.19971200119>
- Qamhia, I. I., Sabo, R. C., & Elhajjar, R. F. (2013). Static and Dynamic Characterization of Cellulose Nanofibril Scaffold-Based Composites. *BioResources*, 9(1), 381-392. <https://doi.org/10.15376/biores.9.1.381-392>
- Qing, Y., Sabo, R., Zhu, J. Y., Agarwal, U., Cai, Z., & Wu, Y. (2013). A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydrate Polymers*, 97(1), 226-234. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.086>
- Qiu, K., & Netravali, A. N. (2012). Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol. *Composites Science and Technology*, 72(13), 1588-1594. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.010>
- Rahman, M. M., Afrin, S., & Haque, P. (2014). Characterization of crystalline cellulose of jute reinforced poly (vinyl alcohol) (PVA) biocomposite film for potential biomedical applications. *Progress in Biomaterials*, 3(1), 23. <https://doi.org/10.1007/s40204-014-0023-x>
- Rahman, M. S., Hasan, M. S., Nitai, S.A., Shiddiky, M. J. A., Ahmed, M. B., (2021). Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose. 13(8), 1345. <https://doi.org/10.3390/polym13081345>
- Raquez, J.-M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1504-1542. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>

- Razzak, A., Khiari, R., Moussaoui, Y., & Belgacem, M. N. (2022). Cellulose Nanofibers from *Schinus molle*: Preparation and Characterization. *Molecules*, 27(19), Art. 19. <https://doi.org/10.3390/molecules27196738>
- Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H., & Gray, D. G. (1992). Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 14(3), 170-172. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80008-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80008-X)
- Rajo, E., Peresin, M. S., Sampson, W. W., Hoeger, I. C., Vartiainen, J., Laine, J., & Rojas, O. J. (2015). Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. *Green Chemistry*, 17(3), 1853-1866. <https://doi.org/10.1039/C4GC02398F>
- Rol, F., Banvillet, G., Meyer, V., Petit-Conil, M., & Bras, J. (2018). Combination of twin-screw extruder and homogenizer to produce high-quality nanofibrillated cellulose with low energy consumption. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12604-12615. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2414-1>
- Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A., & Bras, J. (2019). Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*, 88, 241-264. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002>
- Rol, F., Karakashov, B., Nechyporchuk, O., Terrien, M., Meyer, V., Dufresne, A., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2017). Pilot-Scale Twin Screw Extrusion and Chemical Pretreatment as an Energy-Efficient Method for the Production of Nanofibrillated Cellulose at High Solid Content. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(8), 6524-6531. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00630>
- Rol, F., Vergnes, B., El Kissi, N., & Bras, J. (2020). Nanocellulose Production by Twin-Screw Extrusion : Simulation of the Screw Profile To Increase the Productivity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(1), 50-59. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01913>
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, M. N., Ebrahim, G., Karimi, A. N., & Dufresne, A. (2008). Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(8), 2489-2498. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.05.024>
- Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S. P., Brougham, D. F., & Argyropoulos, D. S. (2011). Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on

- their surface. *Journal of Materials Science*, 46(22), 7344-7355. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5696-0>
- Saini, I., Sharma, A., Dhiman, R., Aggarwal, S., Ram, S., & Sharma, P. K. (2017). Grafted SiC nanocrystals : For enhanced optical, electrical and mechanical properties of polyvinyl alcohol. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 172-180. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.183>
- Saini, S., Yücel Falco, Ç., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces. *Carbohydrate Polymers*, 135, 239-247. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.002>
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., & Isogai, A. (2009). Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. *Biomacromolecules*, 10(7), 1992-1996. <https://doi.org/10.1021/bm900414t>
- Saito, T., & Isogai, A. (2006). Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289(1-3), 219-225. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.04.038>
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485-2491. <https://doi.org/10.1021/bm0703970>
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6), 1687-1691. <https://doi.org/10.1021/bm060154s>
- Santucci, B. S., Bras, J., Belgacem, M. N., Curvelo, A. A. da S., & Pimenta, M. T. B. (2016). Evaluation of the effects of chemical composition and refining treatments on the properties of nanofibrillated cellulose films from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 91, 238-248. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.017>
- Sapkota, J., Kumar, S., Weder, C., & Foster, E. J. (2015). Influence of Processing Conditions on Properties of Poly (Vinyl acetate)/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300(5), 562-571. <https://doi.org/10.1002/mame.201400313>

- Saunders, K. J. (2012). *Organic Polymer Chemistry: An Introduction to the Organic Chemistry of Adhesives, Fibres, Paints, Plastics and Rubbers*. Springer Science & Business Media.
- Sehaqui, H., Liu, A., Zhou, Q., & Berglund, L. A. (2010). Fast Preparation Procedure for Large, Flat Cellulose and Cellulose/Inorganic Nanopaper Structures. *Biomacromolecules*, 11(9), 2195-2198. <https://doi.org/10.1021/bm100490s>
- Serpa Guerra, A. M., Gómez Hoyos, C., Velásquez-Cock, J. A., Vélez Penagos, L., Gañán Rojo, P., Vélez Acosta, L., Pereira, M. A., & Zuluaga, R. (2020). Effect of ultra-fine friction grinding on the physical and chemical properties of curcuma (*Curcuma longa* L.) suspensions. *Journal of Food Science*, 85(1), 132-142. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14973>
- Shalwan, A., & Yousif, B. F. (2013). In State of Art : Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 48, 14-24. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.014>
- Shojaeiarani, J., Bajwa, D. S., & Chanda, S. (2021). Cellulose nanocrystal based composites : A review. *Composites Part C: Open Access*, 5, 100164. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100164>
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : A review. *Cellulose*, 17(3), 459-494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
- Siró, I., Plackett, D., Hedenqvist, M., Ankerfors, M., & Lindström, T. (2011). Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose : The effect of multiple homogenization steps on key properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(5), 2652-2660. <https://doi.org/10.1002/app.32831>
- Sirviö, J. A., Anttila, A.-K., Pirttilä, A. M., Liimatainen, H., Kilpeläinen, I., Niinimäki, J., & Hormi, O. (2014). Cationic wood cellulose films with high strength and bacterial anti-adhesive properties. *Cellulose*, 21(5), 3573-3583. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0351-y>
- Sirvio, J., Hyvakko, U., Liimatainen, H., Niinimaki, J., & Hormi, O. (2011). Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators. *Carbohydrate Polymers*, 83(3), 1293-1297. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.036>
- Sirviö, J., Liimatainen, H., Niinimäki, J., & Hormi, O. (2011). Dialdehyde cellulose microfibrils generated from wood pulp by milling-induced periodate oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 260-265. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.054>

- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060-11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Solala, I., Iglesias, M. C., & Peresin, M. S. (2020). On the potential of lignin-containing cellulose nanofibrils (LCNFs): A review on properties and applications. *Cellulose*, 27(4), 1853-1877. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02899-8>
- Song, Y., Sun, Y., Zhang, X., Zhou, J., & Zhang, L. (2008). Homogeneous Quaternization of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solutions as Gene Carriers. *Biomacromolecules*, 9(8), 2259-2264. <https://doi.org/10.1021/bm800429a>
- Song, Y., Tashiro, K., Xu, D., Liu, J., & Bin, Y. (2013). Crystallization behavior of poly(lactic acid)/microfibrillated cellulose composite. *Polymer*, 54(13), 3417-3425. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.054>
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2011a). A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, 18(4), 1097-1111. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9533-z>
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2011b). A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, 18(4), 1097-1111. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9533-z>
- Spieser, H. (2021). Smart and Safe packaging [PhD, Swansea University]. <https://doi.org/10.23889/SUthesis.58765>
- Subhedar, A., Bhadauria, S., Ahankari, S., & Kargarzadeh, H. (2021). Nanocellulose in biomedical and biosensing applications : A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 166, 587-600. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.217>
- Surkatti, R., & El-Naas, M. H. (2014). Biological treatment of wastewater contaminated with p-cresol using *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 84-90. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.008>
- Suryanegara, L., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2009). The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*, 69(7-8), 1187-1192. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.022>

- Suzuki, K., Homma, Y., Igarashi, Y., Okumura, H., Semba, T., Nakatsubo, F., & Yano, H. (2016). Investigation of the mechanism and effectiveness of cationic polymer as a compatibilizer in microfibrillated cellulose-reinforced polyolefins. *Cellulose*, 23(1), 623-635. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0845-2>
- Suzuki, K., Okumura, H., Kitagawa, K., Sato, S., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2013). Development of continuous process enabling nanofibrillation of pulp and melt compounding. *Cellulose*, 20(1), 201-210. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9843-9>
- Suzuki, K., Sato, A., Okumura, H., Hashimoto, T., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2014). Novel high-strength, micro fibrillated cellulose-reinforced polypropylene composites using a cationic polymer as compatibilizer. *Cellulose*, 21(1), 507-518. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0143-9>
- Taheri, H., Hietala, M., & Oksman, K. (2020). One-step twin-screw extrusion process of cellulose fibers and hydroxyethyl cellulose to produce fibrillated cellulose biocomposite. *Cellulose*, 27(14), 8105-8119. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03287-3>
- Tambe, S., Jain, D., Agarwal, Y., & Amin, P. (2021). Hot-melt extrusion : Highlighting recent advances in pharmaceutical applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 63, 102452. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102452>
- Tan, B. K., Ching, Y. C., Poh, S. C., Abdullah, L. C., & Gan, S. N. (2015). A Review of Natural Fiber Reinforced Poly(Vinyl Alcohol) Based Composites : Application and Opportunity. *Polymers*, 7(11), Art. 11. <https://doi.org/10.3390/polym7111509>
- Tang, L., & Weder, C. (2010). Cellulose Whisker/Epoxy Resin Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(4), 1073-1080. <https://doi.org/10.1021/am900830h>
- Tang, Y., He, Z., Mosseler, J. A., & Ni, Y. (2014). Production of highly electro-conductive cellulosic paper via surface coating of carbon nanotube/graphene oxide nanocomposites using nanocrystalline cellulose as a binder. *Cellulose*, 21(6), 4569-4581. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0418-9>
- Taniguchi, T., & Okamura, K. (1998). New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*, 47(3), 291-294. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199811\)47:3<291::AID-PI11>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3<291::AID-PI11>3.0.CO;2-1)
- Tanpichai, S., Sampson, W. W., & Eichhorn, S. J. (2012). Stress-transfer in microfibrillated cellulose reinforced poly(lactic acid) composites using Raman spectroscopy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(7), 1145-1152. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.006>

- Tanpichai, S., Sampson, W. W., & Eichhorn, S. J. (2014). Stress transfer in microfibrillated cellulose reinforced poly(vinyl alcohol) composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 65, 186-191. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.06.014>
- Tejado, A., Alam, Md. N., Antal, M., Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2012). Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose*, 19(3), 831-842. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9694-4>
- Thomas, B., Raj, M. C., B, A. K., H, R. M., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., & Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, a Versatile Green Platform : From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Reviews*, 118(24), 11575-11625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>
- Tran, A., Hamad, W. Y., & MacLachlan, M. J. (2018). Fabrication of Cellulose Nanocrystal Films through Differential Evaporation for Patterned Coatings. *ACS Applied Nano Materials*, 1(7), 3098-3104. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00947>
- Trigui, K., De Loubens, C., Magnin, A., Putaux, J.-L., & Boufi, S. (2020a). Cellulose nanofibrils prepared by twin-screw extrusion : Effect of the fiber pretreatment on the fibrillation efficiency. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116342>
- Trigui, K., De Loubens, C., Magnin, A., Putaux, J.-L., & Boufi, S. (2020b). Cellulose nanofibrils prepared by twin-screw extrusion : Effect of the fiber pretreatment on the fibrillation efficiency. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116342>
- Trovatti, E. (2013). The Future of Bacterial Cellulose and Other Microbial Polysaccharides. *Journal of Renewable Materials*, 1(1), 28-41. <https://doi.org/10.7569/JRM.2012.634104>
- Tsalagkas, D., Zhai, L., Kafy, A., Kim, J. W., Kim, H. C., & Kim, J. (2020). Production of Micro- and Nanofibrillated Cellulose through an Aqueous Counter Collision System Followed by Ultrasound : Effect of Mechanical Pretreatments. *Journal of Natural Fibers*, 17(8), 1099-1110. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1558144>
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product : Properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*; (United States), 37, Art. CONF-8205234-Vol.2. <https://www.osti.gov/biblio/5062478>

- Uetani, K., & Yano, H. (2011). Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. *Biomacromolecules*, 12(2), 348-353. <https://doi.org/10.1021/bm101103p>
- Uitterhaegen, E., Labonne, L., Merah, O., Talou, T., Ballas, S., Véronèse, T., & Evon, P. (2017). Impact of Thermomechanical Fiber Pre-Treatment Using Twin-Screw Extrusion on the Production and Properties of Renewable Binderless Coriander Fiberboards. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(7), Art. 7. <https://doi.org/10.3390/ijms18071539>
- Vandenbossche, V., Brault, J., Hernandez-Melendez, O., Evon, P., Barzana, E., Vilarem, G., & Rigal, L. (2016). Suitability assessment of a continuous process combining thermo-mechano-chemical and bio-catalytic action in a single pilot-scale twin-screw extruder for six different biomass sources. *Bioresource Technology*, 211, 146-153. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.072>
- Vandenbossche, V., Doumeng, C., & Rigal, L. (2014). Thermomechanical and Thermo-mechano-chemical Pretreatment of Wheat Straw using a Twin-screw Extruder. *BioResources*, 9(1), 1519-1538. <https://doi.org/10.15376/biores.9.1.1519-1538>
- Vergnes, B., & Chapet, M. (2001). Extrusion : Procédés d'extrusion bivis. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, AM3653, AM3653-1.
- Visanko, M., Sirviö, J. A., Piltonen, P., Liimatainen, H., & Illikainen, M. (2017). Castor oil-based biopolyurethane reinforced with wood microfibers derived from mechanical pulp. *Cellulose*, 24(6), 2531-2543. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1286-x>
- Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., & Axnäs, K. (2008). The Build-Up of Polyelectrolyte Multilayers of Microfibrillated Cellulose and Cationic Polyelectrolytes. *Langmuir*, 24(3), 784-795. <https://doi.org/10.1021/la702481v>
- Wang, Q. Q., Zhu, J. Y., Gleisner, R., Kuster, T. A., Baxa, U., & McNeil, S. E. (2012). Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. *Cellulose*, 19(5), 1631-1643. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9745-x>
- Wang, Q., Wei, W., Chang, F., Sun, J., Xie, S., & Zhu, Q. (2016). Controlling the Size and Film Strength of Individualized Cellulose Nanofibrils Prepared by Combined Enzymatic Pretreatment and High Pressure Microfluidization. *BioResources*, 11(1), 2536-2547. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.2536-2547>

- Wang, S., & Cheng, Q. (2009). A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(2), 1270-1275. <https://doi.org/10.1002/app.30072>
- Wang, X., Cui, X., & Zhang, L. (2012). Preparation and Characterization of Lignin-containing Nanofibrillar Cellulose. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 125-130. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.017>
- Wang, Y., Wang, X., Xie, Y., & Zhang, K. (2018). Functional nanomaterials through esterification of cellulose: A review of chemistry and application. *Cellulose*, 25(7), 3703-3731. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3>
- Wen, Y., Yuan, Z., Liu, X., Qu, J., Yang, S., Wang, A., Wang, C., Wei, B., Xu, J., & Ni, Y. (2019). Preparation and Characterization of Lignin-Containing Cellulose Nanofibril from Poplar High-Yield Pulp via TEMPO-Mediated Oxidation and Homogenization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(6), 6131-6139. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06355>
- Wilkinson, A. N., & Ryan, A. J. (1998). *Polymer Processing and Structure Development*. Springer Science & Business Media.
- Willstätter, R., & Zechmeister, L. (1913). Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose I. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 46(2), 2401-2412. <https://doi.org/10.1002/cber.191304602174>
- Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., He, J., Ren, Q., & Guo, M. (2004). Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid. *Biomacromolecules*, 5(2), 266-268. <https://doi.org/10.1021/bm034398d>
- Yano, H., Yano, K., & Motegi, Y. (2007). Process for production of aliphatic polyester composition, pulp and cellulosic fiber to be used therein, and process for microfibrillation thereof. WO2005003450.
- Ye, M., Mohanty, P., & Ghosh, G. (2014). Morphology and properties of poly vinyl alcohol (PVA) scaffolds: Impact of process variables. *Materials Science and Engineering: C*, 42, 289-294. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.029>
- Yenidoğan, S. (2020). Nanocrystalline Cellulose and Polyvinyl Alcohol Coating Application to Cardboard Packaging Papers and Investigation of the Effects on Paper Properties. *Materials Science*, 26(3), 317-322.
- Yousefi, H., Azari, V., & Khazaeian, A. (2018). Direct mechanical production of wood nanofibers from raw wood microparticles with no chemical treatment. *Industrial Crops and Products*, 115, 26-31. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.020>

- Yu, H., Qin, Z., Liang, B., Liu, N., Zhou, Z., & Chen, L. (2013). Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(12), 3938-3944.
- Yu, H.-Y., Qin, Z.-Y., Liu, Y.-N., Chen, L., Liu, N., & Zhou, Z. (2012). Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 89(3), 971-978. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.053>
- Zdanowicz, M., Wilpiszewska, K., & Spychaj, T. (2018). Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review. *Carbohydrate Polymers*, 200, 361-380. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.078>
- Zhang, F.-A., Lee, D.-K., & Pinnavaia, T. J. (2009). PMMA–mesocellular foam silica nanocomposites prepared through batch emulsion polymerization and compression molding. *Polymer*, 50(20), 4768-4774. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.08.007>
- Zhang, L., Tsuzuki, T., & Wang, X. (2015). Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. *Cellulose*, 22(3), 1729-1741. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0582-6>
- Zhang, Y.-H. P., Himmel, M., & Mielenz, J. (2006). Research review paper Outlook for cellulase improvement : Screening and selection strategies. *Biotechnol Adv*, 24.
- Zielińska, D.; Szentner, K.; Waśkiewicz, A.; Borysiak, S. Production of Nanocellulose by Enzymatic Treatment for Application in Polymer Composites. *Materials* 2021, 14, 2124. <https://doi.org/10.3390/ma14092124>

Chapitre II
Matériels et Méthodes

Table de matière

Chapitre II	90
Matériels et Méthodes	90
II.1. Matériaux.....	93
II.1.1. Source de la cellulose	93
II.1.2. Réactifs et solvants.....	93
II.2. Préparation des nanofibrilles de cellulose	94
II.3. Préparation des films NFC	96
II.4. Développement des composites PVOH/NFC.....	97
II.5. Protocoles des prétraitements chimiques.....	98
II.5.1. Oxydation par le système TEMPO/NaClO/NaBr.....	98
II.5.2. Oxydation TEMPO/NaClO/NaClO ₂	99
II.5.3. Carboxyméthylation	101
II.5.4. Oxydation periodate	101
II.6. Traitements mécaniques	102
II.6.1. Extrudeuse bi-vis	102
II.6.2. Ultrasons	103
II.6.3. Ultra-Turrax	104
II.7. Techniques de caractérisation.....	104
II.7.1. Caractérisation des dispersions de nanofibrilles de cellulose	104
II.7.1.1. Dosage des groupements carboxyliques par conductimétrie.....	104
II.7.1.2. Dosage des groupements aldéhydes par pH-métrie.....	106
II.7.1.3. Taux de défibrillation de cellulose oxydée	106
II.7.1.4. Mesure de l'extrait sec.....	107
II.7.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	107
II.7.1.6. Propriétés rhéologiques	107
II.7.1.7. Mesure de la porosité.....	108
II.7.1.8. Turbidité.....	109
II.7.1.9. Taux de rétention d'eau.....	109
II.7.1.10. Microscopie électronique en transmission (MET)	109
II.7.1.11. Microscopie optique	110
II.7.2. Caractérisations des films de nanofibrilles de cellulose et des nanopapiers composites PVOH/NFC.....	110
II.7.2.1. Mesure de l'épaisseur des films.....	110
II.7.2.2. Propriétés mécaniques	110

II.7.2.3. Microscopie électronique à émission de champ (FE-SEM)	113
II.7.2.4. Propriétés optiques.....	114
□ Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	114
II.7.2.5. Diffraction des rayons X.....	114
II.7.2.6. Propriétés thermiques	115
II.7.2.7. Angle de contact	116
II.7.2.8. Propriétés barrières	117
II.7.2.9. Thermopresse	118
II.8. Essais de couchage	118
Références	120

II.1. Matériaux

II.1.1. Source de la cellulose

Deux pâtes de cellulose industrielles ont été utilisées dans ce travail : la pâte d'eucalyptus jamais séchée (NDP pour *never-dried pulp*) de Torraspapel contenant 50 % d'eau et la pâte d'eucalyptus séchée (DP pour *dried pulp*) de Fibria (Brésil). Les NFC sont extraites à partir de ces deux pâtes qui subissent des prétraitements chimiques tels que l'oxydation TEMPO, la carboxyméthylation ou l'oxydation periodate. Les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des NFC à partir de ces deux types de pâte ainsi que leurs caractérisations seront ensuite décrites.

II.1.2. Réactifs et solvants

Les différents produits chimiques utilisés dans ce travail ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblés dans le **Tableau II.1**.

Tableau II. 1. Caractéristiques des réactifs chimiques et solvants utilisés.

Produits	Formule chimique	Numéro de CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)
Hypochlorite de sodium	NaClO	7681-52-9	74,44	-
Hydroxyde de sodium	NaOH	1310-73-2	39,997	97
TEMPO	C ₈ H ₁₆ NO	2564-83-2	156,25	98
Acide chlorhydrique	HCl	7647-01-0	36,46	37
PVOH-Mowiol 20-98	(C ₂ H ₄ O) _x	9002-89-5	125 000	-
Bromure de sodium	NaBr	7647-15-6	102,894	>99
Chlorite de sodium	NaClO ₂	7758-19-2	90,44	80
Acide acétique	CH ₃ COOH	64-19-7	60,052	>99
Acide chloroacétique de sodium	C ₂ H ₂ ClNaO	3926-62-2	116,48	98
2-propanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0	60,1	>99,5
Métapériodate de sodium	NaIO ₄	7790-28-5	213 ,89	>99

Tous les produits chimiques détaillés dans le **Tableau II.1** ont été achetés chez Sigma Aldrich, à l'exception de la solution d'hypochlorite de sodium (NaClO), qui était une solution commerciale « la marque BEC ».

Dans une partie de cette étude, une gamme de dextrans de qualité pharmaceutique achetée de chez Pharmacosmo, Allemagne a été utilisée comme sondes moléculaires. Les dextrans utilisés comprennent le dextran T5 (masse moléculaire = 5000 g.mol^{-1}), le dextran T10 (masse moléculaire = $10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$), le dextran T20 (masse moléculaire = $20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$), le dextran T40 (masse moléculaire = $40\,000 \text{ g.mol}^{-1}$), le dextran T70 (masse moléculaire = $70\,000 \text{ g.mol}^{-1}$), le dextran T500 (masse moléculaire = $500\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) et le dextran T2000 (Masse moléculaire = $2\,000\,000 \text{ g.mol}^{-1}$).

II.2. Préparation des nanofibrilles de cellulose

L'extraction des NFC à partir des pâtes industrielles se fait en deux étapes principales : un prétraitement chimique qui a pour un but de faciliter la désintégration, suivi d'un traitement mécanique qui fait éclater la fibre et individualise les nanofibrilles. Il est à noter qu'avant d'appliquer le traitement chimique des fibres, les pâtes DP et NDP sont homogénéisées dans un mixeur de cuisine (**Figure II.1**) équipé d'une hélice à quatre lames rotatives durant 3 min.



Figure II.1: Photographie d'un mélangeur haute vitesse.

Dans la première partie de notre étude, nous avons mis en place un protocole d'oxydation impliquant l'utilisation d'un radical TEMPO dans deux conditions différentes, ainsi qu'une carboxyméthylation. Après le prétraitement chimique, les fibres ont été soumises à un traitement mécanique en utilisant une extrudeuse à double vis. Les détails des protocoles

expérimentaux seront décrits par la suite, et la **Figure II.2** présente les différentes étapes suivies dans le processus.

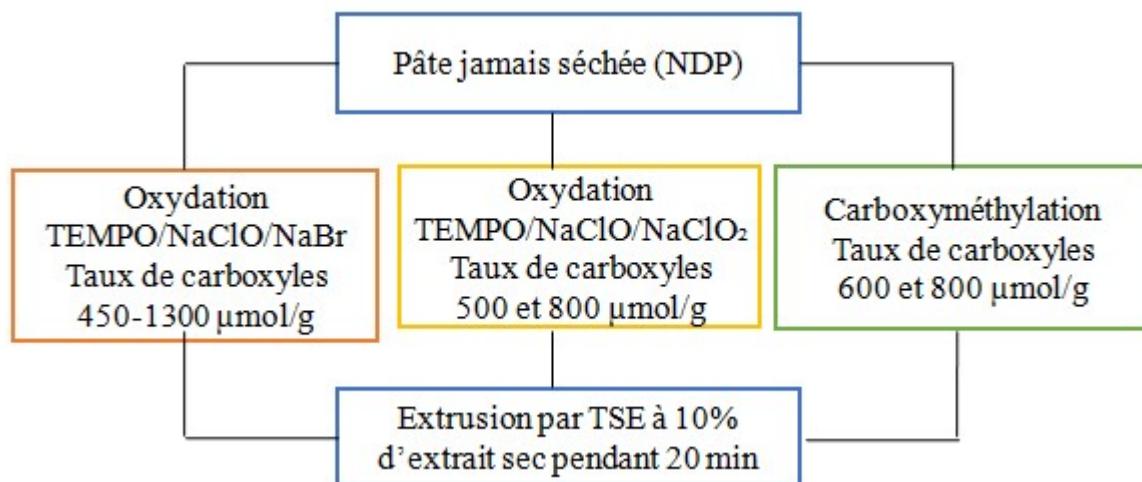


Figure II.2: Différents étapes de production de NFC dans la première partie de l'étude.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous nous sommes concentrés sur un seul prétraitement chimique, qui était l'oxydation TEMPO/NaClO/NaBr, en utilisant les deux pâtes NDP et DP avec différents taux de carboxyles. Au cours de cette partie, nous avons effectué l'extrusion en présence d'alcool polyvinylique (PVOH). De plus, nous avons mis en place une combinaison de traitements mécaniques visant à améliorer la défibrillation des fibres tout en réduisant la consommation d'énergie. La **Figure II.3** illustre les différentes étapes de cette partie de l'étude.

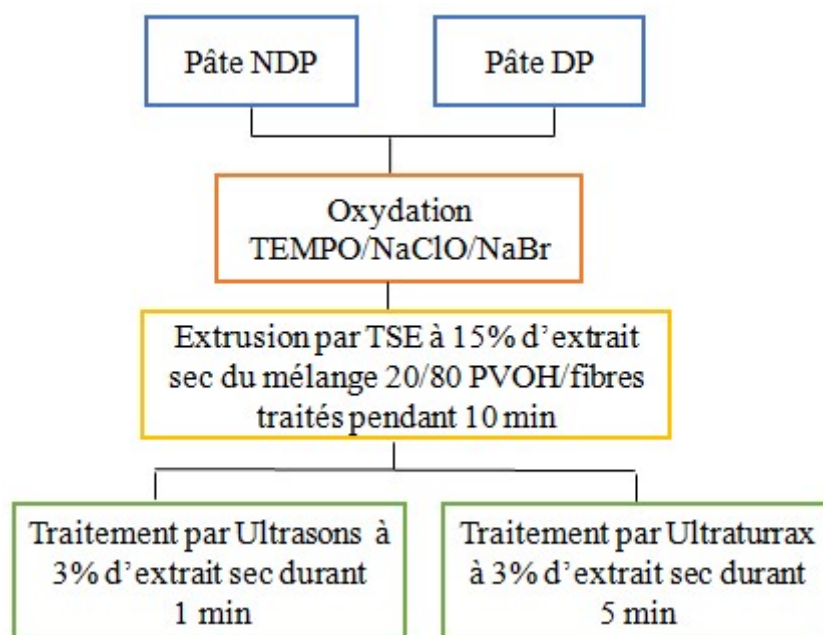


Figure II.3: Différents étapes de production de NFC dans la deuxième partie de l'étude.

Finally, the third part focuses on the preparation of PVOH/NFC composites. Two chemical pre-treatments were adopted: TEMPO/NaClO/NaBr oxidation and periodate oxidation. In this part, the particularity was that the treatment by periodate oxidation directly led to the formation of an NFC gel. A treatment by Ultrasound for 3 min was applied to the different composites. **Figure II.4** details the steps of this part of the study.

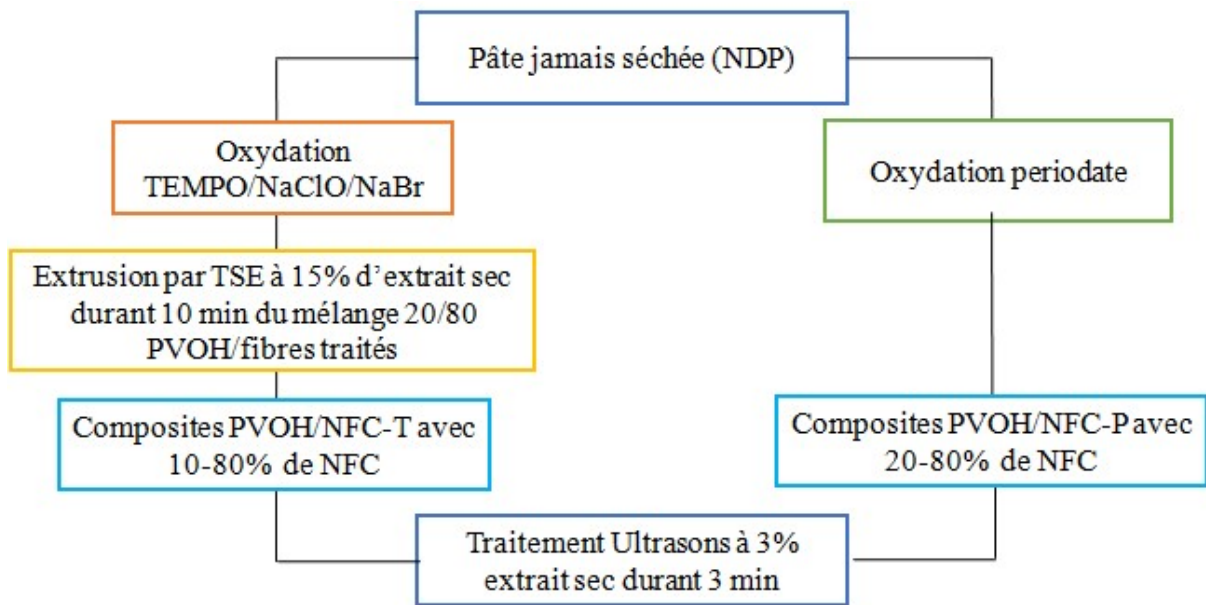


Figure II.4: Différents étapes de production des composites PVOH/NFC dans la troisième partie de l'étude.

II.3. Préparation des films NFC

In order to better understand the properties of the NFC obtained, nanpapers were prepared using a suspension of NFC at 0.5%. A simple mixture of 1 min with the help of a vortex was performed, followed by a short dispersion by Ultra-Turrax for 10 s at 10000 rpm. The resulting suspension, of a volume of 50 mL, was poured into a Petri dish of diameter 90 mm and dried at 40 °C for 24 h, which allowed to obtain thin films of about 40 μm thickness. These films were then stored at a temperature of 25 °C and equilibrated under a relative humidity of 50%.

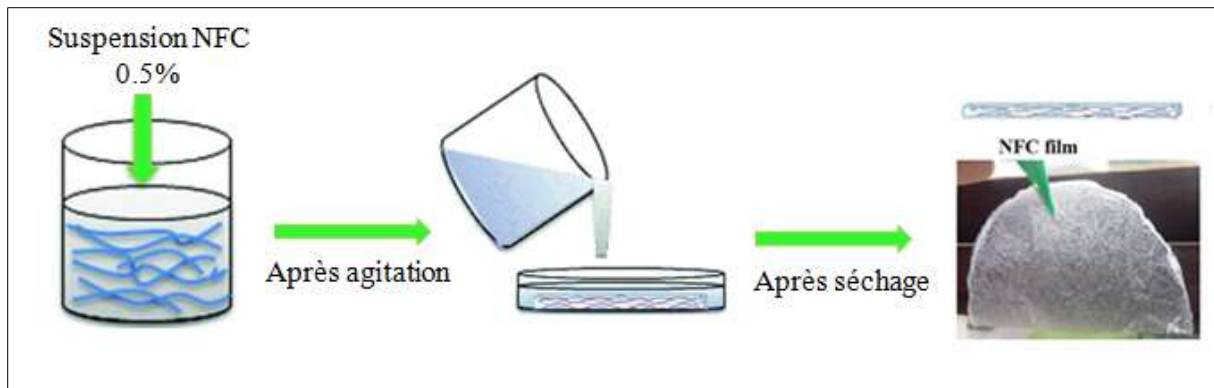


Figure II.5: Les étapes de préparation des films de NFC.

II.4. Développement des composites PVOH/NFC

La suspension de NFC a été ajoutée à la solution de PVOH et le mélange a été agité pendant 1 min à l'aide d'un vortex. Ensuite, le mélange PVOH/NFC a été soumis à un traitement par ultrasons pendant 3 min, à une amplitude de 70 %. La solution de PVOH a été préparée en dissolvant lentement la poudre de PVOH dans de l'eau distillée, à des concentrations de 1 et 15 % en masse, sous agitation constante à 90 °C pendant 2 h. Les composites PVOH/NFC ont été préparés en incorporant des concentrations massiques de NFC allant de 10 à 90 %. Ces suspensions ont été diluées à 0.5 % d'extrait sec afin de préparer des films par la méthode coulée/évaporation (**Figure II.6**). Chaque solution composite a été séchée à 40 °C pendant 24 h dans un four conventionnel pour former les films. L'épaisseur des films composites PVOH produits était d'environ $40 \pm 1 \mu\text{m}$. Les films ont été soumis à un processus de traitement thermique rapide en utilisant une thermopresse. Chaque film a été pressé pendant 3 min à une température de 120 °C sous une pression de 8 bar appliquée sur le film. Après ce traitement l'épaisseur des films ne change pas.

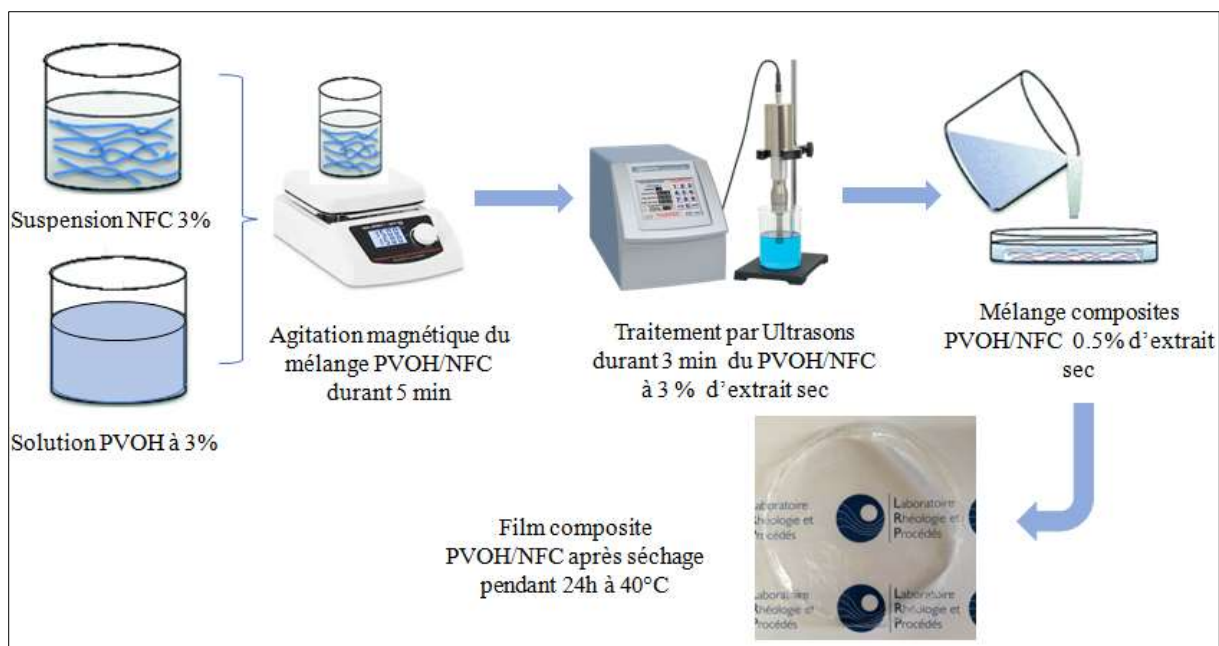


Figure II.6: Les étapes de préparations des composites PVOH/NFC ainsi que les films PVOH/NFC.

II.5. Protocoles des prétraitements chimiques

II.5.1. Oxydation par le système TEMPO/NaClO/NaBr

La réaction a été introduite par l'équipe de Nooy (Nooy et al., 1994) pour l'oxydation de certains polysaccharides solubles dans l'eau. Ses avantages résident dans sa simplicité et son efficacité dans un milieu aqueux, sans nécessité de recourir à un solvant organique.

Une suspension de fibres de cellulose (4 g) a été préparée dans 500 mL d'eau. Le radical TEMPO (200 mg) et NaBr (0,8 g) ont été ajoutés à la suspension. Ensuite, la solution d'hypochlorite a été ajoutée goutte à goutte à la suspension de cellulose, tout en maintenant une température d'environ 5 °C durant la réaction d'oxydation. Le pH a été maintenu à environ 10 en ajoutant continuellement une solution aqueuse de NaOH à 0,1 M. Les fibres ont ensuite été récupérées par filtration et abondamment lavées à l'eau jusqu'à atteindre un pH neutre. Différents taux de carboxyles ont été obtenus en variant le volume de la solution d'hypochlorite.

Le NaBr est utilisé pour régénérer l'oxydant qui est l'ion oxoammonium, lui-même régénéré par l'hypochlorite de sodium. Une réaction secondaire (oxydation des alcools secondaires) peut avoir lieu pendant la réaction d'oxydation. Cette réaction est due à la présence de l'hypobromite de sodium dans le milieu réactionnel et correspond à une réaction de β -élimination. Dans cette oxydation (**Figure II.7**), le véritable oxydant est l'ion oxoammonium (3) qui est obtenu à partir du radical TEMPO (2). Au cours de l'oxydation, l'ion oxoammonium est réduit en hydroxylamine (1) qui est immédiatement transformée en radical (2).

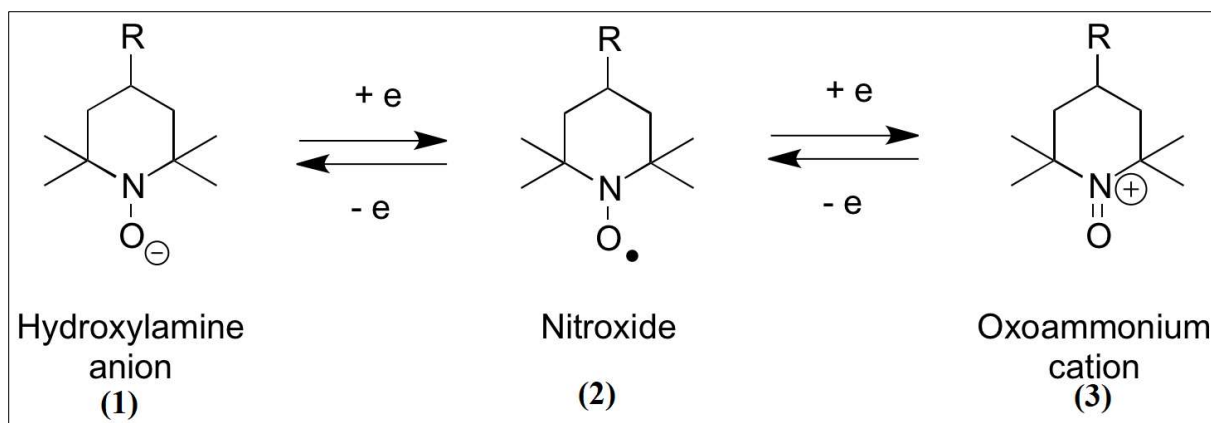


Figure II.7: Oxydo-réduction du radical nitroxyde TEMPO.

Le radical nitroxyde est très stable, caractérisé par la délocalisation d'un électron célibataire entre l'atome d'azote et l'atome d'oxygène qui lui confère une stabilité relative. L'ion oxoammonium est capable d'oxyder sélectivement les fonctions hydroxyles primaires en présence des fonctions hydroxyles secondaires. On peut l'utiliser en quantité stœchiométrique ou en quantité catalytique en présence d'un Co-oxydant qui doit être capable de régénérer l'ion oxoammonium à la fin de l'oxydation. Le mécanisme réactionnel de cette oxydation est un processus multi-étape (**Figure II.8**).

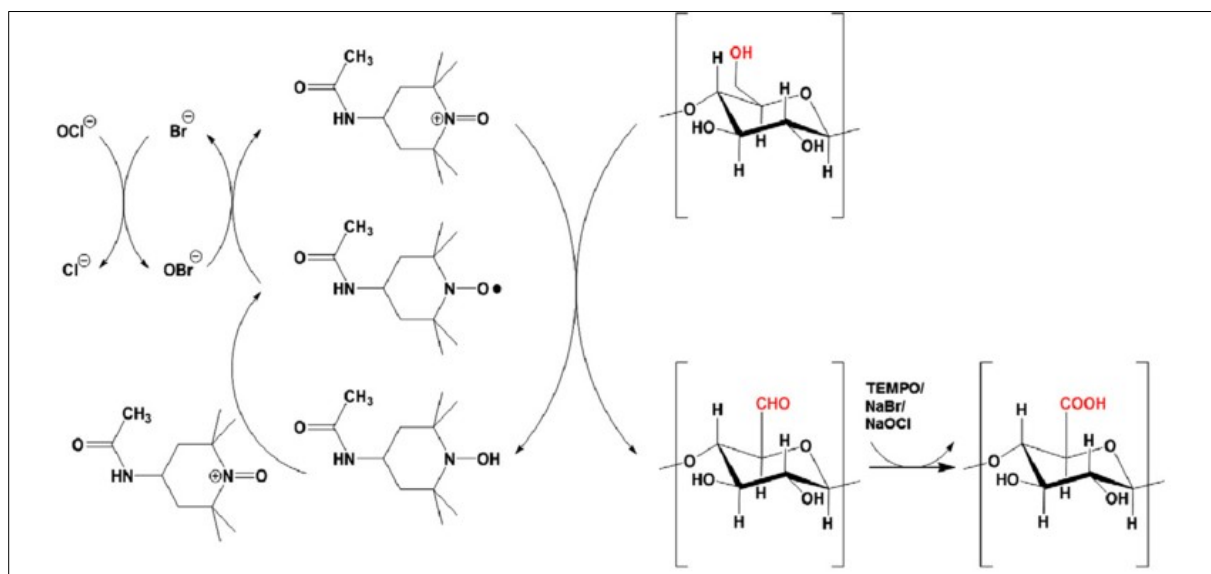


Figure II.8: Mécanisme de l'oxydation TEMPO/NaClO/NaBr avec la cellulose (Paquin et al., 2013).

II.5.2. Oxydation TEMPO/NaClO/NaClO₂

Une dispersion de fibres de cellulose (5 g) a été réalisée dans une solution tampon de phosphate de sodium 0,05 M (500 mL, pH 7) contenant du TEMPO (200 mg). Du chlorite de

sodium (de 2,5 à 4 g) et 20 mL de solution de NaClO ont ensuite été ajoutés au mélange, et la suspension de fibres a été maintenue sous agitation magnétique à 60 °C pendant 12 h. Les fibres ont ensuite été récupérées par filtration, lavées trois fois avec de l'eau désionisée, puis la consistance a été ajustée à 10 % en filtrant sous vide la suspension de fibres et en ajoutant de l'eau jusqu'à un niveau approprié. Différents taux de carboxyles ont été obtenus en variant la masse de NaClO₂. Le mécanisme réactionnel de cette oxydation est illustré dans la **Figure II.9**.

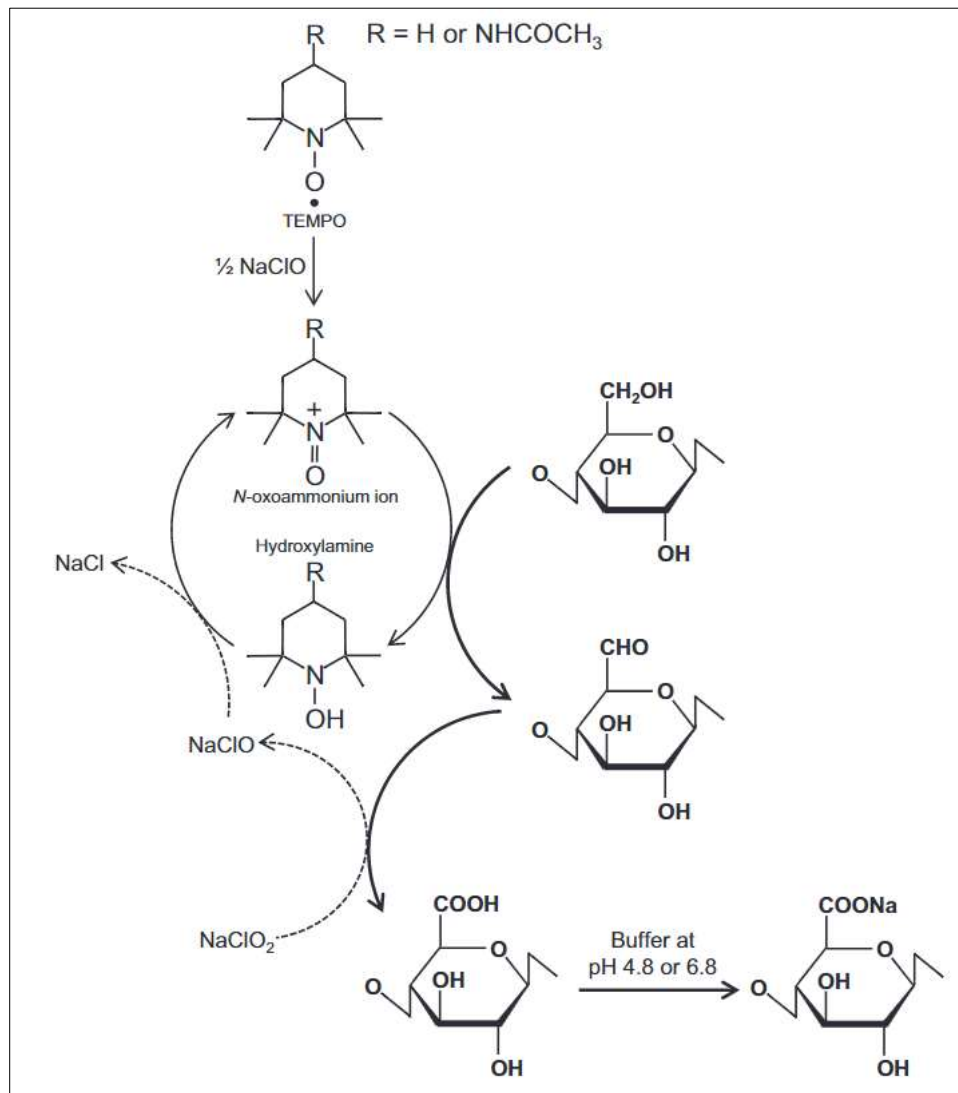


Figure II.9: Mécanisme de l'oxydation TEMPO/NaClO/NaClO₂ de la cellulose (Tanaka et al., 2012)

Dans ce système, l'hypochlorite de sodium oxyde les molécules de TEMPO en ions N-oxoammonium correspondants, qui à leur tour oxydent rapidement les hydroxyles primaires en aldéhydes. Le chlorite de sodium est utilisé comme oxydant primaire, ce qui permet de convertir instantanément les groupes aldéhyde formés en carboxylates dans les solutions tampons.

II.5.3. Carboxyméthylation

La carboxyméthylation a été réalisée dans de l'isopropanol (IPA) selon la procédure suivante : 5 g de pâte ont été ajoutés à 300 mL d'isopropanol. Après l'ajout de 4 mL d'hydroxyde de sodium à une concentration de 30 % (p/v), la suspension a été mise sous agitation magnétique pendant 3 h. La réaction de carboxyméthylation a été initiée en ajoutant de l'acide chloroacétique de sodium dans un mélange réactionnel contenant 50 mL d'IPA, le tout placé dans un bain-marie thermostaté à une température de 60 °C. Après 6 h, la réaction a été arrêtée en refroidissant le mélange à température ambiante, et le pH de la suspension a été ajusté à 7 en utilisant de l'acide acétique. Le mélange a ensuite été filtré et soigneusement lavé avec de l'eau jusqu'à ce que la conductivité de la suspension diminue en dessous de 200 μSm . La réaction est réalisée suivant le schéma de la **Figure II.10**.

