

Table des Matières

Avant-propos.....	i
Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Mots Clés.....	iv
Table des Matières.....	v
Liste des Figures.....	ix
Liste des Tableaux.....	xii
Liste des Équations.....	xiii
Liste des Abréviations.....	xiv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Problématique.....	1
1.2 Approche du sujet.....	2
1.3 Objectifs et stratégie de recherche.....	3
Chapitre 2 - Revue de littérature.....	4
2.1 Nanofibres de cellulose.....	4
2.1.1 Description et propriétés.....	4
2.1.2 Méthodes de préparation de la nanocellulose.....	8
2.1.2.1 Traitement mécanique.....	8
2.1.2.2 Bioprocédés.....	10
2.1.2.3 Prétraitements.....	10
2.1.2.4 Applications.....	17
2.1.2.5 La nanocellulose dans l'environnement.....	18

2.2	Modification de la nanocellulose.....	18
2.2.1	Hydrophobicité.....	20
2.2.2	Adsorption physique.....	23
2.2.2.1	Les surfactants.....	23
2.2.2.2	Technique Layer-by-Layer.....	25
2.2.3	Adsorption chimique.....	27
2.2.3.1	Estérification.....	28
2.2.3.2	Éthérification.....	30
2.2.3.3	Amidation.....	32
2.2.3.4	Greffage de polymères par activation des groupements hydroxyles.....	34
2.2.3.5	Click Chemistry.....	35
Chapitre 3 - Matériel et Méthodes.....		37
3.1	Formation du gel de nanocellulose.....	37
3.1.1	Oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la pâte Kraft.....	37
3.1.2	Détermination de la teneur en carboxylates.....	38
3.1.3	Détermination de la siccité.....	39
3.1.4	Formation du gel de nanocellulose.....	39
3.1.5	Lyophilisation.....	41
3.2	Réaction d'amidation.....	41
3.2.1	Précis mécanistique.....	41
3.2.2	Mode opératoire.....	43
3.2.3	Étude de différents paramètres.....	43
3.3	Réaction d'estérification.....	44
3.3.1	Généralités.....	45
3.3.2	Mode opératoire.....	46
3.3.3	Conditions opératoires.....	46
3.4	Techniques d'analyse.....	47
3.4.1	Spectroscopie infrarouge FTIR.....	47
3.4.2	Analyse XPS.....	48
3.4.3	Microscopie électronique à balayage.....	50

3.4.4	Microscopie électronique à transmission (MET)	51
3.4.5	Mesure d'angle de contact	52
Chapitre 4 - Résultats et discussions		54
4.1	Formation de la nanocellulose	54
4.1.1	Caractérisation du gel de nanocellulose	55
4.1.1.1	Dosage des carboxylates	55
4.1.1.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	57
4.1.1.3	Analyse par spectrométrie infrarouge	58
4.2	Introduction à l'hydrophobisation de la nanocellulose	59
4.3	Hydrophobisation via la voie d'amidation (EDC/NHS)	61
4.3.1	Conditions classiques	61
4.3.1.1	Analyse FTIR	62
4.3.1.2	Analyse XPS	63
4.3.1.3	Rendement de couplage de la réaction d'amidation	67
4.3.1.4	Observation MEB	68
4.3.2	Analyse des différents paramètres	70
4.3.2.1	Effet de la température	70
4.3.2.2	Effet du rapport massique	73
4.3.2.3	Étude du temps de réaction	75
4.3.2.4	Effet du taux de carboxylates	77
4.3.2.5	Effet de solvant	80
4.4	Hydrophobisation via la voie d'estérification	82
4.4.1	Conditions classiques	83
4.4.1.1	Analyse FTIR	83
4.4.1.2	Analyse XPS	84
4.4.1.3	Rendement de couplage de la réaction d'estérification	87
4.4.1.4	MEB	88
4.4.2	Étude de divers paramètres	89
4.4.2.1	Effet du MEI	89

4.4.2.2	Effet de la température	91
4.4.2.3	Effet du rapport massique	93
4.4.2.4	Effet du temps de réaction.....	95
4.4.2.5	Effet de solvant	97
4.5	Comparaison des deux procédés d'hydrophobisation	100
4.5.1	Mesure de l'angle de contact.....	100
4.5.2	Dispersion dans les solvants polaires et non polaires.....	102
4.5.3	Superhydrophobicité.....	104
	Conclusion	106
	Bibliographie.....	108

Liste des Figures

Figure 2.1 : Structure d'une fibre de cellulose	5
Figure 2.2 : Structure chimique de la cellulose	6
Figure 2.3 : Représentation schématique des NFC et des NCC	8
Figure 2.4 : Structure du TEMPO	12
Figure 2.5 : Oxydation de la cellulose par le TEMPO - Mécanisme général.....	13
Figure 2.6 : Schéma décrivant l'obtention des nanofibres individualisées	14
Figure 2.7 : Structure du 4-acétamido TEMPO	15
Figure 2.8 : Schéma général de l'hydrophobisation de la nanocellulose.....	19
Figure 2.9 : Caractérisation de la surface du matériau avec l'angle de contact.....	21
Figure 2.10 : Comparaison des modèles Wenzel et Cassie-Baxter	22
Figure 2.11 : Schéma d'un tensioactif	23
Figure 2.12 : Modification en surface de la cellulose selon la méthode de Gonçalves et coll.	26
Figure 2.13 : Différentes réactions chimiques dans la littérature.....	27
Figure 2.14 : Réaction d'acétylation	28
Figure 2.15 : Estérification de la nanocellulose par les chlorures d'acides gras	29
Figure 2.16 : Structure de l'anhydride octadecenyl succimide.....	30
Figure 2.17 : Réaction de silylation.....	31
Figure 2.18 : Structure du limonène et du myrcène	32
Figure 2.19 : Réaction d'amidation avec un diisocyanate	33
Figure 2.20 : Suite de la réaction d'amidation avec le carbodiimidazole.....	34
Figure 2.21 : Schéma réactionnel pour activer les groupements hydroxyles.....	34
Figure 3.1 : Montage pour le dosage des carboxylates	38
Figure 3.2 : Schéma de fabrication du gel de nanocellulose	39
Figure 3.3 : Montage de défibrillation de la cellulose oxydée	40
Figure 3.4 : Mécanisme d'amidation avec le système EDC / NHS	42
Figure 3.5 : Réaction de l'AKD avec les groupements hydroxyles de la nanocellulose.....	45
Figure 3.6 : Spectrophotomètre utilisé pour les IR	48
Figure 3.7 : Spectrophotomètre de photoélectrons à rayons X (XPS)	50

Figure 3.8 : Microscope électronique à balayage.....	51
Figure 3.9 : Microscope électronique à transmission	52
Figure 3.10 : Appareil de mesure d'angle de contact FTA 4000	53
Figure 4.1 : Dosage conductimétrique des carboxylates dans la nanocellulose.....	55
Figure 4.2 : Micrographie MET de nanofibres de cellulose obtenues par traitement mécanique de la pâte oxydée	57
Figure 4.3 : Spectre IR de la pâte kraft; de la nanocellulose oxydée; et de la nanocellulose oxydée protonée par HCl	59
Figure 4.4 : Réaction d'amidation étudiée	60
Figure 4.5 : Réaction d'estérification étudiée	60
Figure 4.6 : Spectres FTIR du gel de nanocellulose (modifié et non modifié)	62
Figure 4.7 : Spectre du produit issu de la réaction d'amidation dans les conditions classiques.....	64
Figure 4.8 : Pourcentage atomique pour le TOCgel pur et le TOCgel amidé	64
Figure 4.9 : Spectres de déconvolution du carbone C 1s (à gauche) du TOCgel et (à droite) du TOCgel amidé	65
Figure 4.10 : Déconvolution de la bande d'absorption N1s.....	66
Figure 4.11 : Imagerie MEB du gel de nanocellulose amidé	68
Figure 4.12 : Image MET de la nanocellulose amidé.....	69
Figure 4.13 : Spectres FTIR à différentes températures du gel amidé.....	71
Figure 4.14 : Imagerie MEB du produit amidé à T = 50°C	73
Figure 4.15 : Spectres FTIR à différents rapport massique du gel amidé.....	74
Figure 4.16 : Spectres FTIR à différents temps de réaction du gel amidé	76
Figure 4.17 : Spectres FTIR à différents taux de carboxylates du gel amidé.....	78
Figure 4.18 : Histogramme du pourcentage atomique pour chacun des taux de carboxylates considérés.....	79
Figure 4.19 : Spectres FTIR des solvants utilisés lors de la réaction d'amidation	81
Figure 4.20 : Spectre FTIR du gel de nanocellulose estérifié par l'AKD.....	83
Figure 4.21 : Spectre du produit issu de la réaction d'estérification.....	85
Figure 4.22 : Pourcentage atomique du TOCgel pur et du TOCgel estérifié.....	85
Figure 4.23 : Déconvolution du bande d'absorption C1s pour le TOCgel pur (à gauche) et du TOCgel estérifié (à droite).....	86

