THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civile, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Saad NADER

Thèse dirigée par **Evelyne MAURET** et
Codirigée par **Nicolas BROSSE**

Préparée au sein du **Laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2)**, et
Au sein du **Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le MAtériau Bois (LERMAB)**
Dans **l'École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

NanoSteamEx : production de cellulose microfibrillée par explosion à la vapeur

Thèse soutenue publiquement le **15 Décembre 2021**,

Devant le jury composé de :

Monsieur Bernard CATHALA
Directeur de recherche, INRAE, Nantes, Président
Madame Aurore RICHEL
Professeur, Université de Liège (Belgique), Rapporteure
Monsieur Sami BOUFI
Professeur, Faculté des sciences, Université de Sfax (Tunisie), Examinateur
Madame Evelyne MAURET
Professeur, Grenoble INP, Directrice de thèse
Monsieur Nicolas BROSSE
Professeur, Université de Lorraine, Co-directeur de thèse

Résumé

La cellulose micro et nanofibrillée (MNFC) présente des propriétés remarquables avec des applications de haute valeur ajoutée dans divers domaines. Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté aux MNFC contenant de la lignine (L-MNFC) produites à partir de différentes matières lignocellulosiques. Cependant, les procédés de production actuels de L-MNFC consomment beaucoup d'énergie, ce qui limite leur utilisation.

L'explosion à la vapeur (SteamEx) est un procédé de prétraitement de la lignocellulose efficace, accessible à l'échelle industrielle. L'objectif de cette étude est de proposer un procédé peu énergivore et respectueux de l'environnement, impliquant un prétraitement par SteamEx, afin de fabriquer des L-MNFC à partir de bois de hêtre et d'écorce d'Eucalyptus globulus, ensuite valorisées dans les nanopapiers et le renfort des adhésifs du bois.

L'originalité de cette étude est double :

- Des L-MNFC avec différentes teneurs en lignine sont produites à partir du bois de hêtre et d'écorce d'eucalyptus (deux biomasses différentes assez peu étudiées pour la production de MNFC, en particulier l'écorce d'eucalyptus).
- La cuisson produisant les pâtes cellulosiques (mise en pâte) a été réalisée dans un appareil SteamEx combinant les effets de la délignification alcaline et du défibrage explosif. La mise en pâte a été suivie d'un raffinage avant une étape de broyage jusqu'à la formation de gels de L-MNFC. Leur composition chimique, leur morphologie et leurs propriétés mécaniques ont été étudiées.

Les résultats ont démontré la possibilité de produire des L-MNFC par SteamEx. Elles présentent une qualité comparable à celle des L-MNFC produites par des procédés classiques (impliquant des traitement chimiques et/ou enzymatiques) tout en bénéficiant d'un temps de production plus court. La SteamEx favorise le détachement de la lignine des fibres en formant des nanoparticules sphériques qui se dispersent ensuite dans les gels de L-MNFC.

- Les L-MNFC produites à partir d'écorce d'eucalyptus sont formées de microfibrilles de diamètre compris entre 5 et 100 nm et d'éléments plus grossiers. Possédant des indices de qualité de ≈ 60, elles sont utilisées comme renforts dans les adhésifs Urée-Formaldéhyde afin d'améliorer les propriétés mécaniques des panneaux de particules.
- Les L-MNFC produites à partir de bois de hêtre présentent des indices de qualité compris entre 60 et 80. Ces L-MNFC sont utilisées pour fabriquer des nanopapiers possédant des modules de Young de 8 – 9 GPa.

Mots clés : Explosion à la vapeur ; cellulose micro et nanofibrillée contenant de la lignine ; bois de hêtre ; écorce d'*Eucalyptus globulus* ; procédé respectueux de l'environnement ; nanolignine ; broyage au Masuko.

Abstract

Steam explosion (SteamEx) is an efficient lignocellulose pretreatment process, accessible on an industrial scale. The objective of this study is to propose an energy-efficient and environmentally friendly process, involving a pre-treatment by SteamEx, in order to manufacture L-MNFC from beech wood and Eucalyptus globulus bark, then used for the production of nanopapers and the reinforcement of wood adhesives.

The originality of this study is twofold:

- L-MNFC with different lignin contents are produced from beech wood and eucalyptus bark (two understudied biomasses for MNFC production, in particular eucalyptus bark).
- The cooking step of the raw material (pulping) was carried out in a SteamEx apparatus combining the effects of alkaline delignification and explosive defibration. Pulping was followed by a refining and a grinding step. The chemical composition, morphology and mechanical properties of the produced L-MNFC gels and nanopapers have been studied.

The results demonstrated the possibility of producing L-MNFC by SteamEx. They havea quality comparable to that of L-MNFC produced by conventional processes (involving chemical and/or enzymatic treatments) while benefiting from a shorter reaction time. SteamEx promotes the detachment of lignin from the fibers by forming spherical nanoparticles dispersed in the L-MNFC gels.

- The L-MNFC produced from eucalyptus bark are formed of nanofibrils with diameters between 5 and 100 nm and coarser elements. With quality indices of ≈ 60, they are used as reinforcements in Urea-Formaldehyde adhesives to improve the mechanical properties of particleboard.
- The L-MNFC produced from beech wood presents quality index between 60 and 80. They are used to produce nanopapers with Young's moduli of 8 - 9 GPa.

Keywords: steam explosion; micro and nanofibrillated cellulose containing lignin; beech wood; *Eucalyptus globulus* bark; Environmentally friendly process; nanolignin; Masuko grinding.

Avant-propos

Nom et Prénom de l'auteur : Saad NADER

Intitulé du travail : NanoSteamEx : production de cellulose microfibrillée par explosion à la vapeur.

Directrice de thèse : Professeur Evelyne MAURET, Laboratoire de génie de procédé et papier (LGP2), INP Grenoble- Pagora-France.

Directeur de thèse : Professeur Nicolas BROSSE, Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le MAtériau Bois – Green Process For Wood (LERMAB-GP4W), Vandoeuvre Les Nancy-France.

Laboratoires de collaboration :

- Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Coronel, Chile.
- Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour les Matériaux et l'Enivironnement (LCPME), CNRS, Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy, France.
- Centre d'Essais TEchnique LORrain (CETELOR), 27 Rue Philippe Séguin, 88000 Épinal, France.

Financement de la thèse et des collaborations :

- Laboratoire d'excellence Labex Tec21.
- Laboratoire d'excellence Labex Arbre.
- Programme franco-chilien Ecos-Sud.

Durée de la thèse : Octobre 2018 – Décembre 2021.

Publications scientifiques :

Nader, S., Brosse, N., Khadraoui, M., Fuentealba, C., Ziegler-Devin, I., et al. (2021). A low-cost environmentally friendly approach to isolate lignin containing micro and nano-fibrillated cellulose from *Eucalyptus globulus* bark by steam explosion. *(Submitted to cellulose)*.

Nader, S., Brosse, N., Daas, T. and Mauret, E. (2021). Lignin containing micro and nano-fibrillated cellulose obtained by steam explosion: comparative study between different process. *(Submitted to carbohydrate polymers)*.

Nader, S., Guzman, F., Becar, R., Segovia, C., Fuentealba, C. et al. (2022). Lignocellulosic Micro and Nanofibrillated Cellulose Produced by Steam Explosion for Wood Adhesive Formulations. *Journal of Renewable Materials, 10(2)*, 263–271, *doi:10.32604/jrm.2022.017923*.

Communications orales :

Nader, S., Khadraoui, M., Segovia, C., Fuentealba, C., Ziegler-Devin, I., Chrisciel, L., Mauret, E., Brosse, N.. NanoSteamEx: production of microfibrillated cellulose by steam explosion. EPNOE Junior Meeting 4th edition organized *online* on 3-4 February 2021.

Nader, S., Segovia, C., Fuentealba, C., Ziegler-Devin, I., Quilès, F., El Kirat Chatel, S., Mauret, E., Brosse, N.. SteamEx: a novel approach for MNFCs and L-MNFCs. EPNOE 7th International Polysaccharide Conference organized in Nantes on 10-15 October 2021.

Communications par poster :

Nader, S., Khadraoui, Mauret, E., Brosse, N.. NanoSteamEx: production of microfibrillated cellulose by steam explosion. International scientific conference dedicated to wood-based chemistry (WoodChem) organized in Nancy on 20-22 November 2019.

Nader, S., Khadraoui, Mauret, E., Brosse, N.. NanoSteamEx: production of microfibrillated cellulose by steam explosion. Nanocellulose winter school organized by Glyco@Alps organized in Col du Lautaret (French Alp) on 11-13 December 2019.

Remerciements

Je trouve que la rédaction de cette partie de mon manuscrit de thèse est l'exercice le plus difficile et le plus compliqué. « Par qui commencer ? », « Est-ce que j'ai oublié quelqu'un ? » ce sont des échantillons des milliers de questions que je me pose en ce moment.

Je vais commencer par remercier le président du jury Prof. Sami BOUFI et les rapporteurs Prof. Aurore RICHEL et Dr. Bernard CATHALA qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail.

Je remercie énormément mes directeurs de thèse Evelyne MAURET et Nicolas BROSSE. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée durant ces trois années. C'est grâce à vos conseils et vos encouragements que nous avons pu mener ce travail de recherche. Evelyne, merci pour tes remarques constructives pendant les réunions. Tu m'as appris à être autonome et à prendre des initiatives. Je te suis reconnaissant de m'avoir fait découvrir des lieux magnifiques dans les Alpes. Merci de nous avoir emmenée voir le concert, c'était une soirée que je n'oublierai jamais. Même si les moments qu'on a pu passer ensemble étaient courts, ils restent bien gravés dans ma mémoire. Nicolas, je te remercie beaucoup pour ta disponibilité et ton implication dans la réussite de ce projet. Merci de m'avoir fait participer à de nombreux projets qui ont contribué à améliorer ma maturité professionnelle et même personnelle.

Je tiens à remercier aussi Roland EL HAGE pour sa confiance en moi. C'est grâce à toi que j'ai fait mes premiers pas dans le domaine de la recherche. Merci pour ta recommandation qui m'a permis d'être là aujourd'hui.

Un très grand merci à Isabelle ZIEGLER-DEVIN et Laurent CRUSCIEL, pour leur contribution à l'avancée de ce projet. Merci à Isa qui m'a aidé de nombreuses fois. Merci pour les discussions, les conseils et surtout pour les services de chromato. Merci Lolo pour ta patience pendant les premières semaines durant la formation sur la steamEx. Tes blagues m'ont bien fait rire pendant les pauses café.

Un grand merci au personnel du LERMAB. Merci Manu de m'avoir aidé à broyer les planches de hêtre. Je tiens également à remercier Corinne COURTEHOUX de m'avoir aidé à plusieurs reprises pour faire les ordres de missions, pour sa gentillesse et pour les discussions. Merci également à Karine COLLET pour les démarches administratives.

Merci à tous les membres du personnel du LGP2 pour leur accueil et leur disponibilité. Je remercie particulièrement Karine JANEL et Cécile SILLARD que j'ai sollicité beaucoup de fois. Merci pour les formations, les discussions et les propositions qui m'ont permis de m'améliorer au niveau expérimental. Un immense merci à Stéphane DUFRENEY pour les formations sur le PFI, le Masuko et la machine à formette. Merci également à Denis CURTIL et Raphaël PASSAS pour leurs conseils. Merci également à mes deux héros du service informatique, Franck MONDIN et Lydia VINSARD. Merci pour votre disponibilité et vos réponses rapides à chaque fois que je vous ai sollicités. Je remercie aussi Laurence PLATEL et Sylvie LECLERC pour leur aide pendant les démarches administratives.

Je remercie le Labex Tec21 et le Labex arbre pour le financement de ma thèse. Merci particulièrement à Cécile BORDIER pour son écoute et son aide mais également pour m'avoir facilité les démarches administratives tout au long de cette période. Merci au Labex tec21 d'avoir financé les deux mois et demi de prolongation de ma thèse suite à la crise sanitaire.

Je tiens à remercier Fabienne QUILES et Sofiane EL KIRAT CHATEL du LCPME pour leurs contributions à l'avancement de mon projet. Merci pour votre temps et pour l'aide dans la réalisation de l'AFM et de l'IR. Je remercie également César SEGOVIA du CETELOR pour son implication dans la partie application de ma thèse et pour son aide lors de mon voyage au Chili. Merci au personnel de l'UDT au Chili pour l'accueil, particulièrement Cécilia FUENTELABA, Felipe GUZMAN et Miguel PEIRERA. Votre collaboration m'a permis de bien avancer pour valoriser ce projet. Merci à Jean-Luc PUTAUX au CERMAV pour les analyses TEM.

Un immense merci pour les membres du jury des comités de thèse : Christine CHIRAT et Fabrice BRUNET. Merci pour votre disponibilité, vos conseils, vos propositions ainsi que votre suivi qui nous ont permis de réaliser cette thèse.

Je remercie tous les doctorants du LGP2 et du LERMAB, sans vous la thèse ne serait pas la même. Je remercie énormément ma collègue Malek KHADRAOUI, sans toi je n'aurai jamais pu m'en sortir. Je ne sais pas comment t'exprimer ma gratitude. Tu as été présente pour m'aider chaque fois que j'avais besoin. Merci mille fois. Je tiens à remercier également Karina ANTOUN pour son aide. Merci pour les gâteaux, les crêpes et les bons moments qu'on a passé ensemble. Un grand merci à Ahlem MNASRI, la personne la plus gentille que j'ai rencontrée. Merci pour l'aide que tu as apporté à Tania quand je n'étais pas là. Merci énormément à

Andrea d'avoir été présente à chaque fois que je venais à Grenoble et aux soirées et bons moments qu'on a passés ensemble.

Merci à ma stagiaire Tania DAAS que j'ai encadrée pendant ma troisième année. Tu as été à l'écoute et tu as vraiment contribué à la réussite de ma thèse. Je te souhaite une bonne continuation dans ton parcours et plein de bonheur dans ta vie. Merci également à Raphael BECAR qui m'a aidé à produire les panneaux de particules et à faire les tests mécaniques.

Merci également à mes amis pour leur soutien. Merci pour les week-ends, les soirées, les retrouvailles. Mathieu, Raymond, Albert, Jamila, Julien, Moe merci pour votre présence dans ma vie. Merci également à Sleiman d'être présent, même de loin et de m'avoir aidé à dessiner les images pour les articles.

Je remercie infiniment ma famille que j'adore. Papa, maman, sans vous je n'en serais pas là. Vous m'avez offert la meilleure éducation qu'on peut recevoir. Vous vous êtes privés de tant de choses dans votre vie pour que je puisse faire mes études. Je vous suis reconnaissant pour tout ce que vous avez fait. Même si cela ne suffit pas pour vous remercier, cette thèse vous est dédiée. Merci à mon frère pour sa présence dans ma vie et pour son soutien. Même si je ne le dis pas trop, je t'aime énormément et je serai toujours là pour toi.

Finalement je tiens à remercier Jean-Christophe, Faly et Andry avec qui j'ai partagé mon quotidien pendant ces trois ans. JC, merci pour ton soutien continu, ton attitude positive. Merci de m'avoir écouté râler et pour tout ce que tu as fait pour me remonter le moral. Faly et Andry, merci d'être là ! Je vous aime très fort !

Table des matières

Résumé....3
Abstract....4
Avant-propos....5
Remerciements....7
Liste des figures....17
Liste des tableaux....23
Introduction générale....25
1. Chapitre 1 : Revue bibliographique....29
1.1. Enjeux environnementaux....30
1.2. La biomasse lignocellulosique....32
1.2.1. Composition de la biomasse lignocellulosique....32
1.2.1.1. Les extractibles....32
1.2.1.2. La lignine....32
1.2.1.3. Les hémicelluloses....33
1.2.1.4. La cellulose....34
1.2.2. Structuration de la matière lignocellulosique....35
1.2.3. Bois de hêtre....37
1.2.3.1. Histoire et répartition....37
1.2.3.2. Anatomie....38
1.2.3.3. Composition chimique....38
1.2.3.4. Propriétés du bois de hêtre....40
1.2.4. Ecorce d'eucalyptus....40
1.2.4.1. Généralités....40
1.2.4.2. Composition chimique....42
Conclusion....44
1.3. La nanocellulose....45
1.3.1. Les nanocristaux de cellulose (CNC) :....46
1.3.2. La cellulose micro et nanofibrillée (MNFC) :....47
Conclusion....48
1.4. Production de la cellulose micro et nanofibrillée....48
1.4.1. Traitements mécaniques....49
1.4.1.1. L'homogénéisation et la microfluidisation....49
1.4.1.2. Le broyage....50
1.4.1.3. Le raffinage....52

1.4.1.4. L'extrusion 53
1.4.1.5. Autres traitements mécaniques....53
Conclusion 54
1.4.2. Traitement thermomécanique 55
1.4.2.1. Histoire 55
1.4.2.2. Principe et appareillage....55
1.4.2.3. Effet de la steamEx sur la matière lignocellulosique....57
1.4.2.4. Production des MNFCs par la SteamEx 60
Conclusion 65
1.4.3. Prétraitements chimiques et biologiques 66
1.4.3.1. Prétraitements enzymatiques :....66
1.4.3.2. Prétraitements chimiques : 67
1.4.3.2.1. Oxydation au TEMPO :....67
1.4.3.2.2. Oxydation au périodate-chlorite :....67
1.4.3.2.3. Sulfonation :....68
1.4.3.2.4. Carboxyméthylation :....68
1.4.3.2.5. Prétraitements assistés par des solvants : 68
Conclusion 70
1.5. La cellulose micro et nanofibrillée contenant de la lignine (L-MNFC)....70
1.5.1. Production des L-MNFCs 70
Conclusion 75
1.5.2. Propriétés des L-MNFCs et effet de la lignine 76
1.5.2.1. Effet les propriétés morphologiques....76
1.5.2.2. Effet sur les propriétés rhéologiques 77
1.5.2.3. Effet sur les propriétés mécaniques....78
1.5.3. Effets des hémicelluloses 79
Conclusion 80
1.6. Applications des MNFCs et des L-MNFCs....81
1.6.1. Composites et nanocomposites 81
1.6.2. Nanopapiers et films....82
1.6.3. Autres applications 83
Conclusion 84
Références bibliographiques....85
2. Chapitre 2 : Matériels et Méthodes 105
2.1. Matières premières lignocellulosiques....107
2.1.1. Préparation de la sciure de hêtre 107

2.1.2. Préparation de l'écorce d'eucalyptus 107
2.2. Produits chimiques 108
2.3. Procédés utilisés 109
2.3.1. Mise en pâte par cuisson conventionnelle 109
2.3.2. Mise en pâte par steamEx 110
2.3.3. Blanchiment 113
2.3.4. Raffinage au PFI 114
2.3.5. Broyage au Masuko 115
2.4. Applications des L-MNFCs et des MNFCs 116
2.4.1. Production des nanopapiers 116
2.4.2. Modification des adhésifs pour la production des panneaux de particules 117
2.5. Techniques de caractérisation 118
2.5.1. Composition chimique et rendement 118
2.5.1.1. Rendement 118
2.5.1.2. Taux d'extractibles 118
2.5.1.3. Lignine de Klason 119
2.5.1.4. Analyses des sucres 120
2.5.1.5. Spectroscopie infrarouge 121
2.5.2. Morphologie des fibres, MNFCs et L-MNFCs 121
2.5.2.1. Microscopie électronique à balayage 121
2.5.2.2. Microscopie à force atomique 122
2.5.2.3. Microscopie électronique à transmission 122
2.5.2.4. Morfi NEO 123
2.5.3. Propriétés physiques et mécaniques des nanopapiers 124
2.5.3.1. Grammage, porosité et épaisseur 124
2.5.3.2. Test de traction 125
2.5.4. Indice de qualité 125
2.5.4.1. Turbidité 126
2.5.4.2. Surface microscopique 126
2.5.4.3. Fraction nanométrique 126
2.6. Propriétés physiques et mécaniques des adhésifs et des panneaux de particules 127
2.6.1. Mesure de la viscosité des adhésifs 127
2.6.2. Mesure de la cohésion interne des adhésifs 128
2.6.3. Analyse thermomécanique 129
2.6.4. Cohésion interne, module d'élasticité et module de rupture des panneaux de particules 129

2.6.4.1. Gonflement à l'eau 130
2.6.4.2. Exigence des panneaux de particules 131
3. Chapitre 3 : Valorisation de l'écorce d'Eucalyptus globulus par la production de L-MNFC 135
3.1. Introduction 138
3.2. Materials and Methods 141
3.2.1. Materials 141
3.2.2. L-MNFCs preparation 141
3.2.3. Characterizations 142
3.2.3.1. Morphological properties 142
3.2.3.2. Macrosized fraction 143
3.2.3.3. Nanosized fraction 143
3.2.3.4. AFM 143
3.2.3.5. Turbidity 143
3.2.3.6. Physical and mechanical properties of nanopapers 144
3.2.3.7. Simplified quality index 144
3.2.3.8. Chemical composition 144
3.2.3.9. Infrared spectroscopy 145
3.3. Results and discussion 146
3.3.1. Pulping yield and chemical composition 146
3.3.2. Refining 150
3.3.3. Morphological properties 150
3.3.4. Nanopapers 153
3.3.5. Quality index 155
3.4. Conclusion 156
4. Chapitre 4 : Effet de la SteamEx et des conditions du broyage Masuko sur les L-MNFCs 167
4.1. Introduction 170
4.2. Materials and methods 173
4.2.1. Materials 173
4.2.2. L-MNFC and MNFC preparation 173
4.2.3. Characterizations of pulps, MNFCs and L-MNFCs 174
4.2.3.1. Chemical composition of pulps 175
4.2.3.2. MORFI NEO 175
4.2.3.3. Macrosized fraction 175
4.2.3.4. Nanosized fraction 176
4.2.3.5. Atomic force microscopy (AFM) 176
4.2.3.6. Scanning electron microscopy (SEM) 176

4.2.3.7. Transmission electron microscopy (TEM) 176
4.2.3.8. Turbidity 176
4.2.3.9. Young's modulus of nanopapers....177
4.2.3.10. Quality index of MNFCs and L-MNFCs....177
4.3. Results and discussion 177
4.3.1. Pulping yield and chemical composition....177
4.3.2. Refining 179
4.3.3. Morphological properties....180
4.3.4. Quality index and energy consumption 185
4.4. Conclusion....187
5. Chapitre 5 : Renforcement des adhésifs Urée-Formaldéhyde par des L-MNFCs d'écorce d'Eucalyptus globulus 197
5.1. Introduction 200
5.2. Materials and methods....202
5.2.1. Materials 202
5.2.2. Preliminary adhesive tests 202
5.2.3. Particle boards preparation and testing 203
5.3. Results and discussion 203
5.3.1. L-MNFCs production 203
5.3.2. Adhesive testing 205
5.3.3. Mechanical properties of particleboards prepared with UF adhesive modified or not by addition of L-MNFCs....207
5.4. Conclusion....209
Conclusion générale....217
Résumé....221
Abstract 222

Liste des figures

Figure 1-1: Exemple de remplacement d'un polymère petro-sourcés par un polymère biosourcé. (Richel, page web consultée le 04/01/2022). 30

Figure 1-2: Classement des polymères biosourcés. Figure adapté de (Shen et al., 2009). 31

Figure 1-3: monomères constitutifs de la lignine. 33

Figure 1-4: Structure moléculaire des types (a) xylanes et (b) glucomannanes des hémicelluloses (Sixta, 2006).....34

Figure 1-5: Représentation de la chaine de cellulose. 35

Figure 1-6: Structure hiérarchique du bois, montrant : la lamelle moyenne (ML), la paroi primaire (P), les couches externe (S1), moyenne (S2) et interne (S3) de la paroi secondaire, la couche verruqueuse (W), la cellulose (C), les hémicelluloses (H), la lignine (L), la microfibrille (MF), la fibrille élémentaire (FE), les zones cristallines (Cr) et les zones amorphes (Am).Figure adaptée de (Nechyporchuk, 2016). 36

Figure 1-7: Classification des essences de la forêt du Grand Est et de la France entière (« Fibois Grand Est - Structure de la forêt régionale (édition 2019) », page web consultée le 19/07/2021). 37

Figure 1-8: Structure d'un tronc d'arbre (EcoTree, page web consultée le 19/07/2021; La structure du bois - Ressources pour les enseignants - Ressources élémentaire, page web consultée le 19/07/2021). 38

Figure 1-9: spectre infrarouge du bois de hêtre adapté de (Bodîrl, 2008). 39

Figure 1-10: Arbre d'Eucalyptus globulus et son écorce (« Eucalyptus Tree - Eucalyptus Globulus », page web consultée le 19/07/2021; La turquie Eucalyptus Globulus, page web consultée le 19/07/2021). 41

Figure 1-11: Variation de la longueur et de la largeur des fibres d'écorce en fonction de la hauteur de l'arbre. Figure adapté de (Quilhó et al., 2000). 42

Figure 1-12: Spectre infrarouge de l'écorce d'eucalyptus (Vázquez et al., 2008). 44

Figure 1-13: nombre de publication annuelles sur la nanocellulose et les nanomatériaux depuis 2011. Source SciFinder^n Reference Results, consulté le 07/07/2021). 46

Figure 1-14: Représentation des deux principales familles de nanocellulose. Figure adaptée de (Carlmark et al., 2012; Lavoine, 2012; Nechyporchuk, 2016; L. Y. Zhang et al., 2010). 48

Figure 1-15: image d'un homogénéisateur ainsi que du schéma simplifié de l'homogénéisation. Figure adaptée de (Homogénéisateurs pour usine pilote, page web

consultée le 12/07/2021; « Homogenization (Chemistry) », page web consultée le 09/07/2021). 49
Figure 1-16: Schéma de la microfluidization (M. Kumar et al., 2019). 50
Figure 1-17: Image du broyeur Masuko et schéma simplifiée du principe de fonctionnement (Ultra-fine friction grinder « Supermasscolloider », page web consultée le 12/07/2021). 51
Figure 1-18: Différents types de raffineur (« Pile raffinage Valley - Frank PTI », page web consultée le 12/07/2021; « Pile raffineuse automatique| Les Instrument Labtech inc. », page web consultée le 12/07/2021). 53
Figure 1-19: Schéma de fonctionnement de l'explosion à la vapeur (Jacquet et al., 2010). ...56
Figure 1-20: Schéma simplifiant l'impact des différents types de cellulases sur la cellulose. Schéma adapté de (Nechyporchuk, 2016). 66
Figure 1-21: Schéma représentant l'oxydation des hydroxyles primaires par le système oxydant NaClO/NaBr/TEMPO (Nechyporchuk, 2016). 69
Figure 1-22: Schéma représentant (a) l'oxydation par périodate-chlorite, (b) la sulfonation par le périodate-chlorite et (c) la carboxyméthylation par l'acide monochloroacétique de la cellulose (Nechyporchuk, 2016). 69
Figure 1-23: Représentation d'un gel de MNFCs blanchi et d'un gel de L-MNFC (Solala et al., 2020). 70
Figure 1-24: Spectres infrarouge des MNFCs et des L-MNFCs. Adapté de l'étude réalisée par (Diop et al., 2017). 71
Figure 1-25: Images d'AFM représentant les L-MNFCs obtenues dans l'étude de Herrera et al. 2018 (Herrera et al., 2018). 72
Figure 1-26: Spectres EDX des particules sphériques présentes à la surface des L-MNFCs (Wen et al., 2019). 73
Figure 1-27: Images AFM des suspensions de L-MNFCs possédants (a) 3%, (b) 7%, (c) 18% et (d) 24% de lignine (Yuan et al., 2021). 75
Figure 1-28: Formation de radicaux après la scission homolytique d'une chaine de cellulose par des forces de cisaillement. Adapté de (Solala et al., 2020). 77
Figure 1-29: Nanopapiers formés à partir de MNFCs (nanopapier clair) et de L-MNFCs (nanopapier foncé) (Bian et al., 2018). 79
Figure 1-30: (a) une suspension de L-MNFCs et (b) panneau de particule formé en remplaçant l'adhésif par des L-MNFCs (Diop et al., 2017). 82

Figure 1-31: Différentes application des MNFCs (Hjørnevik, page web consultée le 21/07/2021; Shin et al., 2017; VTT Is Developing 3-D-Printing Materials for Wound Care and Decorative Elements, page web consultée le 21/07/2021). 84
Figure 2-1: Transformation des planches de hêtre en particules. L'image des planches est tirée de (Planches hêtre brut bme certifié pefc 100%, page web consultée le 22/07/2021) et celle de la raboteuse de (Le Travailleur Travaille Avec Le Plan De La Machine En Bois Il Utilise Le Dispositif De Protection Dans L'usine Photo stock - Image du handmade, profession, page web consultée le 22/07/2021). 107
Figure 2-2: Fibres d'Eucalyptus globulus. 108
Figure 2-3: Pilote de steamEx. 111
Figure 2-4: Logiciel informatique des commandes de steamEx. 112
Figure 2-5: Pâtes lignocellulosiques de bois de hêtre et d'écorce d'eucalyptus. 113
Figure 2-6: Pâte blanchie de bois de hêtre. 114
Figure 2-7: Raffineur PFI, pâte d'écorce d'eucalyptus raffinée et appareil de mesure du degré Schopper Riegler. 115
Figure 2-8: Broyeur Masuko, disque (http://www.masuko.com/English/product/catalog.html, page web consultée le 05/10/2021) et gels formés de L-MNFCs et de MNFCs à partir du bois de hêtre. 116
Figure 2-9: Machine à formette : Filtration et séchage pour produire des nanopapiers. La photo du sécheur est tire de la référence (« Machine à formettes Rapid Köthen - Frank PTI », page web consultée le 23/07/2021). 117
Figure 2-10: Thermopresse utilisée pour la production des panneaux monocouches. 118
Figure 2-11: Dispositif utilisé pour l'extraction soxhlet. 119
Figure 2-12: Morfi NEO utilisé dans notre projet. 123
Figure 2-13: Micromètre utilisé pour mesurer l'épaisseur des nanopapiers. 124
Figure 2-14: Extensomètre Instron 3365. 125
Figure 2-15: Viscosimètre FungiLab (Manuale-Viscosimetro-rotazionale-Fungilab-EVO-Expert_en.pdf, page web consultée le 26/07/2021). Avec (1) : écran d'affichage ; (2) : clavier de commande ; (3) : porte tige ; (4) : protecteur de tige ; (5) : baguette de fixation ; (6) : sonde de température ; (7) : tige ; (8) : base du viscosimètre et (9) : réglage de hauteur. 127
Figure 2-16: Principe de fonctionnement de l'ABES (Solt et al., 2019). 128
Figure 2-17: Plan de découpe des panneaux de particules. 129

Figure 2-18: Schéma du principe de l'essai de flexion trois points (Drovou et al., 2015).....130
Figure 3-1: Schematic of the L-MNFC production process used in our study. 142
Figure 3-2: IR-ATR spectra of raw *Eucalyptus globulus* barks (dark), soda cooking in autoclave (red), and alkaline SteamEx (blue). Principal assignments are indicated. The spectra are normalized to one from region 1800-800 cm^{-1}. For clarity, spectra were shifted vertically. Key: n, stretching vibration; d, bending vibration. 148
Figure 3-3: Evolution of Schopper Riegler degree for different pulps with the number of revolutions of the PFI mill disk. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, conventional soda cooking in autoclave.....150
Figure 3-4: AFM height images of (a) WS-SC 10 µm x 10 µm, (b) WS-SC 3 µm x 3 µm, (c), WS-SteamEx 10 µm x 10 µm and (d) WS-SteamEx 3 µm x 3 µm. Lignin droplets are marked by red arrows in d. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, conventional soda cooking in autoclaves. 152
Figure 3-5: Turbidity and nanosized fraction of different L-MNFC suspensions. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, conventional soda cooking in autoclaves.....153
Figure 3-6: Quality index of L-MNFC suspensions. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, conventional soda cooking.....156
Figure 3-7: Evolution du degré Schopper Riegler en fonction du nombre de tour du PFI....165
Figure 4-1: Schematic of the L-MNFC and MNFC production process used in this work. 178
Figure 4-2: Evolution of Schopper Riegler degree for different pulps with the number of revolutions of the PFI mill disk. Key: SC, conventional soda cooking in autoclave; SE, steam explosion, B, bleaching, 20 and 30, 20 and 30 % wt. NaOH. 180
Figure 4-3: SEM images of (A) SC30, (B) SE30, (C) SE30R, TEM images of (D) SC30RM, (E) SE30RM and AFM image of (F) SE30RM. 184
Figure 4-4: Quality index of the different L-MNFC and MNFC gels (3SE and bleached samples were produced according to Method 1). 185
Figure 4-5: Relationship between quality index of L-MNFCs and MNFCs and specific energy consumption for the two methods used for grinding. 187
Figure 5-1: AFM height images of L-MNFC (A) diluted to 10^3 % wt., (B) diluted to 10^5 % wt. 204
Figure 5-2: Evolution of the adhesive's strengths with the dosage of a) TH, b) PF and c) UF adhesives modified with 1% wt. L-MNFCs and bleached MNFCs at 160°C for 90 sec.....206

Figure 5-3: Thermomechanical analysis of UF adhesive with and without L-MNFCs.....207
Figure 5-4: (A) Internal bonding strength of the particleboards prepared with and without L-MNFCs, (B) modulus of elasticity (MOE) and modulus of rupture (MOR) of the particleboards prepared with and without L-MNFCs**.**.....208
Figure 5-5: Thickness swelling of the particleboards prepared with and without L-MNFCs. 209

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Composition chimique du bois de hêtre. 39

Tableau 1-2: Composition en monosaccharides du bois de hêtre. 39

Tableau 1-3: attribution des bandes du spectre infrarouge du bois de hêtre (Bodîrl, 2008). .40

Tableau 1-4: Composition chimique de l'écorce d'eucalyptus. 43

Tableau 1-5: Composition en monosaccharides de l'écorce d'Eucalyptus globulus (Miranda et al., 2013). 43

Tableau 1-6: attribution des bandes du spectre infrarouge de l'écorce d'eucalyptus (Vázquez et al., 2008). 44

Tableau 1-7: Traitements mécaniques permettant la production de MNFCs. 54

Tableau 1-8: Modifications physiques et chimiques des biomasses après steamEx. Cr_i et Cr_f pour cristallinité initiale et finale respectivement ; Dp_i et DP_f pour degré de polymérisation initial et final respectivement. 58

Tableau 1-9: Effet de la température et du temps de la SteamEx sur les propriétés des fibres de saule (Diop et al., 2015). 60

Tableau 1-10: Utilisation de la steamEx pour la production des MNFCs. 64

Tableau 1-11: Variation du taux de fibrillation en fonction de la composition chimique des L-MNFCs obtenus à partir des pâtes de bouleau et d'épicéa (Carvalho et al., 2019). 80

Tableau 1-12: Exemples de composites renforcés avec des MNFCs. 81

Tableau 2-1: Produits chimiques utilisés. 108

Tableau 2-2: Différentes condition de mises en pâte par cuisson conventionnelle en autoclave et par steamEx. 112

Tableau 2-3: Exigence des panneaux de particules selon la norme américaine ANSI A208-1 (Drovou et al., 2015). 131

Table 3-1: pulping conditions, yield and chemical composition of fibers obtained by alkaline SteamEx and conventional cooking in rotating autoclaves (values are given in wt% based on 100 g of pulp). 149

Table 3-2: MorFi Analyzer results for refined pulps, and L-MNFC gels. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, conventional soda cooking in autoclaves. 151

Table 3-3: Mechanical and physical properties of nanopapers prepared from L-MNFC gels. 155

Tableau 3-4: Conditions de cuissons (effectuées à l'UDT, Chili) et rendements des pâtes lignocellulosiques 165
Tableau 3-5: Composition chimique en pourcentage massique des pâtes cellulosiques. 166
Table 4-1: ultrafine grinding applied conditions and process duration. 174
Table 4-2: pulping conditions, yield and chemical composition of different pulp. All data are yields (g) per 100g of dry weight BW 178
Table 4-3: Morfi Analyzer results for refined and 3SE pulps, L-MNFC and MNFC. Key: SC, soda cooking; SE, steam explosion; R, refining; B, Bleaching and M, Masuko grinding. 182
Tableau 4-4: Composition chimique des pâtes cellulosiques. 195
Tableau 4-5: Indice de qualité des différents gels de L-MNFCs. 195
Table 5-1: Properties of L-MNFCs produced by SteamEx [15]. 204
Table 5-2: viscosity and pH measurements of adhesive samples with and without the addition of 1% L-MNFCs and bleached MNFCs.....205

Introduction générale

La situation environnementale et climatique actuelle incite au développement de nouvelles stratégies pour réduire notre empreinte écologique. Dans ce contexte, le remplacement des matériaux à base de pétrole par de nouveaux matériaux biosourcés présentant des propriétés comparables constitue un axe de recherche important. La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur la terre et demeure une des matières premières les plus utilisées dans le domaine des matériaux. Cette matière première est renouvelable, biodégradable, non toxique et possède des propriétés physiques et mécaniques intéressantes surtout à l'échelle nanométrique. La cellulose micro et nanofibrillée (MNFC), les nanocristaux de cellulose (CNC) et la cellulose bactérienne constituent les trois principaux types de nanocellulose. Dans ce travail de thèse, nous allons s'intéresser aux MNFCs.

Les MNFCs sont produites généralement à partir de pâtes kraft blanchies par des traitements mécaniques comme le broyage, le raffinage, l'homogénéisation, etc. L'énergie consommée durant ces procédés mécaniques demeure un obstacle limitant l'utilisation des MNFCs dans différents domaines d'application. Il a été montré dans la littérature que l'introduction de traitements chimiques et/ou enzymatiques dans le procédé de production des MNFCs peut faciliter la microfibrillation et diminuer la consommation énergétique durant le traitement mécanique principal.

L'explosion à la vapeur d'eau constitue un des procédés les plus efficaces pour le prétraitement de la biomasse lignocellulosique. Ce procédé permet dans un premier temps l'hydrolyse des matières non cellulosiques (hémicelluloses et lignine) facilitant l'isolement des fibres de cellulose. Dans une seconde étape celles-ci seront détachées et séparées grâce aux forces de cisaillement induites par l'étape de décompression explosive. Le procédé d'explosion à la vapeur a été décrit dans la littérature pour la production des MNFCs. Dans la plupart des cas, ce procédé a été réalisé dans un autoclave avec une pression ne pouvant pas dépasser les 12 bars (1,2 MPa). Dans ces conditions de faibles pressions, la décompression explosive permettant de déstructurer la paroi de la matière lignocellulosique n'a pas lieu.

Jusqu'à récemment, l'intérêt s'est porté sur la production de MNFCs dépourvues de lignine, produites à partir de pâtes cellulosiques blanchies. Cependant, depuis quelques années, on

constate un nombre croissant de travaux scientifiques s'intéressant à la production de cellulose micro et nano fibrillée contenant de la lignine (L-MNFC). Les L-MNFCs sont extraites généralement des pâtes cellulosiques non blanchies. Ceci permet de passer l'étape de blanchiment consommant des produits chimiques toxiques et de l'énergie.

Ce projet de thèse est le fruit de la collaboration entre deux principaux pôles de recherche dans le domaine du bois en France. Le Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le MAtériau Bois – équipe Green Process For Wood (LERMAB-GP4W) à Nancy, a pour objet d'étudier le matériau bois ; une partie de ses activités de recherche est liée au prétraitement de la matière lignocellulosique et aux procédés de déconstruction du bois notamment par explosion à la vapeur d'eau. Le Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2) à Grenoble est l'un des deux plus grands laboratoires académiques européens dans le domaine de la pâte à papier, du papier et de l'impression. Le LGP2 développe une activité de recherche reconnue dans le domaine des MNFCs. Les deux unités de recherche ont mené des recherches sur les procédés verts avec des applications dans les matériaux et panneaux en bois pour le LERMAB, les papiers et cartons, les composites et les films pour le LGP2. Ce projet a aussi bénéficié d'une collaboration franco-chilienne entre le LERMAB-GP4W et l'Unidad de Desarollo Tecnológico (UDT) de l'université de Concepción au Chili. Ce travail de thèse a été pris en charge par un financement conjoint du Labex arbre et du Labex Tec21.

Dans cette thèse, nous allons s'intéresser sur la production des L-MNFCs à partir du bois de hêtre et d'écorce d'*Eucalyptus globulus*. Le choix de ces deux matières premières est lié au fait que le bois de hêtre est l'une des essences de bois les plus abondantes et mal valorisées dans la région Grand Est et que l'écorce d'eucalyptus constitue un résidu de l'industrie papetière particulièrement abondant en Amérique latine. L'utilisation dans ce domaine constitue une nouvelle voie de valorisation de cette matière première.

Les objectifs et l'originalité de la thèse se résument par :

- L'utilisation du prétraitement par explosion à la vapeur comme une première étape du procédé de production pour isoler les fibres de cellulose via l'hydrolyse des composés non cellulosiques suivi de la décompression explosive. Ce prétraitement utilise la vapeur d'eau et la durée de cuisson est très courte par rapport à d'autres traitements chimiques. Contrairement à certaines études décrites dans la littérature, l'utilisation

d'un pilote d'explosion à la vapeur pouvant atteindre une pression relativement élevée (25 bars) nous permet d'obtenir l'effet de déstructuration de la matière visée.

- La production des L-MNFCs à partir du bois de hêtre et de l'écorce d'eucalyptus n'a jamais été réalisée dans les travaux de recherche. Cette étude devrait nous permettre de proposer de nouvelles matières premières, abondantes et disponibles pour ce type d'application.
- L'un des objectifs est de proposer un procédé respectueux de l'environnement, sans prétraitement chimique. Ceci permettra à la fois de diminuer la quantité des produits chimiques utilisés ainsi que de diminuer la durée totale et la consommation énergétique.
- L'utilisation de l'explosion à la vapeur en tant que traitement mécanique qui remplace le raffinage est étudié. Pour ce faire, trois explosions consécutives seront appliquées sur les pâtes cellulosiques afin d'améliorer la séparation des fibres.
- Deux pistes de valorisation des L-MNFCs produites sont explorées dans les domaines des adhésifs pour le bois et des nanopapiers.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres principaux.

Le premier chapitre constitue une étude bibliographique qui développe dans un premier temps les problèmes environnementaux ainsi les solutions proposées permettant le remplacement des matériaux à base de pétrole par des matériaux biosourcés. Nous décrivons ensuite la matière lignocellulosique ainsi que sa composition pour arriver à la cellulose et plus précisément aux MNFCs. Les procédés de production et le prétraitement par explosion à la vapeur sont ensuite détaillés. La production et les applications des L-MNFCs sont également décrites dans cette partie ainsi que l'effet de la lignine sur la fibrillation.

Le deuxième chapitre développe les matériels et les méthodes que nous avons utilisés pour la production de L-MNFCs. Les techniques de caractérisation ainsi que les applications visées sont présentées.

Les chapitres 3, 4 et 5 sont rédigés sous forme de publications scientifiques en langue anglaise, publiées et/ou soumises à des journaux scientifiques.

Le troisième chapitre concerne la valorisation de l'écorce d'*Eucalyptus globulus* pour la production de L-MNFCs. Dans ce chapitre, nous détaillons le procédé de production ainsi que

l'impact de l'explosion à la vapeur sur les propriétés chimiques, morphologiques et mécaniques des L-MNFCs produites.

Le thème abordé dans le quatrième chapitre concerne la production des L-MNFCs à partir du bois de hêtre. Dans ce travail, nous mettons la lumière sur l'effet de l'explosion à la vapeur en tant que prétraitement permettant la production des pâtes lignocellulosiques mais également comme prétraitement mécanique mené préalablement au traitement principal de production de cellulose microfibrillée (broyage). Nous développons aussi l'effet des conditions de broyage sur la qualité des L-MNFCs et l'énergie consommée. La production des MNFCs blanchies permet d'étudier l'effet de la présence de la lignine sur la qualité des L-MNFCs.

Le cinquième chapitre concerne l'application des L-MNFCs produites à partir de l'écorce d'eucalyptus en tant que renforts dans les adhésifs urée-formaldéhyde. Les adhésifs modifiés ont ensuite été utilisées pour la production de panneaux de particules.

Pour finir, une conclusion générale qui synthèse les résultats de ce travail de thèse ainsi que des perspectives clôtureront ce manuscrit.

Chapitre 1 : Revue bibliographique

1.1. Enjeux environnementaux

Les utilisations du pétrole se sont multipliées depuis le début du XXIème siècle. L'utilisation des réserves pétrolières est devenue une nécessité pour les états depuis la première guerre mondiale à des fins militaires. A partir des années 1950, le pétrole est devenu la première source énergétique dans le monde et la matière première de l'industrie pétrochimique : le polychlorure de vinyle (PVC) utilisé dans la tuyauterie, le polyéthylène (PE) utilisé dans l'industrie d'automobiles et les emballages, le polypropylène (PP) dans les électroménagers, etc. Bien que nécessaire au bon fonctionnement de l'économie actuelle, le pétrole est aussi l'un des facteurs majeurs d'émission de gaz à effet de serre qui contribuent à la pollution (*L'avenir du pétrole, entre impératif économique et urgence écologique*, page web consultée le 06/07/2021). La société moderne a pour intérêt de se diriger vers le remplacement des produits à base de pétrole par des produits biosourcés ce qui peut résoudre de nombreux problèmes environnementaux (figure 1-1). A ce sujet, de nombreuses législations ont été proposées comme la loi française sur la transition énergétique de 2015. Cette loi vise la réduction de l'émission des gaz à effet de serre de 45% à l'horizon 2030. Elle a pour but aussi d'arrêter la mise à disposition des ustensiles jetables sauf ceux compostables et constitués de matières biosourcés (*Loi du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte*, page web consultée le 06/07/2021).

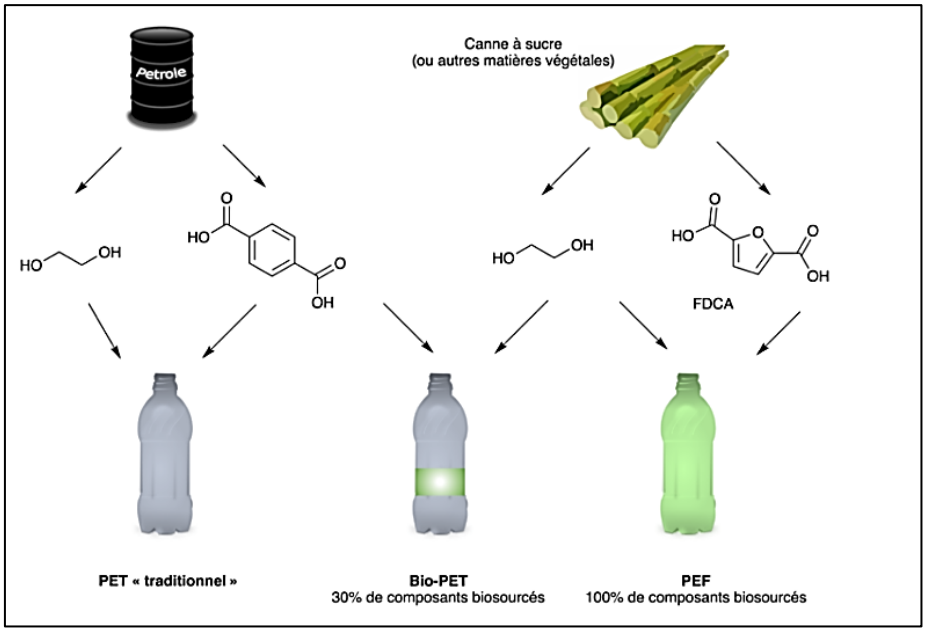


***Figure 1-1**: Exemple de remplacement d'un polymère petro-sourcé par un polymère biosourcé. (Richel, page web consultée le 04/01/2022)*

Les biopolymères rassemblent les polymères biosourcés, biodégradables et biocompatibles. On peut classer les polymères biosourcés selon leur caractère biodégradable ou non :

– Les polymères biosourcés biodégradables : il s'agit des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la lignine, la chitine, le chitosane, etc. et les protéines d'origines animales ou végétales.
– Les polymères biosourcés non biodégradables, tels que les polyamides biosourcés produits à partir de l'huile de ricin et les polyoléfines biosourcés (PE et PP) produits à partir de l'éthanol issu de la fermentation de sucres, etc. (Avérous, 2004; Shen et al., 2009).

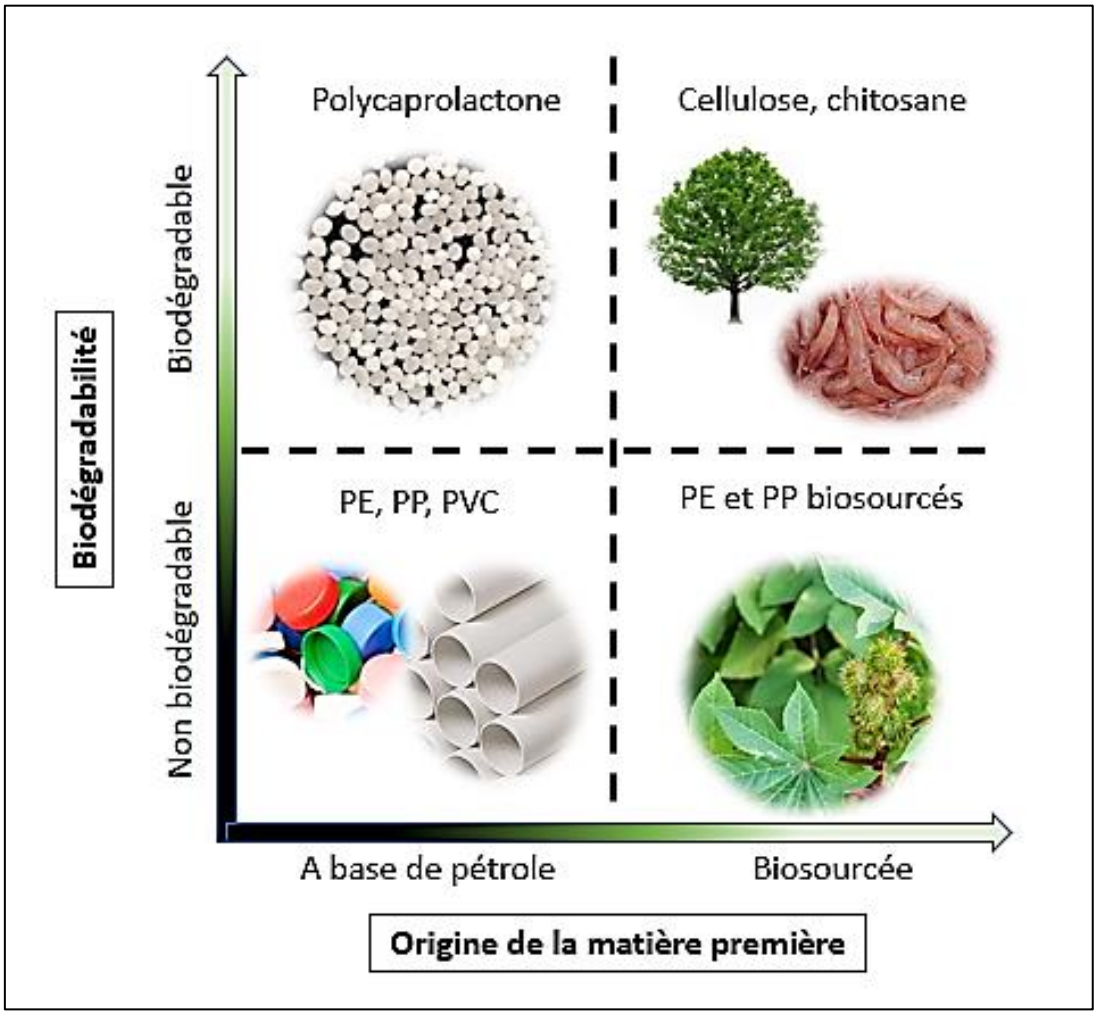


***Figure 1-2**: Classement des polymères biosourcés.* Figure adapté de *(Shen et al., 2009).*

Parmi ces polymères, la cellulose peut être valorisée de très nombreuses façons. Elle est utilisée dans l'industrie des pâtes et des papiers, de composites, pour la production de polymères comme les éthers de cellulose, la carboxyméthylcellulose et de plus en plus, pour

la production de sucres dans un contexte de bioraffinerie. Plus récemment, la transformation des fibres végétales en nanocellulose a ouvert de nouvelles voies de recherche et conduit à des applications prometteuses dont certaines sont déjà au stade de l'industrialisation. Cette thèse est axée sur la production de cellulose micro et nanofibrillée à partir du bois de hêtre et d'écorce d'*Eucalyptus globulus*. Dans la partie qui va suivre nous décrivons la composition chimique et la structuration de la matière lignocellulosique. Nous exposerons ensuite des généralités sur le bois de hêtre et l'écorce d'*Eucalyptus globulus* qui sont les deux matières premières utilisées dans ce projet de thèse.

1.2. La biomasse lignocellulosique

1.2.1. Composition de la biomasse lignocellulosique

La matière lignocellulosique est composée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Des quantités faibles d'extractibles, de minéraux, etc., sont également présentes. La teneur de ces composants dépend fortement de la source de la matière lignocellulosique.

1.2.1.1. Les extractibles

Ce sont des composés non constitutifs de la paroi végétale pouvant être retirés par extraction aux solvants. Leur classement se base majoritairement sur la solubilité à l'eau ou aux solvants organiques. Ils sont divisés en trois groupes (Fan et al., 1982) :

- Les terpènes formés des alcools terpéniques et des cétones.
- Les résines formées d'acides gras, de graisses, de phytostérols et des acides résiniques acides.
- Les phénols qui regroupent de nombreux composés aromatiques comme les tanins.

1.2.1.2. La lignine

La lignine est l'un des principaux constituants de la biomasse lignocellulosique et un des composés organiques les plus abondants sur la terre. Elle est constituée d'un ensemble complexe et ramifié de polymères phénoliques tridimensionnels, présentant des masses moléculaires élevées et des compositions variables. La structure de la lignine est le résultat de la polymérisation de trois unités phénylpropènoïdes : les alcools coumarylique, conifé rylique et sinapylique (Figure 1-3). Sa localisation dans la paroi primaire confère aux cellules végétales

imperméabilité, rigidité et inextensibilité. La lignine maintient la liaison entre les microfibrilles en jouant le rôle d'un ciment. Elle est insoluble dans l'eau et très résistante aux attaques chimiques et enzymatiques conférant à la biomasse lignocellulosiques des propriétés mécaniques et barrières. La très grande stabilité de la lignine associée à celle de la cellulose explique son rôle significatif dans la résistance mécanique, chimique et biologique de la biomasse lignocellulosique (Wegener et al., 1983; Bouloc, 2006; Zeitoun, 2011).

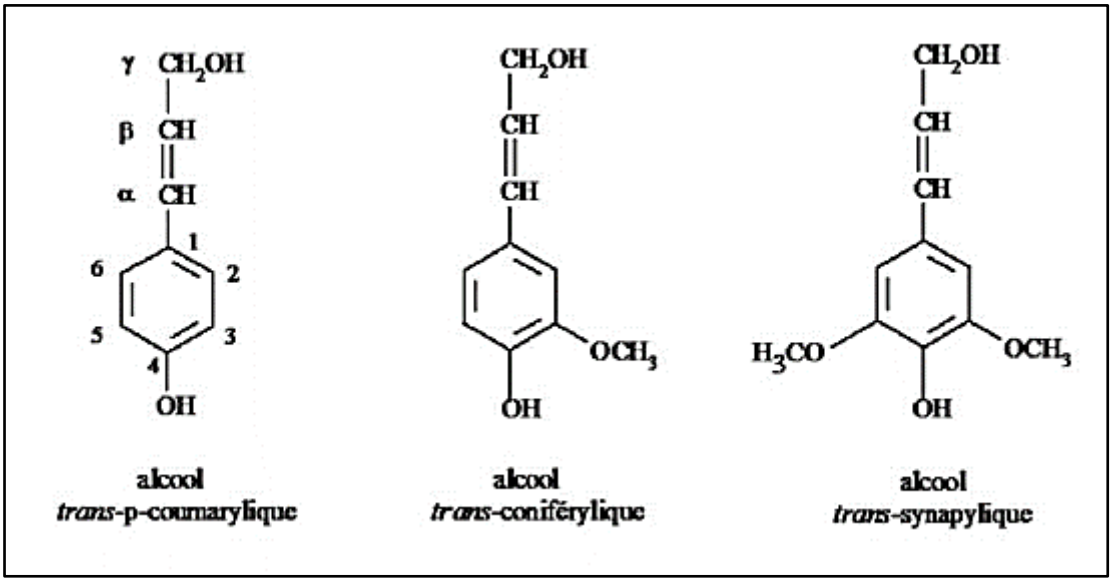


***Figure 1-3**: monomères constitutifs de la lignine.*

1.2.1.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides ramifiés dont les unités sont constituées de différents monosaccharides tels que le glucose, le xylose, le mannose, le galactose et l'arabinose. Les hémicelluloses sont amorphes à l'état naturel et leur composition change en fonction de leur origine. Elles sont liées à la cellulose par de multiples liaisons hydrogène et à la lignine par des liaisons covalentes. Leur caractère amorphe les rend plus accessibles et plus réactives, notamment à l'hydrolyse que la cellulose (Demirbas, 2008).

Les principaux types des hémicelluloses sont (Wertz, 2011) (Figure 1-4):

– Les xylanes : polymères de xylose. Les xylanes sont les hémicelluloses principales des bois de feuillus, des plantes annuelles et céréalières.

– Les glucomannanes : plus abondants dans les résineux, leur chaine principale est constituée d'unités D-glucopyranose et D-mannopyranose aléatoirement liées par des liaisons β 1-4.
– Les β-glucanes : rencontrés fréquemment dans les graminées, ils sont constitués d'unités D-glucopyranose liées en β 1-3 et β 1-4.

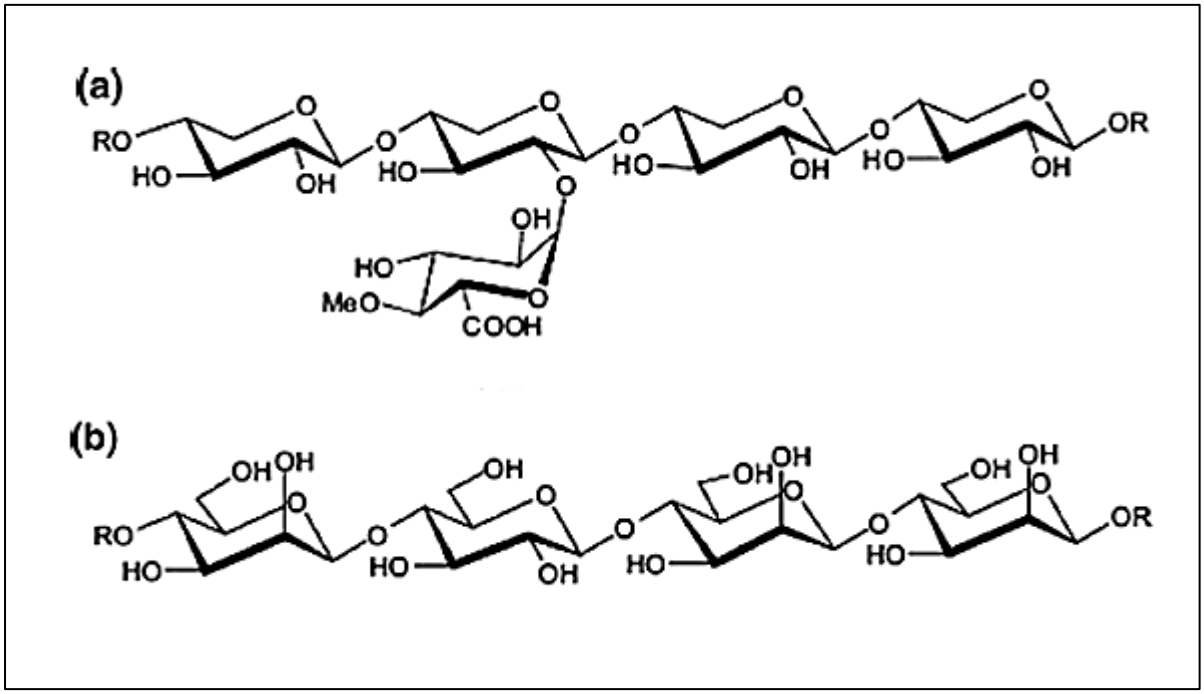


***Figure 1-4**: Structure moléculaire des types (a) xylanes et (b) glucomannanes des hémicelluloses (Sixta, 2006).*

1.2.1.4. La cellulose

La cellulose est le composant principal de la paroi cellulaire de nombreux végétaux. C'est le polymère biosourcé le plus abondant sur Terre. C'est un homopolymère composé de motifs répétitifs de cellobiose constitués de deux unités de glucose liées entre elles par des liaisons β (1-4) glycosidiques comme le montre la figure 1-5. La cellulose est constituée à plus de 95 % de glucose, avec la présence de certains sucres tels que le galactose, le mannose ou le xylose. Le nombre d'unités de glucose (ou degré de polymérisation) varie avec l'origine de la cellulose et peut atteindre une valeur de 1000 pour une pâte de bois, 10000 pour le boulot, 12000 pour le coton, etc. Les macromolécules de cellulose forment de multiples liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, grâce aux groupements hydroxyles. Les microfibrilles de cellulose sont formées par l'association des chaînes contenant à la fois des zones cristallines et d'autres

amorphes. La cellulose est alors représentée par l'association des microfibrilles constituant des fibres (Kroon-Batenburg et al., 1996).