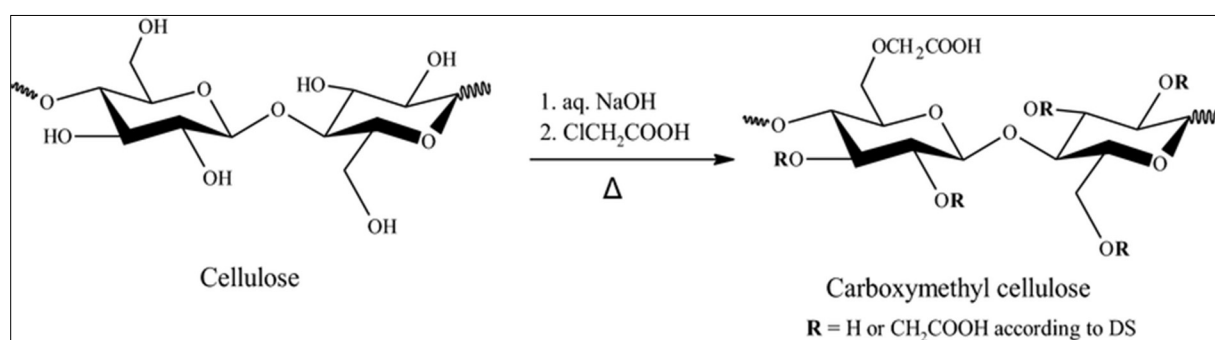


Figure II.10: Schéma de la réaction de carboxyméthylation de la cellulose (Sichinga et al., 2022).

II.5.4. Oxydation periodate

La pâte de cellulose a été soumise à une oxydation periodate selon la méthode suivante: 2,5 g de pâte non séchée ont été mélangés avec 200 mL d'eau, puis 4,3 g de NaIO_4 ont été ajoutés. Le récipient de réaction a été recouvert d'une feuille d'aluminium pour prévenir la décomposition du periodate. Le mélange réactionnel a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique dans un bain-marie maintenu à 40 °C pendant 48 h. Par la suite, le produit a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée pour éliminer les composés contenant de l'iode. La **Figure II.11** décrit le mécanisme de cette réaction.

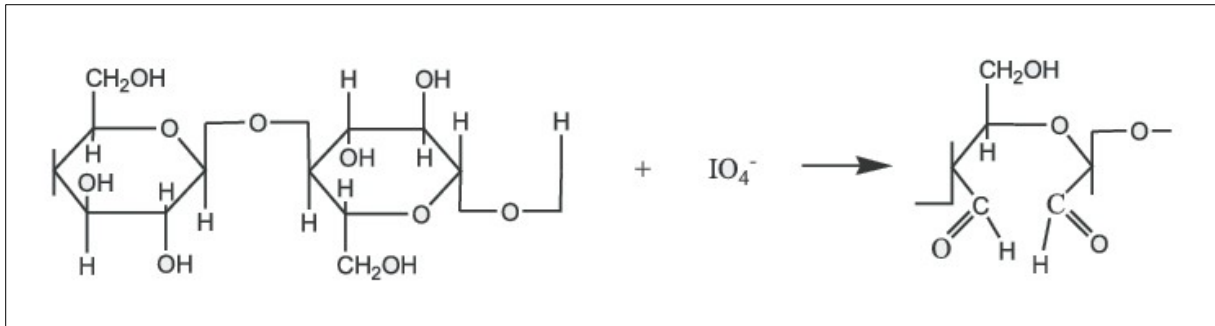


Figure II.11: Schéma de la réaction de l'oxydation periodate de la cellulose (Seabra et al., 2007).

Cette oxydation implique plusieurs étapes. Le métaperiodate de sodium est tout d'abord utilisé pour générer l'ion periodate IO_4^- dans une solution aqueuse. L'ion periodate est un agent oxydant puissant. Par la suite, l'ion periodate réagit avec les groupements hydroxyles primaires (-OH) de la cellulose, ce qui entraîne l'oxydation de ces groupements en groupements aldéhydes (-CHO). Cette réaction produit de l'acide périodique réduit et des aldéhydes cellulose-oxydés.

II.6. Traitements mécaniques

II.6.1. Extrudeuse bi-vis

Les microfibrilles de cellulose présentes dans les parois des cellules végétales sont entremêlées. La micro-extrudeuse conique à double vis DSM-Xplore (**Figure II.12**), permet de rompre l'enchevêtrement des microfibrilles de cellulose présentes dans les parois cellulaires. Cet équipement applique des forces mécaniques de cisaillement pour briser les cellules constitutives des parois, ce qui facilite l'extraction des NFC. L'extrudeuse utilisée dans ces travaux à l'échelle laboratoire. Cet appareil est constitué d'un barillet à coque équipé de deux vis de mélange coniques facilement démontables. Il offre la flexibilité de fonctionner à la fois en mode *batch* et en mode continu grâce à la recirculation du matériau traité à travers l'extrudeuse. Grâce à sa configuration verticale, le cylindre hermétique peut traiter des liquides peu visqueux jusqu'à une viscosité d'environ 10 Pa.s.

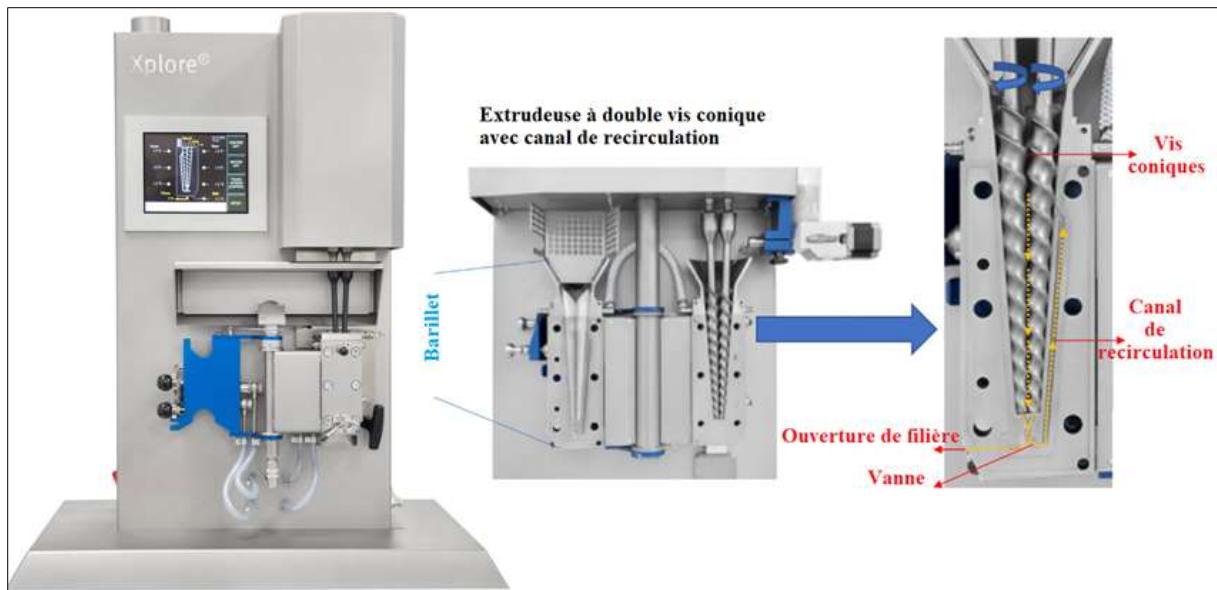


Figure II.12: La micro-extrudeuse conique à double vis DSM-Xplore.

Les pâtes des fibres prétraitées avec un extrait sec de 10 et 15% ont été introduites dans le barillet et extrudées en continu à une vitesse de vis constante de 200 rpm par recirculation pendant 10 à 30 min. Une description relative à chaque partie est incluse dans les chapitres suivants.

II.6.2. Ultrasons

Un sonicateur à une fréquence de 20 kHz (modèle Sonics Vibracel CV33) (**Figure II.13**) équipé d'une sonde de 25 mm de diamètre et d'une puissance de 400 W a été utilisé pour réaliser une ultrasonication d'une suspension de fibres extrudés à 3 % en poids à une amplitude de 70 % pendant 1 min. Les mêmes conditions de sonication ont été conservées pour soniquer les mélanges PVOH/NFC pendant 3 min.



Figure II.13: Sonicateur VibraCell

II.6.3. Ultra-Turrax

Un traitement par Ultra-Turrax de type T25 d'IKA (**Figure II.14**) a été appliqué soit pour homogénéiser les préparations du film NFC ou bien en tant que traitement mécanique supplémentaire pour produire des NFC. Les paramètres de ce traitement changent selon l'objectif dans chaque partie. Ils seront décrits dans chaque chapitre. La tige de l'Ultra-Turrax est composée d'un stator de diamètre 25 mm et un rotor de diamètre 18 mm, avec un écart de 0.5 mm entre eux.



Figure II.14: Ultra-Turrax

II.7. Techniques de caractérisation

II.7.1. Caractérisation des dispersions de nanofibrilles de cellulose

II.7.1.1. Dosage des groupements carboxyliques par conductimétrie

La conductimétrie est utilisée pour évaluer le degré d'oxydation des échantillons avec une marge d'erreur de 5 %. Une masse de 100 mg des fibres humides a été placée dans un bécher dans lequel on ajoute 15 mL d'acide chlorhydrique 0.01 M afin d'acidifier le substrat. Le mélange est ensuite agité pendant 30 min, et la titration est réalisée en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01 M, tout en surveillant les variations de conductivité ([Besbes et al., 2011](#)). On a utilisé un conductimètre portable de type HI99300 de chez HANNA instruments (**Figure II.15**).



Figure II.15: Conductimètre HI99300-HI99301.

La courbe de titrage obtenue (**Figure II.16**) se compose de trois sections distinctes et présente deux points d'équivalence, représentés par les volumes V_0 et V_1 . Étant donné que l'échantillon est dispersé dans un excès d'acide chlorhydrique (HCl), la première partie de la courbe montre une diminution de la conductivité, ce qui correspond à la neutralisation des ions H^+ provenant du HCl. Ces ions sont ensuite remplacés par des ions Na^+ , qui sont moins conducteurs. Par la suite, nous observons un plateau sur la courbe, ce qui correspond à la neutralisation des groupements acides carboxyliques (COOH) présents à la surface des NFC. Durant cette neutralisation, aucune variation de conductivité n'est observée, car ces groupements acides sont fixés aux NFC, ce qui réduit considérablement leur mobilité. La troisième partie de la courbe représente l'excès d'ions Na^+ et HO^- , ce qui entraîne une augmentation de la conductivité. La quantité qui nous intéresse est le volume ($V_1 - V_0$), qui correspond au volume de solution de soude nécessaire pour neutraliser les acides carboxyliques.

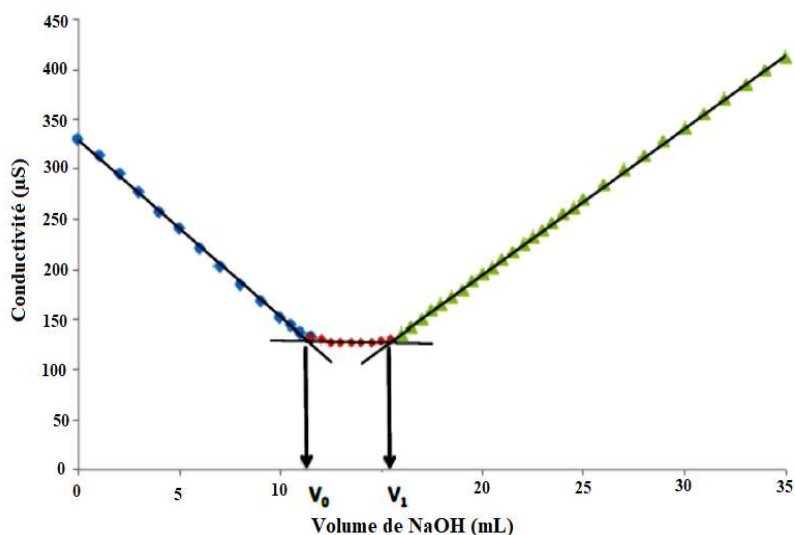


Figure II.16: Courbe de titrage conductimétrique typique d'une suspension de NFC oxydées.

Le degré d'oxydation (DO) est déterminé à partir de la formule suivante :

$$DO = \frac{(V_1 - V_0) \times [\text{NaOH}]}{m}$$

- m : masse en gramme de l'échantillon dosé
- $[\text{NaOH}]$: concentration de la solution de soude

II.7.1.2. Dosage des groupements aldéhydes par pH-métrie

Le degré d'oxydation a été évalué par dosage pH-métrie. Le protocole, initialement proposé par Zhao et Heindel (Zhao et al., 1991), implique, après la réaction entre les fibres oxydées par periodate et l'hydroxylamine, une titration du HCl libéré avec du NaOH de nouveau à un pH initial de 3,2 (Guigo et al., 2014). Une masse de 100 mg de fibre oxydée humides sont mis sous agitation pendant 2h à température ambiante dans 25 mL d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine 0,25 M. Le pH de la solution d'hydroxylamine et avec la fibre oxydée était initialement d'environ 3,2. Après la réaction, le pH de l'échantillon entier a diminué en raison de la libération de HCl. L'échantillon a ensuite été titré avec une solution de NaOH (0,01 M) à un pH de 3,2. La masse des nanofibrilles titrés a été déterminée avec précision après centrifugation, lavage et lyophilisation. Un titrage à blanc a été réalisé avec des fibres non-oxydées à partir du matériau de départ. Le DO a été calculé à partir de la formule suivante :

$$DO = \frac{(V_1\text{NaOH} - V_0\text{NaOH}) \times [\text{NaOH}]}{m}$$

- $V_1\text{NaOH}$: Volume à l'équivalence lors du titrage avec les fibres oxydées
- $V_0\text{NaOH}$: Volume à l'équivalence lors du titrage avec les fibres non-oxydées
- $[\text{NaOH}]$: concentration de la solution de soude
- m : masse en gramme de l'échantillon dosé

II.7.1.3. Taux de défibrillation de cellulose oxydée

D'une manière générale, l'oxydation pourrait conduire à deux fractions, une fraction soluble dans l'eau qui correspond à des macromolécules d'acide polyglucuronique ou polysaccharides riches en acide glucuronique, dont les unités glucopyranoses sont toutes ou partiellement oxydées, et une fraction insoluble contenant des fibres partiellement oxydées dont le DO varie en fonction des conditions de réaction. Comme nous avons réalisé plusieurs

réactions d'oxydation avec différents volumes de NaClO, il est important de calculer le rendement de fibrillation de la réaction en fonction de ce paramètre. Les suspensions de cellulose oxydée et extrudée (0.2 % en matière sèche) ont été centrifugées à 4500 rpm pendant 20 min pour séparer les nanofibrilles (le surnageant) des fibres non-fibrillés (le sédiment). Les fractions séparées ont été séchées à 90 °C dans une étuve sous vide et pesées. Les rendements ont été calculés selon l'équation suivante :

$$\text{Taux de défibrillation} = 1 - \frac{\text{la masse de sediment sec}}{\text{la masse initiale de l'échantillon} * \%Es} \times 100$$

- %Es : le pourcentage de la matière sèche dans l'échantillon analysé, soit 0.2 %.

II.7.1.4. Mesure de l'extrait sec

L'extrait sec correspond à la teneur en matière active non-volatile. Sa détermination permet de vérifier le taux de matière sèche. L'extrait sec du suspension NFC ou bien du mélange PVOH/NFC est déterminé automatiquement à l'aide d'un dessiccateur halogène. Le principe de cet appareil consiste à chauffer à l'aide d'une lampe halogène les échantillons et de suivre en continue la perte en poids. L'essai s'arrête quand le poids ne change plus au bout d'un certain temps.

II.7.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge fournit des informations sur les liaisons chimiques présentes dans nos échantillons après chaque étape de modification. Les spectres FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Spectrum 100 FT-IR de Perkin Elmer équipé d'un accessoire de réflexion ATR (Ge/Ge). Les mesures sont réalisées en transmission entre 700 et 1800 cm⁻¹ sur des films des films composites PVOH/NFC.

II.7.1.6. Propriétés rhéologiques

La rhéologie est la science qui étudie le comportement de la matière en déformation et sous écoulement. La caractérisation des propriétés rhéologiques de nos échantillons a été effectuée suivant deux types de sollicitations :

- Balayages en déformation : L'échantillon est soumis à une échelle de déformations à fréquence et température constantes. Ce test permet de s'assurer que les valeurs de déformation qui seront appliquées pour les essais suivants, restent dans le domaine des petites déformations et que l'échantillon est sollicité dans sa zone linéaire.

- Balayage en fréquence : L'échantillon est soumis à une échelle de fréquences à déformation et température constantes. Le domaine accessible est de 10^{-1} à 60 rad/s. Dans la présente étude, nous avons travaillé avec un rhéomètre rotatif, à contrainte imposée, équipé d'une géométrie plan-plan rugueux. Cette géométrie est composée de deux disques coaxiaux en rotation relative. En général, le disque supérieur est mobile alors que le disque inférieur est fixe. On peut régler l'entrefer (espace entre les deux disques) de cette géométrie à l'épaisseur souhaitée. Cela permet donc de tester des matériaux contenant des particules de tailles diverses. Le rhéomètre « DHR3 » a été utilisé pour la caractérisation rhéologique de nos suspensions (Figure II.17).



Figure II.17: Rhéomètre DHR 3 et la géométrie plan-plan.

C'est un rhéomètre rotatif, à contrainte imposée. La géométrie choisie est le plan-plan rugueux ($d = 25$ mm). Il est équipé d'un dispositif à effet Peltier qui permet de contrôler la température. Toutes les mesures ont été effectuées à une température constante de $25 \pm 0,2$ °C.

II.7.1.7. Mesure de la porosité

Le volume des pores de la paroi cellulaire a été déterminé par la méthode d'exclusion des solutés à l'aide de dextran ayant un poids moléculaire de 5000 à $2 \cdot 10^6$ g/mol, correspondant à une taille de 3,5 à 56 nm (Stone, 1967). Le principe de cette méthode consiste à introduire une solution contenant une molécule sonde, dont la concentration est connue, dans les fibres gonflées, puis à mesurer la dilution de la solution. Si la taille de la molécule de sonde est inférieure à celle des pores internes des fibres, elle peut pénétrer à l'intérieur de la paroi cellulaire, libérant ainsi l'eau contenue dans les pores(ou eau accessible), qui contribue au

volume total du système. À mesure que des sondes de tailles de plus en plus grandes sont utilisées, une partie des pores, puis finalement tous les pores, deviennent inaccessibles aux molécules de la sonde, rendant ces dernières indisponibles pour la dilution de la solution. En mesurant les concentrations initiales et finales des molécules de la sonde, on peut calculer la quantité d'eau accessible aux solutés. Cette méthode sera détaillée dans le **Chapitre IV**.

II.7.1.8. Turbidité

La turbidité des suspensions PVOH/NFC diluées à 0,2 % a été déterminée à l'aide d'un turbidimètre AL450T-IR 1100 NTU (Aqualytic). Cinq mesures ont été réalisées pour chaque échantillon.

II.7.1.9. Taux de rétention d'eau

Le taux de rétention d'eau (WRV pour *water retention value*) a été évalué par centrifugation selon la méthode proposée par l'équipe d'Okubayashi (Okubayashi et al., 2004). Une masse entre 0,3 à 0,5 g de fibres a été trempée dans de l'eau distillée pendant 24 h à température ambiante. Après centrifugation à 4000 g pendant 10 min, le poids de la fibre a été mesuré. Le WRV a été calculé à partir de la formule suivante :

$$WRV(\%) = \frac{(W_m - W_s)}{W_s} \times 100$$

II.7.1.10. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission consiste à observer à fort grossissement des spécimens minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) et transparents aux électrons. Un faisceau d'électrons fortement accélérés traverse l'échantillon. Les lentilles électromagnétiques du microscope contrôlent la trajectoire des électrons afin de former une image très agrandie des objets sur un écran. Les images montrent le volume projeté de l'objet. Le contraste des échantillons a été augmenté par coloration négative. Il s'agit d'une technique simple et rapide à mettre en œuvre. On utilise un colorant liquide à base d'atomes lourds résistant aux électrons, et donc permettant une observation à de forts grossissements. Des gouttelettes de suspensions diluées de NFC (0,001 % p/v) ont été déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone amorphe et préalablement rendu hydrophile par un traitement plasma dans un appareil easiGlow de Pelco. Après 1 min, l'eau en excès a été

absorbée avec un papier filtre at avant le séchage complet, une goutte de colorant négatif d'acétate d'uranyle à 2 % p/v a été déposée sur les spécimens. Après 1 min, l'excès de colorant a été absorbé et le film liquide restant laissé sécher à l'air. Les spécimens ont été observés avec un microscope JEOL JEM 2100-Plus fonctionnant à une tension de 200 kV (au CERMAV, sur la plateforme NanoBio-ICMG). Les images ont été enregistrées avec une caméra numérique Gatan Rio 16 (4096 × 4096 pixels) pilotée par le logiciel GMS.

II.7.1.11. Microscopie optique

Des gouttes de suspension de fibres ou de NFC (environ 0,05 % p/v) ont été déposées entre lame et lamelle de verre puis observées avec un microscope Zeiss Axio équipé d'une caméra numérique AxioCamMRc 5. D'autres échantillons ont été observés en lumière polarisée avec un microscope Leica Axiophot II équipé d'une caméra Olympus SC50.

II.7.2. Caractérisations des films de nanofibrilles de cellulose et des nanopapiers composites PVOH/NFC

II.7.2.1. Mesure de l'épaisseur des films

Les mesures d'épaisseur ont été effectuées avec un micromètre numérique Digimatic IP65 (0-25 mm) avec sortie de données (**Figure II.18**). La mesure a été effectuée sur une surface de 100 mm². L'épaisseur moyenne a été déterminée à partir de 5 mesures par échantillon et de 5 feuilles par série.



Figure II.18: Micromètre numérique Digimatic IP65.

II.7.2.2. Propriétés mécaniques

- Essais mécaniques en traction

A une température donnée, il est possible de déterminer les propriétés mécaniques des polymères en observant la déformation d'un échantillon à une vitesse constante. On mesure ensuite la contrainte qui en résulte par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

avec F, la force appliquée, et S, la surface de l'échantillon.

La déformation ε de l'échantillon est définie par :

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

Dans le cas d'un solide élastique parfait, dit solide de Hooke, la contrainte est liée à la déformation par une relation de linéarité : Pour la traction :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

avec E, le module d'Young (Pa).

Les polymères sont des matériaux complexes qui ne suivent pas uniquement les lois comportementales de type Hooke. Cette loi n'est valable que dans une zone dite linéaire et réversible de la courbe de contrainte-déformation. Au-delà d'un certain seuil, appelé seuil de plasticité, les polymères subissent une déformation non-linéaire et irréversible en fonction de la contrainte appliquée. Cette approche permet ainsi une étude globale du comportement des polymères.

Dans notre étude, le comportement mécanique des films de NFC avec différents taux de carboxyles ou bien les films composites PVOH/NFC avec différents taux de NFC a été étudié avec un rhéomètre « ARES G2» (**Figure II.19**).

Les essais de traction ont été effectués sur des films rectangulaires (30 mm x 5 mm) de 40 μm d'épaisseur à une vitesse de traverse de 10 mm/min. Les échantillons ont été équilibrés à 25 °C et 50 % d'humidité relative (R.H.) pendant au moins 2 jours. Au moins 5 tests ont été effectués et la moyenne a été calculée.

L'appareil donne accès à la force F (N) en fonction de l'allongement (%). Les courbes représentant la contrainte en fonction de la déformation sont tracées pour chaque échantillon. Le module d'Young E (MPa) est défini comme la pente à l'origine de ces courbes. Les propriétés mécaniques à la rupture ont également été caractérisées. La contrainte à la rupture (MPa) et la déformation à la rupture (%) ont été déterminées pour chaque échantillon.



Figure II.19: Machine ARES G2 avec la géométrie de traction et DMA.

- Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique implique l'application d'une contrainte dynamique de faible amplitude sur un matériau, suivie de la mesure de sa réponse. La contrainte dynamique remplace la contrainte statique souvent utilisée dans les tests de traction.

Le DMA permet d'explorer différents phénomènes, notamment :

- La relaxation primaire qui est associée aux mouvements délocalisés et à la transition vitreuse d'un matériau.
- La relaxation secondaire, qui est associée aux mouvements localisés.

Généralement, les données accessibles sont les modules de conservation (E' , G') et de perte (E'' , G'') ainsi que le rapport de ces deux grandeurs, à savoir la tangente de l'angle de perte mécanique $\tan \delta$. Ce paramètre, appelé aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse.

Dans ces travaux, nous avons utilisé le rhéomètre « ARES G2 » (**Figure II.19**) pour effectuer des analyse DMA sur les films de NFC dans un domaine de température de 30 à 150 °C, à une vitesse de chauffage de 3 °C/min, une fréquence de 1 Hz et une amplitude de 10 μm . Pour les films composites PVOH/NFC, les essais ont été réalisés à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (DMA) PYRIS TM Diamond DMA (Tunisie, MESLAB) (**FigureII.20**) commercialisé par Perkin-Elmer, Waltham, MA. L'acquisition des données est effectuée avec un logiciel fourni avec l'appareil. Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de chauffage de 2

°C/min dans une plage de température de -20 à 140 °C sous un balayage d'air et d'azote à une fréquence de 1 Hz.

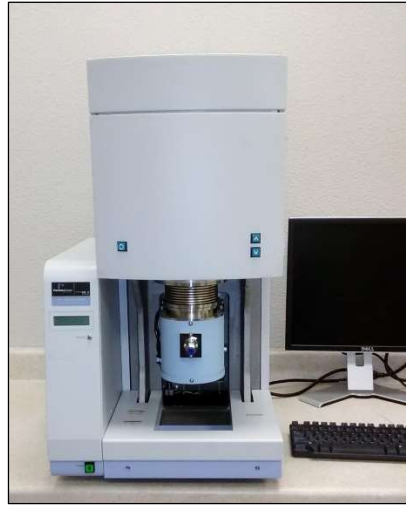


Figure II.20: Analyseur mécanique dynamique (DMA) PYRIS TM.

II.7.2.3. Microscopie électronique à émission de champ (FE-SEM)

Cette technique consiste à balayer un élément de surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Le balayage se fait en explorant la surface par lignes successives. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés. Lorsque le faisceau d'électrons primaires interagit avec la surface à observer, cela entraîne l'émission d'électrons secondaires. Ces électrons sont détectés de manière synchronisée avec le balayage du faisceau, ce qui permet de capturer des images de la surface analysée. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. Chaque type d'électrons fournit une information spécifique sur le système. Les électrons secondaires permettent d'obtenir la morphologie de la surface de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés donnent des indications sur la nature chimique des éléments présents.

Dans ces travaux, deux types d'échantillons ont été préparés. D'une part, des gouttes de suspensions de NFC diluées (environ 0,05 % p/v) ont été déposées sur des supports en Si ou Al et laissées sécher à l'air. D'autre part, des bandes de nanopapiers ou de nanocomposites (5 mm de largeur) ont été découpées et collés à plat sur des plots métalliques pour observer leur surface. D'autres films ont été fracturés après trempe dans l'azote liquide, puis positionnés sur les plots

de manière à ce que la section transverse puisse être observée. Tous les échantillons ont ensuite été recouverts d'une fine couche de Au/Pd (2–3 nm d'épaisseur) dans un métalliseur à pulvérisation cathodique Baltec MED-020, afin de rendre leur surface conductrice. Les échantillons ont été observés à une faible tension d'accélération (1 à 5 kV), avec des microscopes Zeiss Gemini SEM 500 (sur la plateforme du CMTC) et Thermo Scientific Quanta 250 (au CERMAV, sur la plateforme NanoBio-ICMG) équipés de canons à émission de champ. Les images ont été enregistrées en mode électrons secondaires, avec un détecteur "classique" positionné sur le côté de la colonne, ou un détecteur "*in lens*" situé dans la colonne.

II.7.2.4. Propriétés optiques

- Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des films ont été évaluées par mesures de transmittance dans le domaine visible (λ varie de 400 à 800 nm) à l'aide d'un spectromètre UV-Vis Lambda 35 (PerkinElmer, USA). Tous les spectres ont été normalisés pour une épaisseur de 45 μm .

II.7.2.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour étudier la structure des matériaux à l'échelle atomique ou moléculaire. La diffraction se produit lorsque les rayons X interagissent avec les plans de la structure cristalline. Ces plans cristallins agissent comme des miroirs atomiques qui réfléchissent les rayons X dans des directions spécifiques définies par la loi de Bragg. En analysant le motif de diffraction résultant, on peut déduire des informations sur la structure cristalline de l'échantillon. La position, l'intensité et la forme des taches de diffraction fournissent des indices sur la position relative des atomes dans le cristal, la distance entre les plans atomiques, ainsi que la nature des liaisons chimiques présentes.

Des bandes de nanopapiers ou de nanocomposites (1,5 mm de largeur) ont été découpées et collées à plat sur un collimateur métallique avec une canal de 0,5 mm de diamètre. Ces films ont été placés dans une chambre sous vide de type Warhus et analysés au moyen d'un générateur de rayons X Philips PW3830 fonctionnant à 30 kV et 20 mA (rayonnement $\text{CuK}\alpha$ filtré Ni à la longueur d'onde $\lambda = 0.1542$ nm). Des clichés bidimensionnels ont été enregistrés sur des *image plates* Fujifilm exposées pendant environ 1 h et lues hors-ligne dans un appareil Fujifilm BAS 1800-II. Les clichés 2D numérisés ont alors été convertis en profils par un calcul de moyennage rotationnel.

Un indice de cristallinité a été calculé en utilisant la méthode de Segal (Segal et al., 1959) qui consiste à mesurer l'intensité du pic 200 situé à environ $22,3^\circ$ (contribution cristalline

I_{crist}) ainsi que celle du minimum situé entre les pics 110 et 102 vers 18° (contribution amorphe I_{am}), puis à calculer le rapport :

$$CrI = \frac{I_{crist} - I_{am}}{I_{crist}}$$

II.7.2.6. Propriétés thermiques

- La calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Cette technique est très utilisée dans la caractérisation des matériaux polymères. Elle permet de déterminer les propriétés thermiques (la température de transition vitreuse, températures de fusion et de cristallisation) des matériaux macromoléculaires. D'autres propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être déterminées, comme le taux de cristallinité et la variation de la chaleur massique ou capacité calorifique C_p au cours de la transition vitreuse. Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon et la référence inerte, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement tout en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours de la manipulation, une variation du flux est observée par un pic sur le thermogramme. Les thermogrammes DSC ont été enregistrés sous atmosphère d'azote à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel DSC822e Mettler Toledo (**Figure II.21**). Environ 8 mg de chaque échantillon ont été déposés dans une coupelle en aluminium qui est ensuite hermétiquement fermée. Pour la cristallisation non-isotherme, les échantillons ont été chauffés de 25 à 200 °C, puis refroidis à 25 °C et chauffés à nouveau à 200 °C. La même vitesse de chauffage/refroidissement de 10°C/min a été adoptée pour tous les cycles.



Figure II.21: Calorimètre à balayage différentiel DSC822e Mettler Toledo.

- Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique mesure le poids de l'échantillon en fonction de la température donnant la stabilité thermique des échantillons. Ces essais ont été réalisés avec un analyseur thermogravimétrique (TGA 400 Perkin Elmer). Les échantillons étaient d'environ 10 mg et le cycle de chauffage allait de 50 à 600 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous flux d'air.

II.7.2.7. Angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées en déposant des gouttes d'eau calibrées sur la surface des films à l'aide d'un appareil de mesure d'angle de contact de type OCA 15 de Dataphysics. Cet analyseur est équipé d'une caméra CCD haute résolution qui permet d'acquérir 50 images par seconde. Le principe de la mesure est illustré dans la **Figure II.22**.

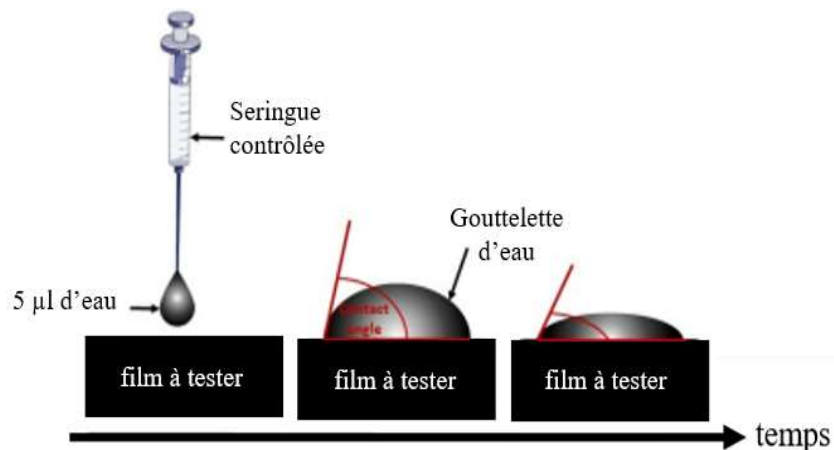


Figure II.22: Principe de mesure d'angle de contact.

II.7.2.8. Propriétés barrières

- Taux de transmission d'oxygène (OTR)

Le taux de perméation à l'oxygène (OTR pour *oxygen transmission rate*) des échantillons a été mesuré avec l'analyseur M8001 (**Figure II.23**) selon la norme ISO 15105 (au LGP2-Grenoble INP/Pagora) Une face de l'échantillon a été exposée à un flux d'oxygène et la quantité de molécules diffusant à travers le matériau testé a été mesurée par le détecteur d'oxygène. Au moins deux répliques ont été analysées sur une surface comprise entre 3 et 5 cm² selon les échantillons disponibles.

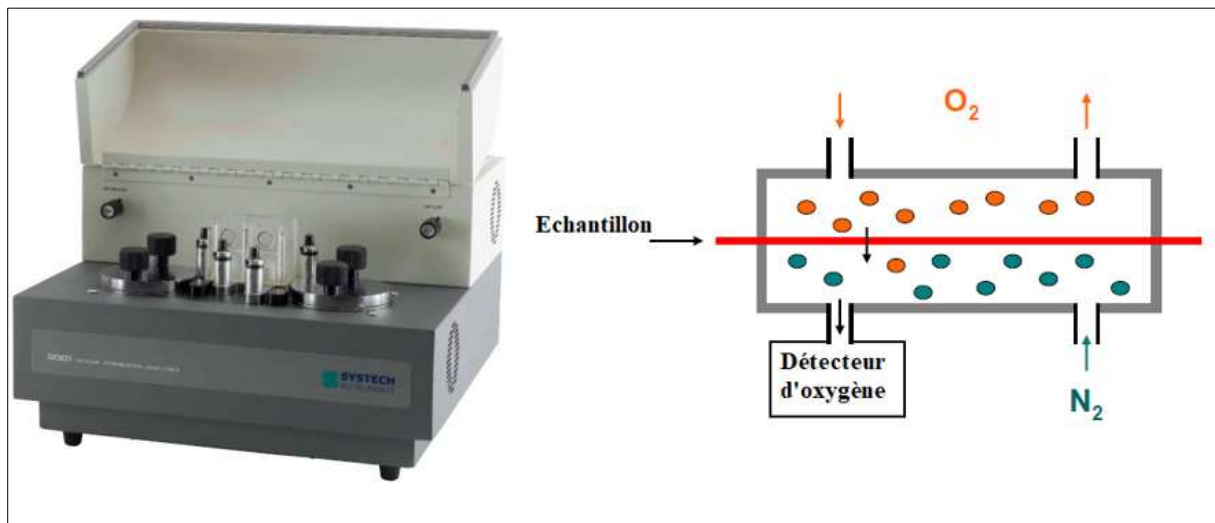


Figure II.23: Appareillage et principe de mesure du débit de transmission de l'oxygène.

- Perméabilité à l'air de Bendtsen

Des mesures de perméabilité à l'air de Bendtsen ont été effectuées avec un Lorentzen & Wettre selon la norme NF Q03-076. Ces mesures ont été réalisées sur les films composites PVOH/NFC avant de les faire passer dans la machine à la perméabilité à l'oxygène. C'est une étape préliminaire pour distinguer les films barrières.

- Taux de transmission de la vapeur d'eau

La vitesse de transmission de la vapeur d'eau (WVTR pour *water vapor transmission rate*) des échantillons a été déterminée conformément à la norme ISO 2528. Le taux de transmission de la vapeur d'eau correspond au fait que la vapeur d'eau a traversé l'échantillon par unité de surface pendant une période et des conditions données. Des échantillons ont été mis sur des plats contenant du sel anhydre CaCl₂ et le système a été fermé hermétiquement par de la cire. Les plats étaient ensuite entreposés à température et humidité constantes (23 °C-50 % d'humidité relative) (**Figure II.24**). Les plats ont été pesés à intervalles réguliers pendant une

semaine. L'augmentation du poids a permis de déterminer le WVTR. Trois échantillons ont été testés par série.

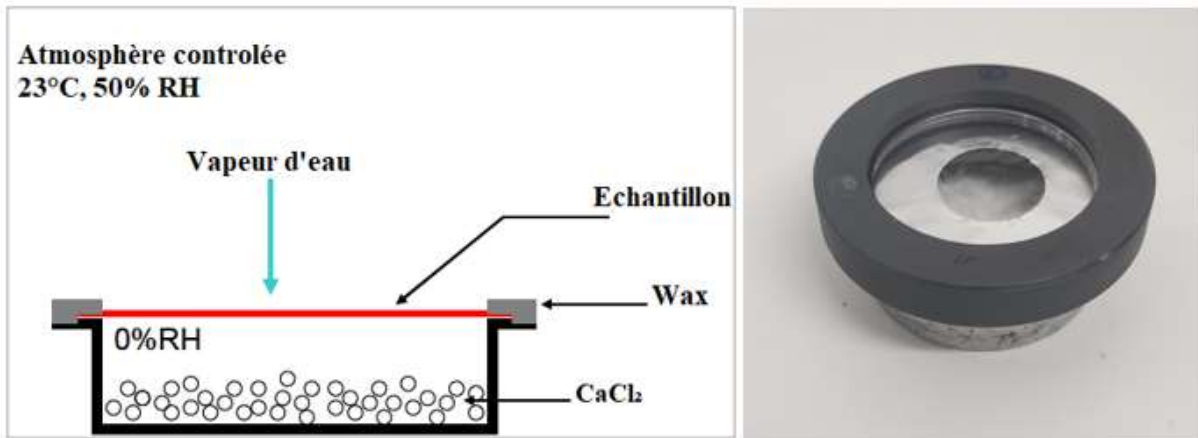


Figure II.24: Principe de mesure du WVTR.

II.7.2.9. Thermopresse

Les films composites PVOH/NFC ont été soumis à une force de pression en utilisant une thermopresse Fontjine LabEcon 150 (**Figure II.25**), à une température de 120 °C et une pression de 8 bar, pendant une durée de 3 min pour chaque film.



Figure II.25: Thermopresse.

II.8. Essais de couchage

Des essais de revêtement en laboratoire ont été effectués au moyen d'un enducteur de tiges de laboratoire de type K Control Coater REF.623 (**Figure II.26**) (au LGP2- Grenoble INP/Pagora). Cet appareil est composé d'une plaque de revêtement mobile, d'un système de fixation de tige. Le revêtement a été appliqué à la surface du substrat en utilisant une tige

enroulée. D'autres échantillons ont été séchés avec un autre appareil de couchage équipé d'un sécheur infrarouge.



Figure II.26: Enduseur de tiges de laboratoire (à gauche) et les tiges enroulées (à droite).

Des échantillons de papier couché ont été produits en laboratoire pour étudier l'influence de l'ajout de PVOH/NFC sur les propriétés finales de papier couché. Les suspensions de revêtement avec deux ratios de NFC 20 et 50% ont été déposées sur la surface blanchie du papier Gerbier 40 g/m² sec en utilisant le vernissage de la tige de laboratoire.

La **Figure II.26** montre le principe du système de revêtement de la tige. La couche de revêtement a été déposée sur la surface de la planche et étalée avec la tige enroulée. La quantité de matière et donc le poids de la couche déposée peuvent être ajustés en fonction de la taille (largeur) de la plaie.

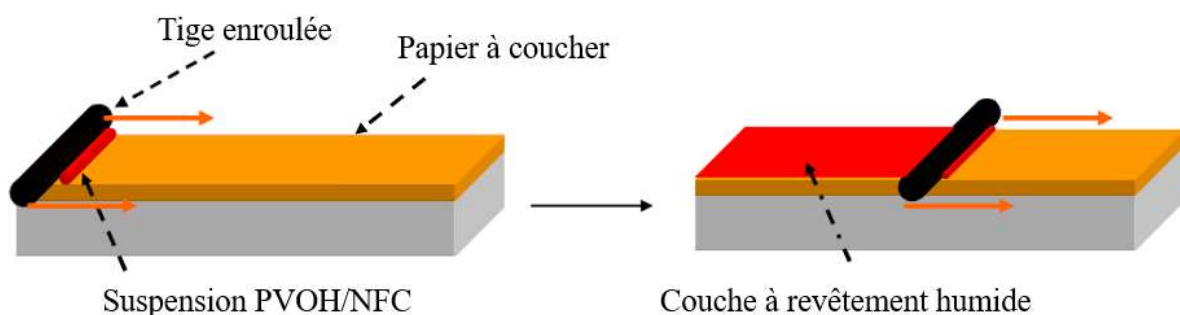


Figure II.27: Schéma de principe du système de revêtement de tiges de laboratoire.

Références

- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres : Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 975-983. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>
- de Nooy, A. e. j., Besemer, A. c., & van Bekkum, H. (1994). Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, 113(3), 165-166. <https://doi.org/10.1002/recl.19941130307>
- Guigo, N., Mazeau, K., Putaux, J.-L., & Heux, L. (2014). Surface modification of cellulose microfibrils by periodate oxidation and subsequent reductive amination with benzylamine : A topochemical study. *Cellulose*, 21, 4119-4133.
- Paquin, M., Loranger, É., Hannaux, V., Chabot, B., & Daneault, C. (2013). The Use of Weissler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.007>
- Seabra, I. J., & Gil, M. H. (2007). Cotton gauze bandage : A support for protease immobilization for use in biomedical applications. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 43(4), 535-542. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322007000400006>
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Sichinga, M. C., Kline, T., Whitehead, M. A., & van de Ven, T. G. (2022). One-pot eco-friendly oxidative synthesis of imine carboxymethyl dialdehyde cellulosic fibers. *Cellulose*, 1-17.
- Stone, J. E. (1967). The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood II. Swelling in water and the fibre saturation point. *Tappi*, 50, 496-501.
- Tanaka, R., Saito, T., & Isogai, A. (2012). Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO₂ systems in water at pH 4.8 or 6.8. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(3), 228-234.
- Zhao, H., & Heindel, N. D. (1991). Determination of Degree of Substitution of Formyl Groups in Polyaldehyde Dextran by the Hydroxylamine Hydrochloride Method. *Pharmaceutical Research*, 8(3), 400-402. <https://doi.org/10.1023/A:1015866104055>

Chapter III

Effect of the pretreatment on the fibrillation efficiency

Table of contents

Chapter III Effect of the pretreatment on the fibrillation efficiency	122
III.1. Introduction	126
III.2. Experimental section.....	127
III.2.1. Materials	127
III.2.2. TEMPO-mediated oxidation	128
III.2.2.1. TEMPO-NaClO-NaClO ₂ (neutral oxidation).....	128
III.2.2.2. TEMPO-NaBr-NaClO (basic oxidation).....	128
III.2.3. Carboxymethylation	128
III.2.4. Carboxyl content	129
III.2.5. Water retention value (WRV)	129
III.2.6. Preparation of CNF films	129
III.2.7. Twin-screw extrusion of fibers	129
III.2.8. Nanosized fraction.....	129
III.2.9. Mechanical properties	130
III.2.9.1. Tensile tests.....	130
III.2.9.2. Dynamic mechanical analysis (DMA).....	130
III.2.10. Microscopy	130
III.2.10.1. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM).....	130
III.2.10.2. Transmission electron microscopy (TEM)	130
III.2.10.3. Optical microscopy	130
III.2.11. Shear rheometry	131
III.2.12. Transmittance measurements	131
III.2.13. X-ray diffraction (XRD).....	131
III.3. Results and discussion	132
III.4. Conclusion	146
Appendix III. Supporting Information.....	148
References.....	151

List of figures

Figure III.1: TEM images of negatively stained preparations from Bas-800 (A,B), Bas-1000 (C,D), Bas-1300 (E,F), Carb-800 (G,H) and Neut-800 (I,J).....	134
Figure III.2: Optical micrographs of virgin fibers (A,D), Neut-800 (B,E), Bas-800 (C,F), Carb-800 (G,J), Bas-1000 (H,K), and Bas-1300 (I,L) treated fibers.....	136
Figure III. 3: (A) Typical stress-strain curves for cellulose films and (B) storage modulus (E')vs. temperature of cellulose films prepared from extruded fibers. Pap-800: film from basic oxidized fibers with a carboxyl content of $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$ without extrusion.....	138
Figure III.4: FE-SEM images of CNF films from extruded treated fibers: A,B) Bas-800;C,D) Bas-1300; E,F) Neut-800; G,H) Carb-800.....	140
Figure III.5: FE-SEM images of cross-sections of freeze-fractured CNF films from extrudedtreated fibers: A,B) Bas-800; C,D) Bas-1300; E,F) Neut-800.....	141
Figure III.6: X-ray diffraction profiles for neat, oxidized and carboxylated fibers before and after extrusion.....	142
Figure III.7: (A) Transmittance and haze at 600 nm of CNF films produced by extrusion of pretreated fibers at different carboxyl content. Visual appearance of film Bas-800 (B) before and (C) after extrusion; Bas-1000 before (D) and after (E) extrusion of fibers; Bas-1300 before(F) and after (G) extrusion of fibers.....	143
Figure III.8: (A) Storage modulus G' vs. strain amplitude, (B)storage modulus G' and (C) lossmodulus G'' vs. frequency for Bas-1000 CNFs, and (D) storage modulus G' at 1 Hz vs. solid content C. The lines correspond to the fits of the power law $G'=KC^n$ on experimental measurements.....	144

List of tables

Table III.1: Different pretreated fibers and properties of CNFs and nanopapers produced fromthe resulting CNFs. CrI is the crystallinity index, T the transmittance and WRV the water retention value.....	133
---	-----

This section is adapted from the article “**Cellulose nanofibrils prepared by twin-screw extrusion: Effect of the fiber pretreatment on the fibrillation efficiency**”, by Khadija Trigui, Clément De Loubens, Albert Magnin, Jean-Luc Putaux and Sami Boufi. Published in **Carbohydrate Polymers** 240 (2020), 116260

DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116342

Abstract

Twin-screw extrusion (TSE) is a rather recent method to produce cellulose nanofibrils (CNFs) at a high solid content under continuous feeding. Here, never-dried commercial eucalyptus pulp was used as starting material to produce CNFs by TSE after a chemical pretreatment to introduce carboxylic groups via TEMPO-mediated oxidation and carboxymethylation. Five samples with a carboxyl content ranging from 800 to 1300 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ were produced to explore how the carboxyl content affects the aptitude of cellulose fibers to be broken down to nanoscale. The properties of the resulting CNFs in terms of nanosized fraction, morphology and rheological properties were investigated. A critical carboxyl content of 700 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ was a prerequisite for the successful conversion of cellulose fibers into a CNF gel by TSE, regardless the pretreatment method. The degree of swelling of the fibers was put forward to account for this critical parameter.

III.1. Introduction

During the last decade, cellulose nanofibrils (CNFs) have gained widespread scientific and commercial interest with promising potential applications in different fields including high-volume industries such as paper and board and packaging where CNFs have demonstrated their strong strengthening effect when added in bulk as well as coating layers (Boufi et al., 2016; Lavoine et al., 2012). CNFs also find numerous uses in low-volume application as improved rheology additive of food, cosmetics, pharmaceuticals and paints, lightweight reinforced agent in composites for automotive, and sporting goods.