Figure 4.24 : Imagerie MEB du gel de nanocellulose estérifié.....	88
Figure 4.25 : MET de la nanocellulose estérifiée.....	89
Figure 4.26 : Spectres IR concernant la variation du MEI.....	90
Figure 4.27 : Spectres FTIR quant à l'évolution de la température du gel estérifié.....	92
Figure 4.28 : Spectres FTIR quant à l'évolution du rapport massique du gel estérifié.....	94
Figure 4.29 : Spectres FTIR quant à l'évolution du temps de réaction du gel estérifié.....	96
Figure 4.30 : Spectres FTIR des différents solvants utilisés lors de la réaction d'estérification.....	98
Figure 4.31 : Angle de contact pour chacun des procédés (amidation à gauche et estérification à droite).....	100
Figure 4.32 : Angle de contact en fonction du temps pour les deux procédés.....	101
Figure 4.33 : TOCgel pur dans l'hexane (à gauche) et dans l'eau (à droite).....	103
Figure 4.34 : Dispersion dans l'eau et dans l'hexane (à gauche le produit amidé et à droite le produit estérifié).....	103
Figure 4.35 : Surface lisse versus surface rugueuse pour l'amidation.....	105

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 :	Caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source	7
Tableau 3.1 :	Paramètres de la réaction d'amidation.....	44
Tableau 3.2 :	Paramètres de la réaction d'estérification.....	47
Tableau 4.1 :	Bandes de vibrations de la nanocellulose oxydée	58
Tableau 4.2 :	Paramètres de base pour la réaction d'amidation	61
Tableau 4.3 :	Conditions de réaction pour l'effet de la température	70
Tableau 4.4 :	Conditions de réaction pour l'observation de l'effet du rapport massique.....	74
Tableau 4.5 :	Conditions de réaction pour l'effet de la cinétique.....	75
Tableau 4.6 :	Conditions de réaction pour l'effet du taux de carboxylates	77
Tableau 4.7 :	Conditions de réaction pour l'observation de l'effet du solvant	80
Tableau 4.8 :	Conditions classiques pour la réaction d'estérification	82
Tableau 4.9 :	Paramètres pour l'étude de l'effet du MEI.....	90
Tableau 4.10 :	Paramètres pour l'étude de la variation de la température.....	91
Tableau 4.11 :	Paramètres pour l'étude de la variation du temps de réaction	93
Tableau 4.12 :	Paramètres servant à l'étude de la variation du temps de réaction.....	96
Tableau 4.13 :	Paramètres permettant d'étudier l'effet du solvant	98

Liste des Équations

Equation 2.1 : $\text{NaOCl} + \text{NaBr} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaBrO}$	14
Equation 2.2 : N-hydroxylamine + NaBrO → Ion Nitrosonium + NaBr	14
Equation 2.3 : $\text{RCHO} + 3 \text{HClO}_2 \rightarrow \text{RCOOH} + \text{HCl} + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	16
Equation 2.4 : N-hydroxylamine + NaOCl → Ion Nitrosonium + NaCl.....	16
Equation 2.5 : $\cos \theta^* = r * \cos \theta_e$	21
Equation 2.6 : $\cos \theta_e = \gamma_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1$	22
Equation 3.1 : $\text{Siccité} = 100 - \left(\frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{humide}}} \times 100 \right)$	39
Equation 3.2 : $h\nu = E_c + E_l + W_s$	49
Equation 4.1: Taux de carboxylates = $\frac{[\text{NaOH}] * (V_2 - V_1)}{m_{\text{pâte seche}}}$	56
Equation 4.2 : Rendement de couplage (%) = $\left(\frac{\text{DO}}{\text{DO}_1} \right) \times 100$	67
Equation 4.3 : Rendement de couplage(%) = $\left(\frac{m(\text{AKD})}{m(\text{AKD}) + m(\text{TOCgel})} \right) \times 100$	90

Liste des Abréviations

- AKD : Dimère d'alkylcétène
- ATG : Analyse thermogravimétrique
- DMAC : Diméthylacétamide
- DMF : Diméthylformamide
- EDC : 1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide
- FTIR : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
- HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
- MEB : Microscopie Électronique à Balayage
- MEI : Méthylimidazole
- MET : Microscopie Électronique à Transmission
- NHS : N-hydroxysuccinimide
- NCC : Nanocristaux de cellulose
- NFC : Nanofibres de cellulose
- ODA : Octadecylamine
- PAA : Acide polyacrylique
- PAH : Acide polyallylamine
- PLA : Acide polylactique
- TEMPO : 2,2,6,6-tetraméthylpiperidin-1-oxyl

TOCgel : Gel de nanocellulose (TEMPO Oxidized Cellulose gel)

XPS : Spectroscopie des photoélectrons X

Chapitre 1 - Introduction

L'avènement des tablettes, vecteurs de la dématérialisation de l'information, comme les fermetures d'usines à papiers sont autant de défis auxquels l'industrie papetière canadienne se doit de faire face. Bien que l'on observe au niveau mondial une augmentation progressive du papier de l'ordre de 2,5% par année [1], il n'est pas question ici de papier journal, mais de papiers sanitaires, d'emballages ou encore de papiers spéciaux ayant une fonctionnalité nouvelle et innovante.

C'est pourquoi les entreprises locales, pour contrer la pression des pays émergents, cherchent de nouveaux marchés et recentrent leurs activités vers des pôles plus porteurs. L'un d'entre eux est la nanocellulose. Son utilisation peut intervenir dans l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée tels que les matériaux composites en tant que renfort.

1.1 Problématique

Compte tenu de leur grande fonctionnalité, de leur surface spécifique élevée, de leurs propriétés mécaniques, mais aussi qu'elle provient d'une ressource renouvelable, biodégradable et non toxique, l'utilisation de la nanocellulose est intéressante dans de nombreux domaines d'applications : les matériaux conducteurs, les plastiques biodégradables, etc. De plus, l'incorporation de nanocellulose dans une matrice apolaire afin de former des matériaux composites est une voie intéressante pour l'élaboration de produits à forte valeur ajoutée. En effet, utiliser la biomasse à la place de ressources pétrolières semble être une alternative prometteuse. Ceci permettrait de remplacer l'utilisation au quotidien de matériaux d'emballage à forte teneur en polymère synthétiques, contrant les émissions de gaz à effet de serre, mais aussi réduire les coûts industriels [2].

L'équipe de recherche du Professeur Claude Daneault a pu montrer qu'il était possible de produire 1 kg/jour de la nanocellulose grâce au développement d'un réacteur ultrasonique pilote dans le laboratoire du Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques (CRML). Cette nanocellulose présente l'avantage de posséder de nombreux sites réactifs

(des fonctions hydroxyles et aussi carboxyles formées en position C₆) grâce à l'oxydation au TEMPO, mais aussi de conserver une structure cristalline (utile pour la force) et amorphe (intéressant pour la réactivité chimique).

Cependant, en raison de la présence de ces groupements hydrophiles, son utilisation en tant qu'agent de renfort est limitée dans l'eau et les solvants polaires et non dans des matrices apolaires. Or, à cause des liaisons hydrogène, la nanocellulose s'agglutine sous forme d'agrégat en présence d'un milieu apolaire. Ceci entraîne la modification de leur structure et donc de leur propriété. Pour pallier à ce problème, nous nous proposons de modifier la chimie de surface de la nanocellulose en utilisant des agents hydrophobes.

1.2 Approche du sujet

L'objectif du projet est de modifier la chimie de surface des nanofibres de cellulose grâce à des agents hydrophobes dans le but de la rendre apolaire. En effet, une diminution de la polarité de la cellulose facilitera sa dispersion dans des matrices apolaires. Le principal intérêt de l'oxydation au TEMPO vient de la fonction acide carboxylique puisqu'elle permet d'avoir accès à des réactions d'hydrophobisation auquel nous n'aurions pas accès avec seulement des groupements hydroxyles.

Cette hydrophobisation est régulée par un mécanisme de surface connue sous le nom d'adsorption. Elle peut être physique ou chimique. Si la première avenue est peu intéressante compte tenu de la réversibilité des liaisons faibles ainsi formées, l'adsorption chimique permet de former des liaisons covalentes irréversibles et rigides. À cet égard, il y a plusieurs grands types de réactions telles que les réactions d'éthérification, d'estérification ou encore d'amidation.

Ces deux dernières sont très intéressantes puisqu'elles permettent d'effectuer des réactions que l'on peut contrôler plus facilement que si c'était une réaction d'éthérification.

1.3 Objectifs et stratégie de recherche

L'objectif général du programme de recherche est de développer des produits haute performance à base de nanocellulose dans le domaine des matériaux composites. Mon travail s'inscrit dans cette dynamique en rendant la nanocellulose hydrophobe dans le but de l'incorporer dans une matrice apolaire, et ce en modifiant sa chimie de surface.