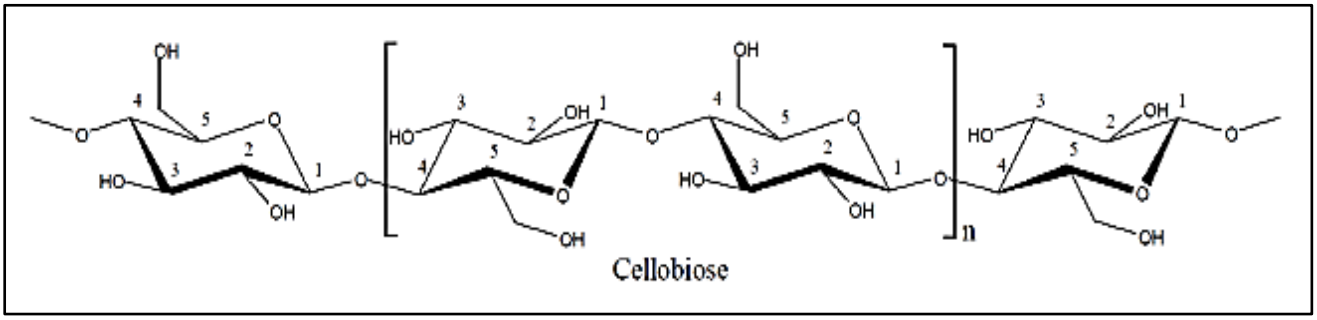


***Figure 1-5**: Représentation de la chaine de cellulose.*

1.2.2. Structuration de la matière lignocellulosique

Le complexe lignocellulosique est formé par l'association de trois polymères principaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Plusieurs dizaines de chaines linéaires de cellulose s'organisent sous forme de microfibrilles. Les hémicelluloses et la lignine forment ensemble une matrice dans laquelle baigne la cellulose qui constitue le squelette rigide de la structure (Harmsen et Huijgen, 2010).

Plusieurs types de liaisons sont présentes au sein de la structure lignocellulosique (FAULONI' et al., 1994):

- Liaisons covalentes de type ester entre les hémicelluloses et la lignine et de type éther entre la lignine et les polysaccharides.
- Liaisons non covalentes de type Van der Waals ou hydrogène entre la cellulose et les hémicelluloses.

Chaque cellule représente une fibre d'une largeur variant en fonction de la source végétale entre 10 et 50 µm. La paroi cellulaire est constituée de plusieurs couches possédant une épaisseur totale de 1 à 5 µm et des compositions chimiques différentes (Chinga-Carrasco, 2011). Les cellules sont liées ensemble dans la lamelle moyenne grâce à sa composition chimique riche en lignine qui joue le rôle d'un ciment. Les parois primaire et secondaire contiennent trois composants principaux : la cellulose, les hémicelluloses et une matrice, généralement composée de pectine ou de lignine dans la paroi primaire et secondaire, respectivement. La paroi cellulaire primaire possédant une épaisseur de 30 à 1000 nm et

contient des microfibrilles de cellulose (MF). La paroi cellulaire secondaire possédant une épaisseur de 100 nm (coton) à 300 nm (bois d'épicéa) contient la faction massique la plus élevée de cellulose. Cette paroi est constituée de trois couches (S1, S2 et S3). Dans ces couches, les microfibrilles sont alignées parallèlement sous forme d'hélices plates. La couche verruqueuse est une fine couche située dans la surface interne de la paroi cellulaire, principalement composée de lignine et d'hémicelluloses. Comme déjà mentionné, la cellulose est présente dans les fibres sous forme de microfibrilles constituées à leur tour de fibrilles élémentaires. Par exemple, dans le bois d'épicéa, les microfibrilles ont un diamètre de 10-20 nm et les fibrilles élémentaires ont un diamètre qui varie entre 2 et 3,6 nm. Ces dimensions peuvent varier en fonction de la source végétale (Nechyporchuk, 2016). La structure hiérarchique du bois est présentée dans la figure 1-6.

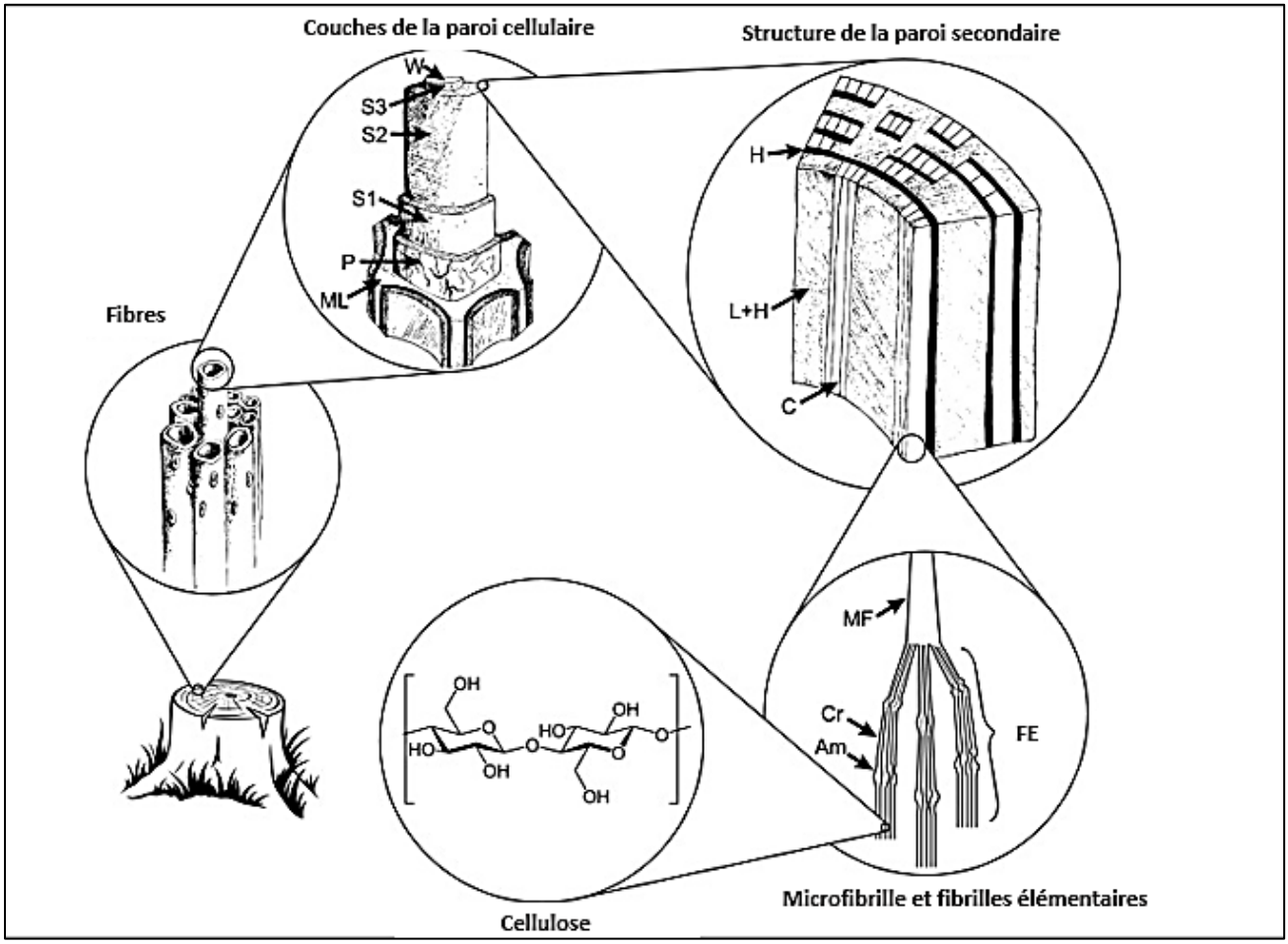


***Figure 1-6**: Structure hiérarchique du bois, montrant : la lamelle moyenne (ML), la paroi primaire (P), les couches externe (S1), moyenne (S2) et interne (S3) de la paroi secondaire, la couche verruqueuse (W), la cellulose (C), les hémicelluloses (H), la lignine (L), la microfibrille (MF), la fibrille élémentaire (FE), les zones cristallines (Cr) et les zones amorphes (Am).Figure adaptée de (Nechyporchuk, 2016).*

1.2.3. Bois de hêtre

1.2.3.1. Histoire et répartition

La région Grand Est est l'une des régions de France les plus boisées. La forêt couvre 1 951 000 hectares, ce qui représente l'équivalent de 34% du taux de boisement. Les feuillus dominent la forêt régionale. Le chêne représente la première essence (24%) suivi par le hêtre (15%), le frêne, le charme, etc. Les résineux sont aussi présents avec 12% pour l'épicéa et 11% pour le sapin (« Fibois Grand Est - Structure de la forêt régionale (édition 2019) », page web consultée le 19/07/2021; *La forêt du Grand Est - CRPF Grand Est*, page web consultée le 19/07/2021). Cette représentation est montrée dans la Figure 1-7.

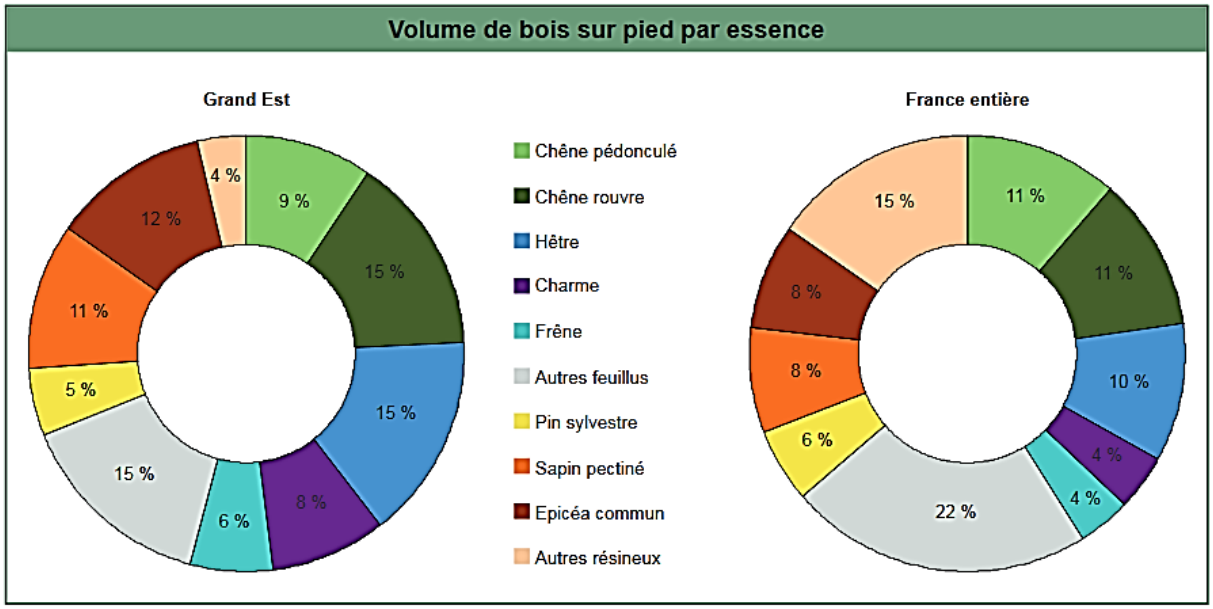


***Figure 1-7**: Classification des essences de la forêt du Grand Est et de la France entière (« Fibois Grand Est - Structure de la forêt régionale (édition 2019) », page web consultée le 19/07/2021).*

Le hêtre (*Fagus sylvatica*) est, après le chêne, le feuillu le plus important en Europe centrale et Europe de l'Est, avec une superficie d'environ 12 millions d'hectares. Le nom scientifique est formé de *Fagus,* provenant de *fāgus* désignant le hêtre en latin. Sylvatica provient de *silva* désignant la forêt en latin (*Dictionnaire Gaffiot latin-français*, page web consultée le 19/07/2021). C'est une essence qui se développe sur les sols calcaires. Elle est sensible aux conditions météorologiques telles que la sécheresse, le gel, le déficit ou l'excès en eau.

1.2.3.2. Anatomie

En France, le hêtre peut atteindre jusqu'à cinquante mètres de hauteur, 6,7-8,1 mètres de circonférence et peut vivre jusqu'à 320±40 ans (*Les plus épais, les plus hauts et les plus anciens hêtres (Fagus sylvatica)*, page web consultée le 19/07/2021).

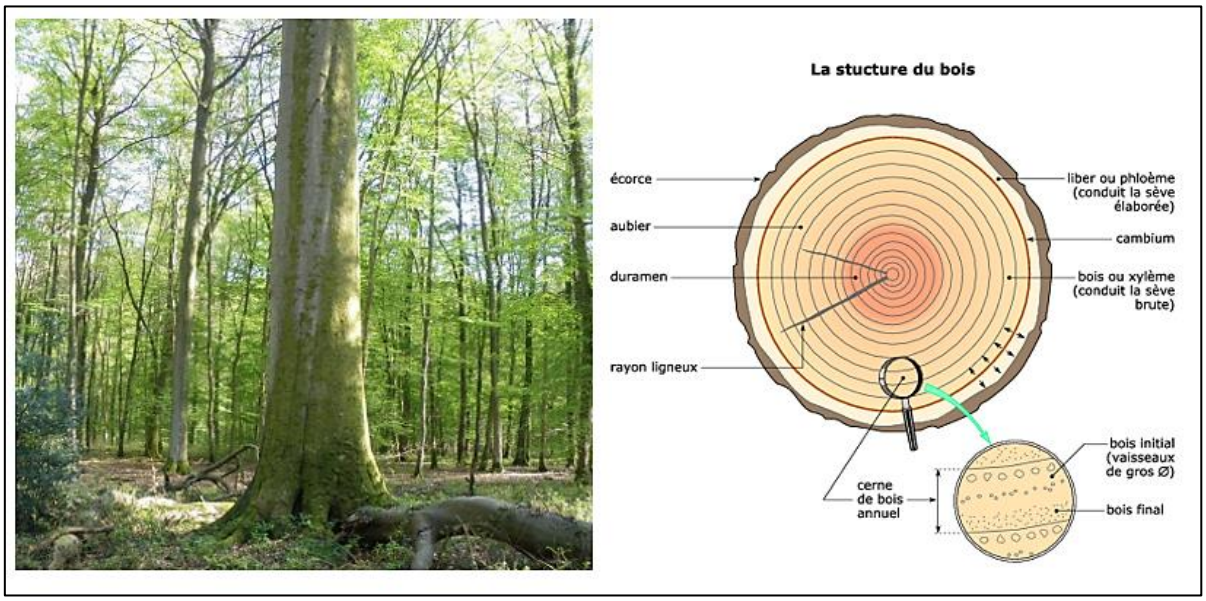


***Figure 1-8**: Structure d'un tronc d'arbre (EcoTree, page web consultée le 19/07/2021;* La structure du bois - Ressources pour les enseignants - Ressources élémentaire, *page web consultée le 19/07/2021).*

Le hêtre est un feuillu au bois homogène et poreux caractérisé par des rayons ligneux visibles à l'œil nu ou à l'aide d'une loupe. Cette essence peut présenter une anomalie qui rend le bois plus fragile, se traduisant par une couleur rouge du duramen (Baas, 1982).

1.2.3.3. Composition chimique

Comme toutes les biomasses lignocellulosiques, ce feuillus est composé de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et d'extractibles. Le tableau 1-1 présente la composition chimique du bois de hêtre donnée dans la littérature et le tableau 1-2 la composition en monosaccharides.

***Tableau 1-1**: Composition chimique du bois de hêtre.*

Constituant	Pourcentage (%)	Références
Cellulose	39 - 47	(Bodîrl, 2008; DapÃa et al., 2002; Demirbaş, 2003; Popescu et al., 2011)
Hémicelluloses	21 - 35	
Lignine	22 - 25	
Extractibles	1 - 3	

La composition en monosaccharides du bois de hêtre est présentée dans le tableau 1-2.

***Tableau 1-2**: Composition en monosaccharides du bois de hêtre.*

Constituant	Pourcentage (%)	Références
Glucose	35 - 49	(Candelier et al., 2013; Schwiderski et al., 2014; Simon et al., 2014)
Xylose	15 - 30	
Galactose	0,8 – 1,5	
Mannose	1,4 – 3,4	
Arabinose	0,3 – 0,9	

Le spectre infrarouge du bois de hêtre est représenté dans la figure 1-9. Les affectations des bandes sont données dans le tableau 1-3.

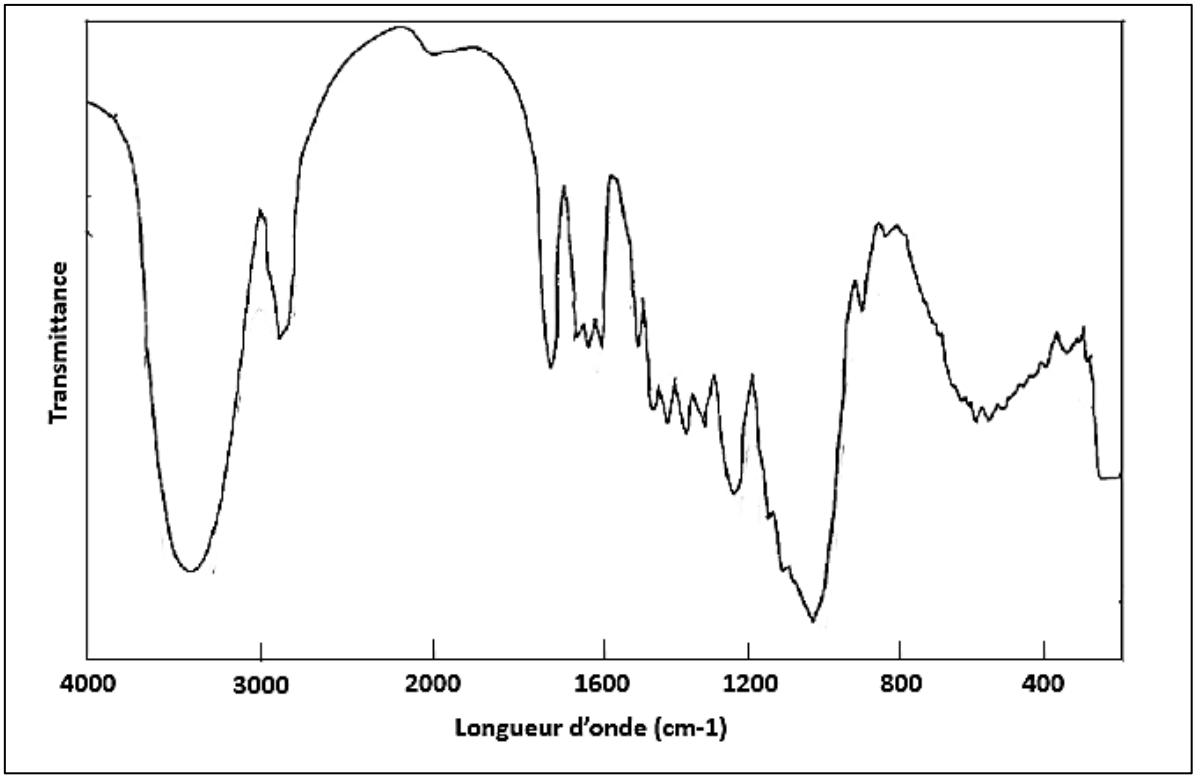


***Figure 1-9**: spectre infrarouge du bois de hêtre adapté de (Bodîrl, 2008).*

***Tableau 1-3**: attribution des bandes du spectre infrarouge du bois de hêtre (Bodîrl, 2008).*

Position (cm^{-1})	Groupe fonctionnel
3450 - 3400	-OH des alcools
2930 - 2910	-CH des groupes méthyle et méthylène
1740 - 1730	C=O carbonyles
1640 - 1618	C=C aliphatiques (alcènes)
1515 - 1504	C=C aromatiques
1462 - 1425	CH_2 cellulose et lignine
1344 - 1346	CH cellulose et hémicelluloses
1260 - 1234	OH phénolique
1170 - 1153	OH alcools primaires et secondaires + éthers
910	C=C aliphatiques (alcènes)

1.2.3.4. Propriétés du bois de hêtre

Le bois de hêtre est généralement de couleur crème pâle, avec parfois une teinte rose ou brune. Il est considéré comme un bois mi-dur, dense, peu élastique et résistant. Il possède une densité de 710 kg/m³ et un taux d'humidité allant jusqu'à 12 %. Le hêtre est considéré comme non durable ou périssable, il est également sensible aux attaques des insectes. Dans l'ensemble, il se prête bien à l'usinage, au collage, à la finition et au tournage. Le hêtre répond également très bien au pliage à la vapeur. Il possède une bonne résistance à la flexion et à la compression. Son module d'élasticité est de 14 GPa et la force de rupture en flexion est de 110 MPa. Il est largement utilisé en Europe : ses propriétés associées à son faible prix, font de ce bois un élément essentiel pour de nombreux menuisiers européens. Il est utilisé dans les domaines suivants : bois de construction, placage, parquets, construction de bateaux, meubles, instruments de musique (chevilles de piano), etc. (*European Beech | The Wood Database - Lumber Identification (Hardwood)*, page web consultée le 19/07/2021; *guide 005_bois_hetre.pdf*, s. d.; *HETRE*, page web consultée le 19/07/2021)

1.2.4. Ecorce d'eucalyptus

1.2.4.1. Généralités

L'*Eucalyptus globulus* est une espèce d'arbre originaire d'Australie. En raison de sa croissance rapide et de son adaptabilité à une variété de sols, il a été introduit dans de nombreux pays principalement pour les industries du bois et de la pâte à papier. Dans le monde, l'eucalyptus

couvre un total de 20 millions d'hectares, notamment en Chine (2,6 millions d'hectares), au Brésil (4,7 millions d'hectares), au Chili (1 million d'hectares) et au Portugal (800 millions d'hectares) (*ANUARIO FORESTAL 2019*, page web consultée le 19/07/2021). La récolte d'eucalyptus génère environ 30% de résidus (15-25 t/ha an). 10-12% du volume de résidus correspondant aux écorces (Sartori et al., 2016). De nos jours, il n'existe que peu de publications sur la valorisation de l'écorce d'eucalyptus. Récemment, cette ressource a été considérée comme une nouvelle matière première pour l'industrie de la pâte et du papier en raison de sa structure à haute teneur en fibres et sa composition chimique comparable au bois (Miranda et al., 2012; Romaní et al., 2019).

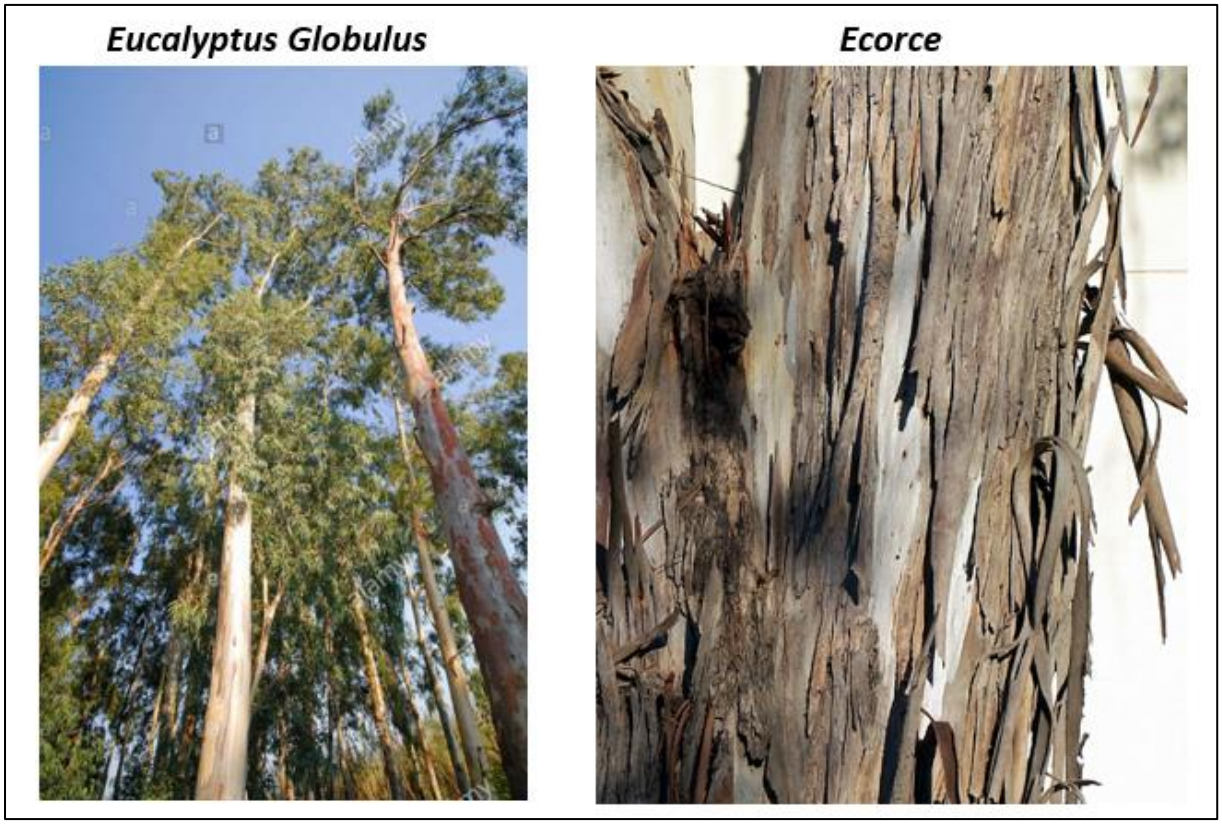


***Figure 1-10**: Arbre d'Eucalyptus globulus et son écorce (« Eucalyptus Tree - Eucalyptus Globulus », page web consultée le 19/07/2021; La turquie Eucalyptus Globulus, page web consultée le 19/07/2021).*

L'écorce d'eucalyptus est de couleur gris foncé, caduque (qui tombe en hiver), lisse à légèrement fissurée, se détachant en longues bandes. Les fissures sont généralement longitudinales et étroites (Quilhó et al., 1999). L'épaisseur de l'écorce varie de 6,5 mm à la base de l'arbre à 2,0 mm au sommet. L'épaisseur de l'écorce a tendance à augmenter avec

l'âge. La longueur des fibres d'écorce varie peu au sein de l'arbre. La longueur moyenne de ces fibres est de l'ordre de 1 mm. La largeur des fibres diminue de la base au sommet dans la plupart des arbres. Les diamètres des fibres varient alors entre 15 et 20 µm (Quilhó et al., 2000).

La distribution des longueurs et des diamètres des fibres d'écorce d'eucalyptus sont représentés dans la figure 1-11.

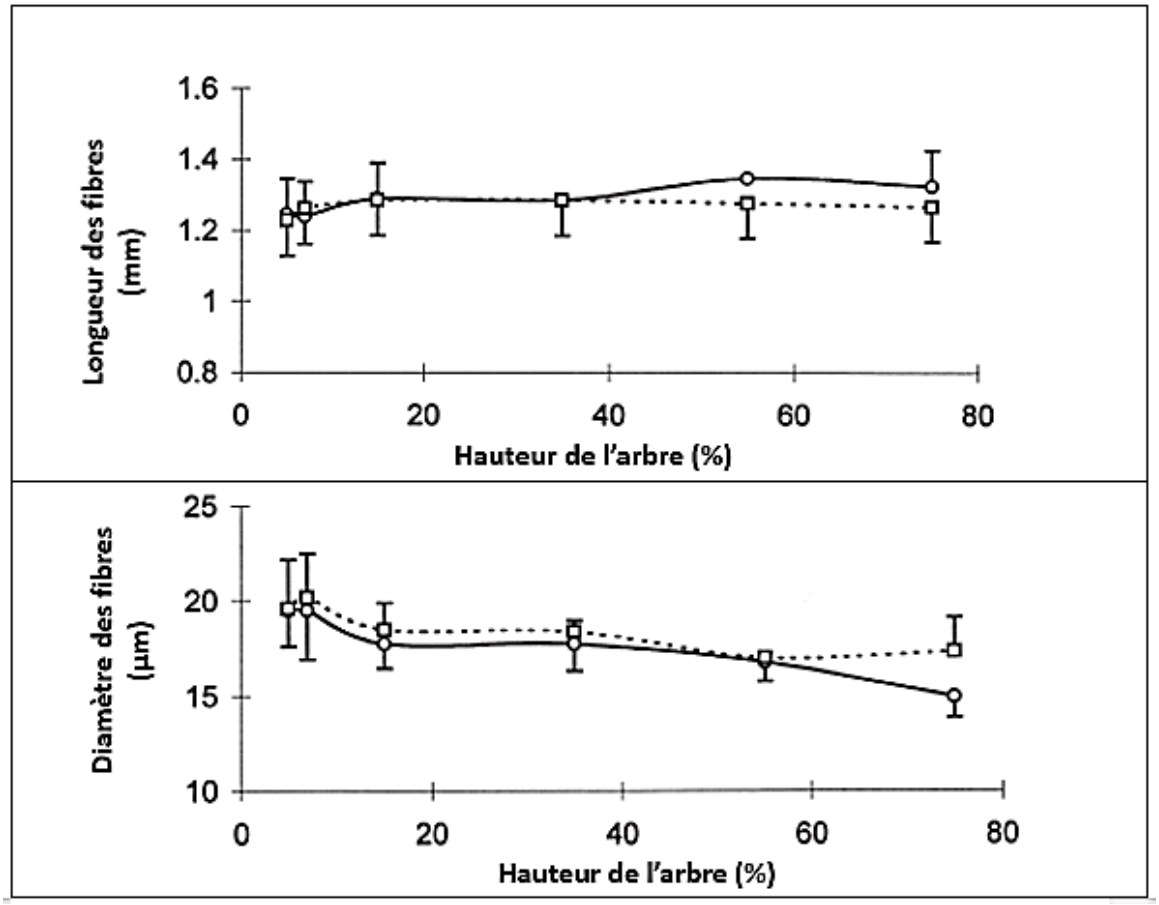


***Figure 1-11**: Variation de la longueur et de la largeur des fibres d'écorce en fonction de la hauteur de l'arbre. Figure adapté de (Quilhó et al., 2000).*

1.2.4.2. Composition chimique

La composition chimique de l'écorce d'*Eucalyptus globulus* décrite dans la littérature est présentée dans le tableau 1-4.

***Tableau 1-4**: Composition chimique de l'écorce d'eucalyptus.*

Constituant	Pourcentage (%)	Références
Cellulose	43,2 – 53,9	(Miranda et al., 2013; Pereira, 1988; Vázquez et al., 2008; Yadav et al., 2002)
Hémicelluloses	7,0 – 19,6	
Lignine	16,7 – 28,0	
Extractibles	6,3 – 22,7	

Miranda et al. 2013 ont analysé la composition chimique de la fractions d'holocellulose. Les résultats sont présentés dans le tableau 1-5. Le spectre infrarouge de l'écorce est présenté dans la figure 1-12. Ce spectre est tiré de l'étude menée par Vázquez et al. 2008 (Vázquez et al., 2008).

***Tableau 1-5**: Composition en monosaccharides de l'écorce d'Eucalyptus globulus (Miranda et al., 2013).*

Constituant	Pourcentage (%)
Glucose	68,4
Xylose	23,2
Galactose	3,3
Mannose	1,9
Arabinose	2,7
Rhamnose	6,4

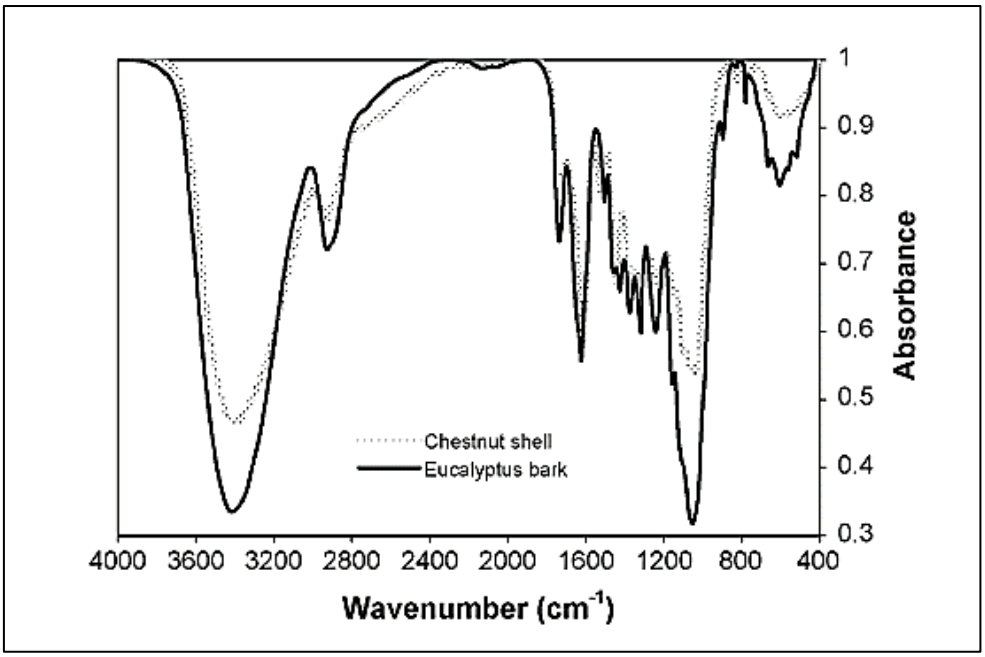


***Figure 1-12**: Spectre infrarouge de l'écorce d'eucalyptus (Vázquez et al., 2008).*

Les affectations des bandes du spectre infrarouge sont données dans le tableau 1-6.

***Tableau 1-6**: attribution des bandes du spectre infrarouge de l'écorce d'eucalyptus (Vázquez et al., 2008).*

Position (cm^{-1})	Affectation
3450 - 3400	-OH cellulose et hémicelluloses
2900	-CH et $-CH_2$
1700	C=O des hémicelluloses
1650 - 1500	Cycles aromatiques de la lignine
1425 - 1480	-CH lignine et des carbohydrates
1250	Cycles aromatiques de la lignine et C-0 des hémicelluloses et de la lignine
1000 - 1200	C-O, C-C, C-O-C des carbohydrates

Conclusion

Dans cette partie nous avons montré que la biomasse lignocellulosique est globalement formée de 3 composés principaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Leurs teneurs varient en fonction de la source. Le regroupement des chaines de cellulose forme les fibrilles élémentaires formant à leur tour des microfibrilles qui s'assemblent formant les fibres. Les fibrilles de cellulose baignent dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine. Nous avons

aussi présenté des généralités sur le bois de hêtre et sur l'écorce d'*Eucalyptus globulus* qui possèdent des compositions chimiques comparables. La seule différence se présente par le taux des extractibles qui est beaucoup plus élevé pour l'écorce.

1.3. La nanocellulose

Depuis les années 1990, date de parution des premières publications scientifiques, les nanomatériaux suscitent un intérêt croissant grâce au développement de nouveaux outils d'observation et d'analyses. On utilise le terme « nano » en référence à l'échelle du nanomètre où de nouveaux phénomènes apparaissent. Ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique des matériaux à cette échelle. Les nanotechnologies peuvent rassembler plusieurs disciplines scientifiques et proposer des solutions innovantes grâce aux nouvelles propriétés de la matière à cette échelle. Elles permettent de résoudre de nombreux problèmes, notamment en médecine, dans la production et le stockage de l'énergie, en science des matériaux, etc.

La nanocellulose extraite de la cellulose présente des propriétés physiques et mécaniques intéressantes. La figure 1-13 montre le nombre de publications annuelles dans ce domaine entre 2011 et 2020. D'après le graphe (Figure 1-13), il apparait que dans le domaine général des nanomatériaux, un très grand intérêt est consacré à la nanocellulose. Le nombre de publications est multiplié par 3 pour le premier en comparaison avec le second qui est multiplié par 14.

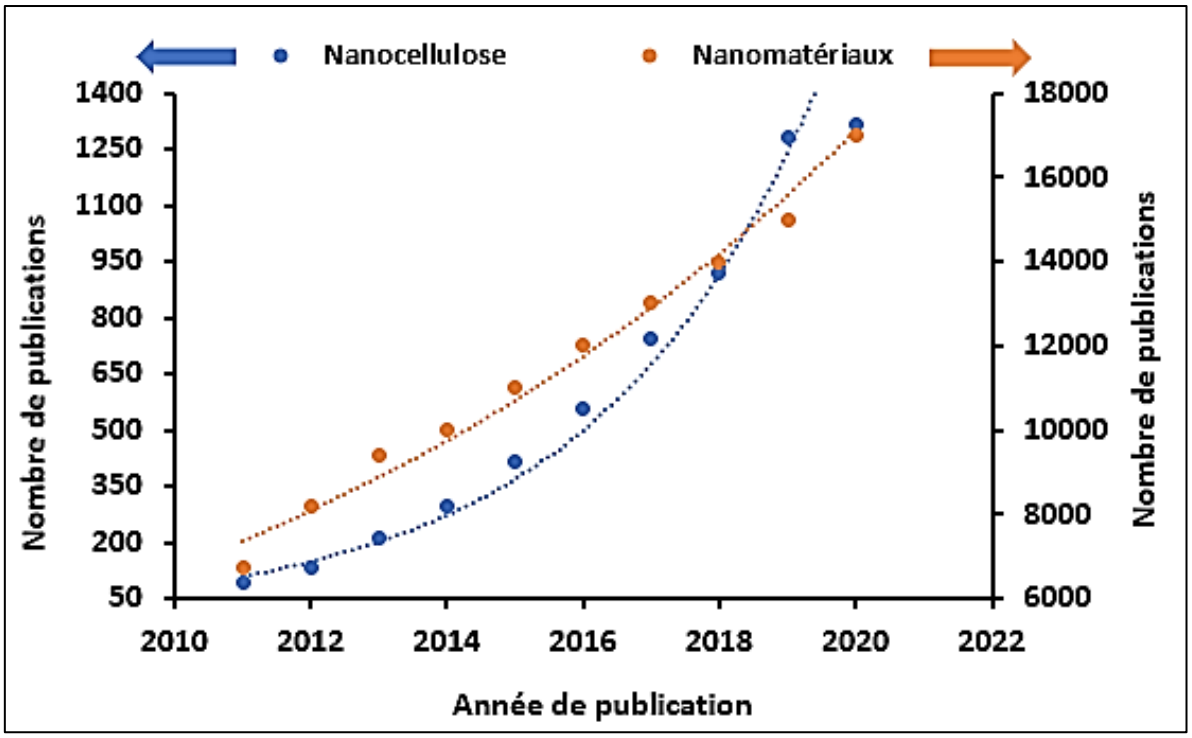


***Figure 1-13**: nombre de publication annuelles sur la nanocellulose et les nanomatériaux depuis 2011. Source* SciFinder^{n} Reference Results, *consulté le 07/07/2021).*

La nanocellulose est constituée de deux principales familles, les nanocristaux de cellulose (CNC) et les nanofibrilles de cellulose (CNF) connues sous le nom de cellulose micro et nanofibrillée (MNFC).

La cellulose bactérienne constitue une troisième famille. Elle est produite par des bactéries, principalement des souches de Gluconacetobacter, formant des nanofibrilles en forme de ruban. Ce type de nanocellulose présente des propriétés physiques et mécaniques excellentes se traduisant par une cristallinité et un module d'élasticité élevés (Trovatti, 2013).

La classification des types de nanocellulose est présentée dans la figure 1-14.

1.3.1. Les nanocristaux de cellulose (CNC) :

Pour produire des CNCs, les fibres de cellulose subissent une hydrolyse acide suivie d'une dialyse. L'acide pénètre la fibre et attaque les régions amorphes, entrainant un clivage des liaisons glycosidiques, et laissant les régions cristallines intactes ce qui se traduit par un faible rendement. Les CNCs sont des particules cristallines rigides en forme de bâtonnet possédant un diamètre de quelques nanomètres et une longueur généralement comprise entre 100 et

500 nm. Une de leurs caractéristiques est la faible distribution de leurs diamètres (Karppinen, 2018). Les premières suspensions de CNCs ont été produites par Rånby et Ribi en 1950. Les CNCs forment des suspensions colloïdales stables dans l'eau grâce à la formation de groupes anioniques à leur surface par l'action de l'acide sulfurique. La concentration des solutions colloïdales forme un gel translucide possédant une surface spécifique élevée et d'excellentes propriétés mécaniques (Jonoobi et al., 2015; Sadeghifar et al., 2011; Yu et al., 2013). Il a été montré que leur surface spécifique dépend de l'origine de la cellulose. Elle varie entre 10 pour le coton et 67 pour la tunicine (Mariano et al., 2014).

1.3.2. La cellulose micro et nanofibrillée (MNFC) :

Les MNFCs connues aussi sous le nom nanofibrilles de cellulose (CNF) sont des matériaux cellulosiques avec au moins une dimension à l'échelle nanométrique. La distribution des tailles est large, et même si certaines fibrilles ont des diamètres à l'échelle nanométrique, des diamètres à l'échelle micrométrique peuvent être observés (Karppinen, 2018). Dans le cas idéal, (production par voie mécaniques suivies de traitements chimiques) leur diamètre est de l'ordre de 10 à 60 nm tandis que leur longueur peut atteindre quelques micromètres. Elles possèdent un rapport longueur/diamètre élevé (environ 100). Les MNFCs possèdent à la fois des parties cristallines et amorphes.

Les MNFCs ont été isolées pour la première fois en 1980 par Turbak et al. sous la forme d'un gel transparent et très visqueux même à faible concentration. Comme pour les nanocristaux de cellulose, elles peuvent être extraites à partir de différentes sources telles que le coton, le bois et les plantes annuelles. Le procédé principal d'extraction se base sur la combinaison de traitements chimiques et/ou biologiques et mécaniques. Parmi les principaux procédés mécaniques utilisés on peut citer le broyage ultrafin, l'homogénéisation et la microfluidisation (Nechyporchuk, 2016) (cette partie sera plus détaillée dans la partie 1.4). Quel que soit le traitement, l'étape de microfibrillation résulte des forces de cisaillement créées par le traitement mécanique qui provoque un clivage longitudinal des fibres de cellulose conduisant à la formation des MNFCs.

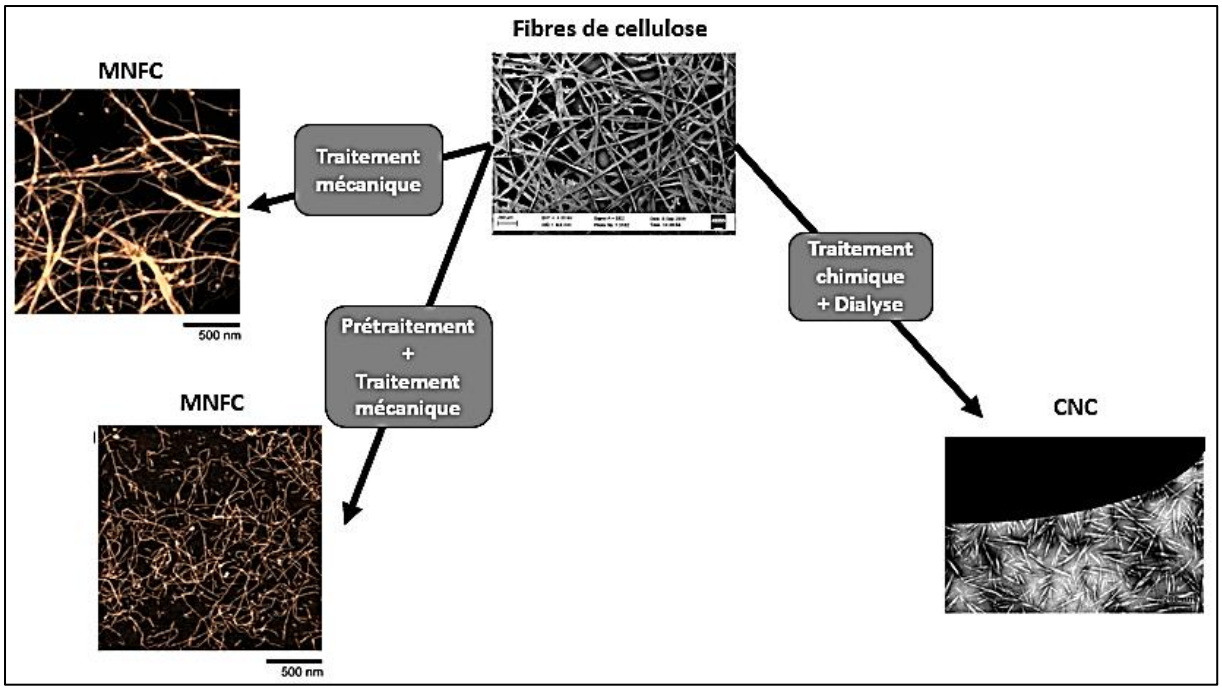


Figure 1-14: *Représentation des deux principales familles de nanocellulose. Figure adaptée de (Carlmark et al., 2012; Lavoine, 2012; Nechyporchuk, 2016; L. Y. Zhang et al., 2010).*

Conclusion

Dans cette partie nous avons montré que la nanocellulose regroupe les CNCs, les MNFCs et la cellulose bactérienne. Les CNCs sont des nanoparticules cristallines produites par hydrolyse de la cellulose avec de l'acide sulfurique. Elles sont caractérisées par une faible distribution de diamètre. Tandis que les MNFCs sont des nanofibrilles contenant des zones cristallines et amorphes et possédant une plus large distribution de diamètre. Dans ce travail se thèse, nous nous intéressons à la production des MNFCs qui sera détaillée dans la partie suivante.

1.4. Production de la cellulose micro et nanofibrillée

La cellulose micro et nanofibrillée (MNFC) est actuellement produite au niveau industriel de façon très majoritaire à partir des pâtes kraft blanchies issues de différentes sources cellulosiques. Le bois est de loin la source industrielle la plus importante pour la production des pâtes kraft blanchies et donc pour celle des MNFCs (Lavoine, 2012). La production des MNFCs repose généralement sur des procédés 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 qui seront développés ci-après.

1.4.1. Traitements mécaniques

1.4.1.1. L'homogénéisation et la microfluidisation

L'homogénéisation est le premier traitement mécanique utilisé par Turbak et al. en 1983 pour la production de MNFCs. Dans ce traitement, les suspensions de fibres cellulosiques traversent un espace annulaire entre la valve d'homogénéisation et l'anneau d'impact (Figure 1-15). La valve s'ouvre et se ferme en succession rapide, soumettant les fibres à une forte pression et à des forces de cisaillement élevées ce qui facilite leur fibrillation (Nakagaito & Yano, 2004). Dans leur travail, Tubark et al. ont produit des MNFCs en utilisant une pâte kraft blanchie cellulosique de bois (de feuillus ou de résineux) raffinée dans un moulin PFI (10000 tours). La suspension de fibres raffinées a été traitée dans un homogénéisateur de type Manton-Gaulin à une pression de 55 MPa et une température maintenue entre 70 et 80°C. Des MNFCs individualisées de diamètre de 100 nm ont été obtenues (Turbak & Snyder, 1983). Henriksson et al., (2007) ont aussi produit des MNFCs par homogénéisation à partir des pâtes sulfite blanchies. Des suspensions fibreuses de pourcentage massiques en fibres de 2% ont été homogénéisées pendant 20 passages à 70°C. Les MNFCs obtenues présentaient des diamètres entre 5 et 30 nm.

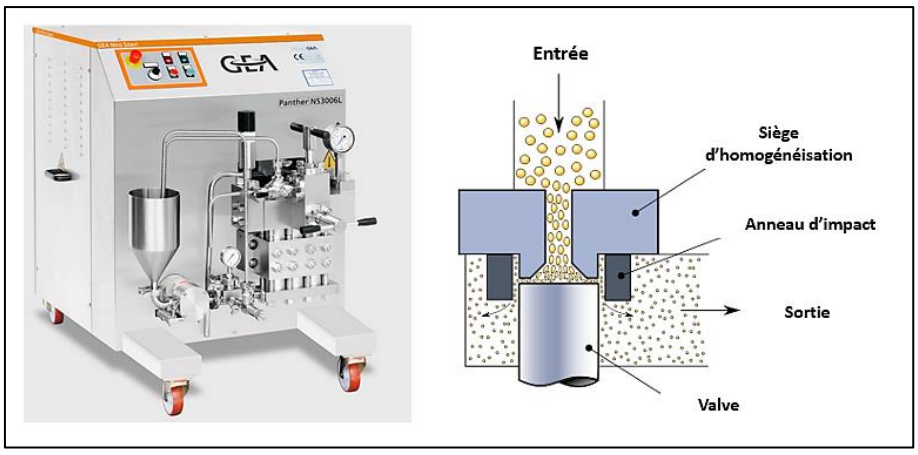


***Figure 1-15**: image d'un homogénéisateur ainsi que du schéma simplifié de l'homogénéisation. Figure adaptée de (*Homogénéisateurs pour usine pilote, *page web consultée le 12/07/2021; « Homogenization (Chemistry) », page web consultée le 09/07/2021).*

Une des alternatives de l'homogénéisation est la microfluidisation. Le principe de cette technique consiste à faire passer une suspension de fibres cellulosiques dans une chambre présentant une géométrie en forme de Z ou de Y, et avec une largeur d'orifice comprise entre 100 et 400 µm (Figure 1-16).

En appliquant une forte pression, la fibrillation des fibres de cellulose est facilitée par les forces de cisaillement et par l'impact de la suspension fibreuse contre les parois du canal (Nechyporchuk, 2016). Dans leur étude, Zimmermann et al., (2005) ont produit des MNFCs à partir de pâtes sulfite. Les pâtes ont été traitées mécaniquement par un ultraturrax à 24000 tour/min pendant 8 h. Elles ont été ensuite passées au microfluidiseur à une pression de 100 MPa pendant 60 min. Des MNFCs de diamètre entre 20 et 100 nm avec un longueur de quelques dizaines de microns ont été isolées.

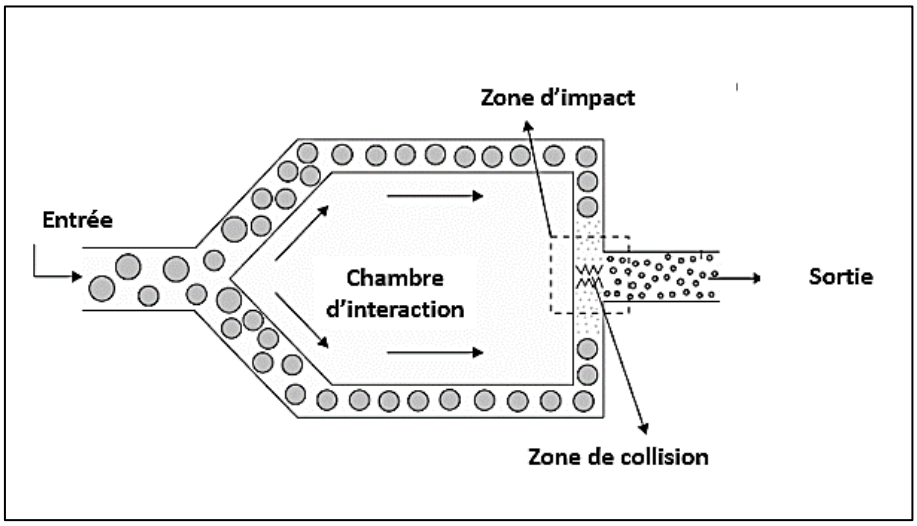


***Figure 1-16**: Schéma de la microfluidization (M. Kumar et al., 2019).*

Le principal obstacle de ces techniques est la forte consommation énergétique pouvant atteindre 70 MWh/t (Eriksen et al., 2008). Ajoutons à cela que l'utilisation de fibres longues peut colmater le système, surtout dans le cas de microfluidization.

1.4.1.2. Le broyage

Une autre technique pour la production de MNFCs est le broyage par friction ultrafine. Les broyeurs Supermasscolloider (Masuko Sangyo Co. Ltd., Japon) sont couramment utilisés pour ce type de traitement (Figure 1-17). Les suspensions fibreuses passent entre deux disques de meulage (un rotor et un stator) où le rotor tourne avec une vitesse de rotation qui peut être

ajustée. Avant le broyage, la distance entre les disques est fixée à zéro, position à laquelle les deux disques sont en contact. L'appareillage est cependant conçu pour que le disque supérieur (rotor) puisse légèrement s'écarter sous l'effet du passage de la suspension. Pendant le broyage, l'écoulement de la suspension fibreuse empêche le contact entre les disques du broyeur. Elle est soumise à de très fortes forces de cisaillement et à des pulsations de pression, ces dernières étant provoquées par la présence de rainures à la surface des disques. Au fur et à mesure du traitement et afin de s'adapter aux propriétés rhéologiques en constante évolution du gel et à la diminution de la taille des éléments le constituant, la distance entre les disques est diminuée. Cette distance n'est cependant ni maîtrisée, ni connue. Elle dépend notamment de la vitesse des disques et de l'état de la suspension et elle est repérée par rapport au zéro initial lorsque les disques sont mis en contact. De ce fait, et le gap dans ce cas devient « négatif ».

Comme pour les deux autres techniques, Le principe de cette technique se traduit par la rupture de la structure de la paroi cellulaire grâce à des forces de cisaillement générées par la rotation des disques. Les nanofibrilles sont ainsi individualisées (Lavoine, 2012; Nechyporchuk, 2016).

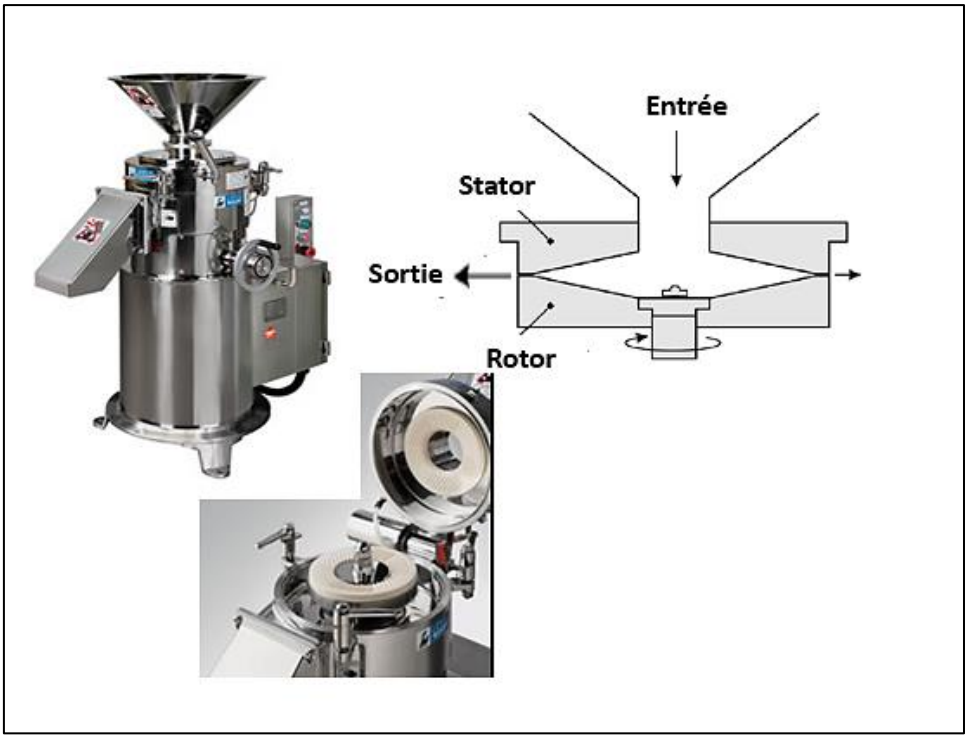


***Figure 1-17**: Image du broyeur Masuko et schéma simplifiée du principe de fonctionnement (*Ultra-fine friction grinder « Supermasscolloider »*, page web consultée le 12/07/2021).*

Taniguchi et Okamura (1998) ont décrit la production de MNFCs à partir de différentes fibres naturelles. Des suspensions fibreuses ayants des pourcentages massiques entre 5 et 10 % ont été passées au Masuko pour 10 passages. Ce traitement a abouti à la formation de MNFCs avec des diamètres compris entre 20 et 90 nm.

Spence et al. (2011) ont produit des MNFCs à partir des pâtes kraft blanchies traitées par raffinage suivi d'un broyage au Masuko (9 passages à 1500 tours/min). MNFCs produites ont été comparées à d'autres obtenues par homogénéisation et microfluidization. Il a été montré dans cette étude que le broyage et la microfluidization conduisent à des MNFCs possédant des propriétés physiques et optiques plus intéressantes.

Bulota et al. (2012) ont utilisé une pâte kraft blanchie pour la production des MNFCs. Une suspension fibreuse de concentration massique de 3% a été broyée au Masuko (7 passages) pour une durée de 5 h. Les MNFCs produites ont des diamètres compris entre 10 et 20 nm avec une longueur qui varie entre 200 nm à 2-3 µm.

Jonoobi et al. (2012) ont étudié l'effet du changement de vitesse de rotation des disques du Masuko sur la consommation d'énergie. Ils ont préparé des suspensions fibreuses de cellulose ayants des concentrations massiques de 3 % en dispensant les fibres dans un mixeur électrique pendant 10 min. Les suspensions ont été ensuite broyées au Masuko en employant des vitesses de 1440 ou 3200 tours/min jusqu'à la formation de gel. 60% des MNFCs produites ont des diamètres entre 20 et 50 nm. Quant à la consommation énergétique, il a été montré que l'emploie d'une vitesse plus faible (1440 tour/min) conduisait à une consommation énergétique moindre 1,3 KWh/Kg en comparaison à 3,1 KWh/Kg pour 3200 tours/min.

1.4.1.3. Le raffinage

Le raffinage est une technique utilisée dans le domaine papetier pour faire gonfler les fibres et déstructurer leurs parois cellulaires. Le volume spécifique et la surface des fibres augmentent, les rendant plus accessibles aux traitements chimiques et biologiques (Carrasco et al., 1996). En plus, le raffinage coupe les fibres, ce qui permet de diminuer la longueur et d'augmenter la quantité des éléments fins. Plusieurs types de raffineurs peuvent être utilisés : Le raffineur à disques, le PFI, et les pile Valley (Figure 1-18). Cette technique est souvent combinée avec d'autres traitements mécaniques pour produire des MNFCs. En l'appliquant seule, elle permet l'obtention d'un matériau très hétérogène en termes de taille. Cette

technique est alors utilisée souvent comme un prétraitement dans le procédé de production des MNFCs (Nechyporchuk, 2016).

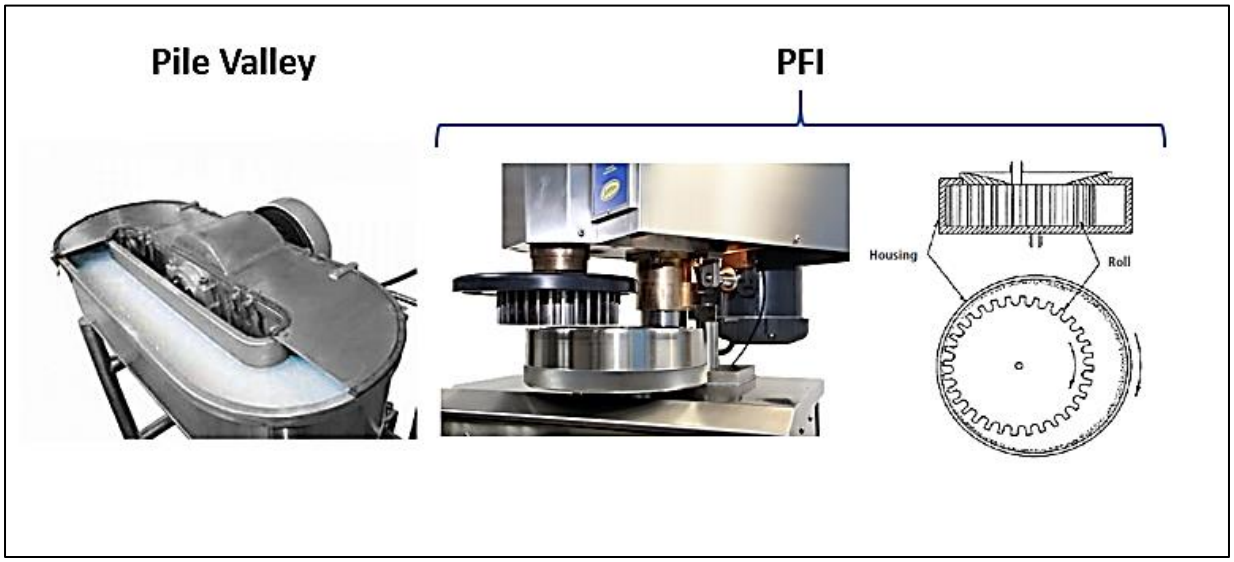


***Figure 1-18**: Différents types de raffineur (« Pile raffinage Valley - Frank PTI », page web consultée le 12/07/2021; « Pile raffineuse automatique| Les Instrument Labtech inc. », page web consultée le 12/07/2021).*

1.4.1.4. L'extrusion

Le procédé d'extrusion à double vis a été également utilisé pour la production de MNFCs. Pour cela, la pâte cellulosique est fibrillée par deux vis enchevêtrées et co-rotatives montées dans un baril fermé. L'extrusion présente plusieurs avantages par rapport aux techniques d'homogénéisation ou de broyage. En premier lieu, il est possible de traiter des CNF à forte teneur en matières solides (pourcentage massique de 25 à 40 %) (Ho et al., 2015). En plus, dans le cas de renforcement des composites, la fibrillation peut se réaliser en même temps de l'extrusion du polymère. L'enjeu de cette technique se situe au niveau de la mise au point des conditions optimales pour créer des forces de cisaillement afin de séparer les fibres sans dégrader la cellulose (Nechyporchuk, 2016).

1.4.1.5. Autres traitements mécaniques

La production des MNFCs peut être réalisée en appliquant d'autres types de traitements mécaniques résumés dans le tableau 1-7.