However, despite the progress achieved in reducing the energy cost related to the mechanical disintegration of cellulose fibers along with the diversification of production methods and of CNFs using wide range of available feedstock cellulose resources, their widespread use at the industrial scale is still limited and beyond expectation. One of the obstacles is the low consistency of CNF slurries, typically in the range of 1-3 wt%, making the transportation expense decisive in the final cost of CNFs. In addition, the high-water content generates additional problems, such as excessive dilution effects when CNFs are used as additive, necessity to handle large volumes of CNF slurries and longer time for water removal.

The concentration of CNF slurries via pressure filtration or water evaporation is a possible solution to make up for transport and storage. However, this solution is highly energy consuming and capital investment is needed with additional economic impact on the final cost of CNFs. Another alternative would be the use of a high-consistency route to produce CNFs, among which twin-screw extrusion (TSE) has recently been reported as a promising method to break down cellulose fibers into CNFs with a solid content up to 20 wt% and a notably lower energy consumption (about 60 % and more) than high-pressure homogenizer or grinder widely used to produce CNFs as has been highlighted in recent papers (Rol et al., 2019; Baati et al., 2017; Rol et al., 2017).

Despite the numerous advantages of TSE as a new route to produce CNFs, so far, only seven papers have been reported in the literature using the terms TSE and cellulose nanofibrils. The first work reporting the possible production of CNFs by TSE dates back 2014 when untreated never-dried refined pulp (needle-leaf bleached kraft pulp) had been extruded by TSE at a solid content ranging from 30-40 % (Ho, et al., 2015). Then, in 2017, two papers were published concerning the successful disintegration of cellulose fibers into CNFs via TSE at a high solid content ranging from 10 to 17 %. In the first one, CNFs with a diameter around 5 nm and a yield in nanosized material exceeding 70 % were obtained after 30 min of recirculation through a twin-screw mini compounder, using a TEMPO-mediated oxidized holocellulose (Baati, et al., 2017).

In the second paper, enzymatic pretreatment of TEMPO-oxidized eucalyptus pulp was used as starting material (Rol et al., 2017). After 7 passes through the TSE, CNFs with a width around 20-30 nm were produced with a yield in nanosized fraction in the range of 35 to 65 %, depending on the fiber pretreatment. More recently, cationized cellulose fibers with a degree of substitution (DS) around 0.3 were extruded in TSE at a solid content of 17 % to produce cationized CNFs with a width of 43 ± 20 nm estimated by AFM (Rol et al., 2019). The fraction of nanosized material evaluated by centrifugation test was found to be around 50%, meaning that TSE did not ensure the effective breakdown of cellulose fibers into nanofibrils and a high fraction of residual fibers was still present after TSE even after 7 passes. It was hypothesized that the presence of micro-sized fibers was due to a slipping effect of fibers into the TSE. The same approach has been used to produce phosphorylated CNFs with good flame-retardant properties. The phosphorylation was performed by treating cellulose fibers in a solution of urea and ammonium phosphate, drying at 105 °C and curing at 150 °C for 1 h to ensure the grafting of phosphate moiety on cellulose. However, the phosphorylated CNFs were composed of large micro-sized fiber fragments and very small nanofibers.

In our previous works (Batti, et al., 2017; Baati, et al., 2018), the successful disintegration of cellulose fibers into CNFs by TSE with a high yield exceeding 80 % was demonstrated. However, it was shown that the pulping routes as well as the carboxyl content strongly affect the efficiency of the disintegration process, and only oxidized holocellulose fibers could be broken down into nanofibrils with a lateral dimension lower than 5 nm and a length within the micrometer scale. In the present work, we pursue our investigation concerning the production of CNFs at high solid content by TSE using commercial pulp instead of lab-scale pulped cellulose fibers. The main emphasis is to gain better knowledge on the effect of the chemical pretreatments (TEMPO-mediated oxidation and carboxymethylation) on the capacity of commercial bleached cellulose pulps to be disintegrated into CNFs and how the resulting CNFs are affected by the chemical pretreatment in terms of morphology, nanosized fraction, mechanical properties and rheology.

III.2. Experimental section

III.2.1. Materials

Never-dried eucalyptus pulp (NDP) kindly provided by Torraspapel with a water content of 50% was used to produce CNFs. Sodium chlorite (NaClO_2), acetic acid (AA) 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO), sodium bromide (NaBr), isopropanol, sodium chloroacetic acid are from Sigma Aldrich and used as received. 4 % sodium hypochlorite

solution (NaClO) was a commercial product. Its concentration was checked by volumetric titration with sodium thiosulfate.

III.2.2. TEMPO-mediated oxidation

The TEMPO-mediated oxidation was carried out at pH 7 and 10, using NaClO₂ and NaClO as oxidizing agents, respectively. The oxidation protocol is as follows:

III.2.2.1. TEMPO-NaClO-NaClO₂ (neutral oxidation)

Cellulose fibers (5 g) were dispersed in a 0.05 M sodium phosphate buffer (500 mL, pH 7) solution, containing TEMPO (200 mg). Sodium chlorite (from 2.5 to 4 g) and 20 mL NaClO solution were added to the beaker and the fiber suspension was kept under magnetic stirring during 60 °C for 12 h. Then, fibers were recovered by filtration were washed three times with deionised water and the consistency was adjusted at 10 % by vacuum filtration of the fiber suspension and water addition at appropriate level. Two samples of oxidized fibers were prepared using 2.5 and 4 g of NaClO₂. They were labeled Neut-500 and Neut-800, respectively.

III.2.2.2. TEMPO-NaBr-NaClO (basic oxidation)

Cellulose fibers (4 g) were suspended in 500 mL water. TEMPO (200 mg) and NaBr (0.8 g) were added to the suspension. Then the appropriate volume of hypochlorite solution was added dropwise to the cellulose suspension at a temperature around 5 °C, kept constant throughout the oxidation reaction. The pH was maintained around 10 by the continuous addition of a 0.1 M aqueous solution of NaOH. The fibers were then recovered by filtration and copiously washed with water until neutral pH. Three samples of oxidized fibers were prepared using 300, 400 and 600 mL of hypochlorite solution. They are referred to as Bas-800, Bas-1000 and Bas-1300, respectively.

III.2.3. Carboxymethylation

The carboxymethylation was performed in isopropanol (IPA) as follows: 5 g of pulp was added to 300 mL IPA and the suspension was kept under magnetic stirring for 3h after addition of 4 mL of 30 % (w/v) sodium hydroxide. The carboxymethylation reaction was started by adding sodium chloroacetic acid in 50 mL IPA to the reaction mixture placed in a water bath thermostated at 60 °C. The reaction was stopped after 6 h by cooling the mixture to room temperature and the pH of the suspension was adjusted to neutrality with acetic acid. The mixture was then filtered and copiously washed with water until the conductivity of the suspension decreased below 200 µSm. Two samples with carboxyl content 580 and 800,

referred to as Car-600 and Car-800, were prepared by adding appropriate amounts of sodium chloroacetic acid (0.65 g and 0.8 g for Carb-600 and Carb-800, respectively).

III.2.4. Carboxyl content

The carboxyl content of the oxidized cellulose was determined using conductometric titration, as described elsewhere (Besbes et al., 2011). Briefly, around 100 mg of fibers were dispersed in 15 mL water and 5 mL 0.01 M HCl was added to bring the pH to 3 and turn all carboxyl groups in their undissociated form. Then, the suspension was titrated by NaOH solution (0.01 M) using conductivity measurement.

III.2.5. Water retention value (WRV)

The WRV was evaluated by centrifugation according to the method of Okubayashi et al. (Okubayashi et al., 2004). In brief, about 0.3 to 0.5 g of fiber saturated in water was centrifuged at 4000 g for 10 min, and the dry weight of the fiber was measured. The WRV was calculated from **Eq. 1**.

$$WRV(\%) = (W_w - W_d) / W_d * 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

where W_w and W_d are the weight of wet and dry samples.

III.2.6. Preparation of CNF films

A CNF suspension with a 0.5 wt% consistency was prepared by dilution of the CNF gel and dispersed with an Ultra Turrax during 20 s at 15000 rpm. 50 mL of the suspension was then cast into a Petri dish and left in a circulated oven at 40°C for 24h. The CNF films were stored at 25 °C and 50% relative humidity (R.H.) to reach moisture equilibrium absorption.

III.2.7. Twin-screw extrusion of fibers

Samples were processed in a laboratory scale co-rotating conical twin-screw DSM-Xplore15cc Micro-extruder, comprising a clamshell barrel with a conical twin-screw extruder, which can be operated in batch and continuous modes ensured by a recirculation channel and a control valve built into the barrel (**Appendix III Figure S1**). Pulps with a solid content of 10 wt% were fed in to the barrel and continuously extruded at a constant screw-speed of 200 rpm via recirculation for 20 min.

III.2.8. Nanosized fraction

The nanosized fraction was evaluated by centrifugation as follows: a dilute suspension with about 0.2 wt% solid content (S_c) was centrifuged at 4500 rpm for 20 min to separate the nanofibrillated material (in supernatant fraction) from the unfibrillated fibers which settled

down. The nanosized fraction in % corresponds to the suspension concentration after centrifugation against the initial suspension concentration. The test was repeated at least twice and the average is reported.

III.2.9. Mechanical properties

III.2.9.1. Tensile tests

The mechanical properties of CNF films were investigated using an ARES rheometer (TA Instruments). Rectangular film specimen (30 mm × 5 mm) with a thickness of about 30 μm were used and a cross-head speed of 5 mm.min⁻¹ was applied. Specimens were equilibrated at 23 °C and 50% R.H. for at least 2 days to reach moisture equilibrium and five specimens were tested for each composition.

III.2.9.2. Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA experiments were conducted in tension mode using an ARES rheometer (TA Instruments) in tension mode. Temperature scans were run from 20 to 60 °C at a heating rate of 2 °C.min⁻¹, a frequency of 1 Hz and an amplitude of 10 μm.

III.2.10. Microscopy

III.2.10.1. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM)

Drops of the CNF suspensions with a solid content of about 0.05 wt% were deposited on the surface of a silicon wafer and coated with a 2-3 nm-thick carbon layer by ion sputtering. Images of the film surface were recorded using an in-lens secondary electron detector in a ZEISS Gemini SEM 500 microscope equipped with a field-emission (FE) gun and operated at a low acceleration voltage (2-5 kV).

III.2.10.2. Transmission electron microscopy (TEM)

Droplets of 0.001 wt% CNF suspensions were deposited on freshly glow-discharged carbon-coated films supported by copper TEM grids. Prior to drying, a drop of 2 wt% uranyl acetate negative stain was deposited on the specimens. After 1 min, the stain in excess was blotted with filter paper and the remaining liquid film allowed to dry. The specimens were observed with a JEOL JEM 2100-Plus microscope operating at a voltage of 200 kV. The images were recorded with a Gatan Rio 16 digital camera.

III.2.10.3. Optical microscopy

Fibers were dispersed by gentle mixing in water at a concentration of about 0.5 wt% and a drop of the suspension was deposited on a glass slide covered with a slip. The optical

microscopy images were taken using a Carl Zeiss Axio optical microscope in transmission mode equipped with an AxioCamMRc 5 digital camera.

III.2.11. Shear rheometry

The shear rheological measurements were made on DHR3 rheometer (TA Instruments). A plate-plate cell with a diameter of 25 mm was used. Its surface was rough to prevent slippage to the wall. The temperature was 25 °C maintained by Peltier heating. Dynamic mode tests under small strains were performed by measuring firstly storage modulus G' and loss modulus G'' vs. strain to determine the linear behavior domain. Then, frequency sweep at a fixed strain in the linear domain was performed.

III.2.12. Transmittance measurements

The optical properties of transmittance and haze of the nanopaper was obtained with a UV-Vis Lambda 35 Spectrometer (Perkin Elmer, USA), and the transmittance was measured between 700 and 400 nm. Haze is a measurement of the amount of light that is diffused or scattered when passing through a transparent material and is experimentally quantified by **Eq. 2**:

$$Haze = \frac{T_d}{T_t} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

where T_d is the scattered transmitted light and T_t is the total transmitted light.

III.2.13. X-ray diffraction (XRD)

One millimeter-large strips of nanopaper specimens were cut and fixed with tape on 0.2 mm collimators. The films were X-rayed in a Warhus vacuum chamber using a Philips PW3830 generator operating at 30 kV and 20 mA (Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.1542$ nm), during 1-h exposures. Two-dimensional diffraction patterns were recorded on Fujifilm imaging plates, read offline with a Fujifilm BAS 1800-II bioimaging analyzer. Profiles were calculated by rotational averaging of the 2D patterns. The crystallinity index (CrI) was estimated using Segal's equation (Segal, et al., 1959):

$$CrI = \left(\frac{I_{Crs} - I_{am}}{I_{Crs}} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

where I_{Crs} is the intensity of the 020 peak at 22.3° and I_{am} , the intensity of the minimum between the 200 and 110 peaks at 18° .

III.3. Results and discussion

NDP was used as starting material to produce CNFs by TSE. This choice was motivated by the easier fibrillation aptitude of NDP compared to dried commercial pulps as will be demonstrated in the following. Without any chemical pretreatment, it was impossible to extrude NDP because of the compression of fibers at the end of the screw obstructing any possible recirculation for multiple passes. Photos showing this phenomenon are given in **Appendix III Figure S3**. The same effect was observed for oxidized fibers with a carboxyl content lower than $600 \mu\text{mol.g}^{-1}$. For samples with a carboxyl content exceeding $750 \mu\text{mol.g}^{-1}$, a successful extrusion of fibers without any clogging has been performed and a thick gel was obtained even after 10 min extrusion. Five samples of chemically treated fibers have been extruded, encompassing: three samples of fibers oxidized under basic condition having a carboxyl content of 750, 1000 and $1350 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (referred to as Bas-800, Bas-1000, Bas-1300), one oxidized under neutral condition with a carboxyl content around $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (referred to as Neut-800) and one carboxylated fibers with a carboxyl content $820 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (referred to as Carb-800). The aim of the variation of the carboxyl amount was to investigate how this parameter affects the extrusion aptitude of fibers and properties of the resulting CNF dispersions. It is worth noting that under neutral condition, it was impossible to go over a carboxyl content of $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$, even though the amount of the oxidizing agent (NaClO_2) was doubled as well as the TEMPO catalyst. The only possibility to tailor the carboxyl content was to operate under basic condition and to adjust the concentration of NaClO to the desired level of oxidation. One possible reason accounting for this effect might be the difference in the pH during the oxidation reaction. The basic pH in the oxidation in the presence of NaClO favors the swelling of the fibers and facilitates the diffusion of reagents inside the inner micropores of the cellulose fibers while this phenomenon is less favored at pH 7. In fact, while the TEMPO-mediated oxidation as pretreatment in nanocellulose production proved popular, the oxidation under neutral pH is not widely reported in the literature, and to our knowledge only reported in three papers (Saito et al. 2009, Hirota, et al., 2009, Besbes, et al., 2011). The leveling off of the carboxyl content was observed in two of them (Saito et al. 2009, Besbes, et al., 2011).

The properties of CNFs produced by TSE were evaluated by measuring: (i) the nanosized fraction, (ii) the mechanical performance of film of CNFs produced by casting and drying at 40°C and (iii) the morphology of cellulose nanofibrils and CNF films. From the data collected in **Table III.1**, we can note an enhancement in the extent of fibrillation yield of extruded fibers with increasing carbonyl group content. This effect was expected and was pointed out when other disintegration methods were used such as high-pressure homogenization (Benhamou et al.

2014) or grinding (Saito, et al., 2007). It was inferred that the presence of ionic groups within the cellulose fibers generated an osmotic pressure that favored the expansion of the fibers and reduced the interaction between cellulose fibrils by hydrogen bonding. However, with TSE, in addition to these two effects, the carboxyl groups render fibers more flexible and highly hydrated to be dragged at the end of the screw where fibers were submitted to a high compression degree.

Table III.1: Different pretreated fibers and properties of CNFs and nanopapers produced from the resulting CNFs. CrI is the crystallinity index, T the transmittance and WRV the water retention value.

Treated fibers	Carboxyl content ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Tensile strength [MPa]*	Tensile strength [MPa]**	Storage modulus E' (GPa)	CrI	Nanosized fraction [%]	T at 600 nm	WRV (%)
Bas-450	450	-	-	-	-	-	-	224
Bas-800	750	42 \pm 4	13 \pm 1	2.8 \pm 0.2	0.73	45 \pm 5	44	323
Bas-1000	1000	48 \pm 4	17 \pm 2	5.6 \pm 0.3	0.77	64 \pm 5	61	454
Bas-1300	1350	52 \pm 5	21 \pm 2	6.8 \pm 0.4	0.72	92 \pm 5	78	491
Neut-500	500	-	-	-	-	-	-	245
Neut-800	780	71 \pm 5	18 \pm 2	3.3 \pm 0.2	0.71	56 \pm 5	67	347
Carb-600	580	-	-	-	-	-	-	-
Carb-800	820	53 \pm 5	21 \pm 5	4.2 \pm 0.2	0.57	58 \pm 5	57	486

*nanopaper , ** paper from treated fibers

The supernatant fraction of the centrifuged suspensions of extruded fibers was observed by TEM. As seen in the images of **Figure III.1**, all preparations revealed entangled networks of fairly well individualized CNFs, thus validating the successful breakdown of pretreated cellulose fibers into nanofibrils. However, the Bas-800 suspension still contained a significant number of fibrils that were only locally disrupted (**Figure III.1A** and **1B**). Additional details of the morphology of the resulting CNFs were provided by AFM observation (**Appendix III Figure S2**), where indication about the lateral section of the CNFs was given from the height profile. The lateral section of Bas-800 and Bas-1000 CNFs was in the 3-9 nm range, while a lower width, around 3-4 nm, was found for Bas-1300.

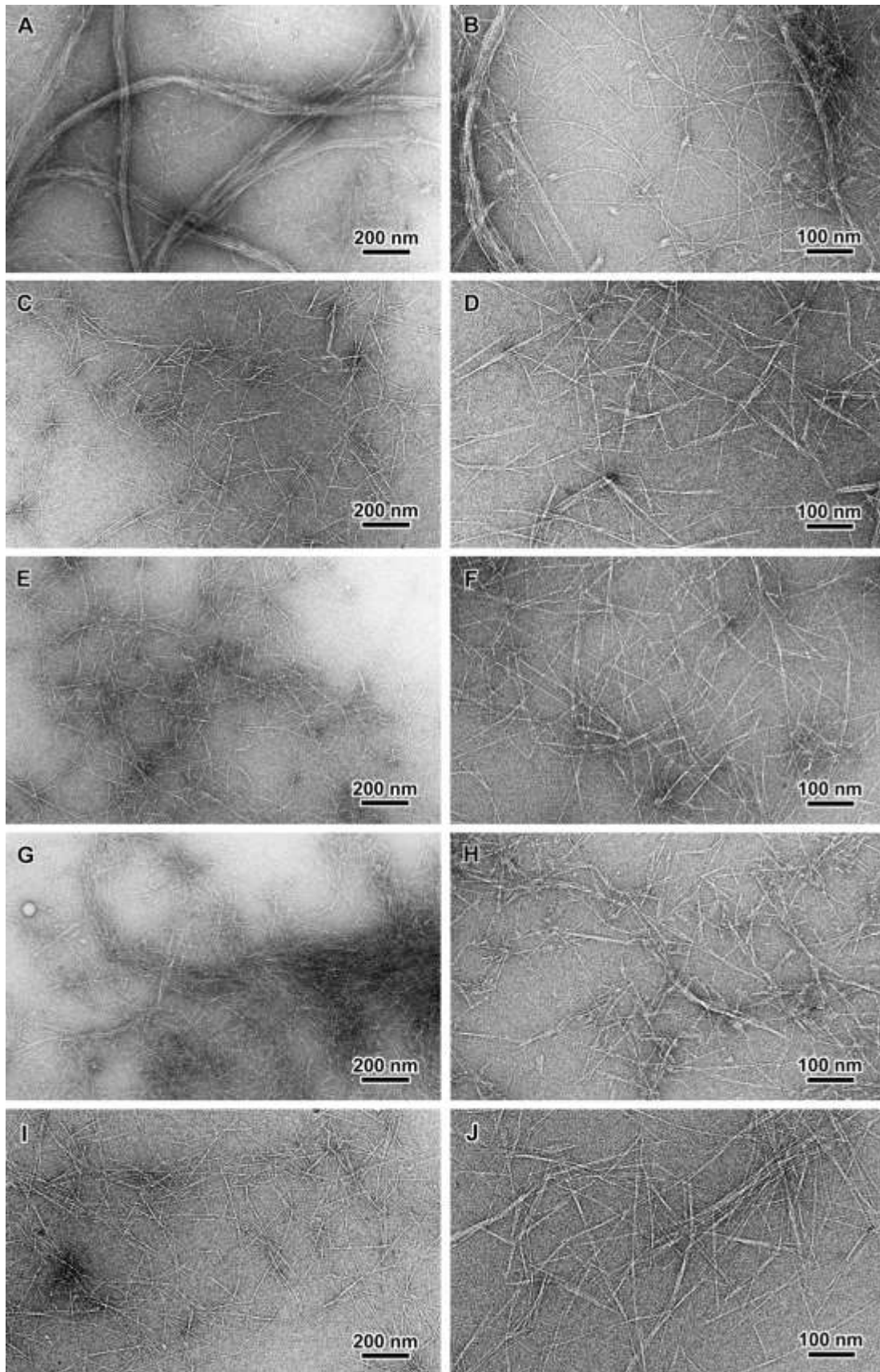


Figure III.1: TEM images of negatively stained preparations from Bas-800 (A,B), Bas-1000 (C,D), Bas-1300 (E,F), Carb-800 (G,H) and Neut-800 (I,J).

Two possible reasons might explain the unsuccessful disruption of fibers by TSE with a carboxyl content lower than $700\mu\text{mol.g}^{-1}$: the first one is the insufficient density of ionic groups to overcome the cohesion of cellulose fibrils through hydrogen bonding. The second one might be related to the morphology of the treated cellulose fibers. To access this effect, optical microscopy observation of the neat and treated cellulose fibers was performed (**Figure III.2**). Neat NDP fibers are composed of different cell elements including long fibers, about $15\mu\text{m}$ -wide vessel elements, collenchyma lamellar elongated cells and tracheids.

Oxidized fibers with a carboxyl content around $700\text{--}800\mu\text{mol.g}^{-1}$ exhibit a heterogeneous morphology. Swollen fibers with loose cell walls can be seen next to long fibers without any visible change in their aspect. In carboxymethylated fibers Carb-800, some of the fibers exhibit balloon-like swollen regions. This phenomenon was commonly observed during dissolution of cellulose fibers in N-methylmorpholine-N-oxide / water mixtures (Cuissinat et al., 2007), or cellulose fibers swollen by alkali and carbon bisulfate (Ott, et al., 1954). This morphology was explained by the radial expansion of the cellulose in the secondary wall causing the primary wall to burst. However, the swelling was not homogeneous and unswollen sections remain, restricting the uniform expansion of the fiber and promoting the formation of balloons. With increasing carboxyl content, the fraction of swollen fibers increased. In oxidized fibers with a carboxyl content over $1000\mu\text{mol.g}^{-1}$ (Bas-1000 and Bas-1300), most fibers were swollen and many of them showed a balloon structure (**Figure III.1H,K and III.1I,L**). The heterogeneous morphology in oxidized or carboxymethylated fibers might be due to a difference in the accessibility of cellulose fibers to chemical reagents (NaClO for oxidation and sodium chloroacetic acid for carboxymethylation). We infer that the successful defibrillation of chemically-treated fibers by extrusion is favored by the swelling of fibers, thus facilitating the breakdown of cell walls and the individualization of the cellulose nanofibrils. The fiber expansion also increases its flexibility and reduces the risk of clogging by accumulation of compressed fibers at the extremity of the screw. This might explain the easier extrusion of oxidized or carboxylated cellulose fibers as their carboxyl content exceeded a critical threshold. The expansion of fibers after oxidation or carboxymethylation is further highlighted from WRV measurement. The WRV of neat NDP was 52% and markedly grew after oxidation treatment, reaching about 323% and 490% for Bas-800 and Bas-1300 treated fibers respectively (**Table III.1**). The WRV also increased with increasing carboxyl content, confirming the tendency of the notable expansion of the fibers revealed by optical microscopy observation (**Figure III.2**).

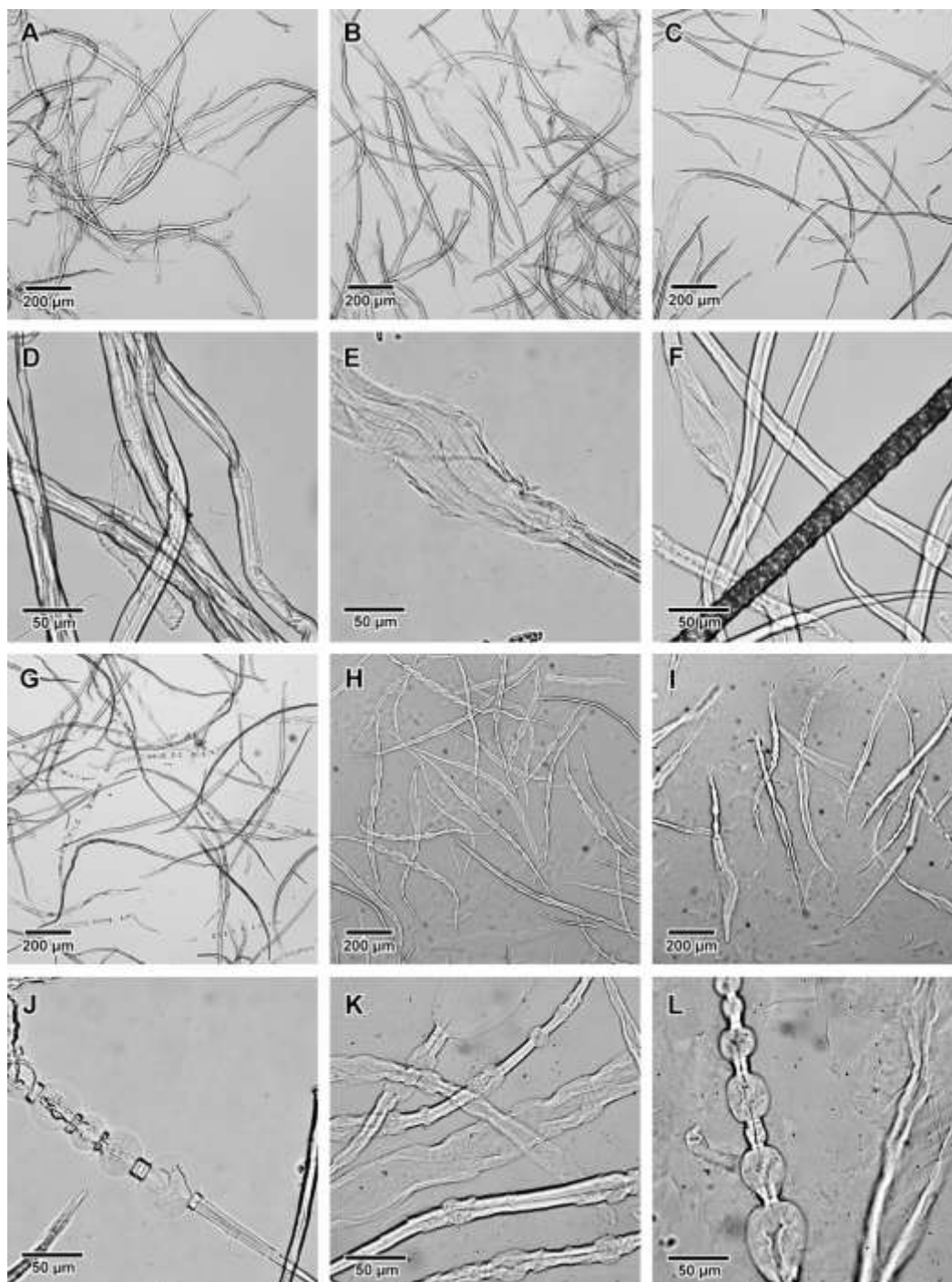


Figure III.2: Optical micrographs of virgin fibers (A,D), Neut-800 (B,E), Bas-800 (C,F), Carb-800 (G,J), Bas-1000 (H,K), and Bas-1300 (I,L) treated fibers.

The mechanical properties of CNF films prepared by drying CNF suspensions and storage at 50 % R.H. were evaluated by tensile tests. Typical stress–strain curves for CNF nanopaper and fiber films prepared by casting and drying at 40 °C are shown in **Figure III.3A** from which the tensile strength, tensile modulus, and strain at break were collected and given in **Table III.1**. For comparison purpose, the mechanical properties of films from pretreated and neat fibers were

included (Neat fibers, Pap-800) and their tensile curve added in **Figure III.3A**. For CNF films, the tensile curve shows an elastic region with a limit deformation up to about 1 % followed by a strain-hardening plastic region extending from 1 to 2-4 %.

The strength of film from neat (Neat fiber) and pretreated fibers with carboxyl content 800 (Pap-800) was quite low, around 3.6 and 14.5 MPa, respectively. The enhancement observed after the oxidation treatment is presumably due to improved bonding between fibers as a result from the carboxylic groups generated and hydration of the cellulose fibers that improve the contact between cellulose fibers. After TSE and for samples with carboxyl content exceeding $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$, a strong enhancement of the tensile modulus and strength is observed which is explained by the formation of CNFs generating entangled network held through hydrogen bonding and to form homogenous and compact structure (Henriksson et al. 2008). For films of fibers oxidized under basic condition, the tensile strength at carboxyl content of 750, 1000 and 1350 attained 42, 48 and 52 MPa and the tensile modulus was 2.8, 5.6 and 6.8 GPa, respectively.

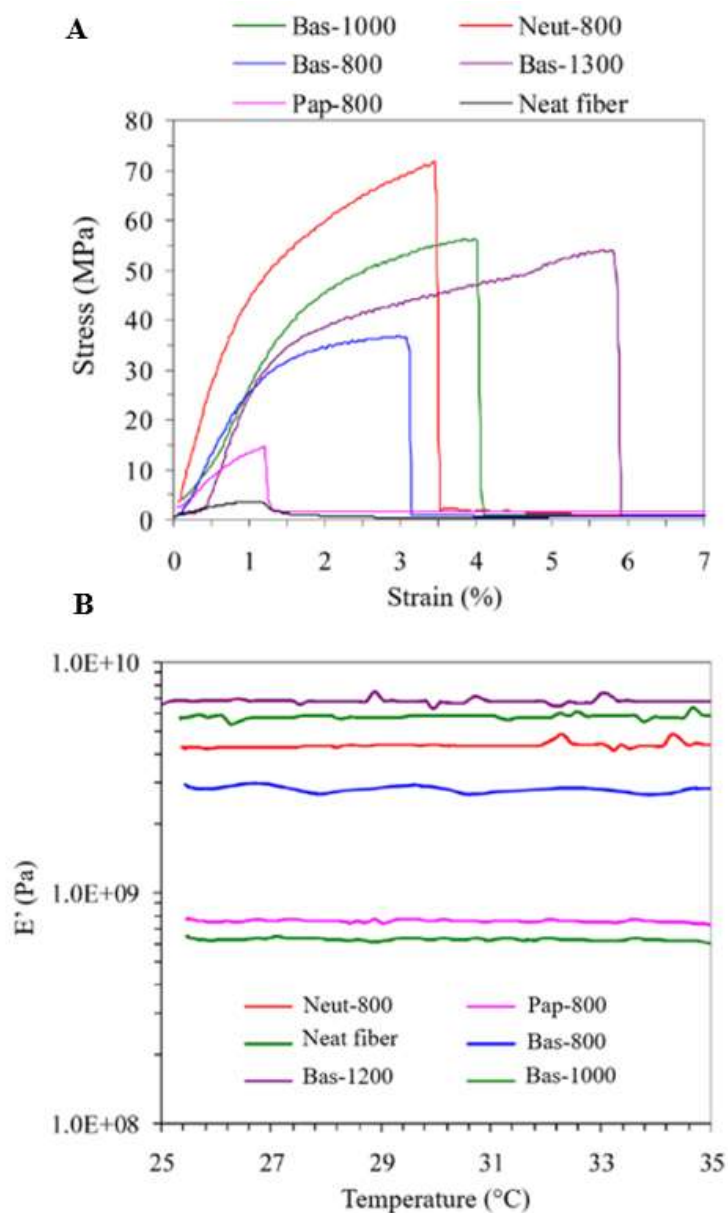


Figure III.3: (A) Typical stress-strain curves for cellulose films and (B) storage modulus (E') vs. temperature of cellulose films prepared from extruded fibers. Pap-800: film from basic oxidized fibers with a carboxyl content of $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$ without extrusion.

This steady increase in mechanical performance of extruded films could be explained by the increase in the nanosized fraction of cellulose fibrils, which is responsible for the strong reinforcing effect of extruded cellulose films. Given their nanoscale, flexibility resulting from the coexistence of disorganized and crystalline domains within the cellulose fibrils, CNFs are known to form tightly interconnected networks held by a strong hydrogen-bonding between neighboring CNFs. This led to a dense nanopaper structure with a low porosity and high capacity

to transfer stress from fibril-to-fibril (Henriksson et al. 2008; Isogai et al., 2011). Moreover, albeit their similar carboxyl content, the strength and tensile modulus of nanopaper of Neut-800 were higher than that of Bas-800. Two reasons might account for the disparity in the mechanical performance of the CNF film: (i) the higher nanosized CNF fraction from Neut-800 in comparison of Bas-800, and (ii) the presence of large bundles of fibrils from Bas-800 that were not observed in CNFs from Neut-800, suggesting a poor fibrillation efficiency in Bas-800 fibers.

However, referring to literature data, it worth to note that the strength of the films from CNFs produced by TSE was lower in comparison with those from CNFs produced by HPH (Fujisawa et al., 2011) even though the same method of preparation of the CNF film was adopted (i.e. casting-drying without pressing) and TEMPO-mediated oxidized fibers were used. A strength within the range of 120 to 150 MPa was reported along with a tensile modulus between 7 to 12 GPa (Henriksson et al., 2008). One possible reason justifying this difference is the lower fibrillation efficiency of TSE compared to HPH and the difference in the morphology of the cellulose fibrils produced from the two methods. The later led to better individualization of the cellulose nanofibrils attaining the level of the elementary fibrils with diameter around 3-5 nm, especially when a chemical pretreatment was adopted (Besbes et al., 2011).

DMA was also performed on cellulose films to evaluate the tensile modulus (E') of films within the linear domain with good accuracy (Figure III.3B). For all tested films, E' remained nearly constant in the temperature domain 20-60 °C with a magnitude depending on the carboxyl content. A strong increase in E' by about one order of magnitude was noted for films produced from extruded fibers. The magnitude of E' increased with increasing carboxyl content of extruded fibers, indicating an enhancement in the stiffness of the nanopaper. This effect is in line with tensile test data and is presumably due to the increase in the fraction of nanofibrils.

The morphology of the different cellulose films produced from extruded and pretreated fibers was studied by FE-SEM observation of surface and cross-section fracture of films (Figure III.4). At low magnification, micron-sized cellulose fibers dispersed within a web-like tight network can be seen which corresponds to the fraction of intact and partially fibrillated fibers. At high magnification, a random-in-plane web-like network structure formed by entangled CNFs tightly bound to each other can be seen. This interconnected network structure with a low porosity in the range 10-30 nm accounts for the high density of CNF films and their higher strength and stiffness compared to films from non-extruded fibers. The width of CNFs ranges from 10 to 30 nm which is higher than that revealed by TEM. A possible reason is the aggregation of individual cellulose nanofibrils during the drying process.

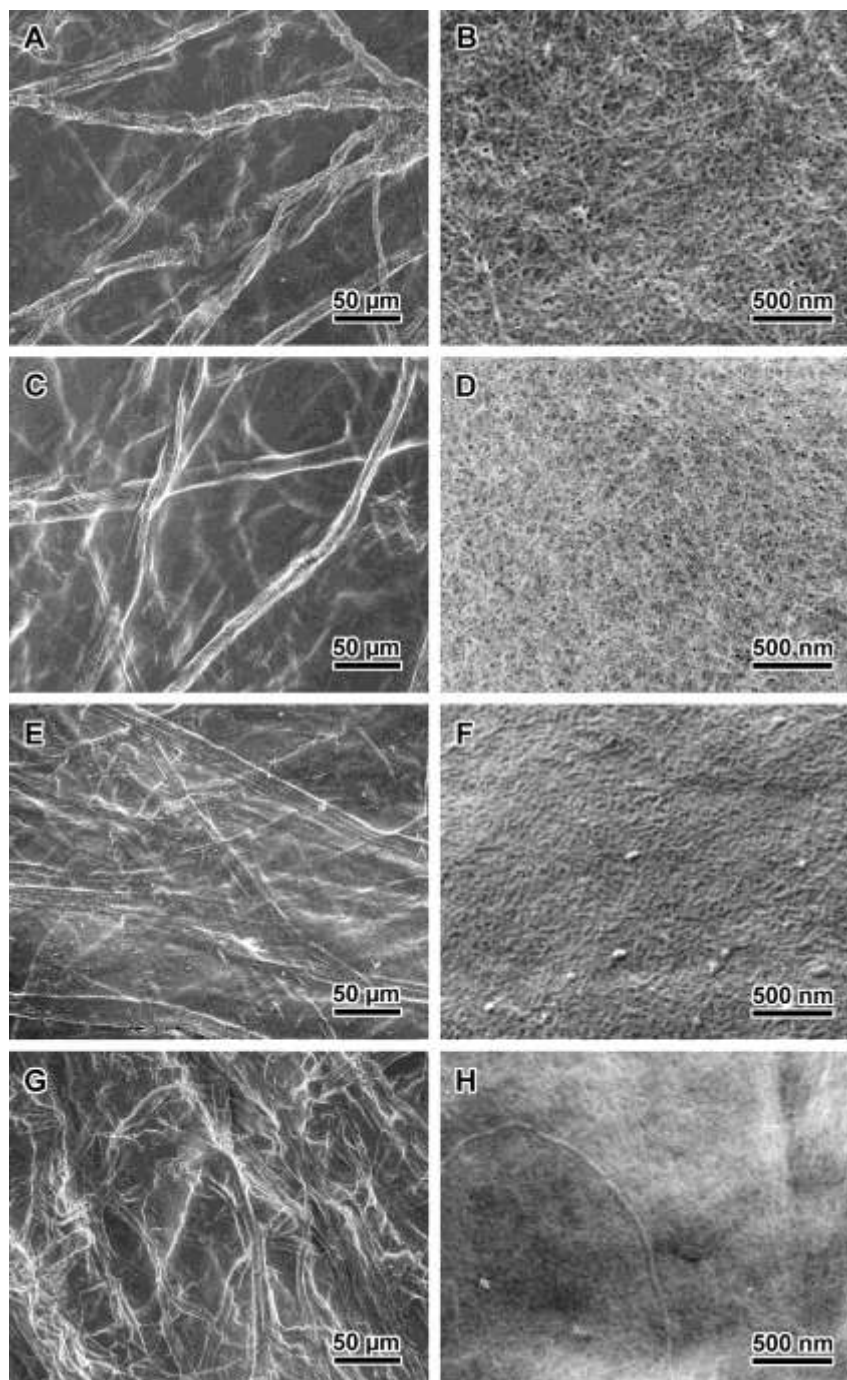


Figure III.4: FE-SEM images of CNF films from extruded treated fibers: A,B) Bas-800; C,D) Bas-1300; E,F) Neut-800; G,H) Carb-800.

The cross-section of the CNF films (**Figure III.5**) reveals a layered structure which is the typical structure observed in nanopapers from CNFs produced by high pressure homogenization or microfluidization ([Henriksson et al., 2008](#)). This layered structure has been ascribed to the deposition of successive layers of CNFs during filtration. However, this explanation cannot be presently supported considering the mode of preparation of CNF film based on a simple evaporation of a 0.2 wt% CNF suspension in a Petri dish. The hypothesis of

a concentration-induced aggregation and floc formation at a later stage of water removal has been also suggested to explain this organization (Benítez et al., 2013). The chemical pretreatment of cellulose fibers and their mechanical disintegration can affect the crystalline degree of the material leading to decrease in the reinforcing potential of CNFs.

The chemical pretreatment of cellulose fibers and their mechanical disintegration can affect the crystalline degree of the material leading to decrease in the reinforcing potential of CNFs. The effect of the chemical treatments and extrusion on the crystallinity of the different samples was analyzed by X-ray diffraction (Figure III.6). All diffraction patterns show reflections of cellulose I at $2\theta = 16.2, 22.4$ and 34.6° associated to $(1\bar{1}0)/(110)$, (200) and (004) crystal planes, respectively (French 2014).

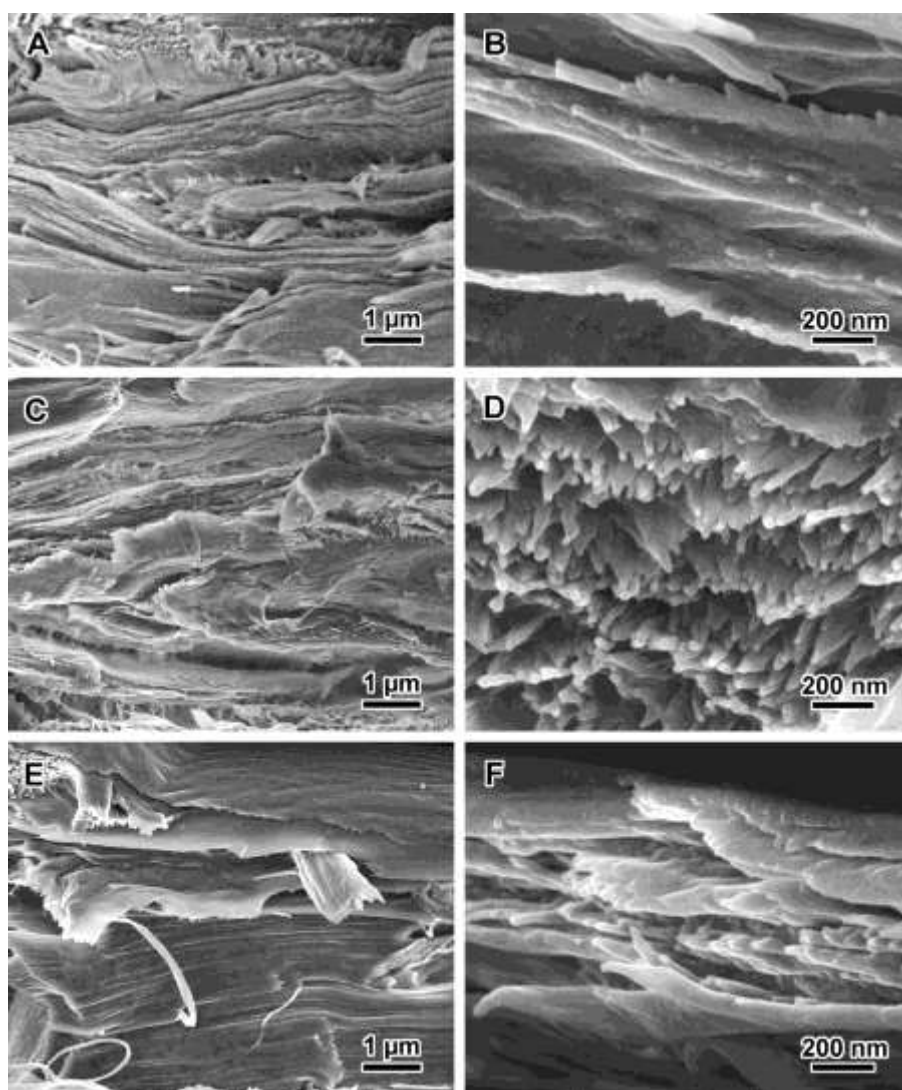


Figure III.5: FE-SEM images of cross-sections of freeze-fractured CNF films from extruded treated fibers: A,B) Bas-800; C,D) Bas-1300; E,F) Neut-800.

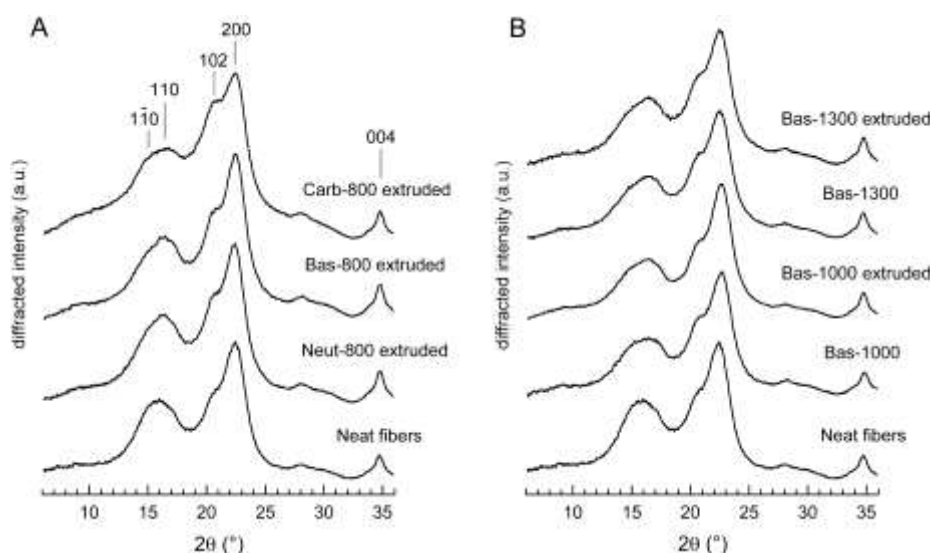


Figure III.6: X-ray diffraction profiles for neat, oxidized and carboxylated fibers before and after extrusion.

For oxidized fibers, the CrI remained within the 0.74-0.77 range - over a carboxyl content between 800 and 1300 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ and did not change after the extrusion of treated fibers, implying that the crystalline structure was not significantly affected neither by the oxidation treatment nor by the extrusion process. However, in carboxymethylated fibers, the CrI for sample with a carboxyl content around 800 decreased to 0.57 indicating a decrease in the crystallinity of cellulose fibers after the carboxymethylation. This phenomenon has already been reported in the literature and explained by the breakage of hydrogen bonds in the crystalline regions of cellulose chains during the carboxymethylation reaction (Eyholzer et al., 2010).

The transparency degree of thin films produced from cellulose fibers or nanofibers without any additive or pigment depends on a number of parameters including thickness, fiber or fibril width, porosity and surface roughness. Due to the mismatch between the refractive index of air ($n=1$) and cellulose ($n=1.5$) light is scattered at the fibril/air interface during propagation through the film, which results in the reduction of transmitted light and consequently in the transparency of the film. The scattering intensity strongly depends on the particle size and wavelength and, below a critical size of about 40 nm, the material turned transparent to light without any scattering effect. The transmittance and haze at 600 nm are shown in **Figure III.7**.

Haze is a measurement of the light scattering characteristics of a material and is responsible for the difficulty to clearly see objects through a film. The light transmittance for all CNF films from extruded fibers with thickness around 30 μm is above 45 % (at 600 nm) with a haze being lower than 20 which is indicative of that a high fraction of incident light can cross over the film without being scattered. At a higher carboxyl content, the transmittance further increased up to

80% at a $1300 \mu\text{mol.g}^{-1}$ carboxyl content and with a haze around 7. The drop in haze corresponds to a decrease in scattered light which is due to the lower porosity, enhancement in the nanosized fraction and reduction in surface roughness of CNF films. This result agrees with literature data concerning the correlation between transparency/haze of nanopaper films and the CNF morphology (Hsieh, et al., 2017, Zhu et al. 2013). The visual appearance of CNF films supported the transmittance measurement, where it can clearly be seen that cellulose film from oxidized non-extruded fibers looks white and rather opaque and turned to translucent-transparent films when the film was produced from extruded fibers.