Deux voies seront explorées en détails l'amidation et l'estérification. La modification chimique de surface se fera d'une part par une réaction d'amidation avec le couplage 1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide / N-hydroxysuccinimide (EDC / NHS). Il s'agit une réaction classique impliquant l'ODA (octadécylamine), un composé aminé ayant une longue chaîne carbonée en C₁₈. L'autre voie de synthèse est une réaction d'estérification avec un promoteur d'estérification, le méthylimidazole (MEI). Cette réaction implique l'utilisation d'un agent hydrophobe, l'AKD (Alkylketene Dimer), constitué de deux chaînes grasses en C₁₄₋₁₆, et il est un composé peu coûteux utilisé dans l'industrie papetière.

Suite à la caractérisation des composés d'intérêt via différentes techniques d'analyse (FTIR, XPS, MEB ou l'ATG), leur hydrophobicité sera considérée et fera l'objet d'une étude comparative. En mettant en avant les points forts et les points faibles de chacun des deux procédés, nous pourrons déterminer quelle voie d'hydrophobisation sera la plus adaptée d'un point de vue économique et technique pour l'incorporation de la nanocellulose hydrophobe dans une matrice apolaire.

Chapitre 2 - Revue de littérature

2.1 Nanofibres de cellulose

La nanotechnologie est définie comme étant le domaine multidisciplinaire qui concerne la conception et la fabrication, au niveau des atomes et des molécules, de structures moléculaires ayant une dimension située entre 1 et 100 nanomètres [3]. En pâtes et papiers, la nanotechnologie est associée à deux technologies : les systèmes de rétention et les nanocelluloses. Les nouvelles technologies qui en découlent permettent d'envisager le développement de nouveaux dérivés de la fibre, de la pâte, des papiers ainsi que des produits composites à base de bois [4]. Leurs avantages viennent de la grande disponibilité de la matière première, la cellulose, dont la production est évaluée à 1 000 milliards de tonnes par an [5]. Il est donc possible de fabriquer un produit à valeur ajoutée à partir d'une ressource abondante sur la planète et biodégradable.

2.1.1 Description et propriétés

Comme son nom l'indique, la nanocellulose correspond à la cellulose de taille nanométrique, c'est-à-dire comprise entre 1 et 100 nm. Décrite pour la première fois en 1838 par Anselme Payen, la cellulose est l'un des composés naturels d'intérêt parmi ceux les plus répandus sur la planète.

Afin de mieux se représenter son origine, la figure 2.1 présente les différentes structures de la fibre de cellulose [6]. Le bois est le constituant essentiel de l'arbre. Il est composé de fibres lignocellulosiques aussi appelées trachéides. La paroi d'une trachéide se compose de lignine, de cellulose et d'hémicellulose, dont la teneur varie suivant le type de fibre naturelle utilisé. Ces composés permettent de donner au bois sa solidité et d'associer les microfibrilles de cellulose entre elles. Principaux constituants de la paroi primaire de la cellule végétale, les microfibrilles de cellulose sont formées par association des chaînes

linéaires de glucose. Leur taille varie de 10 à 40 nm. Ce sont les plus petites parties de la paroi cellulaire que l'on peut isoler.

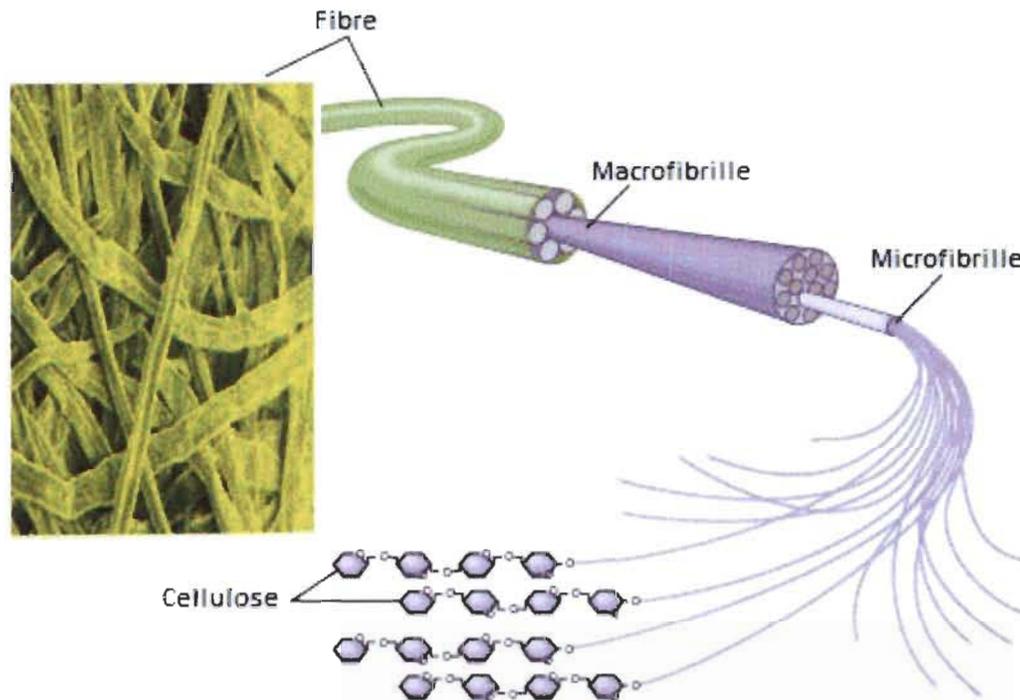


Figure 2.1 : Structure d'une fibre de cellulose

La cellulose est un homopolysaccharide constitué de D-glucoses reliés entre eux par des liaisons β (1,4). Elle possède une extrémité réductrice et une extrémité non réductrice. L'unité élémentaire de la cellulose est le cellobiose qui est constitué de deux unités de glucose disposées à 180° l'une de l'autre, lui conférant un caractère linéaire. La structure de la cellulose est représentée dans la figure 2.2.

Représentés en pointillés sur la figure 2.2, des liaisons hydrogènes se forment entre les groupements hydroxyles de la cellulose. Une liaison hydrogène est une liaison faible de type Van der Waals entre des dipôles. Elle se situe entre un hétéroatome porteur d'un atome d'hydrogène et d'un autre hétéroatome porteur de doubles liaisons.

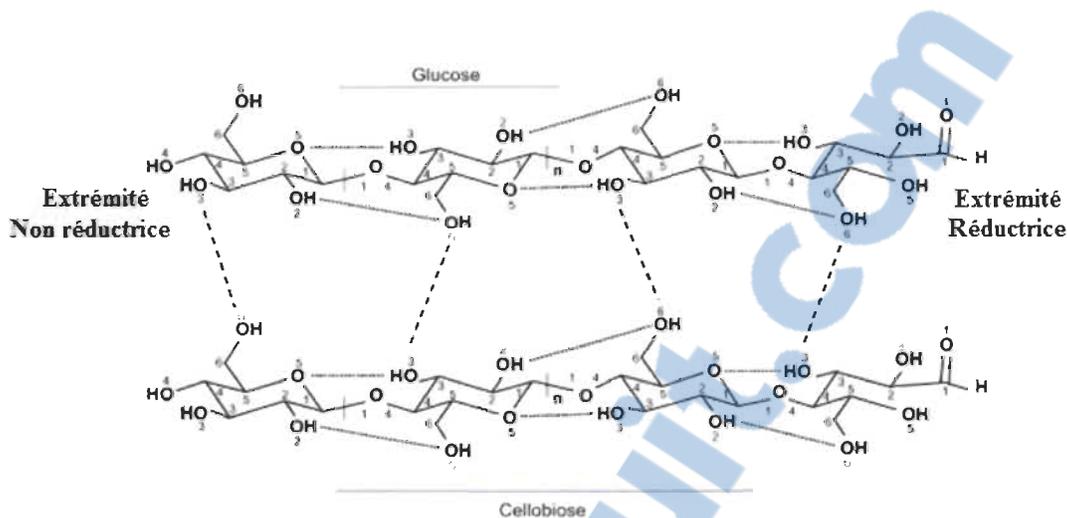


Figure 2.2 : Structure chimique de la cellulose

Il existe deux types de liaisons hydrogène : intramolécule et intermolécule. D'une part, des liaisons hydrogène intramolécule se forment entre les différentes fonctions alcool de la cellulose, induisant un angle de torsion. D'autre part, des liaisons hydrogène intermolécule se forment entre les différentes unités anhydroglucopyranose, permettant ainsi la formation d'une structure tridimensionnelle cristalline. La cellulose possède ainsi un caractère cristallin, la rendant insoluble dans l'eau, et une structure en feuillet, lui octroyant une grande force de tension.

Suivant le mode de préparation et les sources de celluloses utilisées, il est possible d'obtenir différents genres de nanocellulose qui se différencient de par leur nature, leur longueur ainsi que leur largeur [7]. On distingue trois grands types de nanocellulose : les nanocristaux de cellulose (NCC), la cellulose microcristalline (MCC) et les nanofibres de cellulose (NFC).