***Tableau 1-7**: Traitements mécaniques permettant la production de MNFCs.*

Traitement mécanique	Principe	Référence
Broyage à bille	Les suspensions fibreuses de cellulose sont agitées dans un récipient cylindrique creux contenant des billes. L'énergie élevée générée lors de la collision entre les billes aboutit à la microfibrillation de la cellulose. La qualité des MNFCs produits dépendent de la taille des billes et leurs poids. Ce type de traitement produit des MNFCs non homogènes et de qualité moyenne.	(Nechyporchuk, 2016; L. Zhang et al., 2015)
Cryobroyage	Ce traitement est souvent utilisé pour dans le cas des cultures agricoles. La biomasse est congelée par l'azote liquide et écrasée par des forces de cisaillement. Suite à l'impact mécanique, les cristaux de glace exercent une pression sur les parois cellulaires. Ces dernières sont détruites libérant des petits fragments.	(Dufresne et al., 1997)
Ultrasonication	Des suspensions de pates cellulosiques sont exposées à des ondes ultrasons. L'alternance des ondes à hautes et basses pressions crée des bulles à vide. Quand ces bulles s'éclatent, des fortes forces de cisaillement se crée et aboutissent à a défibration.	(Cheng et al., 2009)
Contre-collision aqueuse	Deux suspensions fibreuses entrent en collision sous haute pressions aboutissant à une pulvérisation aqueuse et une libération des MNFCs. Cette méthode est souvent couplée à un autre traitement mécanique permettant la réduction de la taille des fibres afin d'éviter les problèmes de colmatage.	(Nechyporchuk, 2016)

Conclusion

Dans cette section, nous avons détaillé les principaux traitements mécaniques utilisés pour isoler les MNFCs à partir des pâtes cellulosiques préalablement blanchies. Le principe se base sur l'application des forces de cisaillement conduisant à la rupture de la paroi cellulaire et à

l'obtention des fibrilles individualisées. Ces traitements nécessitent une consommation énergétique élevée et les fibres longues ne peuvent pas être utilisées pour éviter les problèmes de colmatage des appareils. La microfibrillation ne pouvant pas être réalisée à partir de la biomasse brute, une étape de mise en pâte (ou prétraitement) est nécessaire avant les traitements mécaniques. Dans la partie suivante, nous allons détailler le procédé d'explosion à la vapeur utilisé dans ce travail de thèse pour la mise en pâte du bois de hêtre et de l'écorce d'eucalyptus.

1.4.2. Traitement thermomécanique

1.4.2.1. Histoire

L'explosion à la vapeur d'eau (steamEx) est un procédé thermomécanique, connu comme l'un des prétraitements les plus efficaces de la matière lignocellulosique (Y. Sun & Cheng, 2002). Le procédé de traitement par explosion à la vapeur a été développé et breveté entre 1924 et 1926 par William H. Mason pour traiter le bois dans le but de concevoir des panneaux de particules (Mason, 1928).

La steamEx a été ensuite mise en œuvre dans le but de séparer des fibres de chanvre en Allemagne, puis a été abandonnée à la fin de la seconde guerre mondiale en raison de la production croissante de fibres textiles synthétiques et de l'augmentation de la production pétrolière (Bouloc, 2006). Aujourd'hui, la steamEx est utilisée pour extraire et transformer des matériaux et des molécules qui peuvent être utilisés dans différents domaines industriels comme l'alimentation pour ruminants et les combustibles. En recherche des études sont menées pour l'extraction de fibres végétales (applications textile et composites) et de nanocellulose (Avellar & Glasser, 1998; Brugnago et al., 2011; Deepa et al., 2011; Kaar et al., 1995; Sauvageon et al., 2018).

1.4.2.2. Principe et appareillage

Un pilote « batch » de steamEx est généralement composé d'un générateur de vapeur qui alimente un réacteur en vapeur pour chauffer la biomasse sous pression pendant des courtes durées (Figure 1-19). Une chute soudaine de la pression éjecte la biomasse du réacteur vers le réservoir d'explosion.

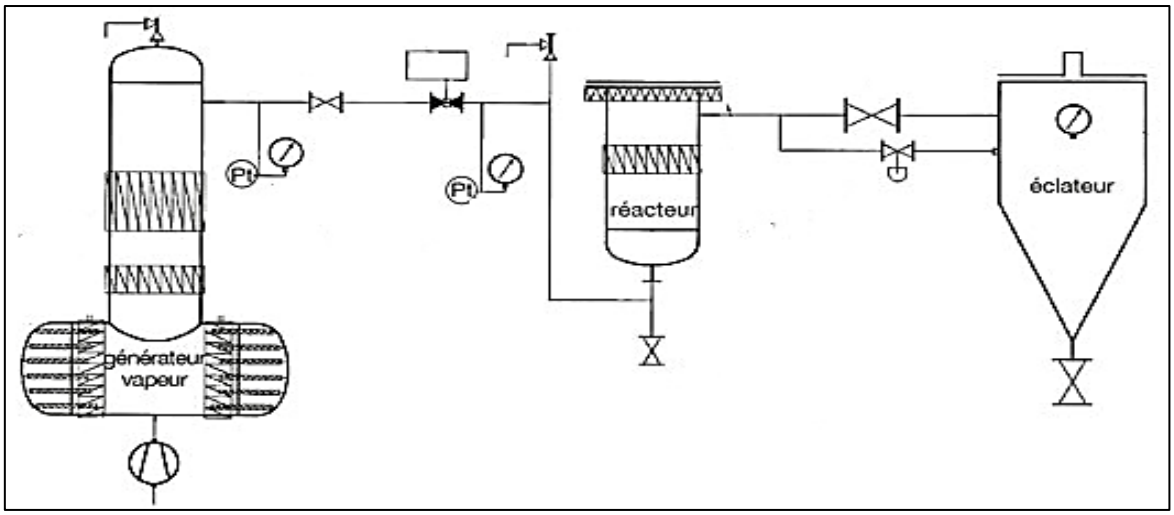


***Figure 1-19**: Schéma de fonctionnement de l'explosion à la vapeur (Jacquet et al., 2010).*

Dans le cas du traitement de la biomasse végétale, ce procédé est constitué de deux phases : (1) le traitement à la vapeur où la vapeur d'eau et la haute température agissent ensemble pour initier la dépolymérisation des hémicelluloses, (2) la défibration explosive où la dépressurisation soudaine peut provoquer une destructuration de la matière et dans le cas du bois et des plantes annuelles un potentiel endommagement de la paroi cellulaire des fibres. Ce sont les forces résultant de l'évaporation rapide de l'eau condensée dans la biomasse qui sont donc à l'origine de ces effets (Cherian et al., 2008; Jacquet et al., 2010; Nechyporchuk, 2016).

Selon Kessler et al. (1998), le traitement d'explosion à la vapeur se décompose en une succession de quatre étapes :

- La pénétration de la vapeur d'eau : Durant cette étape, la vapeur d'eau est injectée dans le réacteur où se trouve la biomasse. La vapeur pénètre à l'intérieur des fibres tout en se condensant sous l'effet de la pression.
- Dégommage : Différentes réactions chimiques sont initiées durant cette étape à cause de la température élevée, comme l'hydrolyse et la dégradation des pectines et des groupements acétyles des xylanes libérant des acides acétiques et uroniques. Cette libération d'acides initie un phénomène autocatalytique : le pH diminue, ce qui catalyse la dépolymérisation des hémicelluloses, et permet d'accroître la libération des xylanes et d'une quantité limitée de glucanes (Jacquet et al., 2010).

– Défibrage : La dégradation des hémicelluloses (liant les fibrilles de cellulose à la lignine) fragilise la structure de la paroi. De plus, et comme nous l'avons déjà mentionné les forces de cisaillement créées par la chute brutale de pression lors de la phase de détente explosive sont susceptibles de favoriser la déstructuration de la paroi des fibres.
– Dégradation : Cette étape intervient lorsque les temps de séjour dans le réacteur sont élevés. Ainsi, l'hydrolyse de la fraction cellulosique peut avoir lieu (X. F. Sun et al., 2005).

La littérature montre que trois facteurs sont importants pour l'optimisation du procédé de steamEx : le temps de séjour dans le réacteur, la température et la pression. Dans un réacteur à volume constant, la température et la pression sont liées par la loi des gaz parfaits.

– Temps de séjour : Chornet et Overend (1988) ont montré dans leur travail que l'hydrolyse de la fraction hémicellulosique dépend du temps de séjour de la biomasse dans le réacteur. Plus le temps de séjour est élevé, plus l'hydrolyse est complète.
– Température : Comme le facteur précédent, l'hydrolyse est plus significative à haute température.

Chornet et Overend ont développé un facteur qui définit la sévérité de la steamEx. Ce facteur est présenté ci-dessous.

$$Facteur\ de\ sévérité = \log R_0 \qquad \textbf{Eq. 1.1}$$

$$R_0 = \int_0^t \exp\left(\frac{T-100}{14{,}75}\right) \times dt \qquad \textbf{Eq. 1.2}$$

avec t le temps de séjour en minutes et T la température en °C.

1.4.2.3. Effet de la steamEx sur la matière lignocellulosique

Au cours de ce traitement, les polysaccharides et en particulier les hémicelluloses sont dégradées en premier. Les hémicelluloses sont hydrolysées par les acides organiques libérés de la biomasse par la dégradation thermique (autohydrolyse) (Galbe et Zacchi, 2012; L. Kumar et al., 2011). Les hémicelluloses hydrolysées deviennent solubles dans l'eau et la fraction solide de la biomasse s'enrichit en en cellulose (Donaldson et al., 1988). Concernant la

cellulose, la cristallinité est un facteur important qui dépend de la localisation des liaisons hydrogène intra et inter-moléculaires. Comme nous l'avons déjà mentionné, la SteamEx peut entraîner la dégradation de la cellulose et tout particulièrement des zones amorphes, ce qui provoque une augmentation de la cristallinité de la cellulose après le traitement. Certains auteurs attribuent cette augmentation à l'effet de la pression qui entraînerait un réarrangement des chaînes (Yamashiki et al., 1990a). D'autre part, lorsque la sévérité de la SteamEx augmente, le degré de polymérisation (DP) de la cellulose diminue (Vignon et al., 1995). L'effet sur la lignine est plus complexe. Il se traduit notamment par des réactions de dépolymérisation et de recondensation. La lignine non modifiée dans le bois a une température de transition vitreuse T_g = 65-105°C (Brodin, 2009). Elle a un point de ramollissement relativement faible, et lors de sa fusion, elle peut former des gouttelettes conduisant à la présence de particules sphériques dont la quantité et la taille dépendent de la sévérité du traitement (Pandey et al., 2014).

Les modifications des propriétés chimiques et physiques de différentes biomasses après explosion à la vapeur sont présentées dans le tableau 1-8.

***Tableau 1-8**: Modifications physiques et chimiques des biomasses après steamEx. Cr_i et Cr_f pour cristallinité initiale et finale respectivement ; Dp_i et DP_f pour degré de polymérisation initial et final respectivement.*

Biomasse	Conditions de la SteamEx	Modification de la composition chimique au cours du traitement			Propriétés physiques	Référence
		Cellulose	Hémicelluloses	Lignine		
Fibres de banane	Alcaline, 0,138 MPa, 60 min	64% à 96%	19% à 14%	5% à 3,6%	Cr_f = 36%	(Cherian et al., 2008)
	Alcaline, 0,138 MPa, 60 min	70% à 88%	19% à 7%	6% à 3%	Cr_i = 11% et Cr_f = 54%	(Abraham et al., 2011)
Fibres de feuilles d'ananas	0,138 MPa, 60 min	77% à 90%	13% à 5%	10% à 3%	Cr_i = 11% et Cr_f = 64%	(Abraham et al., 2011)
Paille de blé	Alcaline, 0,103 MPa, 240 min	46% à 65%	37% à 22%	18% à 10%	Augmentation de la cristallinité	(Kaushik et al., 2010)
Fibres de Jute	0,138 MPa, 60 ou 120 minutes	68% à 87%	15% à 4%	11% à 4%	Cr_i = 9% et Cr_f = 53%	(Abraham et al., 2011)

Biomasse	Conditions de la SteamEx	Modification de la composition chimique au cours du traitement			Propriétés physiques	Référence
		Cellulose	Hémicelluloses	Lignine		
Chènevotte	220°C, 180 sec	35% à 48%	5,5% à 3%	28% à 38%	DP_i = 1400-1500 et DP_f = 500	(Vignon et al., 1996)
	240°C, 180 sec	35% à 53%	5.5% à 2%	28% à 38%	DP_i = 1400-1500 et DP_f = 250	

Dans leurs approches, Yamashiki et al. (1990) ont examiné l'effet du changement des paramètres de la SteamEx sur la morphologie des fibres et sur le degré de polymérisation de la cellulose. Pour cela, ils ont fait varier le temps de séjour de la biomasse (épicéa) dans le réacteur entre 15 et 300 secondes et la pression de la vapeur entre 1 et 4,9 MPa. Quand les essais sont menés pour un temps de séjour fixe de 30 sec, les auteurs ont montré que la longueur des fibres diminue légèrement si la pression reste inférieure à 1,9 MPa. Pour des pressions plus élevées (entre 2 et 4 MPa), le raccourcissement est bien plus marqué : les fibres présentent des longueurs comprises entre 10 et 200 µm en comparaison avec 1000-4000 µm pour les fibres non traitées. Un début de fibrillation a été observé à P= 2,9 MPa où l'effet de la SteamEx s'est traduit par la séparation des microfibrille et une diminution de la largeur des éléments de 15-44 µm à 4-10 µm. Quand les essais sont menés à pression constante (2,9 MPa), il apparaît qu'un traitement dont la durée est inférieure à 15 secondes provoque peu de modification de la morphologie des fibres. Au-delà, les effets sont plus marqués et, à partir de 180 secondes, une forte diminution de longueur est détectée avec des diamètres compris entre 0,1 et 10 µm. Pour une pression supérieure à 2,9 MPa, le temps de séjour devient le facteur ayant le plus d'effet sur la morphologie.

Les changements morphologiques des fibres sont accompagnés d'une diminution du degré de polymérisation de 1060 à moins de 400 pour (P≥2,9 MPa à t = 30 s, et t ≥ 30 s à P=2,9MPa). (Yamashiki et al., 1990a, 1990b).

Diop et al. (2015) ont étudié l'effet de la SteamEx sur la morphologie des fibres de saule (*Salix miyabeana*) et sur la cristallinité et le degré de polymérisation de la cellulose extraite à partir de ces fibres. Les conditions de SteamEx dans leur approche sont : T = 190, 205 et 220°C, t = 3, 5 et 10 min. Les résultats sont résumés dans le tableau 1-9.

***Tableau 1-9**: Effet de la température et du temps de la SteamEx sur les propriétés des fibres de saule (Diop et al., 2015).*

Conditions			Cristallinité (%)	DPv	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Eléments fins (0,07-0,2mm) (%)
Température (°C)	Temps (min)	Facteur de sévérité					
190	3	2,88	88,6	1800	0,23	0,01	52
	5	3,1	90,6	1650	0,21	0,015	60
	10	3,4	85,2	1200	0,18	0,015	59
205	3	3,32	87,1	1000	0,2	0,015	66
	5	3,55	87,4	1200	0,19	0,017	62
	10	3,85	85,7	600	0,16	0,018	68
220	3	3,77	88,2	400	0,17	0,02	73
	5	3,99	85,5	200	0,16	0,025	75
	10	4,29	85,3	100	0,15	0,03	80

D'après le tableau 1-9, il a été montré que les fibres, récupérées après SteamEx, présentent des cristallinités élevées avec des degrés de cristallinité supérieurs à 85%. Ce degré reste à peu près constant pour les différentes conditions de traitement. Le degré de polymérisation diminue en augmentant la sévérité. Concernant la morphologie, une longueur moyenne de 0,23 mm a été enregistrée pour une valeur de facteur de sévérité inférieure à 2,88. Des fibres légèrement plus courtes avec une longueur moyenne de 0,14 mm ont été produites à une sévérité plus élevée. Le pourcentage des éléments fins augmente de 52% à une sévérité 2,8 pour atteindre 80% à une sévérité de 4,3. Quant à la largeur des fibres, il a été montré qu'elle reste stable à des sévérités inférieures à 3,7. L'augmentation de la largeur à des valeurs de sévérité plus élevés a été expliquée par la formation d'agglomérats.

1.4.2.4. Production des MNFCs par la SteamEx

Ce paragraphe résume les travaux de la littérature pour lesquels l'explosion à la vapeur a été utilisée dans un procédé de production de MNFCs. Nous allons considérer comme « explosion à la vapeur », les traitements réalisés à des pressions de vapeur d'eau supérieures à 1 MPa suivies d'une décharge explosive.

L'approche de Grave et al. (2013) consiste à trouver le traitement le plus économique en temps et énergie pour produire des MNFCs à partir de fibres de chanvres de diamètre (D) = 59,2 – 63,9 µm, longueur (L) = 1,165 mm et contenants 7,7% d'éléments fins. Les fibres ont

été traitées pendant 1 heure dans une solution à 4% à 80°C, puis extraites à l'eau à 100°C pendant 3 heures suivi d'une extraction à 0,4% NaOH. La SteamEx a été réalisée à 3,2 MPa, T = 200-235°C et t = 1-3 minutes. Les fibres ont été ensuite lavées de l'eau pour éliminer les composants hydrosolubles et avec une solution à 0,4% pour éliminer les hémicelluloses, la lignine et les pectines. Un traitement d'ultrasonication a été appliqué pendant 45 minutes pour extraire les MNFCs. Dans ces conditions, le traitement alcalin facilite la défibration et l'application d'une SteamEx avec une sévérité supérieure ou égale à 4,45 suivie d'une ultrasonication est nécessaire pour la production des MNFCs.

Une autre approche menée par Tanpichai et al. (2019) examine l'extraction des MNFCs des feuilles d'ananas par SteamEx à T = 204°C et P = 1,57 MPa ou T = 216°C et P = 1,96 MPa, répétée 1, 3 ou 5 fois. Les résultats montrent qu'après un cycle de SteamEx, la teneur en hémicelluloses diminue de 21 % à 12,6 % et 9,5 %, tandis que la teneur en lignine diminue de 4% à 0,55% et 0,43% pour T = 204°C et T = 216°C, respectivement. La teneur en cellulose augmente de 64 % à 76 % et 81 %, respectivement. En appliquant 3 et 5 cycles, la teneur en cellulose du fait de la dépolymérisation ou la dégradation à des conditions plus sévères. La cristallinité des fibres augmente de 82 % pour les fibres non traitées à 84 % 87 % et 89 % lors de la vaporisation à 206°C pour 1, 3 et 5 cycles respectivement. Aucune différence significative n'a été mentionnée lorsque la SteamEx a été effectuée à 216°C. L'application d'1 cycle de SteamEx à T = 204°C et T = 216°C aboutit à la diminution de la largeur des fibres de 45,8 ± 11,4 µm pour les fibres non traitées à 4,7 ± 1,8 µm et 3,8 ± 1,5 µm, respectivement. L'augmentation du nombre de cycles diminue d'avantage la largeur des fibres. Les résultats montrent que l'application de 3 cycles aboutit à la meilleure fibrillation. La longueur des fibres diminue de 2 cm à 94 – 143 µm après l'application de 5 cycles de SteamEx.

Ces mêmes auteurs ont travaillé sur l'isolation des MNFCs de fibres de bambou. Les fibres ont subi une SteamEx à T = 210°C, P = 1,77 MPa pendant 5 minutes. Ce traitement est suivi d'un traitement alcalin (17 % NaOH) à 165°C pendant 1 h suivi d'un blanchiment. Les fibres ont été ensuite traitées mécaniquement 4 fois par un mixeur pendant 2,5 minutes. Les résultats montrent que le diamètre des fibres après SteamEx est de 16,7 µm et de 7,5 µm après le traitement alcalin. Cette diminution a été attribuée à l'élimination des hémicelluloses et de la lignine après le traitement alcalin ce qui a été vérifié par la composition chimique des fibres après traitement (Tanpichai et al., 2019).

Yan et al. (2018) ont aussi utilisé les feuilles de bambou pour préparer des MNFCs utilisées comme fibres alimentaires. Les conditions de SteamEx utilisées sont : 0,9 MPa > P > 2 Mpa et 90 sec > t > 270 sec. Les fibres explosées ont été ensuite réduites en poudre et mises en suspensions afin de subir une homogénéisation. Les résultats montrent qu'en augmentant la pression et le temps, la teneur en cellulose augmente et les teneurs en hémicelluloses et en lignine diminuent dans le résidu. La pression optimale était de 2 MPa et le temps optimal de 270 s. Dans ces conditions, après SteamEx, la teneur en cellulose a augmenté de 34,76 % à 38,31 % et les teneurs en hémicelluloses et en lignine ont diminué de 27,69 % et 21,78 % à 18,6 % et 10,6 %, respectivement. Les MNFCs obtenues sont constituées de fibrilles longues, bien définies et distinctes.

Une autre approche menée par Liu et al. (2017), consiste à isoler les MNFCs à partir de la paille de blé. Les fibres ont été traitées par SteamEx à T = 210°C, P = 3 MPa et t = 2 min. les fibres explosées ont été ensuite lavées et lyophilisées puis traitées chimiquement par une solution d'acide chlorhydrique (2 M) pendant 2 h à 80°C et lavées. Un traitement alcalin au microonde suivi d'une microfluidization ont été employés dans le but d'isoler les MNFCs. Les résultats montrent que la SteamEx aboutit à la destruction de la paroi des fibres facilitant l'isolation des microfibrilles par les traitements chimiques et mécaniques. Les MNFCs obtenues possèdent des diamètres inférieurs à 40 nm dont 76 % varient entre 4,75 et 6,25 nm.

La paille de blé a été aussi utilisée par Yan et al., (2018). Pour cela, les fibres ont subi une SteamEx en variant la pression entre 0,9 et 2 MPa pendant 4 minutes suivi d'un traitement enzymatique (xylanases, cellulases, laccases). Les fibres ont été traitées par microfluidization pour extraire les MNFCs. Pour comparaison, des MNFCs ont été aussi produite par voie chimique (extraction alcaline et carboxyméthylation) suivie de microfluidization. Les résultats montrent que la séparation des fibres débute à partir de 1,6 MPa ainsi qu'une formation d'agrégats de fibres individuelles à 2 MPa. Les MNFCs obtenues par SteamEx ont des diamètres compris entre 30 et 200 nm comparées à 500-1000 nm pour le traitement chimique.

L'étude de Yang et al. (2018), visait à surmonter le défaut de l'hétérogénéité de la distribution des tailles des MNFCs produites par SteamEx. Pour cela, des fibres de pulpe de betterave à sucre ont été explosées à T = 220°C et P = 2,4 MPa pendant 35 minutes. Les fibres explosées et lavées ont été ensuite blanchies par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour éliminer la

lignine. Les fibres blanchies ont été ensuite traitées mécaniquement en combinant l'ultrason à un mélangeage à vitesse élevée. Leurs résultats ont montré que la SteamEx hydrolyse partiellement les hémicelluloses et une partie de la lignine. Le blanchiment élimine le reste de la lignine ce qui rend la cellulose plus accessible aux traitements mécaniques. La combinaison de ces derniers permet l'extraction de MNFCs individualisés dont 80 % ont des diamètres allant de 10 à 50 nm avec une moyenne de 22 nm.

Dans leur approche, Tuzzin et al. (2016) ont comparé les MNFCs produits à partir de déchets de tiges de tabac avec les MNFCs produits à partir de pâtes kraft d'eucalyptus commerciales. Pour se faire, les tiges de tabac ont été extraites 3 fois à l'eau à 90°C pendant 2h chacune. Les tiges ont été ensuite imprégnées pendant 24 dans une solution de soude de concentrations 12,5 ou 25 % avec 0,1 % d'anthraquinone. Elles ont été ensuite explosées à 175°C en variant la sévérite entre 3 et 3,8. Les fibres explosées ont été ensuite blanchies et broyées au Masuko à 1400 tours/min pendant 4 h. Pour comparaison, des MNFCs ont également été produites à partir d'une pâte kraft blanchie par broyage Masuko en respectant les mêmes conditions. Les résultats de cette approche montrent que l'emploi d'une sévérite de 3 conduit à de meilleures conditions de délignification sans affecter le rendement. Les gels sont obtenus après 90 mins et 3h de broyage au Masuko pour les tiges de tabac et pour la pâte kraft blanchies, respectivement. Ceci montre que la SteamEx facilite la fibrillation.

D'autres auteurs ont aussi utilisé la SteamEx dans le procédé de production de MNFCs. Dans leurs cas, ce traitement a été fait dans un autoclave à faible pression par rapport aux travaux déjà cités. Ces approches sont citées dans le tableau 1-10.

***Tableau 1-10**: Utilisation de la steamEx pour la production des MNFCs.*

Biomasse	Procédé	Résultats	Référence
Fibres de banane	1- SteamEx basique (2% soude) : P = 0.138 MPa, t= 60 min 2- Blanchiment 3- SteamEx acide : P = 0,138 MPa (8 fois) 4- Agitation 8000 tours/min pendant 4h	Morphologie : web-like Longueur : 200 – 250 nm Diamètre : 4-30 nm Agglomération en augmentant la concentration d'acide	(Cherian et al., 2008; Cordeiro et al., 2012; Neelamana et al., 2013)
	1- SteamEx basique (2% soude) : P = 0.138 MPa, t= 60 min 2- Blanchiment 3- SteamEx acide : P = 0,138 MPa, t = 180 min puis P = 0,138 MPa, t = 15 min 4- Agitation	Réduction du diamètre de 25µm à 10 µm après le blanchiment puis à 1µm après la steamEx acide	(Deepa et al., 2011)
	1- Imprégnation 2% soude pendant 6h. 2- SteamEx : P = 0.138 MPa, t= 60 min 3- Blanchiment 4- SteamEx acide : P = 0,138 MPa, t = 60 min. 5- Agitation	Diamètre réduit après SteamEx acide à 5-50 nm	(Kaushik & Singh, 2011)
Fibres de feuilles d'ananas	Identique à celui des références (Cherian et al., 2008; Cordeiro et al., 2012; Neelamana et al., 2013)	Diamètre : 5-60 nm Longueur : 200-300 nm Morphologie : web-like	(Cherian et al., 2010)
	Identique à celui de la référence (Kaushik & Singh, 2011)		(Abraham et al., 2011)
Paille de blé	1- Imprégnation à la soude pendant une nuit. 2- SteamEx : P = 0.103 MPa, t= 240 min 3- Blanchiment 4- Ultrasonication et homogénéisation	Diamètre de 10-15 µm après le blanchiment et diminue à 10-60 nm après les traitements mécaniques avec quelques agglomération	(Kaushik et al., 2010)
Bagasse de canne à sucre	1- Imprégnation à la soude pendant 12-24 h. 2- SteamEx : P = 0.103 MPa, t= 240 ou 360 min 3- Blanchiment 4- Ultrasonication et homogénéisation	Après steamEx : d= 20 µm. MNFC : d= 30-100 nm avec quelques agglomérations	(Bansal et al., 2016; Rani et al., 2018)

Biomasse	Procédé	Résultats	Référence
Fibres de Jute	1- Imprégnation à la soude pendant 6 h. 2- SteamEx : P = 0.103 MPa, t= 60 ou 120 min 3- Blanchiment 4- SteamEx acide : P = 0,138 MPa, t = 60 min. 5- Agitation	Réduction du diamètre de 5-30 µm à 50 nm. Longueur de quelques microns. Cristallinité augmente de 46 à 82 %	(Thomas et al., 2015)
	SteamEx acide au jus de citron : P = 0.103 MPa, t= 60 min	Greffage de groupement carboxyliques (dérivés de l'acide citriques) sur la cellulose. MNFCs : d= 60-100 nm. Consommation énergétique de 1440 KJ.	(Manhas et al., 2015)
Yerba mate (Thé du Paraguay)	1- Imprégnation à la soude pendant 3 h. 2- SteamEx : P = 0.15 MPa, t= 60 (x3) 3- Blanchiment 4- SteamEx acide : P = 0,15 MPa, t = 60 min. 5- Agitation	En appliquant toutes les étapes du procédé : d = 29.5 nm. En éliminant l'étape 2 ou 4 : d= 42.6 nm et 63,7 nm, respectivement.	(Dahlem et al., 2019)

Conclusion

Dans cette partie nous avons détaillé le prétraitement d'explosion à la vapeur en montrant son effet sur les propriétés chimiques, physiques et morphologiques de la biomasse cellulosique. Chimiquement, l'effet de la SteamEx se traduit par une hydrolyse des hémicelluloses et des possibles réactions de dépolymérisation de la lignine ce qui permet de libérer les fibres cellulosiques. Une augmentation de la sévérité du traitement aboutit à la dégradation d'une partie de la cellulose. L'effet sur les propriétés physiques se traduit par une chute du degré de polymérisation et une augmentation de la cristallinité due à la dégradation des régions amorphes de la cellulose à des sévérités élevées. Morphologiquement, l'augmentation du temps de séjour et de la pression transforme les fibres en fibres plus fines et plus courtes et en microfibrilles. Nous avons aussi montré que la production de MNFCs est possible en combinant la SteamEx avec les traitements mécaniques. Différentes matières premières ont été utilisées mais la plupart des travaux ont été menés dans des autoclaves à faibles pressions (< 1 MPa).

1.4.3. Prétraitements chimiques et biologiques

La production des MNFCs par des traitements mécaniques uniquement entraîne une consommation énergétique élevée (Spence et al., 2011). Des prétraitements chimiques, biologiques et mécaniques peuvent être couplés au traitement mécanique principal de fibrillation dans le but de réduire cette consommation énergétique. Dans cette partie, nous allons présenter les traitements enzymatiques et chimiques les plus couramment appliqués.

1.4.3.1. Prétraitements enzymatiques :

Durant l'hydrolyse enzymatique (représentée dans la figure 1-20), les zones amorphes de la cellulose sont hydrolysées par les cellulases. Les cellulases sont produites à partir des microorganismes fongiques (champignons), et sont classés en trois grandes familles (Zhou & Ingram, 2001):

- Endoglucanases (endocellulases) : leur rôle principal est l'hydrolyse des zones amorphes de la cellulose.
- Cellobiohydrolases (exogluconases) : elles facilitent la production de disaccharides et de tetrasaccharides par le clivage des extrémités des chaines de cellulose.
- β-glucosidases (cellobiases) : elles hydrolysent les di et les tetrasaccharides en glucose.

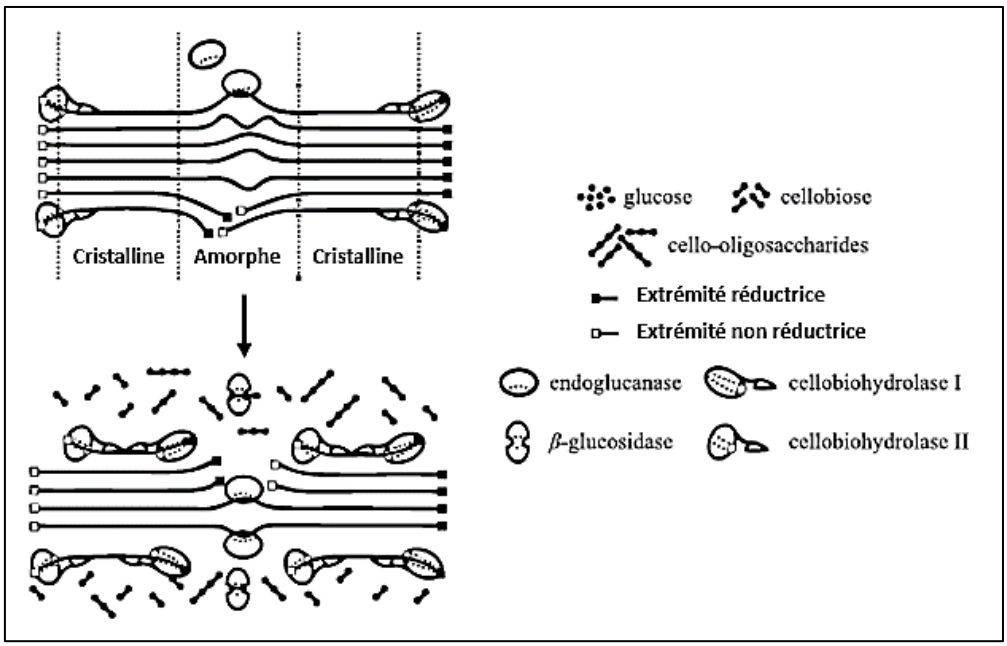


***Figure 1-20**: Schéma simplifiant l'impact des différents types de cellulases sur la cellulose.*

Schéma adapté de (Nechyporchuk, 2016).

Dans la publication de Pääkkö et al. (2007), un raffinage des fibres permettant leur hydratation a été réalisé dans un premier temps de façon à rendre la cellulose plus accessible. Les fibres raffinées ont ensuite été mises en contact avec des endoglucanases. Ce traitement a été suivi d'un second raffinage et d'une homogénéisation. Il a été montré dans cette étude que l'application du traitement enzymatique permet d'éviter les problèmes de colmatage lors de l'homogénéisation. Le traitement enzymatique permet aussi de réduire la consommation énergétique lors du procédé de production. Henriksson et al. (2007) ont montré que la fibrillation des fibres d'une pâte sulfite raffinée est facilitée par les cellulases. Les résultats montrent que l'application du traitement enzymatique entraîne une augmentation de la cristallinité de la cellulose et diminue son degré de polymérisation.

1.4.3.2. Prétraitements chimiques :

Les prétraitements chimiques ont pour rôle d'introduire des fonctions ionisables à la surface de la cellulose ce qui permet de faciliter la séparation des microfibrilles du fait des phénomènes de répulsion de nature électrostatique entre groupements chargés de même nature et en facilitant localement la solvatation de la cellulose modifiée On peut noter que les hémicelluloses participent à ces réactions et peuvent être facilement modifiées du simple fait de leur caractère amorphe même si ces réactions sont rarement mentionnées.

1.4.3.2.1. Oxydation au TEMPO :

L'oxydation par le 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) est une des premières stratégies utilisées pour introduire des charges négatives à la surface de la cellulose. La réaction se traduit par l'oxydation sélective du groupement hydroxyle sur le carbone C6 de l'unité anhydroglucosidique en groupement carboxylique en utilisant le système oxydant NaClO/NaBr/TEMPO. En milieu neutre ou alcalin, les groupements carboxyles de la cellulose modifiée sont ionisés et forment des charges négatives à la surface. Ces charges induisent des forces de répulsion dans la paroi de la fibre facilitant la séparation des microfibrilles lors de l'application d'un traitement mécanique ultérieur (Saito et al., 2006, 2007).

1.4.3.2.2. Oxydation au périodate-chlorite :

Ce type de traitement est utilisé pour oxyder les groupements hydroxyles secondaires de la cellulose en groupements carboxyles. Le périodate est permet d'abord d'oxyder les groupements hydroxyles en groupement aldéhydes qui sont ensuite oxydés par le chlorite de

sodium en groupements carboxyles. Cette méthode peut aboutir à l'ouverture des cycles glucopyranoses. Cette ouverture de cycle n'affecte pas les propriétés mécaniques des MNFCs obtenues (Kim & Kuga, 2001; Nechyporchuk, 2016).

1.4.3.2.3. Sulfonation :

La sulfonation constitue un moyen pour l'introduction des charges négatives à la surface des fibres. Le périodate et le bisulfite sont utilisés dans ce cas. Ce prétraitement peut être considéré comme une solution « verte » pour la production des MNFCs parce que le périodate utilisé peut être recyclé (Liimatainen et al., 2013).

1.4.3.2.4. Carboxyméthylation :

Wågberg et al. (2008) ont été les premiers à utiliser cette technique pour la production de MNFCs. Les suspensions fibreuses subissent un échange de solvent à l'éthanol puis elles sont imprégnées pendant 30 min dans l'acide monochloroacétique dissous dans l'isopropanol. Les fibres sont ensuite ajoutées dans une solution d'hydroxyle de sodium NaOH dissous dans le méthanol puis agitées et chauffées dans l'isopropanol pendant 1 h. Elles sont enfin lavées à l'eau et à l'acide acétique. L'acide monochloroacétique réagit avec l'O-6 des groupements hydroxyles primaires et les O-2 et O-3 des groupements hydroxyles secondaires de l'unité anhydroglucose tandis que le NaOH joue le rôle de catalyseur. Les MNFCs produites par cette méthode présentes une morphologie plus homogène que celles produites par traitement enzymatique.

1.4.3.2.5. Prétraitements assistés par des solvants :

Des traitements acides ou basiques ont été utilisés pour la purification de la cellulose par extraction des hémicelluloses et de la lignine. Dans leur travail, Hassan et al. (2011) ont appliqué un traitement alcalin (5 % NaOH) à une pâte kraft blanchie à 50°C pendant 50 min. Des MNFCs ont été ensuite produites par broyage. En comparant les MNFCs obtenues à d'autres produites sans prétraitement ou avec traitement enzymatique, il a été remarqué qu'elles possédaient un taux cellulose et un degré de polymérisation plus élevés. Aucune différence significative en termes de dimensions n'a été relevée.

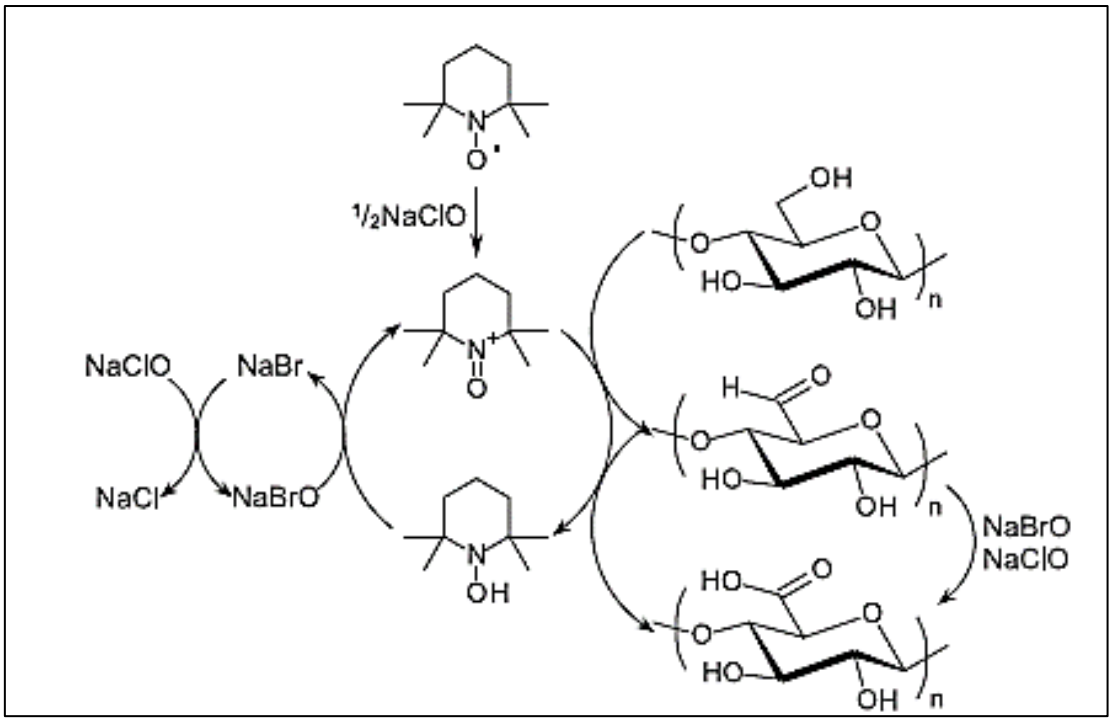


***Figure 1-21**: Schéma représentant l'oxydation des hydroxyles primaires par le système oxydant NaClO/NaBr/TEMPO (Nechyporchuk, 2016).*

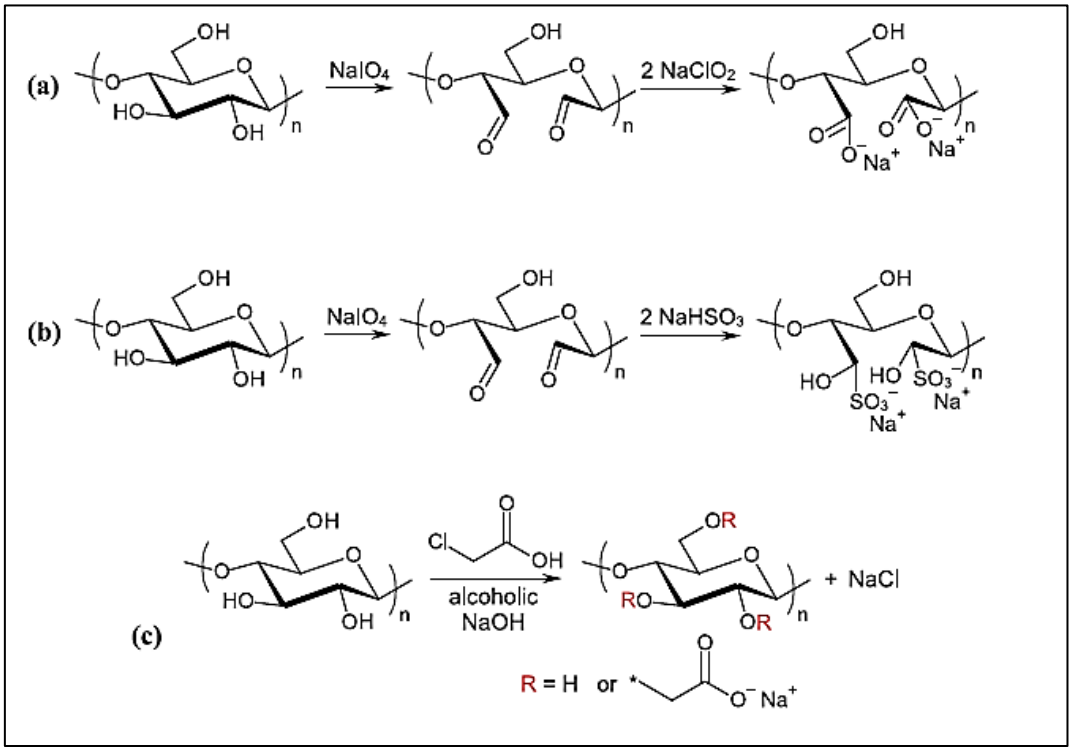


***Figure 1-22**: Schéma représentant (a) l'oxydation par périodate-chlorite, (b) la sulfonation par le périodate-chlorite et (c) la carboxyméthylation par l'acide monochloroacétique de la cellulose (Nechyporchuk, 2016).*

Conclusion

Il a été montré dans cette partie que des prétraitements chimiques et enzymatiques sont souvent couplés aux traitements mécaniques pour produire des MNFCs. Ces prétraitements facilitent la microfibrillation et permettent de diminuer l'énergie consommée par les différents traitements mécaniques.

1.5. La cellulose micro et nanofibrillée contenant de la lignine (L-MNFC)

Jusqu'à présent, la recherche sur les MNFCs s'est concentrée en grande partie sur la production et l'utilisation de nanofibrilles de cellulose entièrement blanchie. Néanmoins, au cours des dernières années, des efforts ont été faits pour produire des nanofibrilles de cellulose contenant de la lignine (L-MNFCs).

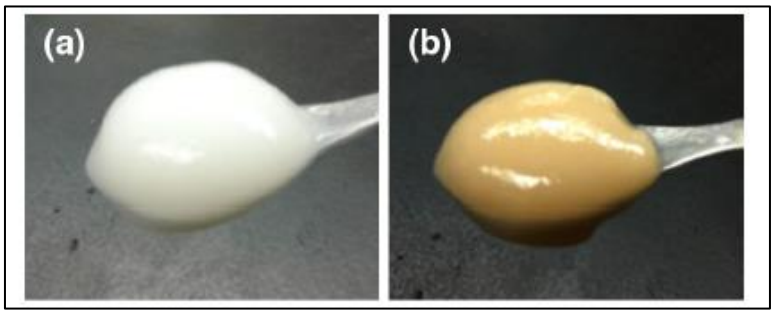


***Figure 1-23**: Représentation d'un gel de MNFCs blanchi et d'un gel de L-MNFC (Solala et al., 2020).*

1.5.1. Production des L-MNFCs

Wang et al. (2012) ont produit des L-MNFCs à partir d'une pâte kraft en utilisant une hydrolyse acide pendant 4 heures à 85°C, suivie d'une homogénéisation à haute pression P = 60 MPa (20 passages). Des MNFCs contenant 5 et 10 % de lignine, possédant des diamètres de 0,2 µm et des longueurs de quelques microns ont été obtenues. Les résultats montrent que la cristallinité est plus élevée pour la teneur la plus faible en lignine contrairement à l'angle de contact à l'eau qui augmente avec l'augmentation de la quantité de lignine dans les échantillons traduisant un caractère hydrophile moins marqué des films préparés avec les MNFCs plus riches en lignine.

Dans une étude, Diop et al. (2017) ont isolé des L-MNFCs à partir d'une pâte thermomécanique non traitée et non blanchie issue d'un mélange de bois de résineux. La figure 1-24 représente le spectre infrarouge des MNFCs et des L-MNFCs.

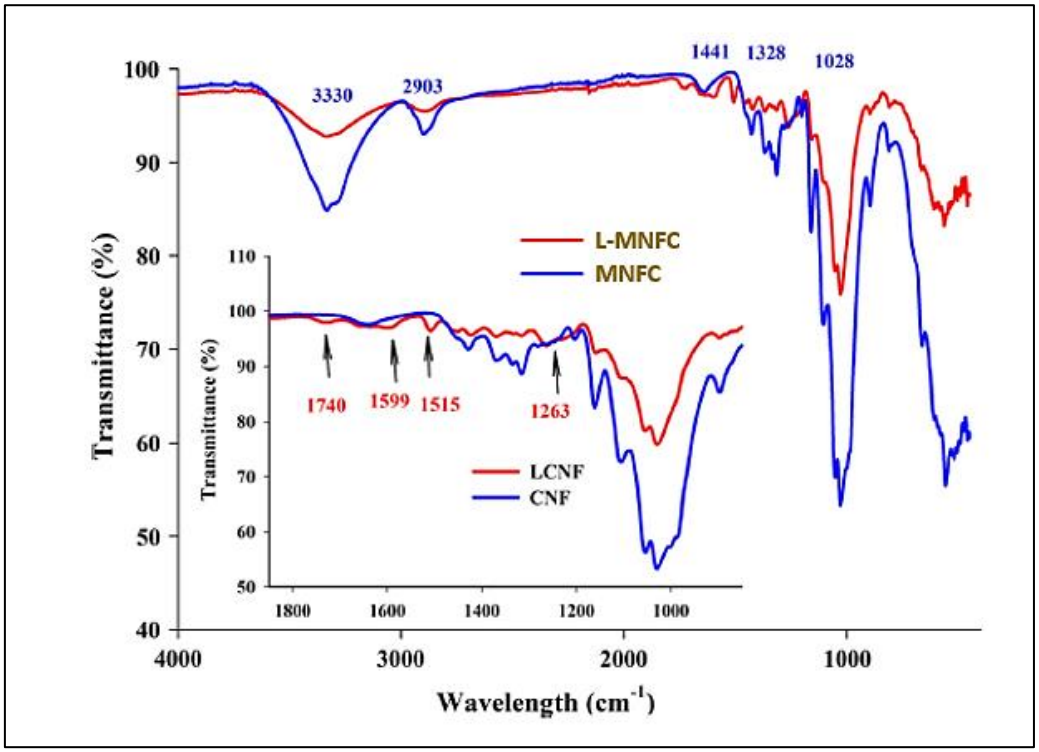


***Figure 1-24**: Spectres infrarouge des MNFCs et des L-MNFCs. Adapté de l'étude réalisée par (Diop et al., 2017).*

En comparant les deux spectres nous remarquons :

- Une réduction de l'intensité des pics vers 3330 et 2903 cm^{-1} des L-MNFCs. Ces pics sont attribués à l'étirement des groupements hydroxyles des liaisons hydrogène intramoléculaires de la cellulose et aux vibrations C-H des groupements méthyle. Ceci se traduit par une réduction des groupes OH libres.
- Pour les MNFCs, une augmentation de l'intensité des pics attribués à l'étirement de la vibration du cycle pyranose C-O-C pyranose et aux liaisons glycosidiques cellulosiques (1028 cm^{-1}), au cisaillement des groupes CH_2 de la cellulose (1430 cm^{-1}) et à la vibration du CH_2 au niveau du carbone C6 (1314 cm^{-1}). Ceci peut être expliqué par l'élimination de la lignine et des hémicelluloses lors du blanchiment ce qui rend la cellulose plus pure.

– Des pics caractéristiques des hémicelluloses et de la lignine sont présents dans le spectre des L-MNFCs. Par exemple : La bande vers 1740 cm^{-1} correspond aux esters des hémicelluloses et de la lignine, la bande vers 1599 – 1515 cm^{-1} correspond au C=C des cycles aromatiques de la lignine et la bande vers 1263 cm^{-1} correspond aux OH des groupes phénoliques.

Herrera et al. (2018) ont réussi à isoler des L-MNFCs avec 23% de lignine à partir d'une pâte d'eucalyptus contenant 26% de lignine et des fibres de 635 µm de longueur et 15 µm de diamètre. Cette pâte a été désintégrée mécaniquement, oxydée au TEMPO, puis traitée par un microfluidiseur à haute pression. Les résultats montrent qu'après l'oxydation au TEMPO les fibrilles obtenus présentent des pores. Les diamètres varient entre 10 et 15 µm. La microfluidisation permet l'obtention des L-MNFCs contenant des fibrilles fines de 3 nm de diamètre et des agrégats de microfibrilles de 24 nm de diamètre. Des globules sphériques identifiés comme de la lignine sont présents dans les gels (voir Figure 1-25).

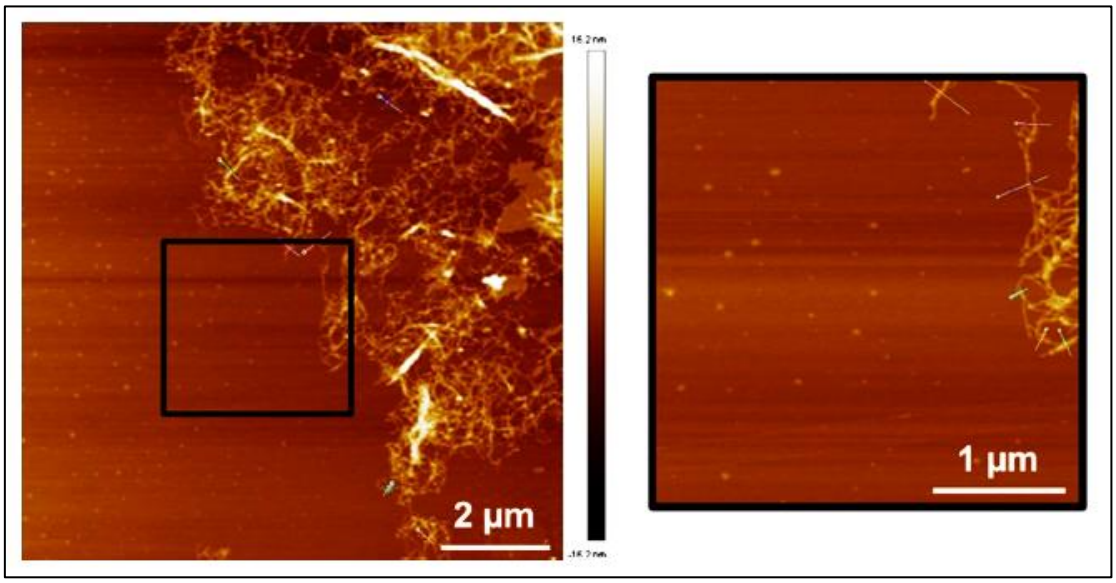


Figure 1-25*: Images d'AFM représentant les L-MNFCs obtenues dans l'étude de Herrera et al. 2018 (Herrera et al., 2018).*

Ces auteurs ont produit des nanopapiers à partir des L-MNFCs et les ont comparés à ceux obtenus à partir des MNFCs blanchies. Les résultats montrent que la présence de la lignine se traduit par une hydrophobie plus élevée du matériaux sans que cela n'impacte les propriétés mécaniques (Herrera et al., 2018).

Une méthode utilisant des acides organiques suivie d'un traitement mécanique a été développée par Bian et al. 2017 pour la production intégrée des L-MNFCs à partir d'une pâte de feuillus (principalement du bouleau et de l'érable). Les L-MNFCs obtenus présentant un taux de lignine de 15,3% contiennent de longs faisceaux de microfibrilles dont la longueur et le diamètre varient entre 500 et 1000 nm et entre 6 et 30 nm, respectivement (Bian et al., 2017).

Wen et al. (2019) ont isolé et caractérisé des L-MNFCs contenant 15,5, 18,6 et 23,15% de lignine à partir d'une pâte de peuplier via une oxydation TEMPO suivie d'une homogénéisation. Là encore, les résultats montrent que la lignine est présente sous forme de particules sphériques sur les surfaces des L-MNFCs (voir Figure 1-26). La viscosité diminue avec l'augmentation de la teneur en lignine résiduelle contrairement à l'hydrophobicité et la stabilité thermique qui augmentent.

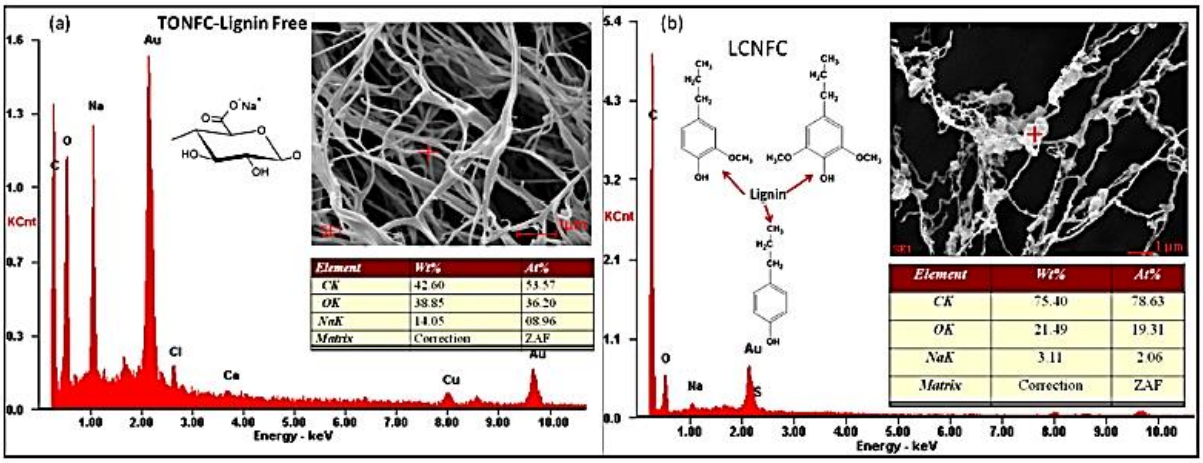


Figure 1-26*: Spectres EDX des particules sphériques présentes à la surface des L-MNFCs (Wen et al., 2019).*

Comme le montre la Figure 1-26, les pourcentages massiques, déterminés par EDX, des éléments C et O étaient respectivement de 75,40 % et 21,49 %, ce qui est similaire à ceux de la lignine : ses pourcentages massiques de C et O sont de 73,3 – 76,9 % et 23,1 – 26,7 %, respectivement. Dans une étude menée par Y. Chen et al. (2018), des L-MNFCs ont été produites à partir d'une poudre de bois de peuplier traitée à la soude, délignifiée de manière contrôlée afin d'obtenir des échantillons présentant des teneurs en lignine résiduelle très différentes : 22 ; 14 ; 8 ; 2 ; 0,4 et 0,2 %. La délignification est suivie d'un broyage au Masuko. Les résultats montrent qu'une forte teneur en lignine offre au L-MNFCs de meilleures

propriétés d'absorption aux ultra-violets et d'hydrophobicité. Ces particules de lignine fortement attachées à la surface des fibres, protègent ces dernières de la déstructuration lors du broyage au Masuko.

Yousefi et al. (2018) ont isolé des L-MNFCs contenant 30 % de lignine par broyage mécanique du bois de *Paulownia fortunei* sans utiliser de prétraitements chimiques. Le bois a ensuite été tamisé à 420 µm puis broyé au Masuko. Les L-MNFCs obtenus présentent des diamètres de 55 ± 22 nm.

Plus récemment, Yuan et al. (2021) ont étudié la relation entre la teneur en lignine, la morphologie et la rhéologie de suspensions de L-MNFCs produites à partir d'une pâte kraft. La pâte a été partiellement délignifiée selon différentes conditions permettant l'obtention de différentes teneurs en lignine (≈ 3, 7, 18 et 24 %). La délignification a été suivie par un broyage au Masuko ou une microfluidisation. A une teneur élevée en lignine (23,79 %), l'efficacité réduite de la défibrillation a conduit à l'obtention de L-MNFCs de relative grande longueur connectées par des particules de lignine. Les suspensions de L-MNFCs obtenues présentaient une faible viscosité et la formation de gel s'est révélée difficile. A un taux de lignine résiduelle de 6,52 %, les faisceaux de fibrilles étaient sensibles à la défibrillation, produisant des L-MNFCs longues et flexibles avec des particules de lignine sur leur surface. Le réseau de fibrilles enchevêtrées présentait une viscosité élevée et la formation de gel était beaucoup plus facile.

La figure 1-27 représente les images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) pour les différentes suspensions de L-MNFCs possédant différentes teneurs en lignine.

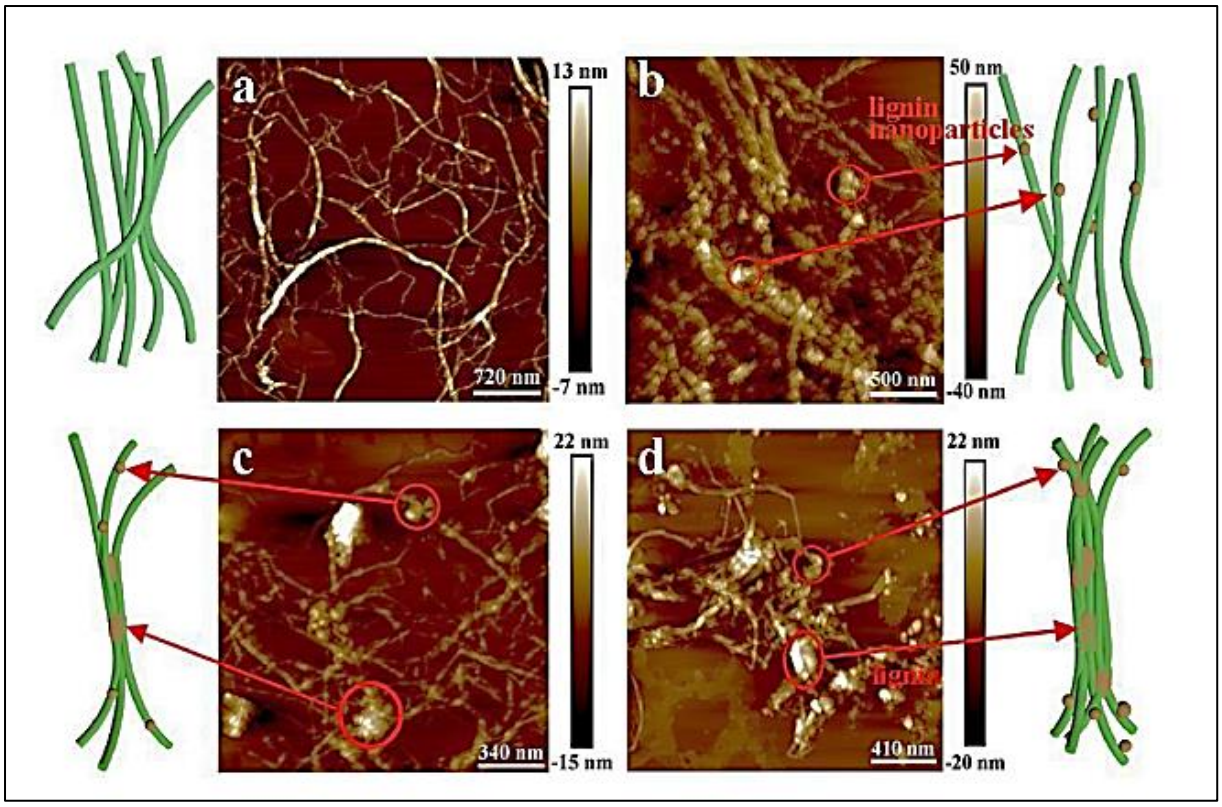


***Figure 1-27**: Images AFM des suspensions de L-MNFCs possédants (a) 3%, (b) 7%, (c) 18% et (d) 24% de lignine (Yuan et al., 2021).*

Conclusion

La lignine est un composé polyphénolique qui joue le rôle de ciment entres les fibres naturelles. En fonction de l'espèce lignocellulosique, la lignine est structurée sous différentes formes en fonction de sa teneur de chaque unité phénylpropènoïde. Dans cette partie nous avons montrés des études récentes ont porté sur la production, la caractérisation et l'utilisation des L-MNFCs. Cependant, les résultats de ces études sont contradictoires et ne permettent pas de tirer une conclusion claire sur l'effet de la lignine résiduelle sur la pâte cellulosique durant le traitement mécanique (Albornoz-Palma et al., 2020). Dans la partie suivante, nous allons détailler les effets de la lignine et des hémicelluloses sur les propriétés morphologiques, rhéologiques et mécaniques des L-MNFCs.

1.5.2. Propriétés des L-MNFCs et effet de la lignine

1.5.2.1. Effet les propriétés morphologiques

Certains travaux de recherche ont montré que l'absence de lignine facilite la séparation des fibres lors de l'application de traitements mécaniques. Ce comportement est expliqué par la propriété que joue la lignine en tant que ciment liant les fibres. Gu et al. (2019) ont comparé dans leur approche la distribution des tailles de L-MNFCs produits à partir d'une matière première possédant différentes teneurs en lignine. Les résultats ont montré que la taille diminue avec la diminution de la quantité de lignine. Il a été montré aussi que la rétention d'eau des fibres contenant une teneur en lignine élevée est plus faible que celles contenant moins de lignine. Ceci se traduit par une défibrillation plus faible (Albornoz-Palma et al., 2020). Spence et al. (2010) ont montré qu'une teneur en lignine inférieure à 3% améliore la fibrillation.