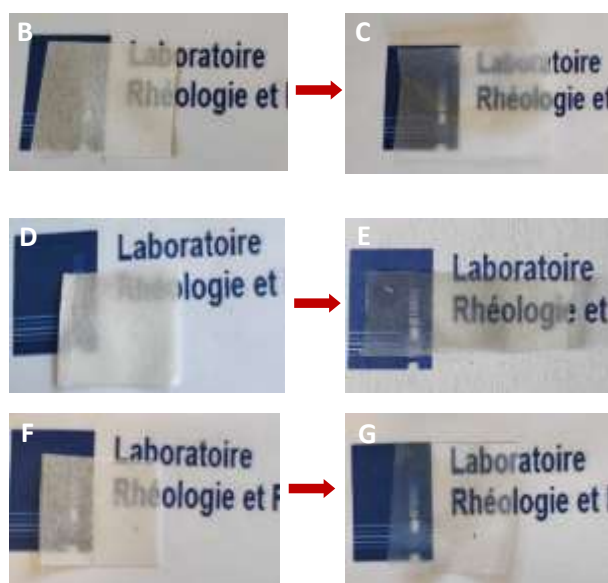
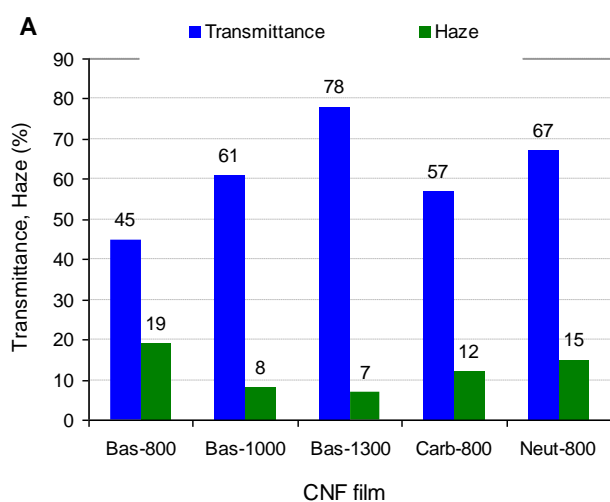


Figure III.7: (A) Transmittance and haze at 600 nm of CNF films produced by extrusion of pretreated fibers at different carboxyl content. Visual appearance of film Bas-800 (B) before and (C) after extrusion; Bas-1000 before (D) and after (E) extrusion of fibers; Bas-1300 before (F) and after (G) extrusion of fibers.

The rheological behavior of the CNF suspension at different solid contents was investigated by oscillatory sweep measurements of the storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of strain amplitude (γ) or frequency (f). Examples of oscillatory sweep measurements for Bas-1000 CNF gel are given in **Figure III.8A-C**. For all CNF suspensions, a transition from a linear to nonlinear viscoelastic behavior was observed over a critical strain γ_c in the range of 2–4% with an abrupt drop of the magnitude of G' which is the result of the breakdown of the CNF network under the effect of deformation. In addition, all of the CNF suspensions produced by TSE exhibited a gel-like character over a solid content in the range of 1 to 10 %, as attested by the dominance of G' over G'' in the measured frequency range with

(G' being about one decade higher than G'' over the whole frequencies domain). For all studied samples and with the solid content ranging from 2 to 10 %, both G' and G'' were nearly independent of frequency and carboxyl content as seen in **Appendix III Figure S4**. This property is consistent with the gel-like behavior typically observed for CNFs produced by other disintegration methods such as high-pressure homogenization or grinding (Nechporchuk, et al., 2014). The origin of this effect was explained by the tendency of CNF to form an interconnected three-dimensional network, even at low concentration ($C < 0.5\%$) thanks to the flexibility of the cellulose nanofibrils along with their high aspect ratio (Pääkkö et al. 2007; Nechporchuk, et al., 2016). The upholding of the gel character of all the CNFs produced by TSE in the domain of solid content between 1 to 10 %, regardless of the carboxyl content and the fibrillation extent, suggested that the rheological properties of the CNFs were dominated by the presence of nanosized fibrils.

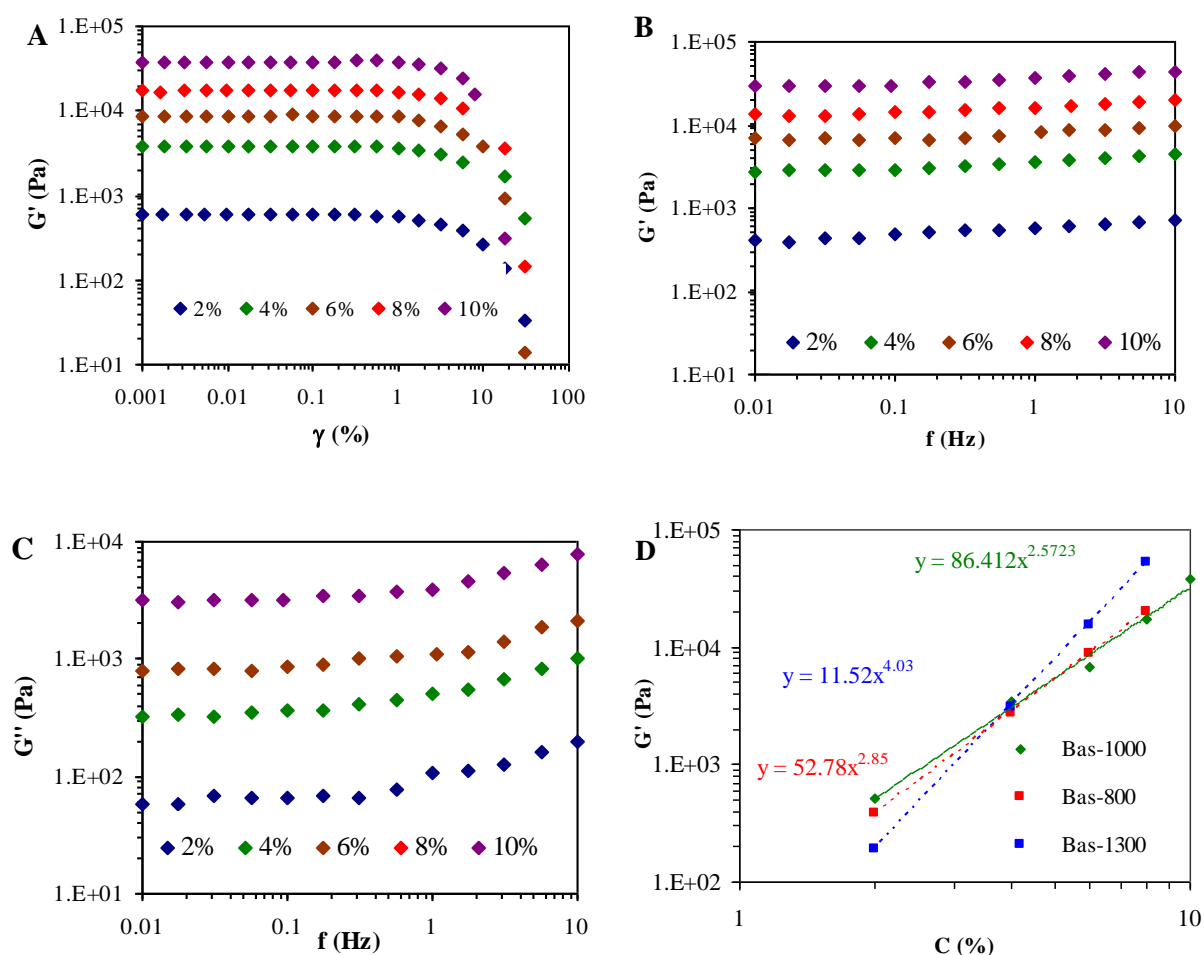


Figure III.8: (A) Storage modulus G' vs. strain amplitude, (B) storage modulus G' and (C) loss modulus G'' vs. frequency for Bas-1000 CNFs, and (D) storage modulus G' at 1 Hz vs. solid content C . The lines correspond to the fits of the power law $G'=KC^n$ on experimental measurements.

A decrease in the magnitude of G' as the solid content C is getting down is observed, which is expected due to the weakening of the network resulting from the decrease in the number of fibril–fibril contact upon dilution of the CNF gel. A power-law dependence of G' with CNF concentration ($G'=KC^n$) in the linear domain was noted for the different gel, where C is the weight concentration of CNFs and the K factor and n power are characteristic of the individual nanofibril characteristics and the structural property of the CNF suspension, respectively. The fit of the power laws is shown in **Figure III.8D** for basic oxidation. The K factor attained about 52, 86 and 11 Pa for Bas-800, Bas-1000 and Bas-1300 respectively, while the n power index is about 2.87, 2.57 and 4.03, for Bas-800, Bas-1000 and Bas-1300, respectively. The regression coefficients R^2 are higher than 0.99. Based on theoretical consideration, the value of n in the power-law relation between G versus solid content of polymer gel should be 2-2.5 (MacKintosh, et al., 1995). However, referring to literature data, the wide range of the n values from 1 to 5 has been reported without soundly clarifying the origin of this variation (Nechporchuk, et al., 2016). A similar power-law behavior was also reported for carbon nanotube suspension with n varying from 2 to 7 depending on the aspect ratio and surface treatment. The highest value was observed for nanotubes with the shortest length while for the long fibrils the n value is close to 2-2.5 (Rahatekar et al., 2009). Recently, a rheological investigation on chitin nanofibrils with different lengths and degrees of aggregation has shown a strong dependence of the n value on their aspect ratio, degree of dispersion and self-interaction (Yokoi, et al., 2017). The n value was found to increase from 2.7 to 3.8–3.9 as nanofibrils self-organized from a randomly oriented structure into a nematic ordered arrangement. One possible reason explaining the higher value of n power in for Bas-1300 is the lower length of these CNFs in comparison with CNFs from Bas-800 and Bas-1000. The decrease in CNF length would result from secondary reaction, mostly β -elimination, accompanying the oxidation reaction under basic condition inducing cellulose chains breaking (Shinoda, et al., 2012). The decrease in the nanofibril length at high carboxyl content in TEMPO-mediated oxidation of cellulose was also reported by Isogai et al. (Isogai, et al., 2011) where a correlation between the carboxyl content, the length and the degree of polymerization (DP) was established (Shinoda, et al., 2012). The AFM observation of CNFs from Bas-800, Bas-1000 and Bas-1300 supported also the hypothesis of a decrease in the CNF length as their carboxyl content is increasing (Appendix III Figure S2A-C). However, the contribution of the carboxyl content should not be disregarded. In fact, with the increase in carboxyl content, the CNFs became more surface-charged and less inclined to interact with neighboring CNFs due to the electrostatic repulsion effect. The contribution of this effect is probably more marked at low CNF concentration, which

might explain the lower magnitude of G' for Bas-1300 at a solid content lower than 3 wt%. At higher concentration, the morphology of CNFs, especially their length, will prevail over the other effects. This could explain the difference observed in **Figure III.8D**.

The steady-state viscosities as a function of the shear rate for CNF suspensions displayed a typical shear-thinning behavior of CNF gel which is attributed to the disentanglement and alignment of CNFs along the shear direction under the low shear force, causing a gradual decrease in viscosity, which agrees with literature data (Nechyporchuk, et al., 2016). An example of the steady flow curves for Bas-1000 CNFs at different solid contents is given in **Appendix III Figure S5**.

III.4. Conclusion

Commercial never-dried cellulose pulp was used as starting material to produce CNF gels at high consistency (10 wt% solid content) by TSE. Three approaches of chemical pretreatment consisting in a TEMPO-mediated oxidation at basic and neutral condition and carboxymethylation with sodium chloroacetic acid were adopted to generate carboxyl groups at controlled amount. Without any chemical pretreatment, it was impossible to extrude NDP because of the clogging of fibers impeding recirculation for multiple passes. The successful disintegration of cellulose fibers into CNF gels was observed only for samples with a carboxyl content exceeding $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$, irrespective of the method of chemical pretreatment. Based on optical observation, it was proposed that the chemical pretreatment led to a swelling of the fibers turning them more flexible to be recirculated through TSE without any risk of clogging. The swelling of fibers facilitates also their breakdown by reducing the interfibrillar interaction through hydrogen bonding.

The increase in carboxyl content led to an increase in the nanosized fraction and enhancement in the tensile modulus and strength of nanopaper from CNF gels. FE-SEM observation of CNF films revealed a random-in-plane web-like network structure, exhibiting a layered structure when cross-section observed.

The successful disintegration of commercial eucalyptus pulp into cellulose nanofibrils by TSE at a solid content of 10 % contributed to further develop this relatively new processing method to produce CNFs. This work has contributed to identify some of the parameters controlling the breakdown of cellulose fibers into nanoscale objects when a chemical pretreatment based on TEMPO-mediated oxidation or carboxymethylation. Although this chemical pretreatment was necessary to run the process, the high solid content of the produced CNFs without any risk of clogging and the use of conventional commercial TSE constitutes the

main advantage of this processing route. The lower energy consumption of TSE is another merit of this method. Work is under progress to scale up the production of CNFs via TSE using oxidized fibers with carboxyl content around $1000 \mu\text{mol.g}^{-1}$ and using a pilot twin-screw extruder.

Appendix III. Supporting Information

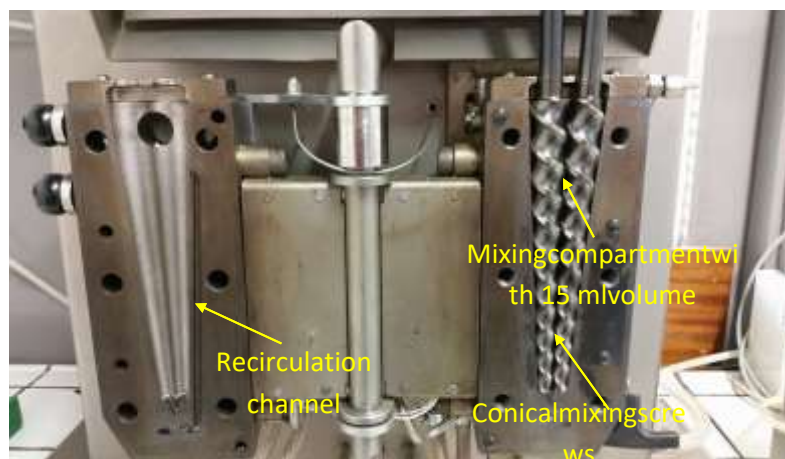


Figure S1: The twin-screw mini extruder used for the disintegration of fibers.

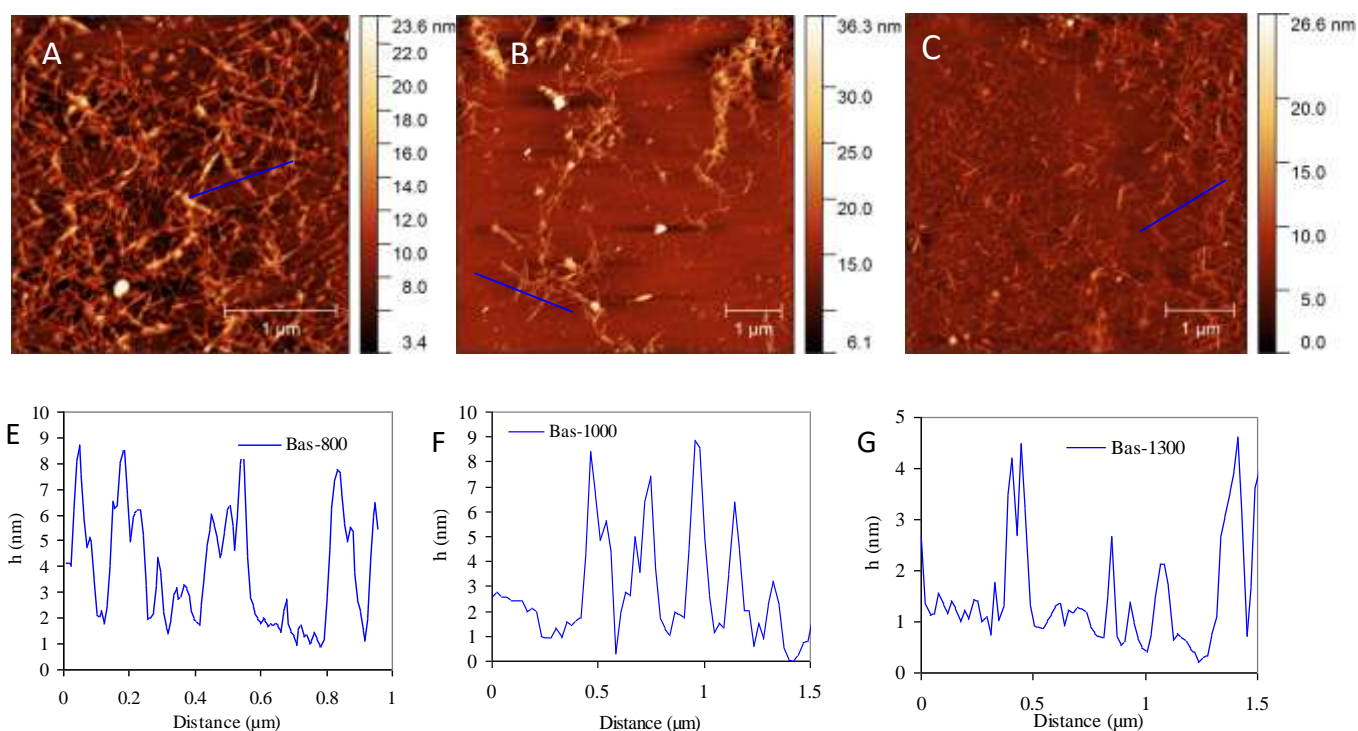


Figure S2: AFM height images of CNFs produced by TSE from (A) Bas-800, (B) Bas-1000, (C) Bas-1300, (D) and the corresponding cross section profile analysis corresponding to the blue arrow (E) Bas-800, (F) Bas-1000, (G) Bas-1300.



The fibers stack at the extremity of the screw, forming a plug that prevents the material from recirculating through the channel

Figure S3: photos showing how fibers were stacked at the extremity of the screw when neat pulp or oxidized fibers with carboxyl content lower than $600 \mu\text{mol.g}^{-1}$ were used for extrusion.

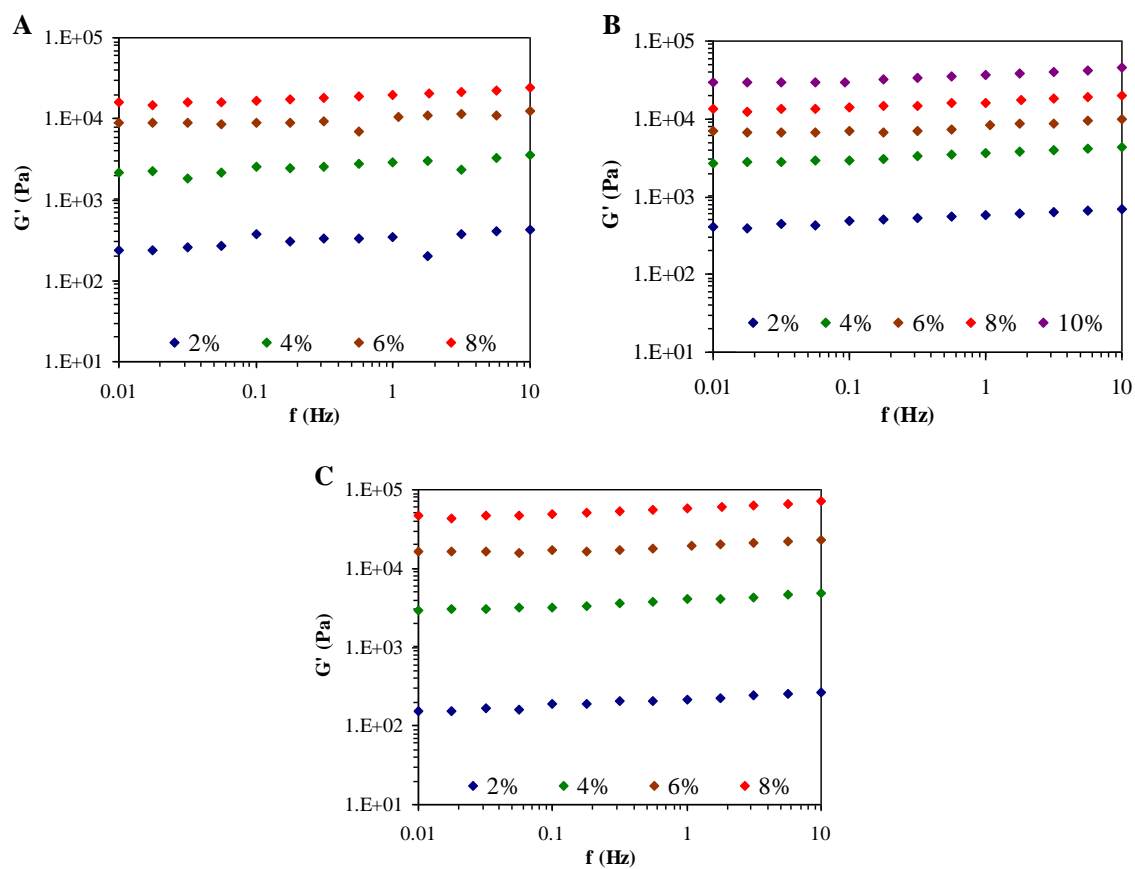


Figure S4: Storage modulus G' vs. frequency for (A) Bas-800, (B) Bas-1000 and (C) Bas-1300 CNFs at different solid contents.

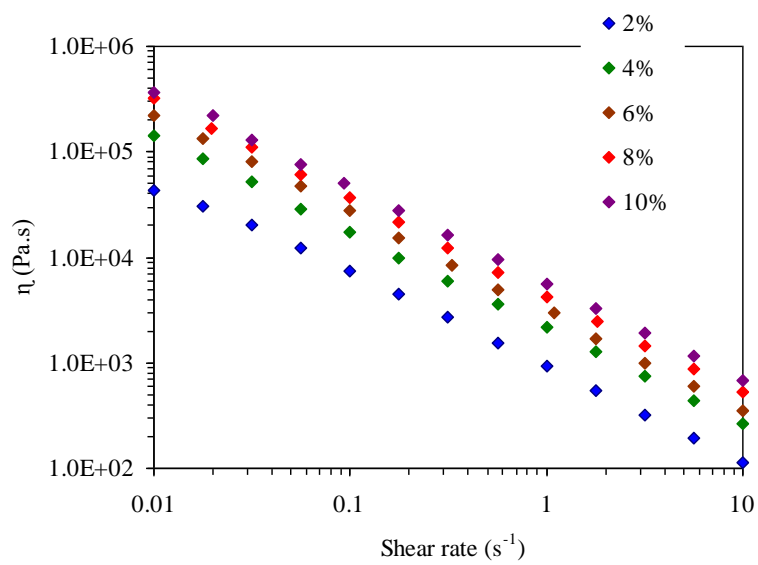


Figure S5: Steady-state viscosity vs. shear rate of a CNF gel from Bas-1000.

References

- Baati, R. Mabrouk, A.B., Magnin, A., & Boufi, S. (2018) CNFs from twin screw extrusion and high pressure homogenization: A comparative study, *Carbohydrate Polymers*, 195, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.104>
- Baati, R., Magnin, A., & Boufi, S. (2017) High solid content production of nanofibrillar cellulose via continuous extrusion. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(3), 2350–2359. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/acssuschemeng.6b02673>
- Benhamou, K., Dufresne, A., Magnin, A., Mortha, G., & Kaddami, H. (2014) Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 99, 74–83. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1016/j.carbpol.2013.08.032>
- Benítez, A.J., Torres-Rendon, J., Poutanen, M., Walther, A. (2013) Humidity and multiscale structure govern mechanical properties and deformation modes in films of native cellulose nanofibrils, *Biomacromolecules*, 14, 4497–4506. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/bm401451m>
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011) Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84, 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>
- Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Quim, T. & Mutjé, P. (2016) Nanofibrillar cellulose as additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate Polymers*, 154, 151–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.117>
- Cuissinat, C., & Navard, P. (2006) Swelling and dissolution of cellulose, Part I: free floating cotton and wood fibres in N-methylmorpholine-N-oxide – water mixtures. *Macromolecular Symposia*, 244, 1–18. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1002/masy.200651201>
- Eyholzer, C., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Oksman, K. (2010) Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, 17, 19–30. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9372-3>
- French, A. D. (2014). Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21(2), 885-896. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>

- Fujisawa, S., Okita, Y., Fukuzumi, H., Saito, T., & Isogai, A. (2011) Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups, *Carbohydrate Polymers*, 84, 579–583. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.029>
- Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T., & Nishino, T. (2008) Cellulose nanopaper structures of high toughness, *Biomacromolecules*, 9, 1579–1585. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/bm800038n>
- Ho, T.T.T., Abe, K., Zimmermann, T., & Yano, H. (2015) Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. *Cellulose*, 22, 421–433. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0518-6>
- Hsieh, M.C., Koga, H., Suganuma, K., & Nogi, M. (2017) Hazy transparent cellulose nanopaper, *Scientific Reports*, 7, 41590. <https://link-springer-com.sid2nomade-1.grenet.fr/content/pdf/10.1038/srep41590.pdf>
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2001) TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* 3, 71–85. <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012) Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate Polymers*, 90, 735–764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- MacKintosh, F. C., Kää, J., & Janmey, P. A. (1995) Elasticity of semiflexible biopolymer networks, *Physical Review Letters*, 75, 4425–4428. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1103/PhysRevLett.75.4425>
- Nechporchuk, O., Belgacem, M.N. & Pignon, F. (2016) Current progress in rheology of cellulose nanofibril suspensions. *Biomacromolecules*, 17, 2311–2320. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/acs.biomac.6b00668>
- Nechporchuk, O., Belgacem, M. N., & Pignon, F. (2014) Rheological properties of micro-/nanofibrillated cellulose suspensions: wall-slip and shear banding phenomena. *Carbohydrate Polymers*, 112, 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.092>
- Ott, E., Spurlin, H.M., & Grafflin, M.W. *Cellulose and Cellulose Derivatives (Part 1)*, Interscience Publisher, New York, 1954.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., & Österberg, M. (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934–1941. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/bm061215p>

- Rahatekar, S.S., Koziol, K.K., Kline, S.R., Hobbie, E.K., Gilman, J.W., & Windle, A.H. (2009) Length-dependent mechanics of carbon nanotube networks. *Advanced Materials*, 201, 874–878. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1002/adma.200802670>
- Rezayati-Charani, P., Dehghani-Firouzabadi, M., Afra, E., & Shakeri, A. (2013) Rheological characterization of high concentrated MFC gel from kenaf unbleached pulp. *Cellulose*, 20, 727–740. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9862-1>
- Rol, F., Belgacem, N., Meyer, V., Petit-Conil, M., & Bras, J. (2019) Production of fire-retardant phosphorylated cellulose fibrils by twin-screw extrusion with low energy consumption, *Cellulose*, 26, 5635–5651. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02447-4>
- Rol, F., Karakashov, B., Nechyporchuk, O., Terrien, M., Meyer, V., Dufresne, A., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2017) Pilot scale twin screw extrusion and chemical pretreatment as an energy efficient method for the production of nanofibrillated cellulose at high solid content, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5, 6524–6531. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/acssuschemeng.7b00630>
- Rol, F., Saini, S., Meyer, V., Petit-Conil, M., & Bras, J. (2019) Production of cationic nanofibrils of cellulose by twin-screw extrusion, *Industrial Crops and Products*, 137, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.031>
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8, 2485–2491. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/bm0703970>
- Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E. Jr, & Conrad, C.M. (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786–794. <https://journals-sagepub-com.sid2nomade-1.grenet.fr/doi/pdf/10.1177/004051755902901003>
- Shinoda, R., Saito, T., Okita Y., & Isogai, A. (2012) Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*, 13, 842–849. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/bm2017542>
- Yokoi, M., Tanaka, R., Saito, T. & Isogai, A. (2017) Dynamic Viscoelastic functions of liquid-crystalline chitin nanofibril dispersions. *Biomacromolecules*, 18, 2564–2570. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/acs.biomac.7b00690>
- Zhu, H., Parvinian, S., Preston, C., Vaaland, O., Ruan, Z., & Hu, L. (2013) Transparent nanopaper with tailored optical properties. *Nanoscale*, 5, 3787–3792. <https://doi.org/10.1039/C3NR00520H>

Chapter. IV
Production of nanocellulose-PVA gels with a high solid content

Table of contents

Chapter. IV Production of nanocellulose-PVA gels with a high solid content	155
IV.1. Introduction	159
IV.2. Material and methods	162
IV.2.1. Materials	162
IV.2.2. TEMPO-mediated oxidation	162
IV.2.3. Carboxyl content (CC)	162
IV.2.4. Dextran absorption and porosity measurement	162
IV.2.5. Twin-screw extrusion of fibers	163
IV.2.6. Ultrasonication (US) and Ultra-Turrax (UT) treatments	164
IV.2.7. Preparation of CNF films (nanopapers)	164
IV.2.8. Nanosized fraction	164
IV.2.9. Mechanical properties	165
IV.2.9.1. Tensile tests	165
IV.2.9.2. Dynamic mechanical analysis (DMA)	165
IV.2.10. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM)	165
IV.2.11. Transmission electron microscopy (TEM)	165
IV.2.12. Optical microscopy	165
IV.2.13. Shear rheometry	166
IV.2.14. Transmittance measurements	166
IV.3. Results and discussion	166
IV.3.1. Extrusion behavior of pretreated fiber-PVA systems	166
IV.3.2. Porosity measurements	169
IV.3.3. TSE-UT and TSE-US combined treatments	170
IV.3.4. Rheological properties	171
IV.3.5. Morphology and properties of nanopapers from the extruded fibers	174
IV.3.6. Mechanism of disintegration of oxidized fibers and energy consumption ...	178
IV.4. Conclusion	181
Appendix IV. Supplementary material	182
References	185

List of figures

- Figure IV.1:** Polarized light optical micrographs of (A) virgin fibers, (B) oxidized fibers with $CC = 500 \mu\text{mol.g}^{-1}$ before extrusion, (C) extruded virgin fibers, (D) TSE-350, (E) TSE-500, and (F) TSE-700 (30-min extrusion). The concentration of fibers was around 0.5 wt% for all samples. Scale bars: 50 μm 168
- Figure IV.2:** (A) Absorbed dextran, and (B) accessible pore volumes by solute exclusion method using dextran as a probe 169
- Figure IV.3:** TEM images of negatively stained preparations from the supernatant fractions of (A,B) DP-TSE-UT, (C,D) DP-TSE-US, (E,F) NDP-TSE-UT, (G,H) NDP-TSE-US ($CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$: 10-min TSE; 1-min US; 5-min UT). 172
- Figure IV.4:** Storage modulus G' at 1 Hz vs. solid content (SC) for; (A) TSE oxidized fibers at different CCs (extrusion time 30 min, and (B) TSE during 10 min starting from oxidized fibers with $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$ followed by US (1 min) or UT (5 min). NDP and DP were tested. The lines correspond to the fits of the power law $G' = KC^n$ on experimental measurements..... 173
- Figure IV.5:** FE-SEM images of the surface of thin films prepared from NDP fibers mixed with PVA, with $CC = 700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ without extrusion (A,B), after 30 min extrusion, with $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (C,D), $500 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (E,F), $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (G,H), and films from extruded NDP fibers with $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$, combined TSE and UT treatments (I,J), and combined TSE and US treatments (K,L). In all cases, the extrusion was performed with $SC = 15 \text{ wt}\%$, in the presence of 20 wt% PVA (based on fiber content). (10-min TSE at $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$; UT: 5-min Ultra-Turrax; US: 1-min ultrasonication). 174
- Figure IV.6:** FE-SEM images of cross-sections of freeze-fractured cellulose-PVA films from extruded oxidized fibers with $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$: (A,B) after dilution to 3 wt% and UT for 5 min; (C,D) after dilution to 3 wt% and US during 1 min (10-min TSE) 175
- Figure IV.7:** (A) Stress-strain curves for cellulose films, and (B), transmittance, of thin cellulose films after 30 min extrusions of the fibers (700-WE: film from oxidized fibers with CC around $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ without extrusion). (C) Stress-strain curves for cellulose films, (D) transmittance, and (E) photos of thin cellulose films prepared from extruded fibers combined with UT or US (10-min TSE at $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$; DP: dried pulp; NDP: never-dried pulp; UT: 5-min Ultra-Turrax; US: 1-min ultrasonication)..... 177
- Figure IV.8:** Energy consumption according to the disintegration route of cellulose fibers (data for TSE* and HPH* were taken from the literature (Chaker et al., 2014; Rol et al., 2019). 180

List of tables

- Table IV.1:** Properties of extruded fibers and nanopapers produced from the resulting CNFs. "-" : not tested..... 169
- Table IV.2:** Shear rate and cumulated strain for TSE and UT 179

This section is adapted from the article “**Twin-screw extrusion for the production of nanocellulose-PVA gels with a high solid content**”, by Khadija Trigui, Albert Magnin, Jean-Luc Putaux and Sami Boufi. Published in **Carbohydrate Polymers** 286 (2022), 119308 DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119308

Abstract

Twin-screw extrusion (TSE) is a recent strategy used to prepare nanocelluloses at high solid contents. However, various aspects of the mechanism of disintegration and the role of fiber pretreatment remain to be elucidated. Oxidized cellulose fibers with carboxyl contents between 300 and 700 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ were extruded in the presence of polyvinyl alcohol (PVA) at a 80/20 (w/w) ratio, to produce high-consistency nanocellulose gels at 15 wt% solid content, ready for use in multiple applications. The influence of the origin of the pulps and the oxidation treatment on the efficiency of fiber disintegration was evaluated by porosity measurement. The rheological properties of the nanocellulose-PVA gels and the mechanical properties and transparency of the resulting nanopapers were studied as well. Combining TSE and rotor-stator dispersion or short sonication homogenization contributed to enhancing the fibrillation during extrusion, providing a method to increase the fraction of nanocellulose in a much less energy-consuming manner.

IV.1. Introduction

Cellulose nanofibrils (CNFs) constitute a class of nanocellulose with a wide range of lateral size, from 5 up to 50 nm and lengths up to several μm , essentially depending on the fiber pretreatment and, to a lesser extent, on the fiber origin. They are mainly produced via intensive mechanical shearing action to break down the strong interfibrillar bonding holding the elementary cellulose fibrils within the cell wall of the fibers and release the fibrils individually or in the form of bundles (Wang et al., 2021). Numerous merits have contributed to make CNFs a promising category of nanocellulose with increasing interest both from the academia and industry: the full conversion of cellulose fibers into CNFs after the disintegration process without generation of any by-products, the unnecessary to perform any post-purification treatments after the disintegrating process, the broad versatility in size depending on the extent of the disintegration, and the possibility to generate functionalized CNFs through a chemical pretreatment of the cellulose fibers. This latter pretreatment is currently widely adopted in order to weaken the cohesion and facilitate the breakdown of the cell wall into nanoscale cellulose, improve the homogeneity of CNFs and reduce the energy demand during manufacturing. Cellulose fiber pretreatments can be classified into three categories: 1) enzymatic treatment, 2) chemical modifications, and 3) other unconventional treatments such as deep eutectic solvent (DES) (Sirviö et al., 2015) or NaOH (Abe, 2016) swelling. The chemical pretreatment may either target the hydroxyl groups, like TEMPO-mediated oxidation (Isogai et al., 2011), carboxymethylation, quaternization, phosphorylation (Ghanadpour et al., 2015), sulfoethylation (Naderi et al., 2017), or result in the ring-opening of the anhydroglucose unit like in the case of a periodate-oxidation (Rol et al., 2019; Kim et al., 2000). A review that lists the chemical modification pathways explored in the functionalization/pretreatment of cellulose fibers and CNFs was recently published (Rol et al., 2019). The pretreatment with enzymes, such as endoglucanases, that selectively cut off the amorphous regions along the CNFs, is appreciated for sustainable reasons to avoid the use of chemicals and subsequent purification treatments. However, this results in a severe reduction in degree of polymerization. The CNFs are heterogeneous in width, contain a fraction of microscale fibrils and the CNF gels lack transparency (Henríquez-Gallegos et al., 2021; Tarrés et al., 2016).

The most common methods to produce CNFs are high-pressure homogenization, microfluidization (Nechporchuk et al., 2016a; Nechporchuk et al., 2016b), grinding, and ultrasonication (Chen et al., 2011), which deconstruct cellulose fibers with a high yield in nanocellulose (at least 70%). However, as highlighted in the literature data, these processing technologies are not appropriate for industrial production due to four limitations: (i) the high

energy consumption (10-40 kW.h.kg⁻¹) that depends on the extent of pretreatment and yield in nanosized material (Rol et al., 2020; Chaker et al., 2014), (ii) the processing quality resulting from frequent clogging, (iii) the poor reproducibility, and (iv) the low solid content which, in the best cases, does not exceed 2 wt%, limiting the production flow. This latter issue is of key importance. It is often overlooked and must be taken into consideration for scale-up production and industrial manufacturing of CNFs. Indeed, the high water content in CNF suspensions with a solid content around 1-3% would markedly increase the transportation cost. The air- or freeze-drying alternative to remove water turns out unsuccessful as excessive irreversible aggregation of CNFs through hydrogen bonding, similarly to hornification (Fernandes Diniz et al., 2004), occurs if no additive is added to prevent this phenomenon. In addition, freeze-drying is highly energy-demanding because of the high latent heat of vaporization of water. The use of carboxymethylated CNFs (Eyholzer et al., 2010) or the addition of water-soluble polymers such as maltodextrins or carboxymethylcellulose (Butchosa et al., 2014; Velásquez-Cock et al., 2018) have been successful strategies to mitigate the aggregation and improve the water dispersibility of CNFs, even after oven drying (Mei-Chun et al., 2020).

Recently, a series of papers have demonstrated the successful use of twin-screw extrusion (TSE) as a promising alternative to produce CNFs at a high solid content (10-20 wt%) with a higher productivity and lower energy demand than the above-cited methods (Ho et al., 2015; Rol et al., 2017; Baati et al., 2017; Rol Saini, et al., 2019b, Banvillet et., 2021). Compared to the previous methods, TSE offers the following advantages: (i) a higher solid content up to 20 wt% CNFs with high production rates, (ii) a better pumping efficiency that depends less on the flow properties of the CNF gel, (iii) a modular configuration of the TSE as the screw profile can be interchangeably modified and optimized, and (iv) the possibility of a lateral feeding which opens the way toward the possibility of blending CNFs *in situ* with other waterborne polymer or additives. Since the first report in 2015 (Ho et al., 2015), in which Ho et al. demonstrated the effective disintegration of cellulose fibers by TSE, much progress has been achieved to improve the quality of the produced nanocellulose, and better understand the disintegration process. Different pretreatment strategy, including enzymatic, TEMPO-oxidation, phosphorylation and cationization have been explored to widen the functionality of the CNFs, improve the yield in nanosized fraction, and reduce the number of passes and energy consumption. For instance, phosphorylated (Rol et al., 2019a; Banvillet et al., 2021) and cationized (Rol et al., 2019b) CNFs with different degrees of substitution, with fire-retardant and antibacterial properties, were produced by TSE at a solid content around 20 wt%. However,

it is worth mentioning that without any pretreatment, the breakdown of cellulose fibers into nanocellulose was not effective, with a low yield in nanoscale fraction.

In our previous works, the successful disintegration of cellulose fibers into CNFs by TSE with a high yield exceeding 80 % was demonstrated (Trigui et al., 2020, Baati et al., 2018). However, it was shown that the pulping routes and carboxyl content strongly affect the efficiency of the disintegration process, and only oxidized cellulose fibers could be broken down into nanofibrils with a lateral dimension lower than 5 nm and a length within the micrometer scale. It was shown that a critical carboxyl content of 700 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ was a prerequisite for the successful conversion of cellulose fibers into a CNF gel by TSE, regardless of the pretreatment method (Trigui et al., 2020). Below this content, the fibers were clogged at the extremity of the screw and could not be re-circulated for multiple extrusion cycles. In another recent work, we have also demonstrated the possibility to disintegrate cellulose fibers into nanofibrils *in situ* in the presence of starch to produce nanocomposites based on plasticized starch and CNFs (Fourati et al., 2020). This was the first report first describing the single-route processing of TPS/CNF nanocomposites via TSE. In the present work, we pursued this strategy to disintegrate mildly chemically treated cellulose fibers in the presence of polyvinyl alcohol (PVA) at a solid content (SC) of 15 wt % and a cellulose/PVA ratio of 80/20 (w/w). Adding a water-soluble polymer had two objectives: (i) introducing a lubricating agent to reduce the friction among cellulose fibers and facilitate the displacement of the material between the twin screws, and (ii) to produce concentrated CNF suspensions ready for use in coating applications. The choice of PVA as a water-soluble polymer was motivated by its widespread use in multiple industrial areas, including adhesive, paper coating, textile for fiber sizing, and building material binder. Beyond the technology gain of processing cellulose fibers in the presence of PVA, the emphasis was put to understand how the cellulose fibers were broken down into nanofibrils during the extrusion process. The combination of TSE with rotor-stator dispersion or sonication treatments during a short period was also explored as a possibility to further increase the yield in nanocellulose. Nanopapers from the produced CNF were prepared by casting and the evolution of the mechanical and optical transparency investigated.

IV.2. Material and methods

IV.2.1. Materials

Never-dried eucalyptus pulp (NDP) from Torraspapel at 50 wt% water content and dried eucalyptus pulp (FIBRIA-Brazil) were used as cellulose pulps for the extrusion process. 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO), sodium bromide (NaBr), and PolyvinylAlcohol (PVA -Mowiol 20-98) were from Sigma Aldrich and used as received. PVA was fully hydrolyzed with a molar mass of 125 000 g.mol⁻¹). Sodium hypochlorite solution (NaClO) was a commercial product with ClO⁻ concentration around (2.7 %), as determined by volumetric titration with sodium thiosulfate. A series of pharmaceutical grade dextrans (Pharmacosmos Denmark), dextran T5 (Mw = 5 000 g.mol⁻¹), dextran T10 (Mw = 10 000 g.mol⁻¹), dextran T20 (Mw=20 000 g.mol⁻¹), dextran T40 (Mw=40 000 g.mol⁻¹), dextran T70 (Mw=70 000 g.mol⁻¹), dextran T500 (Mw = 500 000 g.mol⁻¹), dextran T2000 (Mw = 2 000 000 g.mol⁻¹) from Aldrich, were used as molecular probes.

IV.2.2. TEMPO-mediated oxidation

The TEMPO-mediated oxidation was carried out using the system TEMPO/NaClO/NaBr. Under basic condition, following the procedure described in our previous work (Trigui et al., 2020). Briefly, cellulose fibers (5 g) were dispersed in 500 mL water containing the TEMPO radical (250 mg) and NaBr (0.8 g). The mixture was kept at about 5 °C under stirring and the NaClO solution was added dropwise during 2 h. The pH was maintained around 10 by the continuous addition of a 0.1 M aqueous solution of NaOH. The fibers were then recovered by filtration and copiously washed with water until neutral pH. Three carboxyl contents (CCs) of 350, 500 and 700 μmol.g⁻¹ were prepared by changing the volume of NaClO solution. The corresponding volumes of NaClO added for 5 g of fibers were 85, 170, and 250 mL for samples with carboxyl content of 350±15, 500±20 and 700±30 μmol.g⁻¹, respectively.

IV.2.3. Carboxyl content (CC)

The carboxyl content was determined by conductometric titration following the method reported in our previous work (Besbes et al., 2011).

IV.2.4. Dextran absorption and porosity measurement

The pore volume of the cell wall was determined by the solute exclusion (Stone et al., 1967) using dextran with isomolecular weight from 5000 to 2×10⁶ g.mol⁻¹, corresponding to a size from 3.5 to 56 nm. The principle is to add a non-interacting probe molecule solution of known concentration to the swollen fibers and measure the dilution of the solution. If the size of the

probe molecule is lower than the internal pores of the fibers it penetrates inside the cell wall and the water contained in the pores, referred to as accessible water, will be released and contributing to the total volume of the system. Using probes with increasing sizes, a fraction of the pores and, finally, all of the pores become inaccessible to the probe molecules and unavailable for dilution of the solution. By measuring the initial and final concentrations of the probe molecules, the amount of water accessible to the solutes can be calculated.

The volume of water (d_i) inaccessible to the dextran molecules of diameter i , in mL of water per g of dry substrate, can be calculated from the initial and final concentration of the dextran solution using **Eq. 1** (Grethlein et al., 1984):

$$d_i = \left(\frac{W+q}{p} \right) - \left(\frac{W}{p} \times \frac{C_i}{C_f} \right) \quad (1)$$

where W is the mass of solution, q is the mass of water in the sample, p is the dry mass of the sample, C_i is the initial solute concentration, and C_f is the final solute concentration. The largest probe molecule, dextran 2000, had an estimated diameter of 56 nm and was considered to be completely excluded from the pores (Allan et al., 1991). It was thus used as a measurement of the total excluded volume in the system. Knowing the total volume and the inaccessible volume for each probe, the volumes of pores accessible to the probes (P_i) was calculated by using **Eq. 2** (Ishizawa et al., 2007):

$$P_i = d_{560} - d_i \quad (2)$$

where d_{560} was the water in the pores that was inaccessible to the 56 nm-large probe molecule.

In practice, the following procedure was adopted: 0.1 g fiber samples (dry weight) saturated with water were added to 15 mL of dextran solution (1% w/v) and stirred for 12 h to reach absorption equilibrium. The suspension was then centrifuged at 6000 rpm during 15 min and the concentration of dextran in the supernatant was measured by measuring the optical rotation at 589 nm using a P850 Automatic Digital Polarimeter (ORisco P-850). The optical rotation of the reference dextran solution, i.e. the concentration before adding the cellulosic material, was also measured. The exact dry weight of the fibers was determined after drying the fibers recovered by centrifugation at 105 °C. For dextran absorption, preliminary tests at different concentrations from 0.25 up to 1.5 wt% have shown that a 1 wt% dextran solution was enough to reach the maximum absorption equilibrium.

IV.2.5. Twin-screw extrusion of fibers

The extrusion of the cellulose fiber-PVA mixtures was performed using a co-rotating conical twin-screw DSM-Xplore15cc Micro-extruder, composed of a clamshell barrel with a conical

twin-screw extruder, offering the possibility to operate under batch and continuous modes by the recirculation of the processed material through the extruder. The oxidized fibers (18 g) with SC = 15 wt% were mixed manually with a 4.5 g of a PVA aqueous solution at 15 wt%, fed into the extruder, and processed at 25 °C and a screw-speed of 200 rpm. The cellulose fiber/PVA weight ratio based on dry material was kept constant at 80/20 (dry weight) for all experiments.

The choice of the 80/20 fiber/PVA ratio was motivated by two reasons. First, the objective was to process the cellulose fiber-PVA with the highest fiber loading so that enough friction was ensured between fibers that would contribute to enhance their disintegration through shearing effect. Second, the type of twin-screw extruder used (DSM-micro extruder with 15 cm³ volume) was more inclined to fiber clogging at the extremity of the screw. A minimum fiber/PVA ratio of 85/15% was necessary to ensure enough lubrication for continuous recirculation of the fiber-PVA mixture.

IV.2.6. Ultrasonication (US) and Ultra-Turrax (UT) treatments

A 20 kHz frequency sonicator (Sonics Vibracel Model CV33) with 25 mm diameter horn and a power of 400 W, was used to ultrasonicate a 3 wt% cellulose suspension at a 70% amplitude during 1 min. The T25 Ultra-Turrax from IKA was used as a rotor-stator disperser at 22 000 rpm speed for 5 min, with a S 25 N - 25 F dispersion too. The diameters of the stator and rotor were 25 and 18 mm, respectively, and the gap between them was 0.5 mm. For this additional treatment, oxidized fibers with CC = 350 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, extruded during 10 min, were used after dilution to 3 wt% by addition of water. The volume of the cellulose suspension was around 100 mL. The samples will be referred to as NDP/DP-TSE-UT/US, with NDP referring to never-dried pulp, DP, dried pulp, TSE, twin-screw extrusion, x, carboxyl content of the oxidized fibers, UT, Ultra-Turrax, and US, ultrasonication.

IV.2.7. Preparation of CNF films (nanopapers)

A sample of the extruded fibers was diluted to a solid content of 0.5 wt% and submitted to vortexing during 1 min followed by a short Ultra-Turrax dispersion during 10 s at 10000 rpm. The suspension (50 mL) was cast into a Petri dish and dried at 40 °C for 24 h to obtain a 40 μm thin film. The film was stored at 25 °C and 50 % relative humidity (R.H.) to reach moisture equilibrium absorption. In the following, the thin CNF-PVA films will be referred to as "nanopapers".

IV.2.8. Nanosized fraction

The nanosized fraction was evaluated by centrifugation according to the method described in our previous work (Trigui et al., 2020). In brief, a cellulose suspension at about 0.2 wt% solid

content was centrifuged at 4500 rpm for 20 min to separate the nanofibrillated material (in the supernatant fraction) from the partially fibrillated fibers which settled down. The nanosized fraction in % corresponds to the suspension concentration after centrifugation against the initial suspension concentration.

IV.2.9. Mechanical properties

IV.2.9.1. Tensile tests

The tensile tests were carried out on 40 μm thick rectangular films (30 mm \times 5 mm), using an ARES rheometer (TA Instruments) at a crosshead speed of 10 mm.min⁻¹. Film samples were equilibrated at 25 °C and 50 % R.H. for at least 2 days. At least 5 tests were run and the average was reported.

IV.2.9.2. Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA experiments were conducted in tension mode using an ARES rheometer (TA Instruments), within a temperature domain from 30 to 150 °C, at a heating rate of 3 °C/min, a frequency of 1 Hz and an amplitude of 10 μm .