Le tableau 2.1 détaille leurs différentes dimensions. En moyenne générale, les nanofibres de cellulose ont un diamètre autour de 3-4 nm pour une longueur allant de 200 nm à plusieurs μm [8,9]. Cependant, elles peuvent varier suivant la source de cellulose utilisée ainsi que la méthode de fabrication utilisée [8]. En l'occurrence, les nanofibres de cellu-

lose peuvent être obtenues à partir de traitements chimiques ou enzymatiques, par procédé mécanique ou bien par synthèse microbienne.

Le choix du procédé et de la source de cellulose est important puisque cela influence la morphologie de la nanocellulose, donc sur sa nature et les propriétés qui en découlent [7,8].

Tableau 2.1 : Caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source

Méthode de fabrication	Type	Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
Réaction chimique	NCC	Végétaux	100 - 300	10-20
Chimique + Mécanique	NFC	Végétaux Coton Tuniciers Bactéries	200 à microns	3-5 5-10 10-20 10-20
Procédé Mécanique	NFC NCC	Végétaux	200 à microns 100-300	5-40
Bioprocédés	NFC	Bactéries	100 à plusieurs microns	10-50
Traitements enzymatiques	NFC NCC	Végétaux	200-4000 100-300	10-50

Contrairement aux nanocristaux de cellulose, les nanofibres de cellulose (NFC) présentent un réel intérêt pour pouvoir effectuer des modifications chimiques. En effet, les NFC conservent une partie amorphe en plus de conserver le caractère cristallin des NCC [10], ce site non organisé étant accessible pour effectuer diverses modifications chimiques qui seront détaillées par la suite dans la partie 2.2.3 (Figure 2.3).

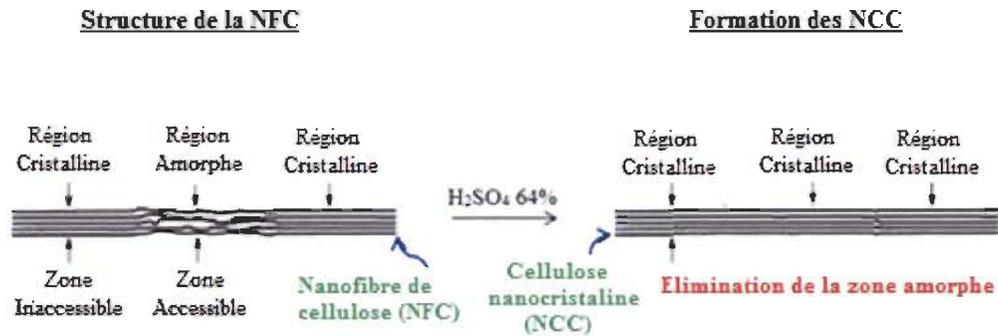


Figure 2.3 : Représentation schématique des NFC et des NCC

2.1.2 Méthodes de préparation de la nanocellulose

La production de nanofibres de cellulose par fibrillation de la cellulose dans une taille nanométrique requiert une utilisation importante de procédés mécaniques. Cependant, des prétraitements de nature chimique ou enzymatique peuvent permettre de faciliter la défibrillation.

Dépendamment de la source de cellulose et de la technique de fibrillation choisies, le degré de polymérisation de la cellulose, sa morphologie et le ratio massique pour les nanofibres de cellulose formées peuvent varier [11].

2.1.2.1 Traitement mécanique

- *Raffinage et homogénéisation à haute pression*

Le terme raffinage est souvent utilisé dans l'industrie papetière pour décrire l'opération de traitement des fibres mécaniques. Décrites pour la première en 1983, les premières méthodes consistaient à passer la cellulose contenue dans le bois (en suspension dans l'eau) dans un homogénéisateur mécanique.

Actuellement, les NFC produites par traitement mécanique sont d'abord raffinées grâce à un disque de raffinage puis subissent plusieurs étapes d'homogénéisation à haute pres-

sion [12]. Cela permet d'augmenter le potentiel de liaison à cause de la modification de leur taille et de leur morphologie. Cependant, la masse molaire ainsi que l'indice de cristallinité diminuent et le composé obtenu peut être des NFC, mais aussi des MFC associées en amas grâce aux liaisons hydrogènes [13].

Si ce traitement peut être réitéré plusieurs fois et permet d'obtenir une fibre de cellulose de plus en plus défibrillée, le coût en énergie limite cependant son utilisation. De plus, il a été prouvé qu'au bout de 15 cycles, il n'y a pas d'amélioration du degré de fibrillation [14].

- ***Cryocrushing***

Le « *cryocrushing* » est une technique de traitement mécanique, développée par *Chakraborty et coll.*, qui consiste à broyer une pâte en suspension, congelée au préalable dans de l'azote liquide [15]. Lorsque de grandes forces sont appliquées aux fibres gelées, les cristaux de glace au sein de la fibre exercent une pression sur les parois cellulaires, provoquant leur rupture et libérant des NFC.

Cette technique peut aussi être couplée à d'autres procédés tels que l'homogénéisation sous haute pression [7]. Le principal intérêt est qu'on obtient des fibres plus fines. Cependant, la grande consommation d'énergie et l'efficacité équivalente par rapport aux méthodes par traitement chimique limitent son utilisation.

- ***Broyage***

Des broyeurs commerciaux modifiés ont été utilisés pour pouvoir obtenir à partir de fibres de cellulose des NFC. Leur principe est le suivant : la paroi cellulaire est une structure constituée de plusieurs couches de nanofibres reliées en elles par des liaisons hydrogènes. Avec les forces de cisaillement, la paroi cellulaire est détruite, mais les nanofibres sont libérées sous forme d'agrégats. Cet effet est d'autant plus renforcé que le procédé est répété, mais il permet aussi de pouvoir uniformiser les diamètres des NFC obtenues.

Cependant, il est possible d'avoir des NFC uniformes d'un diamètre de 15 nm en empêchant de former les liaisons hydrogènes lors de l'étape de séchage en gardant la fibre de cellulose dans son état de gonflement après suppression de la lignine et de l'hémicellulose [16].

2.1.2.2 Bioprocédés

La production de nanofibres de cellulose par bioprocédé est probablement une des méthodes les plus respectueuses de l'environnement. La cellulose est produite en particulier par trois types de bactéries : Acetobacter, Acanthamoeba et Achromobacter. L'espèce qui permet la meilleure production est la bactérie Aerobacter car elle n'est pas pathogène et permet de produire des fibres facilement isolables [16].

Les conditions de culture et les substrats utilisés permettent de contrôler la masse moléculaire et la cellulose obtenue ainsi que sa structure [17]. Les nanofibres de cellulose obtenues par ce procédé ont un degré de polymérisation très élevé (2000-8000) par rapport aux autres méthodes, ainsi qu'un taux de cristallinité allant de 60 à 90%. Avec de telles propriétés, les NFC bactériennes sont intéressantes dans plusieurs applications [17].

2.1.2.3 Prétraitements

L'obstacle majeur est la haute consommation d'énergie liée à l'utilisation des traitements mécaniques pour obtenir des nanofibres de cellulose. Il est commun d'utiliser entre 20000 et 30000 kWh/tonne durant le procédé puisqu'il faut généralement effectuer plusieurs dégradations avant d'obtenir le diamètre de l'ordre du nm, sans oublier les différents points négatifs précédemment mentionnés comme l'obtention de paquets de nanofibres ou un manque d'uniformité des NFC. Cependant, en combinant le traitement mécanique avec certains prétraitements (chimiques ou enzymatiques), il est alors possible de diminuer la consommation d'énergie d'environ 10% et d'obtenir de la nanocellulose uniforme [11].

2.1.2.3.1 Prétraitement enzymatique

Les prétraitements enzymatiques constituent une voie intéressante pour diminuer fortement la consommation d'énergie. La cellulose n'est pas dégradée par une unique enzyme, mais par plusieurs : les endo-cellulases et les exo-cellulases. Ces deux enzymes sont utilisées pour former des nanofibres de cellulose. *Henricksson et coll* et *Pääkkö et coll* ont pu démontrer que le prétraitement avec des endo-cellulases facilitait la désintégration de la fibre du bois cellulosique en nanofibres de cellulose [13,18]. De plus, elles peuvent être utilisées à une concentration minimale de 0,02% ; le poids moléculaire et la longueur de la fibre sont préservés [13]. Ainsi, la combinaison entre un traitement mécanique et enzymatique peut être considérée. *López-Rubio et coll* et *Svagan et coll* ont mis au point un procédé en quatre étapes s'inspirant de ces précédents travaux : une étape de raffinage afin d'augmenter l'accessibilité des enzymes, le traitement enzymatique constitué exclusivement d'endo-cellulases; une deuxième étape de raffinage et enfin passage de la suspension dans un homogénéisateur à haute pression [19,20].

2.1.2.3.2 Ionisation de la surface

L'ionisation de la surface des microfibrilles de cellulose permet de les séparer en nanofibres de cellulose. Cependant, la formation des nanocelluloses dépend de la dissolution des zones amorphes de la cellulose en milieu acide, comme indiqué dans la partie 2.2.1. Afin de conserver les régions amorphes de la cellulose, une technologie basée sur l'oxydation sélective des groupements hydroxyles a été mise en place par *Saito et coll* : il s'agit de l'oxydation au TEMPO [21-24].