Par contre, H. Chen et al. (2020) et Diop et al. (2017) ont montré qu'une teneur plus élevée en lignine n'affecte pas la fibrillation et que le diamètre des L-MNFCs ne semble pas varier avec le taux de lignine.

En revanche, il a été montré dans d'autres travaux qu'une teneur élevée en lignine facilite la fibrillation et aboutit à l'obtention des L-MNFCs de diamètres plus faibles (Rojo et al., 2015; Solala et al., 2020). Cette réduction de diamètre est liée à l'effet antioxydant de la lignine et la stabilisation des radicaux formés sur les chaines de cellulose lors des traitements mécaniques.

Les forces de cisaillements appliquées aux chaines de cellulose lors des traitement mécaniques causent des scissions homolytiques de ces dernières en format des radicaux. Ces derniers peuvent former des liaisons covalentes entre eux aboutissant à la réticulation de la chaine de cellulose. En présence d'antioxydants comme la lignine, les radicaux sont piégés et les chaines de cellulose rompues restent séparées (Solala et al., 2020). Le schéma suivant résume cet effet.

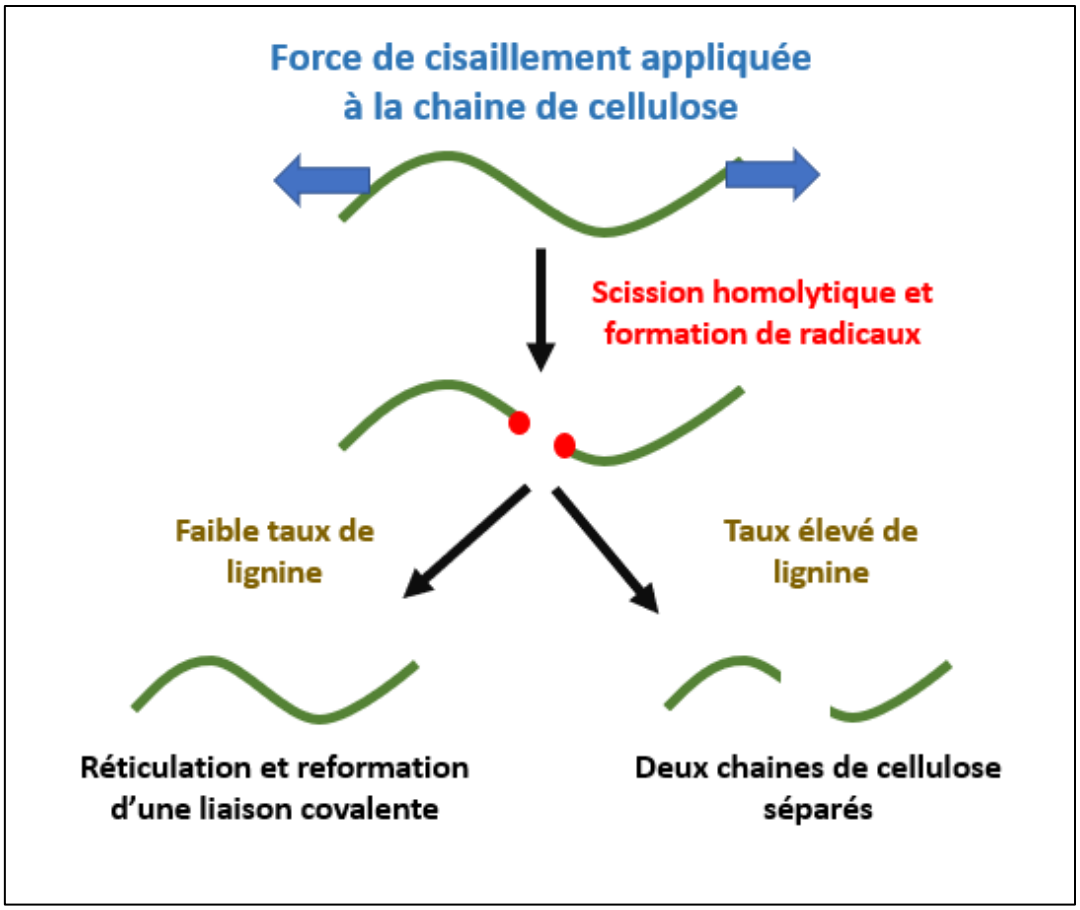


Figure 1-28: *Formation de radicaux après la scission homolytique d'une chaine de cellulose par des forces de cisaillement. Adapté de (Solala et al., 2020).*

1.5.2.2. Effet sur les propriétés rhéologiques

Y. Chen et al. (2018) ont étudié l'effet de la lignine sur les interactions entre les fibrilles et l'eau en analysant la viscosité. Ils ont montré que la viscosité diminue à des pourcentages en lignine supérieurs à 2 %. Ceci a été expliqué par le fait que la lignine empêche la formation des liaisons hydrogènes entres les fibrilles et l'eau grâce à sa nature hydrophobe.

L'hydrophobie est souvent analysée par la mesure de l'angle de contact à l'eau des nanopapiers formés à partir des MNFCs ou des L-MNFCs. L'angle de contact à l'eau est plus élevé pour les MNFCs ce qui se traduit par une hydrophobicité plus élevée de ces derniers (Y. Chen et al., 2018; Herrera et al., 2018; Rojo et al., 2015).

Dans certaines études, les valeurs d'angles de contact sont contradictoires avec les valeurs de rétention d'eau. Généralement, il est rapporté que la présence de lignine hydrophobe diminue la rétention d'eau. Cependant, dans certaines études des valeurs de rétention d'eau plus

élevées sont décrites pour les L-MNFCs. Par exemple, Ferrer et al. 2012 ont rapporté des valeurs d'absorption d'eau (g/m^2) de 24,6 ± 1,2 ; 23,1 ± 1,2 et 17,1 ± 1,2 pour des L-MNFCs, des L-MNFCs délignifiés à l'oxygène et des MNFCs entièrement blanchies, respectivement (Ferrer et al., 2012). Ce comportement peut en fait être par la modification de la composition chimique pendant la délignification. Cette étape entraine une hydrolyse des hémicelluloses qui présente une rétention d'eau élevée. Les L-MNFCs contiennent souvent plus d'hémicelluloses ce qui peut affecter les valeurs de rétention d'eau (Ferrer et al., 2012; Solala et al., 2012).

1.5.2.3. Effet sur les propriétés mécaniques

La lignine joue le rôle d'un ciment entre les fibrilles. Lors de la formation des nanopapiers à partir des L-MNFCs, ce ciment rend la surface plus lisse et moins poreuse (Jiang et al., 2019). La diminution de la porosité rend la structure plus compacte et améliore la propriété barrière des nanopapiers (Rojo et al., 2015).

La résistance à la traction est directement liée aux liaisons hydrogène établies entres les fibrilles formant les nanopapiers. Tandis que le module d'élasticité dépend de la cristallinité et de la densité (Albornoz-Palma et al., 2020).

Dans la littérature, l'effet de la lignine sur les propriétés mécaniques des nanopapiers produits n'est pas clairement établi. Rojo et al. (2015) et Spence et al. (2010) montrent que la présence de lignine n'a aucun effet. Il a été prouvé que même en empêchant la formation des liaisons hydrogène entre les fibrilles, la lignine aide à transférer les tensions entre ces dernières. (Y. Chen et al. (2018)ont prouvé que la lignine améliore contrairement à Bian et al. (2017) et Jiang et al. (2019) qui montre que la présence de lignine dégrade ces propriétés.

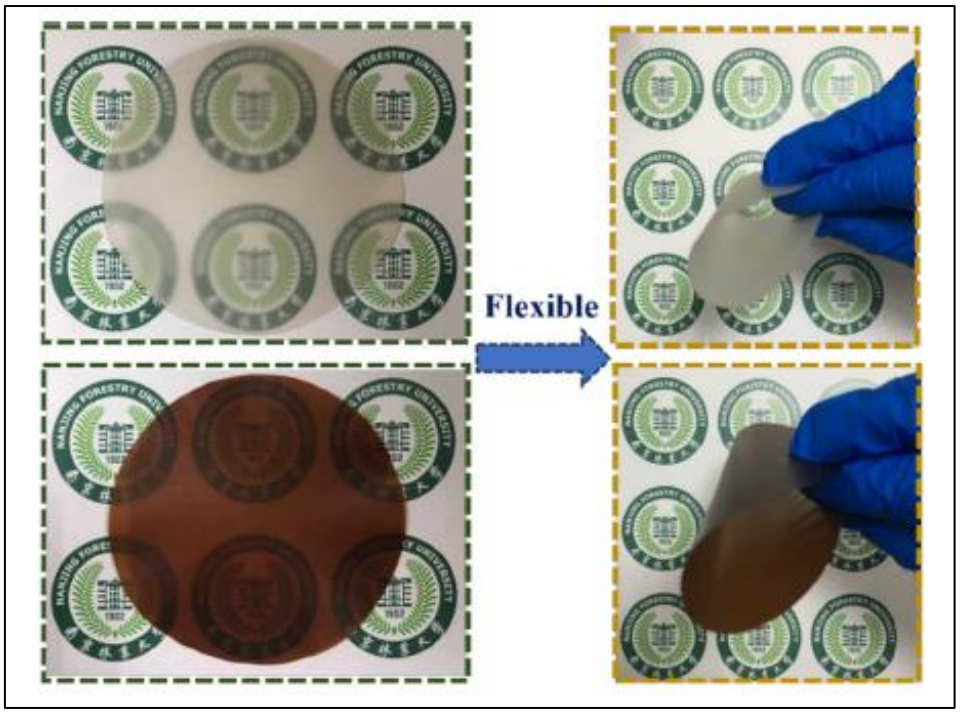


***Figure 1-29**: Nanopapiers formés à partir de MNFCs (nanopapier clair) et de L-MNFCs (nanopapier foncé) (Bian et al., 2018).*

1.5.3. Effets des hémicelluloses

Comme déjà mentionné, la cellulose est intégrée dans une matrice de lignine et d'hémicelluloses. Les hémicelluloses forment un réseau complexe en se liant à la cellulose par des liaisons hydrogène et à la lignine par des liaisons covalentes.

La cellulose et les hémicelluloses ont tendance à s'hydrater dans un milieu aqueux. Grace à leur poids moléculaire plus faible, la solvatation des hémicelluloses est plus facile. Ceci entraine une rupture des liaisons hydrogène entre ces deux constituants aboutissant à une séparation des fibres de cellulose (Solala et al., 2020). Pour empêcher le rattachement des fibrilles, des traitements ont pour but d'introduire des groupements qui créent des répulsions statiques ou stériques à la surface.

Les hémicelluloses contribuent à la stabilité colloïdale des suspensions de L-MNFCs. Les xylanes possèdent des groupements carboxyles et des chaines latérales qui contribuent respectivement aux répulsions électriques et stériques lors de la séparation des fibrilles de cellulose (Tenhunen et al., 2014). Cependant, l'effet des hémicelluloses n'est pas très clair concernant le gonflement et la rétention d'eau. L'utilisation de matières premières différentes

ne permet pas de comparer les L-MNFCs entre eux car leur compositions en hémicelluloses sont différentes (Solala et al., 2020).

Le tableau 1-11 montre la différence de composition en lignine et en hémicelluloses des L-MNFCs de différentes matières premières. Ces matières ont subi des traitements chimiques différents mais le même traitement mécanique a été appliqué.

Tableau 1-11: Variation du taux de fibrillation en fonction de la composition chimique des L-MNFCs obtenus à partir des pâtes de bouleau et d'épicéa (Carvalho et al., 2019).

L-MNFC	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Fibrillation (%)
Bouleau			
Composition 1	41,5	3,5	25,9
Composition 2	7,0	1,9	9,7
Epicéa			
Composition 1	35,4	6,5	40,4
Composition 2	21,4	3,3	37,7

Les résultats présents dans le tableau 1-11 montrent que le taux de fibrillation le plus élevé est obtenu pour l'échantillon d'épicéa possédant 35,4 % d'hémicelluloses et 6,5 % de lignine. Cet échantillon possède le taux de lignine le plus élevé contrairement à son taux d'hémicelluloses qui n'est pas le plus élevé parmi les autres. Ceci prouve que la fibrillation ne dépend pas seulement de la quantité des hémicelluloses ou de lignine présents dans les L-MNFCs mais aussi de leur nature (Carvalho et al., 2019).

Conclusion

Dans cette partie nous avons détaillé les effets de la lignine et des hémicelluloses sur les propriétés des L-MNFCs. Les résultats contradictoires sont obtenus dans les différents travaux de recherche. Certains chercheurs montrent que la présence de lignine facilite la fibrillation grâce à son effet antioxydant. D'autres ont monté que la présence de lignine en tant que liant entre les fibres diminue la fibrillation. Il a été montré que l'hydrophobicité de la lignine diminue les liaisons hydrogène ce qui rend le matériau moins visqueux. L'effet sur les propriétés mécanique des nanopapiers n'a pas été bien détaillé. Il a été montré que les

hémicelluloses facilitent la microfibrillation grâce à la présence des groupements à leurs surfaces créant des répulsions stériques et statiques.

1.6. Applications des MNFCs et des L-MNFCs

Les MNFCs et les L-MNFCs sont utilisées dans différents domaines d'application. D'après la littérature, les MNFCs sont surtout utilisées dans les domaines des composites, dans l'industrie du papier et dans les matériaux conducteurs. Quant aux L-MNFCs, ils sont principalement utilisés dans les deux premiers domaines cités.

1.6.1. Composites et nanocomposites

Les composites sont des matériaux constitués d'une matrice et de renforts. La matrice qui assure la cohésion du matériau et les renforts permettent d'améliorer ses propriétés mécaniques et physiques. Le choix des renforts se base normalement sur leur compatibilité avec la matrice. Les nanocomposites sont des composites dont une des phases (matrice ou renfort) possède des dimensions à l'échelle nanométrique. L'avantage des nanocomposites par rapport aux composites se traduit par des meilleurs propriétés mécaniques, thermiques, barrières. Ils sont également plus facilement recyclables et plus légers (Siro & Plackett, 2010). Le tableau 1-12 résume l'utilisation et l'effet des MNFCs comme renfort dans différentes matrices.

***Tableau 1-12**: Exemples de composites renforcés avec des MNFCs.*

Matrice	MNFCs (%)	Module d'élasticité (GPa)	Réference
Phénol Formaldéhyde	0	5	(Nakagaito & Yano, 2008)
	1 – 77	7 – 15	
	78 – 94	11 – 14	
Polyuréthane	0	25×10^{-3}	(Özgür Seydibeyoğlu & Oksman, 2008)
	7,5 – 16,5	$93 – 725 \times 10^{-3}$	
Mélamine Formaldéhyde	87 – 95	15,7 – 16,6	(Henriksson et al., 2008)
PVA	0	2,3	(Bhatnagar & Sain, 2005)
	5 – 10	6,1 – 10,1	
Amidon de pomme de terre	0	0,1 – 2	(Dufresne et al., 2000)
	50	7	

Outre l'utilisation des MNFCs, le renfort des composites par des L-MNFCs suscite depuis peu un intérêt croissant. Nair et al. (2017) ont montré que la résistance à la traction des composites L-MNFCs/époxy augmente de 65 ± 6 MPa (pour l'époxy seul) à 134 ± 10 MPa. Cette augmentation serait liée à une compatibilité accrue entre les fibrilles et la matrice grâce à la présence de la lignine.

H. Chen et al. (2019) ont incorporé des L-MNFCs dans des résines de di-phénylméthane-di-isocyanate (pMDI). Leurs résultats ont montré que les L-MNFCs améliorent les propriétés mécaniques en améliorant les interactions entre l'adhésif et le substrat.

Diop et al. (2017) ont utilisé les L-MNFCs dans des formulations adhésives pour les panneaux de particules. Leurs résultats ont montré une amélioration des propriétés mécaniques en termes de module d'élasticité (MOE) et de module de rupture (MOR).

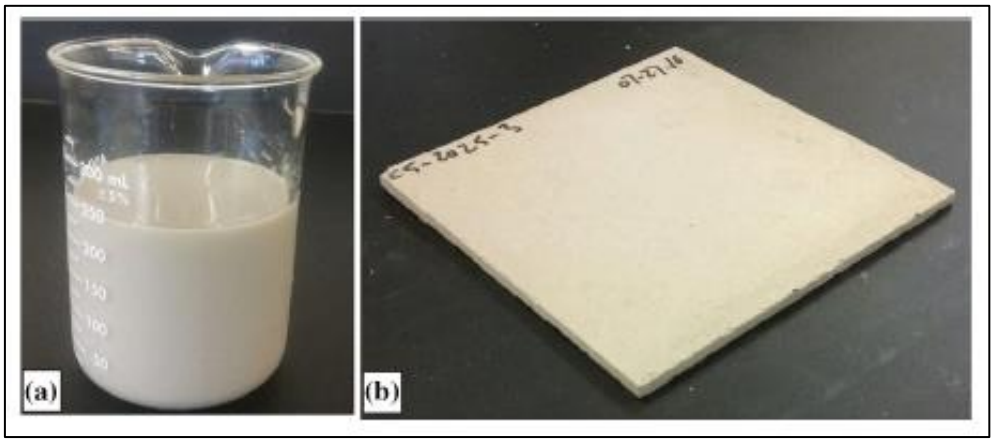


***Figure 1-30**: (a) une suspension de L-MNFCs et (b) panneau de particule formé en remplaçant l'adhésif par des L-MNFCs (Diop et al., 2017).*

1.6.2. Nanopapiers et films

Les suspensions de MNFCs et de L-MNFCs peuvent être séchés sous différentes conditions pour former des films ou des nanopapiers. Les nanopapiers présentent des modules d'élasticité pouvant atteindre 20 GPa et des propriétés barrières intéressantes. En présence de l'eau, les nanopapiers ne se dissocient pas grâce aux fortes liaisons hydrogène établies entres les fibrilles pendant le séchage (Lavoine, 2012; Siro & Plackett, 2010). Des nanopapiers obtenue à partir des MNFCs et des L-MNFCs sont présentés dans la figure 1-29.

1.6.3. Autres applications

Les MNFCs et les L-MNFCs sont utilisé dans différents domaines d'application. Hoeng et al. (2016) ont utilisé une suspension hybride stable de MNFCs et de nanofils d'argent comme revêtement pour produire des films conducteurs flexibles transparents. Les MNFCs n'ont pas présenté un impact sur les propriétés optiques et électriques du film mais, par contre l'adhésion, l'homogénéité et le vieillissement du film ont été améliorés. Le centre de recherche technique VTT de Finlande a développé un produit de soin des plaies par impression 3D pour surveiller l'état des plaies dans les soins hospitaliers. Le prototype est formé de MNFCs, d'une protéine utilisée dans le soin des plaies et d'électronique imprimée mesurant la guérison des plaies. Les électrodes de mesure ont été imprimées à l'encre d'argent sur un film en polyuréthane-MNFCs. Les électrodes sont protégées par une autre couche laminée du film sur lequel se trouve un gel de soin des plaies imprimé en 3D, contenant des MNFCs, de l'alginate et du glycérol comme ingrédients actifs. En utilisant les MNFCs, des structures 3D absorbant les liquides trois fois plus que les pansements en fibres d'alginate utilisés dans le traitement des plaies ont pu être générées. Grâce à l'excellente capacité d'absorption d'eau des MNFCs, l'obtention des pâtes d'impression 3D visqueuses est possible. Les pâtes peuvent contenir 50 % d'eau sans couler lors de l'impression (*VTT Is Developing 3-D-Printing Materials for Wound Care and Decorative Elements*, page web consultée le 21/07/2021).

Les MNFCs sont aussi utilisé dans la fabrication des peintures pour en contrôler les propriétés rhéologiques. Grâce à leur tolérance au cisaillement, les MNFCs peuvent être pulvérisés ou appliqués en couches épaisses. En plus, grâce à leur réseau 3D, elles peuvent retenir les pigments qui sont des éléments essentiels à la fabrication des revêtements (Hjørnevik, page web consultée le 21/07/2021).

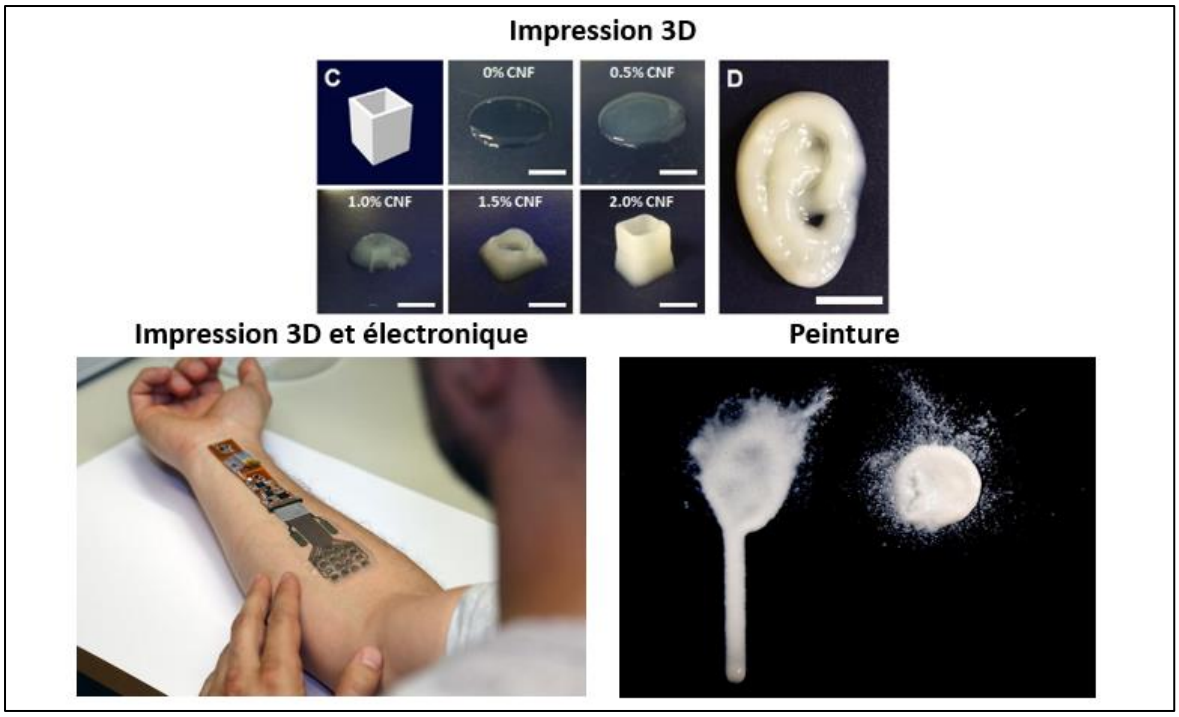


***Figure 1-31**: Différentes application des MNFCs (Hjørnevik, page web consultée le 21/07/2021; Shin et al., 2017; VTT Is Developing 3-D-Printing Materials for Wound Care and Decorative Elements, page web consultée le 21/07/2021).*

Conclusion

Cette partie résume quelques applications des MNFCs et des L-MNFCs. Il a été montré que l'utilisations de ces matériaux en tant que renforts dans les nanocomposites améliorent les propriétés mécaniques de ces derniers. Les nanopapiers et les emballages obtenus à partir des MNFCs et des L-MNFCs possèdent des propriétés mécaniques et barrières intéressantes.

Références bibliographiques

Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., & Anandjiwala, R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres : A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, *86*(4), 1468-1475. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.034

Albornoz-Palma, G., Ching, D., Valerio, O., Mendonça, R. T., & Pereira, M. (2020). Effect of lignin and hemicellulose on the properties of lignocellulose nanofibril suspensions. *Cellulose*, *27*(18), 10631-10647. https://doi.org/10.1007/s10570-020-03304-5

ANUARIO FORESTAL 2019. (s. d.). 232.

Avellar, B. K., & Glasser, W. G. (1998). Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. *Biomass and Bioenergy*, *14*(3), 205-218. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10043-5

Avérous, L. (2004). Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch : A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, *44*(3), 231-274. https://doi.org/10.1081/MC-200029326

Baas, P. (Éd.). (1982). *New Perspectives in Wood Anatomy : Published on the occasion of the 50th Anniversary of the International Association of Wood Anatomists* (Vol. 1). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2418-0

Bansal, M., Chauhan, G. S., Kaushik, A., & Sharma, A. (2016). Extraction and functionalization of bagasse cellulose nanofibres to Schiff-base based antimicrobial membranes. *International Journal of Biological Macromolecules*, *91*, 887-894. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.045

Bhatnagar, A., & Sain, M. (2005). Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *24*(12), 1259-1268. https://doi.org/10.1177/0731684405049864

Bian, H., Chen, L., Dai, H., & Zhu, J. Y. (2017). Effect of fiber drying on properties of lignin containing cellulose nanocrystals and nanofibrils produced through maleic acid hydrolysis. *Cellulose*, *24*(10), 4205-4216. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1430-7

Bian, H., Gao, Y., Wang, R., Liu, Z., Wu, W., & Dai, H. (2018). Contribution of lignin to the surface structure and physical performance of cellulose nanofibrils film. *Cellulose*, *25*(2), 1309-1318. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1658-x

Bodîrl, R. (2008). *CHEMICAL MODIFICATION OF BEECH WOOD: EFFECT ON THERMAL STABILITY*. 12.

Bouloc, P. (2006). *Le chanvre industriel : Production et utilisations*. France Agricole Editions.

Brodin, I. (2009). *CHEMICAL PROPERTIES AND THERMAL BEHAVIOUR OF KRAFT LIGNINS*. 57.

Brugnago, R. J., Satyanarayana, K. G., Wypych, F., & Ramos, L. P. (2011). The effect of steam explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *42*(4), 364-370. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.12.009

Bulota, M., Kreitsmann, K., Hughes, M., & Paltakari, J. (2012). Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, *126*(S1), E449-E458. https://doi.org/10.1002/app.36787

Candelier, K., Dumarçay, S., Pétrissans, A., Desharnais, L., Gérardin, P., & Pétrissans, M. (2013). Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres : Nitrogen or vacuum. *Polymer Degradation and Stability*, *98*(2), 677-681. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.022

Carlmark, A., Larsson, E., & Malmström, E. (2012). Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review. *European Polymer Journal*, *48*(10), 1646-1659. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.06.013

Carrasco, F., Mutjé, P., & Pèlach, M. A. (1996). Refining of bleached cellulosic pulps : Characterization by application of the colloidal titration technique. *Wood Science and Technology*, *30*(4). https://doi.org/10.1007/BF00229345

Carvalho, D. M. de, Moser, C., Lindström, M. E., & Sevastyanova, O. (2019). Impact of the chemical composition of cellulosic materials on the nanofibrillation process and nanopaper properties. *Industrial Crops and Products*, *127*, 203-211. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.052

Chen, H., Gnanasekar, P., Nair, S. S., Xu, W., Chauhan, P., & Yan, N. (2020). Lignin as a Key Component in Lignin-Containing Cellulose Nanofibrils for Enhancing the Performance of Polymeric Diphenylmethane Diisocyanate Wood Adhesives. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *8*(46), 17165-17176. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05642

Chen, H., Nair, S. S., Chauhan, P., & Yan, N. (2019). Lignin containing cellulose nanofibril application in pMDI wood adhesives for drastically improved gap-filling properties with robust bondline interfaces. *Chemical Engineering Journal*, *360*, 393-401. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.222

Chen, Y., Fan, D., Han, Y., Lyu, S., Lu, Y., Li, G., Jiang, F., & Wang, S. (2018). Effect of high residual lignin on the properties of cellulose nanofibrils/films. *Cellulose*, *25*(11), 6421-6431. https://doi.org/10.1007/s10570-018-2006-x

Cheng, Q., Wang, S., & Rials, T. G. (2009). *Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication*. 7.

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

Cherian, B. M., Pothan, L. A., Nguyen-Chung, T., Mennig, G., Kottaisamy, M., & Thomas, S. (2008). A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(14), 5617-5627. https://doi.org/10.1021/jf8003674

Chinga-Carrasco, G. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils : The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Research Letters*, *6*(1), 417. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-417

Chornet, E., & Overend, R. P. (1988). Phenomenological kinetics and reaction engineering aspects of steam/aqueous treatments. In *Steam Explosion Techniques : Fundamentals and Industrial Applications* (p. 21-58).

Cordeiro, N., Mendonça, C., Pothan, L. A., & Varma, A. (2012). Monitoring surface properties evolution of thermochemically modified cellulose nanofibres from banana pseudo-stem. *Carbohydrate Polymers*, *88*(1), 125-131. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.077

Dahlem, M. A., Borsoi, C., Hansen, B., & Catto, A. L. (2019). Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues. *Carbohydrate Polymers*, *218*, 78-86. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.064

DapÃa, S., Santos, V., & ParajoÃ, J. C. (2002). Study of formic acid as an agent for biomass fractionation. *Biomass and Bioenergy*, 9.

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

Demirbaş, A. (2003). Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. *Energy Conversion and Management*, *44*(9), 1481-1486. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00168-1

Demirbas, A. (2008). The Importance of Bioethanol and Biodiesel from Biomass. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, *3*(2), 177-185. https://doi.org/10.1080/15567240600815117

Diop, C. I. K., Lavoie, J.-M., & Huneault, M. A. (2015). Structural changes of Salix miyabeana cellulose fibres during dilute-acid steam explosion : Impact of reaction temperature and retention time. *Carbohydrate Polymers*, *119*, 8-17. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.031

Diop, C. I. K., Tajvidi, M., Bilodeau, M. A., Bousfield, D. W., & Hunt, J. F. (2017). Isolation of lignocellulose nanofibrils (LCNF) and application as adhesive replacement in wood composites : Example of fiberboard. *Cellulose*, *24*(7), 3037-3050. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1320-z

Donaldson, L. A., Wong, K. K. Y., & Mackie, K. L. (1988). Ultrastructure of steam-exploded wood. *Wood Science and Technology*, *22*(2), 103-114. https://doi.org/10.1007/BF00355846

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

Dufresne, A., Dupeyre, D., & Vignon, M. R. (2000). *Cellulose microfibrils from potato tuber cells : Processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites*. 13.

EcoTree. (s. d.). *Hêtre commun, essence indigène des forêts tempérées d'Europe*. EcoTree. Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://ecotree.green/blog/focus-sur-le-hetre

Eriksen, Ø., Syverud, K., & Gregersen, Ø. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, *23*(3), 299-304. https://doi.org/10.3183/npprj-2008-23-03-p299-304

Eucalyptus Tree—Eucalyptus globulus. (s. d.). *North American Insects & Spiders*. Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://www.cirrusimage.com/tree_eucalyptus/

European Beech | The Wood Database—Lumber Identification (Hardwood). (s. d.). Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://www.wood-database.com/european-beech/

Fan, L. T., Lee, Y.-H., & Gharpuray, M. M. (1982). The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. In A. Fiechter, S. Aiba, B. Atkinson, J. Böing, E. Bylinkina, H. Dellweg, A. L. Demain, R. Finn, S. Fukui, K. Kieslich, R. M. Lafferty, K. Mosbach, H. J. Rehm, P. L. Rogers, H. Sahm, K. Schügerl, H. Suomalainen, & G. T. Tsao,

Microbial Reactions (Vol. 23, p. 157-187). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3540116982_4

FAULON, J.-Lo., Carlson, G. A., & Hatcher, P. (1994). *A three-dimensional model for iignoceilulose from gymnospermous wood*. 11.

Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodríguez, A., Laine, J., & Rojas, O. J. (2012). Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. *Cellulose*, *19*(6), 2179-2193. https://doi.org/10.1007/s10570-012-9788-z

Fibois Grand Est—Structure de la forêt régionale (édition 2019). (s. d.). *Fibois Grand Est*. Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://www.fibois-grandest.com/secteurs/structure-de-la-foret-regionale-edition-2019/

Galbe, M., & Zacchi, G. (2012). Pretreatment : The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, *46*, 70-78. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.03.026

Grave, L., Kukle, S., Sutka, A., & Vilumsone, A. (2013). The Impact of Mechanical and Chemico-mechanical Treatment on Natural Fibre Dimensions. *Materials Science. Textile and Clothing Technology*, *8*, 83-88. https://doi.org/10.7250/mstct.2013.014

Gu, L., Jiang, B., Song, J., Jin, Y., & Xiao, H. (2019). Effect of lignin on performance of lignocellulose nanofibrils for durable superhydrophobic surface. *Cellulose*, *26*(2), 933-944. https://doi.org/10.1007/s10570-018-2129-0

Guide 005_bois_hetre.pdf. (s. d.). Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse http://www.cdaf.be/docs/web/pdf/B1b_orientations_sylvicoles/guide%20005_bois_hetre.pdf

Harmsen, P., & Huijgen, W. (2010). *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*. 50.

Hassan, M. L., Hassan, E. A., & Oksman, K. N. (2011). Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites. *Journal of Materials Science*, *46*(6), 1732-1740. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4992-4

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

Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., & Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, *43*(8), 3434-3441. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038

Herrera, M., Thitiwutthisakul, K., Yang, X., Rujitanaroj, P., Rojas, R., & Berglund, L. (2018). Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from eucalyptus pulp. *Cellulose*, *25*(5), 3121-3133. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1764-9

HETRE.pdf. (s. d.). Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://tropix.cirad.fr/FichiersComplementaires/FR/Temperees/HETRE.pdf

Hjørnevik, M. (s. d.). *Why should I use cellulose fibrils in coatings?* Consulté 21 juillet 2021, à l'adresse https://www.exilva.com/blog/why-should-i-use-microfibrillated-cellulose-in-coatings

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

Hoeng, F., Denneulin, A., & Bras, J. (2016). Use of nanocellulose in printed electronics : A review. *Nanoscale*, *8*(27), 13131-13154. https://doi.org/10.1039/C6NR03054H

Homogénéisateurs pour usine pilote. (s. d.). GEA engineering for a better world. Consulté 12 juillet 2021, à l'adresse https://www.gea.com/fr/products/homogenizers/laboratory-homogenizers/homogenizers-pilot-plant.jsp

Homogenization (chemistry). (2021). In *Wikipedia*. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Homogenization_(chemistry)&oldid=1032771937

Jacquet, N., Vanderghem, C., Blecker, C., & Paquot, M. (2010). La steam explosion : Application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 6.

Jiang, Y., Liu, X., Yang, Q., Song, X., Qin, C., Wang, S., & Li, K. (2019). Effects of residual lignin on composition, structure and properties of mechanically defibrillated cellulose fibrils and films. *Cellulose*, *26*(3), 1577-1593. https://doi.org/10.1007/s10570-018-02229-4

Jonoobi, M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2012). Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, *40*, 232-238. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.018

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

Kaar, W. E., Gutierrez, C. V., & Kinoshita, C. M. (1995). *STEAM EXPLOSION OF SUGARCANE BAGASSE AS A PRETREATMENT FOR CONVERSION TO ETHANOL*. 11.

Karppinen, A. (2018). *Microfibrillated cellulose, cellulose fibrils or nanocellulose?* https://www.exilva.com/blog/microfibrillated-cellulose-or-nanocellulose

Kaushik, A., & Singh, M. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. *Carbohydrate Research*, *346*(1), 76-85. https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.10.020

Kaushik, A., Singh, M., & Verma, G. (2010). Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, *82*(2), 337-345. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.063

Kessler, R. W., Becker, U., Kohler, R., & Goth, B. (1998). *STEAM EXPLOSION OF FLAX Ð A SUPERIOR TECHNIQUE FOR UPGRADING FIBRE VALUE*. 13.

Kim, U.-J., & Kuga, S. (2001). Thermal decomposition of dialdehyde cellulose and its nitrogen-containing derivatives. *Thermochimica Acta*, *369*(1-2), 79-85. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00734-6

Kroon-Batenburg, L. M. J., Bouma, B., & Kroon, J. (1996). Stability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel? *Macromolecules*, *29*(17), 5695-5699. https://doi.org/10.1021/ma9518058

Kumar, L., Chandra, R., & Saddler, J. (2011). Influence of steam pretreatment severity on post-treatments used to enhance the enzymatic hydrolysis of pretreated softwoods at low enzyme loadings. *Biotechnology and Bioengineering*, *108*(10), 2300-2311. https://doi.org/10.1002/bit.23185

Kumar, M., Bishnoi, R. S., Shukla, A. K., & Jain, C. P. (2019). Techniques for Formulation of Nanoemulsion Drug Delivery System : A Review. *Preventive Nutrition and Food Science*, *24*(3), 225-234. https://doi.org/10.3746/pnf.2019.24.3.225

La forêt du Grand Est—CRPF Grand Est. (s. d.). Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://grandest.cnpf.fr/n/la-foret-du-grand-est/n:2251

La structure du bois—Ressources pour les enseignants—Ressources élémentaire. (s. d.). Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://www.assistancescolaire.com/enseignant/elementaire/ressources/base-documentaire-en-sciences/1_w402i01

L'avenir du pétrole, entre impératif économique et urgence écologique. (s. d.). Vie publique.fr. Consulté 6 juillet 2021, à l'adresse https://www.vie-publique.fr/eclairage/271741-lavenir-du-petrole-entre-imperatif-economique-et-urgence-ecologique

Lavoine, N. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review. *Carbohydrate Polymers*, 30.

Les plus épais, les plus hauts et les plus anciens hêtres (Fagus sylvatica). (s. d.). Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://www.monumentaltrees.com/fr/arbres/hetre/records/

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

Limited, A. (s. d.). *La Turquie. Eucalyptus Eucalyptus globulus Photo Stock*. Alamy. Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://www.alamyimages.fr/photo-image-la-turquie-eucalyptus-eucalyptus-globulus-39464115.html

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

Loi du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte. (s. d.). Vie publique.fr. Consulté 6 juillet 2021, à l'adresse https://www.vie-publique.fr/loi/20729-ecologie-transition-energetique-croissance-verte

Manhas, N., Balasubramanian, K., Prajith, P., Rule, P., & Nimje, S. (2015). PCL/PVA nanoencapsulated reinforcing fillers of steam exploded/autoclaved cellulose nanofibrils for tissue engineering applications. *RSC Advances*, *5*(31), 23999-24008. https://doi.org/10.1039/C4RA17191H

Mariano, M., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2014). Cellulose nanocrystals and related nanocomposites : Review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *52*(12), 791-806. https://doi.org/10.1002/polb.23490

Mason, W. H. (1928). *Integral insulating board with hard welded surfaces* (United States Patent N° US1663506A). https://patents.google.com/patent/US1663506A/en

Miranda, I., Gominho, J., Mirra, I., & Pereira, H. (2013). Fractioning and chemical characterization of barks of Betula pendula and Eucalyptus globulus. *Industrial Crops and Products*, *41*, 299-305. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.024

Miranda, I., Gominho, J., & Pereira, H. (2012). *INCORPORATION OF BARK AND TOPS IN EUCALYPTUS GLOBULUS WOOD PULPING*. 13.

Nair, S. S., Kuo, P.-Y., Chen, H., & Yan, N. (2017). Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. *Industrial Crops and Products*, *100*, 208-217. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.032

Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, *78*(4), 547-552. https://doi.org/10.1007/s00339-003-2453-5

Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2008). The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose. *Cellulose*, *15*(4), 555-559. https://doi.org/10.1007/s10570-008-9212-x

Nechyporchuk, O. (2016). Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 24.

Neelamana, I. K., Thomas, S., & Parameswaranpillai, J. (2013). Characteristics of banana fibers and banana fiber reinforced phenol formaldehyde composites-macroscale to nanoscale. *Journal of Applied Polymer Science*, *130*(2), 1239-1246. https://doi.org/10.1002/app.39220

Özgür Seydibeyoğlu, M., & Oksman, K. (2008). Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*, *68*(3-4), 908-914. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.08.008

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

Pandey, A., Negi, S., Binod, P., & Larroche, C. (2014). *Pretreatment of Biomass : Processes and Technologies*. Academic Press.

Pereira, H. (1988). VARIABILITY IN THE CHEMICAL COMPOSITION OF PLANTATION EUCALYPTS (EUCALYPTUS GLOBULUS LABILL.). *L Cm*, 9.

Pile raffinage Valley—Frank PTI. (s. d.). *Distritest - Instruments de mesure*. Consulté 12 juillet 2021, à l'adresse http://www.distritest.fr/produit/generique-frank-pti-2/

Pile raffineuse automatique| Les Instrument Labtech inc. (s. d.). *Labtech*. Consulté 12 juillet 2021, à l'adresse http://labtech.ca/produits/pile-raffineuse-automatique/

Popescu, M.-C., Popescu, C.-M., Lisa, G., & Sakata, Y. (2011). Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Journal of Molecular Structure*, *988*(1-3), 65-72. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.004

Quilhó, T., Pereira, H., & Richter, H. G. (1999). Variability of Bark Structure in Plantation-Grown Eucalyptus Globulus. *IAWA Journal*, *20*(2), 171-180. https://doi.org/10.1163/22941932-90000677

Quilhó, T., Pereira, H., & Richter, H. G. (2000). WITHIN–TREE VARIATION IN PHLOEM CELL DIMENSIONS AND PROPORTIONS IN EUCALYPTUS GLOBULUS. *IAWA Journal*, *21*(1), 31-40. https://doi.org/10.1163/22941932-90000234

Rånby, B. G., & Ribi, Ed. (1950). Über den Feinbau der Zellulose. *Experientia*, *6*(1), 12-14. https://doi.org/10.1007/BF02154044

Rani, A., Monga, S., Bansal, M., & Sharma, A. (2018). Bionanocomposites reinforced with cellulose nanofibers derived from sugarcane bagasse. *Polymer Composites*, *39*(S1), E55-E64. https://doi.org/10.1002/pc.24112

Richel, Aurore. « Une nouvelle matière plastique sur le point de révolutionner le secteur des emballages ? » Consulté le 4 janvier 2022. http://www.chem4us.be/environnement/bouteilles/.

Rojo, 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

Romaní, A., Larramendi, A., Yáñez, R., Cancela, Á., Sánchez, Á., Teixeira, J. A., & Domingues, L. (2019). Valorization of Eucalyptus nitens bark by organosolv pretreatment for the production of advanced biofuels. *Industrial Crops and Products*, *132*, 327-335. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.040

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

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

Sartori, C., da Silva Mota, G., Ferreira, J., Miranda, I., Mori, F. A., & Pereira, H. (2016). Chemical characterization of the bark of Eucalyptus urophylla hybrids in view of their valorization in biorefineries. *Holzforschung*, *70*(9), 819-828. https://doi.org/10.1515/hf-2015-0258

Sauvageon, T., Lavoie, J.-M., Segovia, C., & Brosse, N. (2018). Toward the cottonization of hemp fibers by steam explosion – Part 1 : Defibration and morphological characterization. *Textile Research Journal*, *88*(9), 1047-1055. https://doi.org/10.1177/0040517517697644

Schwiderski, M., Kruse, A., Grandl, R., & Dockendorf, D. (2014). Kinetics of the $AlCl_3$ catalyzed xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood. *RSC Adv.*, *4*(85), 45118-45127. https://doi.org/10.1039/C4RA05554C

SciFinder^n *Reference Results*. (s. d.). Consulté 7 juillet 2021, à l'adresse https://scifinder-n-cas-org.gaelnomade-1.grenet.fr/search/reference/60e5bb5fd46f674238c9a96e/1

Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. (2009). Product overviw and market projection of emerging bio-based plastics. PRO-BIP 2009. *Report for European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE) and European Bioplastics*, 246.

Shin, S., Park, S., Park, M., Jeong, E., Na, K., Youn, H. J., & Hyun, J. (2017). Cellulose Nanofibers for the Enhancement of Printability of Low Viscosity Gelatin Derivatives. *BioResources*, *12*(2), 2941-2954. https://doi.org/10.15376/biores.12.2.2941-2954

Simon, M., Brostaux, Y., Vanderghem, C., Jourez, B., Paquot, M., & Richel, A. (2014). Optimization of a formic/acetic acid delignification treatment on beech wood and its influence on the structural characteristics of the extracted lignins. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *89*(1), 128-136. https://doi.org/10.1002/jctb.4123

Siro, I., & Plackett, D. (2010). *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : A review*. 36.

Sixta, H. (Éd.). (2006). *Handbook of pulp*. Wiley-VCH ; John Wiley, distributor].

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

Solala, I., Volperts, A., Andersone, A., Dizhbite, T., Mironova-Ulmane, N., Vehniäinen, A., Pere, J., & Vuorinen, T. (2012). Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining. *Holzforschung*, *66*(4). https://doi.org/10.1515/hf.2011.183

Spence, K. L., Venditti, R. A., Habibi, Y., Rojas, O. J., & Pawlak, J. J. (2010). The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps : Mechanical processing

and physical properties. *Bioresource Technology*, *101*(15), 5961-5968. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.104

Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2011). 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

Sun, X. F., Xu, F., Sun, R. C., Geng, Z. C., Fowler, P., & Baird, M. S. (2005). Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, *60*(1), 15-26. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.012

Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : A review q. *Bioresource Technology*, 11.

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

Tanpichai, S., Witayakran, S., & Boonmahitthisud, A. (2019). Study on structural and thermal properties of cellulose microfibers isolated from pineapple leaves using steam explosion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(1), 102836. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102836

Tanpichai, S., Witayakran, S., Srimarut, Y., Woraprayote, W., & Malila, Y. (2019). Porosity, density and mechanical properties of the paper of steam exploded bamboo microfibers controlled by nanofibrillated cellulose. *Journal of Materials Research and Technology*, *8*(4), 3612-3622. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.05.024

Tenhunen, T.-M., Peresin, M. S., Penttilä, P. A., Pere, J., Serimaa, R., & Tammelin, T. (2014). Significance of xylan on the stability and water interactions of cellulosic nanofibrils. *Reactive and Functional Polymers*, *85*, 157-166. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.08.011

Thomas, M. G., Abraham, E., Jyotishkumar, P., Maria, H. J., Pothen, L. A., & Thomas, S. (2015). Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber : Preparation and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, *81*, 768-777. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.053

Titre • Dictionnaire Gaffiot latin-français. (s. d.). Consulté 19 juillet 2021, à l'adresse https://www.lexilogos.com/latin/gaffiot.php

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

Turbak, A. F., & Snyder, F. W. (1983). *MICROFIBRILLATEDCELLULOSE,A N E WCELLULOSE PRODUCT:PROPERTIES,USES,ANDCOMMERCIAL POTENTIAL*. 13.

Tuzzin, G., Godinho, M., Dettmer, A., & Zattera, A. J. (2016). Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes. *Carbohydrate Polymers*, *148*, 69-77. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.045

Ultra-fine friction grinder « Supermasscolloider ». (s. d.). Consulté 12 juillet 2021, à l'adresse http://www.masuko.com/English/product/Masscolloder.html

Vázquez, G., Fontenla, E., Santos, J., Freire, M. S., González-Álvarez, J., & Antorrena, G. (2008). Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (Castanea sativa) shell and eucalyptus (Eucalyptus globulus) bark extracts. *Industrial Crops and Products*, *28*(3), 279-285. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.03.003

Vignon, M. R., Dupeyre, D., & Garcia-Jaldon, C. (1996). Morphological characterization of steam-exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites. *Bioresource Technology*, *58*(2), 203-215. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00100-9

Vignon, M. R., Garcia-Jaldon, C., & Dupeyre, D. (1995). *Steam explosion of woody hemp ch nevotte*. 10.

VTT is developing 3-D-printing materials for wound care and decorative elements. (s. d.). EurekAlert! Consulté 21 juillet 2021, à l'adresse https://www.eurekalert.org/pub_releases/2017-09/vtrc-vid091817.php

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, 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

Wegener, G., Przyklenk, M., & Fengel, D. (1983). Hexafluoropropanol as Valuable Solvent for Lignin in UV and IR Spectroscopy. *Holzforschung*, *37*(6), 303-307. https://doi.org/10.1515/hfsg.1983.37.6.303

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

Wertz, J.-L. (2011). *Les hémicelluloses*. 16.

Yadav, K. R., Sharma, R. K., & Kothari, R. M. (2002). Bioconversion of eucalyptus bark waste into soil conditioner. *Bioresource Technology*, *81*(2), 163-165. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00061-X

Yamashiki, T., Matsui, T., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K., & Sawada, T. (1990a). Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 1 : Influence of cellulose resources on changes in morphology, degree of polymerisation, solubility and solid structure. *British Polymer Journal*, *22*(1), 73-83. https://doi.org/10.1002/pi.4980220111

Yamashiki, T., Matsui, T., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K., & Sawada, T. (1990b). Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 2 : Effect of treatment conditions on changes in morphology, degree of polymerisation, solubility in aqueous sodium hydroxide and supermolecular structure of soft wood pulp during steam explosion. *British Polymer Journal*, *22*(2), 121-128. https://doi.org/10.1002/pi.4980220205

Yan, J., Hu, J., Yang, R., Zhang, Z., & Zhao, W. (2018). Innovative Nanofibrillated Cellulose from Rice Straw as Dietary Fiber for Enhanced Health Benefits Prepared by a Green and Scale Production Method. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(3), 3481-3492. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03765

Yan, J., Hu, J., Yang, R., & Zhao, W. (2018). A new nanofibrillated and hydrophobic grafted dietary fibre derived from bamboo leaves : Enhanced physicochemical properties and real adsorption capacity of oil. *International Journal of Food Science & Technology*, *53*(10), 2394-2404. https://doi.org/10.1111/ijfs.13832

Yang, W., Feng, Y., He, H., & Yang, Z. (2018). Environmentally-Friendly Extraction of Cellulose Nanofibers from Steam-Explosion Pretreated Sugar Beet Pulp. *Materials*, *11*(7), 1160. https://doi.org/10.3390/ma11071160

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. https://doi.org/10.1039/c3ta01150j

Yuan, T., Zeng, J., Wang, B., Cheng, Z., & Chen, K. (2021). Lignin containing cellulose nanofibers (LCNFs) : Lignin content-morphology-rheology relationships. *Carbohydrate Polymers*, *254*, 117441. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117441

Zeitoun, R. (2011). *Procédés de fractionnement de la matière végétale : Application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé*. 291.

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, L. Y., Tsuzuki, T., & Wang, X. G. (2010). Preparation and Characterization on Cellulose Nanofiber Film. *Materials Science Forum*, *654-656*, 1760-1763. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.1760

Zhou, S., & Ingram, L. O. (2001). *Simultaneous saccharification and fermentation of amorphous cellulose to ethanol by recombinant Klebsiella oxytoca SZ21 without supplemental cellulase*. 8.

Zimmermann, T., Pöhler, E., & Schwaller, P. (2005). Mechanical and Morphological Properties of Cellulose Fibril Reinforced Nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, *7*(12), 1156-1161. https://doi.org/10.1002/adem.200500157

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Préambule

Ce deuxième chapitre présente les outils expérimentaux que nous avons utilisés dans notre étude. Ce chapitre est divisé en six parties principales.

Dans la première partie, nous décrivons la matière première lignocellulosique utilisée pour l'étude. Nous développons l'origine et les méthodes de préparation de ces matières premières avant l'application des traitements.

La deuxième partie regroupe les produits chimiques utilisés durant les traitements.

Dans la troisième partie, nous détaillons la mise au point des procédés utilisés pour la mise en pâtes des matières premières lignocellulosiques. La mise en pâte dans notre étude a été réalisée par une cuisson conventionnelle à la soude en autoclave ou par explosion alcaline à la vapeur. Nous présentons ensuite le protocole de raffinage au PFI et celui du broyage ultrafin au Masuko pour la production des MNFCs blanchies et des L-MNFCs.

La quatrième partie décrit les protocoles expérimentaux liés aux applications des L-MNFCs visées dans notre étude. Ces applications sont les nanopapiers et les adhésifs pour les panneaux de particules.

Dans la cinquième partie, sont développées les techniques de caractérisations utilisées. Cette partie expose dans un premier temps les caractérisations réalisées sur les pâtes lignocellulosiques. Sont ensuite abordées les caractérisations morphologiques des fibres raffinées et des suspensions de L-MNFCs et de MNFCs. Pour finir, est présenté le calcul d'un indice de qualité permettant la comparaison des suspensions de L-MNFCs obtenues.

La sixième partie développe les caractérisations des adhésifs modifiés par l'ajout de L-MNFCs. Ces adhésifs ont été ensuite utilisés pour la production des panneaux de particules qui sont caractérisés à leur tour.

2.1. Matières premières lignocellulosiques

Comme nous avons déjà mentionné dans le chapitre 1, les matières premières utilisées pour la production des L-MNFCs sont le bois de hêtre et l'écorce d'*Eucalyptus globulus*. Pour l'application des panneaux de particules, des particules de bois et une colle urée-formaldéhyde ont été fournis par la Companie Française du Panneau (CFP), Lure, France.

2.1.1. Préparation de la sciure de hêtre

Des planches de bois de hêtre séchées provenant de la région Grand-Est ont été utilisées. Ces planches ont été broyées dans une raboteuse électrique afin d'obtenir des particules de 2 cm environ. Les particules obtenues ont été ensuite stockées dans des sachets en plastique à température ambiante tout le long de la durée du projet.



Figure 2-1*: Transformation des planches de hêtre en particules. L'image des planches est tirée de (*Planches hêtre brut bme certifié pefc 100%*, page web consultée le 22/07/2021) et celle de la raboteuse de (*Le Travailleur Travaille Avec Le Plan De La Machine En Bois Il Utilise Le Dispositif De Protection Dans L'usine Photo stock - Image du handmade, profession*, page web consultée le 22/07/2021).*

2.1.2. Préparation de l'écorce d'eucalyptus

L'écorce d'*Eucalyptus globulus* provient d'une scierie située dans la Région Bio Bio, au Chili. L'écorce a été broyée dans un broyeur à marteaux et séchée dans un séchoir à plateaux à 70°C.

La matière a été ensuite tamisée sur un tamis de 200 µm pour éliminer les poussières et les particules fines.



***Figure 2-2**: Fibres d'Eucalyptus globulus.*

2.2. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans notre projet sont listés dans le tableau 2-1.

***Tableau 2-1**: Produits chimiques utilisés.*

Produit	Fournisseur	Pureté	Type d'utilisation
Hydroxyde de sodium (NaOH)	VWR (République tchèque)	99,2	Dissolution de la lignine
Chlorite de sodium ($NaClO_2$)	VWR (République tchèque)	80	Blanchiment
Acide acétique glacial (CH_3COOH)	Sigma Aldrich	99%	
Acide sulfurique H_2SO_4	Sigma	95%	Hydrolyse des sucres
Toluène (C_7H_8)	Carlo Erba	99,5%	Elimination des extractibles
Ethanol (C_2H_5OH)	Sigma	99,9%	

2.3. Procédés utilisés

2.3.1. Mise en pâte par cuisson conventionnelle

La mise en pate a été effectuée par cuisson conventionnelle à la soude dans un autoclave rotatif à multi-obus qui se trouve au LGP2. Cet autoclave peut porter jusqu'à 6 obus reliés chacun à une sonde permettant de suivre l'évolution de la température lors de la cuisson.

Dans le cas du bois de hêtre, l'équivalent de 200 g de bois sec ont été placés dans l'autoclave. Des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) de pourcentage massique 20 % ou 30 %, par rapport à la masse du bois sec, ont été ajoutées de manière à obtenir un rapport liquide/solide de 6. Les obus ont été fermés hermétiquement et placés dans l'autoclave. Les sondes ont été installées sur chaque obus avant le début de la cuisson. Une fois les paramètres fixés, le chauffage est déclenché avec une montée en température de 3°C/min jusqu'à atteindre 170°C, qui est la température sélectionnée pour la cuisson. Dans le but d'obtenir une cuisson homogène, la rotation de l'autoclave est déclenchée. La cuisson est maintenue à cette température pendant 60 minutes. Une fois ce temps passé, la rotation est arrêtée, les obus sont détachés de l'autoclave et refroidis à l'eau froide. Les pâtes obtenues sont ensuite lavées rigoureusement par filtration sur un tamis de 40 micromètres.

Concernant l'écorce d'eucalyptus, les fibres ont été imprégnées pendant une nuit et à température ambiante dans de l'eau ultrapure ou dans une solution de NaOH de pourcentage massique 1%. Les quantités d'eau ou de solution de NaOH ont été ajoutées pour atteindre un rapport massique liquide/solide de 100. Le lendemain, les fibres ont été lavées par filtration sur un tamis de 40 microns. La cuisson a été effectuée comme dans le cas du bois de hêtre. Les seules différences sont :

- Une seule concentration de soude a été utilisée cette fois ci (20 %).
- Chaque obus contenait 100 g de fibres et non 200 g du fait du grand volume occupé par l'écorce.

Les pâtes obtenues ont été ensuite stockées dans des sacs en plastique hermétiquement fermés à -18°C.

2.3.2. Mise en pâte par steamEx

La mise en pate a été réalisée dans un pilote qui se trouve au LERMAB (voir figure 2-3). Ce pilote est formé de 7 parties comme le montre la figure 2-3 : (1) filtration de l'eau entrante par une résine échangeuse d'ions ; (2) générateur de vapeur ; (3) ouverture du réacteur ; (4) réacteur de 2L de volume ; (5) vanne d'ouverture pneumatique ; (6) éclateur ; et (7) évacuation de la vapeur. La température dans le réacteur est contrôlée avec un thermocouple (placé sur la paroi intérieure supérieure du réacteur) et elle est maintenue par un système de thermostat. Les commandes sont réalisées depuis un ordinateur relié au pilote de steamEx (voir figure 2-4).

Dans le but de produire des pâtes lignocellulosiques par steamEx, les biomasses (bois de hêtre sec ou écorce d'eucalyptus imprégnée à l'eau ou à la soude puis lavée) sont imprégnées pendant une nuit et à température ambiante avec des solution de NaOH. Les solutions sont préparées avec des concentrations massiques de 20% ou 30% (20 ou 30 g de soude pour 100 g de biomasse) pour l'écorce et le bois de hêtre, respectivement. 200 mL de chaque solution sont ajoutés à 100 g de biomasse dans un récipient et le tout est bien mélangé pour homogénéiser l'imprégnation. Les récipients sont fermés dans des sacs en plastique et placés sous hôte.

Avant la mise en pâte, le générateur de vapeur du pilote de SteamEx est rempli d'eau jusqu'à atteindre un niveau 450 mm (voir figure 2-4). Chaque mm d'eau représente une quantité de 30 g. Pour générer la vapeur, l'eau est chauffée à 220°C. Une fois la température de consigne atteinte, une explosion dite « à vide » est effectuée. Le but est de chauffer le réacteur avant l'introduction de la matière. Pour cela, la vapeur est injectée dans le réacteur jusqu'à atteindre la température de consigne (ici 200°C) et la vanne pneumatique est ouverte permettant d'éjecter l'eau dans l'éclateur.

L'équivalent de 100 g de biomasse imprégnée et la solution d'imprégnation sont introduits dans le réacteur. La vapeur est injectée pour chauffer la biomasse à 200°C et puis cette température est maintenue pendant 8 min. L'ouverture de la vanne pneumatique permet l'éjection de la matière dans l'éclateur où elle sera récupérée. La pâte obtenue est ensuite lavée par filtration sur un tamis de 40 micromètres.

Les pâtes obtenues sont ensuite stockées dans des sacs en plastique hermétiquement fermés et placés dans un congélateur à -18°C.