IV.2.10. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM)

Pieces of nanopapers were directly taped on a metallic stub for surface observation, or fractured in liquid nitrogen and observed in cross-section. All specimens were coated with Au/Pd in a Baltec MED-020 sputter coater and observed in secondary electron mode in Zeiss Gemini SEM 500 and Thermo Scientific Quanta 250 microscopes equipped with field-emission guns and operating at 1 or 2.5 kV, respectively. The Gemini microscope was equipped with an in-lens secondary electron detector.

IV.2.11. Transmission electron microscopy (TEM)

Droplets of 0.001 wt% CNF suspensions were deposited on freshly glow-discharged carbon-coated films supported by copper TEM grids. Prior to drying, a drop of 2 wt% uranyl acetate negative stain was deposited on the specimens. After 1 min, the stain in excess was blotted with filter paper and the remaining liquid film allowed to dry. The specimens were observed with a JEOL JEM 2100-Plus microscope operating at 200 kV. The images were recorded with a Gatan Rio 16 digital camera.

IV.2.12. Optical microscopy

Fibers were dispersed by gentle mixing in water at a concentration of about 0.5 wt% and a drop of the suspension was deposited on a glass slide covered with a slip. Images were recorded

in transmission mode using a Zeiss Axio optical microscope equipped with an Axio CamMRc 5 digital camera, as well as a Zeiss Axiophot II microscope equipped with polarized light and an Olympus SC50 camera.

IV.2.13. Shear rheometry

The shear rheological measurements were made on DHR3 rheometer (TA Instruments). A plate-plate cell with a diameter of 25 mm was used. Its surface was rough to prevent slippage to the wall. The temperature was 25 °C maintained by Peltier heating system. Dynamic mode tests under small strains were performed by measuring firstly storage modulus G' and loss modulus G'' vs. strain to determine the linear behavior domain. Then, frequency sweeps at a fixed strain in the linear domain were performed.

IV.2.14. Transmittance measurements

The optical properties of the nanopapers were evaluated with a UV-Vis Lambda 35 spectrometer (PerkinElmer, USA), by measuring the transmittance between 800 and 400 nm. For all characterizations on extruded fibers and corresponding nanopapers, the fibers were used without purification or removal of PVA. Only dilution with water was done for TEM observation.

IV.3. Results and discussion

IV.3.1. Extrusion behavior of pretreated fiber-PVA systems

The first part of the work was dedicated to the evolution of the fiber morphology after extrusion in the presence of PVA with an 80/20 fiber/PVA ratio. Oxidized fibers with three carboxyl contents (CCs) around 350, 500 and 700 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, were used and all compositions were extruded at SC = 15 wt% during 30 min. For all samples, the extrusion was run without any clogging or difficulty of recirculation giving a thick gel (**Appendix IV Figure S1**). Without PVA, and referring to our previous work (Trigui et al., 2020), it was not possible to extrude oxidized fibers with $\text{CC} < 700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ at a solid content of 10 wt% and using the same microcompounder, because of the accumulation of fibers at the end of the screw obstructing the any possible recirculation. We infer that the presence of PVA strongly facilitated the extrusion process, presumably by acting as a lubricating agent reducing the friction between fibers during extrusion. At $\text{CC} > 800 \mu\text{mol.g}^{-1}$, the fibers were easily disintegrated into a gel-like material, but this involved the consumption of a higher amount of chemicals and it was difficult to recover the fibers by filtration as they absorbed a high amount of water, and the degree of polymerization notably decreased due to depolymerization during the oxidation treatment.

The evolution in the morphology of the oxidized cellulose fibers after extrusion was investigated by optical microscopy (**Figure IV.1**). Prior to extrusion, and for $CC < 500 \mu\text{mol/g}$, most cellulose fibers looked intact and flattened with a width in the range of 12-15 μm , without any sign of visible expansion. The fibers were not uniform in size and showed a certain distribution in width and length, which is expected for wooden cellulose fibers—not formed at the same period. At $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$, most fibers were fragmented after a 30-min extrusion, without any perceptible swelling. A marked evolution in the morphology was noted after extrusion of the samples with $CC = 500$ and $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$, revealing a notable radial expansion, some fibers were highly swollen with translucent loose cell walls. Interestingly, some fibers also exhibited balloon-like swollen regions which are typically observed during the dissolution of cellulose fibers in N-methylmorpholine-N-oxide / water mixtures or treatment in concentrated alkali solution (Cuissinat et al., 2006). Even though the ballooning phenomenon of cellulose fibers is still not fully elucidated (Cuissinat et al., 2008), it is believed that it is related to a heterogeneous swelling along the fiber and to a difference in the organization of the cellulose nanofibrils within the cell walls. Accordingly, the ballooning phenomenon in oxidized fibers with $CC > 500 \mu\text{mol.g}^{-1}$ and the notable swelling observed following the extrusion process suggests that this treatment contributes to further amplify the swelling of the fibers until the complete breakdown of the cell wall and release of the elementary nanofibrils. The increase in fiber CC, through the oxidation treatment, would contribute to enhancing the swelling of the cellulose fibers promoted by the osmotic effect (caused by the high concentration of the ionic groups within the fiber micropores) that drains water inside these pores. However, this does not explain how the extrusion treatment would facilitate the breakdown of the cell wall into micro/nanoscale elements.

The nanosized fraction released after extrusion was evaluated by centrifugation and the turbidity of diluted suspension at 0.2 wt% was measured. The data in **Table IV.1** indicate an increase in the nanosized fraction with increasing CC, along with a decrease in turbidity. The nanosized fraction was around 38, 51, and 61 wt% for extruded fibers with $CC = 350$, 500 and $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectively. This means that only a fraction of the oxidized fibers was defibrillated into nanofibrils, despite the relatively long-processing time of 30 min. The increase in CC facilitated the disintegration of the cellulose fibers even in the presence of PVA. The same tendency was observed in our previous work, where the extrusion was run at higher CC and in the absence of PVA (Trigui et al., 2020).

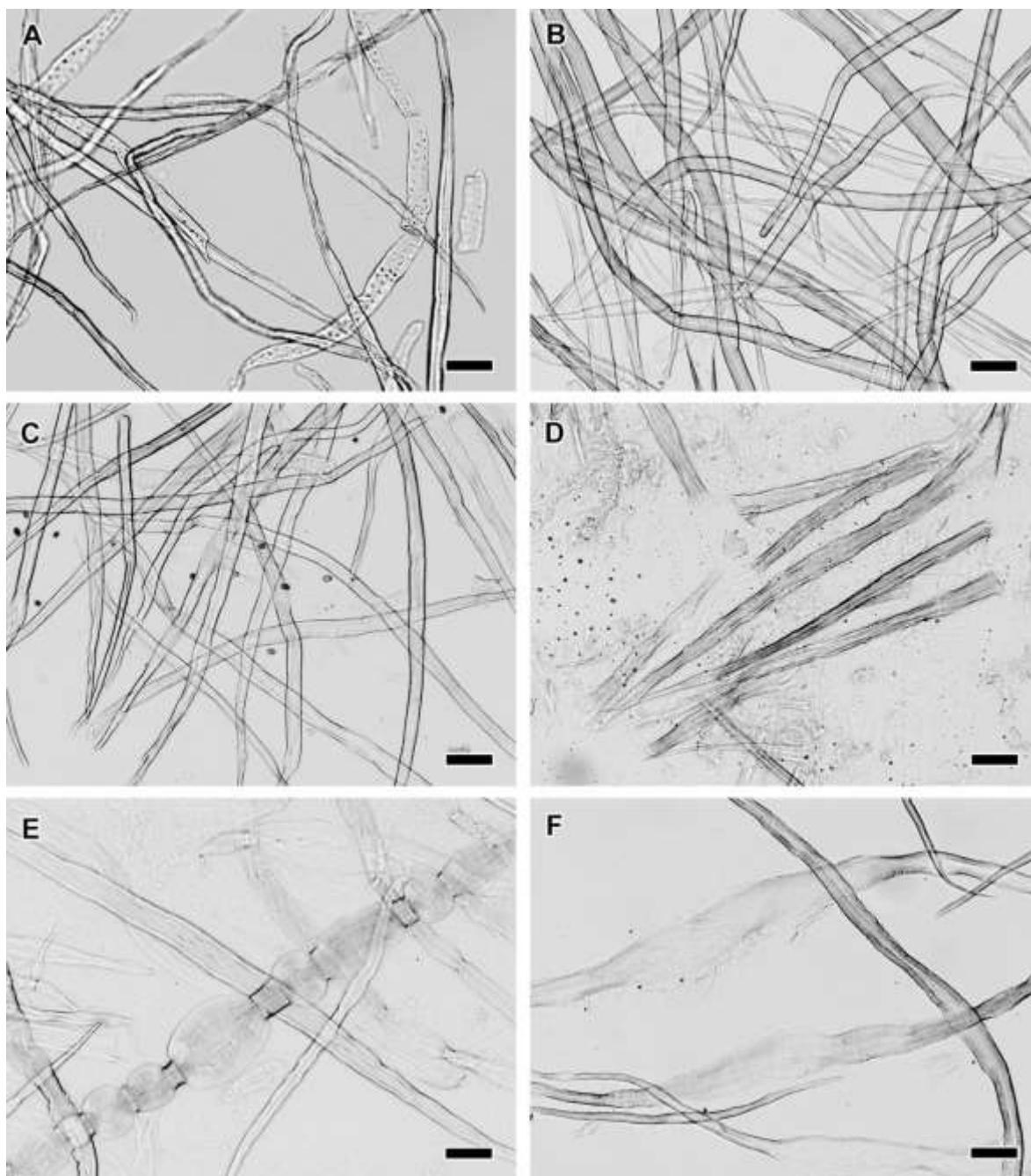


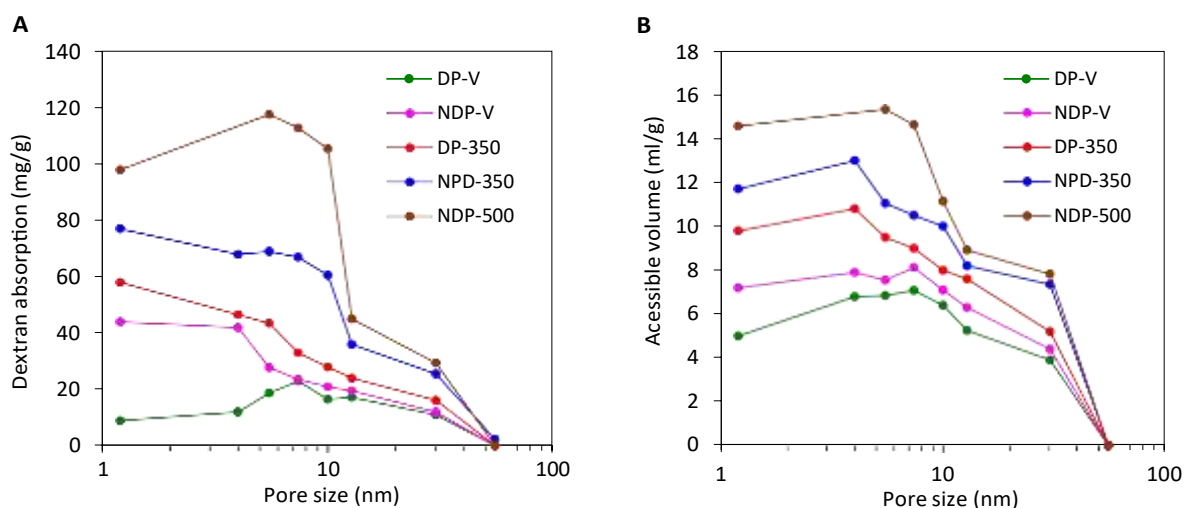
Figure IV.1: Polarized light optical micrographs of (A) virgin fibers, (B) oxidized fibers with $CC = 500 \mu\text{mol.g}^{-1}$ before extrusion, (C) extruded virgin fibers, (D) TSE-350, (E) TSE-500, and (F) TSE-700 (30-min extrusion). The concentration of fibers was around 0.5 wt% for all samples. Scale bars: 50 μm .

Table IV.1: Properties of extruded fibers and nanopapers produced from the resulting CNFs. "-": not tested.

	Tensile strength [MPa]	Tensile modulus [GPa]	Storage modulus E' (GPa) ^a	Strain at break (%)	Nanosized fraction [%]	Turbidity	Transmittance at 700 nm (%)
Neat	3.6±1	0.5±0.5	0.6±0.5	1.2±0.2	0	-	-
700-WE ^b	27±4	3.8±0.5	4±0.2	1.5±0.2	-	-	36±2
TSE-350 ^c	33±4	3.5±0.5	2.3±0.2	1.3±0.2	38±5	118±5	54±2
TSE-500 ^c	71±4	7.1±0.5	4.3±0.3	1.7±0.2	51±5	107±5	61±2
TSE-700 ^c	81±5	8.8±0.5	8.1±0.4	1.4±0.2	61±5	83±5	62±2
NPD-TSE350-UT ^d	95±4	8.9±0.5	7.1±0.5	1.3±0.2	61±5	81±5	71±2
NDP-TSE350-US ^d	58±3	6.8±0.5	5.4±0.5	1.5±0.2	88±5	48±5	59±2
DP-TSE350-UT ^d	70±3	6.5±0.5	5.1±0.4	1.7±0.2	67±5	58±5	54±2
DP-TSE350-US ^d	52±3	4.3±0.5	6.2±0.4	2.3±0.2	70±5	55±5	81±2

^a from DMA analysis; ^b oxidized fibers with CC = 700 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ without TSE;

^c 30-min extrusion; ^d 10-min extrusion

**Figure IV.2:** (A) Absorbed dextran, and (B) accessible pore volumes by solute exclusion method using dextran as a probe.

IV.3.2. Porosity measurements

In the multiscale hierarchical organization of the cellulose fiber, cellulose macromolecules are laterally associated in the form of elementary about 2–4 nm-wide nanofibrils that further aggregate into bundles with a diameter around 15–30 nm, arranged in different orientations to form cell walls with different thicknesses and nanofibril angles. This heterogeneous organization results in the generation of micropores, the size of which evolves according to the

treatment of the cellulose fibers (Rongpipi et al., 2019). We believe that the microporous structure of the fibers plays a key role in the evolution of the fiber morphology during the chemical pretreatment and extrusion process. To get more insight into the evolution of the microporous structure upon chemical treatments, the solute exclusion method has been explored. This method, developed by Stone and Scallan (Stone et al., 1967), is based on the measurement of the pore volume of water-swollen materials using dextran of different molecular weights as probes. The probes diffuse and fill the pores smaller than the hydrodynamic diameter of the dextran molecule, expelling the water inside the accessible pores. The absorbed dextran and accessible pore volume of fibers according to their CC are shown in **Figure IV.2**. The absorption of dextran increased with the oxidation treatment with an increment raising with the CC, which indicates an expansion in the fiber pore size providing more volume on which dextran molecules could be accumulated. This could be better seen in the evolution of the accessible volume plot, where a marked increase in the pore volume was noted, especially for those with a size lower than 20 nm. This means that the oxidation treatment mainly contributed to the opening of the smallest pores (< 20 nm), leaving the larger pores nearly unchanged. The effect became notable for oxidized fibers with CC around 500 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, where a marked increase in the absorption of dextran by more than 100% in comparison to the neat fibers, was noted. This was accompanied by an increase in the volume of pores with size lower than 20 nm. Interestingly, when using DP, the accessible volume of the neat fibers was lower than in the case of NDP, which was expected due to the hornification effect induced by the drying of the fibers. The oxidation of DP resulted in an expansion of the accessible pores but with a lower effect than that observed for NDP.

IV.3.3. TSE-UT and TSE-US combined treatments

The effect of additional treatments on extruded fibers to further increase the fraction of nanocellulose and obtain CNF gels with a quality approaching those achieved via HPH or grinding, was evaluated. The fibers extruded with PVA were diluted, then submitted to short US or UT homogenization for several minutes. Assessing the different combinations of time of extrusion/post-homogenization/concentration, we set up for an extrusion time of 10 min, and US for 1 min, or UT for 5 min at SC = 3 wt%. For comparison purpose, NDP and DP were tested in the same conditions. It was observed that in both cases, a translucent viscous gel with a better transparency than the original mixture was obtained following US for 1 min or UT for 5 min. the nanosized fraction markedly increased from 17 % for the extruded fibers (data not shown) to about 61 and 88 %, after the combined TSE-UT and TSE-US treatments,

respectively. A similar tendency was observed for the turbidity. It is worth mentioning that replacing NDP by DP and adopting a similar disintegration route (TSE-US or TSE-US), translucent to transparent thick gels were obtained, meaning that both NDP and DP could be disintegrated into nanofibrils with a high yield by a combined treatment. The extrusion weakened the oxidized fibers in the presence of PVA and loosened their cohesion, facilitating their effective conversion into nanocellulose by intense mechanical shearing during several minutes after dilution with water, or by ultrasonication during a short period.

The optical microscopy images show that the fraction of microscale fibers substantially decreased-(**Appendix IV Figure S2D-F**), while the TEM images of the supernatant fractions revealed fairly well individualized, long and flexible nanofibrils forming an entangled network (**Figure IV.3**). In addition, bundles of not fully individualized nanofibrils were observed, which probably represent an intermediate state between incompletely defibrillated fibers and individual CNFs after dilution and homogenization.

IV.3.4. Rheological properties

The rheological behavior of the TSE and combined TSE/UT and TSE-US treated fibers at different SCs was investigated by oscillatory sweep measurements of the storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of frequency (f) in the linear domain (**Appendix IV Figure S4**). The gel was diluted with water and gently homogenized by vortexing during 1 min was performed. We have avoided the use of more intense mixer such as Ultra-Turrax or sonicator to minimize any additional disintegration action brought by the dilution effect. Up to SC = 1 wt%, all TSE, TSE-UT and TSE-US treated samples demonstrated a gel-like character with G' being higher than G'' , and were frequency independent over the whole frequency range investigated (**Appendix IV Figure S4A-D**). This effect presumably results from the presence of CNFs in the suspension, which are known to form an interconnected network, even at low concentration (< 0.5 wt%) due to the high aspect-ratio of the CNFs and their high flexibility (Nechyporchuk et al., 2016a; Nechyporchuk et al., 2016b). The preservation of the gel character of all extruded samples regardless of the CC and/or the post-extrusion treatment suggested that the rheological properties of the extruded fiber-PVA mixture were dominated by the presence of CNFs.

A power-law dependence of G' with CNF concentration ($G = KC^n$) in the linear domain, with a regression coefficient R^2 exceeding 0.99, was noted for the different gels, where C is the weight concentration of CNFs, and the K factor and n power are characteristic of the individual nanofibril characteristics and the structural property of the CNF suspension, respectively.

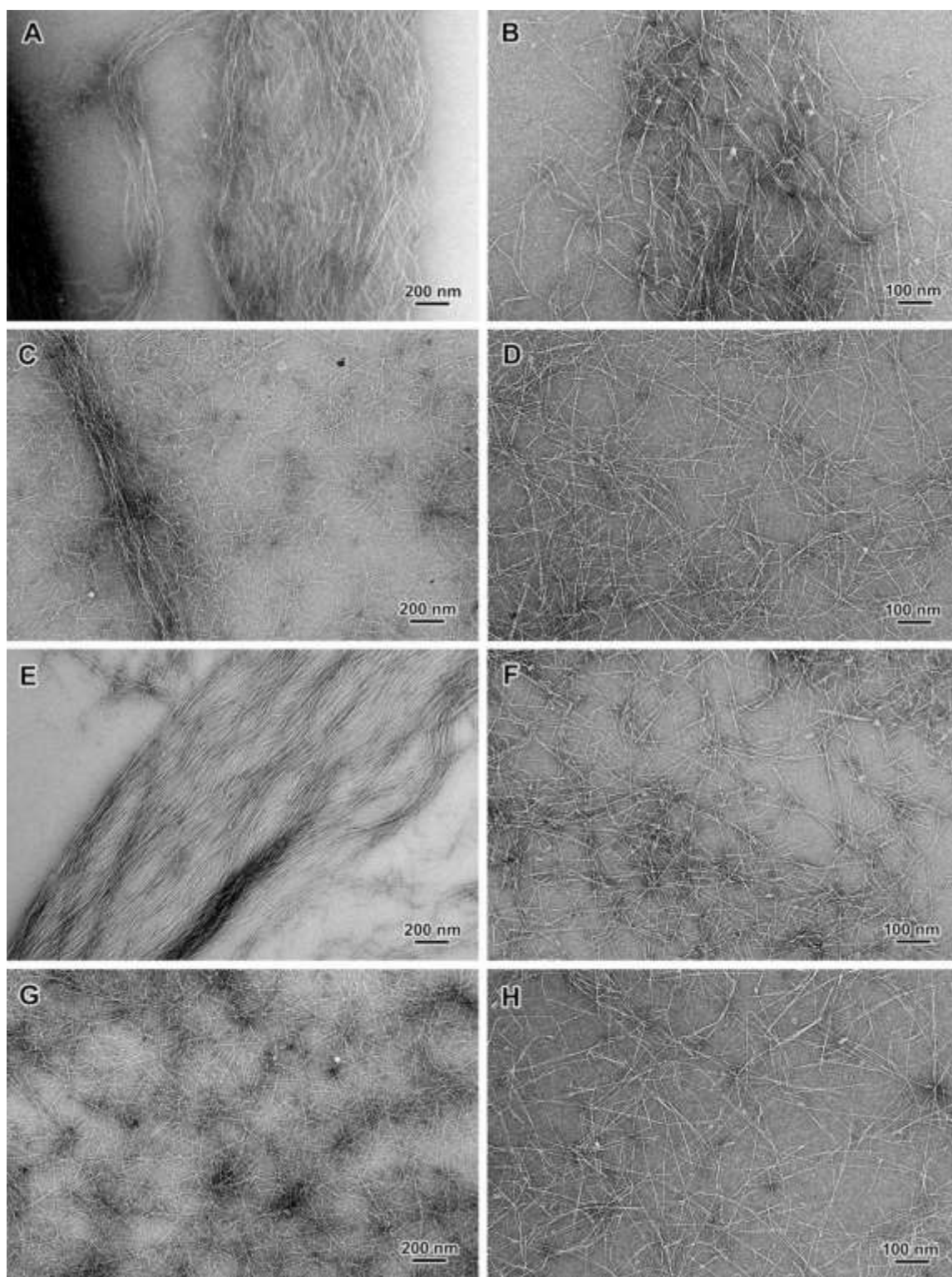


Figure IV.3: TEM images of negatively stained preparations from the supernatant fractions of (A,B) DP-TSE-UT, (C,D) DP-TSE-US, (E,F) NDP-TSE-UT, (G,H) NDP-TSE-US (CC = 350 $\mu\text{mol.g}^{-1}$: 10-min TSE; 1-min US; 5-min UT).

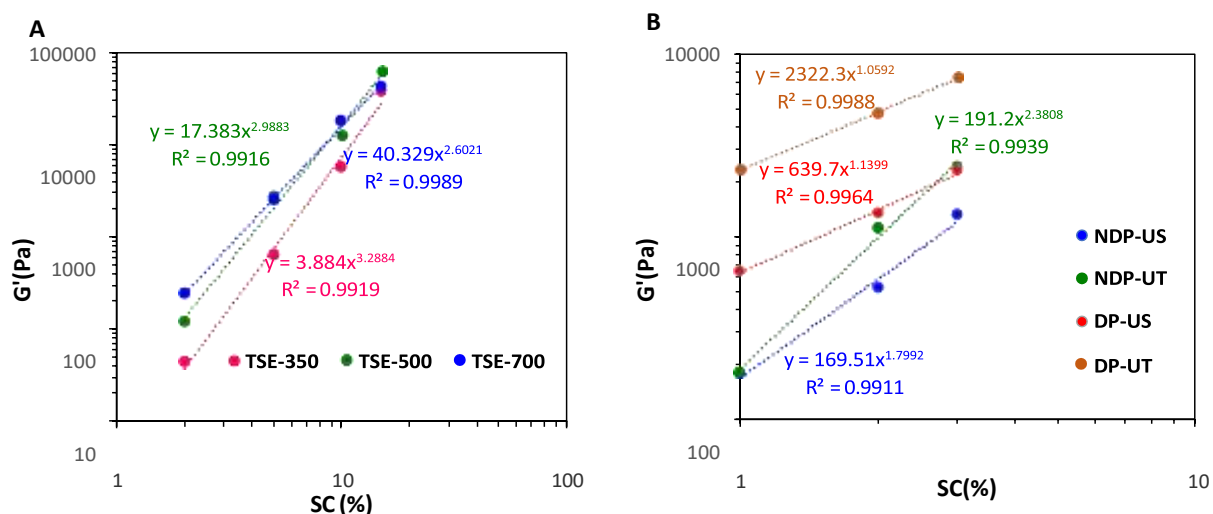


Figure IV.4: Storage modulus G' at 1 Hz vs. solid content (SC) for; (A) TSE oxidized fibers at different CCs (extrusion time 30 min, and (B) TSE during 10 min starting from oxidized fibers with CC = 350 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ followed by US (1 min) or UT (5 min). NDP and DP were tested. The lines correspond to the fits of the power law $G' = KC^n$ on experimental measurements.

The power fitting parameters shown in **Figure IV.4A,B** notably changed according the disintegration effect. For fibers extruded during 30 min, the K factor ranged from 3 to 40 and increased with the CC, while the n power index varied from 2.6 to 3.2. On the other hand, for a 10-min extrusion followed by UT or US, the K factor and n power index ranged respectively from 170 to 3200 and 1 to 2.3. The power-law dependence with concentration is a typical behavior of CNF suspension (Pääkkö et al., 2007) and other flexible fibrils such as carbon nanotube suspension (Hobbie, 2010). A significant variation in the power law exponent, between 2 and 5, has been reported in the literature regarding the dependence of G' with the mass concentration of CNFs, without a clear understanding of the origin of the evolution from one study to another. A similar power-law behavior was also reported for carbon nanotube suspensions with n varying from 2 to 7 depending on the aspect ratio and bending ability of the nanotubes. In fact, the power-law scaling with respect to the CNF mass concentration was based on the theories initially developed for semiflexible biopolymers (MacKintosh et al. 1995) where exponent factors of 2.2 and 2.5 were proposed, depending on the backbone rigidity (Kroy et al., 1996). Given the structural and morphological differences between flexible polymers and semicrystalline nanofibrils, a deviation from the theoretical value would be expected, where numerous additional parameters such as the intensity of fibril–fibril interactions, stiffness of the network, aspect ratio of fibrils, and concentration range, are likely to interfere in the evolution of G' with SC.

IV.3.5. Morphology and properties of nanopapers from the extruded fibers

Further insight into the morphology of the films prepared by casting dilute suspensions of extruded cellulose-PVA gels (dilution in water to 0.5 wt% and gentle mixing without any mechanical shearing) was obtained from FE-SEM images of their surface (**Figure IV.5** and **IV.6**). In the film prepared from non-extruded fibers (with $CC = 700 \mu\text{mol.g}^{-1}$) and from extruded fibers at $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$, intact fibers with a rough surface and partially glued in embedding PVA were observed. Films from extruded fibers with $CC = 500$ and $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ had a more uniformly smooth surface with fibers being embedded within a continuous film. Higher magnification images of the film surface revealed a dense network of entangled nanofibrils (**Figure IV.5B,D,F,H**). These images confirmed the successful disintegration of oxidized fibers mixed with PVA into nanofibrils but a fraction of non- or partially defibrillated fibers was still observed.

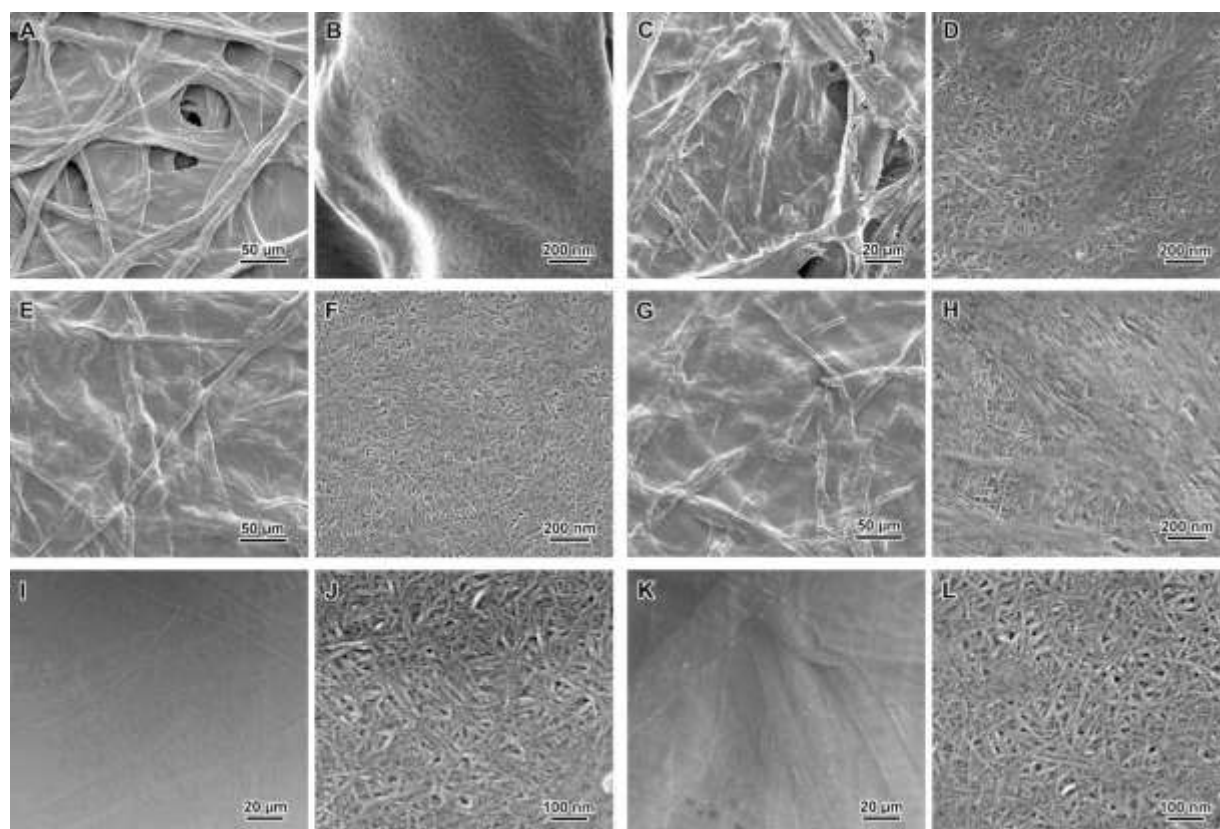


Figure IV.5: FE-SEM images of the surface of thin films prepared from NDP fibers mixed with PVA, with $CC = 700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ without extrusion (A,B), after 30 min extrusion, with $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (C,D), $500 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (E,F), $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (G,H), and films from extruded NDP fibers with $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$, combined TSE and UT treatments (I,J), and combined TSE and US treatments (K,L). In all cases, the extrusion was performed with $SC = 15 \text{ wt}\%$, in the presence of $20 \text{ wt}\%$ PVA (based on fiber content). (10-min TSE at $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$; UT: 5-min Ultra-Turrax; US: 1-min ultrasonication).

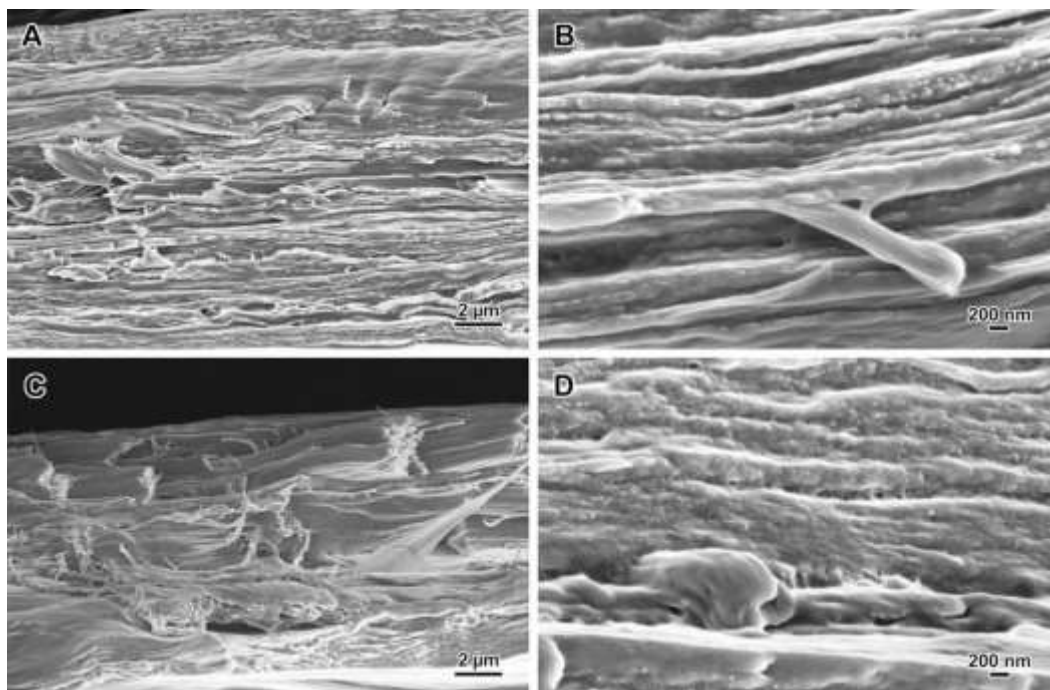


Figure IV.6: FE-SEM images of cross-sections of freeze-fractured cellulose-PVA films from extruded oxidized fibers with $CC = 350 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$: (A,B) after dilution to 3 wt% and UT for 5 min; (C,D) after dilution to 3 wt% and US during 1 min (10-min TSE).

No residual intact fiber could be seen in the FE-SEM images of the surface of nanopapers prepared from cellulose-PVA gels treated by combined TSE-UT (**Figure IV.5I,J**) or TSE-US (**Figure IV.5K,L**) and higher magnification images show highly entangled nanofibril networks (**Figure IV.5J,L**). This evolution in the surface of the casted films confirmed the marked improvement of the fiber disintegration into nanocellulose by combined treatments.

Images of the cross-section of the films (**Figure IV.6**) also revealed a layered structure similar to that typically observed in CNF nanopapers free from any added polymer ([Henriksson, et al., 2008](#)). Referring to literature data, the layered structure was explained by concentration-induced aggregation and floc formation at the later stage of water removal ([Benítez et al., 2013](#)).

The mechanical properties of paper/nanopaper prepared by casting of a diluted suspension of the extruded cellulose/PVA notably changed after extrusion with a magnitude that strongly depended on the carboxyl content (CC) (**Table IV.1, Figure IV.7A**). Both the strength and modulus of the film increased with CC, the strength/modulus reaching about 33/3.5 and 71/7.1, and 81 MPa/10.1 GPa, with $CC = 350, 500,$ and $700 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Without extrusion, the mechanical performance of the resulting film was low, achieving a strength and modulus of about 27 MPa and 3.8 GPa, respectively. We justify the strong enhancement in the mechanical

properties of the nanopapers by the disintegration of cellulose fibers into fibrils and nanofibrils during extrusion. This was confirmed by the evolution of the turbidity and the nanosized fraction in the extruded material, where an increase in the nanoscale fraction and a decrease in the turbidity were consistently observed with increasing CC (**Table IV.1**). The effect was accompanied by an enhancement in the cohesion of the nanopaper through hydrogen bonding among the cellulose fibrils as their surface area increases. The increase in the transparency degree of the extruded cellulose/PVA film with increasing CC is another confirmation of the successful disintegration of the cellulose fibers into micro/nanoscale cellulose by TSE. As shown in **Figure IV.7B**, a jump in transmittance trace was observed after extrusion, increasing from about 34% to 54, 61 and 64% after an extrusion CC = 350, 500 and 700 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, respectively.

The combination of TSE with US or UT resulted in a huge increase in tensile strength of the film, from 18 MPa to 98 and 70 MPa after UT treatment at 3% SC for NDP and DP, respectively (**Table IV.1, Figure IV.7C**). This evolution was accompanied by an increase in stiffness with a 3-4-fold increment in tensile modulus compared to the sole TSE treatment. The US treatment also improved the strength of the film, although to a lesser extent than UT. The DMA analysis of the films at a temperature between 40 and 150 °C showed a minor evolution in the storage modulus E' of the film from combined TSE-UT or US treatment up to 150 °C (**Appendix IV Figure S3**), meaning that the stiffness of the films was maintained even after the glass transition of PVA around 70 °C. The same tendency was also noted for the optical transparency of the film (**Figure IV.7D**) where a higher transparency was achieved after UT and US, with a transmittance reaching about 70 and 55%, respectively; while the sole TSE resulted in a transmittance of around 35%. The change in the transparency of the CNF films can be also noticed from the photos of the films where the background image was better discernible for films prepared after the US and UT (**Figure IV.7E and Appendix IV Figure S2G,H,K**). We attribute this marked improvement in transparency and mechanical performance of the film to the larger extent of fiber disintegration into CNFs by combining TSE at high SC and US or UT treatment after dilution to 3 wt%. This hypothesis was confirmed by the marked increase in the yield in nanoscale fraction and decrease in turbidity (**Table IV.1**).

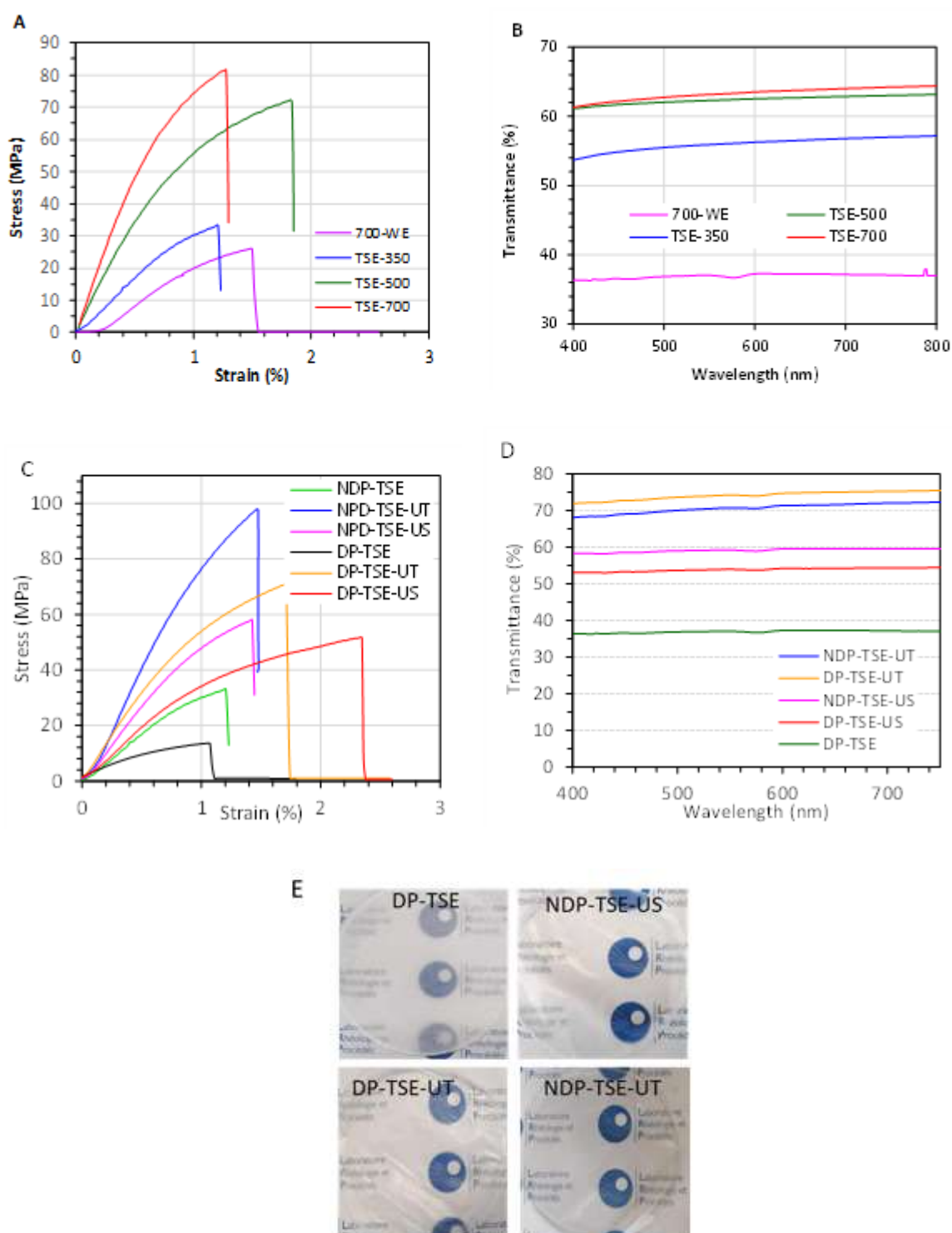


Figure IV.7: (A) Stress-strain curves for cellulose films, and (B), transmittance, of thin cellulose films after 30 min extrusions of the fibers (700-WE: film from oxidized fibers with CC around $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ without extrusion). (C) Stress-strain curves for cellulose films, (D) transmittance, and (E) photos of thin cellulose films prepared from extruded fibers combined with UT or US (10-min TSE at CC = $350 \mu\text{mol.g}^{-1}$; DP: dried pulp; NDP: never-dried pulp; UT: 5-min Ultra-Turrax; US: 1-min ultrasonication).

IV.3.6. Mechanism of disintegration of oxidized fibers and energy consumption

Based on the above investigation, we propose the following mechanism to clarify how the TSE, alone or combined with UT or US treatment, would succeed in breaking down the cellulose fibers into their constituting nanofibrils.

Under the effect of the oxidation treatment aiming to introduce carboxylic groups in a controlled manner, the fiber underwent expansion generating mesopores with size in the range of 5-20 nm, as was demonstrated by dextran exclusion measurement. The pores open until the forces induced by the osmotic pressure are balanced by the mechanical forces exerted by the fibrils. This expansion is induced by the contribution of different effects:

- (i) the osmotic pressure π_{osm} expressed by the van't Hoff **Eq. 3**, which arises from difference of ionic species (more specifically the counterions of the dissociated carboxyl groups) inside and outside the fibers: C_j^{out}

$$\pi_{osm} = RT \sum_1^N (C_j^{ins} - C_j^{out}) \quad (3)$$

Where C_j^{ins} and C_j^{out} are the concentration of ionic species inside and outside the fibers. The higher concentration of the counterions located in the vicinity of the cellulose fibrils induces a flow of water inside the fibers causing a swelling and an expansion of the fiber micropores.

- (ii) the dissociated carboxyl groups that attract large amounts of water for ionic solvation;
 (iii) the electrostatic repulsion between neighboring ionized carboxylic groups that contributes to take the nanofibrils apart by electrostatic repulsion.

After the oxidation treatment, the cellulose is dispersed in a PVA aqueous solution. The mass concentration relative to the water is 3.5 wt% and at this concentration, the polymer is in a semi-dilute regime (Budhlall et al., 2003). Referring to the literature data, in this regime, PVA adopts a coiled conformation, with a gyration radius in the 10-15 nm range (Budhlall et al., 2003), which is in the order of the pore size in oxidized fibers (i.e. 8-50 nm). This means that the diffusion of PVA chains within the cellulose micropores during extrusion under shearing and compression is not excluded, which may rise the following question: at this stage, does the PVA significantly participate in the weakening of the cellulose nanofibril organization, for example by osmotic or capillary effect?

During extrusion, the fibers are subjected to different types of mechanical stress that include shearing, extension, compression and decompression, that induce additional expansion of the fibers and contribute to loosen the cohesion between nanofibrils. This results in the progressive

fibrillation, a gradual breakdown of the fiber cell wall into fibrils and nanofibrils. The oxidation pretreatment of the fibers contributes to further amplify the evolution in the fiber morphology, and the more extended the chemical pretreatment, the more pronounced the evolution. The favorable interaction between PVA and cellulose fibers/fibrils contributed to effective transfer of the shearing stress during extrusion, and to prevent the aggregation of nanofibrils. However, given the high consistency of the gels from fibers extruded at SC = 15 wt% and the relatively moderate shear-rate applied on the fibers (i.e. $\approx 3000 \text{ s}^{-1}$, **Table IV.2**), the deconstruction of the fibers resulted in bundles of aggregated CNFs. Once diluted with water to a lower SC (around 2-3%), and combined with a high-shearing homogenization during a short time, the CNFs were individualized and a thick CNF gel was obtained.

Table IV.2: Shear rate and cumulated strain for TSE and UT.

Disintegration method	Shear rate (s^{-1})	Cumulated strain ^a
TSE	3140	10^4 ^b
UT	4×10^4	36×10^4 ^c

^a Cumulated strain = $\sum \gamma_i t_i$ with γ_i : shear rate, t_i : time

^b During a 10-min extrusion

^c During a 5-min homogenization

Table IV.2 gives estimates of the shear rate and cumulated strain for TSE et UT. Both parameters control the efficiency of the TSE and the cellulose fibrillation. Several studies have reported that the cumulated strain was the most relevant parameter to describe the decrease in fiber length during the compounding and applied to fibrillation by TSE (Rol et al., 2017). The shear rate and cumulated strain are much higher in UT than TSE. However, in the absence of TSE treatment, the homogenization of the oxidized fibers-PVA mixture at SC = 3 wt% did not result in a thick gel after a 5-min disintegration. The aptitude of UT and US to disintegrate cellulose fibers into CNFs results from the aptitude of these dual homogenization mode to generate a locally intense shearing capable of breaking down the fiber cell wall previously weakened by the oxidation and TSE. For UT dispersion, the differential speed of rotation between the stator and the rotor induces a very high shear rate, typically about $4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ at 22 000 rpm. In addition, in the intermeshing zone between the rotor and the stator, the fibers are submitted to an additional intense shear and elongational stresses (Janssen et al., 2016). For US homogenization at a frequency of 20 kHz, the implosion of bubbles resulting from cavitation produces intense shockwaves of up to 10^3 MPa that induce extremely strong shear forces (Muthupandian, 2011).

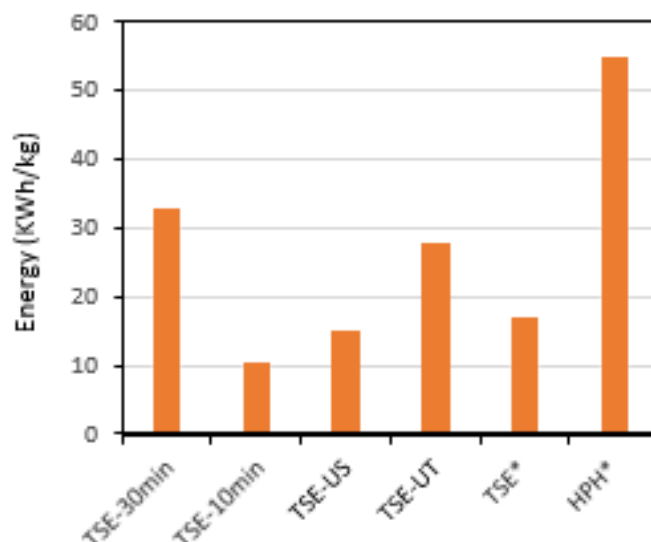


Figure IV.8: Energy consumption according to the disintegration route of cellulose fibers (data for TSE* and HPH* were taken from the literature (Chaker et al., 2014; Rol et al., 2019).

The energy consumption of the different fibrillation routes is given in **Figure IV.8** and compared with data from the literature using other disintegration methods. For TSE, the energy consumption depends on the residence time in the extruder which reflects the number of passes through the TSE. Using the DSM microcompounder, the energy consumed during a 30-min extrusion was about 33 kW.h.kg⁻¹. The combined TSE-US or TSE-UT processing consumed about 15 and 28 kW.h.kg⁻¹, respectively, which is lower than the energy consumed during a 30-min extrusion, with much better yield in nanocellulose. This means that only a fraction of the energy spent during the fibrillation was used to break the fiber cohesion and release the nanofibrils, and an important fraction of the energy was dissipated in hydrodynamic flow. Moreover, even when combined TSE-US or TSE-UT treatments were used, the consumed energy remained lower than that for high pressure homogenization (Chaker et al., 2014; Naderi et al., 2016). Compared to the literature data, the energy consumed during the disintegration of enzymatically-treated fibers with 15% < SC < 20 wt% using pilot-scale TSE (HAAKE Rheomex OS PTW 16) was around 17 kW.h.kg⁻¹ (Rol et al., 2017).

From the present work, it appears that TSE may be considered as an alternative method to produce CNFs with a high solid content exceeding 10 wt%, and may be useful to disintegrate cellulose fibers into nanocellulose in the presence of a water-soluble polymer such as PVA, cellulosic derivatives (hydroxyethyl cellulose, carboxymethylcellulose) or starch to name but a few.