- ***Présentation générale de l'oxydation au TEMPO***

Le TEMPO ou 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl est représenté ci-dessous (Figure 2.4). Ce composé présente un radical stable qui est soluble dans l'eau. Il permet d'ef-

fectuer une oxydation catalytique sélective des groupements hydroxyles primaires afin d'obtenir des groupements carboxylates [21].

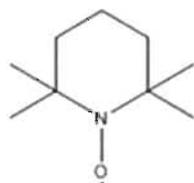


Figure 2.4 : Structure du TEMPO

Le TEMPO permet de préparer à partir de fibres de celluloses des nanofibres de cellulose fonctionnalisées et individualisées. Cette technique s'effectue en milieu aqueux. La réaction s'effectue aussi bien en milieu acide (TEMPO / NaOCl / NaClO₂) [22] que basique (TEMPO / NaBr / NaOCl) [23], cette dernière étant la plus communément utilisée, mais la nature des réactifs change suivant la nature du milieu dans lequel la réaction s'effectue. Le mécanisme général de la réaction est détaillé à la figure 2.5.

Le déroulement de la réaction est le suivant : le TEMPO subit une oxydation pour former l'ion nitrosonium. C'est cette entité qui est responsable de l'oxydation de l'hydroxyle en C₆ de la cellulose [21,24]. Celui-ci va réagir avec la forme déprotonée de l'alcool primaire de l'unité anhydroglucose de la cellulose, permettant de former la N-hydroxylamine. La fonction alcool primaire en C₆ devient une fonction aldéhyde. Cette dernière subit alors une hydratation pour donner un hydrate d'aldéhyde.

La forme chargée peut réagir avec une nouvelle molécule d'ion nitrosonium pour donner à nouveau la N-hydroxylamine, mais aussi la fonction acide carboxylique en C₆. L'oxydation par le TEMPO permet d'obtenir la forme aldéhyde puis l'acide carboxylique correspondant.

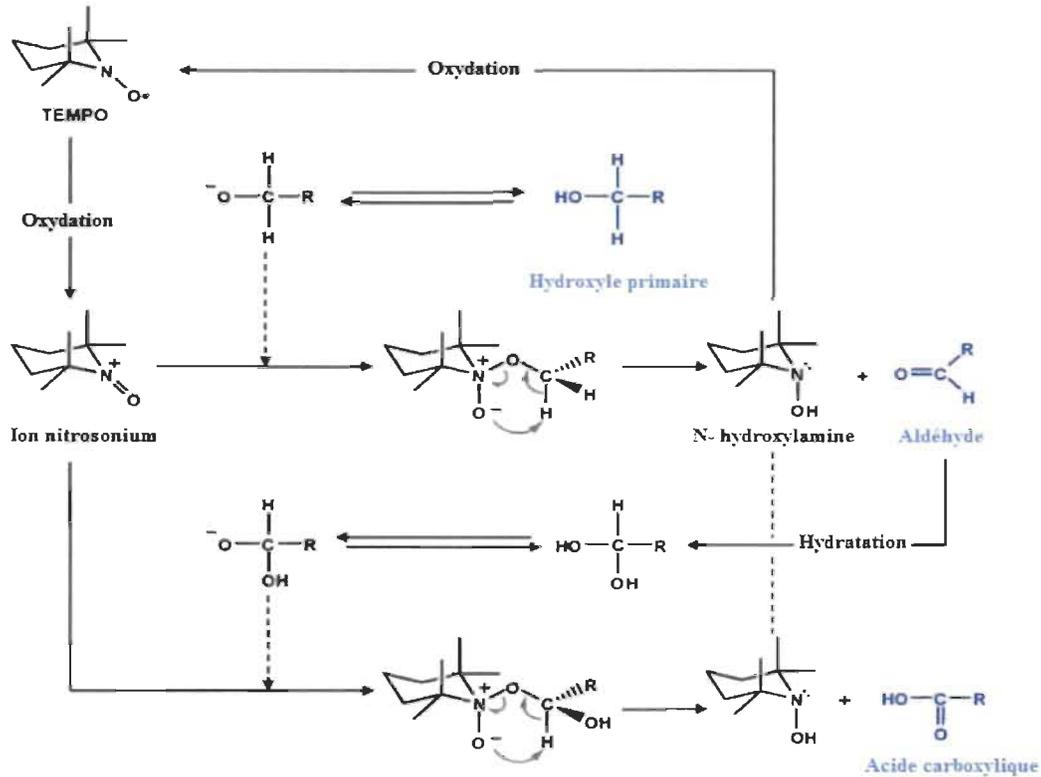


Figure 2.5 : Oxydation de la cellulose par le TEMPO - Mécanisme général

La stratégie d'oxydation de la cellulose utilisant le TEMPO est très intéressante. La formation d'un groupement ionique (carboxylate) sur les fibres cellulosiques a comme conséquence une répulsion électrostatique entre les différentes nanofibres puisque naturellement des charges négatives se repoussent mutuellement [24]. Il suffit alors de mettre en place une agitation afin de pouvoir disperser les nanofibres de cellulose dans la solution aqueuse (Figure 2.6).

- **Les deux oxydations au TEMPO**

L'oxydation de la cellulose par le TEMPO peut se faire suivant deux méthodes :

- soit en utilisant le système TEMPO / NaBr / NaOCl dans un milieu basique
- soit en utilisant le système TEMPO / NaOCl / NaClO₂ dans un milieu acide

A) TEMPO / NaBr / NaOCl

Dans le milieu réactionnel est introduit du TEMPO et du NaBr, tous les deux en quantité catalytique à la suspension de cellulose. Le NaOCl jouera le rôle d'oxydant. Afin de maintenir le milieu à un pH de 10-11, de la soude sera ajoutée.

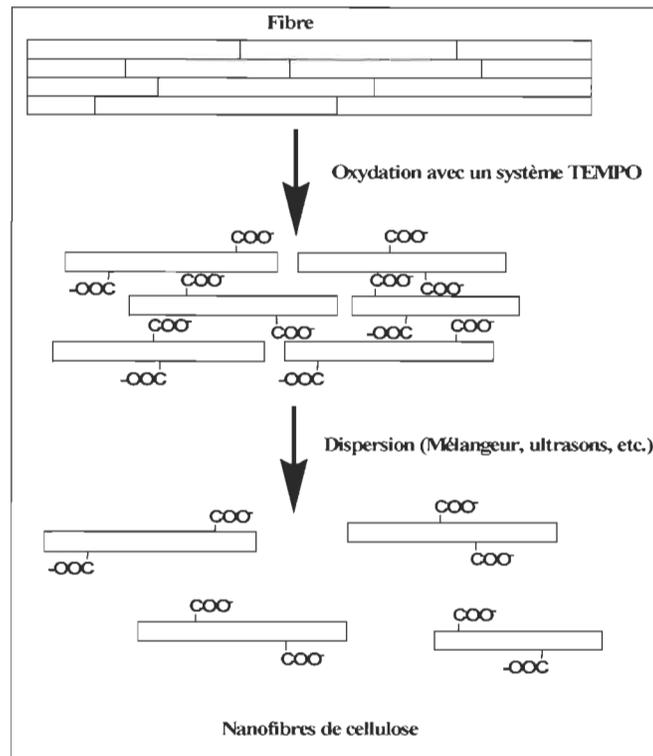


Figure 2.6 : Schéma décrivant l'obtention des nanofibres individualisées

Le mécanisme de régénération de la N-hydroxylamine est le suivant. Tout d'abord, il y a une réaction entre NaOCl et NaBr à afin de former NaBrO (Équation 2.1). Celle-ci va à son tour réagir avec la N-hydroxylamine afin de redevenir l'ion nitrosonium (Équation 2.2). Ainsi, pour chaque NaOCl consommé, les réactions sont :



À la fin de cette suite réactionnelle, le NaBr consommé est régénéré. Cela montre bien que NaBr est utilisé en quantité catalytique. Il en est finalement de même pour le TEMPO puisque par une réaction d'oxydation, il est possible d'avoir à nouveau du TEMPO à partir de la N-hydroxylamine. Cependant, une diminution du DP des microfibrilles a été observée indiquant qu'il y avait bien une dépolymérisation [21,25]. Elle peut être due à une réaction de β -élimination à cause des aldéhydes en C₆ ou bien à un clivage de la liaison β (1,4).

L'oxydation des fibres par le système TEMPO-NaBr-NaOCl diminue l'adhérence entre les microfibrilles sans les séparer [24]. Une simple agitation avec un barreau aimanté est en mesure de les séparer [24], mais de meilleurs rendements sont obtenus avec des ultrasons [26]. En effet, il a été prouvé que le rendement d'obtention de NFC avait augmenté de 30% grâce à cette dernière méthode et est actuellement en cours d'étude pour une application à l'échelle du laboratoire.