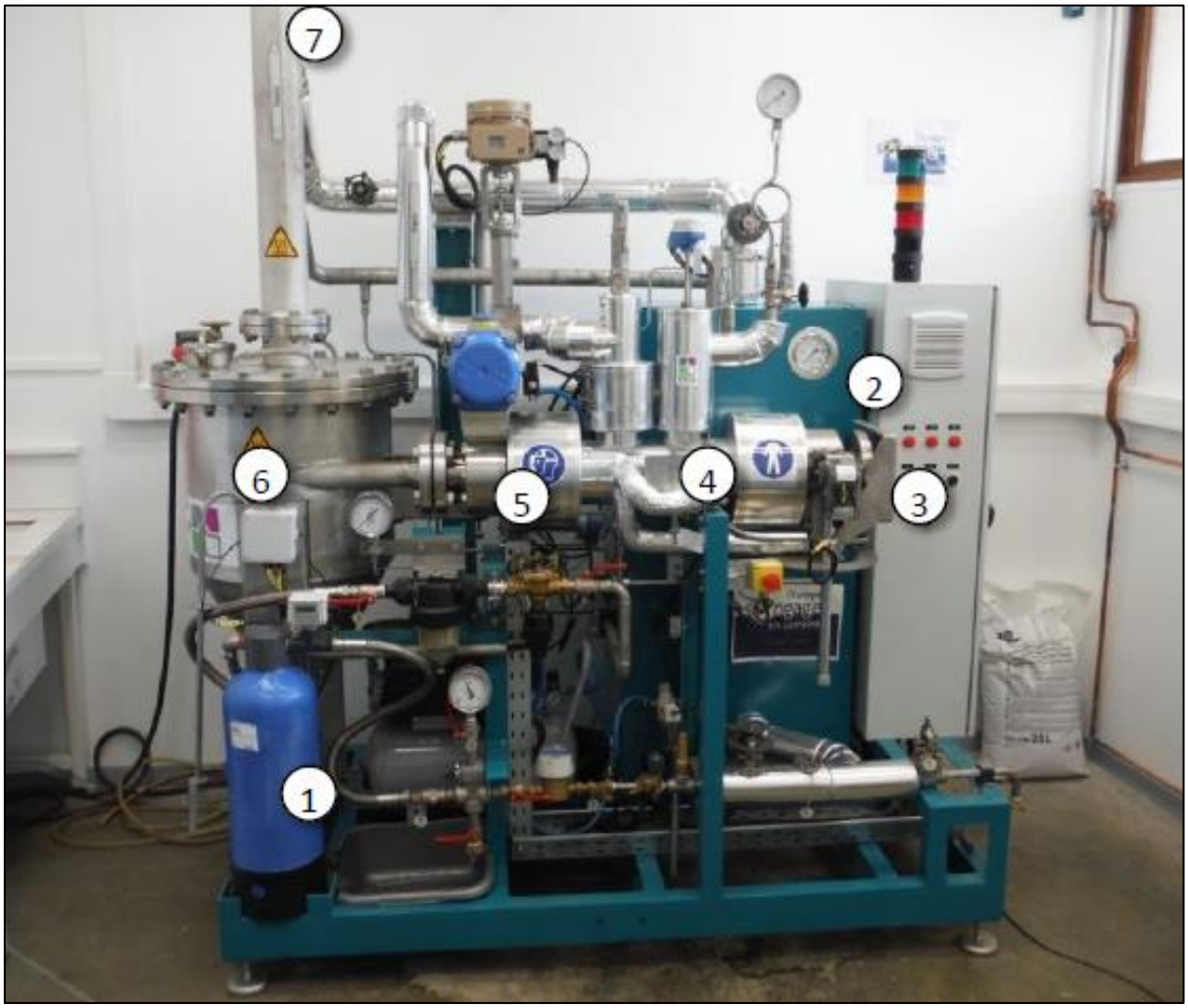


***Figure 2-3**: Pilote de steamEx.*

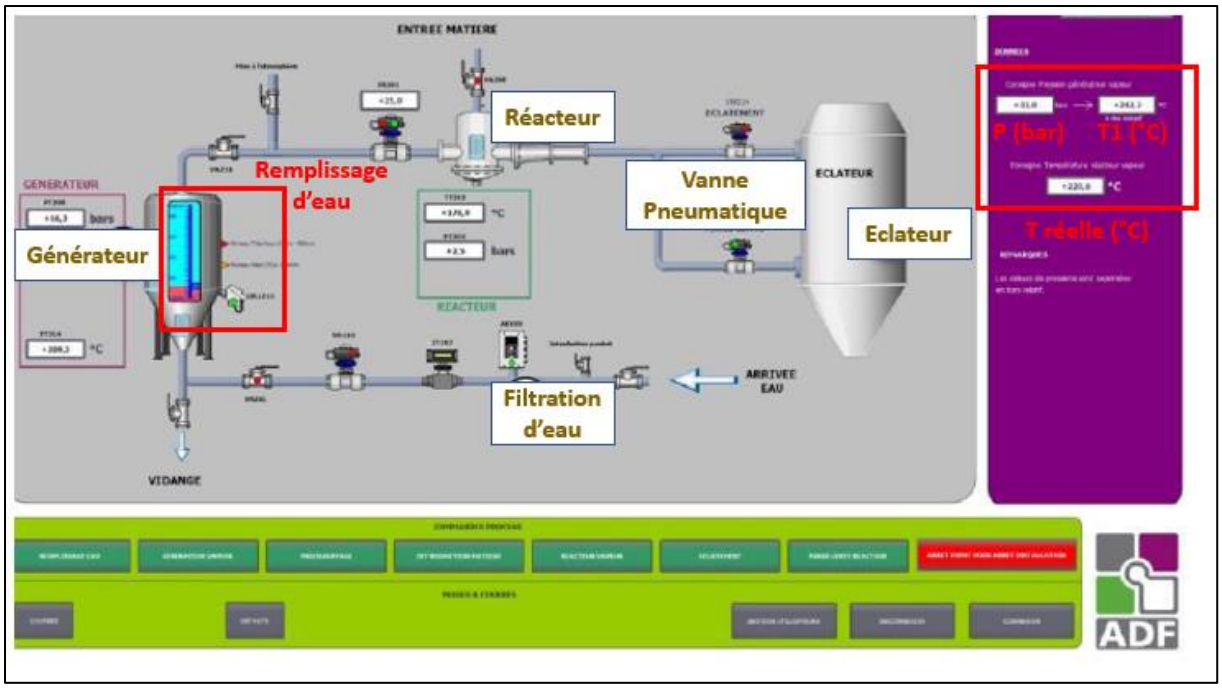


***Figure 2-4**: Logiciel informatique des commandes de steamEx.*

Les différentes conditions de mise en pâte sont résumées dans le tableau 2-2. Des photos des pâtes lignocellulosiques obtenues sont données dans la figure 2-5.

***Tableau 2-2**: Différentes condition de mises en pâte par cuisson conventionnelle en autoclave et par steamEx.*

Echantillon	Matière première	Mise en pâte	Température (°C)	Temps (min)	NaOH (%)
BWSC20	Bois de hêtre	Cuisson conventionnelle	170	60	20
BWSC30					30
EBSC20	Ecorce d'eucalyptus				20
BWSE20	Bois de hêtre	SteamEx	200	8	20
BWSE30					30
EBSE20	Ecorce d'eucalyptus				20

Concernant la nomenclature : BW = beech wood pour le bois de hêtre ; EB = Eucalyptus bark pour l'écorce d'eucalyptus ; SC = Soda cooking pour la cuisson conventionnelle à la soude ; SE = steam explosion pour la steamEx et 20 et 30 pour les concentrations massiques de la soude.

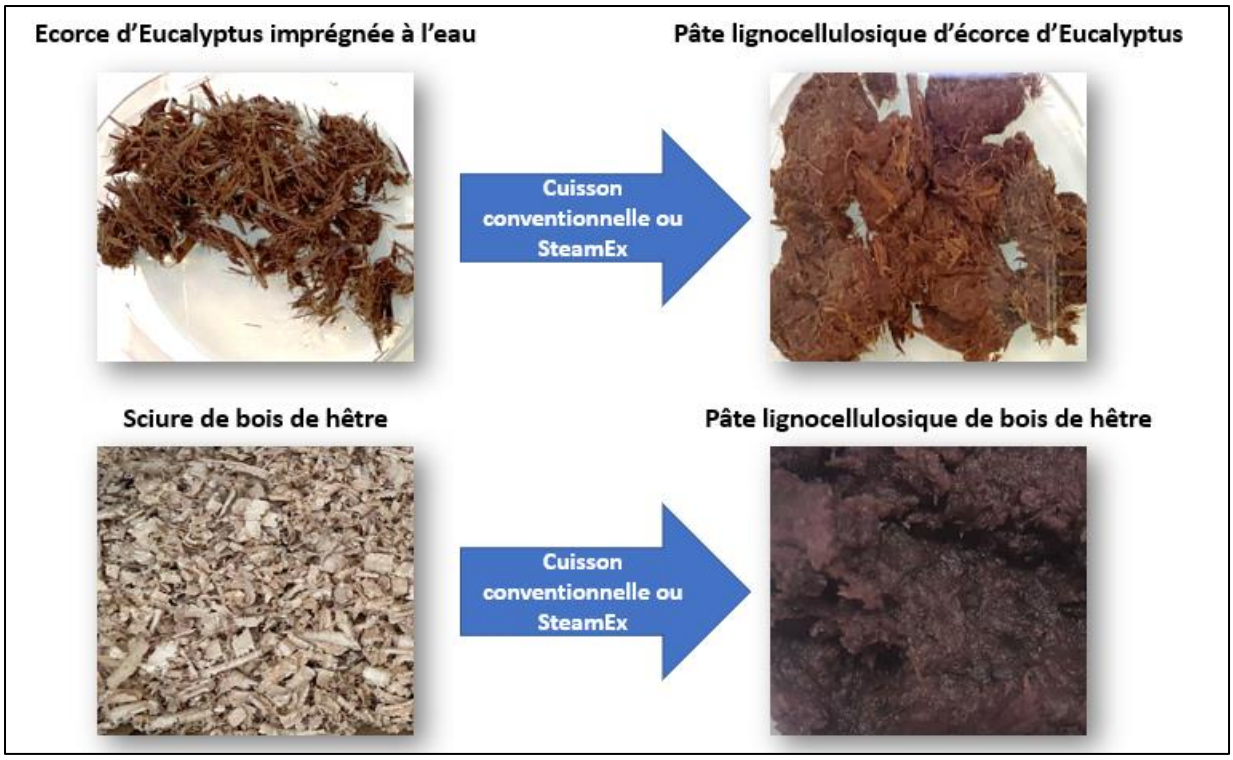


***Figure 2-5**: Pâtes lignocellulosiques de bois de hêtre et d'écorce d'eucalyptus.*

2.3.3. Blanchiment

Les pâtes blanchies sont obtenues en utilisant un traitement à l'acide acétique et au chlorite de sodium (Voir figure 2-6). Ainsi, les pâtes lignocellulosiques sont placées dans un réacteur dédié au blanchiment. L'eau déionisée (83 ml/g de fibres), l'acide acétique glacial (≈ 2ml/g de fibres) et le chlorite de sodium (≈ 2mg/g de fibres) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 2 h. Après 2h, l'ajout du chlorite de sodium et de l'acide acétique glacial est répété 1 fois et la réaction est maintenue pendant 2h. Un résidu solide blanchâtre constitué essentiellement d'holocellulose (cellulose et hémicelluloses) est obtenu. Les fibres blanchies sont ensuite filtrées sous vide (papier filtre utilisé de porosité 10 à 12 µm) et lavées avec de l'eau déionisée jusqu'à neutralisation du pH du filtrat.



***Figure 2-6**: Pâte blanchie de bois de hêtre.*

2.3.4. Raffinage au PFI

Le raffineur de laboratoire utilisé pour raffiner les pâtes cellulosiques est un appareil PFI, (figure 2-7). Il est constitué d'un bol et d'un rotor à lames. Ces deux éléments tournent dans des sens opposés. Le faible entrefer entre les lames et le bol permet de soumettre les fibres à l'action de raffinage. Le niveau de raffinage dépend du nombre de tours effectués par le rotor. Ce niveau est quantifié de façon simple par la mesure d'un degré d'égouttage classiquement utilisé dans l'industrie papetière : le degré Schopper-Riegler. Le degré Schopper consiste à verser une suspension fibreuse sur une toile métallique et à mesurer le volume d'eau qui s'égoutte par une surverse et qui dépend de l'égouttabilité de la suspension fibreuse. La mesure du degré Schopper-Riegler sera détaillée dans la partie caractérisations.

Pour préparer l'échantillon, 30 g (masse sèche) de la pâte traitée par explosion à la vapeur ou en autoclave est pesée. De l'eau déminéralisée est ensuite ajoutée jusqu'à atteindre une masse de 300 g. Cette pâte est distribuée d'une façon uniforme sur la paroi intérieure du bol du PFI.

Pour chaque essai, le raffinage est effectué jusqu'à l'obtention d'un degré Schopper-Riegler de 70 qui constitue la valeur cible. La cinétique de raffinage des pâtes a été étudiée en suivant l'évolution du degré Schopper en fonction du nombre de tours du PFI.

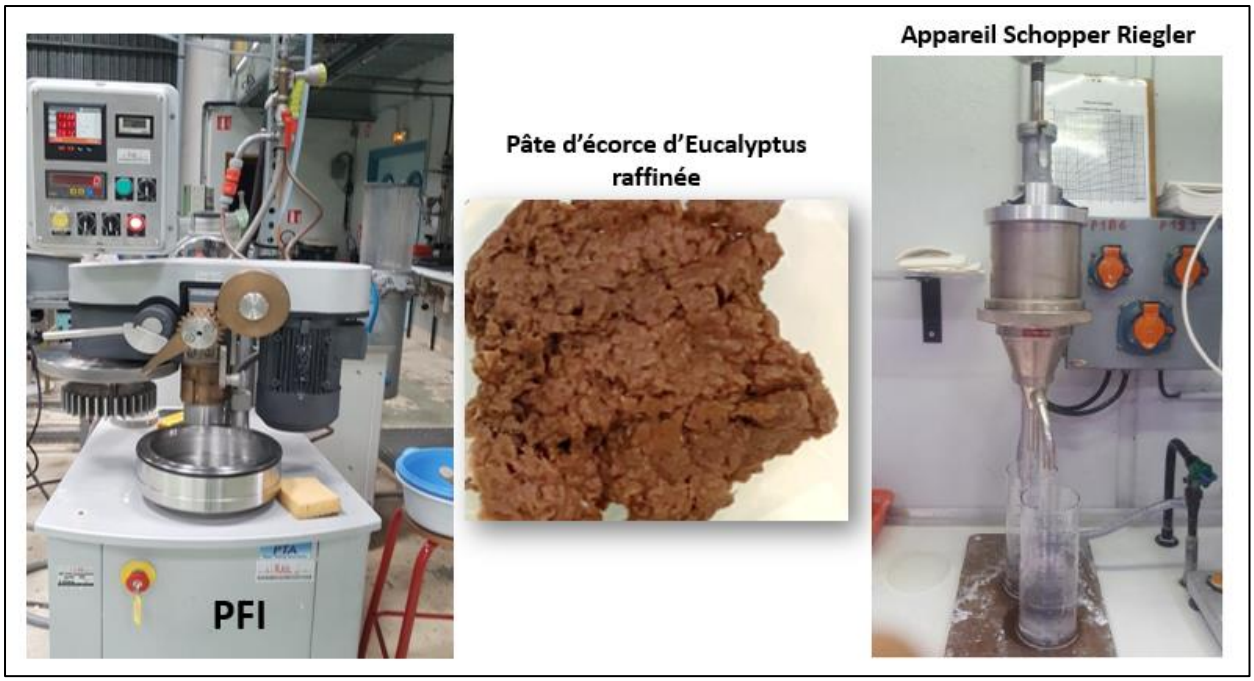


Figure 2-7: *Raffineur PFI, pâte d'écorce d'eucalyptus raffinée et appareil de mesure du degré Schopper Riegler.*

2.3.5. Broyage au Masuko

Toutes les pâtes raffinées ont subi un broyage à l'aide d'un broyeur (Supermasscolloider) développé par Masuko (Japon) présenté dans la figure 2-8. Une suspension fibreuse est passée en continu entre deux disques : un stator et un autre en rotation (disques rainurés). Tout d'abord, les disques sont humidifiés puis la position 0 est fixée (lorsque les deux disques rentrent en contact lors du passage d'eau). La pâte raffinée (30 g sec) diluée à 2% est ensuite passée. La distance entre les disques peut être modifiée pour s'adapter à l'évolution de la viscosité de la suspension. Durant nos essais, la distance varie entre 0, -5, -10, -15 et -20 avec un nombre de passages pour toutes les suspensions spécifiques à chaque position. Deux gouttes de chloroforme sont ajoutées à chaque gel pour les protéger de la décomposition par les microorganismes. Les gels obtenus sont stockés dans des boites en plastique hermétiquement fermées dans un réfrigérateur.

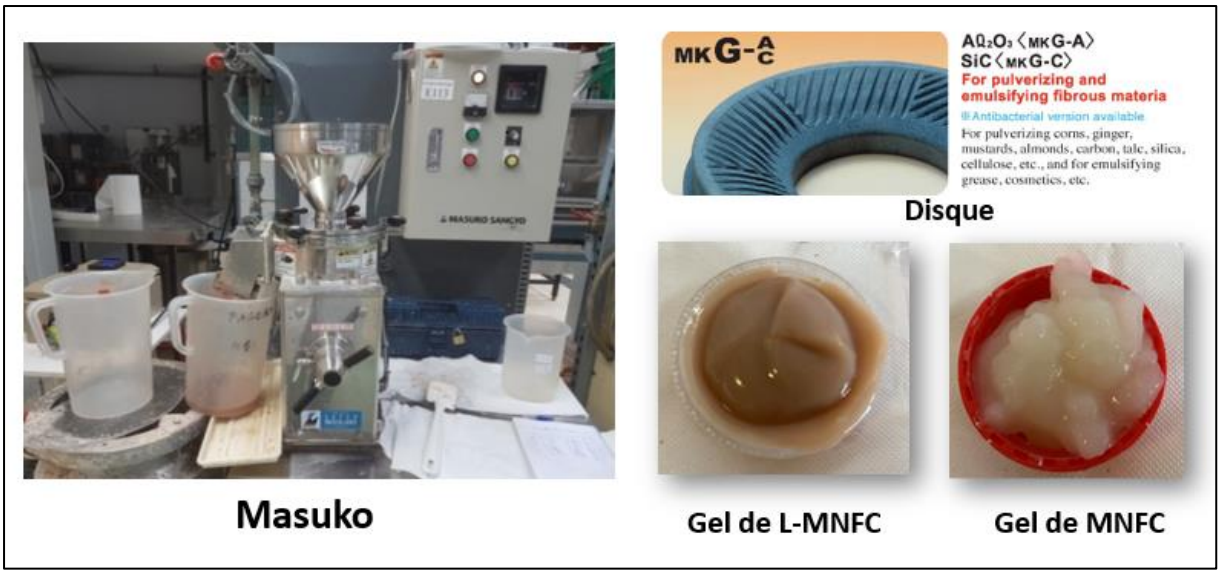


***Figure 2-8**: Broyeur Masuko, disque (http://www.masuko.com/English/product/catalog.html, page web consultée le 05/10/2021) et gels formés de L-MNFCs et de MNFCs à partir du bois de hêtre.*

2.4. Applications des L-MNFCs et des MNFCs

2.4.1. Production des nanopapiers

Une machine à formettes « Rapid Köthen » (figure 2-9) est utilisée pour la préparation des nanopapiers de 200 mm de diamètre par filtration.

Pour chaque nanopapier, une suspension de L-MNFCs ou de MNFCs contenant 2 g de matière sèche est préparée (concentration massique 0,5 %). Pour chaque échantillon, deux nanopapiers ont été préparés. Cette suspension est filtrée sous vide à l'aide sur une toile métallique recouverte d'une toile de nylon de 1 µm de maille (toutes deux humidifiées au préalable), jusqu'à l'élimination totale de l'eau. Puis, la feuille est placée entre deux toiles de nylon au-dessus d'une cartonnette. L'ensemble est enfin séchée à 80-85°C pendant 12 à 20 minutes sous vide. Les nanopapiers sont stockés pendant au moins 48 heures dans une pièce conditionnée à 23°C et un taux d'humidité de 50% avant les caractérisations.

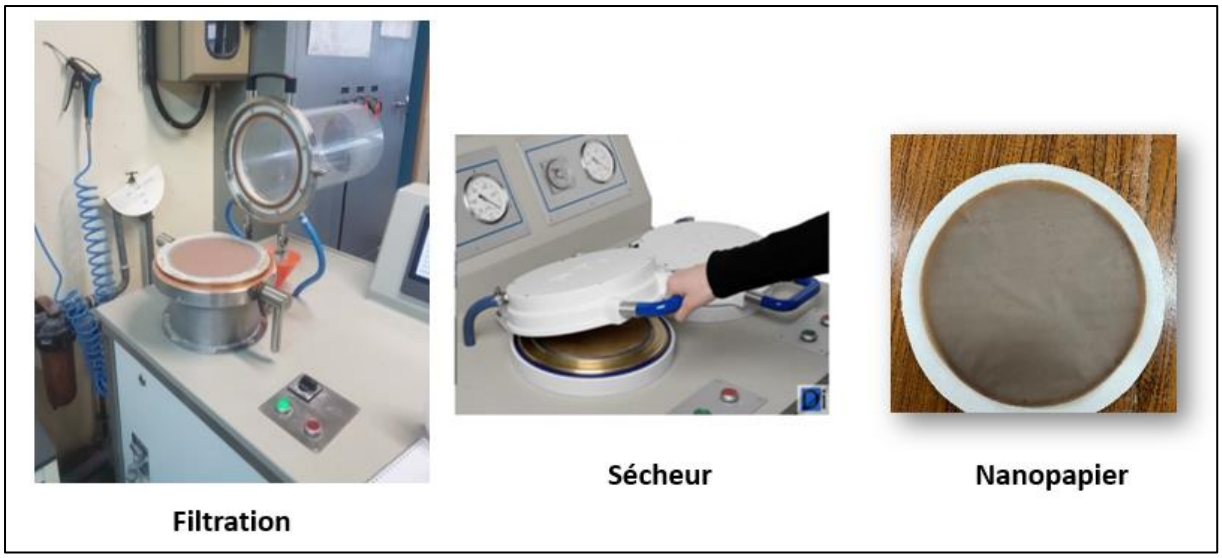


***Figure 2-9**: Machine à formette : Filtration et séchage pour produire des nanopapiers. La photo du sécheur est tire de la référence (« Machine à formettes Rapid Köthen - Frank PTI », page web consultée le 23/07/2021).*

2.4.2. Modification des adhésifs pour la production des panneaux de particules

Pour le renforcement de l'adhésif, trois dosages de L-MNFC (0,5, 1,0 et 1,5 % en pourcentage massiques) sous forme de gel ont été incorporés dans un adhésif Urée-Formaldéhyde (UF). Les mélanges ont été préparés manuellement en les agitant vigoureusement dans un bécher avec une spatule.

Des panneaux de particules monocouches de dimensions 350 × 350 × 14 mm^3 ont été préparés. Pour cela 950 g de particules de bois ont été mélangés avec 95 g d'adhésif (représentant 10 % de la masse des particules de bois). Les panneaux sont obtenus par pressage à chaud de ce mélange à une pression de 25 kg/cm^2 et une température de 195°C pendant 7,5 min.



Presse



Panneau monocouche

***Figure 2-10**: Thermopresse utilisée pour la production des panneaux monocouches.*

2.5. Techniques de caractérisation

2.5.1. Composition chimique et rendement

2.5.1.1. Rendement

Le calcul de la composition chimique en sucres et en lignine correspond à trois essais indépendants. L'écart est donné par la moitié de la différence relative entre la valeur maximale et la valeur minimale.

Le rendement de la mise en pâte est déterminé à partir de la masse sèche de la pâte cellulosique obtenue par rapport à la masse sèche initiale de la biomasse utilisée. Le rendement, donné par l'équation 2.1 donné dans les résultats des chapitres 3 et 4 représente la moyenne de 2 répétitions.

$$Rendement\ (\%) = 100 \times \frac{masse\ sèche\ après\ mise\ en\ pâte\ (g)}{masse\ initiale\ utilisée\ (g)} \qquad \textbf{Eq. 2.1}$$

2.5.1.2. Taux d'extractibles

La méthode utilisée est issue de la norme TAPPI : T 204 cm-97(2007) (Buchanan, 2007).

Un ballon de 500 mL est placé à l'étuve pendant 24 h à 105°C puis refroidi sous vide et pesé. 4g de biomasse sèche sont placés dans une cartouche en cellulose bien colmatée avec du

coton. 300 mL d'un mélange de solvant constitué de toluène et d'éthanol avec un rapport volumique égal à 2 sont versés dans le ballon. Le montage d'extraction est montré dans la figure 2-11. L'extraction est effectuée pendant 8 h (environ 20 cycles). Le ballon et la biomasse sont ensuite placés à l'étuve à 105°C pendant 24h et pesés après refroidissement sous vide.

Le taux d'extractibles est déterminé selon la relation suivante :

$$Taux\ d'extractibles(\%) = 100 \times \frac{masse\ extractibles\ (g)}{masse\ initiale\ utilisée\ (g)} \qquad \textbf{Eq. 2.2}$$

où la masse des extractibles représente la différence entre la masse du ballon sec après extraction et la masse du ballon sec vide.

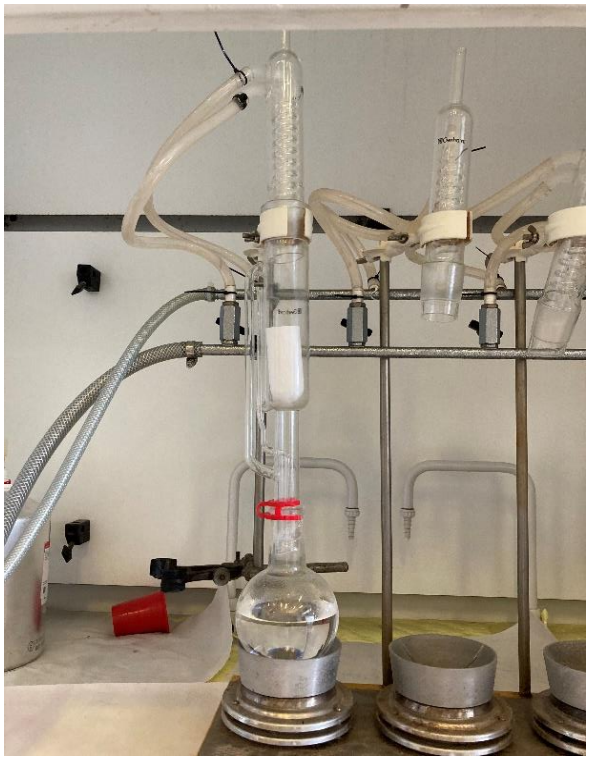


***Figure 2-11**: Dispositif utilisé pour l'extraction soxhlet.*

2.5.1.3. Lignine de Klason

La méthode de lignine de Klason est adaptée de la norme (NREL /TP-510-42618) (Sluiter, 2011). 175 mg de biomasse sèche extraite selon le protocole donné en 2.5.1.2, broyée et tamisée (160 µm), sont placés dans un tube à centrifuger conique de 50 mL. 1,5 mL d'acide sulfurique de concentration massique 72% est ajouté. Le tube est placé dans un bain marie à 30°C pendant 1 heure afin de réaliser une hydrolyse primaire. Le mélange est agité manuellement et régulièrement (toutes les 5 minutes) à l'aide d'une tige en verre. 42 mL d'eau

ultrapure sont ensuite ajoutés pour atteindre une concentration en acide sulfurique de 4 % massique. Le tube est ensuite fermé hermétiquement et placé dans un autoclave à 121°C pendant 1 heure pour effectuer l'hydrolyse secondaire. Après refroidissement, le mélange est filtré sous vide dans un creuset Gooch en céramique muni d'un filtre en fibres de verre et préalablement séché à l'étuve à 105°C. Le creuset contenant le résidu solide constitué de lignine est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 h puis pesé après refroidissement sous vide. Le taux de lignine de Klason est calculé selon l'équation suivante :

$$Lignine\ de\ Klason\ (\%) = 100 \times \frac{masse\ du\ résidu\ solide\ (g)}{masse\ sèche\ initiale\ avec\ extractibles\ (g)} \qquad \textbf{Eq. 2.3}$$

2.5.1.4. Analyses des sucres

L'analyse des sucres est réalisée par chromatographie ionique couplée à un détecteur par ampéromètrie pulsée (HPAEC-PAD). L'équipement est formé d'un appareil de chromatographie ionique Dionex ICS-3000 équipé d'une pompe à gradient, d'un passeur d'échantillons et d'un détecteur électrochimique avec une électrode en or. La chaine chromatographique est pilotée par le logiciel Chromeleon (Dionex Corp, USA). Le principe de l'élution est basé sur un échange d'anions avec la phase stationnaire de la colonne Carbopac PA20 (Dionex). Les anions sont entraînés par une phase mobile constituée d'un gradient composé d'eau, de soude et d'acétate de sodium. Cette technique permet la séparation et l'identification des monosaccharides et des acides uroniques. La détection est réalisée par ampérométrie qui consiste à mesurer le courant électrique généré lors de l'oxydation d'un analyte après lui avoir appliqué un potentiel.

Un étalonnage externe permet de doser le fucose, l'arabinose, le rhamnose, le galactose, le glucose, le xylose, le mannose, l'acide galacturonique et l'acide glucuronique. Pour ce faire, les filtrats récupérés lors de la mesure de la lignine de Klason sont complétés à 100 mL. Les échantillons sont dilués 1000 fois et filtrés avant d'être analysés.

Les résultats de la chromatographie nous permettent de calculer le taux de cellulose et le taux des hémicelluloses selon les relations suivantes :

$$Taux\ de\ cellulose\ (\%) = \frac{Cm_{glucose}(g/L) \times V\ (L)}{m\ biomasse\ initiale\ sèche\ (g)} \qquad \textbf{Eq. 2.4}$$

$$Taux\ d'hémicelluloses = \frac{(\sum Cm_j(g/L) \times V\ (L))}{m\ biomasse\ initiale\ sèche\ (g)} \qquad \textbf{Eq. 2.5}$$

avec Cm la concentration massique des monosaccharides, V le volume du filtrat initial (0,1 L) et j les monosaccharides autres que le glucose (fucose, arabinose, …).

2.5.1.5. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) en mode réflexion totale atténuée (ATR) ont été enregistrés entre 4000 et 700 cm^{-1} sur un spectromètre Bruker Vertex 70v. Le spectromètre est équipé d'un séparateur de faisceau KBr et d'un détecteur thermique de sulfate de triglycine deutéré (DTGS). La résolution des spectres à faisceau unique était de 4 cm^{-1}. Un accessoire ATR avec un diamant à réflexion unique (Platinum ATR diamond, Bruker) a été utilisé pour l'acquisition des spectres. L'angle d'incidence est de 45° et l'indice de réfraction du cristal de 2,4. Le nombre de scans d'interférogrammes bidirectionnels double face était de 200, ce qui correspond à un temps d'accumulation de deux minutes.

Les spectres IR-ATR sont représentés avec une échelle d'absorbance correspondant à log ($R_{référence}/R_{échantillon}$), où R est la réflectance interne du dispositif. L'enregistrement des spectres, le stockage et le traitement des données ont été effectués à l'aide du logiciel Bruker OPUS 7.8. Les mesures ont été effectuées à 21±1°C dans une pièce climatisée. Les pâtes cellulosiques obtenues après SteamEx ou cuisson en autoclave ont été déposées sur le cristal ATR et pressées doucement pour assurer un bon contact entre les fibres et le cristal de diamant.

Les spectres ont été traités de la manière suivante :

- Une soustraction de la vapeur d'eau a été effectuée grâce à un spectre enregistré au début de l'expérience.
- La ligne de base a été corrigée à 3600, 2750, 1800 et 800 cm^{-1}.
- Les spectres ont été normalisés à un dans la région 1800-800 cm^{-1}.

2.5.2. Morphologie des fibres, MNFCs et L-MNFCs

2.5.2.1. Microscopie électronique à balayage

Les observations de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope Quanta 200 (FEI, USA) au LGP2 à Grenoble.

Les fibres utilisées étant un matériau non conducteur, il est nécessaire d'ajouter une couche conductrice à leur surface pour les observer. Cela est effectué par un pulvérisateur utilisant un champ électrique et un gaz d'argon provoquant l'ionisation. Les ions d'argon sont alors attirés par une feuille d'or chargée négativement et frappent les atomes de la surface de cette feuille. Les atomes d'or tombent et se déposent ensuite sur la surface de l'échantillon produisant un revêtement mince.

Comme le MEB utilise des conditions de vide, les échantillons doivent être parfaitement secs pour éviter l'évaporation qui gêne la mesure. Pour cela, des suspensions fibreuses ont été diluées à 0,1 % (pourcentage massique) et séchées à température ambiante sur un adhésif en carbone. Une distance de travail d'environ 10 mm et une tension d'accélération de 10,0 kV ont été utilisées. Les images ont été acquises avec des grandissements compris entre ×25 et ×3000.

2.5.2.2. Microscopie à force atomique

Les L-MNFC ont été observés à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) BioScope Resolve (Bruker) en mode Peak Force Tapping en utilisant des pointes silicone nitrite de type C SNL-C. Ces observations ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME) à Villers les Nancy.

Ce mode fournit une imagerie haute résolution, étend les mesures AFM à une grande gamme d'échantillons et permet la cartographie des propriétés à l'échelle nanométrique.

Pour chaque échantillon, des images ont été obtenues sur trois zones différentes. Les suspensions de L-MNFC ont été diluées à 10^{-5} % (pourcentage massique) dans de l'eau déminéralisée. 200 µL de chaque suspension ont été déposés sur des substrats de mica fraîchement coupés et laissés à sécher pendant une nuit à 30°C avant les observations.

2.5.2.3. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique a transmission (MET ou TEM) a été réalisée au Centre de Recherches sur les MAcromolécules Végétales (CERMAV) à Grenoble. Des gouttelettes de suspensions aqueuses diluées de L-MNFC et de MNFC ont été déposées sur des grilles recouvertes de carbone à décharge lumineuse. Après quelques minutes, le liquide en excès a été épongé avec du papier filtre et, avant le séchage, la préparation a été colorée avec de

l'acétate d'uranyle à 2 % en poids. Le colorant en excès a été épongé et l'échantillon a été laissé sécher. Les images ont été enregistrées avec un microscope JEOL JEM-2100-Plus fonctionnant à 200 kV et équipé d'une caméra numérique Gatan Rio 16.

2.5.2.4. Morfi NEO

MORFI est un analyseur de la morphologie des fibres en suspension dans l'eau. En 2000, il a été développé par le LGP2 en partenariat avec le CTP (Centre Technique du Papier) et commercialisé par TechPap SAS (*MorFi, analyseur, morphologie, pâtes, papier, fibres, bûchettes, fines*, s. d.). Le Morfi utilisé est présenté dans la figure 2-12.

Une suspension de fibres est introduite dans l'appareil, subit une dilution et circule entre deux plaques transparentes. A l'aide d'un logiciel spécifique, les images de la suspension, prises avec une caméra CCD, sont traitées afin de déterminer la longueur, la largeur des fibres, la proportion en nombre et en surface des éléments fins, etc.

Pour chaque suspension (0,3 g de fibres dans 1 L d'eau), 3 analyses sont réalisées en utilisant deux méthodes différentes : la méthode 80µm-5min et la méthode fibre 200µm-5min. Dans les deux cas, le temps de mesure a été fixé à 5 minutes et la procédure adoptée considère une fibre comme un élément de longueur supérieure à 80 ou 200 µm et les éléments fins comme des éléments de longueur inférieure à 80 ou 200 µm, selon la méthode choisie.

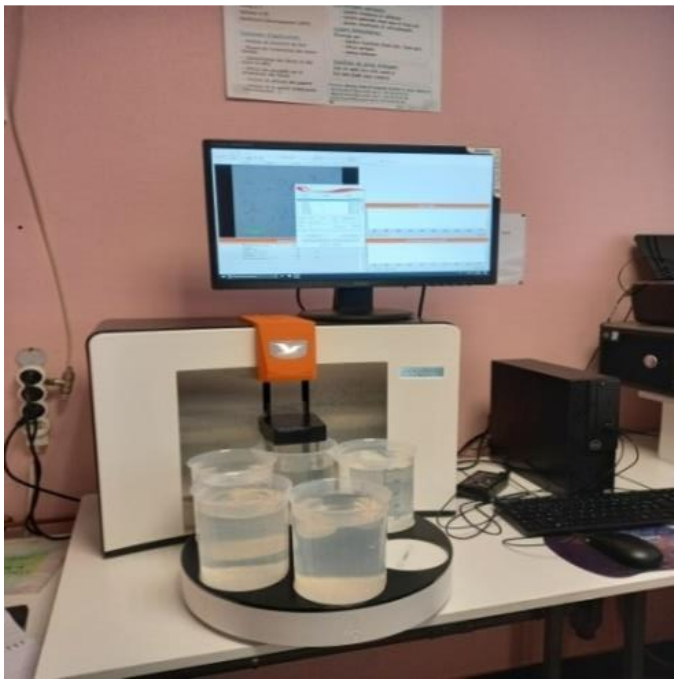


***Figure 2-12**: Morfi NEO utilisé dans notre projet.*

2.5.3. Propriétés physiques et mécaniques des nanopapiers

2.5.3.1. Grammage, porosité et épaisseur

La masse des nanopapiers est mesurée avec une balance (Mettler HK 160) afin de calculer le grammage qui représente la masse surfacique. Le grammage est calculé selon la relation 2.6 :

$$Grammage\ (g/m^2) = \frac{masse\ du\ nanopapier\ (g)}{surface\ du\ nanopapier\ (m^2)} \qquad \textbf{Eq. 2.6}$$

où la surface de la formette est de 0,0314 m².

Un Micromètre Adamel Lhomargy MI20 est utilisé pour mesurer l'épaisseur selon la norme NF Q 03-016 (figure 2-13). L'épaisseur est mesurée par un palpeur sur la formette placée sur la surface de mesure du micromètre. La vitesse de descente du palpeur et la pression qu'il exerce sur la feuille suivent les préconisations de la norme. Quand la pression est stable la valeur s'affiche directement. Pour chaque formette, l'épaisseur est mesurée 3 fois.

La porosité a été calculée, en considérant que le nanopapier est constitué uniquement de cellulose. Le calcul est présenté dans la relation 2.7 :

$$Porosité = 100 \times \left(1 - \frac{\rho\ échantillon}{\rho\ cellulose}\right) \qquad \textbf{Eq. 2.7}$$

où ρ échantillon représente la densité du nanopapier en g/cm^3 et ρ cellulose = 1,5 g/cm^3.



***Figure 2-13**: Micromètre utilisé pour mesurer l'épaisseur des nanopapiers.*

2.5.3.2. Test de traction

Un extensomètre Instron 3365 (voir figure 2-14) est utilisé pour déterminer les propriétés mécaniques des nanopapiers comme le module de Young, la force de rupture, l'allongement à la rupture, etc. selon la norme NF Q 03-004.

Dans notre projet, on s'intéresse principalement au module de Young. Pour chaque nanopapier, 2 mesures sont effectuées sur des échantillons de 15 mm de large. La distance entre mâchoires est fixée à 100 mm et la vitesse de traction à 10 mm/min.



***Figure 2-14**: Extensomètre Instron 3365.*

2.5.4. Indice de qualité

L'utilisation des différentes sources et des différents types de procédés change la qualité de des MNFCs et des L-MNFCs obtenues. L'indice de qualité développé par le LGP2 a pour but de comparer la qualité des MNFCs afin de choisir les meilleures conditions qui donnent des nanofibres de haute qualité. L'objectif final de cet indice est alors de proposer une méthode simple et rapide pour contrôler la qualité de la production des MNFCs (Desmaisons et al., 2017). Un indice de qualité simplifié (Q.I*), que nous avons utilisé dans ce travail, a ainsi été définie selon la relation 2.8 :

$$Q.I.^{*} = 0{,}30\ x_1 + (-0{,}03\ x_2) - 0{,}071\ x_3^2 + 2{,}54\ x_3 - 5{,}35 \ln(x_7) + 59{,}9 \qquad \textbf{Eq. 2.8}$$

avec x_1 représentant la fraction nanométrique (%), x_2 la turbidité (NTU), x_3 le module de Young (GPa), et x_7 la surface microscopique (µm²).

Les paragraphes suivants développent chacun les grandeurs intervenant dans cet indice. Le module de Young a déjà été présenté dans la partie 2.5.3.2.

2.5.4.1. Turbidité

La turbidité des suspensions de MNFCs et de L-MNFCs (diluées à 0.1 % et dispersées à l'aide d'un appareil Ultra Turrax IKA T25) a été mesurée avec un turbidimètre (Aqualytic, AL-250, longueur d'onde 860 nm). Ce test est basé sur la détermination de la lumière diffusée à un angle de 90° par rapport à la lumière incidente. Les valeurs sont directement liées à la forme, la taille, la concentration et l'indice de réfraction de la matière en suspension.

2.5.4.2. Surface microscopique

Le microscope optique est utilisé pour observer les particules de plus grandes tailles. Le microscope peut être utilisé en transmission ou en réflexion. Pour cette observation, une suspension de MNFCs ou L-MNFCs est préparée avec une concentration massique de 0.1%. Les fibrilles sont dispersées pendant 5 minutes à l'aide d'un appareil Ultra Turrax IKA T25. Deux gouttes de la suspension sont observées au microscope optique avec un grandissement de 10x. Les images ont été traitées avec le logiciel (ImageJ) Fiji qui permet de calculer la surface moyenne des particules appelée "Surface microscopique".

2.5.4.3. Fraction nanométrique

Une centrifugation est utilisée pour séparer les éléments en suspension. Une suspension contenante 0,1 g de matière sèche dans 500 mL d'eau déminéralisée est préparée. 2 pots de centrifugation sont remplis chacun avec 200 mL de la suspension et centrifugés à 3°C à 1000g. Après centrifugation, le surnageant est placée dans une coupelle. 100 mL de la suspension non centrifugée sont également placés dans une coupelle. Les coupelles sont séchées dans une étuve à 105°C pendant 24 afin de calculer les concentrations fibreuses avant (C_{av}) et après (C_{ap}) centrifugation. La fraction nanométrique est alors calculée par la relation 2.9 :

$$Fraction\ nanométrique\ (\%) = 100 \times \frac{C_{ap}}{C_{av}} \qquad \textbf{Eq. 2.9}$$

2.6. Propriétés physiques et mécaniques des adhésifs et des panneaux de particules

Des tests préliminaires ont été réalisés à l'Unidad de Dessarollo Tecnologico (UDT), au Chili (projet collaboratif entre le LERMAB et l'UDT).

Durant ces essais, 3 types d'adhésifs ont été utilisés. Les formulations de ces adhésifs ont été modifiées en ajoutant une quantité de 1% (pourcentage massique par rapport à la teneur en solides des adhésifs) de L-MNFCs obtenues à partir de l'écorce d'eucalyptus. Cette partie sera détaillée dans le chapitre 5. Les tests utilisés pour caractériser ces adhésifs sont la mesure de la viscosité et la mesure de la cohésion interne par une machine ABES.

2.6.1. Mesure de la viscosité des adhésifs

Les échantillons ont été chauffés à 25°C, et la viscosité a ensuite été mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif de Fungilab, modèle Smart L, réglé à 20 rpm en utilisant la broche (tige) TL7 (voir figure 2-15).

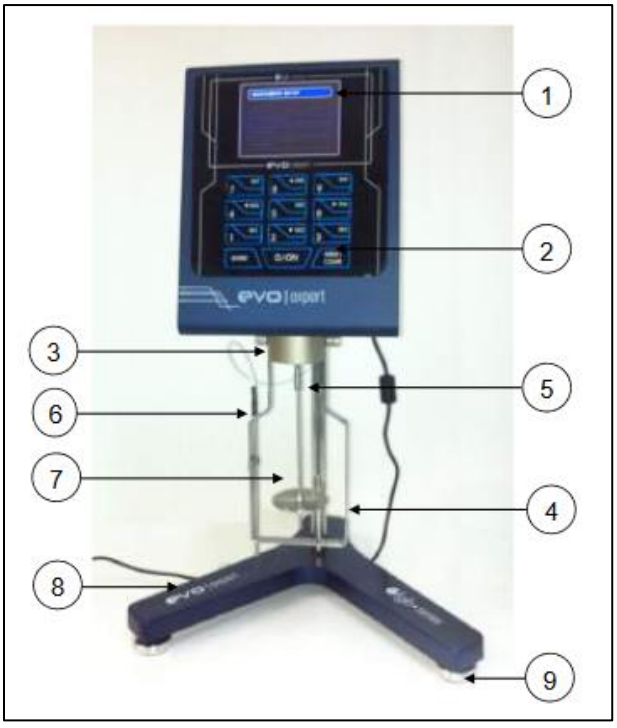


Figure 2-15*: Viscosimètre FungiLab (*Manuale-Viscosimetro-rotazionale-Fungilab-EVO-Expert_en.pdf*, page web consultée le 26/07/2021). Avec (1) : écran d'affichage ; (2) : clavier de commande ; (3) : porte tige ; (4) : protecteur de tige ; (5) : baguette de fixation ; (6) : sonde de température ; (7) : tige ; (8) : base du viscosimètre et (9) : réglage de hauteur.*

2.6.2. Mesure de la cohésion interne des adhésifs

Les forces d'adhésion des adhésifs ont été testées à l'aide d'une machine ABES (Automated Bonding Evaluation System). Cette machine permet d'obtenir à la fois la cinétique de durcissement et la cohésion interne du panneau dans une grande variété de conditions de température et de temps de pressage. Pour réaliser les tests, les adhésifs ont été appliqués sur des plaques de bois avec une surface de 100 mm^2. La quantité d'adhésif utilisée a été fixée à 100, 150 et 200 g/m^2 et la mesure a été réalisée après une durée de pressage de 30, 60, 90 et 120 secondes à 160°C. Un ordinateur connecté à la machine a traité les données par le biais du logiciel ABES.

L'instrument principal comporte plusieurs fonctions à commande pneumatique, manipulées soit par des interrupteurs à bascule, soit par le logiciel d'accompagnement. Il est formé de (*Automated Bonding Evaluation System (ABES) - Adhesive Evaluation Systems, Inc*, s. d.) :

- Têtes de presse : ces têtes peuvent être utilisées à différentes températures (jusqu'à 265°C) et pressions pour créer des environnements optimaux pour l'adhésion.
- Poignées : les deux poignées, gauche et droite, comportent des saisies dentelées pour une égalisation maximale de la force de traction sur la zone de l'échantillon. Les supports d'échantillons permettent un alignement précis des échantillons.
- Tireur : une fois le pressage permettant de coller les substrats est fini, des forces permettant de séparer les plaques de bois (substrats) sont appliqués. La force maximale permettant la séparation est enregistrée et la cohésion interne est calculée.

Le principe de fonctionnement est présenté dans la figure 2-16.

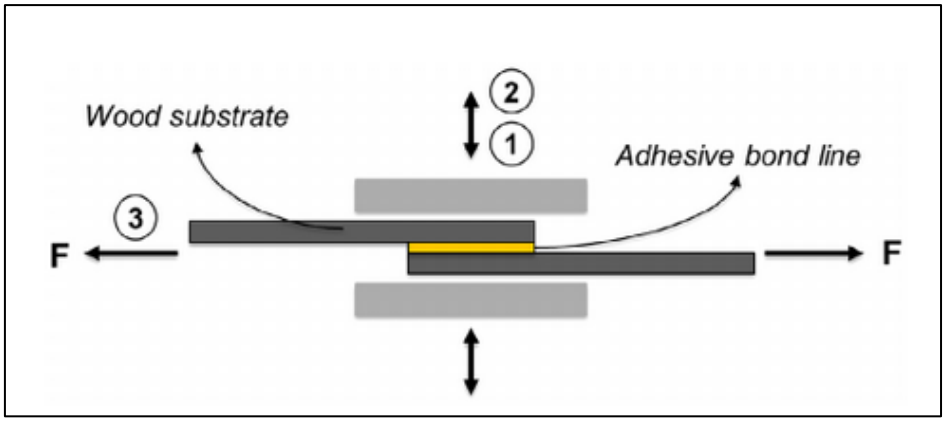


Figure 2-16: Principe de fonctionnement de l'ABES (Solt et al., 2019).

2.6.3. Analyse thermomécanique

L'analyse thermomécanique (TMA) a été réalisée à l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois (ENSTIB) à Epinal. 25 milligrammes des mélanges (UF-L-MNFCs) ont été appliqués sur une face de deux éprouvettes de bois de 5 mm × 20 mm. Le module d'élasticité a été mesuré par un analyseur thermomécanique (Mettler TMA 40) équipé d'un logiciel de traitement des données (STARe). Les essais ont été réalisés avec une vitesse de chauffage de 10°C/min de 25 à 250°C et en mode TMA de flexion trois points.

2.6.4. Cohésion interne, module d'élasticité et module de rupture des panneaux de particules

Les panneaux de particules ont été découpés afin d'obtenir des échantillons pour réaliser les différents tests mécaniques. La découpe des panneaux est représentée dans la figure 2-17.

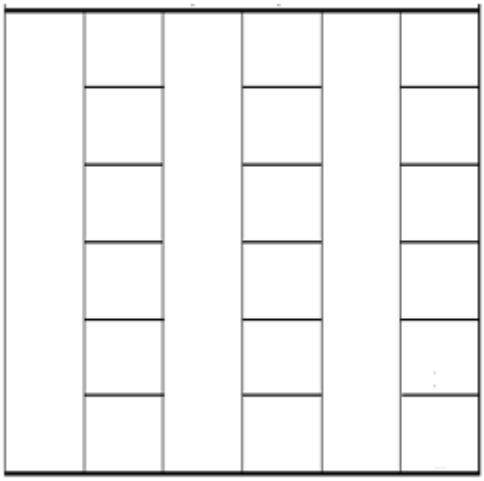


Figure 2-17: *Plan de découpe des panneaux de particules.*

Ce plan de découpe permet l'obtention à partir de chaque panneau :

- 3 échantillons pour réaliser les tests de flexion ;
- 15 échantillons pour la cohésion interne, le profil de densité et le gonflement à l'eau ;

La cohésion interne des panneaux a été déterminée conformément aux exigences de la norme européenne EN 312. Le module d'élasticité et le module de rupture ont été déterminés selon la norme européenne EN 310.

La norme EN 312 est une méthode pour déterminer la résistance à la traction perpendiculaire aux faces des panneaux de particules. Les éprouvettes ont des dimensions de 50 x 50 mm

collées sur des semelles en métal. La cohésion interne (IB) des panneaux de particules est calculée selon la relation 2.10 :

$$IB\ (MPa) = \frac{F_{max}}{a \times b} \qquad \textbf{Eq. 2.10}$$

Où : F_{max} est la force maximale de rupture en Newton (N) ; a et b sont la longueur et la largeur de l'éprouvette en millimètre (mm), respectivement.

Des essais mécaniques de flexion 3 points sont appliqués sur des éprouvettes de dimensions 100 x 150 mm (Voir figure 18). Ces essais permettent de déterminer les modules d'élasticité (MOE) et de rupture (MOR) selon les relations 2.11 et 2.12 :

$$MOE\ (MPa) = \frac{F \times l^3}{4be^3 y} \qquad \textbf{Eq. 2.11}$$

$$MOR\ (MPa) = \frac{3 \times F \times l}{2be^2} \qquad \textbf{Eq. 2.12}$$

Où : F est la charge de rupture en Newton (N) ; l et y sont la distance entre les appuis et le déplacement de F en mm, respectivement (Voir figure 2-18) ; e et b sont l'épaisseur et la largeur de l'éprouvette en millimètre (mm), respectivement.

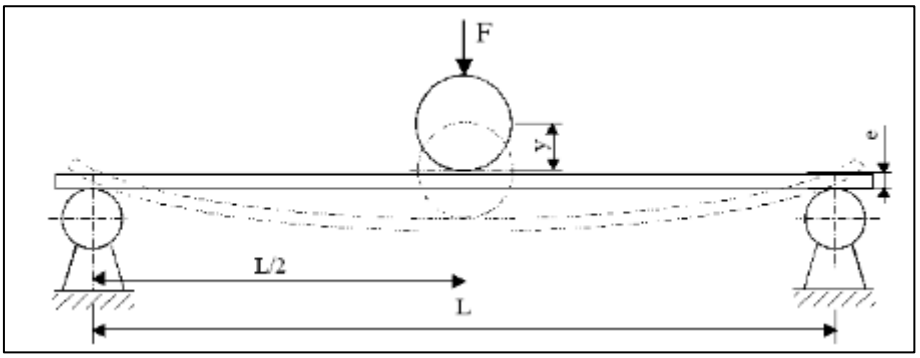


Figure 2-18*: Schéma du principe de l'essai de flexion trois points (Drovou et al., 2015).*

2.6.4.1. Gonflement à l'eau

L'essai de gonflement consiste à immerger une éprouvette de 50 x 50 mm dans l'eau froide pendant 24h. Le gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau des panneaux de particules a été déterminée conformément aux exigences de la norme européenne EN 317. Le gonflement en épaisseur de chaque éprouvette est calculé à l'aide de la formule 2.13 :

$$Gonflement\ (\%) = 100 \times \frac{e_2 - e_1}{e_1} \qquad \textbf{Eq. 2.13}$$

où e_1 et e_2 représentent les épaisseurs avant et après immersion des éprouvettes dans l'eau froide pendant 24h.

2.6.4.2. Exigence des panneaux de particules

Le tableau suivant résume les exigences des panneaux de particules selon la norme américaine ANSI A208-1 (Drovou et al., 2015).

***Tableau 2-3**: Exigence des panneaux de particules selon la norme américaine ANSI A208-1 (Drovou et al., 2015).*

Catégorie	H-1	H-2	H-3	M-1	M-S	M-2	M-3	LD-2	LD-1
IB (MPa)	0,90	0,90	1,00	0,40	0,40	0,45	0,55	0,15	0,10
MOR (MPa)	16,5	20,5	23,5	11,0	12,5	14,5	16,5	5,0	3,0
MOE (MPa)	2400	2400	2750	1725	1900	2225	2750	1025	550

Selon cette norme, H représente les panneaux de haute densité (d > 800 Kg/m^3) et 1,2,3 représentent les panneaux à usages industriels. M représente les panneaux à densité moyenne (800 Kg/m^3 > d > 640 Kg/m^3) ; M-1 et M-S représentent les panneaux à usage commercial et M-2 et M-3 les panneaux à usage industriel. LD tient pour les panneaux à faible densité (d < 640 Kg/m^3). Les panneaux LD représentent les panneaux dont l'usage est en âme de portes (portes intérieurs).

Références bibliographiques

Automated Bonding Evaluation System (ABES)—Adhesive Evaluation Systems, Inc. (s. d.). Consulté 26 juillet 2021, à l'adresse https://sites.google.com/a/adhesiveevaluationsystems.com/automated-bonding-evaluation-system-abes/ABES

Buchanan, M. (2007). SUBJECT CATEGORY Chemical Properties. 12.

Desmaisons, J., Boutonnet, E., Rueff, M., Dufresne, A., & Bras, J. (2017). A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. Carbohydrate Polymers, 174, 318-329. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032

Drovou, S., Kassegne, K. A., & Sanda, K. (2015). ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION MÉCANIQUE ET PHYSIQUE DES PANNEAUX DE PARTICULES DE SCIURE DE KAPOKIER AVEC LA POUDRE TANIFÈRE DE LA COSSE DE GOUSSE DE NÉRÉ. 13.

Le Travailleur Travaille Avec Le Plan De La Machine En Bois Il Utilise Le Dispositif De Protection Dans L'usine Photo stock - Image du handmade, profession : 79843578. (s. d.). Dreamstime. Consulté 22 juillet 2021, à l'adresse https://fr.dreamstime.com/photo-stock-travailleur-travaille-plan-machine-en-bois-utilise-dispositif-protection-l-usine-image79843578

Machine à formettes Rapid Köthen—Frank PTI. (s. d.). Distritest - Instruments de mesure. Consulté 23 juillet 2021, à l'adresse http://www.distritest.fr/produit/machine-a-formettes-rapid-kothen-frank-pti/

Http://www.masuko.com/English/product/catalog.html. Page consultée 5 octobre 2021.

Manuale-Viscosimetro-rotazionale-Fungilab-EVO-Expert_en.pdf. (s. d.). Consulté 26 juillet 2021, à l'adresse https://www.geass.com/wp-content/uploads/filebase/fungilab/viscosimetri/rotazionali/evo_expert/Manuale-Viscosimetro-rotazionale-Fungilab-EVO-Expert_en.pdf

MorFi, analyseur, morphologie, pâtes, papier, fibres, bûchettes, fines. (s. d.). Consulté 26 juillet 2021, à l'adresse http://cerig.efpg.inpg.fr/dossier/EFPG-innovations/page10.htm

Planches hêtre brut bme certifié pefc™ 100%. (s. d.). Consulté 22 juillet 2021, à l'adresse https://www.hellopro.fr/planches-hetre-brut-bme-certifie-pefc-100-2012691-6122948-produit.html

Sluiter, A. (2011). Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass : Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date : April 2008; Revision Date : July 2011 (Version 07-08-2011). Technical Report, 18.

Solt, P., Herwijnen, H. W. G. van, & Konnerth, J. (2019). Thermoplastic and moisture-dependent behavior of lignin phenol formaldehyde resins. Journal of Applied Polymer Science, 136(40), 48011. https://doi.org/10.1002/app.48011.

Chapitre 3 : Valorisation de l'écorce d'Eucalyptus globulus par la production de L-MNFC

Préambule

L'explosion à la vapeur (SteamEx) considérée comme l'un des traitements les plus efficaces de la matière lignocellulosique a été utilisé par plusieurs auteurs pour la production des MNFCs. Cependant, la SteamEx a été effectuée dans la plupart des travaux dans une « simple » autoclave. Les conditions de pression ne pouvant pas dépasser une certaine limite, le temps de cuisson était relativement long pour atteindre les effets désirables de la SteamEx.

Ce travail est le fruit d'une collaboration internationale entre le LERMAB à Nancy et l'UDT au Chili financé par le programme collaboratif franco-chilien Ecos-Sud. Le but de ce projet est de valoriser l'écorce d'*Eucalyptus globulus*, un résidu de la récolte du bois d'eucalyptus pour l'industrie papetière notamment en Amérique latine.

L'originalité de ce travail est l'utilisation de l'écorce d'eucalyptus pour la production des L-MNFCs par steamEx. Cette matière première n'a jamais été utilisé pour ce type d'applications. En plus, la steam steamEx est effectuée dans un pilote de steamEx pouvant atteindre 22 bars en pression différemment aux autoclaves (2 bars dans la plupart des cas). Ajoutons à cela, l'élimination des prétraitement chimiques et biologiques (blanchiment et traitement enzymatique) permet la réduction de l'utilisation des produits chimiques et réduit la consommation énergétique pendant ces étapes.

L'objectif de ce chapitre est alors de mettre la lumière sur le procédé de production de L-MNFCs utilisé en appliquant la SteamEx suivi d'un raffinage au PFI et d'un broyage au Masuko. Pour avoir une référence, la SteamEx a été remplacé par une cuisson conventionnelle à la soude. La morphologie des fibres a été étudiée, ce qui permet d'étudier l'effet de chacune des étapes du procédés sur les fibres. La composition chimique et l'indice de qualité ont été aussi étudiés. Des essais préliminaires ont été réalisés à l'UDT pendant un court séjour qui nous a permis de fixer les conditions de cuisson et de SteamEx.

Ce chapitre a été soumis dans cellulose. De plus, les principaux résultats ont été présentés sous la forme d'une communication orale au cours de la réunion internationale EPNOE Junior qui s'est déroulée en ligne le 3 et le 4 Février 2021.

A low-cost environmentally friendly approach to isolate lignin containing micro and nanofibrillated cellulose from *Eucalyptus globulus* bark by steam explosion

Saad NADER[a,b], Nicolas BROSSE[b *], Malek KHADRAOUI[a], Cecilia FUENTEALBA[c], Isabelle ZIEGLER-DEVIN[b], Fabienne QUILÈS[d], Sofiane EL KIRAT CHATEL[d], Evelyne MAURET[a]

a- Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), Grenoble INP – Pagora, 461 rue de la papeterie, Saint Martin d'Hères, France.

b- Laboratoire d'Etude et de Recherches sur le Matériau Bois (LERMaB), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France.

c- Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Coronel, Chile

d- Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour les Matériaux et l'Enivironnement (LCPME), CNRS, Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy, France.

***Corresponding author:** Nicolas BROSSE

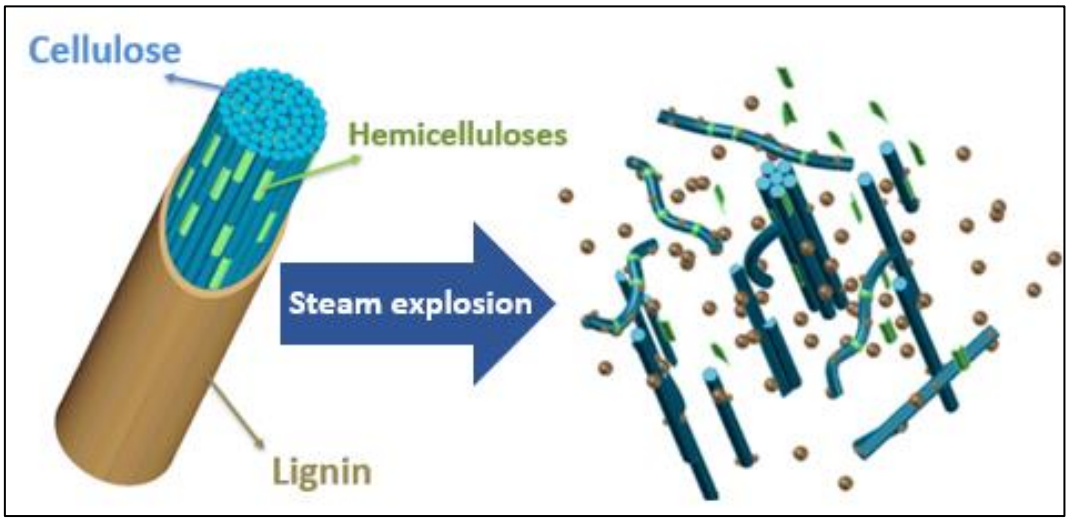
Email: Nicolas.Brosse@univ-lorraine.fr

Abstract

Micro- and Nano-Fibrillated Cellulose (MNFCs) have gained an increasing attention due to their remarkable properties but their production usually requires an intensive multi-step process. This study proposes to find a novel approach involving steam explosion for the production of lignin-containing micro- and nano-fibrillated cellulose (L-MNFCs) using *Eucalyptus globulus* bark as a new lignocellulosic feedstock. *Eucalyptus globulus* bark was first pre-treated in alkali conditions by steam explosion in alkaline conditions (200°C, 8 min) or by soda cooking in a rotating autoclave (170°C, 60 min), refined and then grinded until the formation of gels. The chemical composition (Ionic chromatography, FTIR-ATR) of the pulps and morphology of the products (Morfi Neo, Optical and Atomic Force Microscopies (AFM), suspension turbidity) have been studied. Nanopapers were produced from lignin-containing microfibrils to investigate the mechanical properties. Results obtained showed that steam explosion produced pulps with slightly higher lignin content (≈ 9 %), containing shorter fibers (≈ 400 µm) and higher amounts of fine elements (≈ 86 %) compared to soda cooking (≈ 5 %, ≈

560 µm and 66 %, respectively). AFM images of SteamEx L-MNFC gels showed a web-like structure containing lignin nanoparticles.

Key words: lignin-containing microfibrils; Steam explosion; *Eucalyptus globulus* bark; lignin; Alkali treatment.