However, contrary to conventional disintegration methods such as high-pressure homogenization, microfluidization, or stone grinding, a chemical or physical pretreatment was necessary to successfully break down the cellulose fibers into nanofibrils. In addition, the extent of fibrillation and yield in nanocellulose depended on two parameters: i) the degree of chemical pretreatment, and ii) the number of passes through TSE. The higher the extent of chemical pretreatment, the easier the fibrillation of the cellulose fibers into nanocellulose with a yield exceeding 50 %. After a mild chemical pretreatment (i.e., resulting in a degree of ionic groups lower than $400 \mu\text{mol.g}^{-1}$), the TSE of fibers produces nanocellulose with a yield lower than ca. 30 %. A high-shear mixing of the extruded fibers diluted to about 2-3 % during a short period (5-10 min) or a short ultrasonication (during 3-5 min) should then be used to increase the yield to more than 60%. Under these conditions, the overall energy consumption would be decreased.

IV.1. Conclusion

Oxidized cellulose fibers with carboxyl contents from 300 to $700 \mu\text{mol.g}^{-1}$ were disintegrated by TSE at SC = 15 wt% and in the presence of 20 wt% PVA (based on fiber content). The objective was to break down the oxidized fibers and produce gels with a high concentration of CNFs mixed with PVA. Thick gels were obtained after a 30-min extrusion of the oxidized fiber-PVA mixtures, from which thin translucent nanopapers were prepared after dilution and casting. The mechanical properties of the nanopapers and their transparency were improved with increasing CC. This was explained by the better disintegration of the cellulose fibers into CNFs as the CC exceeded $500 \mu\text{mol.g}^{-1}$. However, more than 50 % of the fibers were only partially fibrillated and it was not possible to fully convert the oxidized fibers into CNFs, even after a longer extrusion. By combining TSE with a short US or UT treatment, while reducing the TSE time, a substantial increase of the CNF fraction was achieved. With this dual treatment, at least 70% of the cellulose fibers were converted into CNFs, with a mild degree of oxidation ($\text{CC} \approx 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$) which contributed to preserving the CNF length.

Using the dextran exclusion method to assess the influence of the fiber oxidation treatment on the porosity, we have shown that the pore volume increased with an expansion of the accessible pores with a size lower than 20 nm, leaving the larger pores nearly unchanged. This expansion effect would further increase during TSE under the applied pressure in the intermesh gap. This effect facilitates the breakdown of the cellulose fibers into CNFs, under the effect of the extensional shear, compression, and decompression exerted during TSE.

Appendix IV. Supplementary material

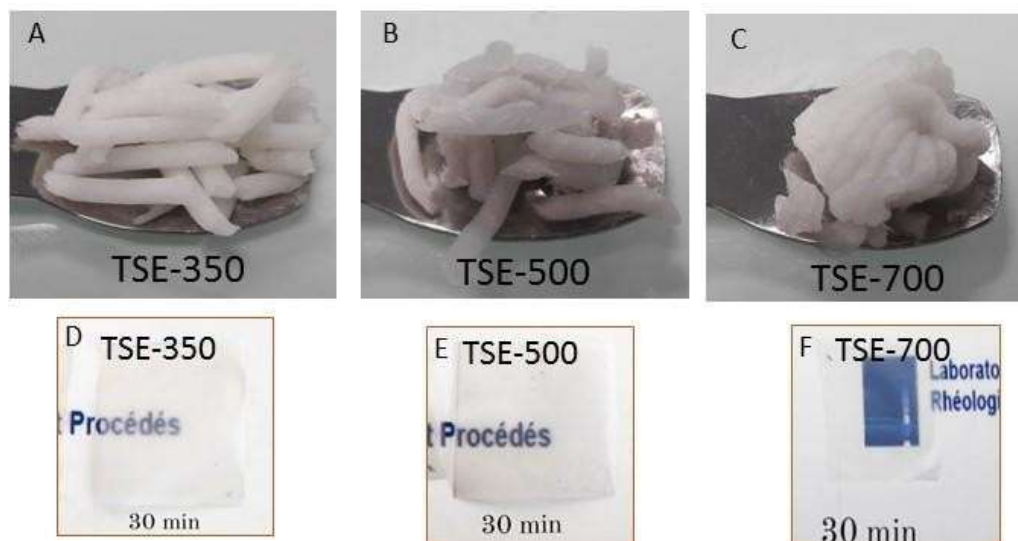


Figure S1: (A,B,C) Visual aspect of extruded fibers at $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (A), 500 (B), and (C) 700 after a 30 min extrusion. (D,E,F): Photos of the corresponding thin films.

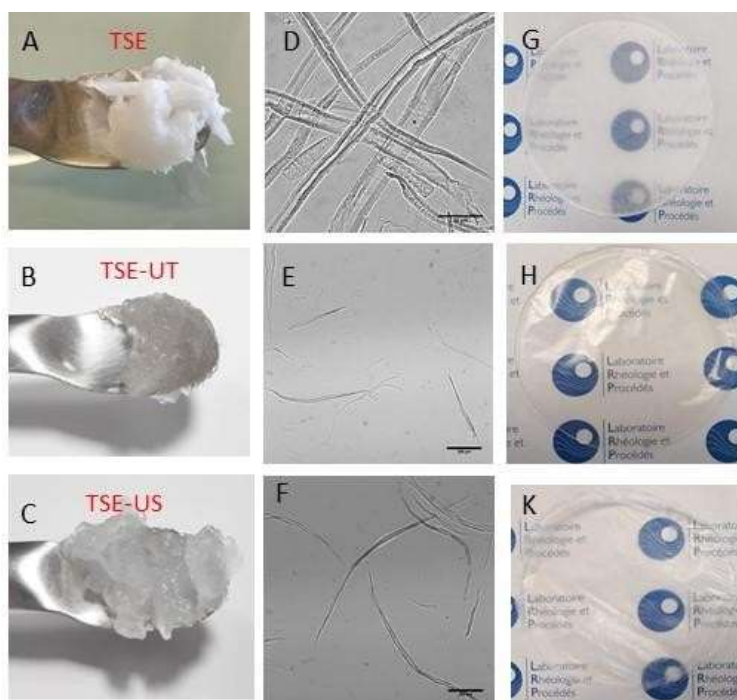


Figure S2: (A,B,C) Visual aspect of extruded fibers at $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (A) after a 10 min extrusion, (B) after dilution to 3 wt% and Ultra-Turrax (UT) for 5 min, and (C) dilution to 3 wt% and ultrasonication (US) during 1 min. (D,E,F) Optical micrographs of 0.5 wt% suspensions corresponding to A, D and G materials. (G,H,K) Photos of the corresponding thin film with a thickness of about $40 \mu\text{m}$.

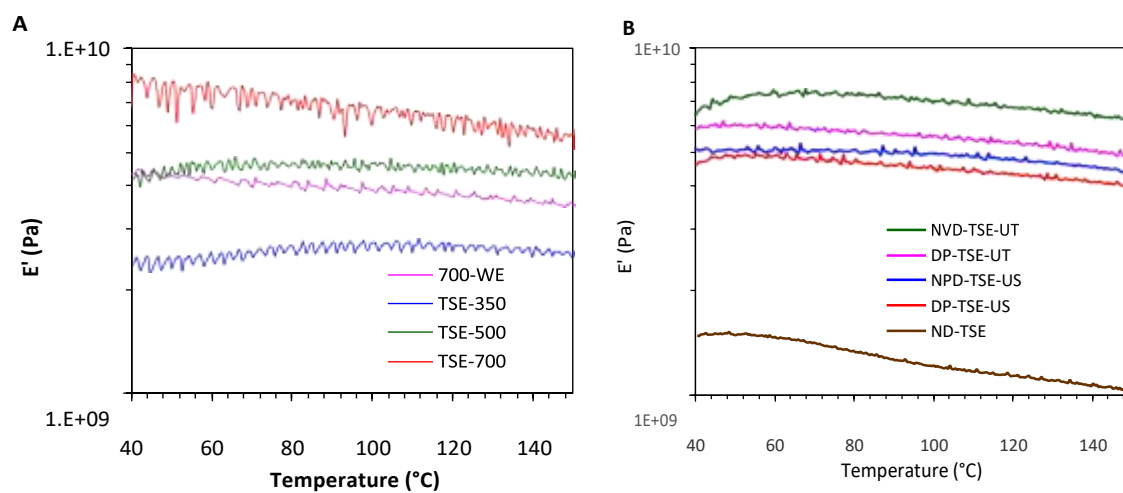


Figure S3. Storage modulus (E') vs. temperature of thin film (A) from extruded fibers at different CCs during 30 min, and (B) from extruded fibers followed by UT or US treatment (TSE: 10 min at $CC = 350 \mu\text{mol.g}^{-1}$; DP: dried pulp; NDP: never-dried pulp; UT: Ultra-Turrax during 5 min; US: ultrasonication during 1 min).

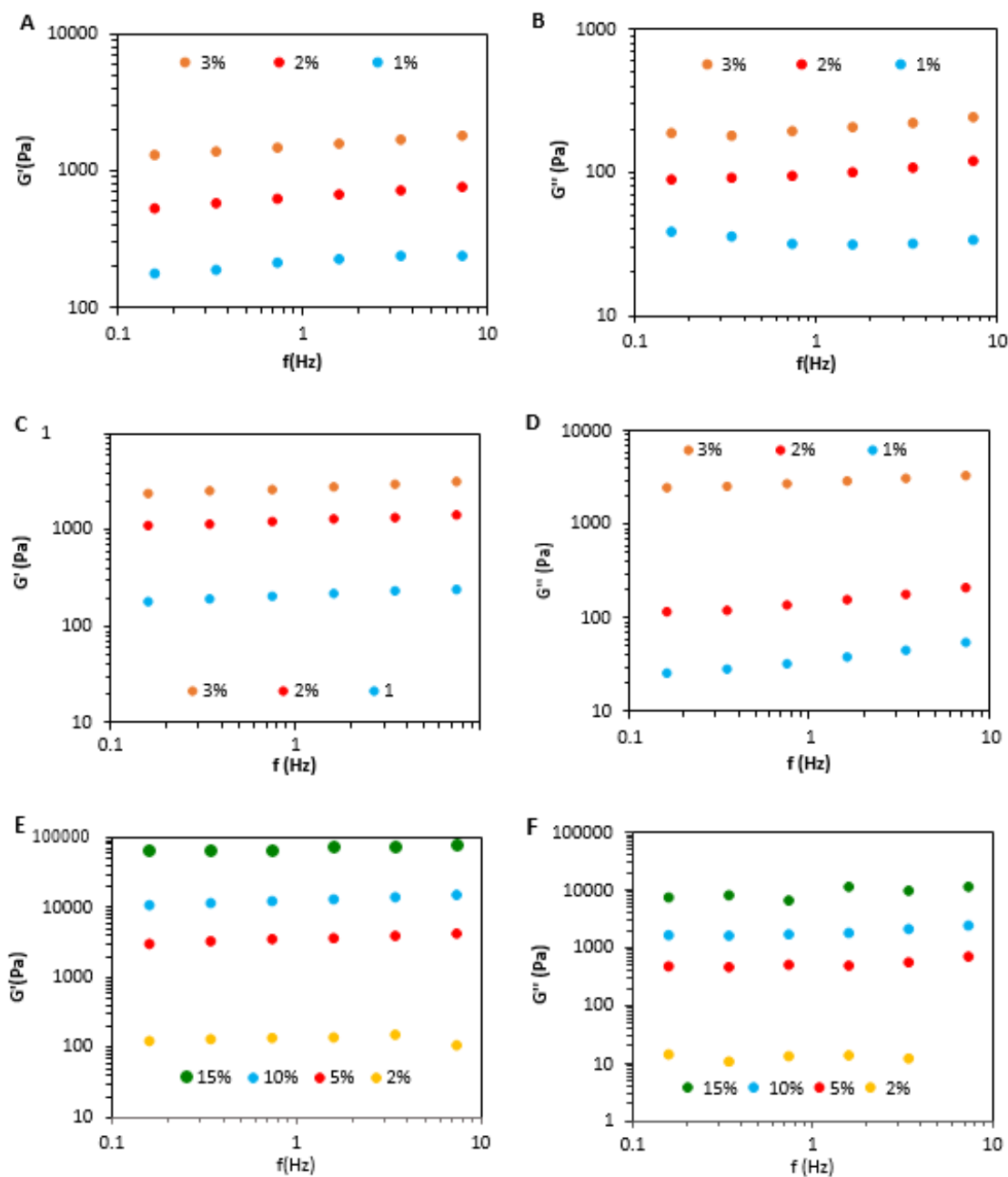


Figure S4. (A) Storage modulus G' and (B) loss modulus G'' at different solid content vs. frequency, for TSE-350-US, (C) Storage modulus G' and (D) loss modulus G'' vs. frequency, for TSE-350-UT, (E) Storage modulus G' and (F) loss modulus G'' vs. frequency, for TSE-500(30-min extrusion).

References

- Abe, K. (2016). Nanofibrillation of dried pulp in NaOH solutions using bead milling. *Cellulose*, 23, 1257–1261. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0891-4>
- Allan, G.G., Ko, Y.C., & Ritzenthaler, P. (1991). The microporosity of pulp - The nature of the pore size distribution. *Tappi Journal*, 74(3), 205–212.
- Baati, R., Mabrouk, A.B., Magnin, A., & Boufi, S. (2018). CNFs from twin screw extrusion and high pressure homogenization: A comparative study. *Carbohydrate Polymers*, 195, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.104>
- Baati, R., Magnin, A. & Boufi, S. (2017). High solid content production of nanofibrillar cellulose via continuous extrusion. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 2350–2359. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/acssuschemeng.6b02673>
- Banvillet G., Gatt E., Belgacem N., Bras J. (2021) Cellulose fibers deconstruction by twin-screw extrusion with in situ enzymatic hydrolysis via bioextrusion. *Bioresource Technology*, 327, 124819. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124819>
- Benítez, A.J., Torres-Rendon, J., Poutanen, M., & Walther, A. (2013). Humidity and multiscale structure govern mechanical properties and deformation modes in films of native cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*, 14, 4497–4506. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/bm401451m>
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84, 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>
- Budhlall, B. M., Landfester, K., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., Klein, A., & El-Aasser, M. S. (2003). Characterization of partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol). Effect of poly(vinyl alcohol) molecular architecture on aqueous phase conformation. *Macromolecules*, 36, 9477–9484. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/ma030027d>
- Butchosa, N., & Zhou, Q. (2014). Water redispersible cellulose nanofibrils adsorbed with carboxymethyl cellulose. *Cellulose*, 21, 4349–4358. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0452-7>
- Chaker, A., Mutjé, P., Rei Vilar, M., & Boufi, S. (2014). Agriculture crop residues as a source for the production of nanofibrillated cellulose with low energy demand. *Cellulose*, 21, 4247–4259. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0454-5>

- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1804–1811. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.040>
- Cuissinat, C., & Navard P. (2006). Swelling and dissolution of cellulose, Part II: free floating cotton and wood fibres in NaOH–water–additives systems. *Macromolecular Symposia*, 244, 19–30. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1002/masy.200651202>
- Cuissinat, C., Navard, P., & Heinze, T. (2008). Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: Free floating cotton and wood fibres in ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, 72(4), 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.09.029>
- Eyholzer, C., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Oksman, K. (2010). Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, 17, 19–30. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9372-3>
- Fernandes Diniz, J. M. B., Gil, M. H., & Castro, J. A. A. M. (2004). Hornification - its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Science and Technology*, 37, 489–494. <https://doi.org/10.1007/s00226-003-0216-2>
- Fourati, Y., Magnin, A., Putaux, J.-L., & Boufi, S. (2020). One-step processing of plasticized starch/cellulose nanofibrils nanocomposites via twin-screw extrusion of starch and cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115554. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115554>
- Ghanadpour, M., Carosio, F., Larsson, P. T., & Wågberg, L. (2015). Phosphorylated cellulose nanofibrils: A renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials. *Biomacromolecules*, 16, 3399–3410. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/acs.biomac.5b01117>
- Grethlein, H. E., Allen, D. C., & Converse, A. O. A. (1984). comparative study of the enzymatic-hydrolysis of acid-pretreated white-pine and mixed hardwood. *Biotechnology & Bioengineering*, 26, 1498–1505. <https://doi.org/10.1002/bit.260261215>
- Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T., & Nishino, T. (2008). Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*, 9, 1579–1585. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/bm800038n>

- Henríquez-Gallegos, S., Albornoza-Palma, G., Andrade, A., Soto, C., & Pereira, M. (2021). Impact of the enzyme charge on the production and morphological features of cellulose nanofibrils. *Polymers*, 13, 3238. <https://doi.org/10.3390/polym13193238>
- Ho., T. T. T., Abe, K., Zimmermann, T., & Yano, H. (2015). Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. *Cellulose*, 22, 421–433. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0518-6>
- Hobbie, E. K. (2010). Shear rheology of carbon nanotube suspensions. *Rheologica Acta*, 49, 323–334. <https://doi.org/10.1007/s00397-009-0422-4>
- Ishizawa, C. I., Davis, M. F., Schell, D. F., & Johnson, D. K. (2007). Porosity and its effect on the digestibility of dilute sulfuric acid pretreated corn stover. *Journal of Agriculture & Food Chemistry*, 55, 2575–2581. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/jf062131a>
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3, 71–85. <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>
- Janssen, J., & Mayer, R. (2016). Computational fluid dynamics (CFD)-based droplet size estimates in emulsification equipment. *Processes*, 4, 50. <https://doi.org/10.3390/pr4040050>
- Kim, U. J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., & Kondo, T. (2000). Periodate oxidation of crystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 1, 488–492. <https://doi.org/10.1021/bm0000337>
- Kroy, K., & Frey, E. (1996). Force-extension relation and plateau modulus for wormlike chains. *Physical Review Letters*, 77, 306–309. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1103/PhysRevLett.77.306>
- MacKintosh, F.C., Käs, J., & Janmey, P.A. (1995). Elasticity of semiflexible biopolymer networks. *Physical Review Letters*, 75(24), 4425–4428. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1103/PhysRevLett.75.4425>
- Mei-Chun, L., Zhengjie, T., Chaozheng, L., Runzhou, H., Meen, S.K., Guoqiang, Z., & Qinglin, W. (2020). Water-redispersible cellulose nanofiber and polyanionic cellulose hybrids for high-performance water-based drilling fluids. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 59, 14352–14363. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/acs.iecr.0c02644>
- Muthupandian, A. (2011). The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 864–872. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.016>
- Naderi, A., & Lindström, T. (2017). Sulfoethylated nanofibrillated cellulose: Production and properties. *Carbohydrate Polymers*, 169, 515–523. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.026>

- Naderi, A., Lindström, T., Erlandsson, J., Sundström, J., & Flodberg, G. (2016). A comparative study of the properties of three nanofibrillated cellulose systems that have been produced at about the same energy consumption levels in the mechanical delamination step. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(3), 364–371. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.3183/npprj-2016-31-03-p364-371>
- Nechporchuk, O., Belgacem, M.N., & Bras, J. (2016a). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances, *Industrial Crops and Products*, 93, 2–25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
- Nechporchuk, O., Belgacem, M.N., & Pignon, F. (2016b). Current progress in rheology of cellulose nanofibril suspensions. *Biomacromolecules*, 17, 2311–2320. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/acs.biomac.6b00668>
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., & Österberg, M. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and highpressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934–1941. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/bm061215p>
- Rol, F., Karakashov, B., Nechporchuk, O., Terrien, M., Meyer, V., Dufresne, A., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2017). Pilot scale twin screw extrusion and chemical pretreatment as an energy efficient method for the production of nanofibrillated cellulose at high solid content. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(8), 6524–6531. <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1021/acssuschemeng.7b00630>
- Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A. & Bras, J. (2019). Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils, *Progress in Polymer Science*, 88, 241–264. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002>
- Rol, F., Belgacem, M.N., Meyer, V., Petit-Conil, M., & Bras, J. (2019a). Production of fire-retardant phosphorylated cellulose fibrils by twin-screw extrusion with low energy consumption. *Cellulose*, 26(9), 5635–5651. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02447-4>
- Rol, F., Saini, S., Meyer, V., Petit-Conil, M., & Bras, J. (2019b). Production of cationic nanofibrils of cellulose by twin-screw extrusion. *Industrial Crops and Products*, 137, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.031>
- Rol, F., Vergnes, B., El Kissi, N., & Bras, J. (2020). Nanocellulose production by twin-screw extrusion: simulation of the screw profile to increase the productivity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 50–59. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/acssuschemeng.9b019>

- Rongpipi, S., Ye, D., Gomez, E.D., & Gomez, E.W. (2019). Progress and opportunities in the characterization of cellulose – An important regulator of cell wall growth and mechanics. *Frontiers in Plant Science*, 9, 1894. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01894>
- Sirviö, J.A, Visanko, M., & Liimatainen, H. (2015). Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose. *Green Chemistry*, 17, 3401–3406. <https://doi.org/10.1039/C5GC00398A>
- Stone, J.E., & Scallan, A.M. (1967). The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II. Swelling in water and the fiber saturation point. *Tappi Journal*, 50, 496–501.
- Tarrés, Q., Sagner, E., Pèlach, M. A., Alcalà, M., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose*, 23, 1433–144. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0889-y>
- Trigui, K., De Loubens, C., Magnin, A., Putaux, J.-L., & Boufi, S. (2020). Cellulose nanofibrils prepared by twin-screw extrusion: Effect of the fiber pretreatment on the fibrillation efficiency. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116342>
- Velásquez-Cock, J., Gañán, P., Gómez, H. C., Posada, P., Castro, C., Dufresne, A., & Zuluaga, R. (2018). Improved redispersibility of cellulose nanofibrils in water using maltodextrin as a green, easily removable and non-toxic additive. *Food Hydrocolloids*, 79, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.024>
- Wang, L., Li, K., Copenhaver, K., Mackay, S., Lamm, M. E., Zhao, X., Dixon, B., Wang, J., Han, Y., Neivandt, D., Johnson, D., Walker, C.C., Ozcan, S., & Gardner, D.J. (2021). Review on nonconventional fibrillation methods of producing cellulose nanofibrils and their applications. *Biomacromolecules*, 22, 10, 4037–4059. <https://doi-org.sid2nomade-2.grenet.fr/10.1021/acs.biomac.1c00640>

Chapitre V

*Extrusion de pâtes cellulosique en présence du PVOH : Application à
l'élaboration de film mince PVOH/NFC pour l'emballage*

Table de matière

Chapitre V Extrusion de pâtes cellulosique en présence du PVOH : Application à l'élaboration de film mince PVOH/NFC pour l'emballage.....	190
V.1. Introduction.....	194
V.2. Matériels et méthodes	197
V.2.1. Matériaux	197
V.2.2. Préparation des films composites PVOH/NFC	198
V.2.3. Oxydation par le système TEMPO/NaClO/NaBr	198
V.2.4. Oxydation periodate	199
V.2.5. Microscopies	199
V.2.5.1. Microscopie optique.....	199
V.2.5.2. Microscopie électronique à balayage	199
V.2.5.3. Microscopie électronique en transmission.....	199
V.2.6. Diffraction des rayons X	199
V.2.7. Transmittance	199
V.2.8. Turbidité.....	200
V.2.9. Propriétés barrières.....	200
V.2.9.1. Perméation à la vapeur d'eau	200
V.2.9.2. Perméation à l'oxygène.....	200
V.2.10. Propriétés mécaniques.....	200
V.2.10.1. Essai de traction	200
V.2.10.2. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	200
V.2.11. Propriétés thermiques.....	200
V.2.11.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	200
V.2.11.2. Analyse thermogravimétriques (ATG).....	201
V.2.12. Spectroscopie Infra-rouge FTIR	201
V.2.13. Angle de contact.....	201
V.3. Résultats et discussions	201
V.3.1. Caractérisation des suspensions PVOH/NFC	201
V.3.2. Caractérisation des films composites PVOH/NFC	204
V.3.2.1. Évaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des films	208
V.3.2.2. Morphologie et structure des films composites PVOH/NFC.....	209
V.3.2.3. Propriétés optiques des films PVOH/NFC.....	211
V.3.2.4. Propriétés mécaniques des composites	212

V.3.2.5. Propriétés barrières des films PVOH/NFC	218
V.4. Essais de développement d'un emballage papier barrière à partir d'un mélange PVOH/NFC par couchage	222
V.5. Conclusion	223
Références	224

Liste des figures

Figure V.1: Images de MET de préparations des suspensions NFC-T (A-C) et NFC-P (D-F) colorées négativement.	203
Figure V.3: Thermogrammes de DSC : (A) chauffage 1, (B) refroidissement des films PVOH/NFC-T à différents teneurs en NFC ; (C) évolution du taux de cristallinité en fonction de NFC et (D) agrandissement de la zone de la T_g au niveau de chacun des thermogrammes.	205
Figure V.4: Thermogramme DSC (A) chauffage 1, (B) refroidissement des films PVOH/NFC-P à différents teneurs en NFC.	206
Figure V.5: Courbes ATG (A) des films PVOH/NFC-T (B) des films PVOH/NFC-P à différents teneurs en NFC.	207
Figure V.6: Spectres de FTIR des films PVOH/NFC-T (A) et PVOH/NFC-P (B) à différents teneurs en NFC.	207
Figure V.7: Profils de DRX des films PVOH/NFC-T(A) et PVOH/NFC-P (B) à différents teneurs en NFC.	208
Figure V.8: Angle de contact en fonction du temps pour une goutte d'eau déposée sur des films PVOH/NFC-T (A) et PVOH/NFC-P (B) ; (C) Angle de contact statique en fonction du taux de NFC.	209
Figure V.9: Images MEB de fracture de films de PVOH pur (A), PVOH/NFC-T (B,C) et PVOH/NFC-P (D-E-F).	210
Figure V.10: Images MEB des surfaces de fracture de films de PVOH pur (A), PVOH/NFC-T (B,C) et PVOH/NFC-P (D,E).	210
Figure V.11: Courbes de transmittance des films composites en fonction du taux de NFC : (A) PVOH/NFC-T, (B) PVOH/NFC-P ET, (C) photos des films PVOH/NFC-T.	212
Figure V.12: Courbes de traction des films PVOH/NFC-T(A), PVOH/NFC-P(B) et PVOH (C).	213
Figure V.13: Courbe d'évolution de la contrainte à la rupture et du module d'Young (A,B) films PVOH/NFC-T, (C,D) films PVOH/NFC-P.	214
Figure V. 14: Evolution du module d'élasticité E (établi à partir des courbes de traction, du modèle de percolation et du modèle de Halpin-Tsai) du composite en fonction de la fraction volumique de nanocellulose.	216
Figure V.15: Evolution du module de conservation E' en fonction de la température des films PVOH/NC à différents teneurs en NC, pour PVOH/NFC-T (A), PVOH/NFC-P (B)..	218
Figure V.16: Evolution de l'OTR des films composites PVOH/NFC-T (A,B) et PVOH/NFC-P (C,D) en fonction de la masse de NFC.	220
Figure V.17: Superposition du taux de cristallinité évalué par DSC et en cristallisation du PVOH/NFC-T, avec les données de l'OTR, à différents taux de NFC-T.	220
Figure V.18: Evolution du WVTR des films PVOH/NFC en fonction de la masse de NFC.	221
Figure V.19: Photos de l'évolution de la goutte de l'huile sur la surface du film PVOH/NFC durant 24 h.	222

Liste des tableaux

Tableau V.1: Propriétés mécaniques des films composites PVOH/NFC et des films de PVOH seul.	197
Tableau V.2: Taux de défibrillation et turbidité des composites PVOH/NFC-T, PVOH/NFC-P.	204
Tableau V.3: Données mécaniques et morphologiques utilisés dans la modélisation de percolation et de H-T.	215

V.1. Introduction

La raréfaction des réserves de pétrole et la prise de conscience croissante de l'importance de l'environnement qui a émergé dans les années 1990 ont conduit les populations à comprendre l'impact de leurs actions sur la santé de notre planète. De ce fait, de nombreuses normes environnementales ont vu le jour ces dernières années afin de réduire nos émissions de CO₂ et nos quantités de déchets, d'améliorer les procédés de recyclage, ou encore de limiter notre dépendance aux matériaux d'origine fossile.

Pour répondre au mieux à ces préoccupations écologiques, les recherches ont mis en lumière la combinaison de matériaux existants, plutôt que leur synthèse en vue d'obtenir des nouveaux matériaux ayant de meilleures propriétés. C'est pourquoi le secteur des matériaux composites connaît une croissance rapide et s'est tourné vers une nouvelle gamme de produits plus respectueux de l'environnement : les matériaux biocomposites. Ces matériaux ont l'avantage d'intégrer tout ou partie d'éléments biosourcés et sont de ce fait recyclables et biodégradables.

Dans le cadre de l'élaboration de matériaux composites entièrement biodégradables aux propriétés améliorées, l'utilisation des biopolymères présente une opportunité respectueuse de l'environnement pour remplacer ou diminuer l'utilisation des polymères conventionnels à base de produits pétrosourcés. Récemment, de nombreux travaux se sont intéressés à l'incorporation de la nanocellulose pour renforcer des matrices polymères en raison de leurs propriétés mécaniques intéressantes. Plus spécifiquement, les NFC oxydés (Kargupta et al., 2021; Syverud et al., 2011) ou les NFC natifs riches en hémicellulose (Galland et al., 2015; Yang et al., 2020) suscitent un intérêt croissant car leur production exige moins de consommation d'énergie. De plus, sous forme de film dans lesquels les NCF sont orientées aléatoirement dans le plan, le module d'Young est plus élevé que les autres polymères : 15-20 GPa contre, par exemple, 3-4 GPa pour les polymères vitreux isotropes (Benítez et al., 2017). D'autre part, le PVOH a été largement utilisé dans le domaine des composites (Haque et al., 2021; Jain et al., 2017; Khoramabadi et al., 2020) grâce à sa solubilité, ses excellentes caractéristiques filmogènes, sa non-toxicité et ses bonnes propriétés d'étirement et de gonflement.

Quelques études ont décrit les propriétés des composites PVOH/NFC. La plupart des recherches n'ont considéré l'introduction que d'une faible quantité de NFC (0.03 à 15 % au maximum). D'après nos connaissances, seules deux études ont signalé l'utilisation de plus de 50 % de NFC dans le PVOH. Dans la première étude, les NFC ont été isolées à partir de copeaux

de betteraves sucrières par un traitement mécanique à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression. Les matériaux ont présenté des performances mécaniques significativement meilleures pour le composite PVOH/NFC par rapport au PVOH seul (Leitner et al., 2007). Dans la seconde étude, les NFC ont été obtenues à partir d'une pâte de papier en combinant le broyage mécanique et l'homogénéisation à haute pression. L'introduction des NFC a permis d'améliorer la cristallinité, la résistance mécanique, le module d'Young, la température de transition vitreuse (T_g) et la stabilité thermique de la matrice PVOH (Liu et al., 2013).

Diverses études ont examiné les caractéristiques des composites PVOH/NC en utilisant différents types et procédés de production de nanocellulose. Une étude a rapporté les propriétés thermiques et mécaniques des films composites PVOH/MFC (Lu et al., 2008). La cellulose microfibrillée a été séparée de la pâte kraft par un procédé mécanique, puis utilisée comme renfort dans la matrice de PVOH. Les films composites ont été préparés par moulage à différentes proportions de MFC allant de 1.5 à 15 %. Les observations par MET ont montré que le renforcement par les MFC s'établissait via un réseau interconnecté de fibrilles ayant un diamètre de 10-100 nm. Les résultats ont montré que la stabilité thermique des films composites de PVOH est légèrement augmentée avec l'ajout de MFC. Un autre travail a porté sur les composites entièrement biodégradables à base de MFC mélangées à du PVOH en utilisant le glyoxal comme un agent de réticulation (Qiu et al., 2012). Dans ces travaux, les composites PVOH/MFC réticulés et non-réticulés ont été comparés. Les résultats montrent que l'agent de réticulation entraîne une amélioration notable des propriétés mécaniques des composites. D'autres travaux ont caractérisé des films composites PVOH/NFC avec des charges en NFC allant de 0 à 5% (Wang et al., 2018). Les nanofibrilles de cellulose obtenues à partir de fibres de paille de riz ont été traitées chimiquement par oxydation TEMPO puis mécaniquement par explosion à la vapeur. Les films composites ont été préparés par moulage. Les résultats montrent que la dispersion des fibres est plus uniforme dans les films composites qui ont de meilleures propriétés mécaniques et une plus grande transparence.

Une autre étude a examiné l'effet de NFC de paille de riz (*Oryzasativa* L.) obtenues par homogénéisation à haute pression et incorporées dans une matrice de PVOH (Wu et al., 2019). Des composites ont été préparés avec des taux variables de NFC allant de 0 à 0,17 %. Les résultats ont montré que les films PVOH contenant 0,03 % de NFC avaient une résistance moyenne à la traction et un module de 32 et 21 % plus élevé, respectivement, que les films PVOH pur. En outre, la température de transition vitreuse du film chargé a augmenté de 51,6 % à 82,6 % avec la fraction de NFC. Aussi, l'analyse thermogravimétrique a montré que les films

composites avaient une stabilité thermique significativement plus élevée que les films de PVOH pur.

Une étude plus récente a effectué une comparaison des propriétés de films composites PVOH/NCC et PVOH/NFC contenant 6 % de nanocellulose par rapport au PVOH (Li et al., 2022). Une solution filmogène de chaque mélange a été coulée et un champ magnétique homogène a été appliqué pendant le séchage. L'influence de l'alignement des particules a été examinée en termes de microstructure, d'interactions intermoléculaires et de cristallinité, ainsi que de migration de l'eau. Le champ magnétique appliqué a induit l'orientation des particules de nanocellulose. Les résultats montrent que les propriétés mécaniques, barrières et hydrophobes, ainsi que la stabilité thermique des deux mélanges ont été améliorées grâce à la structure uniforme formée par l'alignement magnétique induit de la nanocellulose. Aussi, le champ magnétique appliqué a diminué la fluidité du film et a augmenté le nombre de molécules d'eau liées au PVOH. Le **Tableau V.1** rassemble les résultats des propriétés mécaniques des composites PVOH/NFC. Nombreuses sont les méthodes pour préparer les composites PVOH/NFC (Cai et al., 2016; Tang et al., 2008), non seulement avec les NFC qui ont été utilisées comme renfort dans le PVOH, mais aussi avec les NCC (Lee et al., 2016; Silvério et al., 2013; Sirviö et al., 2015; Xu et al., 2020) ainsi que la cellulose carboxyméthylée (Khoramabadi et al., 2020).

Dans ce chapitre, les performances des composites incorporant deux types de nanocellulose (les NFC obtenues par oxydation TEMPO déjà utilisées dans la partie précédente ou les NFC obtenues par oxydation periodate) dans du PVOH seront présentées. Des quantités variables de NFC ont été ajoutées dans le PVOH afin d'évaluer le potentiel de renforcement de la nanocellulose. Par ailleurs, la morphologie a été étudiée et les propriétés barrières, la transparence, et l'angle de contact mesurés dans le but de déterminer le potentiel du système PVOH/NFC pour former des films à haut effet barrière.

Des films de PVOH/NFC-TEMPO (PVOH/NFC-T) et PVOH/NFC-periodate (PVOH/NFC-P) ont été préparés avec différentes fractions massiques allant de 10 à 90% en poids de NFC. Les papiers ont été obtenus par la méthode d'écoulement décrite dans la suite.

Tableau V.1: Propriétés mécaniques des films composites PVOH/NFC et des films de PVOH seul.

Films	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)	Type de NFC	Référence
10 % NFC PVOH	1033 248	25,2 331	53,2 34,1	Daicel Chemical Industries, Japan	Qiu & Netravali, 2012
0.03 % NFC PVOH	707 522	- -	50,8 34,5	Paille de riz (<i>Oryzasativa</i> L.) Homogénéisation à haute pression	Wu et al., 2019
10 % NFC PVOH	5400 3800	- -	60 37	Pâte kraft par un procédé mécanique	Lu et al., 2008
6 % NFC	-	371,71	25,31	NFC par oxydation TEMPO	Li et al., 2022
5 % NFC PVOH	- -	85 148	48 40	Paille de riz oxydation TEMPO suivie d'une explosion à la vapeur	Wang et al., 2018
50 % NFC PVOH	5300 250	1,6 22,7	61 17	Copeaux de betteraves sucrières Homogénéisation à haute pression	Leitner et al., 2007
60 % NFC PVOH	1022 164	19,1 247,8	55,6 29,7	Pâte de papier broyage et Homogénéisation à haute pression	Liu et al., 2013

V.2. Matériels et méthodes

V.2.1. Matériaux

La pâte d'eucalyptus non séchée (NDP) de Torraspapel à 50 % de teneur en eau a été utilisée comme source de fibres cellulosiques afin d'obtenir des NFC par les prétraitements chimiques adoptés ainsi que pour l'extrusion. Le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO), le bromure de sodium (NaBr), le (méta)periodate de sodium (NaIO₄) et le PVOH (Mowiol 20-98) provenaient de Sigma Aldrich. Le degré d'hydrolyse du PVOH était de 98 %

et son poids moléculaire de 125000 g/mol. Des solutions de PVOH ont été préparées de 1 et 15 % en masse en dissolvant lentement la poudre de PVOH dans l'eau distillée par agitation constante à 90 °C pendant 2 h. La solution d'hypochlorite de sodium (NaClO) était un produit commercial dont la concentration en ClO^- était d'environ 2,7 %, comme déterminé par titrage volumétrique avec du thiosulfate de sodium.

V.2.2. Préparation des films composites PVOH/NFC

La suspension de NFC a été ajoutée à la solution de PVOH et le mélange a été agité pendant 1 min avec un vortex, suivi d'un traitement ultrasons durant 3 min du mélange PVOH/NFC à une amplitude de 70 % de puissance. Le sonicateur utilisé fonctionne à une fréquence basse de 20 kHz. Il est équipé d'une sonde ayant un diamètre de 25 mm et une puissance de 400 W.

Les composites PVOH/NFC ont été préparés avec des concentrations massiques de NFC entre 10 à 90 %. Chaque solution composite a été séchée à 40 °C pendant 24 h dans un four conventionnel pour former les films. L'épaisseur des films composites PVOH produits était d'environ $40 \pm 3 \mu\text{m}$ (Mode de mesure détaillé dans le chapitre II). Les films ont été soumis à un processus de traitement thermique rapide en utilisant une thermopresse. Les films ont été soumis à une pression de 8 bar et à une température de 120 °C pendant 3 minutes. Après le pressage, des mesures d'épaisseur ont été effectuées sur les films, mais aucune variation notable n'a été observée.

V.2.3. Oxydation par le système TEMPO/NaClO/NaBr

L'oxydation a été réalisée au moyen du système TEMPO/NaClO/NaBr. Dans des conditions de pH basique, suivant la procédure décrite dans nos travaux antérieurs (Trigui et al., 2022). Brièvement, des fibres de cellulose (5 g) ont été dispersées dans 500 mL d'eau contenant le radical TEMPO (250 mg) et du NaBr (0,8 g). Le mélange a été maintenu à environ 5 °C sous agitation et la solution de NaClO a été ajoutée goutte à goutte pendant 2 h. Le pH a été maintenu autour de 10 par l'ajout continu d'une solution aqueuse de NaOH à 0,1 M. Les fibres ont ensuite été récupérées par filtration et abondamment lavées à l'eau jusqu'à obtention d'un pH neutre. Le volume de NaClO a été ajusté à 85 mL afin d'obtenir des fibres prétraitées avec un teneur en carboxyle de 350 $\mu\text{mol/g}$. Le taux de carboxyle a été mesuré par dosage conductimétrique comme décrit dans nos précédents travaux (Trigui et al., 2020).

V.2.4. Oxydation periodate

L'oxydation periodate de la pâte de cellulose a été réalisée comme suit : 2,5 g de pâte jamais séchée ont été mélangés à 200 mL d'eau puis 4,3g de NaIO₄ ont été ajoutés et le récipient de réaction a été recouvert d'une feuille d'aluminium pour empêcher la décomposition du periodate. Le mélange réactionnel a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique dans un bain-marie à 40 °C pendant 48h. Le produit a ensuite été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée pour éliminer les composés contenant de l'iode. La teneur en aldéhyde a été déterminée en utilisant une réaction d'oxime selon une procédure décrite au Chapitre II.

V.2.5. Microscopies

V.2.5.1. Microscopie optique

Des gouttes de suspension de fibres ou de NFC (environ 0,05 % p/v) ont été déposées entre lame et lamelle de verre puis observées avec un microscope Zeiss Axio équipé d'une caméra numérique AxioCamMRc5.

V.2.5.2. Microscopie électronique à balayage

La surface et la section transverse après fracture des films nanocomposites PVOH/NFC ont été observées à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires dans un microscope Zeiss GeminiSEM 500 équipé d'un canon à émission de champ (FE) et fonctionnant à une tension d'accélération de 2-5 kV.

V.2.5.3. Microscopie électronique en transmission

Les échantillons ont été observés avec un microscope JEOL JEM 2100-Plus fonctionnant à une tension de 200 kV. Les images ont été enregistrées avec un appareil photo numérique Gatan Rio 16.

V.2.6. Diffraction des rayons X

Des clichés bidimensionnels ont été enregistrés sur des image plates Fujifilm exposées pendant environ 1 h et lues hors-ligne dans un appareil Fujifilm BAS1800-II. Les clichés 2D numérisés ont alors été convertis en profils par un calcul de moyennage rotationnel.

V.2.7. Transmittance

Les propriétés optiques des films composites ont été évaluées à l'aide d'un spectromètre UV-Vis Lambda 35 (Perkin Elmer, USA), en mesurant la transmittance entre 800 et 400 nm.

V.2.8. Turbidité

La turbidité des suspensions PVOH/NFC diluées à 0,2% a été déterminée à l'aide d'un turbidimètre AL450T-IR 1100 NTU. Cinq mesures ont été réalisées pour chaque échantillon.

V.2.9. Propriétés barrières

V.2.9.1. Perméation à la vapeur d'eau

Le taux de perméation à la vapeur d'eau (WVTR pour *water vapor transmission rate*) des échantillons a été déterminé conformément à la norme ISO 2528. Ce taux indique la quantité de vapeur d'eau qui traverse l'échantillon par unité de surface par unité de surface pour un temps et des conditions donnés. Comme expliqué au **Chapitre II**, les échantillons ont été placés sur des plats contenant du sel anhydre CaCl₂ et le système a été fermé hermétiquement par de la cire. Les plats ont ensuite été stockés à température et humidité constantes (23 °C, 50 % HR).

V.2.9.2. Perméation à l'oxygène

Le taux de perméation à l'oxygène (OTR pour *oxygen transmission rate*) des échantillons a été mesuré avec l'analyseur M8001 selon la norme ISO 15105. Une face de l'échantillon a été exposée à un flux d'oxygène et la quantité de molécules diffusant à travers le matériau testé a été mesurée par le détecteur d'oxygène. Au moins deux répliques ont été analysées sur une surface comprise entre 3 et 5 cm² selon les échantillons disponibles.

V.2.10. Propriétés mécaniques

V.2.10.1. Essai de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur des films rectangulaires de 40 µm d'épaisseur (20 mm × 5 mm), à l'aide d'un rhéomètre ARES G2 (TA Instruments) à une vitesse de 10 mm/min. Les échantillons ont été stockés pendant 2 jours à 25 °C et 50% HR. Cinq essais ont été effectués pour chaque échantillon.

V.2.10.2. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les essais DMA ont été réalisés l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (DMA) PYRIS™ Diamond commercialisé par Perkin-Elmer, Waltham. L'acquisition des données est effectuée avec un logiciel fourni avec l'appareil. Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de chauffage de 2°C/min dans une plage de température de -20 à 140°C sous un balayage d'air et d'azote à une fréquence 1 Hz.

V.2.11. Propriétés thermiques

V.2.11.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes DSC ont été enregistrés sous atmosphère d'azote à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel Perkin-Elmer. Environ 8 mg de chaque échantillon ont été

emballés hermétiquement dans une coupelle en aluminium. Pour la cristallisation non-isotherme, les échantillons ont été chauffés de 25 à 200 °C, puis refroidis à 25 °C et réchauffés à 200 °C. La même vitesse de chauffage/refroidissement de 10 °C/min a été adoptée pour tous les cycles.

Le degré de cristallinité, X_c , a été calculé à l'aide de l'équation 1 :

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times W_{PVOH}} \quad (1)$$

où ΔH_m est l'enthalpie de fusion, ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion théorique du PVOH 100 % cristallin (161 J/g) et W_{PVOH} est la fraction massique du PVOH dans le composite.

V.2.11.2. Analyse thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un analyseur thermogravimétrique (TGA 400 Perkin Elmer). Les échantillons étaient d'environ 10 mg et le cycle de chauffage allait de 50 à 600 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous flux d'air.

V.2.12. Spectroscopie Infra-rouge FTIR

Les spectres FTIR ont été réalisés à l'aide d'un appareil Spectrum 100 FT-IR de Perkin Elmer équipé d'un accessoire de réflexion ATR (Ge/Ge).

V.2.13. Angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées en déposant des gouttes de liquide calibrées sur la surface des films à l'aide d'un analyseur de forme de gouttes OCA 15 de Dataphysics, équipé d'une caméra CCD à haute résolution, travaillant à une acquisition de 50 images par seconde.

V.3. Résultats et discussions

V.3.1. Caractérisation des suspensions PVOH/NFC

L'évolution de la morphologie des fibres de cellulose avant et après les oxydations par TEMPO ou periodate a tout d'abord été étudiée par microscopie optique (**Figure V.1**). Les fibres vierges sont composées de différents éléments cellulaires, comprenant les fibres longues, les éléments vasculaires d'environ 15 µm de largeur (**Chapitre III**), les cellules étirées lamellaires et les trachéides. Dans le cas des fibres oxydées au periodate, une morphologie hétérogène est observée ([Trigui et al., 2020](#)). Les fibres présentent des régions gonflées en forme de ballon qui s'expliquent par l'expansion radiale de la cellulose dans la paroi secondaire, provoquant l'éclatement de la paroi primaire. Les fibres traitées par oxydation periodate n'ont pas de taille uniforme et présentent une distribution en largeur et en longueur. Cependant, la plupart des fibres ont été bien gonflées et fragmentées tout en sachant que les NFC-P n'ont pas subi

d'extrusion. C'est l'effet du traitement chimique. La densité des groupements aldéhydes formés était suffisante pour diminuer la cohésion des nanofibrilles et favoriser leur défibrillation.

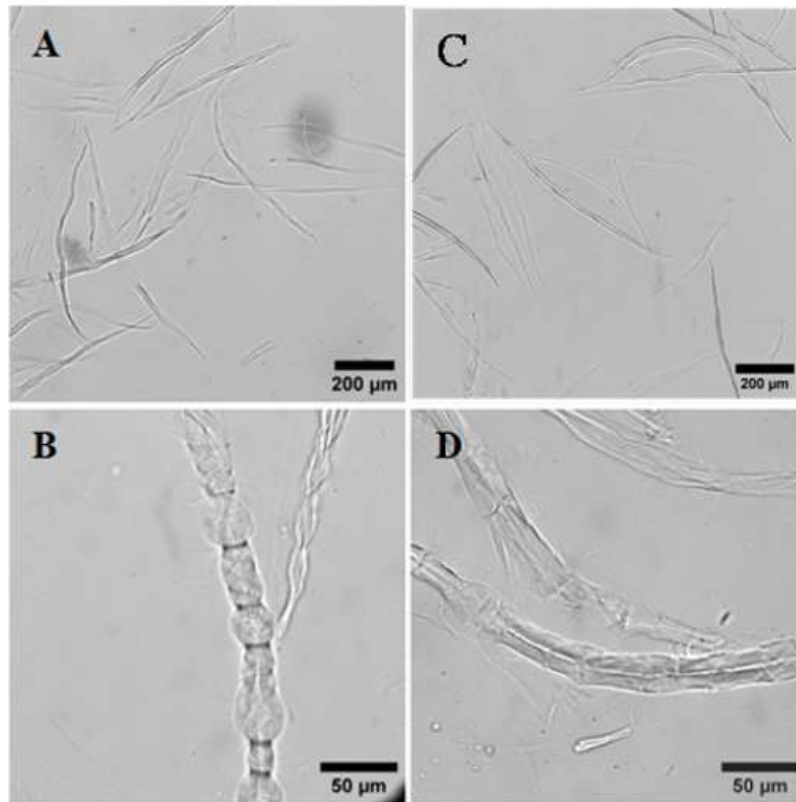


Figure V.1: Micrographies optiques de NFC-T (A,B) et NFC-P (C,D).