Il est possible d'optimiser le rendement et le nombre de sites carboxylates pour le système d'oxydation TEMPO / NaBr / NaOCl en choisissant un composé dérivé du TEMPO approprié. Le 4-acétamido-TEMPO (Figure 2.7) et le 4-méthoxy-TEMPO sont les composés donnant les meilleurs rendements et le plus grand nombre de sites carboxylates [21].

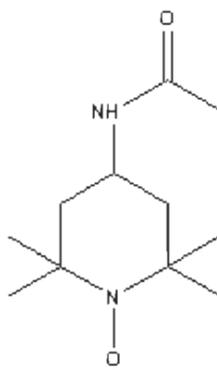


Figure 2.7 : Structure du 4-acétamido TEMPO

Par ailleurs, lors de l'oxydation au TEMPO, des groupements carboxylates sont formés, mais aussi quelques groupements aldéhydes. Le problème majeur vient du fait que ces groupements aldéhydes peuvent subir des réactions de β -élimination, entraînant une diminution du DP dans des conditions alcalines. Pour éviter ceci, une technique appelée post-oxydation [23, 27] consiste à ajouter du NaOCl_2 en solution, réagissant sur les fonctions aldéhydes résiduelles, selon l'équation suivante :



Une solution de NaClO_2 à 10% avec un pH autour de 2-3, permet l'oxydation de la totalité des groupements aldéhydes et d'avoir un DP plus important (il passe de 900 à 1050) [27].

B) TEMPO / NaOCl / NaClO₂

Dans le milieu est introduit du TEMPO et du NaBr, tous les deux en quantité catalytique à la solution de cellulose. Contrairement à la stratégie de synthèse précédemment établie, ce n'est pas NaOCl qui va réagir en tant qu'oxydant, mais NaClO_2 qui va réagir avec les fonctions aldéhydes formées entre la fonction hydroxyle en C6 de la nanocellulose et l'ion nitrosonium. Il y a aussi formation de NaOCl, qui va régénérer l'ion nitrosonium en regard de cette réaction (Équation 2.4) :



Cette méthode, comparée à la précédente, permet d'avoir un DP plus important, mais aussi une meilleure résistance des nanofibres formées à l'hydrolyse acide bien que des réactions de β -élimination puissent toujours subvenir [21,22]. Il est intéressant de noter que cette méthode inverse artificiellement les propriétés de la cellulose native puisque la cellulose ne résiste pas à l'hydrolyse acide et qu'elle ne subit aucune réaction de β -élimination.

2.1.2.4 Applications

Les applications de la nanocellulose sont nombreuses, elle peut être utilisée dans les situations suivantes :

- Pour ses propriétés optiques (transparence) [28]. Ceci a permis de mettre au point un système de visionnement organique (OLED) fabriqué à partir de nanocellulose [23]. Le principal intérêt est d'obtenir des matériaux nanocomposites qui sont à la fois résistants et transparents.
- En tant que matériau conducteur [29]. Bien que les nanocelluloses ne puissent conduire directement le courant, certaines études ont démontré qu'il était possible d'obtenir un matériau conducteur à partir de nanocelluloses et d'autres matrices conductrices [20]. Ceci est particulièrement intéressant dans la fabrication de papiers électroniques [7].
- Pour des applications médicales. Il a également été démontré que les nanocelluloses pourraient être utilisées dans le milieu médical. Dong et Roman ont démontré en 2007 la possibilité d'utiliser des agents fluorescents sur de la cellulose nanocristalline [30]. Cette application permettrait d'attacher des nanocelluloses fluorescentes sur des cellules cibles dans l'organisme afin de les identifier [30]. La croissance de tissus serait également possible en utilisant des nanocelluloses comme points d'ancrage [7].
- En tant qu'agent de force et de structure (nanocomposites). Les nanocomposites sont en général composé de deux phases matérielles, dont la nanocellulose ayant une de ses dimensions de taille nanométrique. C'est la partie cristalline de la nanocellulose qui donne la rigidité au polymère qui sera renforcé [31]. À titre d'exemple, *Iwatake et coll.* ont renforcé l'acide polylactique (PLA) avec de la na-

nocellulose obtenue par dégradation mécanique et ont augmenté la force de tension du PLA de 25% [32].

2.1.2.5 La nanocellulose dans l'environnement

L'incorporation de nanofibres de cellulose dans des matrices apolaires a permis de montrer que les capacités mécaniques étaient nettement améliorées et sont, de ce fait, intéressantes compte tenu de leur renouvellement annuel important, la matière première, provenant des végétaux ou des microorganismes. Cependant, peu d'études indiquent clairement les effets sur la santé. Le point positif est le caractère biodégradable de la cellulose [7]. En effet, cette caractéristique est un atout fort avantageux par rapport à certains polymères des dérivés du pétrole

Le bois est la principale source utilisée pour fabriquer des nanofibres de cellulose à grande échelle ; les normes environnementales associées à l'approvisionnement en bois doivent être ainsi respectées. Il faut aussi penser que si la nanocellulose trouve beaucoup d'applications, son utilisation aura une incidence sur les ressources en bois. À cet égard, bien que les normes soient en vigueur actuellement au Canada pour l'approvisionnement en bois, ce n'est pas le cas partout dans le monde et il conviendrait de mettre en place de nouvelles législations ayant une portée internationale. Par contre, si la hausse de l'utilisation du bois entraîne une baisse de l'utilisation de produits pétroliers, ce type de fibres deviendra un avantage pour l'environnement.

2.2 Modification de la nanocellulose

La précédente partie a permis de mettre en évidence les différents types de nanocellulose, en particulier la formation des nanofibres de cellulose oxydées par le TEMPO, permettant la formation de groupements acides carboxyliques en position C6. Ces sites fonctionnalisés, en plus des groupements hydroxyles présents initialement, induisent un fort caractère hydrophile.

Deux conditions étroitement liées s'en dégagent : d'une part, l'application de la nanocellulose est limitée dans l'eau et des solvants polaires [31] ; d'autre part, il est impossible de disperser la nanocellulose dans des solvants ou matrices apolaires puisque les liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles et acides carboxyliques forment des agrégations [33]. Par conséquent, il y aura une mauvaise dispersion de la nanocellulose et donc une mauvaise compatibilité à l'interface avec la matrice apolaire.

L'idée proposée est de modifier la chimie de surface des nanofibres de cellulose grâce à des agents hydrophobes. En effet, une diminution de la polarité de la cellulose facilitera sa dispersion dans des matrices ayant une polarité moindre. La figure ci-dessous présente le schéma général illustrant l'hydrophobisation de la nanocellulose (Figure 2.8).

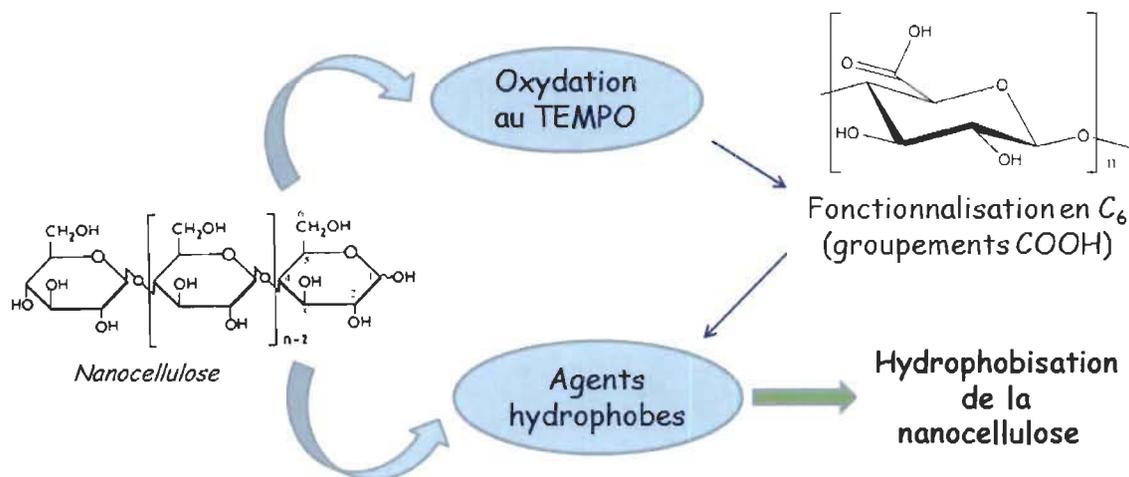


Figure 2.8 : Schéma général de l'hydrophobisation de la nanocellulose

Il est possible de rendre hydrophobe la nanocellulose simplement par ajout d'agents hydrophobes. Cependant, le principal intérêt de l'oxydation au TEMPO vient de la fonction acide carboxylique puisqu'elle permet d'avoir accès à des réactions d'hydrophobisation

auquel on n'aurait pas forcément accès avec seulement des groupements hydroxyles comme la réaction d'amidation.

L'incorporation des agents hydrophobes sur la nanocellulose est régie par un mécanisme de surface connue sous le nom d'adsorption. C'est grâce à cela que la surface la nanocellulose est modifiée et peut être rendue hydrophobe. Concept inventé par le physicien Heinrich Kayser en 1881, l'adsorption se définit comme étant l'adhésion d'atomes, d'ions ou de molécule d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide dissous à la surface d'un matériau [34]. Ce principe est en opposition directe à celui de l'absorption : ce dernier considère l'entièreté du volume du matériel alors que l'adsorption est un phénomène de surface.