Graphical abstract

3.1. Introduction

Micro- and Nano-Fibrillated Cellulose (MNFCs) constitute a new bio-based, renewable, biodegradable and nontoxic material. MNFCs width varies between approximately 10 and 100 nm or even more depending on the raw material and the production process used, and their length can reach a few micrometers (TAPPI WI 3021). Owing to their high specific surface area and aspect ratio, MNFCs exhibit attractive physical and mechanical properties (165,166). As a result, MNFCs can be used in different applications, *i.e.* in paper reinforcement (Ahola et al. 2008; Dufresne 2012), nanocomposites (Siro and Plackett 2010), packaging (Lavoine et al. 2012), aerogels (Sehaqui et al. 2011), bio-medical (Lin and Dufresne 2014), cosmetics (Ullah et al. 2016), etc. MNFCs are extracted from the wall of vegetal fibers and wood pulp was the first material used to produce them (Herrick et al., 1983). Researchers focused on the production of fully bleached MNFCs. Meanwhile, in the last years, isolation of lignin-containing micro and nanofibrillated cellulose (L-MNFC) was also investigated: different lignocellulosic feedstocks have been experimented, such as banana, pineapple, jute (Abraham et al., 2011), different wood species (Park et al., 2017), Kraft wood pulp (Wang et al. 2012), etc.

MNFCs are generally produced by combining different processes (Nechyporchuk, 2016): (1) homogenization (Herrick et al., 1983), grinding (Gane et al., 2010), refining (Henriksson et al., 2007), extrusion (Ho et al., 2015) being the most common studied processes, (2) chemical and biological pre-treatments such as carboxylation via TEMPO oxidation (Bäckström et al. 2012). Depending on the applications, post-treatments can be used to modify MNFCs, *i.e.* surface modification (Missoum et al. 2013). The high-energy consumption of the whole processes remains the most important obstacle for MNFCs wide use. It has been shown that the energy consumption of homogenization process significantly decreases with pre-treatments (from 70 MWh/t (Eriksen et al. 2008) to 2 MWh/t (Lindström et al. 2011)).

Steam explosion (SteamEx) is a thermomechanical process, which is known as one of the most efficient pre-treatments of lignocellulosic materials (Sun and Cheng 2002). A batch steam explosion facility is composed of a steam generator that supplies a reactor with vapor to heat the biomass under pressure for short times. A sudden release of pressure ejects the biomass from the reactor to the explosion tank. This process is constituted of two phases: (1) steam treatment where water vapor and high temperature acts together to initiate the depolymerization of hemicelluloses and degradation of lignin, (2) explosive defibration where the sudden depressurization provokes a rupture of the fiber cell wall due to shear and compression forces caused by the evaporation of the condensed water in the biomass (Cherian et al., 2008; Jacquet et al., 2010; Nechyporchuk, 2016). An economic evaluation carried out by Avellar and Glasser in 1998 showed that SteamEx is a low-cost pretreatment, event at small scale. In this study, the cost of the steam explosion process was evaluated to 0.077 $/Kg dry basis (in 1998). As a result, this technology is currently developed at the industrial scale for the pretreatment of biomass for commodity and low-cost cellulosic bioethanol.

It has been reported that SteamEx significantly impacts the cell wall by converting a large part of hemicelluloses into soluble sugars (Chadni et al., 2019) and by degrading the lignin through aryl-ether bond hydrolysis (Obame et al., 2019). During SteamEx treatment, the breakdown of lignin produces small fragments of melted lignin which may redeposit on the surface of the fibers. This lignin relocation has been extensively reported in the literature and microscopy images of lignin droplets have been published (Takada et al. 2019; Chandra et al. 2016). In contrast to the other cell wall components, cellulose is relatively unaffected by the treatment.

It has been shown that SteamEx primarily in alkali conditions (Sauvageon et al., 2018; Sutka et al., 2013) degrades the cell middle lamella allowing the isolation of cellulosic fibers and micro-fibrils from biomass. In a pioneering work, Kessler et al. 1995 reported the production of linen from soda impregnated flax fibers by SteamEx. More recently, in our group (Sauvageon et al., 2018) we described the cottonization of hemp fibers by alkali SteamEx and the production of individual fibers with a diameter of about 20 µm. Damaged fibers were also observed due to the conjugated effect of alkali degradation and steam explosion.

SteamEx has also been studied in various experimental conditions by other authors for the production of MNFCs from fibrous biomass. Cherian et al. 2010 produced MNFCs from pineapple leaves by steam treatment performed in an autoclave (0.13 MPa during one hour) followed by bleaching (NaClO, $KMNO_4$). Kaushik et Singh 2011 applied SteamEx (2 MPa, 4h) on wheat straw followed by bleaching (H_2O_2), sonification and homogenization. Abraham et al. 2011 obtained MNFCs from three different biomasses (banana, jute and pineapple leaf fibers) by combining SteamEx to alkaline extraction, bleaching and acid hydrolysis. Tuzzin et al. 2016 used tobacco to extract MNFCs using SteamEx (1.2 MPa) followed by bleaching (NaClO, H_2O_2 at 50°C) and grinding. Nevertheless, because of technical limitations, most of the described experiments were performed at relatively low steam pressure (around 0.1 - 2 MPa) using an autoclave. In such conditions the explosion step may be quite less efficient because it is not well controlled and/or optimized.

Economically, *Eucalyptus globulus* is one of the most important forest species in Chile. Harvesting of Eucalyptus generates about 30% of residues (15–25 t/ha year) 10–12% of the residue volume corresponding to barks (Sartori et al., 2016). There are only few publications on the valorization of Eucalyptus bark (EB) but, recently, this resource has been considered as a new raw material for the pulp and paper industry due to its high fiber content (Miranda et al. 2012; Romaní et al. 2019). Fuentealba et al. 2016 have also demonstrated that the morphological and the physical properties of EB allow its use as an innovative insulation material.

To the best of our knowledge, no study has been conducted until now to produce L-MNFCs from *Eucalyptus globulus* bark. In addition, no comprehensive study has been conducted to thoroughly investigate the specific effect of the SteamEx treatment on MNFCs morphology and composition.

The aim of this study is to find a novel way to valorize the *Eucalyptus globulus* barks considered as a harvesting residue. To this purpose, the feasibility of the production of Lignin-containing micro and nanofibrillated cellulose (L-MNFC) from this new lignocellulosic feedstock has been tested. A combinative process including SteamEx as a pre-treatment has been used to examine the impact of the explosive decompression on the fiber's morphology (optical microscopy, Morfi, AFM, turbidity and nanosized fraction) and the chemical composition. L-MNFCs gels has been produced and their quality index have been calculated. Nanopapers were also produced and tested.

3.2. Materials and Methods

3.2.1. Materials

Eucalyptus globulus barks (EB) used in this work were provided by Unidad de Desarollo Tecnológico (UDT) located in Coronel, Biobio, Chile. They were defibered, dried and dust was removed. Sodium hydroxide used for the pulping was purchased from VWR chemicals (Czech Republic).

3.2.2. L-MNFCs preparation

EB were soaked, during one night at room temperature, in water (WS for water swelling) or soda solution (SS for soda swelling) (w:w = 1:100) to allow the fibers to swell and facilitate the penetration of chemicals during pulping.

SteamEx has been tested to study the effect of this pre-treatment on the production process. For this purpose, the treatment was carried out in a high pressure SteamEx apparatus. The equivalent of 100 g of barks was impregnated in 200 mL of NaOH solution (20% wt.) during one night. Barks were heated to reach 200°C by injecting vapor steam in a pressure reactor (20 bar) and heating was maintained during 8 minutes. A sudden decompression ejects barks to the explosion tank. The obtained exploded material was filtered and washed on a 40 µm mesh.

In order to get a reference, bark pulping was also performed by soda cooking (SC) in electrically-heated rotating autoclaves. The equivalent of 100 g of dry barks and a sodium hydroxide solution (20% wt.) were placed in the autoclave (liquid/solid ratio = 6). The autoclave was hermetically closed and heated while rotating to reach 170°C. This temperature

was maintained during 60 minutes. Autoclave was then cooled and the pulp was filtered and washed on a 40 µm mesh.

The equivalent of 30 g dry pulp from soda cooking or SteamEx was then refined using a PFI mill until a drainage index of 70°SR (Schopper Riegler degree). Refining was accomplished until 6500-7500 and 8500 revolutions of the PFI mill disk for fibers produced by soda cooking and SteamEx, respectively.

A 2 % suspension of refined fibers was then grinded using a Masuko grinder (Model MKZA6-2, Disk model MKG-C 80, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan) as following: 10 passes at 0 (750 rpm), 10 passes at -5 (1200 rpm), 15 passes at -10 (1500 rpm), 5 passes at -15 (1700 rpm), 2 passes at -20 (1700 rpm). The whole process is summarized in figure 3-1.

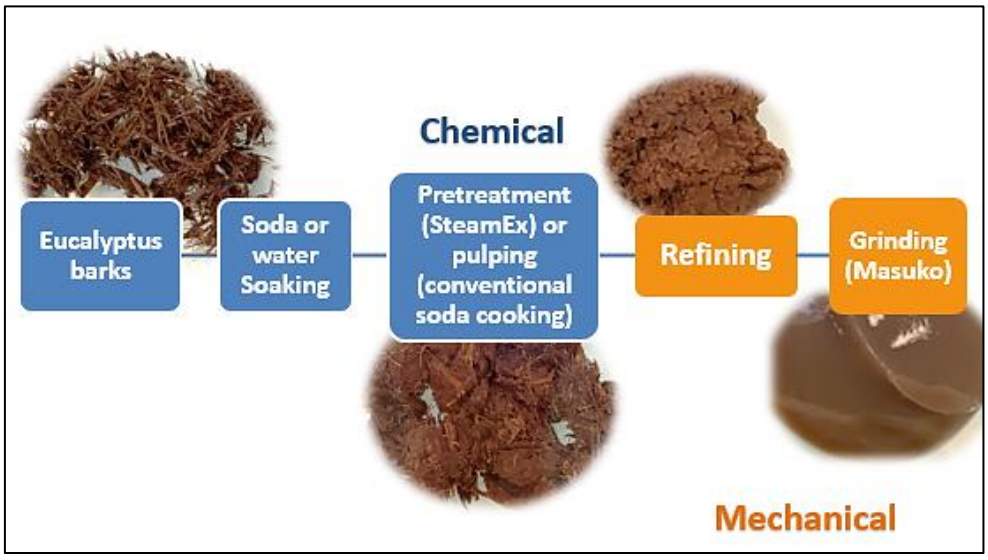


***Figure 3-1**: Schematic of the L-MNFC production process used in our study.*

3.2.3. Characterizations

Measurements in this part were at least triplicated except for soxhlet extraction and turbidity (1 and 10 measurements, respectively).

3.2.3.1. Morphological properties

MorFi NEO is an analyzer of fibers morphology. This technology is based on image analysis of a fiber suspension flowing through a measuring cell. An optical system acquires images, which are processed by a computer. In this work, MorFi NEO was used to determine the fiber length, fiber width and the percentage of fine elements of the suspensions obtained after refining and after Masuko grinding. Measurement time was fixed to 5 minutes and the adopted

procedure considers a fiber as an element of length higher than 200 µm and fine elements as elements of length less than 200 µm. For this purpose, different suspensions were prepared by dispersing 0.3 g of fibers in 1L of water.

3.2.3.2. Macrosized fraction

L-MNFC suspensions were diluted to 0.1% wt. in deionized water then stirred by ultraturax (IKA®T-25) on speed 5 for 10 minutes. Images of the suspension were taken by a digital camera (AxioCam MRc 5) placed on an optical microscope (Carl Zeiss Axio Vert.A1, Germany). Images were analyzed by ImageJ to calculate average size of particles.

3.2.3.3. Nanosized fraction

L-MNFC suspensions were diluted to 0.02% wt. and stirred by ultraturrax (IKA®T-25) on speed 5 for 6 minutes. 100g of suspension were centrifugated for 15 minutes at 4°C (velocity = 1000 g) using a Sigma 3-18 KS Germany centrifuge. To calculate NF (1), concentrations before (Cb) and after (Ca) centrifugation (in the supernatant phase) were measured:

$$Nf = 100 \times \frac{Ca}{Cb}$$

3.2.3.4. AFM

L-MNFC were observed using a BioScope Resolve atomic force microscope (Bruker) in Peak Force Tapping mode using SNL-C tips. For each sample, images were obtained on three different areas. L-MNFC suspensions were diluted to (10^{-5} % wt.) in deionized water. 200 µl of each suspension were deposited on freshly cleaved mica substrates and let to dry overnight at 30°C before imaging.

3.2.3.5. Turbidity

The turbidity of L-MNFC suspensions (diluted to 0.1% wt. and stirred with ultraturrax) was measured with a turbidimeter (Aqualytic, AL-250, wavelength 860 nm). This test is based on the determination of the scattered light at an angle of 90° to the incident light; values are directly linked to the shape, size, concentration and refractive index of the suspended matter.

3.2.3.6. Physical and mechanical properties of nanopapers

Nanopapers were prepared with a handsheet former (Rapid Kothen, ISO 5269-2). The equivalent of 2g of dry L-MNFC was diluted to 0.5% in deionized water. The suspension was filtered on a 1 µm nylon sieve under vacuum to remove water. The sheet was dried under vacuum at 85°C between two nylon sieves for 12 min. Nanopapers were stored for at least 48 hours in a conditioned room at 23°C and 50% RH before characterization.

Tensile properties were measured with a vertical extensometer (Instron 5965), following the standard NF Q03-004. Tensile tests were performed at 10 mm/min. The dimensions of the samples were 10 cm for the length and 15 mm for the width. The porosity (P) was calculated as following, considering that nanopaper is constituted of cellulose only:

$$P = 100 \times \left(1 - \frac{\rho\ sample}{\rho\ cellulose}\right)$$

Where $\rho\ sample$ is the density (g/cm3) of the nanopaper and $\rho\ cellulose\ is\ equal\ to\ 1{,}5\ g/cm3$.

3.2.3.7. Simplified quality index

In a previous work, Desmaisons et al. 2017 developed an index that can be used as a quality control for MNFCs at the lab scale or industrial scale. This quality index was calculated according to the simplified formula:

$$QI = 0.30\ x_1 + (-0.03\ x_2) - 0.071\ x_3^2 + 2.54\ x_3 - 5.35 \ln x_7 + 59.9$$

with x_1 representing the nanosized fraction (%), x_2 the turbidity (NTU), x_3 the Young's modulus (GPa) and x_7 the macrosized fraction (µm^2).

3.2.3.8. Chemical composition

Extraction of approximately 4 g of raw material or pulps was performed in a Soxhlet apparatus with a toluene/ethanol mixture (2/1 v/v) under reflux, for 8 h. The contents of extractives were determined from the mass of the solid residue after drying at 105°C, and reported as percent of that of the original sample.

In order to remove tannins and other polyphenols, alkaline lixiviation with 1% wt. NaOH was carried out in a stirred glass reactor under reflux using 1.0 g of the extractive-free material with a 1:50 solid: liquid ratio, at 100°C for 1h.

Klason lignin was determined on the extracted materials following an adapted method from National Renewable Energy Laboratory (NREL). Sulphuric acid (72%, 1.5 ml) was added to 0.175 g of the sample, and the mixture was placed in a water bath at 30°C for 1 h. Then, 42 mL of deionized water were added and the sample was hydrolyzed for 1 h at 120°C. The sample was vacuum filtered through a crucible and washed with ultrapure water until obtaining 100 mL of filtrate. Klason lignin was determined from the mass of the solid residue after drying at 105°C. The monomer sugar content in liquid fraction was analyzed using high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD) (ICS-3000 Dionex).

3.2.3.9. Infrared spectroscopy

Fourier Transform (IR) spectra in Attenuated Total Reflexion mode (ATR) were recorded between 4000 and 700 cm^{-1} on a Bruker Vertex 70v spectrometer equipped with a KBr beam splitter and a deuterated triglycine sulphate (DTGS) thermal detector. The resolution of the single beam spectra was 4 cm^{-1}. A single-reflection diamond ATR accessory (Platinum ATR diamond, Bruker) was used for acquiring the spectra. The incidence angle was 45° and the refraction index of the crystal was 2.4. The number of bidirectional double-sided interferogram scans was 200, which corresponds to a two-minute accumulation. All the interferograms were Fourier processed using the Mertz phase correction mode and a Blackman-Harris three-term apodization function. No ATR correction was performed. IR-ATR spectra are shown with an absorbance scale corresponding to $\log(R_{reference}/R_{sample})$, where R is the internal reflectance of the device. Recording of the spectra, data storage and data processing were performed using the Bruker OPUS 7.8 software. The measurements were performed at 21±1 °C in an air-conditioned room. The obtained fibers after alkaline SteamEx and soda cooking in rotating autoclaves were laid on the ATR crystal and gently pushed on it to ensure a good contact between fibers and the diamond crystal. Water vapor subtraction was performed when necessary. The base line was corrected at 3600, 2750, 1800 and 800 cm^{-1}. The spectra were normalized to one from region 1800-800 cm^{-1}.

3.3. Results and discussion

The effect of SteamEx on the morphology and composition of lignocellulosic fibers has been extensively described in the literature. In a SteamEx treatment, the biomass is first impregnated and then treated with saturated steam at high pressure for a short period (only few minutes). During the cooking step, a hydrolytic breakdown of the lignocellulosic complex occurs impacting primarily non-cellulosic polymers (hemicelluloses and lignin). The second step consists of a quick depressurization causing water expansion and physical degradation of the fibrous material. As a result, this process leads to a significant modification of the cell wall structure, degrading the cell middle lamella and allowing the extraction of cellulosic fibers from biomass. One of the most studied applications of SteamEx is the production of a cellulose-rich residue bearing a higher enzyme accessibility for bioethanol production. In this study, SteamEx has been experimented as a pre-treatment s for L-MNFC gel production. Alkaline conditions have been used to promote the defibration by removing lignin cement. In order to identify the impact of SteamEx on the fibers, soda cooking performed in electrically-heated rotating autoclaves without explosive decompression step was conducted for comparison.

3.3.1. Pulping yield and chemical composition

Table 3-1 reports the pre-treatment and pulping conditions as well as the yield and the chemical composition of the different produced pulps.

In a surprising way, soda swelling had no visible effect on the chemical composition. It was expected that 1%NaOH swelling will decrease the extractives content leading to a better response to treatments.

It appears that non-treated EB contains 15.1 % and 19.9±1.4 % toluene-EtOH and 1% NaOH extractives, respectively. The lignin content is equal to 14.5±0.5 %. Cellulose and hemicellulose content are 34.03±0.3 and 14.7±0.0, respectively.

The pulping yield after conventional pulping was 58% wt. and 52% wt. for fibers soaked in water and 1% wt. soda, respectively. The data in table 3-1 also shows that Toluene-EtOH and 1% NaOH extractives content decreased to about 8 % and 12 %. After pulping, hemicellulose

and lignin contents are close to 9 % and 6.5 %. Meanwhile, obtained pulps contains about 50 % of cellulose.

Chemical composition was also analyzed after alkaline SteamEx. Data in table 3-1 shows that pulps were obtained with a yield of 40-44 % wt. Toluene-EtOH and 1% NaOH extractives content are close to 8 % and 10 %. Hemicellulose and lignin contents decreased to about 11 % and 9.0 %. Meanwhile cellulose content is 58.0-60.0 %.

Results thus show that alkaline SteamEx allowed the isolation of fibers with comparable chemical composition with those isolated with soda cooking method in autoclaves (SC). The advantages of SteamEx is that the cooking time is lower compared to SC (8 min and 60 min, respectively). Both approaches lead to hemicellulose hydrolysis and partial delignification. Nevertheless, in the tested experimental conditions, the yield is higher for soda pulping even if delignification is greater. This observation is in accordance with the work of Lavoie et al. 2010 showing that the yield of kraft pulping was higher than that of SteamEx (34% and 30%, respectively).

NTEB, SC and SteamEx fibers were analyzed using IR-ATR to examine the changes in their chemical composition before and after the treatments (Figure 3-2). The bands at 1750 cm^{-1} (Kaushik and Singh 2011), present in the spectrum of NTEB, is assigned to the vibrations of the carboxyl and acetyl groups of hemicelluloses. The absence of this band in the SC and SteamEx fibers is in accordance with the low hemicelluloses content previously observed (Table 1) and can also be justified by saponification reactions of acetyl moieties. Spectra also show a drastic decrease in intensity of the bands at 1600 cm^{-1} and at 1510 cm^{-1}, and can be attributed to the C=C stretching from the aromatic Guaiacyl (G), Syringyl (S) ring of the lignin, respectively (Carrillo et al., 2018). A decrease of the band at 1260 cm^{-1} (Kaushik and Singh 2011) assigned to C-O stretching from lignin and hemicelluloses is also observed. All these observations confirm the hemicelluloses hydrolysis and the delignification during the soda pulping and the SteamEx. In region 1200 – 1000 cm^{-1}, where mainly C-C and C-O stretching vibrations absorb, the general feature of the massif resembles to those of commercial cellulose (Richard et al., 2014). In addition, the anomeric band at 896 cm^{-1}, specific for β-linkages in cellulose, is clearly resolved in the spectra of the treated samples.

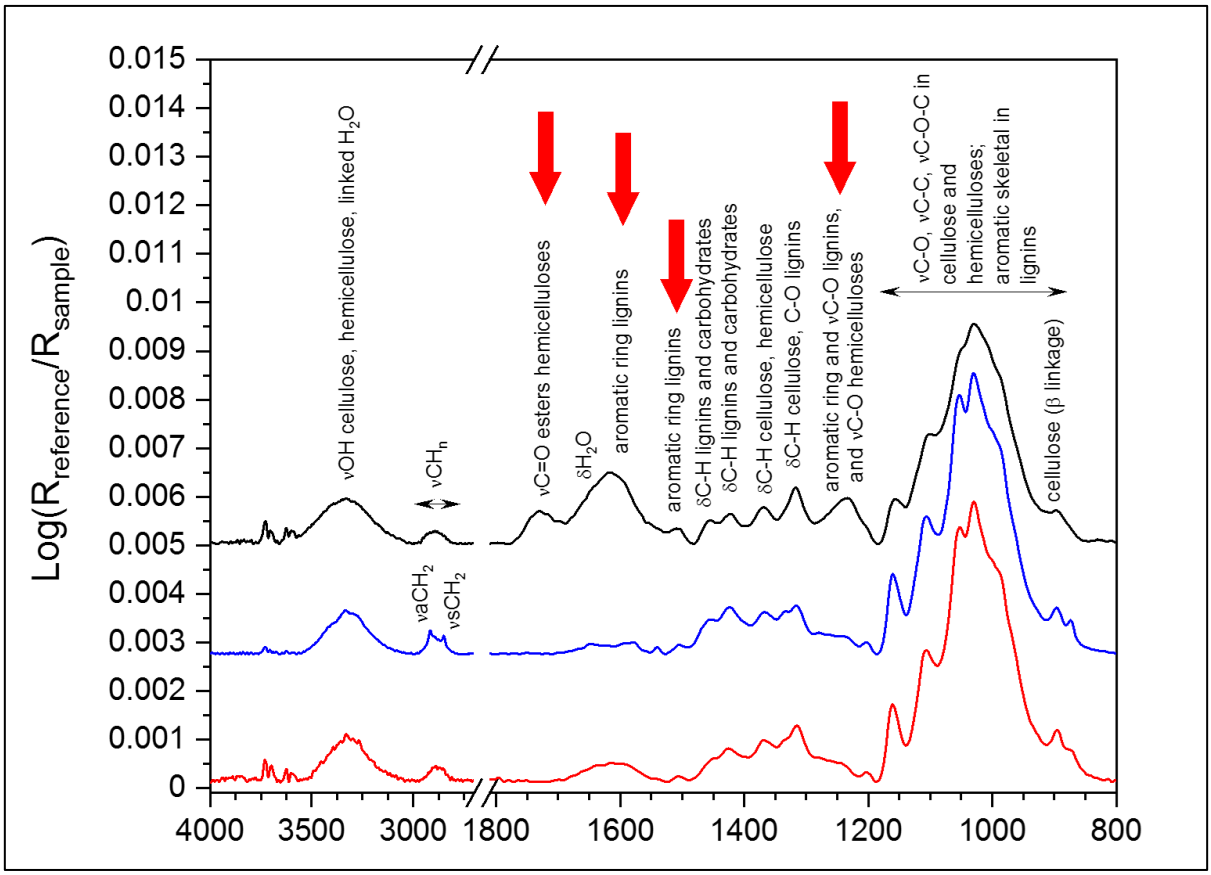


Figure 1-2: IR-ATR spectra of raw *Eucalyptus globulus* barks (dark), soda cooking in autoclave (red), and alkaline SteamEx (blue). Principal assignments are indicated. The spectra are normalized to one from region 1800-800 cm^{-1}. For clarity, spectra were shifted vertically. Key: n, stretching vibration; d, bending vibration.

***Table 3-1**: pulping conditions, yield and chemical composition of fibers obtained by alkaline SteamEx and soda cooking in rotating autoclaves (values are given in wt% based on 100 g of pulp).*

Sample	Pretreatment	Temperature (°C)	Time (min)	Yield (%)	Chemical composition				
					Toluene-EtOH extractives	1% NaOH extractives	Lignin	Hemicelluloses	Cellulose
EB	No treatment				15.1	19.9 ± 1.4	14.5 ± 0.5	14.7 ± 0.0	34.3 ± 0.3
WS-SC	Soda cooking	170	60	58	8.0	12.9 ± 0.5	6.8 ± 0.4	8.2 ± 1.7	49.5 ± 5.1
SS-SC				52	8.4	11.7 ± 0.5	6.3 ± 0.6	10.9 ± 1.2	52.2 ± 3.4
WS-SteamEx	Alkali	200	8	44	81	11.7 ± 0.5	8.6 ± 0.4	10.3 ± 0.4	58.0 ± 1.3
SS-SteamEx	SteamEx			40	8.2	8.0 ± 0.6	9.0 ± 0.4	11.8 ± 0.8	60.0 ± 4.3

3.3.2. Refining

Figure 3-3 shows the evolution of the Schopper Riegler degree of the obtained pulps as a function of the number of revolutions of the PFI mill.

We can observe from Fig. 3-3 that the four pulps do not display the same refining behavior. WS-SC and SS-SC pulps (soda cooking in autoclaves) were refined more easily than SteamEx pulps, a Schopper Riegler degree of 70 being reached after ≈ 6000 revolutions and ≈ 8000 revolutions respectively. These different behaviors can be explained, at least partially, by the slight difference in lignin content: lignin makes the separation of hemicelluloses and cellulose in the lignocellulosic matrix more difficult (Tuzzin et al., 2016), limits the swelling of fibers and thus negatively impacts the refining ability of the pulps..

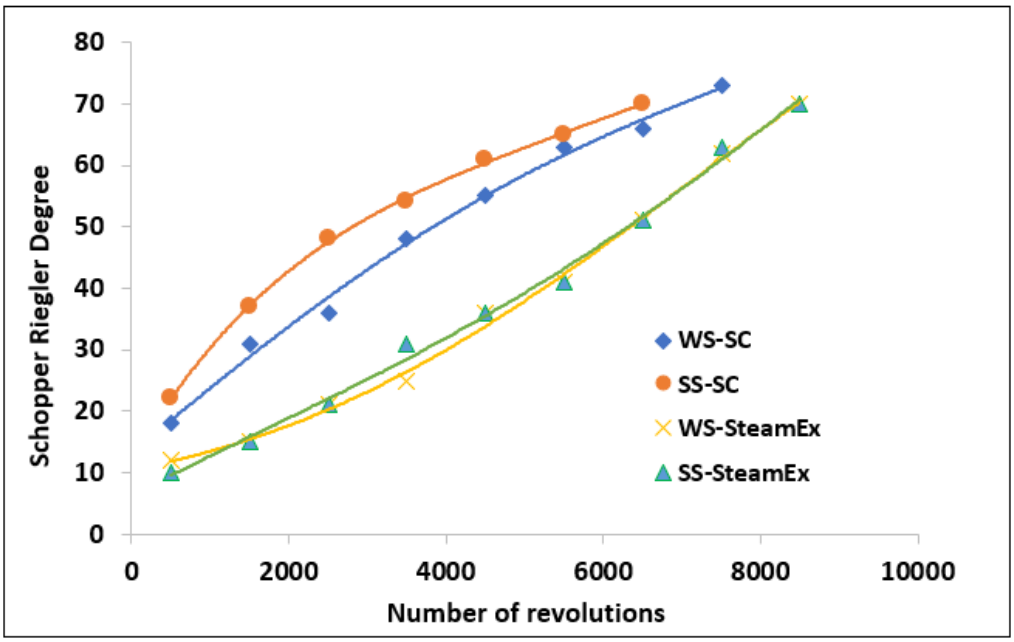


***Figure 1-3**: Evolution of Schopper Riegler degree for different pulps with the number of revolutions of the PFI mill disk. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, soda cooking in autoclave.*

3.3.3. Morphological properties

Table 3-2 shows the data obtained from MorFi NEO analyzer. Before grinding, the refined pulps exhibited important morphological differences: compared to SC fibers, SteamEx fibers were shorter (≈ 560 µm and ≈ 400 µm, respectively) with higher fine elements contents (≈ 65 % and ≈ 85 %, in length respectively). A higher number of fine elements (length < 200 µm) was also detected 5.3 - 6.3 x 10^4 and 7.3 - 6.3 x 10^4 for SC and SteamEx, respectively. These results

prove a most intense degradation of the fibers with a production of shorter fragments for the SteamEx process. The mean total length was calculated for the refined samples. Results showed that the total length was ≈ 204-222 µm and ≈ 77-90 µm for SC and SteamEx, respectively which revealed that the remaining fibers after SteamEx were 2.5 times shorter than after SC. On the other hand, Morfi showed a greater width of the SteamEx refined fibers (≈ 19.5 µm and ≈ 22.5 µm, for SC and SteamEx respectively). This may be due to the higher content of lignin for SteamEx (see table 3-1) leading to a lower separation of fibers.

Regarding the L-MNFC gels, grinding step had a levelling effect on the morphological properties of the fibers produced but SteamEx residual fibers were still shorter (≈ 300 µm compared to 360 µm for SC). As expected, the number of fibers (length > 200 µm) detected by MorFi decreased from ≈ 12.2 - 13,5 x 10^3 in the refined pulps to ≈ 0.6 - 3.0 x 10^3 in the gels because of the grinding process which enhances the fragmentation of fibers into finer elements. The fine element content reached 98 % (in length) and SteamEx gels exhibited the highest number of fine elements (21.7 - 24.9 x 10^5) compared to SC gels (5.27 - 5.85 x 10^5). Finally, the difference in total mean length is also observed in the gels produced after grinding (≈ 33 - 38 µm and ≈ 26 - 31 µm for SC and SteamEx, respectively). These observations are in accordance with previously reported works : (Luo et al., 2018) found that length and fine content of wind mill palm fibres were highly affected by SteamEx. (Sauvageon et al., 2018) reported that alkali SteamEx performed from hemp fibres at high severity produced short and damaged fibres.

Table 3-2: *MorFi Analyzer results for refined pulps, and L-MNFC gels. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, soda cooking in autoclaves.*

Mechanical treatment	**Sample**	**Fiber number** (fibers/g)	**Length** (µm)	**Width** (µm)	**Fine number** (fines/g)	**Fine content** (%)	**Fine length** (µm)
Refining	WS-SC	13.05x10^3	558 ± 2	19.8 ± 0.1	6.26x10^5	67	31
	SS-SC	12.74x10^3	565 ± 2	19.4 ± 0.1	5.26x10^5	64	32
	WS-SteamEx	13.51x10^3	399 ± 1	21.6 ± 0.2	6.88x10^5	84	32
	SS-SteamEx	12.27x10^3	400 ± 2	23.7 ± 0.2	7.33x10^5	88	31
Masuko grinding	WS-SC	0.61x10^3	360 ± 3	23,6 ± 0.3	5.27x10^5	98	26
	SS-SC	0.98x10^3	355 ± 3	23,0 ± 0.3	5.85x10^5	97	28
	WS-SteamEx	2.76x10^3	307 ± 2	21,7 ± 0.5	24.9x10^5	99	27
	SS-SteamEx	7.58x10^3	293 ± 4	22,0 ± 0.6	21.7x10^5	99	25

AFM images of the samples (Fig 3-4a, b and d) showed a web like morphology with some aggregates. The height of L-MNFCs, calculated from AFM Images, varied between 5 and 100 nm and no significant difference was observed between SC and SteamEx samples. For the SteamEx sample, dispersed globular particles are clearly visible (Fig. 3-4d). Based on literature data, they are most probably composed of lignin (Vignon et al. 1995; Ehman et al. 2020; Yuan et al. 2021). In fact, during SteamEx, lignin is depolymerized through aryl-ether scission producing small lignin fragments. The temperature of the SteamEx treatment being higher than the glass transition temperature of lignin, the lignin becomes mobile and migrates within the biomass sample. Due to its hydrophobic nature, lignin coalesces into spheres to minimize its contact surface with water. This lignin translocation has been observed by microscopic techniques in the form of droplets on the fiber surface.

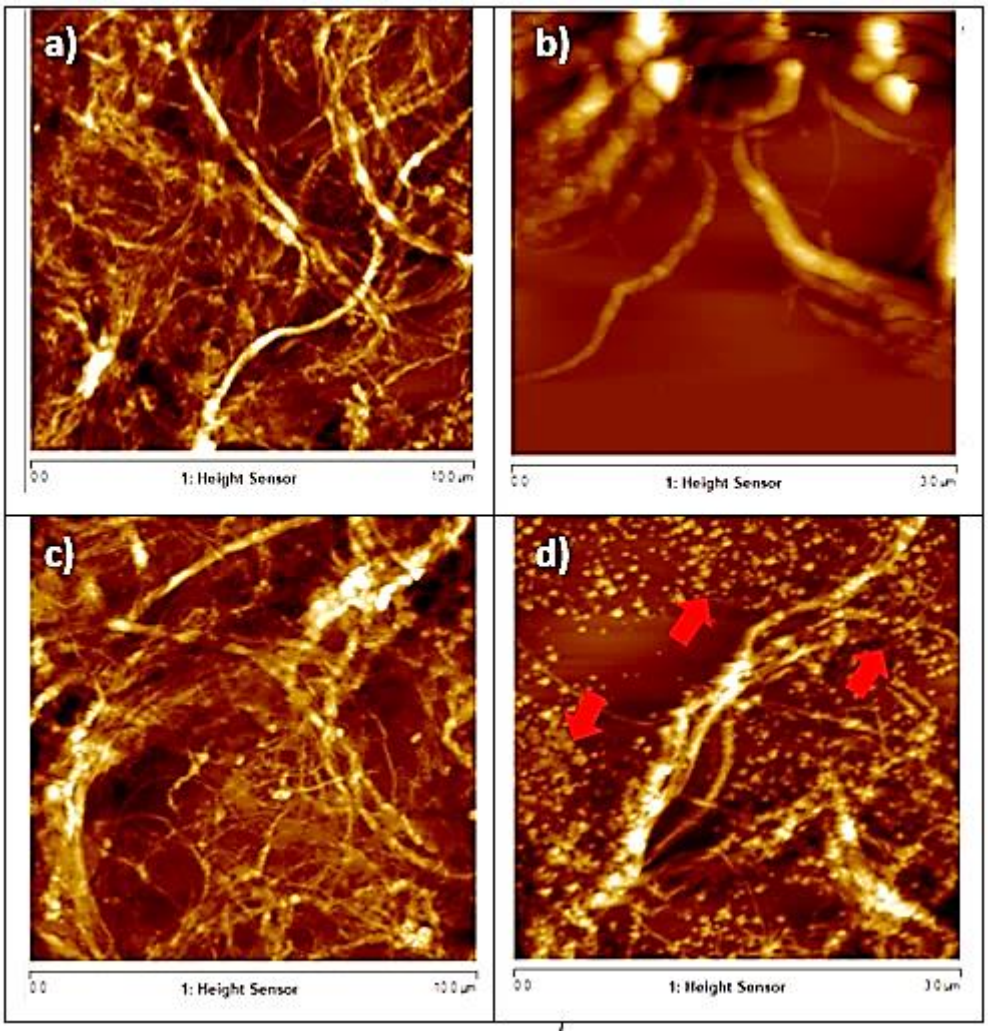


Figure 1-4: *AFM height images of (a) WS-SC 10 µm x 10 µm, (b) WS-SC 3 µm x 3 µm, (c), WS-SteamEx 10 µm x 10 µm and (d) WS-SteamEx 3 µm x 3 µm. Lignin droplets are marked by red arrows in d. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, soda cooking in autoclaves.*

The determination of the macrosized fraction was overestimated for the L-MNFC suspensions obtained in our study, because of the broad size distribution of the samples which was an obstacle for this measurement. However, there was no significant difference between the mean values (≈ 50 µm) calculated for the different suspensions.

Figure 3-5 shows the turbidity and the nanosized fraction of the L-MNFC suspensions. According to Nuopponen et al. 2013, with respect to turbidity, the lower the turbidity value, the more nano-sized material the sample should contain. Accordingly, the turbidity results obtained agree with the proportion of the nanometric fraction: SS-SteamEx had the highest proportion of nanometric fraction and the lowest turbidity while the WS-SteamEx sample, had the lowest proportion of nanometric fraction and the highest turbidity. This higher turbidity value can be also explained by the higher amount of aggregates in WS-SteamEx samples. The lowest proportion of nanosized fraction is also in accordance with this observation. However, the differences between the samples are not really significant.

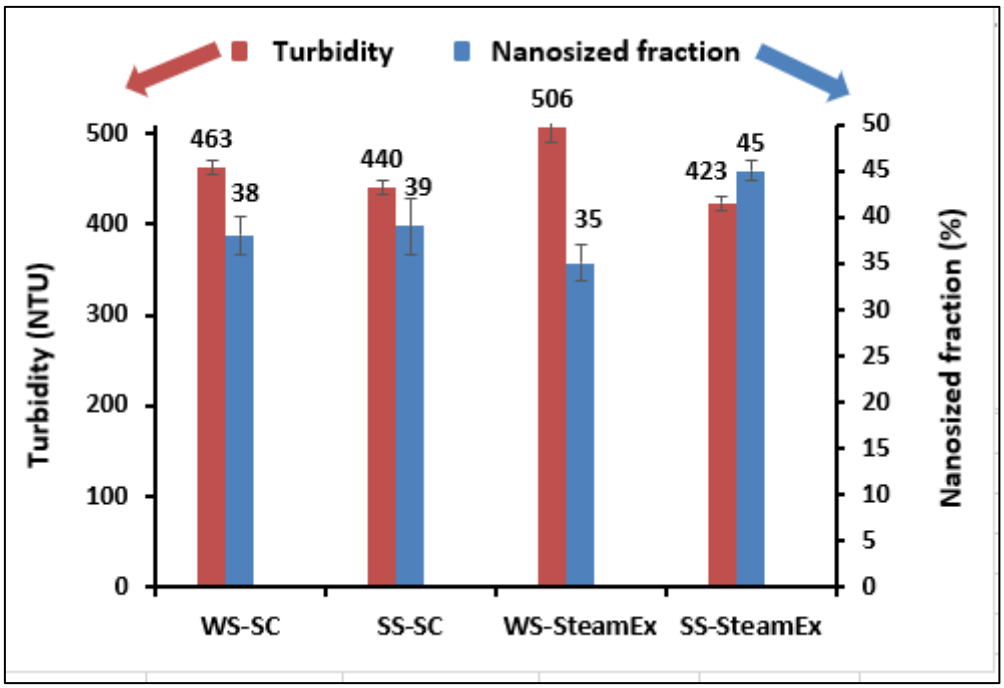


Figure 1-5: *Turbidity and nanosized fraction of different L-MNFC suspensions. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, soda cooking in autoclaves.*

3.3.4. Nanopapers

Nanopapers have been prepared from L-MNFC gels produced in this study. Table 3-3 gives their physical and mechanical properties. All the prepared nanopapers showed comparable

Young's moduli and the values, comprised between 8.4 and 9.5 GPa, are quite acceptable compared to 6.3 GPa for nanopapers produced by Taha et al. 2021. Nanopapers in this study were produced from lignin containing cellulose nanofibrils obtained from rice straw. In accordance with previous papers (Fukuzumi et al. 2013 and Meng et al. 2017), Young's moduli of the nanopapers (Table 3) were related to the total average length of the residual fibers. SS-SC gels with the longest elements (≈ 38 µm) produced nanopapers with the highest Young's modulus (9.74 GPa), while SS-SteamEx with the shortest elements (≈ 26 µm), produced nanopapers with the lowest young's modulus (≈ 8,47 GPa). The results also showed that the elongations at break for SteamEx L-MNFCs nanopapers are higher than those obtained by soda cooking. This could be due to the higher proportion of fine elements which results in a larger surface area favoring hydrogen bonding between the fibrils (Kumar et al. 2014). This was confirmed by the tensile strength results which were higher for SteamEx. No significative correlation was found with L-MNFCs composition in terms of cellulose, hemicelluloses and lignin. Interestingly the relatively high lignin content remaining after SteamEx did not lead to the decrease of Young's moduli. This could be due to the relocation of the modified lignin during the explosive decompression previously discussed. In the literature, the effect of the presence of lignin in L-MNFC on the mechanical properties of nanopapers is still debated, the effect depending on the lignin content and the production process (Rojo et al., 2015; Albornoz-Palma et al., 2020). According to Henrikkson et al. 2007, a less porous nanopaper resulted in a denser structure with higher mechanical properties. This trend was not observed in our study probably because of the presence of lignin in the form of nanoparticles influencing the porosity and the density.

The Young's modulus is also related to the density of the nanopapers, which were close to 1150 Kg/m^3; slightly higher in the case of SteamEx nanopapers. Nanopaper porosity was between 20 (SteamEx) and 26% (SC). The presence of lignin nanoparticles in SteamEx L-MNFC could have increased the nanopaper density. In accordance with Bian et al. 2018, higher lignin content of SteamEx fibers facilitate the compaction during paper formation, leading to higher paper density and lower porosity. In our study, the dispersion of lignin nanoparticles, observed by AFM, could have also filled the voids within the cellulose fibrils, thus impacting nanopaper density. Moreover, analyses of the morphological properties (MorFi) showed that the number of fine elements is higher for SteamEx L-MNFC gels, which may also lead to an increase in the density.

Table 3-3: *Mechanical and physical properties of nanopapers prepared from L-MNFC gels.*

M/NFC suspension	Young's modulus (GPa)	Strain at break (%)	Grammage (g/m2)	Tensile strength (Pa)	Density (Kg/m3)	Porosity (%)
WS-SC	8,67±0,09	1.6±0.1	65,21	$46x10^3$	1111	26
SS-SC	9,45±0,05	2.2±0.1	64,34	$54x10^3$	1109	26
WS-SteamEx	8,85±0,25	4.9±0.2	71,30	$72x10^3$	1222	19
SS-SteamEx	8,42±0,08	4.0±0.1	65,38	$59x10^3$	1182	21

3.3.5. Quality index

Figure 3-6 shows the quality index of the L-MNFC gels. This simplified quality index has been defined as the sum of the marks of turbidity, nanosized fraction, macrosized fraction and Young's modulus (see 2.3.7).

Quality indexes were quite similar for all the produced gels and varied between 54-56 and 52-57 for SC and SteamEx, respectively. This result was expected since there was no remarkable difference in the marks used in the calculations. The application of the same ultrafine grinding conditions to different pulps (soda cooking or SteamEx) resulted in the production of L-MNFCs with comparable properties. The lower value for the WS-SteamEx suspension is due to the highest turbidity value measured for this sample and to the lower proportion of nanometric fraction. For the best of our knowledge, this index has been used to compare bleached pulps and it has not been developed yet for lignin containing pulps. Indexes calculated in this work are comparable to values of enzymatic commercial MNFCs (quality index ≈ 60) (Desmaisons et al., 2017). This result showed that the proposed process in this work leads to the production of good quality L-MNFCs without resorting bleaching or enzymatic treatments.

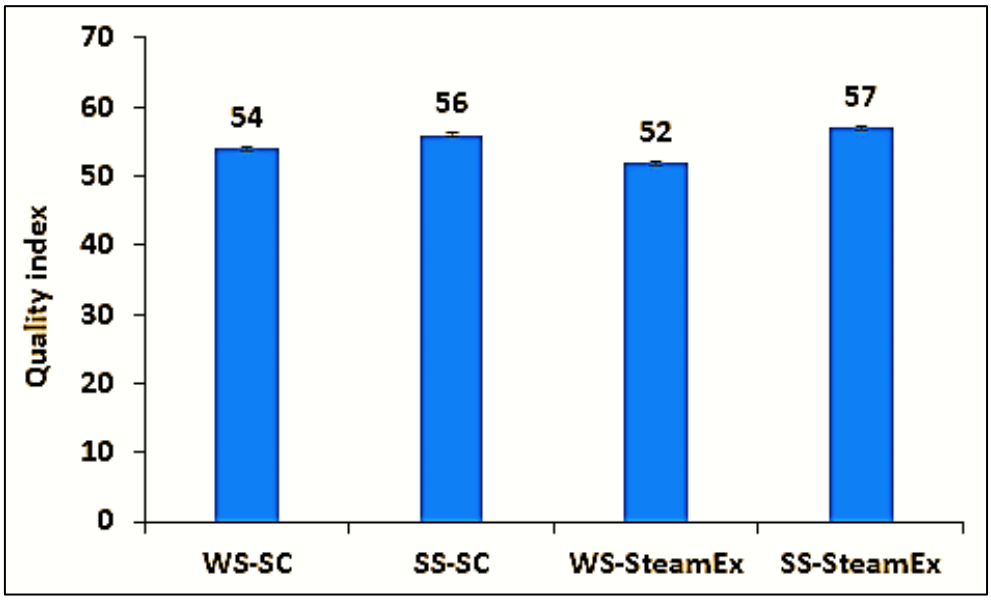


***Figure 1-6**: Quality index of L-MNFC suspensions. Key: WS, water swelling; SS, soda swelling; SC, soda cooking.*

3.4. Conclusion

In this work, lignin-containing micro- and nano-fibrillated cellulose (L-MNFCs) were produced from Eucalyptus barks through a sequential process using steam explosion as pre-treatment. Pulps were also obtained using soda cooking in rotating autoclaves to compare the different production processes. In the tested experimental conditions, the obtained results showed that the use of alkaline SteamEx allows to obtain pulps with comparable chemical composition to conventional pulping methods but with a significantly lower cooking time. L-MNFC exhibited web like morphology with fibrils width of 5-100 nm. AFM images showed that SteamEx L-MNFCs also contain lignin nanoparticles expelled during the explosive decompression. The increase in density due to fines and lignin compensated the less ideal fiber characteristics to achieve comparable properties. The results encourage the interest in using alkaline SteamEx pre-treatment as an alternative way to produce L-MNFCs comparable to L-MNFCs obtained by soda cooking, with respect to the quality index.

Authors contributions

Conceptualization: Nicolas BROSSE and Evelyne MAURET; **Methodology and investigation:** Saad NADER, Malek KHADRAOUI, Isabelle ZIEGLER-DEVIN, Fabienne QUILES and Sofiane EL KIRAT CHATEL; **Original draft preparation:** Saad NADER; **Review and editing:** Nicolas BROSSE,

Evelyne MAURET and Saad NADER; **Supervision:** Nicolas BROSSE and Evelyne MAURET; **Funding acquisition:** Nicolas BROSSE, Evelyne MAURET and Cecilia FUENTEALBA

All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of Labex Tec21 and LAbex Arbre for the thesis funding. This work was also supported by the Franco-Chilean EcosSud Collaborative Program C18E05, ANID PIA/Apoyo CCTE AFB170007 of Universidad de Concepción. We thank the Spectroscopy and Microscopy of interfaces Service Facility (SMI) of LCPME where the IR-ATR and AFM measurements were performed (Université de Lorraine-CNRS– http://www.lcpme.cnrs-nancy.fr; LCPME, UMR7564, 405 rue de Vandoeuvre 54600, France).

References

Abraham, E., B. Deepa, L.A. Pothan, M. Jacob, S. Thomas, U. Cvelbar, et R. Anandjiwala. 2011. « Extraction of Nanocellulose Fibrils from Lignocellulosic Fibres: A Novel Approach ». Carbohydrate Polymers 86 (4): 1468-75. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.034.

Ahola, Susanna. 2008. « Cellulose Nanofibrils—Adsorption with Poly(Amideamine) Epichlorohydrin Studied by QCM-D and Application as a Paper Strength Additive », 12.

Albornoz-Palma, Gregory, Daniel Ching, Oscar Valerio, Regis Teixeira Mendonça, et Miguel Pereira. 2020. « Effect of Lignin and Hemicellulose on the Properties of Lignocellulose Nanofibril Suspensions ». Cellulose 27 (18): 10631-47. https://doi.org/10.1007/s10570-020-03304-5.

Avellar, B. K., & Glasser, W. G. (1998). Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. Biomass and Bioenergy, 14(3), 205-218.

Bäckström, M., S. Bolivar, et J. Paltakari. 2012. « Effect of Ionic Form on Fibrillation and the Development of the Fibre Network Strength during the Refining of the Kraft Pulps ». O Papel, no 7: 57-65.

Carrillo, Isabel, Regis Teixeira Mendonça, Mariko Ago, et Orlando J. Rojas. 2018. « Comparative Study of Cellulosic Components Isolated from Different Eucalyptus Species ». Cellulose 25 (2): 1011-29. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1653-2.

Chadni, Morad, Nabil Grimi, Olivier Bals, Isabelle Ziegler-Devin, et Nicolas Brosse. 2019. « Steam Explosion Process for the Selective Extraction of Hemicelluloses Polymers from Spruce Sawdust ». Industrial Crops and Products 141 (décembre): 111757. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111757.

Chandra, Richard P., QiuLu Chu, Jinguang Hu, Na Zhong, Mandy Lin, Jin-Suk Lee, et Jack Saddler. 2016. « The Influence of Lignin on Steam Pretreatment and Mechanical Pulping of Poplar to Achieve High Sugar Recovery and Ease of Enzymatic Hydrolysis ». Bioresource Technology 199 (janvier): 135-41. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.019.

Cherian, Bibin Mathew, Alcides Lopes Leão, Sivoney Ferreira de Souza, Sabu Thomas, Laly A. Pothan, et M. Kottaisamy. 2010. « Isolation of Nanocellulose from Pineapple Leaf Fibres by Steam Explosion ». Carbohydrate Polymers 81 (3): 720-25. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.046.

Cherian, Bibin Mathew, Laly A. Pothan, Tham Nguyen-Chung, Günter Mennig, M. Kottaisamy, et Sabu Thomas. 2008. « A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization ». Journal of Agricultural and Food Chemistry 56 (14): 5617-27. https://doi.org/10.1021/jf8003674.

Desmaisons, Johanna, Elisa Boutonnet, Martine Rueff, Alain Dufresne, et Julien Bras. 2017. « A New Quality Index for Benchmarking of Different Cellulose Nanofibrils ». Carbohydrate Polymers 174 (octobre): 318-29. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032.

Dufresne, Alain. 2012. Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. De Gruyter. https://lib.hpu.edu.vn/handle/123456789/30932.

Ehman, N.V., A.F. Lourenço, B.H. McDonagh, M.E. Vallejos, F.E. Felissia, P.J.T. Ferreira, G. Chinga-Carrasco, et M.C. Area. 2020. « Influence of Initial Chemical Composition and Characteristics of Pulps on the Production and Properties of Lignocellulosic Nanofibers ». International Journal of Biological Macromolecules 143 (janvier): 453-61. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.165.

Eriksen, Øyvind, Kristin Syverud, et Øyvind Gregersen. 2008. « The Use of Microfibrillated Cellulose Produced from Kraft Pulp as Strength Enhancer in TMP Paper ». Nordic Pulp & Paper Research Journal 23 (3): 299-304. https://doi.org/10.3183/npprj-2008-23-03-p299-304.

Fuentealba, Cecilia, Juan Montory, Johana Vega, et José Norambuena-Contreras. 2016. New Biobased composite material using bark fibres Eucalyptus.

Fukuzumi, Hayaka, Tsuguyuki Saito, et Akira Isogai. 2013. « Influence of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Length on Film Properties ». Carbohydrate Polymers 93 (1): 172-77. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.069.

Gane, Patrick A C, Joachim Schoellkopf, Daniel Gantenbein, et Schenker Oftringen. 2010. « Pohl, Villach (AT). Beat Kübler », 15.

Henriksson, M., G. Henriksson, L.A. Berglund, et T. Lindström. 2007. « An Environmentally Friendly Method for Enzyme-Assisted Preparation of Microfibrillated Cellulose (MFC) Nanofibers ». European Polymer Journal 43 (8): 3434-41. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038.

Herrick, F. W., R. L. Casebier, J. K. Hamilton, et K. R. Sandberg. 1983. « Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility ». J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.; (United States) 37 (janvier). https://www.osti.gov/biblio/5039044.

Ho, Thao Thi Thu, Kentaro Abe, Tanja Zimmermann, et Hiroyuki Yano. 2015. « Nanofibrillation of Pulp Fibers by Twin-Screw Extrusion ». Cellulose 22 (1): 421-33. https://doi.org/10.1007/s10570-014-0518-6.

Jacquet, Nicolas, Caroline Vanderghem, Christophe Blecker, et Michel Paquot. 2010. « La steam explosion : application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique ». Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 6.

Kaushik, Anupama, et Mandeep Singh. 2011. « Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils from Wheat Straw Using Steam Explosion Coupled with High Shear Homogenization ». Carbohydrate Research 346 (1): 76-85. https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.10.020.

Kessler, R W, U Becker, R Kohler, et B Goth. 1995. « STEAM EXPLOSION OF FLAX Ð A SUPERIOR TECHNIQUE FOR UPGRADING FIBRE VALUE », 13.

Klemm, Dieter, Friederike Kramer, Sebastian Moritz, Tom Lindström, Mikael Ankerfors, Derek Gray, et Annie Dorris. 2011. « Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials ». Angewandte Chemie International Edition 50 (24): 5438-66. https://doi.org/10.1002/anie.201001273.

Kumar, Bollström, R., Yang, A., Chen, Q., Chen, G., Salminen, P., Bousfield, D., & Toivakka, M. (2014). Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. Cellulose (London), 21(5), 3443–3456. https://doi.org/10.1007/s10570-014-0357-5

Lavoie, Jean-Michel, Eva Capek-Menard, Henri Gauvin, et Esteban Chornet. 2010. « Production of Pulp from Salix Viminalis Energy Crops Using the FIRSST Process ». Bioresource Technology 101 (13): 4940-46. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.021.

Lavoine, Nathalie. 2012. « Microfibrillated Cellulose – Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review ». Carbohydrate Polymers, 30.

Lin, Ning, et Alain Dufresne. 2014. « Surface Chemistry, Morphological Analysis and Properties of Cellulose Nanocrystals with Gradiented Sulfation Degrees ». Nanoscale 6 (10): 5384-93. https://doi.org/10.1039/C3NR06761K.

Lindström, Tom, Mikael Ankerfors, et Christian Aulin. 2011. « Nanocellulose Research and Developments at Innventia ». In . http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:ri:diva-9473.

Luo, Hai, Haiyang Zhang, Lei Yue, Antonio Pizzi, et Xiaoning Lu. 2018. « Effects of Steam Explosion on the Characteristics of Windmill Palm Fiber and Its Application to Fiberboard ». European Journal of Wood and Wood Products 76 (2): 601-9. https://doi.org/10.1007/s00107-017-1259-7.

Meng, Qinghua, Bo Li, Teng Li, et Xi-Qiao Feng. 2017. « A Multiscale Crack-Bridging Model of Cellulose Nanopaper ». Journal of the Mechanics and Physics of Solids 103 (juin): 22-39. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2017.03.004.

Miranda, Isabel, Jorge Gominho, et Helena Pereira. 2012. « INCORPORATION OF BARK AND TOPS IN EUCALYPTUS GLOBULUS WOOD PULPING », 13.

Missoum, Karim, Mohamed Belgacem, et Julien Bras. 2013. « Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review ». Materials 6 (5): 1745-66. https://doi.org/10.3390/ma6051745.

Nechyporchuk, Oleksandr. 2016. « Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances ». Industrial Crops and Products, 24.

Nuopponen, Markus, Taru Päiväläinen, Antti Laukkanen, et Jouni Paltakari. 2013. Method for manufacturing nanofibrillated cellulose pulp and use of the pulp in paper manufacturing or in nanofibrillated cellulose composites. United States US20130000855A1, filed 5 novembre 2010, et issued 3 janvier 2013. https://patents.google.com/patent/US20130000855A1/en.

Obame, Sebastien Ngwa, Isabelle Ziegler-Devin, Rodrigue Safou-Tchima, et Nicolas Brosse. 2019. « Homolytic and Heterolytic Cleavage of β-Ether Linkages in Hardwood Lignin by Steam Explosion ». Journal of Agricultural and Food Chemistry 67 (21): 5989-96. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01744.

Park, Chan-Woo, Song-Yi Han, Hyun-Woo Namgung, Pureun-narae Seo, Sun-Young Lee, et Seung-Hwan Lee. 2017. « Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibrils with Varying Chemical Compositions ». BioResources 12 (3): 5031-44. https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5031-5044.

Richard, Béatrice, Fabienne Quilès, Cédric Carteret, et Oliver Brendel. 2014. « Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis to Appraise α-Cellulose Extracted from Wood for Stable Carbon Isotope Measurements ». *Chemical Geology* 381 (août): 168-79. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.010.

Rojo, Ester, Maria Soledad Peresin, William W. Sampson, Ingrid C. Hoeger, Jari Vartiainen, Janne Laine, et Orlando J. Rojas. 2015. « Comprehensive Elucidation of the Effect of Residual Lignin on the Physical, Barrier, Mechanical and Surface Properties of Nanocellulose Films ». *Green Chemistry* 17 (3): 1853-66. https://doi.org/10.1039/C4GC02398F.

Romaní, Aloia, Antonio Larramendi, Remedios Yáñez, Ángeles Cancela, Ángel Sánchez, José A. Teixeira, et Lucília Domingues. 2019. « Valorization of Eucalyptus Nitens Bark by Organosolv Pretreatment for the Production of Advanced Biofuels ». *Industrial Crops and Products* 132 (juin): 327-35. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.040.

Sartori, Caroline, Graciene da Silva Mota, Joana Ferreira, Isabel Miranda, Fábio Akira Mori, et Helena Pereira. 2016. « Chemical Characterization of the Bark of Eucalyptus Urophylla Hybrids in View of Their Valorization in Biorefineries ». *Holzforschung* 70 (9): 819-28. https://doi.org/10.1515/hf-2015-0258.

Sauvageon, Thibaud, Jean-Michel Lavoie, César Segovia, et Nicolas Brosse. 2018. « Toward the Cottonization of Hemp Fibers by Steam Explosion – Part 1: Defibration and Morphological Characterization ». *Textile Research Journal* 88 (9): 1047-55. https://doi.org/10.1177/0040517517697644.

Sehaqui, Houssine. 2011. « High-Porosity Aerogels of High Specific Surface Area Prepared from Nanofibrillated Cellulose (NFC) ». *Composites Science and Technology*, 7.

Siro, Istvan, et David Plackett. 2010. « Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review », 36.

Sun, Ye, et Jiayang Cheng. 2002. « Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review q ». *Bioresource Technology*, 11.

Sutka, Anna, Silvija Kukle, Janis Gravitis, et Agris Berzins. 2013. « Chemical and Physical Modification of Hemp Fibres by Steam Explosion Technology ». *Materials Science and Engineering*, 5.

Taha, M., Hassan, M., Dewidare, M., Kamel, M. A., Ali, W. Y., & Dufresne, A. (2021). Evaluation of eco-friendly cellulose and lignocellulose nanofibers from rice straw using Multiple Quality Index. *Egyptian Journal of Chemistry*, *64*(8), 4707-4717.

Takada, Masatsugu, Richard P. Chandra, et John N. Saddler. 2019. « The Influence of Lignin Migration and Relocation during Steam Pretreatment on the Enzymatic Hydrolysis of Softwood and Corn Stover Biomass Substrates ». *Biotechnology and Bioengineering* 116 (11): 2864-73. https://doi.org/10.1002/bit.27137.

Tuzzin, Glaiton, Marcelo Godinho, Aline Dettmer, et Ademir José Zattera. 2016. « Nanofibrillated Cellulose from Tobacco Industry Wastes ». *Carbohydrate Polymers* 148 (septembre): 69-77. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.045.

Ullah, Hanif, Hélder A. Santos, et Taous Khan. 2016. « Applications of Bacterial Cellulose in Food, Cosmetics and Drug Delivery ». *Cellulose* 23 (4): 2291-2314. https://doi.org/10.1007/s10570-016-0986-y.

Vignon, M R, C Garcia-Jaldon, et D Dupeyre. 1995. « Steam Explosion of Woody Hemp Ch Nevotte », 10.

Wang, Xuan, Xiaoxia Cui, et Liping Zhang. 2012. « Preparation and Characterization of Lignin-Containing Nanofibrillar Cellulose ». *Procedia Environmental Sciences* 16: 125-30. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.017.

Yuan, Tianzhong, Jinsong Zeng, Bin Wang, Zheng Cheng, et Kefu Chen. 2021. « Lignin Containing Cellulose Nanofibers (LCNFs): Lignin Content-Morphology-Rheology Relationships ». *Carbohydrate Polymers* 254 (février): 117441. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117441.

Bilan

L'objectif de ce chapitre était de valoriser l'écorce d'*Eucalyptus globulus* par la production de L-MNFCs. Le procédé utilisé est une combinaison de SteamEx permettant l'élimination d'une partie de la lignine pour faciliter la séparation des fibres. La SteamEx est suivie d'un raffinage et de broyage au Masuko permettant la production des L-MNFCs.

Compte tenu des résultats de cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- La composition chimique des pâtes lignocellulosiques obtenues par steamEx est comparable à celle des pâtes obtenues par cuisson conventionnelle. Cependant la teneur en lignine reste légèrement plus élevée pour la steamEx.
- Les pâtes cellulosiques obtenues par steamEx possèdent des fibres plus courtes après raffinage et leur pourcentage en éléments fins est plus élevé.
- Les L-MNFCs produits sont formé à partir des fibrilles ayant des diamètres entre 5 et 100 nm, des fibres résiduels et de quelque agglomération.
- L'effet de la steamEx se traduit par le détachement de la lignine restante sur la surface des fibres et qui forme des nanoparticules dispersées dans les gels après les traitements mécaniques.
- Les indices de qualité des suspensions de L-MNFCs produites pendant ce travail sont proche de ceux des suspensions de MNFCs blanchies commerciaux.