Afin de démontrer le succès de la désintégration des fibres en NFC, nous avons aussi observé des suspensions composites PVOH/NFC-T et PVOH/NFC-P par MET. Les suspensions ont été centrifugées pour séparer la fraction peu fibrillée et c'est le surnageant dilué qui a été observé après coloration négative (**Figure V.2**). Les images de MET de la suspension de PVOH/NFC-T montrent à la fois des fragments de fibres, certes gonflées par le prétraitement, mais partiellement fibrillées (**Figure V.2A,B**), et de nanofibrilles individualisées mais enchevêtrées sous forme de réseaux (**Figure V.2C**). Malgré la présence de coudes, ces nanofibrilles sont restées longues (jusqu'à quelques μm) et possèdent des segments rectilignes. L'échantillon NFC-P présente un aspect très différent. Visualisée aux mêmes échelles, la préparation contient des agrégats d'éléments cellulosique plus courts (**Figure V.2D**). Il est difficile d'évaluer la longueur des éléments car même après homogénéisation mécanique (vortex ou sonication ménagée), il n'a pas été possible de bien les séparer. Ceux-ci restent sous forme d'agrégats plus ou moins denses. Dans certains agrégats, les éléments sont associés plus

ou moins parallèlement (**Figure V.2E**), ce qui suggère qu'ils appartiennent à des fragments de fibres, tandis, que sur les bords, on distingue des éléments dont les dimensions se rapprochent plutôt de celles de NCC (50-300 nm de longueur - **Figure V.2F**). Nous n'avons pas observé ces nanocristaux seuls en dehors de ces agrégats. Il existe certainement des éléments plus longs mais possédant de nombreux coudes, ce qui justifie peut-être aussi un certain degré d'enchevêtrement. Malgré cette différence morphologique marquée et en raison de l'absence de données quantitative plus précise, nous avons choisi de conserver la dénomination NFC-P dans le reste du manuscrit. A plus fort grossissement, on peut constater que la fraction bien fibrillée dans NFC-T correspond à des nanofibrilles individuelles (environ 3 nm de diamètre), tandis que les éléments dans NFC-P semblent formés de quelques cristallites accolés qui n'ont pas été séparées par le traitement.

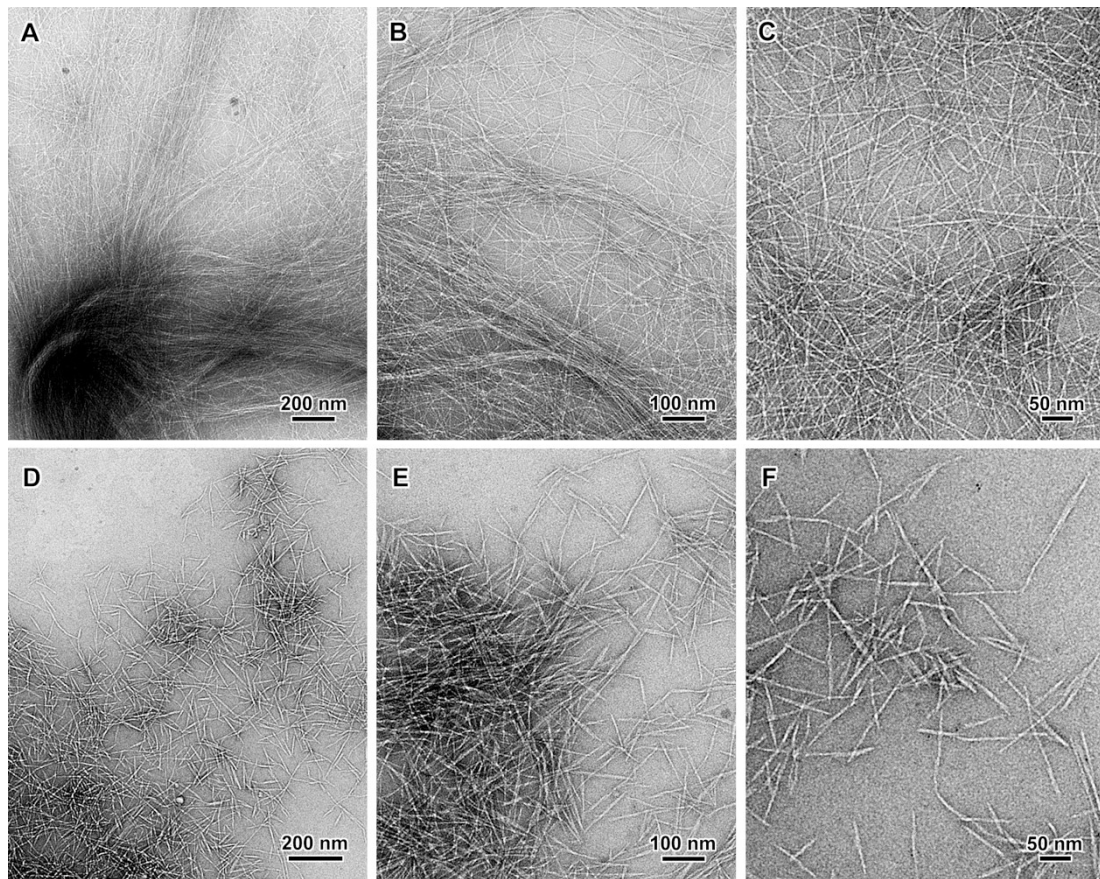


Figure V.1: Images de MET de préparations des suspensions NFC-T (A-C) et NFC-P (D-F) colorées négativement.

Le taux de fibrillation et de la turbidité fournissent des indices quant à la présence potentielle de nanoparticules de cellulose dans le milieu. Ces deux paramètres offrent des informations complémentaires sur la distribution de taille des particules dans un le mélange. La

turbidité est une mesure de la clarté ou de la transparence d'un liquide. Elle évalue la quantité de particules en suspension dans le liquide qui peuvent diffuser la lumière et rendre le liquide moins transparent. Plus la turbidité est élevée, plus le liquide apparaît trouble ou opaque. Alors que le taux de défibrillation se réfère à la portion d'un matériau qui se trouve à l'échelle nanométrique. Le **Tableau V.2** présente les valeurs de ces deux paramètres.

Tableau V.2: Taux de défibrillation et turbidité des composites PVOH/NFC-T, PVOH/NFC-P.

Echantillon	Turbidité (NTU)	Taux de fibrillation (%)
PVOH/NFC-T	32.0 ±5.0	90 ±2
PVOH/NFC-P	22.4 ±5.0	96 ±2

Les données du **Tableau V.2** révèlent une fraction nanométrique plus élevée pour le PVOH/NFC-P par rapport au PVOH/NFC-T. Ces résultats sont étayés par les valeurs de turbidité qui s'élèvent à 22,4 NTU pour le PVOH/NFC-P et à 32 NTU pour le PVOH/NFC-T. Cela démontre que les nanofibrilles obtenues par oxydation périodate sont de taille plus réduite que celles obtenues par oxydation TEMPO, ce qui est en accord par l'observation des fibres en microscopie optique que par les images TEM.

V.3.2. Caractérisation des films composites PVOH/NFC

Les films PVOH/NC à différents teneurs en NC ont été caractérisés par DSC dans le but d'analyser l'évolution des différentes transitions selon la composition. Pour la matrice PVOH seule, le thermogramme fait apparaître une transition vitreuse T_g vers 70 °C et une fusion vers 221°C (**Figure V.3A**). Dans le cas des NFC-T, il apparaît clairement que le pic de fusion subit un décalage vers le bas, et s'étend sur un domaine de température plus large. De même, l'aire du pic, à partir duquel on calcule la chaleur de fusion et le taux de cristallinité, se réduit d'une façon notable. Une tendance similaire apparaît sur le thermogramme au refroidissement, qui fait apparaître un pic de cristallisation, et une T_g qui n'est pas bien nette (**Figure V.3B**). En portant l'évolution du taux de cristallinité X_c en fonction du taux de NFC, en fusion et en cristallisation (**Figure V.3C**), il apparaît clairement que X_c diminue de manière continue avec l'accroissement du taux de NFC, et s'annule même à partir d'un taux de 60 %.

Cela signifie que l'incorporation des NFC-T, surtout au-delà de 10 %, réduit l'aptitude du PVOH à cristalliser. Au-delà de 50 %, le taux de cristallinité devient quasiment nul. La diminution de la cristallisation du PVOH a été signalé dans la littérature dans le cas des NCC ([Asad et al., 2018](#); [Voronova et al., 2015](#)). Même si le taux de nanocellulose ne dépassait pas

25 % et que l'inhibition totale de la cristallisation n'a pas été observée, cela confirme que l'incorporation des NFC-T dans le PVOH limite son aptitude à la cristallisation, ce qui explique qu'à des taux supérieurs à 50 %, la cristallisation de la matrice PVOH est totalement inhibée. Une raison possible à ce phénomène pourrait être due aux fortes interactions hydrogène entre le PVOH et la surface des NFC-T qui limitent la mobilité des chaînes et s'opposent à l'assemblage des chaînes de PVOH sous forme d'un réseau cristallin.

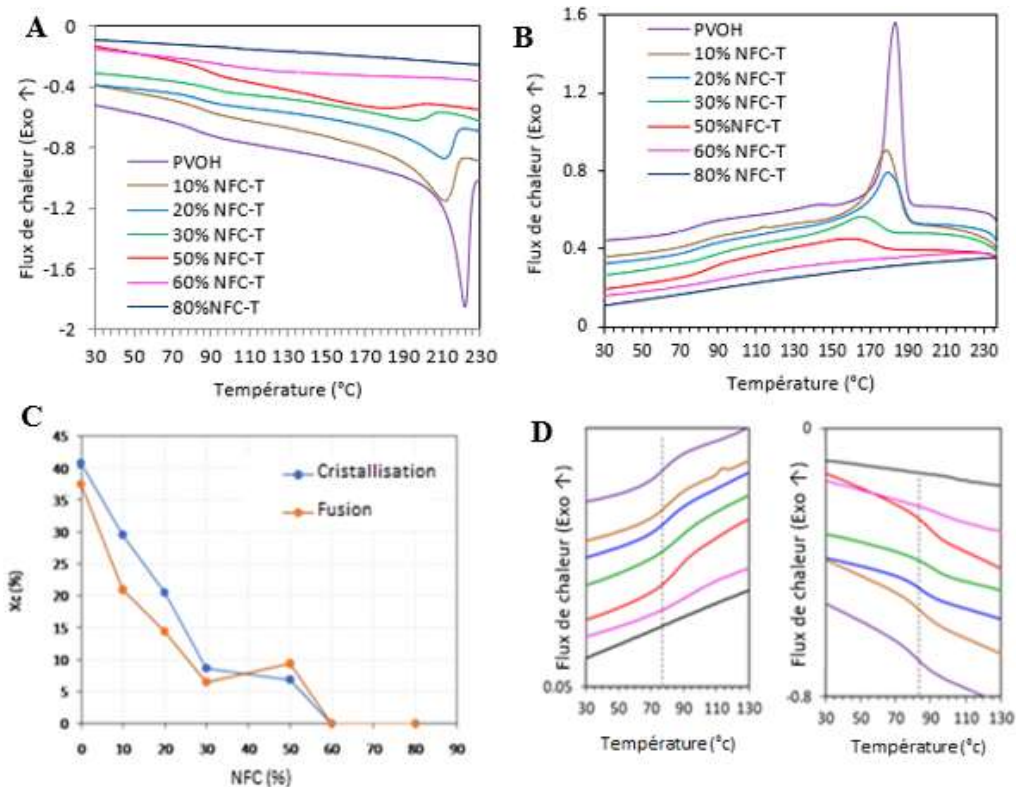


Figure V.2: Thermogrammes de DSC : (A) chauffage 1, (B) refroidissement des films PVOH/NFC-T à différents teneurs en NFC ; (C) évolution du taux de cristallinité en fonction de NFC et (D) agrandissement de la zone de la T_g au niveau de chacun des thermogrammes.

Les thermogrammes de DSC pour les NFC-P sont différents (**Figure V.4**). Une T_g est visible vers 50 °C pour un taux de NC de 20 et 40 %, suivie d'un large endotherme qui s'étend entre 60 et 150 °C, avec un maximum vers 100 °C, suivi d'un pic exothermique vers 190-200 °C, visible pour un taux de NC de 40 à 80 %. Le pic de fusion du PVOH n'apparaît que pour un taux de NFC-P de 20 % et se situe vers 215 °C. Compte tenu de la faible stabilité thermique des NFC-P oxydées par le periodate ([Kim et al., 2001](#)), on impute l'exotherme qui apparaît pour les NFC-P à un processus de dégradation thermique qui entraîne également une dégradation de la matrice PVOH. Le thermogramme au refroidissement révèle la présence d'un pic de cristallisation peu marqué lorsqu'un taux de 20% de NFC est présent. Au-delà de ce pourcentage, la cristallisation

du PVOH est complètement inhibée. Cette observation peut être attribuée aux liaisons chimiques formées entre les groupes aldéhydes du NFC-P et les groupes alcool du PVOH, ce qui entrave le processus de cristallisation.

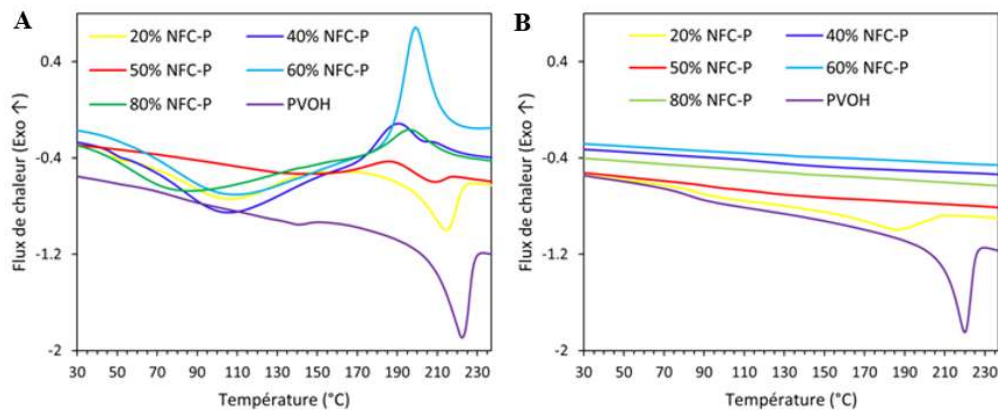


Figure V.3: Thermogramme DSC (A) chauffage 1, (B) refroidissement des films PVOH/NFC-P à différentes teneurs en NFC.

L'influence de l'incorporation de NFC-P sur les propriétés thermiques du PVOH a été examinée par analyse ATG. Les courbes des films composites et du PVOH pur présentent trois phases distinctes pour tous les essais réalisés (**Figure V.5**). Une perte initiale jusqu'à 5% se manifeste entre 30-200 °C pour tous les échantillons due à l'évaporation de l'eau absorbé. Après 200 °C, nous avons clairement observé une différence entre les composites PVOH/NFC et le PVOH seul. Dans le cas PVOH seul, deux inflexions ont été observées, la première de 200 à 380 °C liée décomposition de la chaîne latérale du PVOH et la deuxième de 380-550 °C liée décomposition de la chaîne principale du PVOH ([Giménez et al., 1996](#)). Pour les composites PVOH/NFC des pertes de poids importantes d'environ 80 % en poids ont été observées dans la plage de 210-570 °C pour tous les échantillons, ce qui correspond à la décomposition structurelle du PVOH et à la dégradation thermique partielle de NFC.

La **Figure V.6** montre les spectres Infrarouge du PVOH pur et les films composites PVOH/NFC-T et PVOH/NFC-P. Toutes les bandes caractéristiques correspondant au PVOH sont présentes ([Tadokoro, 1959](#)). Un pic d'absorption important à 1140 cm^{-1} est associé à la vibration symétrique d'étirement C-C, qui indique la présence d'une région cristalline dans le PVOH ([Tadokoro et al., 1956](#)). Une forte bande à 1084 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement de C-O dans les groupes C-O-H. Les deux pics dus aux vibrations de flexion et d'étirement des groupes CH_2 apparaissent à 1414 et 1325 cm^{-1} , respectivement, tandis que le pic à 838 cm^{-1} est attribué au basculement du C-H. Dans le cas des NFC-T, la position du pic

de la vibration d'étirement C-O du PVOH est légèrement déplacée avec l'accroissement du taux de NFC, ce qui pourrait contribuer à l'interaction attendue des groupes hydroxyles de PVOH avec les surfaces hydrophiles des nanofibrilles de cellulose (Reis et al., 2006). La même tendance est obtenue pour les NFC-P, on remarque clairement que la bande caractéristique de groupement C-O est notablement plus étroite avec l'augmentation du taux de NFC-P.

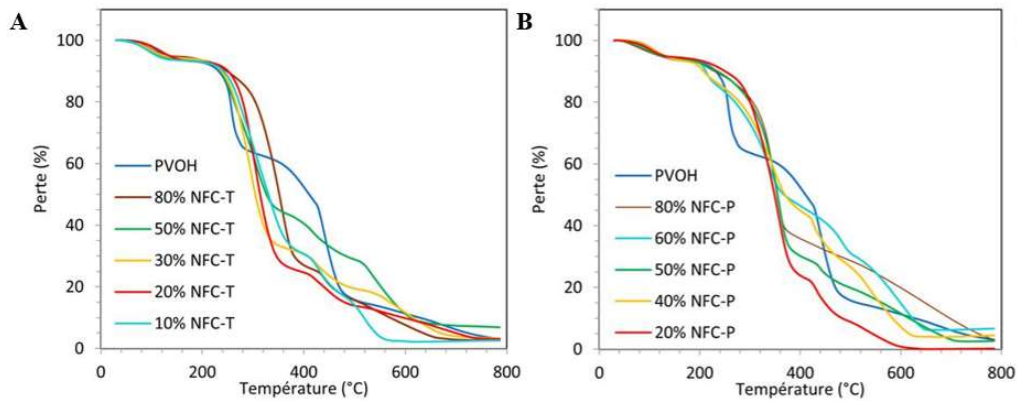


Figure V.4: Courbes ATG (A) des films PVOH/NFC-T (B) des films PVOH/NFC-P à différentes teneurs en NFC.

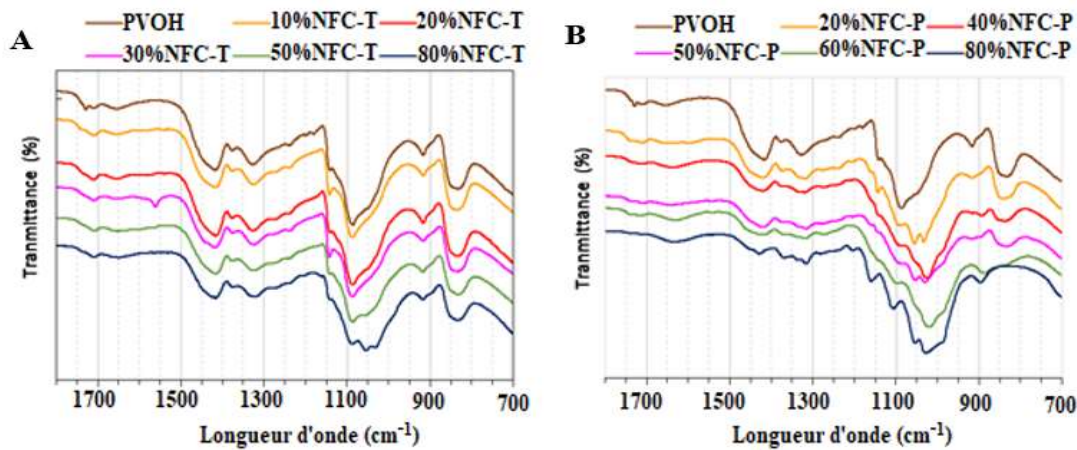


Figure V.5: Spectres de FTIR des films PVOH/NFC-T (A) et PVOH/NFC-P (B) à différentes teneurs en NFC.

Les **Figures V.7A** et **V.7B** montrent les diagrammes de diffraction des rayons X des films PVOH/NFC-TEMPO et PVOH/NFC-periodate respectivement. Pour les films de NFC-T et NFC-P, les profils font apparaître les pics de diffraction typiques de la cellulose I. Selon l'indexation de l'allomorphe I β , le pic large centré vers $2\theta = 16.2^\circ$ correspond au recouvrement des réflexions 1-10 and 110, tandis que les pics , tandis que les pics à 22.4 et 34.6°

correspondent respectivement aux plans réticulaires (200) and (004) (French, 2014). Le profil des NFC-P présente une intensité de la partie amorphe plus élevée que celui des NFC-T, indiquant que les NFC-P sont moins cristallins que les NFC-T. Le profil de diffraction du PVOH est caractérisé par un pic de diffraction large vers $19,8^\circ$ attribué aux plans cristallographiques (101), confirme sa structure semi-cristalline (Popescu, 2017). Le profil des films PVOH/NFC fait apparaître les pics de diffraction de la cellulose I et du PVOH pour les compositions avec un taux inférieur à 50 % en NFC, au-delà, le pic du PVOH devient de moins en moins marqué avec l'accroissement du taux de NFC, et au-delà de 70 %, le pic n'est plus visible. Cela suggère une réduction de la cristallinité du PVOH avec l'incorporation des NFC, ce qui est en accord avec l'analyse des films par DSC.

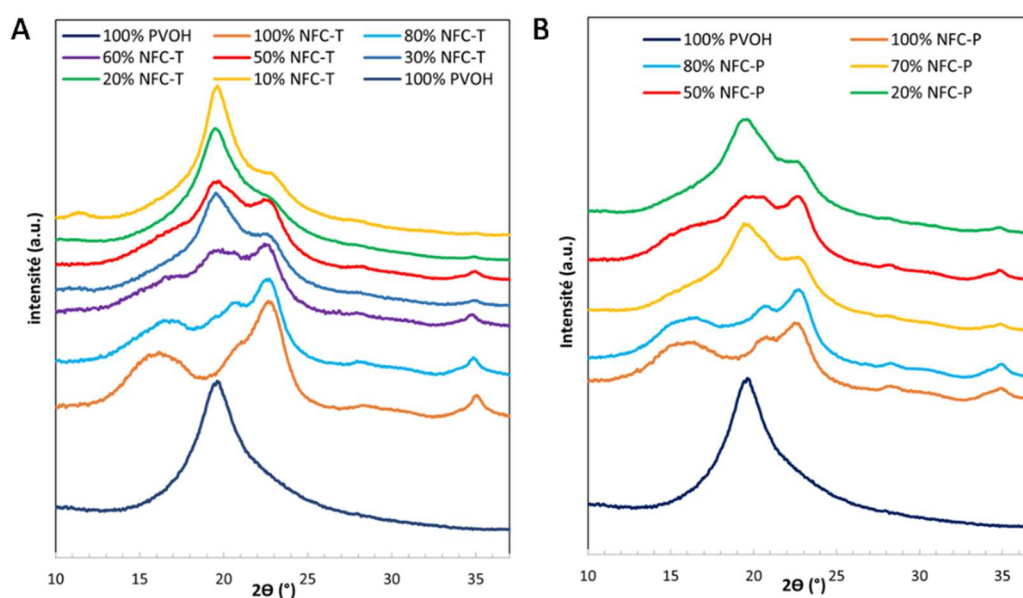


Figure V.6: Profils de DRX des films PVOH/NFC-T(A) et PVOH/NFC-P (B) à différentes teneurs en NFC.

V.3.2.1. Évaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des films

L'hydrophilicité est un facteur crucial à prendre en compte lors de la conception des films à base de cellulose pour les applications d'emballage. Les matériaux hydrophiles absorbent l'humidité et gonflent en cas d'humidité élevée, ce qui dégrade leurs performances barrières. Cette propriété doit être surveillée et, par conséquent, l'angle de contact avec l'eau des films enduits a été étudié (Figure V.8). Le PVOH seul présente un angle de contact vers 30° , indiquant un caractère hydrophile peu marqué, malgré la présence du groupement OH du motif structural de ce polymère. Cela s'explique par le fort engagement des groupements OH dans une interaction intermoléculaire par pont hydrogène, ce qui réduit leur disponibilité pour

s'orienter vers la surface. Avec l'incorporation des NFC, on assiste à une amélioration du caractère hydrophile avec l'augmentation de l'angle de contact.

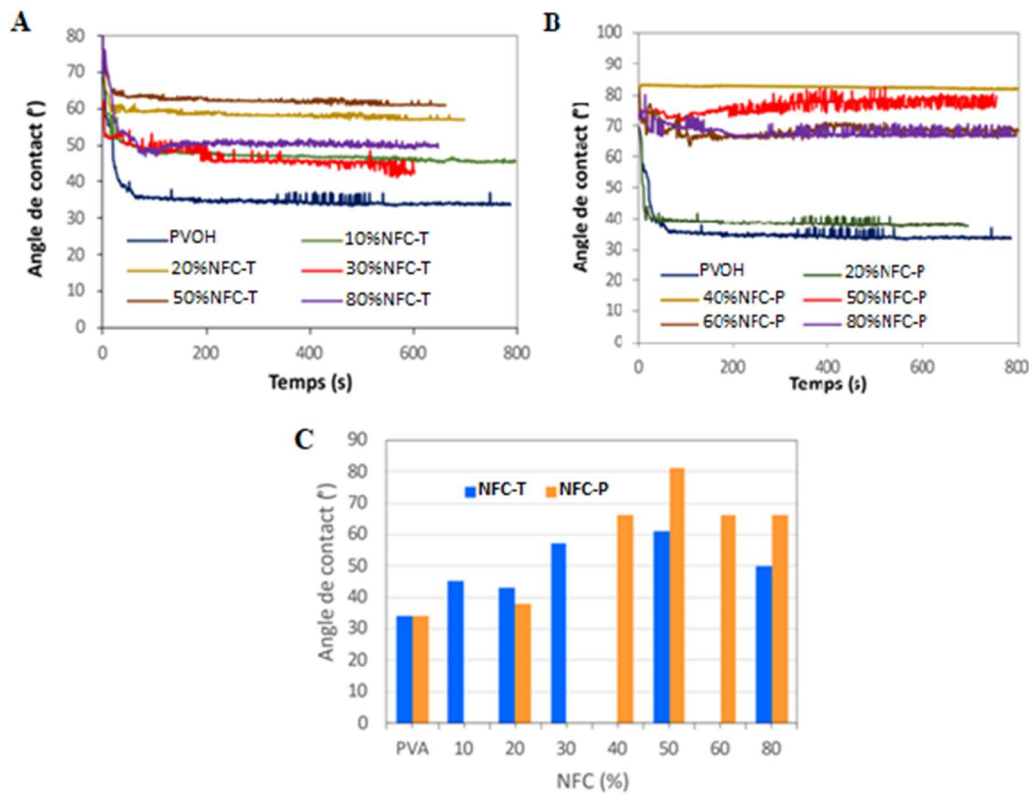


Figure V.7: Angle de contact en fonction du temps pour une goutte d'eau déposée sur des films PVOH/NFC-T (A) et PVOH/NFC-P (B) ; (C) Angle de contact statique en fonction du taux de NFC.

V.3.2.2. Morphologie et structure des films composites PVOH/NFC

La qualité de l'adhésion au sein d'un composite est généralement contrôlée par microscopie. En observant les surfaces de fractures des composites, il est possible d'évaluer l'interface PVOH/NFC en fonction du profil observé. Les images de MEB de la **Figure V.9** présentent la section transverse après fracture des deux types composites. Pour le film 100% PVOH on observe une interface homogène et sans défaut (**Figure V.9A**). L'image de l'interface PVOH/NFC-T révèle une structure en couches habituellement observée similaire à celle généralement observée dans les nanopapiers de NFC sans ajout de polymère ([Henriksson et al., 2008](#); [Trigui et al., 2022](#)). En se référant à la littérature, la présence de cette structure stratifiée a été attribuée à l'agrégation et à la formation de flocons lors de la dernière étape de l'évaporation de l'eau lors de la production du nanopapier par casting ([Benítez et al., 2013](#)). Cette structure est observée pour les NFC-T et NFC-P NFC. A des grossissements plus élevés, les surfaces de fracture des films PVOH/NFC-T et PVOH/NFC-P (**Figure V.10**) sont beaucoup plus rugueuses

que celles du PVOH pur. Ceci est dû à l'incorporation des NFC dans le polymère (Pan et al., 2019; Yuwawech et al., 2015). Par ailleurs, les images montrent que les deux types de NFC sont bien compatibles avec le PVOH. Il ne semble pas y avoir de séparation de phase ou de formation de cavité aux interfaces.

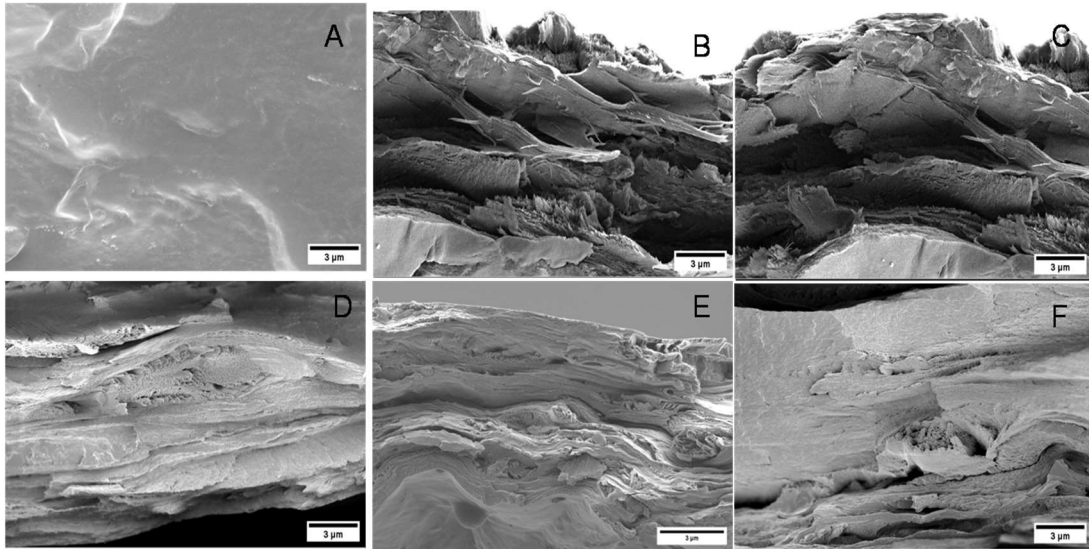


Figure V.8: Images MEB de fracture de films de PVOH pur (A), PVOH/NFC-T (B,C) et PVOH/NFC-P (D-E-F).

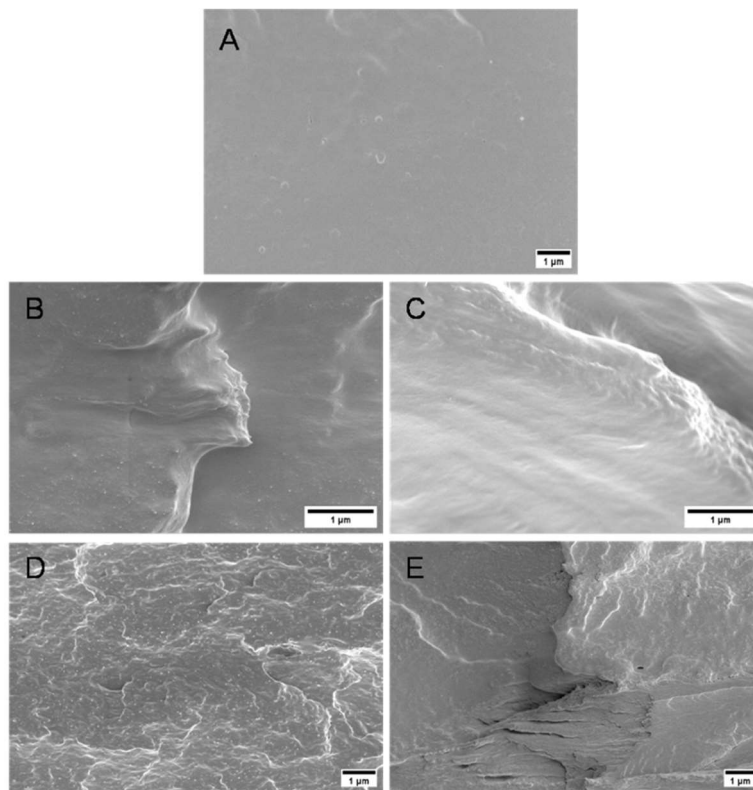


Figure V.9: Images MEB des surfaces de fracture de films de PVOH pur (A), PVOH/NFC-T (B,C) et PVOH/NFC-P (D,E).

V.3.2.3. Propriétés optiques des films PVOH/NFC

La **Figure V.11** présente les photographies et la transmittance des films PVOH/NFC pour les différents pourcentages en masse utilisés. Ces photographies permettent l'évaluation visuelle de la couleur et de la transparence des composites préparés. Diverses propriétés telles que la taille des particules, l'agglomération, la séparation des phases, etc., sont responsables de la transparence globale du système. Comme le montre la **Figure V.11A et V.11B**, le film 100 % PVOH présente une transparence et une clarté extrêmement élevées, comme l'atteste la valeur de la transmittance (T_r) supérieure à 95 %. En revanche, T_r diminue progressivement avec l'ajout du NFC. Dans le cas des NFC-T, T_r est de l'ordre de 65 % pour le film à 80 % NFC-T. Cette réduction de la transparence des films est probablement en raison des effets de diffusion de la lumière engendrée par la présence de NFC. La diffusion de la lumière à travers un film est contrôlée à la fois par la différence d'indice de réfraction entre les phases présentes et par la taille des objets dispersés. Les indices de réfraction du PVOH et de la cellulose sont respectivement de 1,52 et 1,47. La différence de valeur justifie les effets de réfraction et réflexion que subit un la lumière en traversant le film composite. Toutefois, la taille des objets dispersés affecte d'une façon notable également l'intensité, avec une dépendance en D^3 (D : diamètre des objets), ce qui implique que des objets plus gros entraînent une diminution marquée de la transmittance. Pour des objets de taille inférieure à environ 50 nm, les effets de diffusion de la lumière deviennent minimes et la présence des particules n'affecte pas la transparence du film, à condition d'assurer une bonne dispersion. Par conséquent la diminution de T avec l'accroissement du taux des NFC, est vraisemblablement due à la présence d'objets de taille supérieure à 50 nm. Cela pourrait provenir soit de fragments de fibres non-fibrillées, ou d'agrégats de NFC.

L'évolution de la transmittance des films en présence des NFC-P présente la même tendance (**Figure V.11B**) que ceux contenant des NFC-T, avec une diminution progressive de la transmittance avec l'accroissement du taux des NFC, et des valeurs de transmittance supérieure à 65%, même à 80 % de NFC.

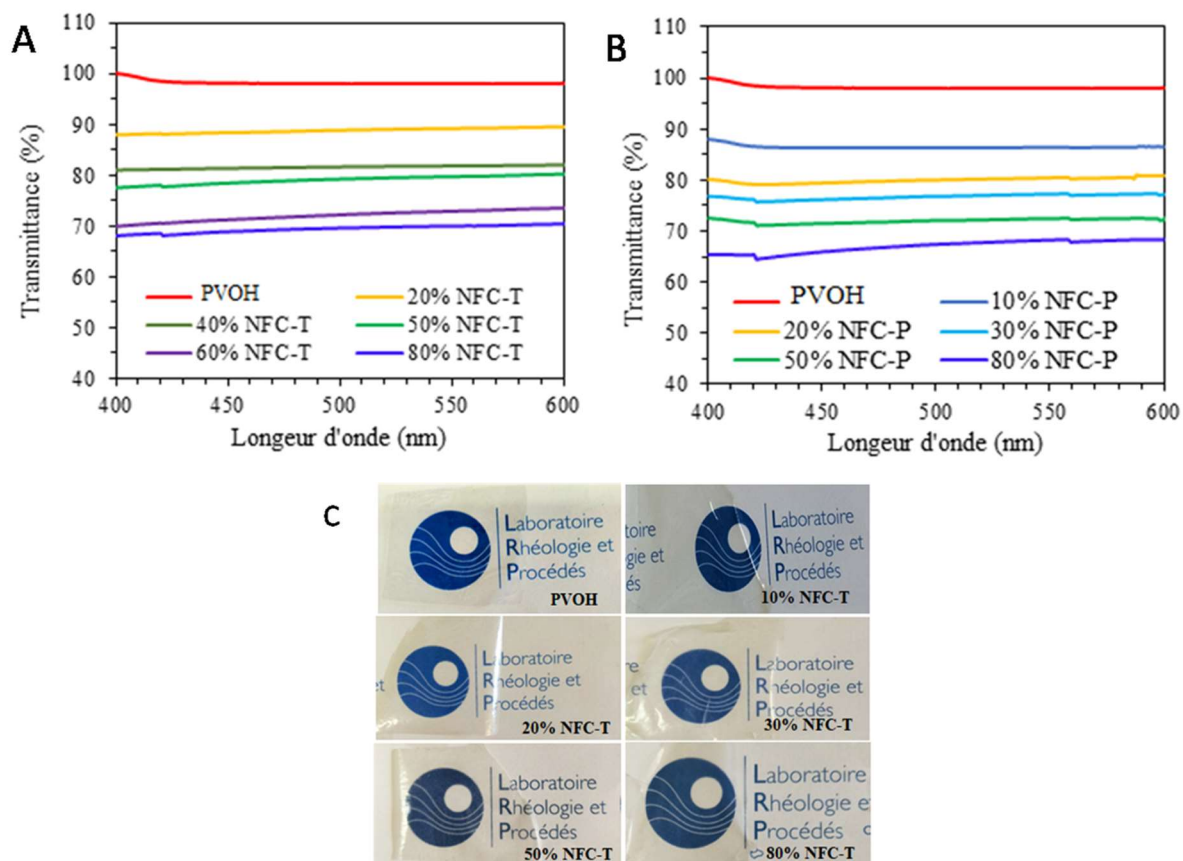


Figure V.10: Courbes de transmittance des films composites en fonction du taux de NFC : (A) PVOH/NFC-T, (B) PVOH/NFC-P ET, (C) photos des films PVOH/NFC-T.

V.3.2.4. Propriétés mécaniques des composites

Pour analyser les propriétés mécaniques des films PVOH contenant différents taux de NFC, des essais de traction ont été réalisés sur tous les films préparés. Les courbes de traction pour les NFC-T extrudés et NFC-P sont présentées sur la **Figure V.12**, à partir desquelles le module en traction (E), la contrainte à la rupture (σ), et l'allongement à la rupture (ϵ) ont été collectés. La diminution de l'allongement à la rupture est associée à la structure rigide du réseau de NFC, qui limite la mobilité de la chaîne des molécules de PVOH (Wang et al., 2020). Les courbes de la **Figure V.13** montrent que l'évolution du module d'Young et la contrainte à la rupture de la gamme des films PVOH/NFC suit presque la même tendance. Deux régimes linéaires pour E et un régime quasi-linéaire pour la contrainte. Cette tendance est obtenue pour les deux types de NFC. Contrairement à l'allongement à la rupture, la résistance à la traction du film a augmenté avec l'incorporation de NFC TEMPO et NFC periodate dans le PVOH de 31,98 à 68,66 MPa et de 31,98 à 65,91 MPa respectivement. Cette augmentation peut être liée à la distribution uniforme de NFC dans la matrice PVOH.

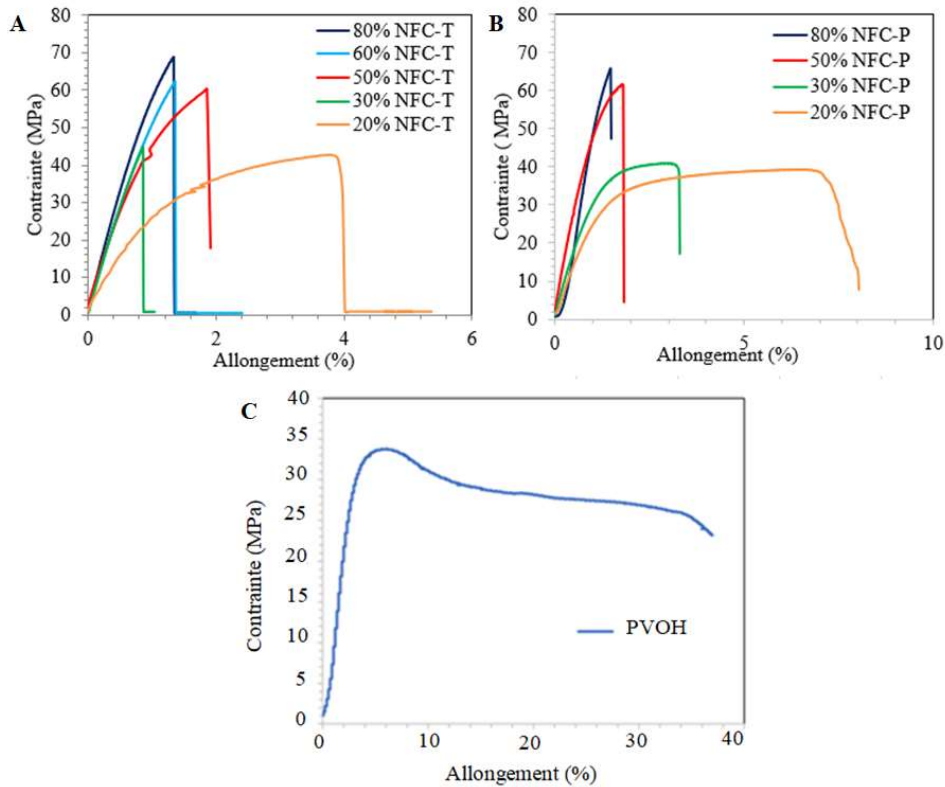


Figure V.11: Courbes de traction des films PVOH/NFC-T(A), PVOH/NFC-P(B) et PVOH (C).

Plusieurs études ont également rapporté que la résistance à la traction des films composites PVOH était améliorée de manière significative en incorporant de la nanocellulose, même à faible pourcentage (Cataldi et al., 2018; Deng et al., 2014; Virtanen et al., 2014). Cette augmentation régulière de la performance mécanique des films s'explique par l'augmentation de la teneur en nanoparticules qui est responsable du fort renforcement des films composites. Compte tenu de leur taille nanométrique et de la flexibilité résultant de la coexistence de domaines désorganisés et cristallins au sein des nanofibrilles de cellulose, les NFC sont connues pour former des réseaux étroitement interconnectés, stabilisés par de fortes liaisons hydrogène.

En se référant à la littérature, il convient de noter que la résistance des films composites contenant 50 % de NFC produites par TSE dans nos travaux est similaire à celle des films de 50 % NFC produites par HPH, avec des modules d'Young respectifs de 5,2 et 5,3 GPa, des contraintes à la rupture de 60,3 et 61,0 MPa et des allongements de 1,8 et 1,6 % (Leitner et al., 2007). A notre connaissance, c'est le seul article qui explore la préparation de composites contenant de la nanocellulose avec des taux de renfort aussi élevés. En effet, dans la plupart des travaux de la littérature concernant le recours à la nanocellulose comme agent de renforcement, le taux de nanocellulose ne dépasse pas 15 % en poids.

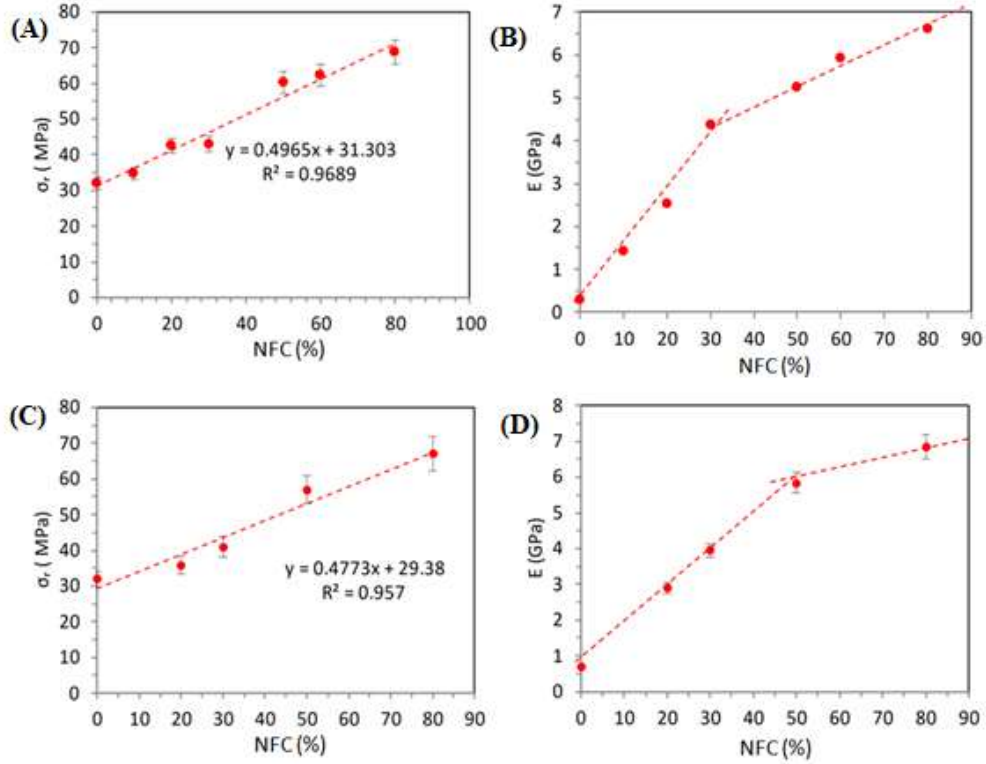


Figure V.12: Courbe d'évolution de la contrainte à la rupture et du module d'Young (A,B) films PVOH/NFC-T, (C,D) films PVOH/NFC-P.

Pour aller plus dans l'analyse des propriétés mécaniques, nous avons testé les modèles de percolation et de Halpin-Tsai pour essayer de vérifier lequel des deux modèles convient le mieux pour décrire l'évolution de E. Nous intéresserons seulement au traitement TEMPO.

Le modèle de percolation suppose une distribution et une dispersion homogène des fibres et une interaction parfaite fibre/matrice. On suppose une très forte interaction entre les fibres formant un réseau rigide au-delà d'une concentration critique appelée concentration de percolation (Ouali et al., 1991; Takayanagi et al., 1964).

Sur la base de ce concept, le module d'élasticité en traction E_c du composite peut être exprimé par l'équation (Eq. 2) en fonction de ψ , ϕ et b sont la fraction volumique du réseau percolant, la fraction volumique totale de la nanocharge et la valeur de l'exposant, respectivement :

$$E_c = \frac{(1-2\psi+\psi\phi)E_s E_r + (1-\phi)\psi E_r^2}{(1-\phi)E_r + (\phi-\psi)E_s} \quad (2)$$

où E_s et E_r sont respectivement les modules du réseau de nanocellulose et de la matrice. E_r , qui diffère de celui des fibrilles de nanocellulose isolés, a été estimé à partir de l'analyse DMA de films minces de nanocellulose préparé par casting.

$$\text{En outre, } \psi = 0 \text{ quand } \phi < \phi_p \text{ et } \psi = \phi \left(\frac{\phi - \phi_p}{1 - \phi_p} \right)^b \text{ pour } \phi \geq \phi_p \quad (3)$$

Et $b=0.4$ pour un réseau 3D.

Le seuil de percolation peut être estimé par la formule suivante (Azizi Samir et al., 2005) :

$$\phi_p = \frac{0.7}{L/d} \quad (4)$$

Un autre modèle semi-empirique largement utilisé pour ajuster le module des composites alignés et orientés de manière aléatoire est le modèle Halpin-Tsai (H-T) (Affdl et al., 1976). Ce modèle suppose une distribution et une dispersion homogène des fibres. Il suppose également aucune interaction fibre-fibre et des interactions idéales fibre/matrice.

Selon ce modèle, qui a été utilisé avec succès pour les composites à fibres courtes ou des nanocharges de type argileuse (Wu et al., 2004), les modules d'Young du composite et de la matrice, respectivement E_c et E_m , sont liés par l'expression :

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} \left(\frac{1 + \zeta \eta_L \phi}{1 - \eta_L \phi} \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{1 + 2\eta_T \phi}{1 - \eta_T \phi} \right) \quad (5)$$

ζ est un facteur de forme qui dépend de la géométrie de remplissage et de la direction de chargement. η et ζ sont donnés par :

$$\eta_L = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1} + \zeta}, \quad \eta_T = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1} + 2} \quad \text{and} \quad \zeta = 2 \frac{L}{d} \quad (6)$$

où E et E_m sont respectivement le module de Young de la charge et de la matrice.