Dépendamment du type de liaison créé, il existe deux types d'adsorption [35]:

- **L'adsorption physique** (ou physisorption) : elle est basée sur des interactions électrostatiques comme l'appariement de charges positives et négatives, mais aussi sur la formation de liaisons faibles (liaisons hydrogènes ou liaisons de type Van der Waals). C'est une adsorption qui est réversible.
- **L'adsorption chimique** (ou chimisorption) : elle est basée sur la mise en commun d'électrons et la formation de liaisons covalentes. C'est une adsorption qui est irréversible.

L'adsorption intervient dans l'hydrophobisation de la nanocellulose selon ces deux voies. Avant de regarder plus en détail ce qui a pu être fait dans la littérature, il convient de faire le point sur la notion même d'hydrophobicité.

2.2.1 Hydrophobicité

L'hydrophobicité (du grec *hydro* = eau et *phobos* = peur) d'un composé se définit par sa capacité à repousser l'eau ou être repoussé par l'eau [36]. Ce composé est alors dit hy-

drophobe. Il a la particularité de ne pas pouvoir former de liaisons hydrogènes avec l'eau et est soluble dans des solvants organiques. Cette caractéristique peut être appréciée de manière qualitative grâce à la mesure de l'angle de contact. Il s'agit de l'angle mesuré entre une goutte d'eau et la surface du matériau sur lequel il repose [37]. La mesure de cet angle, θ , s'effectue comme indiqué en figure 2.9.

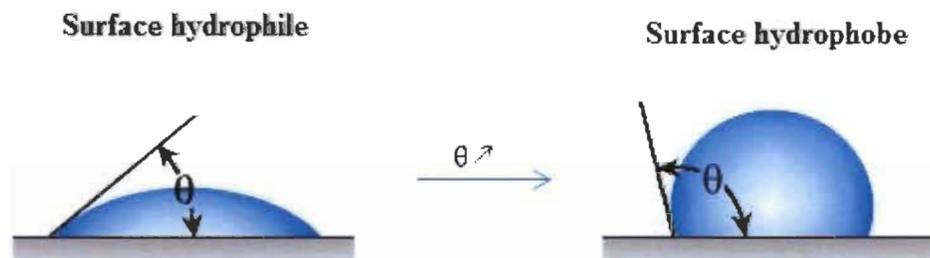


Figure 2.9 : Caractérisation de la surface du matériau avec l'angle de contact

Si l'angle est inférieur à 90° , la surface est dite hydrophile (la surface de contact entre l'eau et le matériau est alors élevée). Lorsque θ est supérieur à 90° , la surface du matériau est dite hydrophobe (la surface de contact entre l'eau et le matériau est faible). Enfin, il existe le cas où l'angle dépasse les 150° : on parle dans ce cas de superhydrophobicité.

Par conséquent, si l'hydrophobicité dépend de la chimie de surface, de par la mesure de l'angle de contact, elle dépend aussi de son aspect en surface. C'est sur ce point que deux théories ont pu se fonder :

- 1) D'une part il y a le **modèle de Wenzel** [38]. Il modélise l'angle d'un fluide θ^* sur une surface rugueuse. L'équation est :

$$\cos \theta^* = r * \cos \theta_e$$

Équation 2.5

Avec : r facteur de rugosité ; θ^* l'angle de contact apparent et θ_e l'angle de contact local

Le facteur de rugosité r se définit comme étant le rapport de la surface réelle sur la surface apparente (surface créée par la projection de la surface réelle sur un plan) et est toujours supérieur ou égal à 1. Ce modèle permet de prévoir qu'une surface rugueuse permet d'augmenter la valeur de l'angle de contact et *a fortiori* l'hydrophobicité du composé. Il considère aussi que la goutte d'eau est en contact intime avec le matériau.

2) D'autre part, il y a le modèle de Cassie-Baxter [38]. Il décrit l'angle θ_e d'une goutte d'eau déposée sur une surface composite. Cependant, contrairement à la théorie de Wenzel, il est ici admis que la goutte d'eau repose seulement sur les aspérités du matériau et sur l'air, hydrophobe, emprisonné à l'intérieur sous forme de poches. L'équation est la suivante :

$$\cos \theta_e = \gamma_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad \text{Équation 2.6}$$

Avec l'angle de contact θ mesuré sur une fraction d'aire γ pour un matériau donné. Ce modèle montre, tout comme celui de Wenzel, que la rugosité augmente la valeur de l'angle de contact. Ci-dessous est schématisée la différence fondamentale entre les théories des modèles (Figure 2.10).

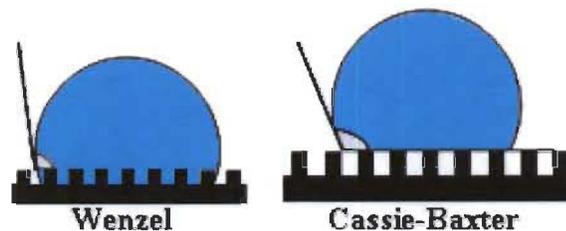


Figure 2.10 : Comparaison des modèles Wenzel et Cassie-Baxter

Pour finir, si la mesure de l'angle de contact reste la plus utilisée, d'autres méthodes peuvent aussi rendre compte de l'hydrophobicité d'un composé. On peut notamment citer la mesure de l'énergie de surface [39] ou la dispersion du composé d'intérêt dans des solvants polaires ou apolaires [40].

2.2.2 Adsorption physique

La nanocellulose peut être modifiée en surface par l'adsorption physique de molécules ou des macromolécules. Cette méthode est beaucoup plus simple qu'un greffage chimique puisqu'elle n'implique aucune réaction chimique dans son processus. Cette partie déclinerà de manière succincte les techniques employées encore actuellement.

2.2.2.1 Les surfactants

L'adsorption des tensioactifs (Figure 2.11) constituent l'une des voies les plus simples pour la modification chimique en surface de la nanocellulose. Un tensioactif est un composé constitué d'une tête hydrophile (polaire) et d'une queue lipophile (apolaire) [41]. C'est cette dernière qui est en mesure de donner un caractère hydrophobe alors que la tête hydrophile s'adsorbe à la surface de la nanocellulose.

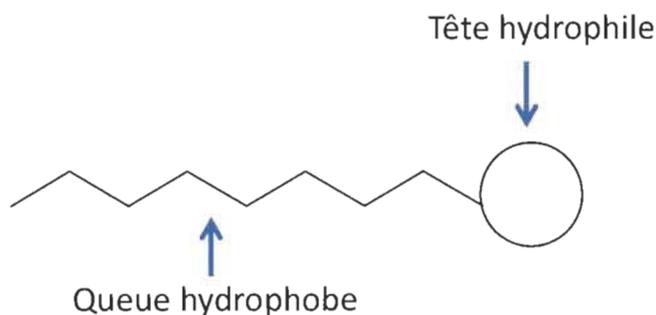


Figure 2.11 : Schéma d'un tensioactif

Les tensioactifs peuvent être classés suivant différents critères [42] :

- **La nature de leur tête polaire** : des tensioactifs qui peuvent être anioniques, cationiques, zwitterioniques ou tout simplement non ioniques.
- **Du nombre de carbone composant la partie lipophile** : des agents mouillants (6 à 10 carbones), les détergents (12 à 16 carbones) et enfin les adoucissants (18 à 22 carbones)
- **De leur origine** : des tensioactifs qui peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

Il existe divers mécanismes par lesquels les tensioactifs, en solution aqueuse, peuvent s'adsorber sur la nanocellulose. Dans le cas particulier où cette dernière est oxydée par le TEMPO, on y retrouve des mécanismes [41]:

- **Par échange d'ions** : Il s'agit de remplacer les contre-ions qui se sont adsorbés sur la nanocellulose à partir d'une solution de tensioactifs ayant la même charge.
- **Par appariement d'ions** : Cela consiste en l'adsorption des tensioactifs ionisés sur des sites de charge opposés inoccupés de la nanocellulose.
- **Par les forces de dispersion** : L'adsorption peut s'effectuer grâce aux forces de Van Der Waals (ou forces de London) entre l'adsorbat et l'adsorbant ; l'adsorption est d'autant plus prononcée que le poids moléculaire de l'adsorbat est important.

L'utilisation des tensioactifs apporte différents avantages et inconvénients. Tout d'abord, ces composés sont faciles d'utilisation et peu coûteux. De plus, le mode opératoire est relativement simple : il suffit simplement de mélanger la nanocellulose avec le surfactant,

puis d'effectuer une étape de lyophilisation [43], la nanocellulose est alors hydrophobe. À titre d'exemple, *Syverud et coll.* ont utilisé un ammonium quaternaire, le n- bromure d'hexadécyltriéthylammonium (HDTMA) qu'ils ont fait adsorber sur un film de nanofibres de cellulose oxydée au TEMPO [44]. Le film, initialement hydrophile (angle de contact proche de 45°) est devenu moins hydrophile (oscille autour de 75°).