Ce travail montre alors que la production de L-MNFCs est possible par le procédé proposé. L'avantage de la steamEx se traduisant par une mise en pâte pendant un temps plus court permet à ce prétraitement d'être utilisé dans le procédé de production en obtenant toutefois des L-MNFCs avec des qualités comparables à celles trouvées dans le marché.

Annexe 1

Dans l'étude préliminaire réalisée à l'UDT au chili permettant de choisir les conditions de cuisson, 4 différentes concentrations de soude ont été employées. Les conditions de cuissons ainsi que les rendements sont présentées dans le tableau 3-4.

Tableau 3-4: *Conditions de cuissons (effectuées à l'UDT, Chili) et rendements des pâtes lignocellulosiques*

NaOH (%)	Température	Temps	Rendement (%)
10	170°C	60 mins	56
20			45
30			42
40			40

Pour la concentration de 10%, la pâte obtenue contenait beaucoup de grosses particules. Pour les autres pâtes, nous avons obtenu approximativement le même rendement et la même qualité visuelle. Les rendements obtenus ne nous ont pas permis de choisir la meilleure condition. Pour cela, nous avons décidé de raffiner les pâtes obtenues après une cuisson à la soude à 20 et 30%.

L'évolution du degré Schopper Riegler en fonction du nombre de tours est représentée dans le graphique ci-dessous :

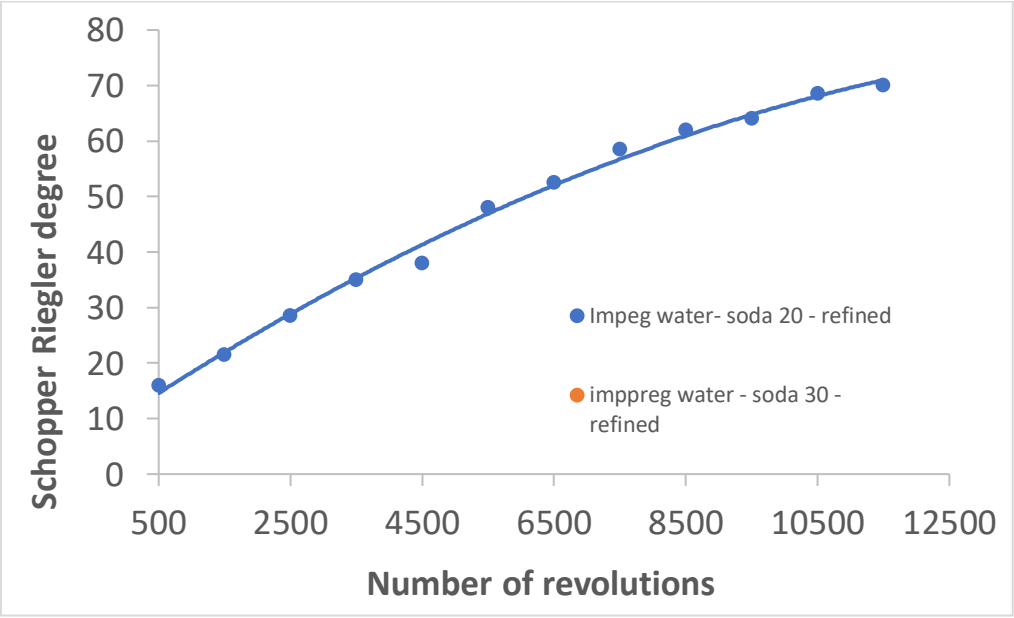


Figure 1-7: *Evolution du degré Schopper Riegler en fonction du nombre de tour du PFI.*

Comme nous pouvons le constater, les deux pâtes ont eu le même comportement pendant le raffinage. Nous avons finalement décidé d'utiliser une concentration de soude de 20% pour limiter l'utilisation de produits chimiques.

La composition chimique des pâtes cellulosique (en pourcentage massique) est donnée dans le tableau 3-5.

Tableau 3-5: *Composition chimique en pourcentage massique des pâtes cellulosiques.*

Echantillon	Composition chimique (%)					
	Extractibles Toluène-EtOH	**Extractibles 1% NaOH**	**Lignine**	**Hémicelluloses**	**Cellulose**	**Total**
WS-SC	7,98	12,88 ± 0,47	6,84 ± 0,36	8,18 ± 1,73	49,48 ± 10,2	**85,36**
SS-SC	8,36	11,66 ± 0,51	6,25 ± 0,58	10,94 ± 1,20	52,18 ± 3,35	**89,39**
WS-SteamEx	8,13	11,69 ± 0,54	8,62 ± 0,35	10,27 ± 0,43	58,03 ± 1,31	**96,76**
SS-SteamEx	8,19	7,98 ± 0,55	8,96 ± 0,43	11,75 ± 0,81	59,99 ± 4,27	**96,87**

Chapitre 4 : Effet de la SteamEx et des conditions du broyage Masuko sur les L-MNFCs

Préambule

L'explosion à la vapeur (SteamEx) a été utilisée dans certains travaux dans le but de la production des MNFCs totalement blanchies. La plupart des chercheurs ont utilisé des plantes annuelles comme matière première et le bois a été rarement expérimenté. Dans la littérature scientifique, le procédé « nommé SteamEx » a été utilisé mais à des pressions relativement faibles (0,1 – 1,2 MPa) et ne peut pas avoir suffisamment d'impact sur la déstructuration de la matière lignocellulosique.

Le broyage ultrafin au Masuko a été aussi utilisé dans certains travaux pour produire des MNFCs. Cependant, l'effet du changement de la vitesse des disques pendant le broyage sur la qualité des produits obtenus n'a jamais été clairement étudié.

L'originalité de ce travail est alors l'utilisation d'une nouvelle matière première, le bois de hêtre, pour la production des L-MNFCs par steamEx suivi de raffinage ou de steamEx et de broyage. L'efficacité de 3 steamEx consécutives pour remplacer le raffinage a été testé. En plus, l'impact du changement des vitesses de broyage sur la qualité des L-MNFCs produites a été étudié.

L'objectif de ce chapitre est alors d'étudier la production des L-MNFCs à partir du bois de hêtre et étudier l'effet de la composition chimique sur les L-MNFCs produites. Les conditions de broyage ont été adaptées à chaque suspension fibreuse afin de minimiser le temps de broyage et d'améliorer la qualité des L-MNFCs produits.

Ce chapitre est une première version d'un article qui sera soumis. En plus, les résultats seront présentés sous forme d'une communication orale à la conférence internationale EPNOE « 7th International Polysaccharide Conference » qui s'est déroulée du 10 au 15 Octobre 2021 à Nantes.

Lignin containing micro and nano-fibrillated cellulose obtained by Steam explosion: comparative study between different processes

Saad NADER[a,b], Nicolas BROSSE[b *], Tania DAAS[a], Evelyne MAURET[a]

a- Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), Grenoble INP – Pagora, 461 rue de la papeterie, Saint Martin d'Hères, France.

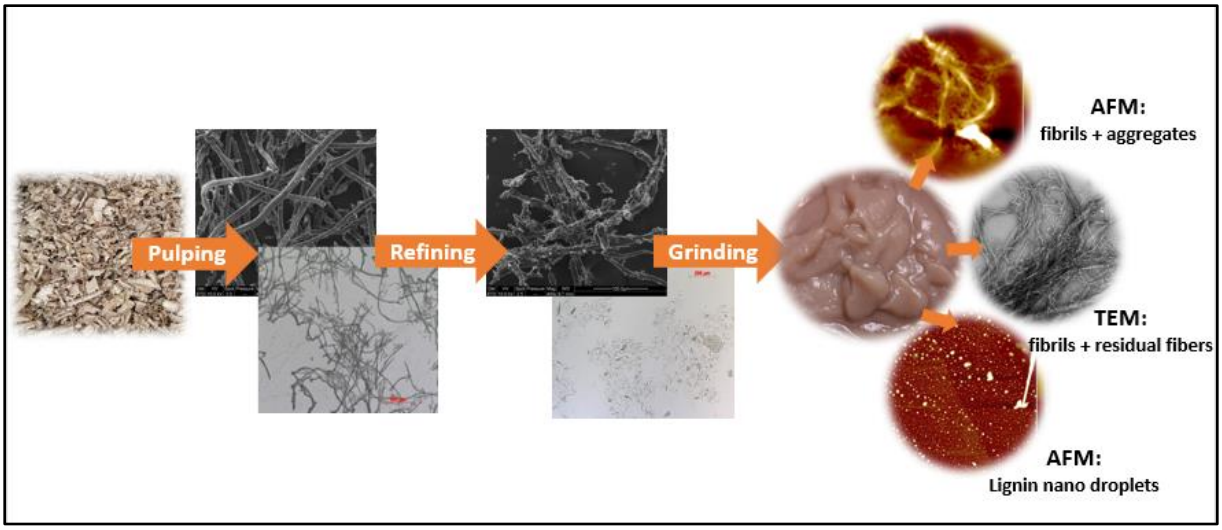
b- Laboratoire d'Etude et de Recherches sur le Matériau Bois (LERMaB), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France.

***Corresponding author:** Evelyne MAURET

Abstract

Lignin containing Micro and Nano-Fibrillated Cellulose (L-MNFC) constitutes a new bio-based, biodegradable and nontoxic material with remarkable physical and mechanical properties. Their isolation from annual plants requires a multistep intensive process. In this study, beech wood was pre-treated in alkali conditions by steam explosion (200°C, 8 min), refined or pretreated by 3 consecutive steam explosions and then grinded until the formation of gels. A conventional cooking step in an autoclave was applied in order to get a control sample. Bleaching were also applied to a steam explosion pulp to study the effect of the removal of lignin on the quality of L-MNFCs. The chemical composition (ionic chromatography) of the pulps was assessed as well as morphology of the products by Morfi Neo, Optical, Atomic Force, Scanning Electron and Transmission Electron Microscopies (AFM, SEM, TEM) and turbidity of the gels. L-MNFCs were used to produce nanopapers and investigate their mechanical properties. Quality index and energy consumption during the production process were finally studied. Results obtained showed that steam explosion can replace conventional soda cooking for the production of pulps with higher lignin content = 8-12 % wt. and 3 % wt., respectively. L-MFC gels contains micro and nanofibrillated cellulose and residual fibers with a dispersion of lignin nanoparticles and some nanocrystals (cellulose or xylanes). It has been demonstrated that an optimization of the ultrafine grinding step was required to minimize the energy consumed during this step.

Key words: lignin containing micro and nano-fibrillated cellulose; Steam explosion; Beech wood; ultrafine grinding.



Graphical abstract

4.1. Introduction

With the growth of environmental concerns, researchers are focusing on the replacement of oil-based products by bio-based ones. Cellulose is the most abundant renewable polymer on earth. Owing to its high specific surface area, nanocelluloses, which are extracted from the wall of vegetal fibers, presents important physical and mechanical properties at the nanoscale (Dufresne, 2012; Klemm et al., 2011). Nanocellulose is composed of two main grades: cellulose nanocrystals (CNCs) and cellulose nanofibers (CNFs) known also as micro and nanofibrillated cellulose (MNFCs). MNFCs are a relatively new biobased, renewable, biodegradable and non-toxic material, ranging from 10 to 100 nm in width and a few micrometers in length. They are of great interest for many innovative applications (Nechyporchuk 2016; Rol et al. 2019). Researchers have mainly focused over the years on the production of fully bleached MNFCs. More recently, isolation of lignin containing micro and nano-fibrillated cellulose (L-MNFC) has been studied. This new field of research has the advantage of being straighter forward, minimizing the use of chemicals. L-MNFCs are extracted from the wall of vegetal fibers and different lignocellulosic feedstocks have been experimented, such as banana, pineapple, jute (Abraham et al., 2011), barks (Chen et al., 2019; Nader et al., 2022), different wood species (Park et al., 2017), etc. Wang et al. (2012) used kraft wood pulps to produce L-MNFCs samples with 5 and 10 % lignin content by acid hydrolysis followed by homogenization. Herrera et al. (2018) produced L-MNFCs with 23% lignin content from Eucalyptus pulp using catalyzed chemical oxidation followed by high-pressure microfluidization. Wen et al. (2019) worked on the isolation of L-MNFCs with lignin content varying between 15.5 and 23.15% from a poplar

pulp using TEMPO oxidation followed by homogenization. It has been concluded from these different works that the produced L-MNFCs present hydrophobic properties due to the presence of lignin. In the manufacture of composites, the hydrophobic property gave a better compatibility with the polymer matrix resulting in better mechanical properties.

Due to their remarkable properties, L-MNFCs can be used in different applications such as paper industry (Delgado-Aguilar et al., 2016), MNFC films (Horseman et al., 2017; Rojo et al., 2015), reinforcing fillers in composites (Sun et al. 2014; Wang et al. 2014), wood adhesive reinforcement (Nader et al., 2022).

Steam explosion (SE) is one of the most efficient pre-treatments of lignocellulosic materials (Sun and Cheng 2002). It is a thermomechanical process constituted of two phases (Cherian et al., 2008; Jacquet et al., 2010):

1. Steam treatment for which the lignocellulosic biomass is placed in a reactor and heated with water vapor at high temperature. During this phase, high temperature and pressure primarily initiate the depolymerization of hemicelluloses.
2. Explosive defibration corresponding to a sudden depressurization which provokes a rupture of the fiber cell wall by shear force caused by the evaporation of the condensed water in the biomass.

Due to the short residence time of the cooking period (few minutes), SE is commonly presented as less energy intensive than conventional processes. It has been reported in the literature that the SE treatment of Eucalyptus produced a high quality pulp with a lower energy consumption comparing to chemical-mechanical and chemical-thermo-mechanical pulps (Kokta and Ahmed 1993). SE has been previously experimented for the isolation of MNFCs from various lignocellulosic biomass pineapple leaves *i.e.* (Cherian et al. 2010), wheat straw (Kaushik et Singh 2011), tobacco (Tuzzin et al. 2016), etc. However, in these works the effect of SE on the morphology of NMFCs and on the energy consumption of the whole process have never been studied in detail. Previously in our team, Nader et al., (2022) isolated L-MNFCs from *Eucalyptus globulus* bark pulps obtained by conventional soda cooking or SE followed by refining and ultrafine grinding. Obtained L-MNFCs have lignin content of approximately 4%, with a diameter 5-100 nm. Wood adhesive formulations were reinforced with L-MNFCs. It has been shown that the addition of 1 % of L-MNFC significantly increased the adhesive performance.

SE use for the production of MNFCs is described in the literature but is mainly restricted to the treatment of non-woody plants. Only few works use relevant operating conditions, the major part of the published works being conducted at low pressure (2 – 12 bars) in autoclave with a poor control of the explosion which, as already mentioned, may have an impact on the breakage of the fiber wall.

Supermasscolloider grinder (Masuko Sangyo Co. Ltd., Japan) is one of the most common process for the microfibrillation step. Fiber suspension is passed between two disks (static and rotating) and the gap between them can be adjusted. Due to the resulting shearing forces, cell walls are destructured producing MNFCs (Nechyporchuk et al. 2016).

This mechanical treatment was used by different authors for the production of fully bleached MNFCs. Thus, Taniguchi and Okamura (1998) produced MNFCs from fully bleached wood pulps. They passed fiber suspensions 10 times between the disks of Masuko and they obtained MNFCs with a width between 20 and 90 nm. Spence et al. (2011) produced MNFCs from bleached kraft pulps using refining followed by Masuko (9 passes at 1500 rpm). Bulota et al. (2012) produced MNFCs from bleached kraft pulp. For this purpose, a fibrous suspension of 3 % wt. was ground with Masuko (7 passes) for a duration of 5 h. They obtained MNFCs with diameters ranging from 10 to 20 nm with a length ranging from 200 nm to 2-3 µm. Jonoobi et al. (2015) investigated the effect of changing the rotation speed of Masuko disks on energy consumption. They prepared 3% wt. cellulose fibrous suspension by dispersing the fibers with an electric blender for 10 min. The suspensions were then grinded by Masuko at 1440 or 3200 rpm until gel formation. 60 % of the obtained MNFCs had diameters between 20 and 50 nm. In addition, they found that using a lower speed (1440 rpm) results in lower energy consumption, i.e. 1.3 KWh/Kg compared to 3.1 KWh/Kg for 3200 rpm. To the best of our knowledge, most of the researchers applied a fix rotation speed during all the grinding process. The effect of the variation of the Masuko conditions has never been clearly described.

The aim of this study is to produce Lignin containing micro and nano-fibrillated cellulose (L-MNFC) from beech wood by a combinative process including alkaline SE as the pulping step, followed by a mechanical pre-treatment of the obtained pulps (refining or 3 consecutive SE) and, finally, by ultrafine grinding as the main mechanical treatment. The originality of this work is the use of SE treatment performed in a pilot that allows applying high pressures to produce L-MNFCs with different lignin contents from beech wood. This lignocellulosic biomass

has never been investigated to isolate L-MNFCs by SE. Conventional soda cooking will be also used to obtain reference pulps without the explosive defibration step and to compare the exploded and non-exploded materials in order to evaluate the possible benefit of the explosive expansion. We also studied the impact of the rotation speed of the disks during the ultrafine grinding treatment on the energy consumption and on the quality index of L-MNFCs suspensions.

4.2. Materials and methods

4.2.1. Materials

Particles of 2 cm of beech wood (BW) were used to prepare L-MNFCs. Sodium hydroxide, sodium chlorite and glacial acetic were purchased from VWR chemicals (Czech Republic).

4.2.2. L-MNFC and MNFC preparation

SE apparatus was used for the isolation of the fibers from wood particles (pulping). For this purpose, the equivalent of 100 g of BW was impregnated in 200 mL of sodium hydroxide solution (20 or 30% wt.) for one night. Impregnated BW was then heated to reach 200°C by injecting vapor steam in the pressure reactor and heating was maintained during 8 minutes. This step was followed by a sudden decompression ejecting BW to the explosion tank. The obtained pulp (SE20 and SE30 depending on the soda concentration) soda concentration used) was filtered and washed on a 40 µm mesh.

Pulping by conventional soda cooking (SC), was also applied to BW samples. The equivalent of 200 g of dry BW and a sodium hydroxide solution (20 or 30% wt.) was placed in the autoclave (solid/liquid ratio = 6). The autoclave was hermetically closed and heated while rotating until reaching 170°C. This temperature was maintained during 60 minutes. Autoclave was then cooled and the pulp (SC20 and SC30) were filtered and washed on a 40 µm mesh.

To study the effect of lignin content, BWSE30 was bleached using a chlorite method. Pulp was placed in a reactor with deionized water (83 ml/g fiber), glacial acetic acid (2 ml/g fiber) and sodium chlorite (2 mg/g fiber). The mixture was heated to 70°C for 2 h. The addition of sodium chlorite and glacial acetic acid was repeated once. A whitish solid residue consisting essentially of holocellulose (cellulose and hemicelluloses) was obtained. The bleached fibers were then filtered under vacuum and washed with deionized water until the pH of the filtrate is neutralized. Bleached sample was named SE30B.

30 g of pulp (dry weight) were then refined using a PFI mill until a drainage index of 70°SR (Schopper Riegler degree). 6500-7500 and 8500 revolutions were required for pulps produced by SC and SE, respectively. Refined pulps were named SC20R, SC30R, SE20R, SE30R and SE30BR. For comparison, in order to study the possibility of replacing refining, 3 consecutive SE were applied to SE pulps. Obtained SE pulp were filtered and washed on a 10 µm mesh and samples were named SE203SE and SE303SE.

A 2 % wt. suspension of the pre-treated pulps (refined or exploded 3 times) was then grinded using a Masuko ultrafine grinder (Model MKZA6-2, Disk model MKG-C 80, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan) as following: 10 passes at 0 (500 rpm), 10 passes at -5 (1000 rpm), 10 passes at -10 (1500 rpm), 5 passes at -15 (1500 rpm). Due to a long grinding time and heating problems, Masuko conditions were then adapted for each suspension by varying the rotation speed of the disks to minimize the process duration, maintain a more stable flow of the suspensions and avoid their heating. The grinding conditions are reported in table 4-1. Method 1 refers to constant conditions during grinding. Method 2 corresponds to variable conditions of grinding, each of one being adapted to the different fiber suspensions. The whole process is resumed in figure 4-1.

***Table 4-1**: ultrafine grinding applied conditions and process duration.*

Disks Gap	**Method 1**				**Method 2**			
	SC20R	SC30R	SE20R	SE30R	SC20R	SC30R	SE20R	SE30R
	Disk speed							
0	500				750	500	500	750
-5	1000				1100	1000	1000	1100
-10	1500				1700	1350	1500	1500
-15	1500				1800	1700	1500	1700
-20	N/A				1800	1700	1500	1700
Total grinding time (min)	194	183	296	239	87	118	145	11

4.2.3. Characterizations of pulps, MNFCs and L-MNFCs

Measurements in this part were at least triplicated. Given values represent the mean and the deviation was calculated as following: $Deviation = 0.5 \times (maximum\ value - minimun\ value)$.

4.2.3.1. Chemical composition of pulps

Extraction of 4 g of the sample (BW, SC20, SC30, SE20 and SE30) was performed in a Soxhlet apparatus with a toluene/ethanol mixture (2/1 v/v) under reflux, for 8 h. The extractives were determined by the difference from the mass of the solid residue after drying at 105°C, and reported as percent of the original sample.

Klason lignin was determined on the extracted materials following an adapted method from National Renewable Energy Laboratory (NREL). Sulphuric acid (72%, 1.5 ml) was added to 0.175 g of the sample, and the mixture was placed in a water bath at 30°C for 1 h. After this, 42 mL of deionized water were added and the sample was hydrolyzed for 1 h at 120°C. The sample was vacuum filtered through a crucible and washed with ultrapure water until obtaining 100 mL of filtrate. Klason lignin was determined as the mass of the solid residue after drying at 105°C. The monomer sugar content in liquid fraction was analyzed using HPAE-PAD (ICS-3000 Dionex).

4.2.3.2. MORFI NEO

To analyze fiber morphology, MorFi NEO was used. It is based on the analysis of the images of a fiber suspension through a measuring cell. Images were acquired by an optical system and then processed by a computer. In this work, Morfi NEO was used to determine the fiber length, width and the percentage of fine elements of the suspensions obtained after refining, 3 consecutive SE and after ultrafine grinding. Measurement time was fixed to 5 minutes. According to this method, a fiber was considered as an element of length higher than 80 µm and fine elements as elements of length less than 80 µm. Suspensions were prepared by dispersing 0.3 g of fibers in 1L of water before the analysis.

4.2.3.3. Macrosized fraction

L-MNFC and MNFC suspensions were diluted to 0.1% wt. in deionized water and stirred for 10 minutes by ultraturax (IKA®T-25) on speed 5. Images of the suspensions were taken with a camera placed on an optical microscope (Zeiss Axio Vert.A1, Germany). Images were then analyzed by ImageJ to calculate average size of microparticles.

4.2.3.4. Nanosized fraction

L-MNFC and MNFCs suspensions were diluted to 0.02% wt. and stirred for 6 minutes by ultraturrax (IKA®T-25) on speed 5. 200g of suspension were centrifugated for 15 minutes at 4°C and a velocity of 1000 g. Nanosized fraction (NF) was the calculated after the measurement of the concentrations before (Cb) and after (Ca) centrifugation (in the supernatant phase):

$$Nf = 100 \times \frac{Ca}{Cb}$$

4.2.3.5. Atomic force microscopy (AFM)

L-MNFC were observed using a Dimension Icon atomic force microscope with an OTESPA cantilever. L-MNFC suspensions were diluted to (10^{-2} % wt.) in deionized water. 200 µl of each suspension were deposited on freshly cleaved mica substrates and let to dry overnight at 30°C before imaging. For each sample, images were obtained on three different areas.

4.2.3.6. Scanning electron microscopy (SEM)

Fiber suspensions were diluted to 0.1 % wt. and dried at room temperature on a carbon adhesive, then coated with a 5 nm Au/Pd layer. Images were acquired with an ESEM Quanta 200 (FEI, Japan) in ETD mode. A working distance of approximately 10 mm and an acceleration voltage of 10.0 kV were used. Images were acquired with magnifications between ×25 and ×3000.

4.2.3.7. Transmission electron microscopy (TEM)

Droplets of dilute aqueous L-MNFC and MNFC suspensions were deposited onto glow-discharged carbon-coated TEM grids. After a few minutes, the liquid in excess was removed with a blotting paper and, prior to drying, the preparation was negatively stained with 2 % wt. uranyl acetate. Stain in excess was blotted and the specimen allowed to dry. Images were recorded with a JEOL JEM-2100-Plus microscope operating at 200 kV equipped with a Gatan Rio 16 digital camera.

4.2.3.8. Turbidity

A turbidimeter (Aqualytic, AL-250, wave-length 860 nm) was used to measure the turbidity of L-MNFC and MNFC suspensions (diluted to 0.1% wt. and stirred with ultraturrax). The test is

based on the determination of the scattered light at an angle of 90° to the incident light; values are directly related to the shape, size, concentration and refractive index of the suspended matter.

4.2.3.9. Young's modulus of nanopapers

A handsheet former (Rapid Kothen, ISO 5269-2) was used to prepare nanopapers. The equivalent of 2g of dry L-MNFC and MNFC was diluted to 0.5 % wt. in deionized water. Water was then removed by filtering the suspension under vacuum. The sheet was dried under vacuum at 85°C between two nylon sieves for 20 min. Before characterizations, nanopapers were stored for 48 hours in a conditioned room at 23°C and 50% RH.

An extensometer (Instron 5965) was used to measure the tensile properties, following the standard NF Q03-004. Tests were performed at 10 mm/min, on 15 mm width samples with a distance between jaws of 100 mm.

4.2.3.10. Quality index of MNFCs and L-MNFCs

Desmaisons et al. (2017) developed an index that can be used as a quality control for MNFCs at the lab scale or industrial scale. This quality index was calculated according to the simplified formula:

$$QI = 0.30\,x_1 + (-0.03\,x_2) - 0.071\,x_3^2 + 2.54\,x_3 - 5.35\ln x_7 + 59.9$$

with x_1 representing the nanosized fraction (%), x_2 the turbidity (NTU), x_3 the Young's modulus (GPa) and x_7 the macrosized fraction (μm^2).

4.3. Results and discussion

4.3.1. Pulping yield and chemical composition

In this study, L-MNFC gels have been produced by combining steam explosion (SE) with conventional grinding. A classical soda cooking (SC) performed in an autoclave has been also used to produce pulps without any explosive defibration. The benefits of the SE process include a significantly shorter residence time and greater flexibility in the biomass to be used (Nader et al., 2022). Figure 4-1 resumes the production process used for L-MNFC and MNFC production. Table 4-2 shows the pulping conditions, the yield and the chemical composition of the different lignocellulosic pulps.

***Table 4-2**: pulping conditions, yield and chemical composition of different pulp. All data are yields (g) per 100g of dry weight BW*

Sample	Pulping	Temperature (°C)	Time (min)	Yield (%)	Chemical composition (%)				
					Toluene-EtOH extractibles	Lignin	Hemicelluloses	Cellulose	Total
BW	No treatments				6.53	21.88 ± 0.15	22.67 ± 0.92	39.96 ± 1.61	**91.04**
SC20	Autoclave cooking	170	60	40	0.40	1.23 ± 0.06	6.67 ± 0.06	29.28 ± 0.37	**37.58**
SC30				31	0.36	0.99 ± 0.03	5.12 ± 0.14	22.15 ± 0.21	**28.62**
SE20	SteamEx	200	8	52	1.76	6.05 ± 0.18	7.92 ± 0.19	31.92 ± 0.47	**47.65**
SE30				49	0.06	4.16 ± 0.19	5.33 ± 0.30	35.81 ± 0.34	**45.37**

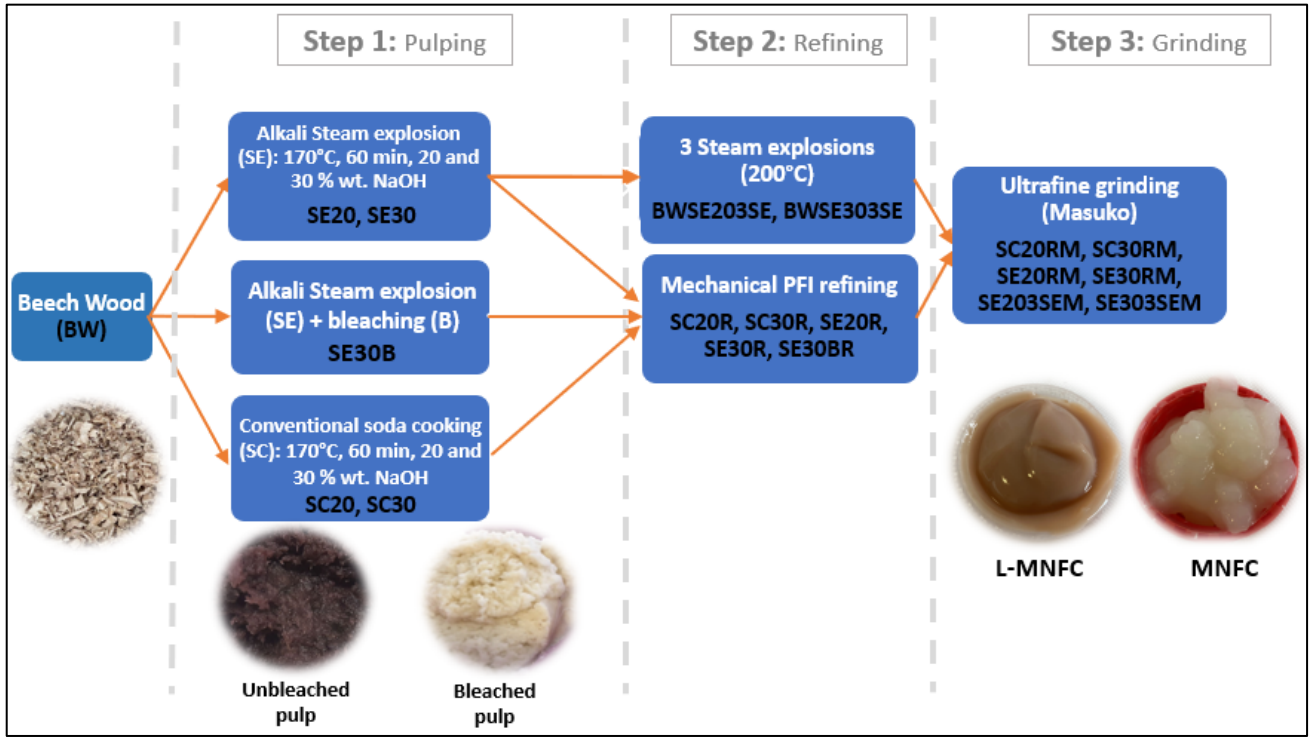


***Figure 4-1**: Schematic of the L-MNFC and MNFC production process used in this work.*

The chemical composition of the pulps show that hemicellulose contents decreased from ~23 % in the non-treated BW to ~7 and ~5 % (for SC20 and SC30, respectively) and ~8 and ~5 % (for SE20 and SE30, respectively). Lignin content strongly decreased from ~22 % for BW to ~1 % (for SC20 and SC30) and ~6 and ~4 % (for SE20 and SE30, respectively). Toluene-EtOH extractives content decreased also from ~7 % in the BW to ~0-1 %. These results confirm that during pulping, a hydrolytic breakdown of the lignocellulosic complex occurs impacting the non-cellulosic polymers (hemicelluloses and lignin) which are more affected than cellulose due to its crystallinity. As expected, for the same pulping method (SC or SE), a lower hemicellulose and lignin content was obtained for a higher soda concentration. For SC, hemicellulose hydrolysis was slightly more pronounced, meanwhile lignin dissolution was strongly higher which is in line with the low yields obtained for these experimental conditions. In the same way, cellulose content decreased from ~40 % in the BW to ~29 and ~22 % (for SC20 and SC30, respectively) and ~32 and ~36 % (for SE20 and SE30, respectively). This is probably due to the peeling reactions promoted for longer duration and the higher removal of lignin during SC pulping making cellulose is more exposed while pulping (Martin-Sampedro et al. 2014). Degradation by peeling reactions can also explain the lower yield obtained for SC (31-40 %) compared with SE (49-52 %) (see table 4-2). It is worth noting that the pulping yields obtained after the conventional pulping are quite low (40 and 31% for SC20 and SC30 respectively).

4.3.2. Refining

Figure 4-2 shows the evolution of the Schopper Riegler degree (°SR) of the pulps as a function of the number of revolutions of the PFI mill. It can be seen that the pulps obtained by SC (S20R and SC30R) displayed similar refining behaviors, reaching 70°SR after 3500 revolutions. These two pulps contain the lower lignin content (about 3 %). The refining behavior of these two pulps is comparable to the bleached one. This is due to the comparable lignin content in these pulps (see supplementary materials). Meanwhile, the two SE pulps did not show comparable refining kinetics: SE20R and SE30R reached 70°SR after 4500 and 3000 revolutions, respectively. Tuzzin et al. 2016 showed that a higher lignin content makes it more difficult to separate hemicelluloses and cellulose in the lignocellulosic matrix, thereby decreasing the refining ability of the resulting pulps. Moreover, pulps having a high lignin content present a hydrophobic behavior which could decrease the fiber swelling. This can explain the refining

behavior of SE20 containing 12 % lignin. Moreover, SE30 presenting 8 % lignin, which is higher than SC pulps, had the best refining behavior. That can be explained by the impact of the SE at 30 % NaOH on the morphology of this pulp featuring the shortest fibers and the highest number of fine elements (see table 4-3). The well-known lignin deconstruction during the SE treatment through the extensive beta aryl-ether breakdown (mentioned in the following section) may also justify this increased refining capacity despite a relatively high lignin content.

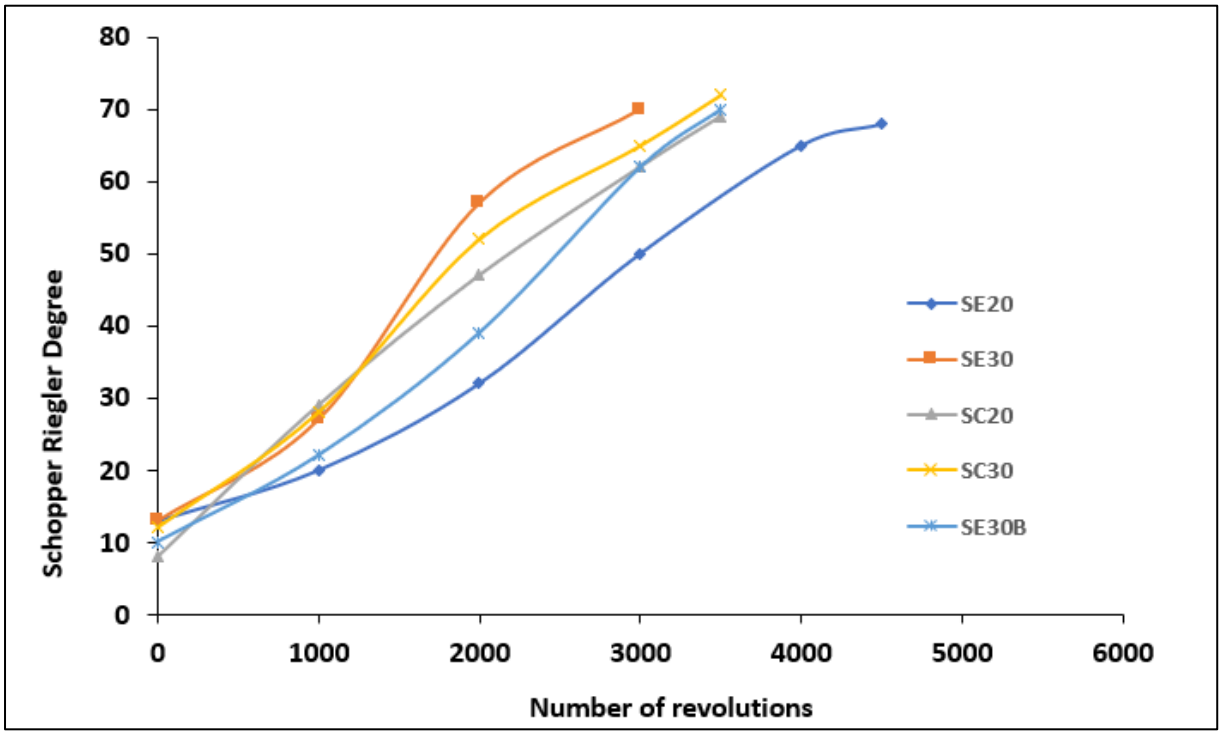


***Figure 4-2**: Evolution of Schopper Riegler degree for different pulps with the number of revolutions of the PFI mill disk. Key: SC, conventional soda cooking in autoclave; SE, steam explosion, B, bleaching, 20 and 30, 20 and 30 % wt. NaOH.*

4.3.3. Morphological properties

Table 4-3 shows the data obtained from MorFi NEO analyzer, including number, length and width of fibers. After the refining stage the pulps produced were composed of ≈ 50% of fibers with a length of ≈ 250 µm and a width of ≈ 19 µm. As expected, SE pulps contained significantly shorter fibers than SC pulps, 215-238 µm and 246-248 µm, respectively. These results agree with previously reported works. Nader et al. 2022 and Luo et al. 2018 showed that the length and the fine elements were affected by the explosive decompression of SE. The widths of the fibers remain stable and comprised between 18 and 20 µm.

It is noted that the substitution of the refining step by 3 successive SE (SE203SE and SE303SE) led to fibers with comparable characteristics (length ≈ 255-270 µm). In these conditions the

lower amounts of fine elements (≈ 30 %) can be explained by the loss of fine particles during pulp washing and filtration steps of the three successive SE. It can also be seen that steam explosion significantly impacted the thickness of the fibers. Thus, SE303SE have the smallest widths (17.0 µm) after 3 successive SE. This observation can be justified by previous studies which showed by scanning electron microscopy that the middle lamella and the primary cell wall were impacted and denuded by the SE (Sauvageon et al. 2018). Similar observations can be done by comparing SC30 fibers and SE30 (Figure 4-3 A and B) micrographs. The damage on the surface of the exploded fibers are clearly visible (Figure 4-3 B).

Bleaching effect resulted in the width decrease of the fibers and a lower fine elements content (18.2 µm and 18.7 µm, 55% and 60% for SE30BR and SE30R, respectively). After grinding, the bleached gel has lower residual fibers 1.09 x 10^3 fibers/g compared to 9.31 x 10^3 fibers/g.

As expected, ultrafine grinding had a leveling effect on the morphologies of the samples resulting in a five- to ten-fold decrease in the number of fibers and about a five-fold increase in the number of fine elements. The length of the residual fibers in the gels (≈ 140-160 µm) is much lower than that of the initial fibrous suspensions, as well as their width (≈ 15-17 µm), which also reflects the effect of grinding. Expressed as a length fraction, fine element contents are all above 95%. Nechyporchuk et al. 2015 showed that the percentage of fine elements increased reaching a plateau at 97 % indicating the conversion of the fibers to fines and nanofibrils. SE303SE gels have again a particular behavior and present abnormally low contents of fine elements. Finally, it can be pointed out that there are no significant differences between the gels in terms of morphological properties, except, as mentioned above, for SE303SE gels produced by 4 successive SE. We can therefore conclude that ultrafine grinding has a levelling effect on the morphological properties of the samples determined by Morfi NEO and that there are no clear differences between the samples, if we consider the residual fibers and the visible fine elements still remaining in the suspensions after grinding.

***Table 4-3**: Morfi Analyzer results for refined and 3SE pulps, L-MNFC and MNFC. Key: SC, soda cooking; SE, steam explosion; R, refining; B, Bleaching and M, Masuko grinding.*

Method	Sample	**Number of fibers** (fibers/g)	**Mean fiber arithmetic length** (µm)	**Mean fiber width** (µm)	**Number of fine elements** (fines/g)	**Content of fine elements** (%), **in length**
SC + R	SC20R	$4.64x10^4$	248 ± 3	19.3 ± 0.12	$4.34x10^5$	48
	SC30R	$5.02x10^4$	246 ± 1	19.1 ± 0.21	$4.46x10^5$	47
SE + R	SE20R	$4.41x10^4$	238 ± 2	20.3 ± 0.35	$3.78x10^5$	48
	SE30R	$3.71x10^4$	215 ± 1	18.7 ± 0.15	$4.80x10^5$	60
SE + B + R	SE30BR	$4.44x10^4$	251 ± 1	18.2 ± 0.32	$6.05x10^5$	55
SE + 3 SE	SE203SE	$3.73x10^4$	270 ± 3	18.1 ± 0.05	$1.61x10^5$	27
	SE303SE	$4.61x10^4$	256 ± 1	17 ± 0.00	$2.21x10^5$	32
SC + R + M	SC20RM	$5.67x10^3$	143 ± 2	16.4 ± 0.06	$2.32x10^6$	98
	SC30RM	$1.66x10^3$	157 ± 5	16.9 ± 0.30	$1.01x10^6$	98
SE + R + M	SE20RM	$6.54x10^3$	165 ± 3	15.4 ± 0.75	$2.61x10^6$	98
	SE30RM	$9.31x10^3$	159 ± 2	15.8 ± 0.25	$2.15x10^6$	96
SE + B + M	SE30BRM	$1.09x10^3$	150 ± 3	15.6 ± 0.40	$7.01x10^5$	98
SE + 3 SE + M	SE203SEM	$4.3\ x10^3$	163 ± 2	17.5 ± 0.30	$1.88x10^6$	77
	SE303SEM	$7.2\ x10^3$	139 ± 3	15.2 ± 0.10	$4.83x10^6$	84

It can be seen in the SEM images (Figure 4-3-A) that SC fibers have less damaged surface compared to SE fibers (Figure 4-3-B), which confirms the effect of the steam explosion on the cell wall. Figure 4-3 C also shows that refining induced great modifications of the fibers and a partial detachment of the macrofibrils. This phenomenon is particular visible in this case with a high refining degree of the pulps.

Nechyporchuk et al. (2015) also showed some non-fibrillated flocculated structures after ultrafine grinding, even for gels produced from bleached pulps. For the SE sample, we notice the presence of some regular shaped particles on the surface and between the fibrils (Figure 4-3-E). Their nature and composition are not clearly understood but they have been already observed but only in the case of MNFC gels produced from hardwood species (unpublished data). The most probable hypothesis is that these particles result from the crystallisation of xylanes after treatments. Considering the higher cellulose content compared to hemicelluloses (cellulose/hemicelluloses ratio about 5), we also cannot totally exclude the formation of cellulose nanocrystals during the treatments.

Moreover, AFM images (Figure 3-F) show the presence of other particles, evenly dispersed in the sample with a spherical shape. Indeed, in the literature, it has been reported that lignin is

depolymerized through aryl-ether scission producing small lignin fragments during SE process (Obame et al., 2019). The use of temperatures higher than the Tg of lignin makes the fragments mobile and facilitates their migration within the biomass sample. Lignin may then coalesce into spheres to minimize its surface area due to its hydrophobic nature (Vignon et al. 1995; Ehman et al. 2020; Yuan et al. 2021, Nader et al. 2022). Thus, based on these previous works for which such nanodroplets have been observed by AFM, it has been concluded that the globular particles present in our samples were composed of lignin.

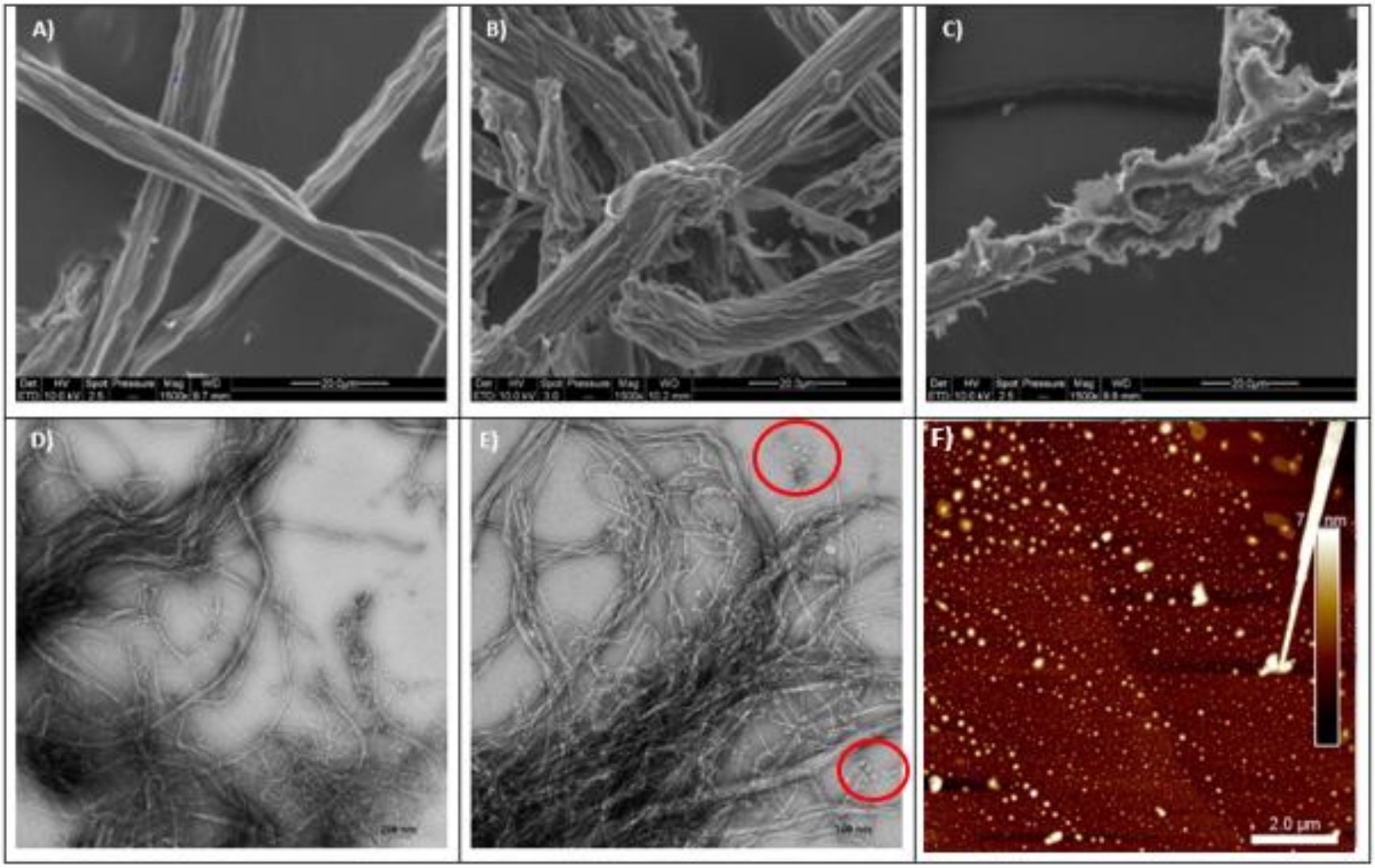


***Figure 4-3**: SEM images of (A) SC30, (B) SE30, (C) SE30R, TEM images of (D) SC30RM, (E) SE30RM and AFM image of (F) SE30RM.*

4.3.4. Quality index and energy consumption

During ultra-fine grinding process, the application of the same conditions (Method 1, see table 4-1) to all the fibrous suspensions was not adapted. For certain suspensions, grinding needed a very long-time leading to an important increase of the disk temperature and a very high energy consumption. It has been decided to adapt the disk rotation velocity of the Masuko grinder to decrease the grinding duration and the related energy consumption (Method 2, see table 4-1).

Figure 4-4 shows the quality index for all the gels obtained either after a conventional cooking in autoclaves, or after alkaline steam explosion, considering the two methods of grinding, as well as gels for which refining has been replaced by 3 steam explosions and finally for gels produced from bleached fibers. For these last two gels, method 1 was used.

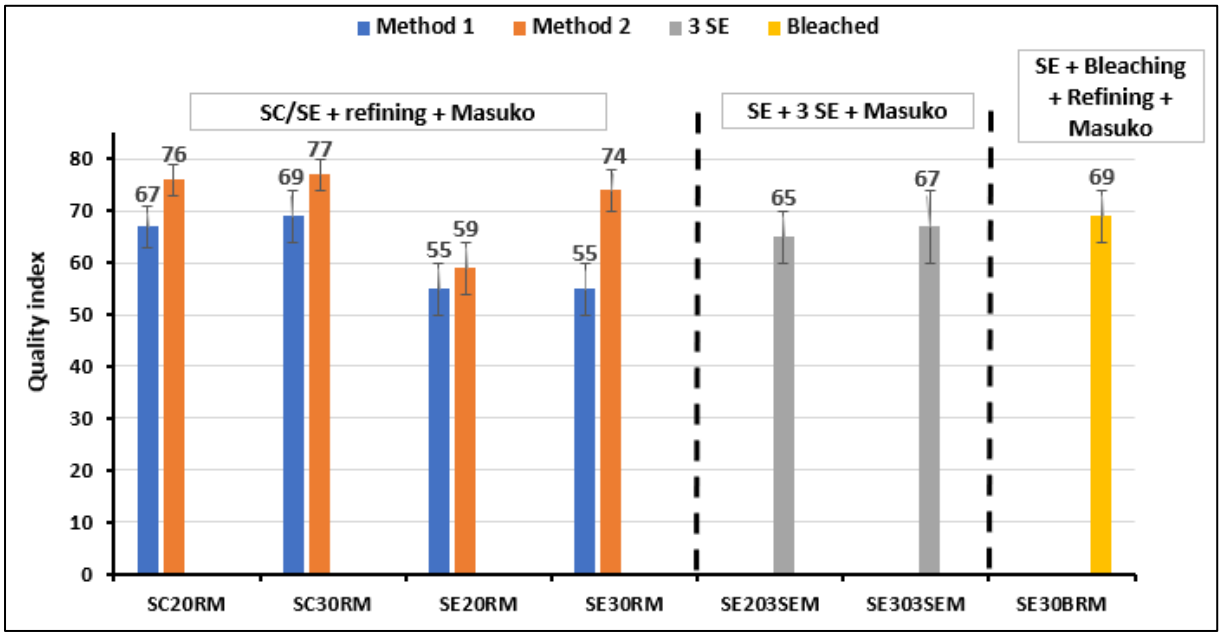


***Figure 4-4**: Quality index of the different L-MNFC and MNFC gels (3SE and bleached samples were produced according to Method 1).*

From these results, it appears that the produced L-MNFC have a QI ranging between 55 and 77. These results are comparable to the QI values of industrial MNFCs produced from bleached pulps by enzymatic treatments (Desmaisons et al., 2017). It also appears that the L-MNFCs produced by conventional cooking in autoclave have higher QI values than SE. That may be due to the higher removal of lignin during conventional cooking compared to SE. The application of 3 consecutive SE instead of the refining improved the QI of L-MNFCs even with the loss of fine elements by the successive washing and filtration (QI increased from ~55 to

~65). The optimization of this step will be necessary to further improve the L-MNFCs quality. The MNFCs produced from bleached SE pulp shows also an improvement of the QI. This result further demonstrates the relationship between QI and lignin content in L-MNFCs. It can also be noted that the modification of the speed to obtain a stable flow out of the Masuko (applying the method 2), increased the QI values for all the gels. This quality improvement is particularly noticeable for SE L-MNFCs for which the QI values are comparable to those produced by conventional cooking in autoclave and the bleached MNFCs. These results indicate that the process control of the grinding step is a crucial parameter for the quality of the L-MNFCs.

Figure 4-5 shows the correlation between the quality index and the specific energy consumption during refining and ultrafine grinding steps. For the SC pulps, the same specific energy was consumed during refining (= 300 kWh/t). Meanwhile, for SE pulps, the specific energy consumption during refining was 333 kWh/t and 133 kWh/t for SE20 and SE30, respectively. These results are in accordance with the evolution number of the PFI mill discussed before.

Nevertheless, almost all the specific energy consumption takes place during the ultrafine grinding step. Jonoobi et al. (2012) showed that grinding at low speed consumes less energy compared to high speed. Results present in figure 4-5 shows that the energy consumed greatly decreased when the grinding method was modified, especially for SE20RM for which the energy decreased from 32667 kWh/t to 14000 kWh/t. These results show that when we increased the grinding speed we successfully produced L-MNFCs and MNFCs with a lower energy consumption during the grinding step.

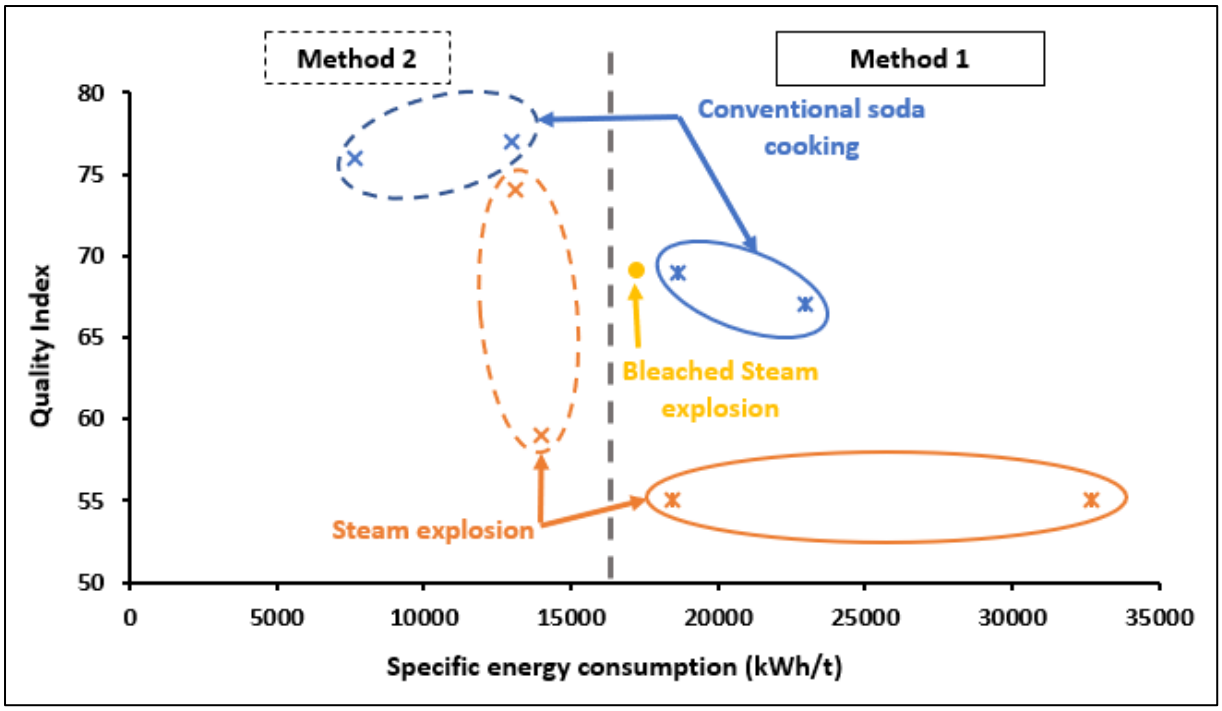


***Figure 4-5**: Relationship between quality index of L-MNFCs and MNFCs and specific energy consumption for the two methods used for grinding.*

4.4. Conclusion

In this work lignin containing micro and nano-fibrillated cellulose (L-MNFC) were produced from beech wood pulps through a sequential process starting by pulping using steam explosion or conventional soda cooking followed by a pretreatment (refining or 3 consecutive steam explosions) and a main mechanical treatment (ultrafine grinding). Obtained results showed that the steam explosion pulping leads to a higher yield pulps containing more lignin than conventional cooking in autoclave. SE fibers were more damaged due to the explosive defibration step. L-MNFCs gels contains in the two cases residual fibers, micro and nanofibrils. TEM images showed that some nanocrystals (cellulose or xylanes) were present on the surface and between the fibrils, meanwhile AFM images shows lignin nanodroplets dispersed in the SE L-MNFCs. Quality index values showed that the quality of the gels not only depends on the lignin content but also on the ultrafine grinding used method. These results suggest that SteamEx can advantageously replace conventional Alkali pulping and refining. Optimization of SE conditions is necessary to better understand the effect of lignin content on the quality of L-MNFCs. Finally, it has been demonstrated that the bleaching step was not required to obtain L-MNFCs with good quality.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of Labex Tec21 and LAbex Arbre for the thesis funding. Authors also acknowledge Isabelle Ziegler-Devin from the chromatography service of LERMaB where the sugars analysis was done (HPAE-PAD). We thank also Cecile Sillard and Bertine Khelifi from the microscopy service at LGP2 were the SEM and AFM imaging were performed. The authors thank the NanoBio-ICMG Platform (FR 2607, Grenoble) for granting access to the Electron Microscopy facility, Jean-Luc Putaux and Christine Lancelon-Pin from Cermav for the TEM images (https://icmg.univ-grenoble-alpes.fr/plateaux-techniques/pmiel-microscopie-electronique).

References

Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., & Anandjiwala, R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres : A novel approach. Carbohydrate Polymers, 86(4), 1468-1475. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.034

Bulota, M., Kreitsmann, K., Hughes, M., & Paltakari, J. (2012). Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly(lactic acid). Journal of Applied Polymer Science, 126(S1), E449-E458. https://doi.org/10.1002/app.36787

Chen, H., Nair, S. S., Chauhan, P., & Yan, N. (2019). Lignin containing cellulose nanofibril application in pMDI wood adhesives for drastically improved gap-filling properties with robust bondline interfaces. Chemical Engineering Journal, 360, 393-401. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.222

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

Cherian, B. M., Pothan, L. A., Nguyen-Chung, T., Mennig, G., Kottaisamy, M., & Thomas, S. (2008). A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56(14), 5617-5627. https://doi.org/10.1021/jf8003674

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

Desmaisons, J., Boutonnet, E., Rueff, M., Dufresne, A., & Bras, J. (2017). A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. Carbohydrate Polymers, 174, 318-329. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032

Dufresne, A. (2012). Nanocellulose : From nature to high performance tailored materials. De Gruyter. https://lib.hpu.edu.vn/handle/123456789/30932

Herrera, M., Thitiwutthisakul, K., Yang, X., Rujitanaroj, P., Rojas, R., & Berglund, L. (2018). Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from eucalyptus pulp. Cellulose, 25(5), 3121-3133. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1764-9

Horseman, T., Tajvidi, M., Diop, C. I. K., & Gardner, D. J. (2017). Preparation and property assessment of neat lignocellulose nanofibrils (LCNF) and their composite films. Cellulose, 24(6), 2455-2468. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1266-1

Jacquet, N., Vanderghem, C., Blecker, C., & Paquot, M. (2010). La steam explosion : Application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique. Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 6.

Jonoobi, M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2012). Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. Industrial Crops and Products, 40, 232-238. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.018

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

Kaushik, A., & Singh, M. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. Carbohydrate Research, 346(1), 76-85. https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.10.020

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

Kokta, B. V., & Ahmed, A. (1993). Explosion pulping of eucalyptus : A comparison with CTMP and CMP. Wood Science and Technology, 27(4). https://doi.org/10.1007/BF00195303

Luo, H., Zhang, H., Yue, L., Pizzi, A., & Lu, X. (2018). Effects of steam explosion on the characteristics of windmill palm fiber and its application to fiberboard. European Journal of Wood and Wood Products, 76(2), 601-609. https://doi.org/10.1007/s00107-017-1259-7

Martin-Sampedro, R., Eugenio, M. E., Moreno, J. A., Revilla, E., & Villar, J. C. (2014). Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery : Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment. Bioresource Technology, 153, 236-244. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.088

Nader, S., Guzman, F., Becar, R., Segovia, C., Fuentealba, C., Peirera, M., Mauret, E., & Brosse, N. (2022). Lignocellulosic Micro and Nanofibrillated Cellulose Produced by Steam Explosion for Wood Adhesive Formulations. Journal of Renewable Materials, 10(2), 263-271. https://doi.org/10.32604/jrm.2022.017923

Nechyporchuk, O. (2016). Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. Industrial Crops and Products, 24.

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

Obame, S. N., Ziegler-Devin, I., Safou-Tchima, R., & Brosse, N. (2019). Homolytic and Heterolytic Cleavage of β-Ether Linkages in Hardwood Lignin by Steam Explosion. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 67(21), 5989-5996. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01744

Park, C.-W., Han, S.-Y., Namgung, H.-W., Seo, P., Lee, S.-Y., & Lee, S.-H. (2017). Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibrils with Varying Chemical Compositions. BioResources, 12(3), 5031-5044. https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5031-5044

Rojo, 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., 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

Sauvageon, T., Lavoie, J.-M., Segovia, C., & Brosse, N. (2018). Toward the cottonization of hemp fibers by steam explosion – Part 1 : Defibration and morphological characterization. Textile Research Journal, 88(9), 1047-1055. https://doi.org/10.1177/0040517517697644

Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2011). 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

Sun, H., Wang, X., & Zhang, L. (2014). Preparation and Characterization of Poly(lactic acid) Nanocomposites Reinforced with Lignin-containing Cellulose Nanofibrils. Polymer Korea, 38(4), 464-470. https://doi.org/10.7317/pk.2014.38.4.464

Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : A review q. Bioresource Technology, 11.

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

Tuzzin, G., Godinho, M., Dettmer, A., & Zattera, A. J. (2016). Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes. Carbohydrate Polymers, 148, 69-77. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.045

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, X., Sun, H., Bai, H., & Zhang, L. (2014). Thermal, Mechanical, and Degradation Properties of Nanocomposites Prepared using Lignin-Cellulose Nanofibers and Poly(Lactic Acid). BioResources, 9(2), 3211-3224. https://doi.org/10.15376/biores.9.2.3211-3224

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.