Comme nous ne disposons pas de la valeur précise du module E_r des NFC seules, ni une valeur de E_f , nous avons choisi de sélectionner deux valeurs limites de E_r de 9 et de 12 GPa pour les NFC-T, et deux valeurs limite de E_f de 20 et 40 GPa. Le choix de ses limites a été chois sur la base des résultats obtenus au niveau de l'extrusion des fibres oxydées TEMPO (Chapitre III). En utilisant les données du **Tableau V.3**, les deux modèles de percolation et Halpin-Tsai ont été tracés pour les NFC-T.

Tableau V.3: Données mécaniques et morphologiques utilisés dans la modélisation de percolation et de H-T.

Echantillon	E_m (GPa)	E_r (GPa)	E_f (GPa)	L (nm)	D (nm)
NFC-T (limite 1)	0.8	9	20	400	20
NFC-limite E	0.8	12	40	400	20

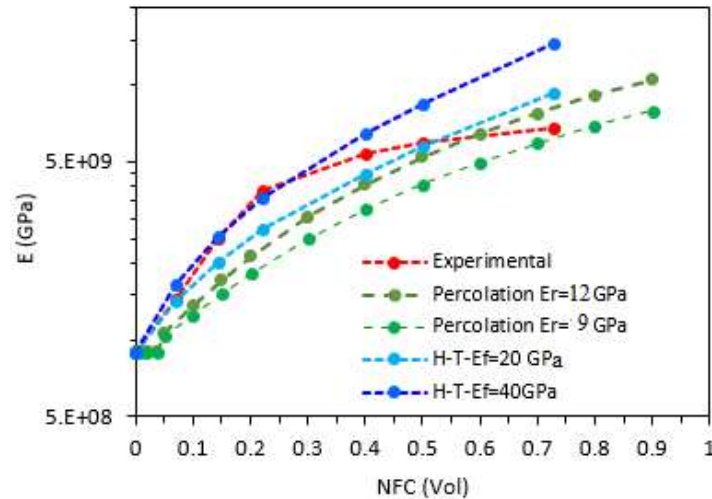


Figure V. 13: Evolution du module d'élasticité E (établi à partir des courbes de traction, du modèle de percolation et du modèle de Halpin-Tsai) du composite en fonction de la fraction volumique de nanocellulose.

Les résultats de cette analyse pour les NFC-T sont présentés sur la **Figure V.14**. Le modèle de Halpin-Tsai semble mieux convenir pour décrire le comportement de E jusqu'à une fraction volumique en nanocellulose d'environ 0,4-0,5, ce qui correspond à un taux entre 50 à 60 % en masse. Dans ce domaine, les valeurs de E établit à partir de la loi de H-T sont plus proches des valeurs expérimentales que celles prédites par le modèle de percolation. Cependant, le modèle de percolation semble aboutir à des valeurs de modules qui différent de celles trouvées expérimentalement. Le modèle de percolation a été utilisé avec succès dans la plupart des travaux sur l'analyse des propriétés de renforcement des NCC et des NFC (Favier et al., 1995, 1997) dans une matrice polymère. Par ailleurs, dans la plupart des cas, le taux de nanocellulose demeure inférieur à 15 % en poids, et la matrice utilisée est ductile avec une T_g inférieur à 20 °C. En se référant à ce concept, le pouvoir de renforcement résulte de l'établissement d'un réseau percolant au-delà d'un taux seuil, appelé seuil de percolation. La solidité du réseau percolant résulte des liaisons hydrogène au niveau des multiples point de contact au niveau des fibrilles de nanocellulose.

Compte tenu de leur taille nanométrique, et de leur aptitude à se rapprocher latéralement à des distances de quelques Å, la cohésion du réseau sera extrêmement forte, et capable de supporter les contraintes exercées sur la matrice. Selon cette théorie, dans le cas des NCC, le seuil de percolation peut être estimé par l'équation 4, qui conduirait à des valeurs de ϕ_p de l'ordre de 0,035 pour les NFC-T. Cela correspondrait à environ 5% en poids. Selon le modèle de H-T, qui suppose une adhésion interfaciale parfaite entre le renfort et la matrice, les effets de renforcement sont déterminés par le module intrinsèque du renfort et de son orientation au

niveau de la matrice : plus le renfort est rigide, plus l'effet d'accroissement du module du composite est élevé. Les termes ζ et η_L prennent respectivement en compte le rapport du renfort et le rapport des modules fibre/matrice. La validité du modèle de H-T dans le cas présent, plutôt que le modèle de percolation, suggère que les effets d'accroissement de la rigidité semblent être induit par la rigidité intrinsèque (c'est-à-dire le module) des nanofibres. Comme la fraction volumique dépasse de loin le seuil de percolation pour ce type de composite, on peut penser que le mélange PVOH/NFC est assimilé davantage à un composite qu'à un nanocomposite, où c'est l'effet intrinsèque des NFC qui va prédominer sur l'effet du réseau.

L'analyse de l'évolution de la contrainte à la rupture des films $\sigma_r = f(\phi)$ en fonction du taux du nanorenfort (**Figure V.13**), révèle une évolution quasi-linéaire. Cette évolution linéaire suggère que le modèle de mélange ROM (*rules of mixture*) (Fu, 1996) peut être utilisé pour décrire l'évolution de $\sigma_r = f(\phi)$. La loi de mélange (Eq. 7) est souvent utilisée pour prédire la résistance à la traction des composites à fibres courtes en supposant une liaison interfaciale parfaite entre les fibres et la matrice :

$$\sigma_r = \eta_{os}\eta_{ls}\sigma_f V_f + (1 - V_f)\sigma_m \quad (7)$$

où η_{os} et η_{ls} représentent respectivement le facteur d'orientation et de longueur des fibrilles -, et le produit est le facteur d'efficacité du renfort, V_f désigne la fraction volumique des nanofibres, σ_f et σ_m représentent la contrainte à la rupture du renfort et de la matrice, respectivement. Pour les fibrilles orientées en 2D dans le plan, on $\eta_{os} = 3/8$. Le produit d'efficacité du renfort s'exprime comme $\eta_{ls} = 1 - l_c/2l$ avec $l_c = \sigma_f d/2\tau$ et $\tau = \sigma_m/\sqrt{3}$, la résistance interfaciale fibrille/matrice. Le modèle ROM s'inscrit dans la logique du modèle Halpin-Tsai comme montré plus haut.

A la lumière de cette analyse des propriétés mécaniques en régime non-linéaire, il apparaît que la présence de NFC dans les films de PVOH, à un taux allant jusqu'à 80 % en poids permet d'accroître la rigidité du film et sa résistance à la rupture, d'une façon d'autant plus marquée que le taux de nanocellulose est élevé.

Une analyse par DMA des propriétés mécaniques des films composites a été également menée, pour les dans un domaine de température entre -20 à 140 °C. L'objectif de cette analyse et d'évaluer l'évolution du module d'élasticité de conservation (E'), qui reflète la rigidité du matériau, en fonction de la température. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la **Figure V.15**. La matrice PVOH seule présente un plateau vitreux qui s'étend jusqu'à 30 °C, avec un E' de l'ordre de 1 GPa, traduisant la rigidité du film. A partir de 30 °C, E' chute par un

facteur d'environ 3 en raison de l'apparition de mouvements coopératifs des chaînes de PVOH qui accroît la ductilité du polymère. Toutefois, le polymère maintient sa rigidité comme l'atteste le module de l'ordre de 0,4 GPa qui est maintenu jusqu'à 120 °C. Avec l'incorporation des NFC, on remarque que le tracé de E' subit un décalage vers le haut, indiquant un accroissement de la rigidité du matériau avec l'accroissement du taux de NFC. L'effet le plus marqué est observé avec un taux élevé en NFC de 80%, où un module qui se situe entre 10 et 5 GPa est obtenu pour le film sur une plage de température allant de -20 à 140 °C. Ceci indique que le film conserve une rigidité élevée sur un large domaine de température, même au-delà de la T_g du PVOH. La même tendance est observée pour les NFC-P.

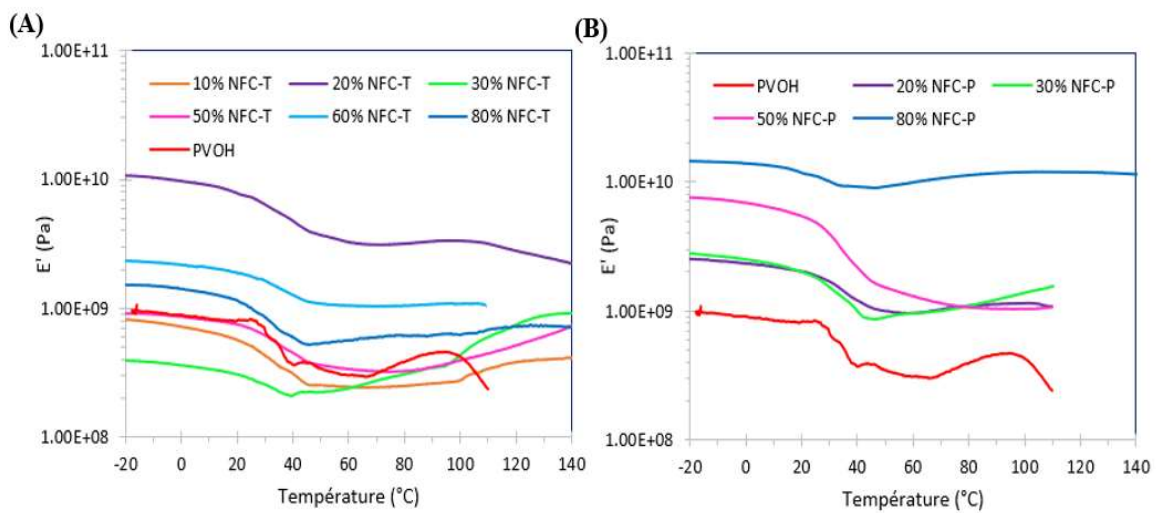


Figure V.14: Evolution du module de conservation E' en fonction de la température des films PVOH/NC à différentes teneurs en NC, pour PVOH/NFC-T (A), PVOH/NFC-P (B).

V.3.2.5. Propriétés barrières des films PVOH/NFC

Les propriétés barrières des composites PVOH/NFC ont été évaluées en fonction de la teneur en NFC. La performance barrière à l'oxygène reflète le comportement de transport des espèces gazeuses à travers les films. En générale, la diffusion des gaz est un processus très complexe divisé en quatre étapes. Au cours des étapes 1 et 2, les molécules de gaz sont absorbées et dissoutes dans le matériau, tandis qu'aux étapes 3 et 4, les molécules de gaz diffusent dans le matériau et sont désorbées à la surface opposée (Wu et al., 2022). Le transport du gaz à travers les films est déterminé par la diffusivité des molécules de gaz, qui dépend du degré de cristallinité du film polymère, de la taille des molécules de gaz, le rapport d'aspect des nanoparticules aussi par la porosité et la tortuosité du films (Hubbe et al., 2017; Yampolskii et al., 2001). L'introduction du PVOH a amélioré la résistance à l'oxygène des films

(**Figure V.16**). Par ailleurs, un effet très positif sur les propriétés barrière des films a été détecté lors d'un traitement thermique de compression. Comme on a appliqué un traitement de pression de 8 bar sur les films composites durant 3 min à 120 °C. Il a été détecté que ce traitement a influencé les propriétés des films. En effet, le système PVOH/NFC-T non-pressé n'est pas barrière à l'oxygène avec des valeurs OTR supérieures à 10000 cm³/m².jour (**Figure V.16A**), valeurs qui dépassent la limite de détection de l'appareil, tandis que les films pressés manifestent un effet barrière. Le système atteint un seuil de percolation à partir de 60 % de masse de NFC. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le film PVOH/NFC-T devient plus compact, avec une diminution de la taille des pores, sous l'effet de la pression appliquée à une température élevée. Le PVOH est capable de provoquer une fermeture, même partielle, des pores.

En revanche, pour les films PVOH/NFC-P, le traitement thermique n'exerce aucune influence, de telle sorte que les valeurs OTR des films PVOH/NFC-P sont presque les mêmes avec ou sans pression (**Figure V.16C**). On se basant sur la morphologie des PVOH/NFC-P et la fraction nanométrique élevée de ces nanofibrilles; il est possible que le film PVOH/NFC-P manifeste une densification de surface élevée. La différence de perméabilité à l'oxygène entre les films PVOH/NFC-T et PVOH/NFC-P peut être également liée à la fraction non-fibrillée dans le composite. En effet, à l'état sec, les grandes fibres ont tendance à rétrécir, ce qui peut entraîner des cavités ou des défauts dans le matériau qui constituent des voies préférentielles pour que les molécules d'oxygène pénètrent. De plus, comme la fraction non-fibrillée dans le PVOH/NFC-T est supérieure à celle du PVOH/NFC-P, il est évident que ces derniers sont plus barrières à l'oxygène.

Les **Figures V.16B** et **V.16D** montrent que l'OTR à 23 °C et 50 % HR est supérieur à ceux à 23 °C et 0 % HR, ce qui peut être dû à la plastification de la cellulose par l'eau. La performance barrière maximale a été obtenue avec le film 50 % NFC-T et 40 % NFC-P avec des valeurs de 88,2 et 150 cm³/m².jour, respectivement. La valeur de la perméabilité à l'oxygène augmente avec le teneur en NFC. En effet, plus le pourcentage en NFC est élevé, plus la valeur OTR est élevée. Ceci est peut-être liée à la microporosité induit par les NFC. En outre, on suppose que dans les films PVOH/NFC, le volume libre de l'espace interfacial entre les NFC est occupé par le PVOH, ce qui réduit également le volume libre global de ces matériaux composites et qui permet probablement à la fermeture des pores de surface et au remplissage du réseau de pores. Ainsi, les molécules de gaz doivent trouver le volume libre entre les NFC et le volume libre des molécules de PVOH pour diffuser à travers les films. Ce processus retarde le temps global de diffusion. Plusieurs facteurs ont une influence considérable sur les performances barrières des films polymères, telles que la structure chimique, la cristallinité et

la fraction amorphe rigide et mobile du polymère (Zekriardehani et al., 2017). Nos résultats révèlent que les formulations PVOH/NFC optimisées présentent des propriétés barrières à l'oxygène performantes, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces films à 100 % de matériaux biodégradables dans plusieurs applications, principalement l'emballage alimentaire.

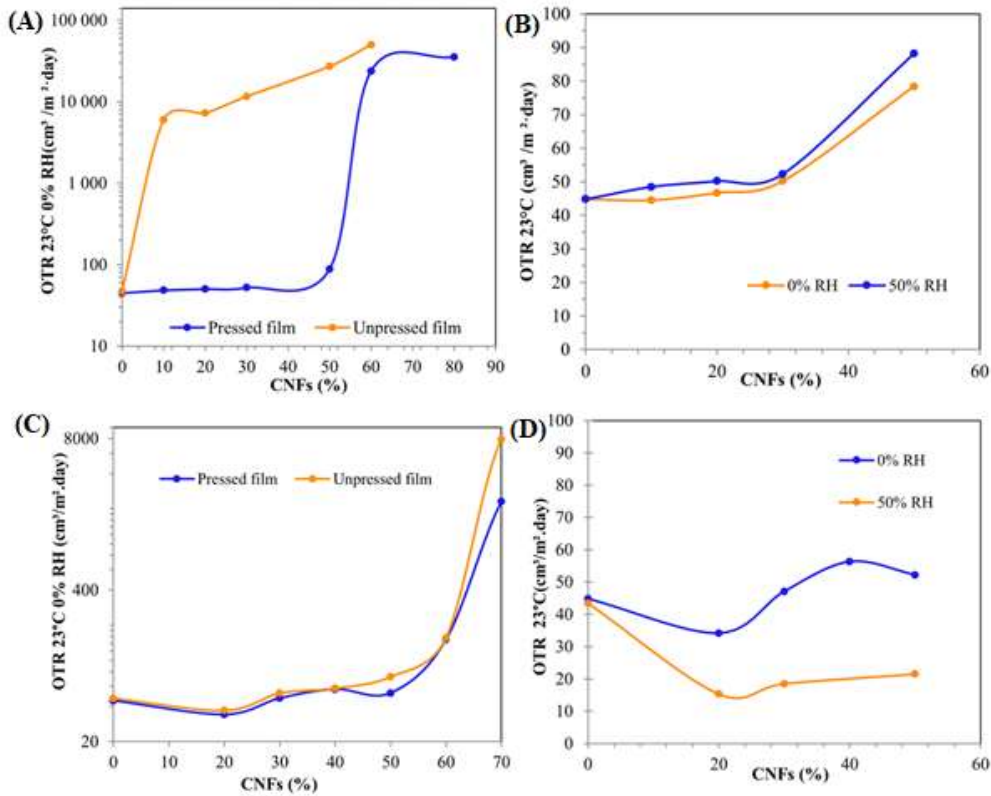


Figure V.15: Evolution de l'OTR des films composites PVOH/NFC-T (A,B) et PVOH/NFC-P (C,D) en fonction de la masse de NFC.

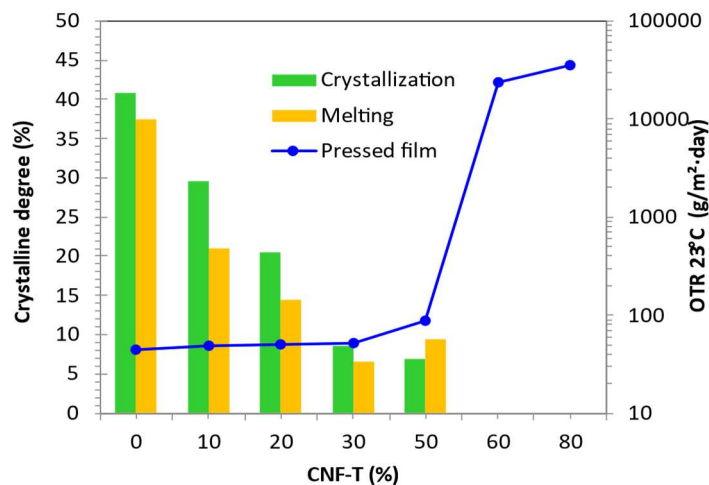


Figure V.16: Superposition du taux de cristallinité évalué par DSC et en cristallisation du PVOH/NFC-T, avec les données de l'OTR, à différents taux de NFC-T.

Cependant, en combinant les résultats de l'analyse DSC avec ceux de l'OTR (**Figure V.17**), il apparaît, que l'OTR demeure à des niveaux relativement faibles et quasi-constants, tant que le PVOH cristallise. Au-delà de 50 % en NFC, la cristallisation du PVOH est inhibée, et l'OTR présente un saut important qui fait passer le film d'un caractère barrière et un film non-barrière à l'oxygène. Compte tenu de l'importance de la phase cristalline à assurer un effet barrière, en raison de la forte cohésion des chaînes de PVOH au sein du réseau cristallin, qui empêche les molécules d'oxygène à diffuser à travers le film, la perte de la cristallinité du PVOH, au-delà d'un taux critique en NFC est à l'origine de la perte des propriétés barrière à l'oxygène observée pour les films PVOH/NFC, au-delà d'un taux de 50 % en NFC-T.

Le taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR pour *water vapor transmission rate*) est le volume de la vapeur d'eau qui traverse un matériau par unité de surface et de temps sous des conditions spécifiques. L'évolution de la valeur du WVTR à 23 °C et 50 % HR en fonction de la teneur en NFC est représentée sur la **Figure V.18**. D'autres paramètres comme l'enchevêtrement et la nanoporosité pourraient davantage influencer la résistance à la vapeur d'eau que la cristallinité. Les courbes des deux types de films composites PVOH/NFC-T et PVOH/NFC-P ont la même allure. La valeur du WVTR augmente avec le taux de NFC. Pour les films à base de NFC-T, on observe une augmentation significative du WVTR lorsque le taux de NFC dépasse 50 %. Pour une teneur en NFC de 20 %, les valeurs de WVTR sont très similaires pour les films NFC-T et les films NFC-P. Cependant, la perméabilité à la vapeur d'eau des films PVOH/NFC-P reste presque constante entre 30 et 60 % de NFC, puis augmente pour des teneurs en NFC supérieures à 60 %.

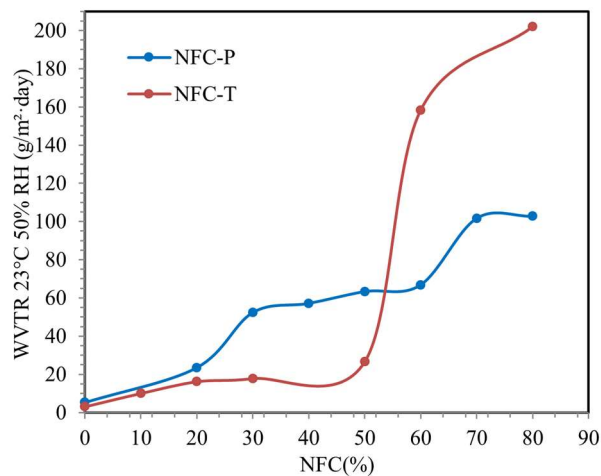


Figure V.17: Evolution du WVTR des films PVOH/NFC en fonction de la masse de NFC.

Une analyse qualitative de la résistance à la graisse a été effectuée sur les films PVOH/NFC. En effet, le PVOH est connu pour repousser les graisses et des études ont également démontré que les films de NFC présentent une certaine résistance aux huiles et aux graisses. Ces propriétés sont qualitativement illustrées par les photos du film PVOH/NFC, où l'on voit que l'huile ne traverse pas le film (**Figure V.19**). Cependant, la structure poreuse du papier est intrinsèquement capable d'absorber l'huile grâce à la force capillaire. Des études approfondies pourront évaluer cet effet de manière quantitative.

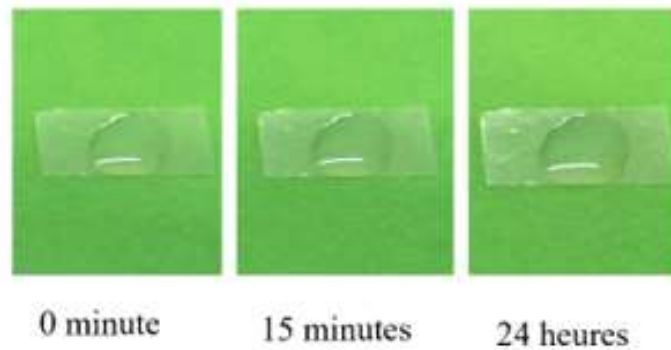


Figure V.18: Photos de l'évolution de la goutte de l'huile sur la surface du film PVOH/NFC durant 24 h.

V.4. Essais de développement d'un emballage papier barrière à partir d'un mélange PVOH/NFC par couchage

L'incorporation de NFC dans les processus de revêtement constitue un défi majeur en raison de leur faible concentration et de leur viscosité élevée. Cela entraîne des dépôts de couches très minces et une consommation d'énergie importante lors du séchage. Comme nous l'avons déjà vu lors de l'élaboration des films composite PVOH/NFC qui présente des propriétés barrières intéressantes. Des essais d'enduire des couches PVOH/NFC à la surface d'un papier afin de lui conférer des propriétés barrières ont été réalisés.

Les couches PVOH/NFC-T ont été déposées sur du papier de la Gerbier 40 g/m² couché. On a fait des essais seulement avec le composite PVOH/NFC-T à 1 % de matière sèche avec deux taux de NFC 50 et 80% par rapport au PVOH au moyen d'un enducteur de tiges de laboratoire. Cet appareil est composé d'une plaque de revêtement mobile, d'un système de fixation de tige et d'un système de séchage. La couche du revêtement a été déposée à la surface du substrat à l'aide de la tige enroulée et séchée à l'aide de sècheurs à infrarouge.

D'autres essais ont été réalisés avec une autre machine de type K-Coater de laboratoire (les appareils sont décrits dans le **Chapitre II**), le séchage se faisant ici à température ambiante.

Entre 2 et 6 couches ont été déposées sur le papier Gerbier. Avant de procéder aux tests des propriétés de barrière à l'oxygène, des mesures au Bendtsen sont réalisées sur les échantillons. Si le résultat du test Bendtsen donne une valeur de zéro, cela nous amène à effectuer les mesures de perméabilité à l'oxygène. Cette méthode a déjà été appliquée à nos films PVOH/NFC au début de l'étude. Pour le papier couché, la valeur du test Bendtsen était toujours différente de zéro, ce qui nous a indiqué que notre papier ne serait pas une barrière à l'oxygène. Cette valeur a diminué avec l'ajout des couches PVOH/NFC, mais elle n'a jamais atteint zéro. Malheureusement, en raison de contraintes de temps, nous n'avons pas pu approfondir cette partie. Cependant, il serait intéressant d'explorer cette perspective, en particulier en ce qui concerne son application dans le domaine de l'emballage.

V.5. Conclusion

Cette étude s'est concentrée sur l'analyse des propriétés mécaniques, thermiques, optiques et barrières des films composites de PVOH contenant deux types de nanofibrilles de cellulose obtenues par oxydation TEMPO (NFC-T) ou oxydation periodate (NFC-P). Globalement, cette étude met en évidence l'efficacité de l'incorporation des NFC pour renforcer le PVOH et améliorer sa stabilité thermique. La résistance à la traction et le module d'Young du film composite augmentent considérablement avec l'augmentation de la concentration de NFC, tandis que l'allongement à la rupture diminue. Les résultats de DSC montrent qu'à un taux de NFC-T supérieure à 50 % la cristallisation du PVOH est totalement inhibée. Dans le cas PVOH/NFC-P, un taux de 30 % de NFC était capable d'inhiber la cristallisation du PVOH.

Ces résultats sont en accord avec l'analyse par DRX. Les images de MEB montrent bien la structure en couches généralement observée pour les NFC et les observations de la surface des films composite PVOH/NFC montrent une rugosité croissante avec l'accroissement du taux de NFC. Les propriétés barrières des films PVOH/NFC sont influencées par plusieurs facteurs, tels que la cristallinité, la morphologie des fibres et le traitement de pression appliqué. Par ailleurs, il a été constaté que les films PVOH/NFC-T sans traitement de pressage ne présentent pas de propriétés barrières. En comparant les résultats de l'analyse DSC avec ceux de l'OTR, on observe que ces films conservent leurs propriétés barrières jusqu'à un taux de 50% de NFC. C'est à cette concentration que la cristallisation du PVOH n'est plus possible. Même sans subir de pressage, les films PVOH/NFC-P présentent des propriétés barrières. Ce caractère peut être attribué au fait que les NFC-P sont beaucoup plus courts que les NFC-T, ce qui entraîne une plus grande tortuosité du nanopapier. Cette tortuosité accrue confère au film ses propriétés barrières.

Références

- Affdl, J. C. H., & Kardos, J. L. (1976). The Halpin-Tsai equations : A review. *Polymer Engineering & Science*, 16(5), 344-352. <https://doi.org/10.1002/pen.760160512>
- Asad, M., Saba, N., Asiri, A. M., Jawaid, M., Indarti, E., & Wanrosli, W. D. (2018). Preparation and characterization of nanocomposite films from oil palm pulp nanocellulose/poly (Vinyl alcohol) by casting method. *Carbohydrate Polymers*, 191, 103-111. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.015>
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., & Dufresne, A. (2005). Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, 6(2), 612-626. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>
- Benítez, A. J., Torres-Rendon, J., Poutanen, M., & Walther, A. (2013). Humidity and Multiscale Structure Govern Mechanical Properties and Deformation Modes in Films of Native Cellulose Nanofibrils. *Biomacromolecules*, 14(12), 4497-4506. <https://doi.org/10.1021/bm401451m>
- Benítez, A. J., & Walther, A. (2017). Cellulose nanofibril nanopapers and bioinspired nanocomposites : A review to understand the mechanical property space. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31), 16003-16024. <https://doi.org/10.1039/C7TA02006F>
- Cai, J., Chen, J., Zhang, Q., Lei, M., He, J., Xiao, A., Ma, C., Li, S., & Xiong, H. (2016). Well-aligned cellulose nanofiber-reinforced polyvinyl alcohol composite film : Mechanical and optical properties. *Carbohydrate Polymers*, 140, 238-245. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.039>
- Cataldi, A., Rigotti, D., Nguyen, V. D. H., & Pegoretti, A. (2018). Polyvinyl alcohol reinforced with crystalline nanocellulose for 3D printing application. *Materials Today Communications*, 15, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.02.007>
- Deng, Q., Li, J., Yang, J., & Li, D. (2014). Optical and flexible α -chitin nanofibers reinforced poly(vinyl alcohol) (PVA) composite film : Fabrication and property. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 67, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.08.013>
- Favier, V., Canova, G. R., Cavaillé, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., & Gauthier, C. (1995). Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies*, 6(5), 351-355. <https://doi.org/10.1002/pat.1995.220060514>

- Favier, V., Cavaille, J. Y., Canova, G. R., & Shrivastava, S. C. (1997). Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 37(10), 1732-1739. <https://doi.org/10.1002/pen.11821>
- French, A. D. (2014). Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21(2), 885-896. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>
- Fu, S. (1996). Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 56(10), 1179-1190. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00072-3)
- Galland, S., Berthold, F., Prakobna, K., & Berglund, L. A. (2015, juillet 20). Holocellulose Nanofibers of High Molar Mass and Small Diameter for High-Strength Nanopaper. ACS Publications; American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00678>
- Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T., & Nishino, T. (2008). Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules*, 9(6), 1579-1585. <https://doi.org/10.1021/bm800038n>
- Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., & Rojas, O. J. (2017). Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review.
- Kargupta, W., Seifert, R., Martinez, M., Olson, J., Tanner, J., & Batchelor, W. (2021). Sustainable production process of mechanically prepared nanocellulose from hardwood and softwood: A comparative investigation of refining energy consumption at laboratory and pilot scale. *Industrial Crops and Products*, 171, 113868. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113868>
- Khoramabadi, H. N., Arefian, M., Hojjati, M., Tajzad, I., Mokhtarzade, A., Mazhar, M., & Jamavari, A. (2020). A review of Polyvinyl alcohol / Carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications. *Journal of Composites and Compounds*, 2(3), Art. 3. <https://doi.org/10.29252/jcc.2.2.2>
- Kim, U.-J., & Kuga, S. (2001). Thermal decomposition of dialdehyde cellulose and its nitrogen-containing derivatives. *Thermochimica Acta*, 369(1-2), 79-85.
- Lee, W. J., Clancy, A. J., Kontturi, E., Bismarck, A., & Shaffer, M. S. P. (2016). Strong and Stiff: High-Performance Cellulose Nanocrystal/Poly(vinyl alcohol) Composite Fibers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(46), 31500-31504. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11578>

- Leitner, J., Hinterstoisser, B., Wastyn, M., Keckes, J., & Gindl, W. (2007). Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. *Cellulose*, 14(5), 419-425. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9131-2>
- Li, L., Wang, W., Sun, J., Chen, Z., Ma, Q., Ke, H., & Yang, J. (2022). Improved properties of polyvinyl alcohol films blended with aligned nanocellulose particles induced by a magnetic field. *Food Packaging and Shelf Life*, 34, 100985. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100985>
- Liu, D., Sun, X., Tian, H., Maiti, S., & Ma, Z. (2013). Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. *Cellulose*, 20(6), 2981-2989. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0073-6>
- Lu, J., Wang, T., & Drzal, L. T. (2008). Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(5), 738-746. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.02.003>
- Ouali, N., Cavallé, J. Y., & Perez, J. (1991). Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications(UK)*, 16(1), 55-60.
- Pan, Y., Liu, L., Song, L., Hu, Y., Jiang, S., & Zhao, H. (2019). Reinforcement of layer-by-layer self-assembly coating modified cellulose nanofibers to reduce the flammability of polyvinyl alcohol. *Cellulose*, 26(5), 3183-3192. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02298-z>
- Popescu, M.-C. (2017). Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 783-790. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.168>
- Qiu, K., & Netravali, A. N. (2012). Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol. *Composites Science and Technology*, 72(13), 1588-1594. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.010>
- Reis, E. F. dos, Campos, F. S., Lage, A. P., Leite, R. C., Heneine, L. G., Vasconcelos, W. L., Lobato, Z. I. P., & Mansur, H. S. (2006). Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption. *Materials Research*, 9(2), 185-191. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000200014>
- Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., & Pasquini, D. (2013). Effect of Incorporating Cellulose Nanocrystals from Corncob on the Tensile, Thermal and Barrier Properties of

- Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2013/289641>
- Sirviö, J. A., Honkaniemi, S., Visanko, M., & Liimatainen, H. (2015). Composite Films of Poly(vinyl alcohol) and Bifunctional Cross-linking Cellulose Nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(35), 19691-19699. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04879>
- Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Toledo, J., & Toledo, P. G. (2011). A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1033-1038. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.066>
- Tadokoro, H. (1959). Infrared Studies of Polyvinyl Alcohol by Deuteration of its OH Groups. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 32(11), 1252-1257. <https://doi.org/10.1246/bcsj.32.1252>
- Tadokoro, H., Seki, S., & Nitta, I. (1956). Some information on the infrared absorption spectrum of polyvinyl alcohol from deuteration and pleochroism. *Journal of Polymer Science*, 22(102), 563-566. <https://doi.org/10.1002/pol.1956.1202210227>
- Takayanagi, M., Uemura, S., & Minami, S. (1964). Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 5(1), 113-122. <https://doi.org/10.1002/polc.5070050111>
- Tang, C., & Liu, H. (2008). Cellulose nanofiber reinforced poly(vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(10), 1638-1643. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.07.005>
- Trigui, K., De Loubens, C., Magnin, A., Putaux, J.-L., & Boufi, S. (2020). Cellulose nanofibrils prepared by twin-screw extrusion : Effect of the fiber pretreatment on the fibrillation efficiency. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116342>
- Trigui, K., Magnin, A., Putaux, J.-L., & Boufi, S. (2022). Twin-screw extrusion for the production of nanocellulose-PVA gels with a high solid content. *Carbohydrate Polymers*, 286, 119308. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119308>
- Virtanen, S., Vartianen, J., Setälä, H., Tammelin, T., & Vuoti, S. (2014). Modified nanofibrillated cellulose–polyvinyl alcohol films with improved mechanical performance. *RSC Advances*, 4(22), 11343. <https://doi.org/10.1039/c3ra46287k>

- Voronova, M. I., Surov, O. V., Guseinov, S. S., Barannikov, V. P., & Zakharov, A. G. (2015). Thermal stability of polyvinyl alcohol/nanocrystalline cellulose composites. *Carbohydrate Polymers*, 130, 440-447. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.032>
- Wang, W., Yu, Z., Alsammaraie, F. K., Kong, F., Lin, M., & Mustapha, A. (2020). Properties and antimicrobial activity of polyvinyl alcohol-modified bacterial nanocellulose packaging films incorporated with silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 100, 105411. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105411>
- Wang, Z., Qiao, X., & Sun, K. (2018). Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly(vinyl alcohol) composite films. *Carbohydrate Polymers*, 197, 442-450. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.025>
- Wu, Y., Liang, Y., Mei, C., Cai, L., Nadda, A., Le, Q. V., Peng, Y., Lam, S. S., Sonne, C., & Xia, C. (2022). Advanced nanocellulose-based gas barrier materials: Present status and prospects. *Chemosphere*, 286, 131891. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131891>
- Wu, Y., Tang, Q., Yang, F., Xu, L., Wang, X., & Zhang, J. (2019). Mechanical and thermal properties of rice straw cellulose nanofibrils-enhanced polyvinyl alcohol films using freezing-and-thawing cycle method. *Cellulose*, 26(5), 3193-3204. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02310-6>
- Wu, Y.-P., Jia, Q.-X., Yu, D.-S., & Zhang, L.-Q. (2004). Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories. *Polymer Testing*, 23(8), 903-909. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.05.004>
- Xu, S., Jiang, M., Lu, Q., Gao, S., Feng, J., Wang, X., He, X., Chen, K., Li, Y., & Ouyang, P. (2020). Properties of Polyvinyl Alcohol Films Compositing With Hemicellulose and Nanocellulose Extracted From *Artemisia selengensis* Straw. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2020.00980>
- Yampolskii, Yu. P., Korikov, A. P., Shantarovich, V. P., Nagai, K., Freeman, B. D., Masuda, T., Teraguchi, M., & Kwak, G. (2001). Gas Permeability and Free Volume of Highly Branched Substituted Acetylene Polymers. *Macromolecules*, 34(6), 1788-1796. <https://doi.org/10.1021/ma000628u>
- Yang, X., Reid, M. S., Olsén, P., & Berglund, L. A. (2020). Eco-Friendly Cellulose Nanofibrils Designed by Nature: Effects from Preserving Native State. *ACS Nano*, 14(1), 724-735. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07659>

- Yuwawech, K., Wootthikanokkhan, J., & Tanpichai, S. (2015). Effects of Two Different Cellulose Nanofiber Types on Properties of Poly(vinyl alcohol) Composite Films. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2015/908689>
- Zekriardehani, S., Jabarin, S. A., Gidley, D. R., & Coleman, M. R. (2017). Effect of chain dynamics, crystallinity, and free volume on the barrier properties of poly (ethylene terephthalate) biaxially oriented films. *Macromolecules*, 50(7), 2845-2855.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse était dédié à la production des suspensions de NFC à haut extrait sec par un procédé d'extrusion à double vis (TSE) à partir d'une pâte cellulosique industrielle, mais aussi à l'extrusion des fibres en présence d'un polymère hydrophile, l'alcool polyvinylique (PVOH). Cette approche visait deux objectifs : (i) la diminution de la consommation d'énergie lors du traitement mécanique et (ii) la production de composites à haute teneur en NFC prêts à être utilisés.

Dans la première partie de cette étude, nous avons cherché à optimiser les paramètres des prétraitements chimiques afin d'explorer comment la teneur en carboxyles induite par prétraitement chimique des fibres de cellulose influait sur leur défibrillation à l'échelle nanométrique tout en subissant un traitement mécanique par le biais de l'extrusion bi-vis. Nous avons principalement étudié la méthode d'oxydation par le système TEMPO/NaClO/NaBr à pH 10 en fonction des différents taux de carboxyles. Nous avons aussi eu recours à deux autres prétraitements chimiques : l'oxydation par le système TEMPO/NaClO/NaClO₂ et la carboxyméthylation. Le système TEMPO/NaClO/NaBr a permis d'oxyder sélectivement les hydroxyles primaires en présence des hydroxyles secondaires. Dans le cas de la cellulose native, les hydroxyles primaires de surface ont été oxydés ainsi que les hydroxyles primaires à l'intérieur des régions désorganisées de NFC, ce qui a entraîné une suroxydation des échantillons et s'est traduit par une dégradation de ces régions. Nous avons exploité cette dégradation à différents taux de carboxyles allant de 800 à 1300 $\mu\text{mol/g}$. et avons déterminé que pour réussir la conversion des fibres de cellulose en un gel de NFC par TSE, une teneur minimale en carboxyle de 700 $\mu\text{mol/g}$ était nécessaire, quelle que soit la méthode de prétraitement chimique. Les études morphologiques ont montré que les NFC oxydées étaient assez bien individualisées grâce à l'introduction des charges négatives à leur surface qui induisent des forces de répulsion électrostatique entre les nanofibrilles. La fraction nanométrique a été mesurée et la morphologie des NFC étudiée, ainsi que le comportement mécanique des films produits par coulée/évaporation. Les résultats ont montré que l'efficacité de désintégration des fibres en nanofibrilles est très dépendante du taux de carboxyles, et qu'un accroissement de ce taux au-delà de 1000 $\mu\text{mol/g}$ permettait de convertir les fibres en nanofibrilles avec un taux dépassant 50 %.

En nous basant sur les résultats de la première partie, et dans le but de faciliter davantage le processus de désintégration en associant un polymère hydrosoluble, nous avons procédé à l'extrusion des fibres ayant subi un prétraitement chimique par oxydation TEMPO à un extrait sec de 15 %, en présence d'alcool polyvinylique (PVOH) à 20% en poids (basé sur la teneur en

fibres). Lors de cette étude, deux types de pâtes ont été utilisés : la pâte d'eucalyptus jamais séchée (NDP) et celle totalement séchée (DP). Un traitement mécanique de 30 min par TSE a été appliqué sur les mélanges PVOH/NFC, donnant un gel épais. Des nanopapiers translucides minces ont été préparés par la méthode coulée/évaporation à partir de ces gels. Les résultats montrent que les propriétés mécaniques et la transparence des nanopapiers s'améliorent avec l'augmentation du taux de carboxyles. Cette amélioration est attribuée à une meilleure désintégration des fibres de cellulose notamment lorsque le taux de carboxyles dépasse 500 $\mu\text{mol/g}$. Cependant, il convient de noter que plus de 50 % des fibres présentaient uniquement une fibrillation partielle. Il n'a pas été possible de convertir totalement les fibres oxydées en NFC, même après une extrusion prolongée. Afin d'aboutir à une meilleure défibrillation, nous avons combiné le traitement par TSE avec un court traitement par ultrasonication (US) ou d'homogénéisation mécanique par Ultra Turrax, tout en réduisant le temps d'extrusion à 10 min. Grâce à ces combinaisons des traitements mécaniques, la consommation d'énergie a diminué par rapport à celle utilisée durant 30 min d'extrusion uniquement, avec un meilleur rendement en fraction nanométrique, même à un taux de carboxyle faible (350 $\mu\text{mol/g}$). En vue d'évaluer l'impact du prétraitement de fibres sur la porosité, nous avons appliqué la méthode d'exclusion du dextran. Par ailleurs, pour comprendre quels sont les paramètres structuraux qui contrôlent l'efficacité de la désintégration des fibres en nanofibrilles, une analyse de la microporosité des fibres a été menée, en utilisant le dextran avec différentes masses moléculaires comme sonde pour accéder aux différents pores des fibres. Cette étude fine a montré que le traitement d'oxydation permettrait d'accroître la porosité des fibres, et que se sont principalement les micropores de tailles allant de 20 à 200 nm qui ont subi une expansion, alors que les macropores de taille supérieure demeurent quasiment inchangés.

Dans la troisième partie de ce travail, nous souhaitons démontrer l'intérêt de l'extrusion des fibres en présence du PVOH en élaborant des films minces de nanocomposites ayant un taux en cellulose nanofibrillée allant de 20 à 80 % en masse, et avec le PVOH totalement hydrolysé comme matrice polymère. Deux types de NFC ont été utilisés : les NFC obtenues par une oxydation TEMPO à un taux de 350 $\mu\text{mol/g}$ qui ont déjà été utilisées dans la partie précédente, suivie d'un traitement mécanique combiné TSE+US, et les NFC obtenues par oxydation periodate suivie d'un traitement ultrasonore seulement. Des films de PVOH/NFC-TEMPO (PVOH/NFC-T) et PVOH/NFC-periodate (PVOH/NFC-P) ont été préparés par la méthode coulée/évaporation avec différentes fractions massiques allant de 10 à 90 % en poids de NFC. Les films obtenus ont été caractérisés en termes de propriétés barrière à l'oxygène et à l'eau, ainsi que leur comportement mécanique et oléophobe. Les résultats ont montré que les

propriétés barrières évoluaient considérablement en fonction du taux de NFC, et qu'au-delà d'un taux de 50 %, une réduction notable des propriétés barrières était observée, qui fait passer le film nanocomposite d'un matériau barrière à l'oxygène et à l'eau à un film dépourvu de caractère barrière, malgré que le fait que les deux composants du film sont connus pour être classés comme matériaux barrières. Une analyse poussée de la morphologie, de la microstructure, et du comportement thermique nous a permis de comprendre l'origine de cette évolution inattendue des propriétés, dont l'origine a été imputée à l'effet des NFC qui empêchent la cristallisation du PVOH, aussi à la morphologie de NFC.

Étant donné que le système PVOH/NFC a démontré une bonne performance en tant que barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau avec un taux de 50 % de NFC, des essais de couchage ont été effectués sur du papier Gerbier d'un grammage de 40 g/m². Des dépôts de 2 à 6 couches de suspension PVOH/NFC avec 50 et 80 % ont été appliqués. Cependant, il a été constaté que le papier obtenu après le couchage n'a jamais présenté de propriétés de barrière à l'oxygène.

En conclusion, ces travaux fournissent des résultats intéressants pour la production des nanofibrilles de cellulose par extrusion bi-vis à haute teneur en solide. Au début de ce projet, très peu d'études avaient mentionné l'utilisation de TSE pour obtenir des NFC ainsi que la quantité d'énergie nécessaire pour la défibrillation. Aussi, l'introduction de grandes quantités de NFC jusqu'à 90 % dans des composites polymère/NFC était très peu étudiée. La valorisation des propriétés des films composites à haut teneur en NFC est très prometteuse, principalement avec de bonnes propriétés barrières.

Certaines perspectives pourraient être envisagées principalement pour la partie couchage, car ce procédé suscite beaucoup d'intérêt en raison des avantages que la suspension de couchage peut apporter. En effet, le but est de modifier l'aspect et les propriétés du papier à couler en lui apportant des qualités supplémentaires : solidité, brillance, imperméabilité, imprimabilité, etc. Le point intéressant de ce travail est la possibilité d'effectuer des couchages avec des composites totalement dégradables.

En ce qui concerne l'utilisation de NFC, ce travail a amélioré le protocole de fabrication de films NFC dans un temps plus court avec une consommation d'énergie plus faible par rapport aux méthodes classiques. Toutefois, l'influence du séchage et du pressage sur les propriétés du film PVOH/NFC final mérite d'être étudiée plus en détails pour mieux comprendre les mécanismes de formation du film et d'obtenir des films avec de meilleures propriétés.

Résumé

Ce travail de thèse avait deux objectifs : premièrement, produire des suspensions à haut extrait sec de nanofibrilles de cellulose (NFC) à partir d'une pâte cellulosique industrielle en utilisant un procédé d'extrusion à double vis (TSE), et, deuxièmement, extruder ces fibres en présence d'un polymère hydrophile, l'alcool polyvinylique (PVOH). Afin de comprendre comment un prétraitement chimique influençait l'efficacité de la désintégration des fibres en nanofibrilles de cellulose durant l'extrusion, nous avons tout d'abord préparé des fibres avec différents taux de carboxyles (de 600 à 1300 $\mu\text{mol/g}$) par oxydation TEMPO ou carboxyméthylation. Puis, en fixant la teneur en carboxyles à 350 $\mu\text{mol/g}$, nous avons extrudé les fibres prétraitées avec l'oxydation TEMPO en présence de PVOH. Ce polymère hydrophile a facilité la nanofibrillation et permis de produire des nanocomposites prêts à l'emploi contenant une fraction élevée de NFC. Nous avons démontré l'intérêt de l'extrusion des fibres en présence de PVOH en élaborant des films minces de nanocomposites contenant différentes proportions de NFC et de PVOH. Par ailleurs, nous avons préparé des films composites PVOH/NFC en utilisant des fibres prétraitées par oxydation periodate. Ces films présentent de bonnes propriétés barrières à l'eau et à l'oxygène, ainsi qu'une résistance mécanique supérieure à celle des films plastiques conventionnels ou du papier cellulosique. Nos résultats contribuent à l'amélioration des prétraitements et des procédés de production de NFC, ainsi qu'au développement de composites PVOH/NFC contenant une proportion élevée de NFC, en vue de leur utilisation dans des applications industrielles.

Mots-clés : Nanofibrilles de cellulose, extrusion bi-vis, oxydation TEMPO, oxydation periodate, alcool polyvinylique, nanocomposites

Abstract

This thesis had two objectives: firstly, to produce high solid content suspensions of cellulose nanofibrils (NFC) from industrial cellulose pulp using a twin-screw extrusion (TSE) process, and secondly, to extrude these fibers in the presence of a hydrophilic polymer, poly(vinyl alcohol) (PVOH). To understand how a chemical pretreatment influenced the efficiency of fiber disintegration into cellulose nanofibrils during extrusion, we first prepared fibers with different carboxyl degrees (from 600 to 1300 $\mu\text{mol/g}$) by TEMPO oxidation or carboxymethylation. Then, setting the carboxyl content at 350 $\mu\text{mol/g}$, we extruded the fibers pretreated by TEMPO oxidation in the presence of PVOH. This hydrophilic polymer facilitated nanofibrillation and enabled us to produce ready-to-use nanocomposites containing a high fraction of NFCs. We demonstrated the benefits of fiber extrusion in the presence of PVOH by making thin films of nanocomposites containing different proportions of NFC and PVOH. We also prepared PVOH/NFC composite films using fibers pretreated by periodate oxidation. These films exhibit good water and oxygen barrier properties, as well as higher mechanical strength than conventional plastic films or cellulose papers. Our results contribute to the improvement of NFC pretreatments and production processes, as well as to the development of PVOH/NFC composites containing a high content of NFC, for use in industrial applications.

Keywords: cellulose nanofibrils, twin-screw extrusion, TEMPO oxydation, periodate oxydation, poly(vinyl alcohol), nanocomposites