Bilan

Dans cette étude, la production de gels de L-MNFC a été expérimentée par SteamEx suivie par un raffinage au PFI ou 3 steamEx consécutives et finalement un broyage au Masuko. La cuisson conventionnelle à la soude a également été utilisée pour produire des pâtes sans défibrage explosif. Des MNFCs blanchies ont été également produites pour étudier l'effet du blanchiment sur les propriétés finales. Les avantages du procédé SteamEx comprennent un temps de séjour nettement plus court et une plus grande flexibilité d'utilisation.

Les principales conclusions qu'on peut tirer sont :

- La SteamEx permet l'obtention des pâtes lignocellulosiques avec un taux de lignine ainsi qu'un rendement plus élevés qu'une cuisson conventionnelle.
- Les pâtes obtenues par cuisson conventionnelle présentent des comportements identiques pendant le raffinage. Elles sont raffinées plus rapidement que les pâtes obtenues par SteamEx. Le raffinage de la pâte blanchies est comparable aux pâtes obtenues par cuisson conventionnelle. Le comportement au raffinage est directement lié au taux de lignine. Les pâtes possédant un taux de lignine faible sont raffinées plus rapidement que celles possédant un taux de lignine élevé. Néanmoins, la longueur des fibres et le pourcentage des éléments fins peut aussi affecter le raffinage : la pâte obtenue après SteamEx en présence de 30 % est raffinée plus rapidement malgré un taux de lignine élevé (8%). Cette pâte possède les fibres les plus courts et le pourcentage d'éléments fins le plus élevé.
- Morphologiquement, les pâtes obtenues par SteamEx et raffinées possèdent des fibres plus courtes avec un pourcentage d'éléments fin plus élevé. Les fibres contenant moins de lignine sont moins larges. L'effet du blanchiment se traduit par une diminution du diamètre liée à la diminution du pourcentage de lignine. L'emploi de 3 SteamEx au lieu du raffinage conduit à une diminution du diamètre et une perte des éléments fins pendant le lavage. Le broyage améliore la fragmentation des fibres (diminution du diamètre et augmentation du pourcentage d'éléments fins).
- La SteamEx abime la paroi des fibres et permet l'obtention des nanoparticules de lignine dispersées dans les suspensions de L-MNFCs. Des structures non fibrillées et

floculées sont aussi présentes. Par hypothèse, la formation de ces structures peut être liée à la cristallisation de la cellulose ou des xyalnes pendant le traitement.

- L'indice de qualité des L-MNFCs dépend de la teneur en lignine. Les L-MNFCs produits par cuisson conventionnelle possèdent des indices de qualité supérieurs à celles obtenues par SteamEx (3% et 8-12% de lignine respectivement).
- L'application de 3 SteamEx consécutives au lieu du raffinage permet d'améliorer l'indice de qualité.
- L'adaptation de la vitesse du broyage du Masuko, permet d'améliorer l'indice de qualité des L-MNFCs en diminuant l'énergie consommée au cours de cette étape.

Annexe 2

La composition chimique des pâtes cellulosiques est présentée dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4: *Composition chimique des pâtes cellulosiques.*

Sample	Chemical composition (%)				
	Toluene-EtOH extractibles	Lignin	Hemicelluloses	Cellulose	Total
BW	6.53	21.88 ± 0.15	22.67 ± 0.92	39.96 ± 1.61	**91.04**
SC20	1.00	3.08 ± 0.14	16.77 ± 0.16	73.56 ± 0.92	**94.41**
SC30	1.18	3.24 ± 0.11	16.75 ± 0.45	72.49 ± 0.67	**93.66**
SE20	3.40	11.7 ± 0.34	15.31 ± 0.36	61.68 ± 0.90	**92.09**
SE30	0.12	8.44 ± 0.38	10.83 ± 0.60	72.71 ± 0.69	**92.10**
SE30B	0.00	2.13	12.00	80.62	**94.75**

Tableau 4-5: Indice de qualité des différents gels de L-MNFCs.

M/NFC suspension	Turbidity	Nanosized fraction	Macrosized fraction	Young's modulus	Quality index
BWSC20RM (2)	298 ± 4	59 ± 3	11.53 ± 5.55	10.95 ± 0.21	76 ± 3
BWSC30RM (2)	303 ± 5	57 ± 3	5.69 ± 1.80	8.81 ± 0.22	77 ± 3
BWSE20RM (2)	587 ± 38	36 ± 3	7.98 ± 4	8.02 ± 0.53	59 ± 5
BWSE30RM (2)	472 ± 8	90 ± 2	29.19 ± 16.8	9.34 ± 0.52	74 ± 4
BWSC20RM (1)	418 ± 11	48 ± 1	13.48 ± 11.6	9.67 ± 0.45	67 ± 4
BWSC30RM (1)	531 ± 7	50 ± 5	5.01 ± 3.1	9.17 ± 0.82	69 ± 5
BWSE20RM (1)	601 ± 18	44 ± 4	15.03 ± 6.3	6.23 ± 0.62	55 ± 5
BWSE30RM (1)	681 ± 19	43 ± 2	11.30 ± 9.3	7.01 ± 0.33	55 ± 5
BWSE30BRM	614 ± 23	69 ± 3	10.05 ± 7.4	9.40 ± 0.60	69 ± 5
BWSE203SEM	663 ± 27	66 ± 5	8.19 ± 2.8	8.57 ± 0.51	65 ± 5
BWSE303SEM	513 ± 12	70 ± 1	8.57 ± 16.3	6.20 ± 0.86	67 ± 7

Chapitre 5 : Renforcement des adhésifs Urée-Formaldéhyde par des L-MNFCs d'écorce d'Eucalyptus globulus

Préambule

La cellulose étant le polymère naturel le plus abondant au monde et possédant des propriétés physiques et mécaniques intéressantes spécialement à l'échelle nanométrique est utilisé dans différents domaines d'application. L'utilisation des nanofibres de cellulose comme renforts pour les adhésifs demeure un nouveau domaine de recherche.

Pas ou très peu de travaux de recherche ont parlé de l'introduction des L-MNFCs (nanofibres de cellulose contenant la lignine) dans les formulations des adhésifs. La plupart des travaux se sont concentrés sur les MNFCs totalement blanchies pour ce type d'application ainsi que d'autres.

L'objectif de ce cinquième chapitre est alors d'étudier l'effet des L-MNFCs produits à partir de l'écorce d'eucalyptus par un procédé de steamEx suivi de raffinage et de broyage au Masuko sur les propriétés physiques et mécaniques des adhésifs. L'introduction de différents taux de L-MNFCs dans la formulation des adhésifs Urée-Formaldéhyde a été étudié. Ces adhésifs ont été ensuite utilisé pour produire des panneaux de particules qui ont été caractérisés à leur tours.

Ce chapitre a été publié dans Journal of Renewable materials. En plus, les résultats seront présentés sous forme d'une communication orale à la conférence internationale EPNOE (7th International Polysaccharide Conference) qui aura lieu du 11 au 15 Octobre 2021 à Nantes.

Lignocellulosic Micro and Nanofibrillated Cellulose Produced by Steam Explosion for Wood Adhesive Formulations

Saad Nader[1,2], Felipe Guzman[3], Raphael Becar[1], César Segovia[4], Cecilia Fuentealba[3], Miguel Peirera[3], Evelyne Mauret[2], Nicolas Brosse[1*]

***[1]**Laboratoire d'Etude et de Recherches sur le Matériau Bois (LERMaB-GP4W), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France.

[2]Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), Grenoble INP – Pagora, 461 rue de la papeterie, Saint Martin d'Hères, France

[3]Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Coronel, Chile

[4]Centre d'Essais TEchnique LORrain (CETELOR), 27 Rue Philippe Séguin, 88000 Épinal, France

*Corresponding Author: Nicolas Brosse, email: nicolas.brosse@univ-lorraine.fr

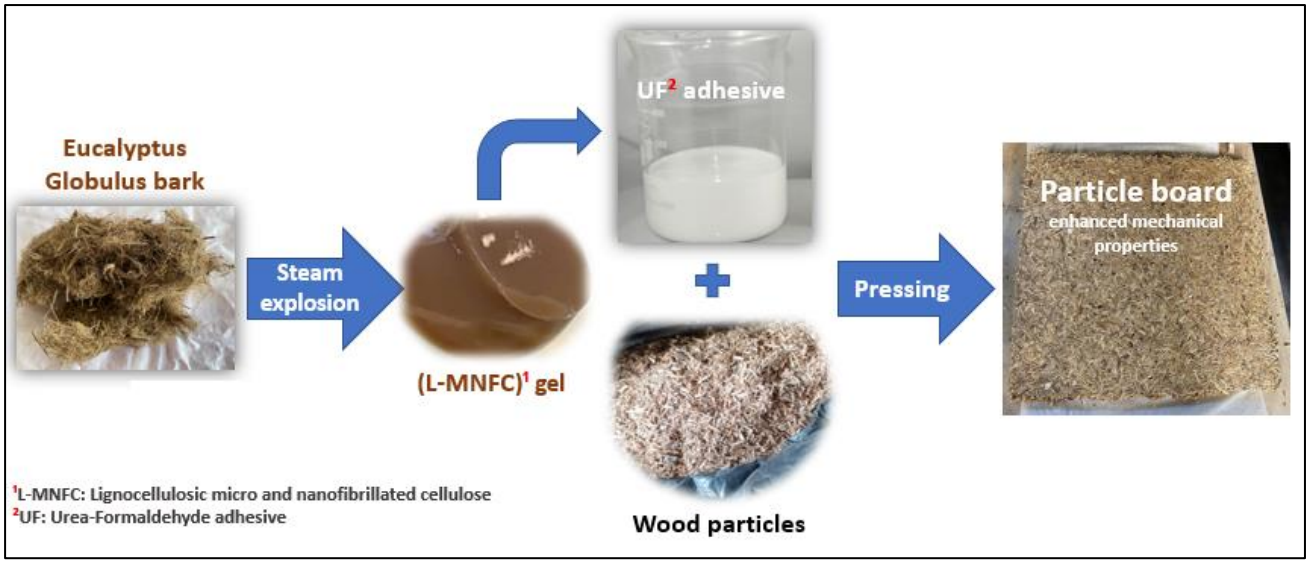
Received: XXXX Accepted: XXXX

ABSTRACT

The reinforcing impact of Lignocellulosic micro and nanofibrillated cellulose (L-MNFCs) obtained from *Eucalyptus Globulus* bark in Urea-Formaldehyde UF adhesive was tested. L-MNFCs were prepared by an environmentally friendly, low-cost process using a combination process involving steam explosion followed by refining and ultra-fine grinding. Obtained L-MNFCs showed a web-like morphology with some aggregates and lignin nanodroplets. They present a mixture of residual fibers and fine elements with a width varying between 5 nm to 20 µm, respectively. The effects of the addition of low amounts of L-MNFCs (1 % wt.) on the properties of three different adhesives (Urea-Formaldehyde UF, Phenol-Formaldehyde PF, and Tannin-Hexamine TH) were studied by the evolution of the pH, the viscosity, and the mechanical properties. Results showed that the viscosity of PF and UF adhesives increased with the addition of L-MNFCs, unlike TH. Meanwhile, the addition led to better mechanical behavior for the three adhesives. Particleboards were then prepared using modified UF with L-MNFCs and tested. Results showed that an amount of 1 % wt. of L-MNFCs was sufficient to increase the internal bonding by ≈ 67 %, the modulus of elasticity by ≈ 43 %, and the modulus of rupture by ≈ 29 %.

KEYWORDS

Lignocellulosic microfibrils, *Eucalyptus Globulus* bark, wood adhesives, steam explosion, wood panels.



Graphical abstract

5.1. Introduction

Cellulose is used in many new applications because of its outstanding properties, especially at the nanoscale. Owing to their high specific surface area, micro and nano fibrillated cellulose (MNFC) exhibit attractive physical and mechanical properties [1-2]. MNFCs are generally produced by the combination of different processes, which mainly by mechanical treatments, i.e. homogenization, grinding, refining, extrusion and steam explosion [3-9].

The crystalline part of cellulose has an elastic modulus of about 138 GPa and a strength of up to 10 GPa [10]. Therefore, a combination of MNFCs with other materials is widely studied to improve their performance. Indeed, MNFCs can be used to replace oil-based products in different applications like nanocomposites, films, or nanopapers [2,11-12]. However, the high cost of the production process of MNFCs is the most important obstacle for their broad utilization.

In most of the papers, MNFCs are produced using bleached pulps (lignin-free pulps) [13]. Several papers have shown that MNFCs can be also produced from unbleached or partially bleached pulps. In this case, they are referred to as lignocellulosic micro and nanofibrillated cellulose (L-MNFCs). Solala et al. [14] showed in their review paper that L-MNFCs can be extracted from different lignocellulosic sources such as empty palm fruit bunches, wheat straw, banana, jute, pineapple, triticale straw, sunflower stalks, bamboo. In previous work in our team, we worked on the valorization of *Eucalyptus globulus* bark, a harvesting residue, as

a feedstock for the extraction of L-MNFCs using steam explosion (SteamEx) pretreatment [15]. Compared to bleached pulps, unbleached lignocellulosic materials have many advantages including the use of low-cost feedstock and production process (about 50 % cost reduction) and the use of an environmentally-friendly process (elimination of chemicals used for bleaching) [16]. To the best of our knowledge, no sufficient works were published to valorize the low-cost L-MNFCs in terms of applications.

Using MNFC as an additive to wood adhesives remains a novel area of research, with the first articles published in 2009 and 2010 [10]. In a study, Veigel et al. [17] prepared oriented strand board using fortified adhesives with cellulose nanofibrils (CNF). They concluded that the addition of 1% wt. CNF suspension leads to optimal performance in adhesives when tested against 0 and 3 % wt. suspensions. The 1 % wt. suspension showed the best internal bonding and bending strength. Jiang et al. [18] produced similar results with a 0.96 % CNF suspension performing the best against 0.64 % and 1.28 %, even though starch-based adhesives were used for that study. These authors also concluded that the addition of CNF greatly increases the adhesive viscosity, which therefore the addition of CNF is limited to a certain concentration. Previously, in our team, Cui et al. [19] showed that the addition of CNF to tannin-based adhesives enhances the mechanical properties of the produced panels. Thermomechanical analysis has demonstrated that tannin-based adhesives reinforced with 2 % CNF displayed the best mechanical resistance performance. Thermomechanical analysis results were confirmed by the results of the internal bonding strength, modulus of elasticity, and modulus of rupture of particleboards produced with these tannin-based adhesives. The presence of CNF seems not to affect the water resistance of the produced particleboards.

This paper presents the utilization of low-cost L-MNFCs produced by steam explosion to valorize *Eucalyptus globulus* barks, a harvesting residue, in wood adhesive applications. The originality of the project is the valorization of L-MNFCs isolated from raw Eucalyptus bark by a low-cost process. The effect of L-MNFCs on the physical and mechanical properties of Urea-Formaldehyde, Phenol-Formaldehyde, and Tannin-Hexamine adhesives is examined. The production and the characterization of wood panels using Urea-formaldehyde adhesives reinforced with L-MNFCs are also described.

5.2. Materials and methods

5.2.1. Materials

For the preliminary study, Tannin-Hexamine (TH), Phenol-Formaldehyde (PF), and Urea-Formaldehyde (UF) adhesives were used. Tannin was extracted with hot water from Pinus radiata bark provided by ACCSA sawmill (Los Ángeles, Chile). Commercial PF and UF adhesives were obtained from Resinas del Bío-Bío S.A. (Coronel, Chile). L-MNFCs were produced from *Eucalyptus globulus* bark following the method proposed in previous work [15]. For comparative purposes, bleached MNFC produced at UDT from bleached eucalyptus pulp (CMPC S.A.) were also used. For the validation test, particleboards were produced using UF adhesive and wood particles provided by Companie Française du Panneau (CFP), Lure, France.

5.2.2. Preliminary adhesive tests

Tannin-hexamine adhesive obtained from tannin powder (93.5 % wt.) was mixed with hexamine (40 % concentration) to get 7 % hexamine solids with respect to solids percentage of tannin. Water was then added to obtain a mixture with a solid content of 35 % wt. The PF as well as the UF adhesives were already in liquid form.

1 % wt. of L-MNFC and bleached MNFCs gels with respect to the percent of solids in each adhesive was added in all trials, apart from the control samples (which were not reinforced with any material). Deionized water was added to achieve equal moisture between samples. An Ultra Turrax device was used to mix the samples for 1 - 2 minutes at 8,000 rpm and room temperature.

The pH of each modified adhesive sample was tested using a Hanna pH meter by Equilab.

The samples were heated to 25°C, and the viscosity was then measured using a rotational viscometer by Fungilab, model Smart L, set to 20 rpm using spindle TL7.

The adhesives' bond strengths were tested using an Automated Bonding Evaluation System (ABES) machine. This machine allows obtaining both the curing kinetics and the performance of the adhesive bond in a vast variety of conditions of temperature and pressing time. To carry out the tests, the adhesives were applied to wood veneers with a marked area of 100 mm^2. The spread rate of the adhesive was studied at 100, 150, and 200 g/m^2 and was analyzed for 30, 60, 90, and 120 seconds at 160°C. A computer connected to the ABES machine collected

strength data through the ABES software.

5.2.3. Particle boards preparation and testing

For adhesive reinforcement, three dosage levels of L-MNFC (0.5, 1.0, and 1.5 % wt.) in the gel form (to prevent agglomeration) were incorporated into the UF adhesive. UF without L-MNFC represents the comparative standard. Mixtures were prepared manually.

To test prepared mixtures, 25 milligrams of mixtures were coated on one side of two wood chips with dimensions of 5 mm × 20 mm. The modulus of elasticity was measured by a thermal mechanical analyzer (Mettler TMA 40) equipped with a data processing software (STARe). The tests were performed with a heating rate of 10°C/min from 25 to 250°C and three-point bending TMA mode.

One-layer particleboards of 350 × 350 × 14 mm^3 dimensions were prepared by heat pressing at 25 kg/cm^2 (maximum pressure), and 195°C for 7.5 min. 10% wt. (based on dry wood particles) of the adhesive were added. The particleboards were tested according to the international European standard to measure the internal bonding strength in the dry state EN 312. The modulus of elasticity and the modulus of rupture were determined according to the EN 310. The thickness swelling after 24 hours immersion in cold water was determined according to the EN 317.

5.3. Results and discussion

5.3.1. L-MNFCs production

In previous work, we discussed the production of L-MNFCs using an environmentally friendly combinative process. Unbleached *Eucalyptus globulus* bark was pretreated by steam explosion (200°C, 8 minutes) in alkali conditions (20 % wt.). Obtained pulp was refined and ground in an ultra-fine grinder until the formation of L-MNFCs gels. The procedure and the comprehensive characterization of unbleached L-MNFCs were described in a previous paper [15]. Table 5-1 summarizes the composition and characteristics of the obtained L-MNFCs.

***Table 5-1**: Properties of L-MNFCs produced by SteamEx [15].*

Properties	L-MNFC
Cellulose	24 % - 26 %
Hemicelluloses	4.5 %
Lignin	3 % -4 %
Number of residual fibers	2.0 x 10^3 fibers/g
Number of fine elements	2.5 x 10^6 fines/g
Residual fibers' length	300 µm
Fines' Length	26 µm - 31 µm
Residual fibers' width	22 µm
Fines' width	5 nm - 100 nm

Results in table 5-1 show that the obtained L-MNFCs contain 24 % - 26 % cellulose, 4.5% hemicelluloses, and 3 % - 4 % lignin. The gels are composed of residual fibers and fine elements (lengths lower than 200 µm) with a ratio fines/residual fiber of 1.25 x 10^3. After ultrafine grinding, residual fibers and fine elements have a length of 300 µm and 22 µm respectively. Concerning the width, it was seen that obtained gels contain 1 % - 2 % wt. residual fibers with a width of 22 µm and 98 % - 99 % wt. fine elements with a width of 5 nm - 100 nm. These results show that the L-MNFC produced are composed of macro, micro, and nano-lignocellulosic fibers.

AFM analysis showed the gels are formed of aggregated L-MNFCs with some isolated fibrils with the presence of nanodroplets of lignin (Fig 5-1-B). AFM images of obtained L-MNFC are shown in Figure 5-1.

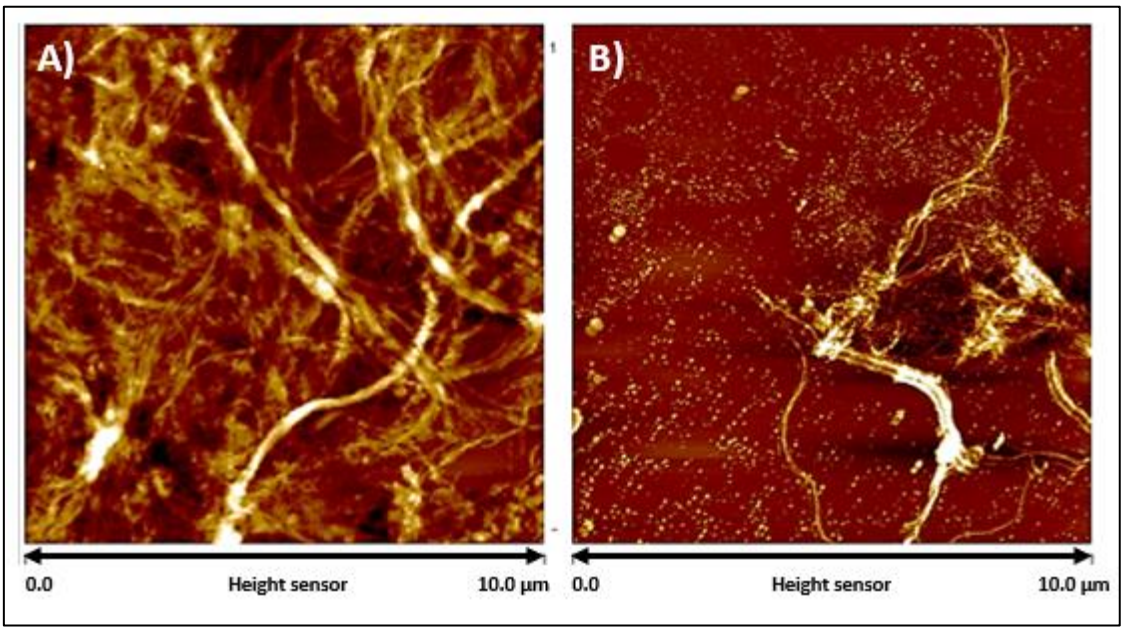


***Figure 5-1**: AFM height images of L-MNFC (A) diluted to 10^3 % wt., (B) diluted to 10^5 % wt.*

5.3.2. Adhesive testing

Adhesive formulations of PF, UF, and TH containing 1% wt. of L-MNFC or bleached MNFCs were prepared and characterized. Table 5-2 gives the viscosity and pH of all the formulations studied.

***Table 5-2**: viscosity and pH measurements of adhesive samples with and without the addition of 1% L-MNFCs and bleached MNFCs.*

Sample	Viscosity (cP)	pH
PF + L-MNFCs	2089	13.76
PF + bleached MNFCs	1874	13.82
Control PF adhesive	663	13.77
UF + L-MNFCs	1567	13.31
UF + bleached MNFCs	1345	13.12
Control UF adhesive	568	13.26
TH + L-MNFCs	411	7.31
TH + bleached MNFCs	628	7.20
Control TH adhesive	850	7.36

Table 5-2 shows that no significant change in the pH values was observed. Results show a strong increase in viscosity with the addition of L-MNFCs into PF and UF adhesives from 663 cP to 2,089 cP and from 568 cP to 1,567 cP, respectively. It was also observed that the viscosity increased from 663 cP to 1874 cP and from 568 cP to 1,345 cP for the addition of bleached MNFCs into PF and UF adhesives respectively. This increase in viscosity is the result of a strong inter-fibers bonding in the matrix. Interestingly, L-MNFCs resulted in a higher viscosity increase than bleached ones. For TH the opposite trend was observed with a decrease of viscosity with the addition of bleached and L-MNFCs (from 850 cP to 628 cP and 411 cP respectively). It can be deduced that the addition of MNFCs or L-MNFCs to the adhesives causes a viscosity increase. Cellulose fibrils have a slightly negatively charged surface that causes repulsion between the fibers. Karppinen [20] showed that at a low pH there is a high viscosity and low surface charge, indicating a strong fiber network. When the pH increased, the surface charge increased, and the viscosity decreased. At a very high pH, carboxylic groups and hydroxyl groups of cellulose dissociate into negatively charged groups leading to a viscosity increase. This tendency suggests that the PF and UF samples, with their high pH values, should have a high viscosity. However, the TH samples had a moderate pH and did show lower viscosities and lower bonding strengths than PF.

The adhesives bond strengths were tested for all the formulations. The evolutions of bond strengths (in N/m^2) as a function of the dosage of the adhesive (in g/mm^2) are given in Fig. 5-2. PF and UF adhesives led to comparable results (6 N/m^2 - 8 N/m^2) significantly better than those obtained with TH (2 N/m^2 - 3 N/m^2). It appears that the addition of MNFCs and L-MNFCs improved the bonding strength. This can be explained by the fact that MNFCs and L-MNFCs play an important role in the impact resistance of the adhesive. They act as a load transfer medium so they can resist crack propagation [21]. Moreover, it was found in this work that the use of low-cost L-MNFCs produced by steam explosion from unbleached *Eucalyptus globulus* bark gives promising results, especially for the UF adhesive.

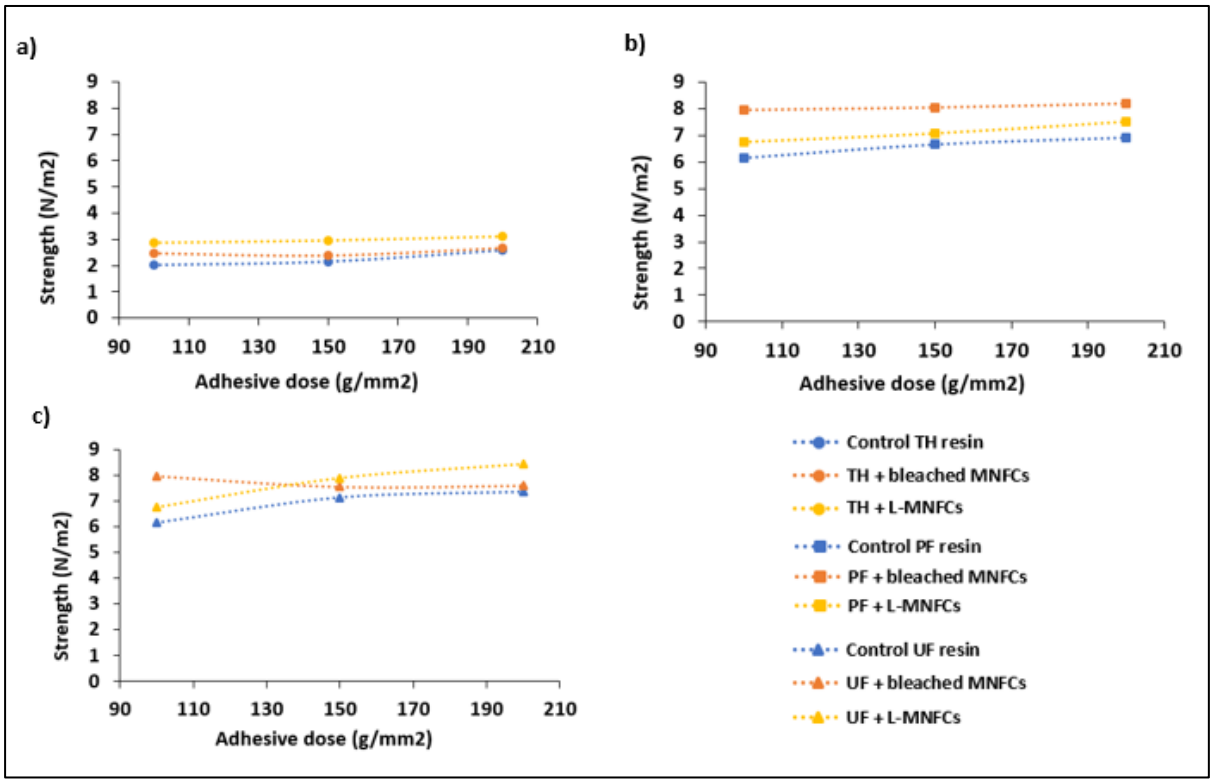


***Figure 5-2**: Evolution of the adhesive's strengths with the dosage of a) TH, b) PF and c) UF adhesives modified with 1% wt. L-MNFCs and bleached MNFCs at 160°C for 90 sec.*

The influence of the content of L-MNFCs (0 % - 1.5 % wt.) in UF adhesive on the mechanical strength has been studied by a thermomechanical analysis in bending according to a technique already reported in previous work [19]. The evolution of the modulus of elasticity for UF adhesive in the function of the temperature is shown in Figure 5-3. It appears that the addition of L-MNFCs can enhance the mechanical properties. 1 % of L-MNFCs gives the best performance with a maximum modulus of elasticity value of 4,900 MPa. When the content increases further than 1%, the performance of the adhesive decreases. That can be explained

by the decrease in the content of the adhesive (replaced by L-MNFCs) leading to the decrease of the mechanical properties.

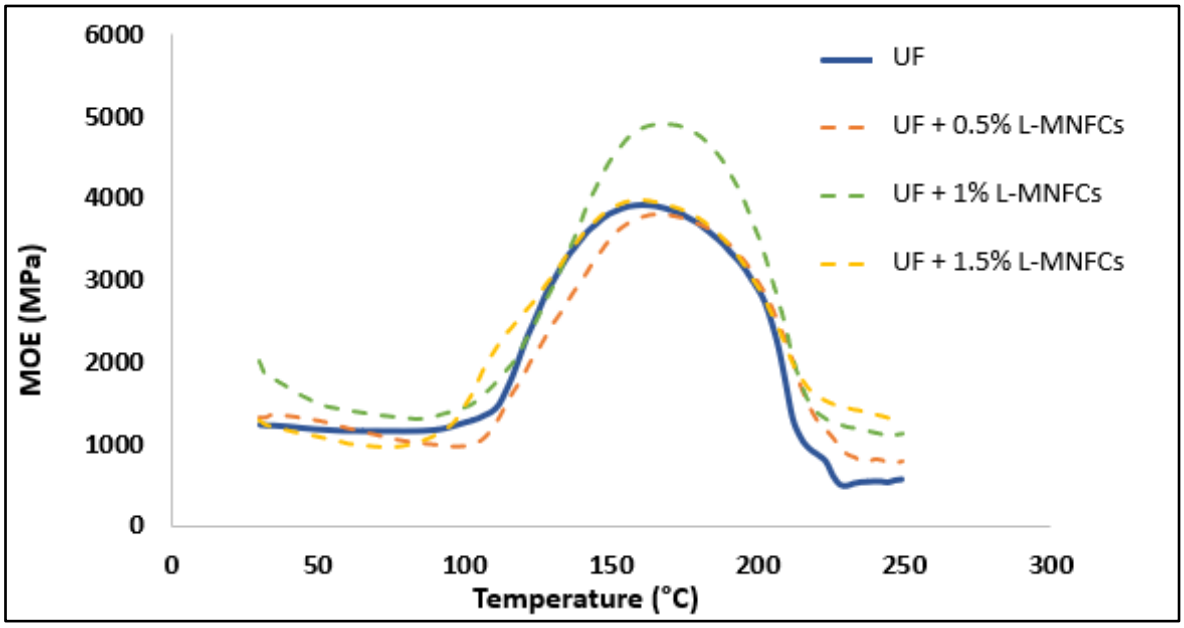


Figure 5-3: Thermomechanical analysis of UF adhesive with and without L-MNFCs

5.3.3. Mechanical properties of particleboards prepared with UF adhesive modified or not by addition of L-MNFCs

One-layer wood particleboards were prepared using a UF adhesive containing from 0 % wt. to 1.5 % wt. of L-MNFCs. The data in figure 5-4-A shows the internal bonding and the data in figure 5-4-B the modulus of elasticity and the modulus of rupture of the particleboard with and without the addition of L-MNFCs into the adhesive formulation. Results showed the addition of L-MNFCs in the adhesive formulation improved the panel strength. That can be explained by the stress transfer from the UF adhesive into the L-MNFCs and by the increased wood-adhesive interaction due to the reaction of the methylol groups of UF adhesive and the hydroxyl groups of L-MNFCs [22-23]. The highest internal bonding strength values (0.4 MPa – 0.5 MPa) were obtained for the content of L-MNFCs of 0.5 % wt. and 1 % wt. A further increase in the content of L-MNFCs decreased the internal bonding strength which was still higher than the control panel (0.3 MPa). This is due to the fact that a higher content of added L-MNFCs leads to the formation of agglomeration causing an easier crack propagation into the adhesive

matrix [21]. It has also been shown that the modulus of elasticity and modulus of rupture increased with L-MNFCs content, the optimum values being obtained for 0.5 % wt. - 1% wt.

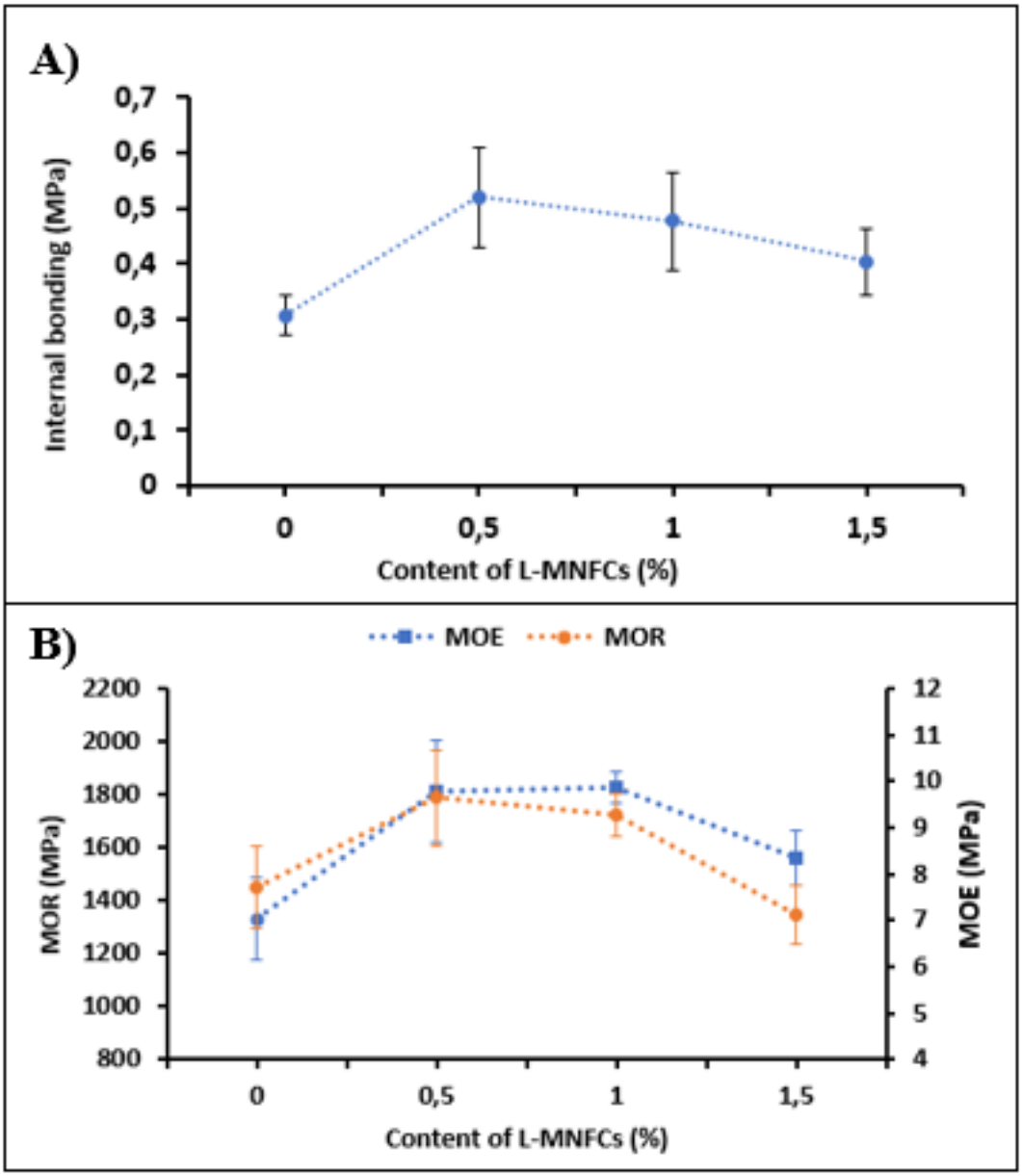


Figure 5-4: *(A) Internal bonding strength of the particleboards prepared with and without L-MNFCs, (B) modulus of elasticity (MOE) and modulus of rupture (MOR) of the particleboards prepared with and without L-MNFCs.*

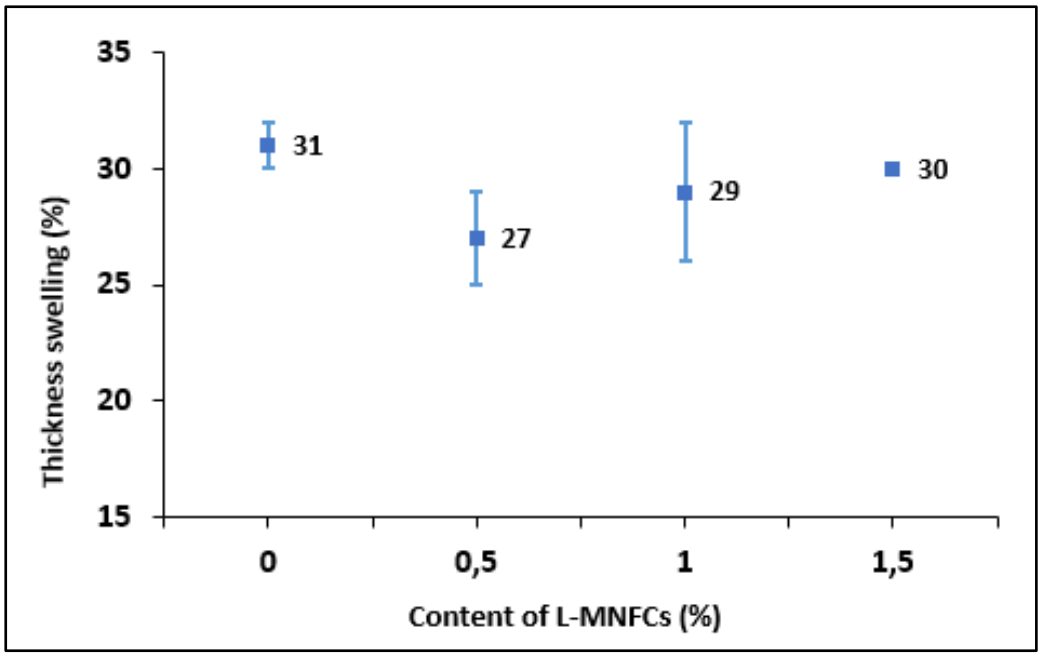


***Figure 5-5**: Thickness swelling of the particleboards prepared with and without L-MNFCs.*

In a study, Neelamana et al. [21], added cellulose nanofibers isolated from banana fibers to reinforce PF composites matrix. They found that a small amount of MNFCs induced a significant increase in tensile strength (+142 %), flexural strength (+280 %), and impact strength (+133 %). They attributed this increase to the interconnected web-like structure of the nanofibers. Krishnan K et al. [22] studied the effect of cellulose nanofibers on the mechanical properties of polypropylene/polystyrene composites. Tensile modulus of the composite increased by +168 % after the addition of 0.5 % wt. MNFC.

The evaluation of the water resistance of wood particleboards bonded with UF adhesive reinforced or not with L-MNFCs is shown in Figure 5-5. The swelling of the panel after 24 h immersion in cold water slightly decreased after the addition of L-MNFCs. The thickness swelling seems not to be affected by the presence of MNFCs. Cui et al. [19] showed that the addition of MNFCs to tannin adhesives enhances the mechanical properties of the produced particleboards. Best properties were obtained for a 2 % wt. MNFCs addition.

5.4. Conclusion

It was demonstrated in this work that the addition of Lignocellulosic micro and nanofibrillated cellulose (L-MNFC) produced by steam explosion from low-cost feedstock to a UF adhesive significantly improved the properties of the adhesive formulation. The addition of 1 % wt. of L-MNFCs increased the viscosity and the performance of the adhesive. From the

particleboards produced, the measurement of internal bonding strength, moduli of elasticity and rupture, and thickness swelling confirmed this beneficial effect. This study showed that steam explosion of wood coproducts can constitute an easy and cheap way to produce cellulose nanofibers for further industrial applications.

Acknowledgments

Saad NADER gratefully acknowledges Sarah TROILO and the Companie Française du Panneau (CFP), Lure, France for providing us the materials for the wood panel production.

Funding statment

The authors gratefully acknowledge the financial support of Labex Tec21 and Labex Arbre for the thesis funding. This work was also supported by the Franco-Chilean EcosSud Collaborative Program C18E05, ANID PIA/Apoyo CCTE AFB170007 of Universidad de Concepción.

Conflicts of interests

The authors declare that they have no conflicts of interest to report regarding the present study.

References

1. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., et al. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. Angewandte Chemie International Edition, 50(24), 5438-5466.
2. Dufresne, A. (2012). Nanocellulose.Berlin, Boston: De Gruyter.
3. Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. Industrial Crops and Products, 93, 2-25.
4. Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. Journal of applied polymer science: polymer Symposia. (United States) (Vol. 37, No. CONF-8205234-Vol. 2). ITT Rayonier Inc., Shelton, WA.
5. Gane, P.A.C., Schoellkopf, J., Gantenbein, D., Oftringen, S. (2014). Process for the production of nanofibrillar suspensions. US 8,871,057 B2.

6. Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. European Polymer Journal, 43(8), 3434-3441.
7. Ho, T. T. T., Abe, K., Zimmermann, T., Yano, H. (2015). Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. Cellulose, 22(1), 421-433.
8. Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Jacob, M., Thomas, S., et al. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. Carbohydrate Polymers, 86(4), 1468-1475.
9. Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B. M., Bismarck, A., Blaker, J. J., et al. (2011). Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. Bioresource technology, 102(2), 1988-1997.
10. Veigel, S., Müller, U., Keckes, J., Obersriebnig, M., Gindl-Altmutter, W. (2011). Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. Cellulose, 18(5), 1227-1237.
11. Ahola, S., Österberg, M., Laine, J. (2008). Cellulose nanofibrils—adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. Cellulose, 15(2), 303-314.
12. Siró, I., Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. Cellulose, 17(3), 459-494.
13. Albornoz-Palma, G., Ching, D., Valerio, O., Mendonça, R. T., Pereira, M. (2020). Effect of lignin and hemicellulose on the properties of lignocellulose nanofibril suspensions. Cellulose, 1-17.
14. 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.
15. Nader, S., Brosse, N., Khadraoui, M., Fuentealba, C., Ziegler-Devin, I., et al. (2021). Lignocellulosic micro and nanofibrils obtained from *Eucalyptus table* barks: comparative study between steam explosion and conventional cooking. (Submitted to be published).
16. Sixta, H. (2006). Handbook of pulp. Wiley.
17. Veigel, S., Rathke, J., Weigl, M., & Gindl-Altmutter, W. (2012). Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. Journal of Nanomaterials, 2012.

18. Jiang, W., Tomppo, L., Pakarinen, T., Sirviö, J. A., Liimatainen, H., Haapala, A. T. (2018). Effect of cellulose nanofibrils on the bond strength of polyvinyl acetate and starch adhesives for wood. BioResources, 13(2), 2283-2292.
19. Cui, J., Lu, X., Zhou, X., Chrusciel, L., Deng, Y., et al. (2015). Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (Pinus pinaster L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. Annals of forest science, 72(1), 27-32.
20. Karppinen, Anni. 2018. I Am Looking to Improve My Rheology in Difficult Ph Ranges: Where Do I Look?. https://www.exilva.com/blog/microfibrillated-cellulose-stable-over-wide-ph-range.
21. Neelamana, I. K., Thomas, S., Parameswaranpillai, J. (2013). Characteristics of banana fibers and banana fiber reinforced phenol formaldehyde composites-macroscale to nanoscale. Journal of Applied Polymer Science, 130(2), 1239-1246.
22. Asha Krishnan, K., Jose, C., Rohith K.R., George, K. E. (2015). Sisal nanofibril reinforced polypropylene/polystyrene blends: Morphology, mechanical, dynamic mechanical and water transmission studies. Industrial Crops and Products, 71, 173-184.
23. Ayrilmis, N., Lee, Y. K., Kwon, J. H., Han, T. H., & Kim, H. J. (2016). Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose. Building and Environment, 97, 82-87.

Bilan

L'objectif de ce chapitre était de valoriser les L-MNFCs produits à partir de l'écorce d'Eucalyptus par l'application dans le domaine des adhésifs du bois.

Compte tenu des résultats de cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

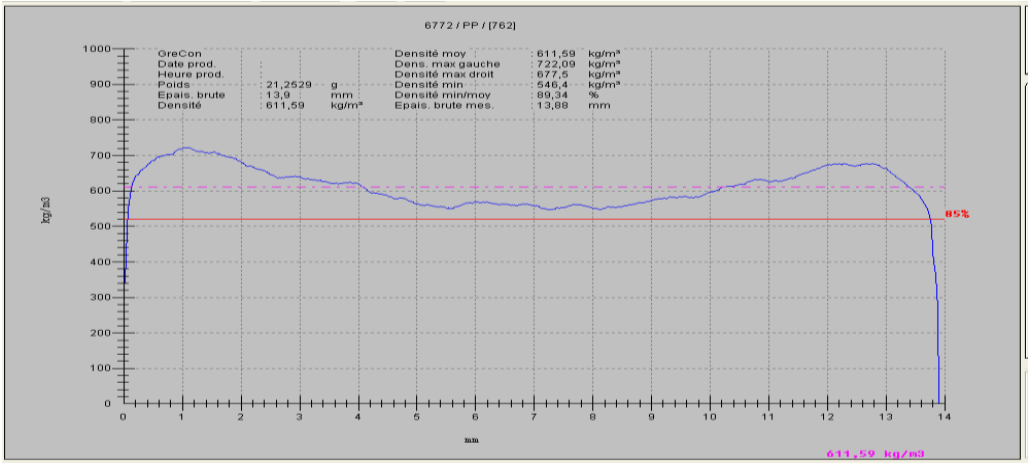
- L'addition des L-MNFCs aux adhésifs augmente la viscosité grâce aux fortes liaisons interfibrillaires dans la matrice.
- Les L-MNFCs agissent comme un support de transfert de charge et peuvent donc résister à la propagation des fissures lors de l'application d'une contrainte.
- Les L-MNFCs améliorent les propriétés mécaniques quand ils sont ajoutés à un taux inférieur ou égal à 1%. L'ajout d'une teneur plus élevée conduit à la formation d'agglomérations qui facilitent la propagation des fissures dans la matrice.

Cette étude a montré que l'explosion à la vapeur des coproduits du bois peut constituer un moyen facile et bon marché de produire des nanofibres de cellulose pour des applications industrielles ultérieures.

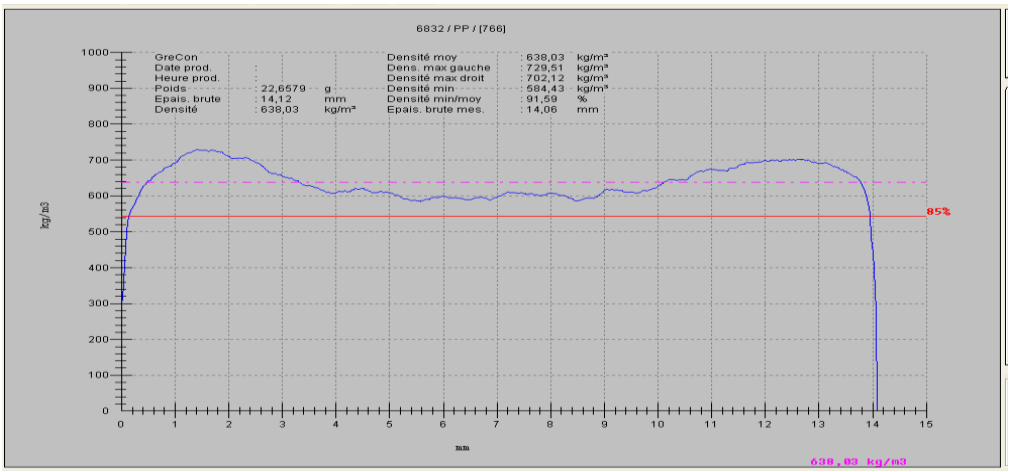
Annexe 3

Le profil de densité a été mesuré avec un analyseur de densité par rayons X. La longueur, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon (coupé à 50 x 50 mm) ont été mesurées de façon précise à l'aide d'un pied à coulisse. L'analyseur mesure le profil de densité brut des échantillons de panneau transversalement par rapport à l'épaisseur. Les rayons X traversent l'échantillon et sont absorbés partiellement en fonction de sa densité. L'énergie du rayonnement non absorbé est enregistrée et le rayonnement résiduel qui traverse l'échantillon donne la mesure de densité.

Les figures suivantes montrent les profils de densité des panneaux témoins et celui avec l'UF+1% L-MNFC, respectivement.

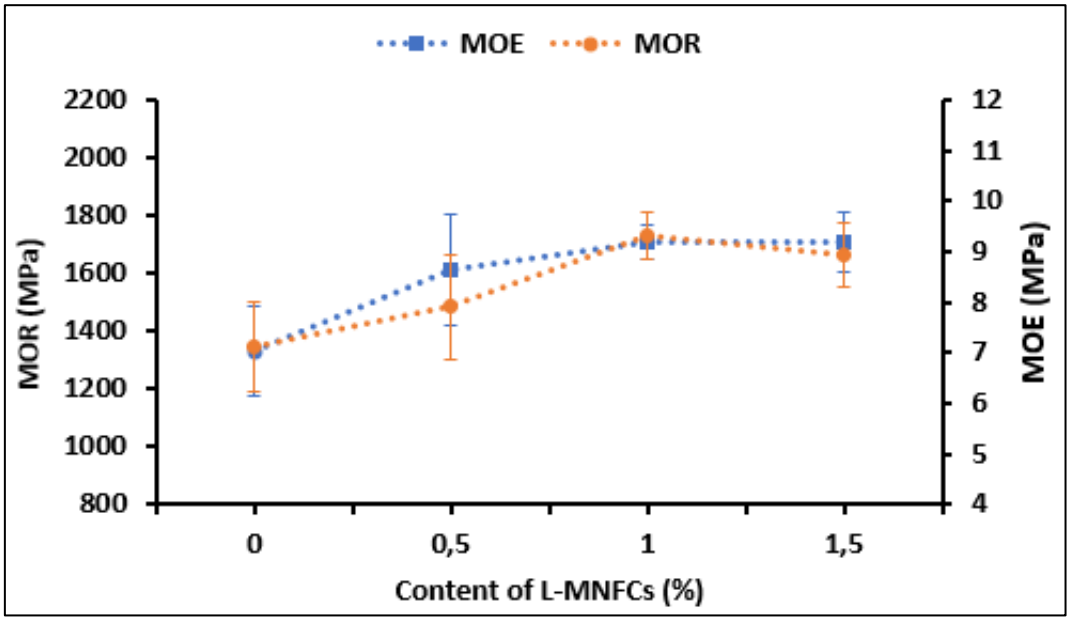


Profil de densité du panneau témoin (UF seul)



Profil de densité du panneau (UF + 1% L-MNFC)

La figure suivante montre les modules d'élasticité et les modules de rupture des panneaux collés avec l'adhésif UF modifié avec des L-MNFCs produits par cuisson conventionnelle suivi de raffinage et de broyage au Masuko.



Modules d'élasticité (MOE) et de rupture (MOR) des panneaux collés par UF modifié avec UF modifié avec des L-MNFCs (méthode conventionnelle).

Nous constatons le même comportement avec les L-MNFCs produits par steamEx. Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues après l'ajout de 1% de L-MNFCs à la formulation de l'adhésif UF.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis de développer un procédé de production de la cellulose micro et nanofibrillée contenant de la lignine (L-MNFCs). Deux matières premières, le bois de hêtre et l'Ecorce d'*Eucalyptus globulus* ont été utilisées. Ces deux biomasses constituent deux nouvelles matières premières qui n'ont jamais été étudiées pour ce type d'application. Le procédé de production consiste à utiliser l'explosion à la vapeur comme prétraitement permettant d'isoler les fibres de cellulose en gardant toutefois des hémicelluloses et de la lignine sur les fibres. Ce procédé est réalisé dans un pilote d'explosion à la vapeur, ce qui est différent des études citées dans la bibliographie utilisant un simple autoclave. Dans notre cas, la montée en pression jusqu'à 20 bar et une dépression soudaine peuvent permettre le détachement des fibres suite à l'hydrolyse des hémicelluloses et à la dégradation de lignine d'une part et aux forces de cisaillement d'autre part. Un procédé de raffinage vient ensuite aider à la défibration et couper les fibres. L'application de trois explosions à la vapeur consécutives a été testée dans le but de comparer leur effet à celui du raffinage. Les pâtes ont été ensuite broyées au Masuko jusqu'à la formation de gels de L-MNFCs. Les études incluent aussi les différentes techniques de caractérisations chimiques, morphologiques et mécaniques des produits obtenus. Les L-MNFCs ont été utilisées dans deux domaines d'applications : les nanopapiers et le renforcement des adhésifs pour le bois.

Les résultats des deux premières études ont montré que le procédé d'explosion à la vapeur est un prétraitement qui peut être envisagé pour la production de L-MNFCs. Les avantages de ce procédé sont les suivants :

- La mise en pâte est réalisable par explosion à la vapeur avec des temps de séjour dans le réacteur beaucoup plus courts en gardant des propriétés comparables à une cuisson conventionnelle.
- La composition chimique des pâtes obtenues est comparable à celle des pâtes obtenues par un procédé de cuisson conventionnel. La teneur en lignine des pâtes explosées reste légèrement plus élevée mais ce résultat est lié à des temps de réaction plus courts.

- Les images de microscopie ont montré que les fibres traitées par explosion à la vapeur ont une surface plus abimée. Ceci est dû aux forces de cisaillement créées lors de l'étape de la défibration explosive provoquant le détachement d'une partie de lignine résiduelle de la surface des fibres en formant des nanoparticules.
- Les pâtes explosées et raffinées possèdent des fibres plus courtes et une quantité plus grande d'éléments fins que les pâtes obtenues par cuisson conventionnelles.

L'utilisation de trois explosions à la vapeur consécutives peut remplacer le raffinage. Les pâtes obtenues possèdent des fibres présentant des diamètres inférieurs aux pâtes raffinées par le PFI. Une perte des éléments fins est observée, qui est due à une aux étapes de lavage/filtration après chaque explosion. Les effets positifs de l'explosion à la vapeur sont donc probablement sous-estimés dans ce travail, compte tenu de cette perte en éléments fins.

Le broyage au Masuko permet l'isolement des L-MNFCs mais les conditions de broyage doivent être adaptées à chaque suspension fibreuse. L'application des mêmes conditions à toutes les suspensions peut en effet aboutir dans certains cas à l'augmentation à la fois de la durée du procédé et de la consommation énergétique. L'adaptation des conditions de broyage à chaque suspension fibreuse permet de diminuer la consommation énergétique en améliorant de surcroît la qualité des L-MNFCs obtenues.

Les nanopapiers obtenus à partir des L-MNFCs possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. Le module de Young est compris entre 8-9 GPa et 8-11 GPa pour les L-MNFCs produits à partir de l'écorce d'eucalyptus et du bois de hêtre, respectivement.

Le renforcement des adhésifs de bois par des L-MNFCs a été étudié comme deuxième application dans ce travail de thèse. Pour cela, des adhésifs Urée-Formaldéhyde ont été utilisée. Les L-MNFCs ont été ajoutées à différents dosages à la formulation des adhésifs. Ces derniers ont été utilisés ensuite pour coller des panneaux de particules qui ont été testés pour étudier l'effet des L-MNFCs sur les propriétés mécaniques. L'introduction des L-MNFCs dans la formulation adhésive améliore les propriétés mécaniques. Ceci se traduit par la capacité des L-MNFCs à absorber les chocs causés par des contraintes et à empêcher la propagation de la fissuration au sein de la matrice. Les taux de L-MNFCs ne doivent pas dépasser 1% par rapport à la masse de l'adhésif. Au-delà de ce taux, des agglomérats se forment, ce qui crée des points faibles au sein de la matrice et diminue les propriétés mécaniques.

Du point de vue des perspectives, le calcul de l'énergie consommée durant le procédé d'explosion à la vapeur demeure un point que nous n'avons pas pu aborder. L'application de ce procédé au niveau industriel (ou un pilote de plus grande taille) permettrait de mieux comprendre l'effet du changement d'échelle et de valider nos conclusions. L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions fibreuses constituerait un moyen pour mieux comprendre les différences du comportement de ces suspensions lors du broyage au Masuko. Ceci permettrait d'optimiser ce procédé de broyage. Le couplage des techniques de caractérisation élémentaire aux techniques microscopiques pourrait également être intéressant pour mieux caractériser les différents éléments présents dans les gels de L-MNFCs. Ceci permettrait aussi de localiser la lignine et les hémicelluloses résiduelles et de mieux comprendre leurs effets sur la qualité. Enfin, il faudrait caractériser de façon plus poussée nos matériaux en vue d'applications spécifiques en évaluant en particulier les propriétés barrière aux gaz, l'énergie de surface des nanopapiers et leur comportement en atmosphère humide voire au contact de l'eau liquide, compte tenu de la présence de lignine en quantité non négligeable.

Résumé

La cellulose micro et nanofibrillée (MNFC) présente des propriétés remarquables avec des applications de haute valeur ajoutée dans divers domaines. Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté aux MNFC contenant de la lignine (L-MNFC) produites à partir de différentes matières lignocellulosiques. Cependant, les procédés de production actuels de L-MNFC consomment beaucoup d'énergie, ce qui limite leur utilisation.

L'explosion à la vapeur (SteamEx) est un procédé de prétraitement de la lignocellulose efficace, accessible à l'échelle industrielle. L'objectif de cette étude est de proposer un procédé peu énergivore et respectueux de l'environnement, impliquant un prétraitement par SteamEx, afin de fabriquer des L-MNFC à partir de bois de hêtre et d'écorce d'Eucalyptus globulus, ensuite valorisées dans les nanopapiers et le renfort des adhésifs du bois.

L'originalité de cette étude est double :

- Des L-MNFC avec différentes teneurs en lignine sont produites à partir du bois de hêtre et d'écorce d'eucalyptus (deux biomasses différentes assez peu étudiées pour la production de MNFC, en particulier l'écorce d'eucalyptus).
- La cuisson produisant les pâtes cellulosiques (mise en pâte) a été réalisée dans un appareil SteamEx combinant les effets de la délignification alcaline et du défibrage explosif. La mise en pâte a été suivie d'un raffinage avant une étape de broyage jusqu'à la formation de gels de L-MNFC. Leur composition chimique, leur morphologie et leurs propriétés mécaniques ont été étudiées.

Les résultats ont démontré la possibilité de produire des L-MNFC par SteamEx. Elles présentent une qualité comparable à celle des L-MNFC produites par des procédés classiques (impliquant des traitement chimiques et/ou enzymatiques) tout en bénéficiant d'un temps de production plus court. La SteamEx favorise le détachement de la lignine des fibres en formant des nanoparticules sphériques qui se dispersent ensuite dans les gels de L-MNFC.

- Les L-MNFC produites à partir d'écorce d'eucalyptus sont formées de microfibrilles de diamètre compris entre 5 et 100 nm et d'éléments plus grossiers. Possédant des indices de qualité de ≈ 60, elles sont utilisées comme renforts dans les adhésifs Urée-Formaldéhyde afin d'améliorer les propriétés mécaniques des panneaux de particules.
- Les L-MNFC produites à partir de bois de hêtre présentent des indices de qualité compris entre 60 et 80. Ces L-MNFC sont utilisées pour fabriquer des nanopapiers possédant des modules de Young de 8 – 9 GPa.

Mots clés : Explosion à la vapeur ; cellulose micro et nanofibrillée contenant de la lignine ; bois de hêtre ; écorce d'*Eucalyptus globulus* ; procédé respectueux de l'environnement ; nanolignine ; broyage au Masuko.

Abstract

Steam explosion (SteamEx) is an efficient lignocellulose pretreatment process, accessible on an industrial scale. The objective of this study is to propose an energy-efficient and environmentally friendly process, involving a pre-treatment by SteamEx, in order to manufacture L-MNFC from beech wood and Eucalyptus globulus bark, then used for the production of nanopapers and the reinforcement of wood adhesives.

The originality of this study is twofold:

- L-MNFC with different lignin contents are produced from beech wood and eucalyptus bark (two understudied biomasses for MNFC production, in particular eucalyptus bark).
- The cooking step of the raw material (pulping) was carried out in a SteamEx apparatus combining the effects of alkaline delignification and explosive defibration. Pulping was followed by a refining and a grinding step. The chemical composition, morphology and mechanical properties of the produced L-MNFC gels and nanopapers have been studied.

The results demonstrated the possibility of producing L-MNFC by SteamEx. They havea quality comparable to that of L-MNFC produced by conventional processes (involving chemical and/or enzymatic treatments) while benefiting from a shorter reaction time. SteamEx promotes the detachment of lignin from the fibers by forming spherical nanoparticles dispersed in the L-MNFC gels.

- The L-MNFC produced from eucalyptus bark are formed of nanofibrils with diameters between 5 and 100 nm and coarser elements. With quality indices of ≈ 60, they are used as reinforcements in Urea-Formaldehyde adhesives to improve the mechanical properties of particleboard.
- The L-MNFC produced from beech wood presents quality index between 60 and 80. They are used to produce nanopapers with Young's moduli of 8 - 9 GPa.

Keywords: steam explosion; micro and nanofibrillated cellulose containing lignin; beech wood; *Eucalyptus globulus* bark; Environmentally friendly process; nanolignin; Masuko grinding.