Néanmoins, cette technique n'est pas avantageuse d'un point de vue industriel, car les liaisons électrostatiques formées entre le groupement anionique des groupements carboxylates de la nanocellulose et le groupement cationique du tensioactif est réversible, le plus généralement après rinçage à l'eau déminéralisée [7]. De plus, bien que l'on puisse dans un premier temps le considérer comme un produit peu cher, de par la grande surface spécifique de la nanocellulose oxydée par le TEMPO, son utilisation requiert une quantité importante de tensioactif, pouvant ainsi rendre considérable le coût du produit [7].

2.2.2.2 Technique Layer-by-Layer

Cette technique consiste à effectuer un dépôt de plusieurs couches de polyélectrolytes de charges opposées de manière successive afin de former des bicouches chargées positivement et négativement [45]. Ces polyélectrolytes peuvent être des polyions, des métaux ou encore des nanoparticules. À chaque dépôt d'un polyélectrolyte, une étape de rinçage à l'eau est nécessaire. Cette technique permet d'augmenter la force de la fibre, mais selon le polyélectrolyte rajouté, apporter diverses propriétés [46] (par exemple, la conductance électrique).

Cette technique est en mesure de rendre hydrophobe la nanocellulose. Cependant, la littérature montre plus d'exemples sur la fibre de cellulose. Gustafsson et coll. ont dans un premier temps formé 2.5 bicouches de HAP/PAA sur des fibres de cellulose puis ont adsorbé physiquement des nanoparticules anioniques de paraffine [47]. Ils ont pu alors obtenir un matériel hautement hydrophobe dont l'angle de contact était de 150° .

Une autre utilisation de ce procédé a été effectuée avec l'équipe de Gonçalves et coll [48]. La figure 2.12 représente les différentes réactions impliquées.

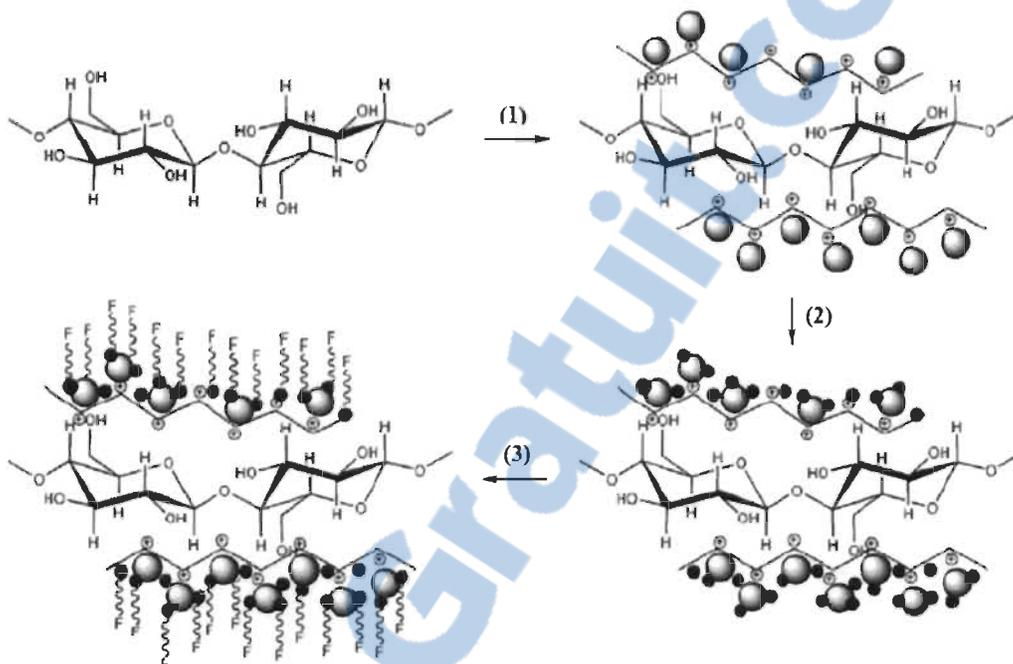


Figure 2.12 : Modification en surface de la cellulose selon la méthode de Gonçalves et coll.

Des nanocomposites de cellulose superhydrophobes ont été préparés en trois étapes ;

- (1) dépôt de chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) par LbL,
- (2) ajout de tétraéthoxysilane (TEOS) par précipitation sol-gel,
- (3) greffage chimique de 3,3,3-trifluoropropyltriméthoxysilane (TFPS).

Ils ont pu obtenir au final un angle de contact proche de 150° , caractérisant l'état de surface superhydrophobe du composite ainsi formé [48].

2.2.3 Adsorption chimique

Bien que l'adsorption physique semble séduisante, la formation de liaisons réversibles contrebalance la facilité manipulative. C'est pourquoi les chercheurs se tournent en majorité la formation de liaisons covalentes qui résulte de l'adsorption chimique. Selon les modifications apportées à la nanocellulose les réactions peuvent être classées en deux catégories :

- Modifications des groupements hydroxyles et carboxyles
- Modifications du squelette

On peut envisager a priori tous les types de réactions chimiques auxquelles prétendent les fonctions alcools. De plus, avec l'oxydation au TEMPO, il y a la formation d'un groupe carboxylate qui est aussi un bon point de départ pour une fonctionnalisation future.

L'estérification, l'éthérisation et l'amidation sont les réactions les plus rencontrées afin de rendre la cellulose hydrophobe, mais il peut aussi y avoir d'autres types de réactions tels que présentés dans la figure 2.13.

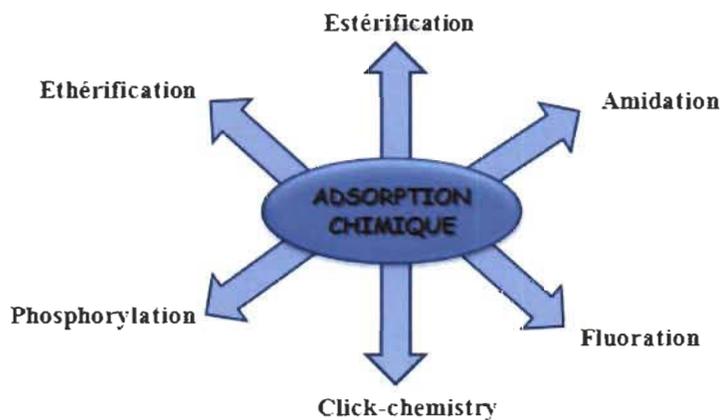


Figure 2.13 : Différentes réactions chimiques dans la littérature

2.2.3.1 Estérification

La réaction d'estérification consiste en la condensation d'un alcool et d'un acide afin de former un ester et de l'eau. Compte tenu de son équilibre entre l'ester et l'acide, cette réaction est dite réversible. Afin de former préférentiellement l'ester et rompre cet équilibre, on utilise le plus souvent des dérivés d'acide comme l'anhydride acétique, un chlorure d'acide ou des esters d'acide. Dans le paragraphe suivant, les réactions d'estérification les plus communément utilisées sont présentées.

2.2.3.1.1 Acétylation

La réaction d'acétylation consiste à introduire un groupe fonctionnel acétyle par substitution d'un atome d'hydrogène. L'acétylation de l'hydrogène d'un groupe hydroxyle forme donc un groupe acétoxy : $-O-CO-CH_3$ correspondant à un ester d'acétate. Cette réaction a été conduite par *Mehdi et coll.* sur des fibres de Kéna [49]. Dans un premier temps, un traitement chimique a été effectué afin de produire des fibres hydrophobes. Ensuite, un traitement mécanique a été mené afin de recueillir des nanofibres de cellulose hydrophobes. Le milieu réactionnel contient de l'anhydride acétique et de la pyridine, cette dernière jouant le rôle d'agent activant. La réaction mise en jeu est donnée ci-dessous (Figure 2.14).

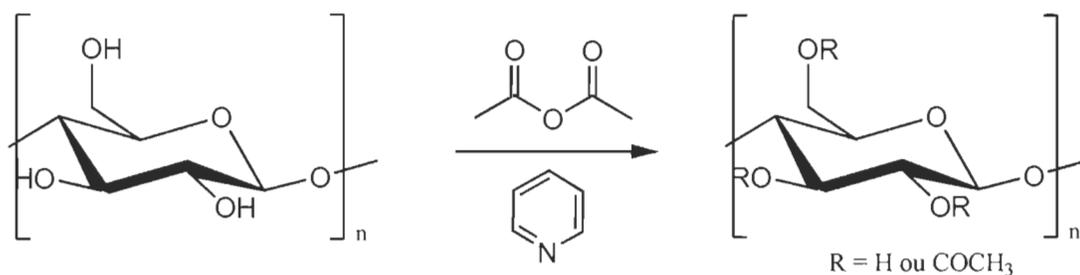


Figure 2.14 : Réaction d'acétylation

Cette technique permet d'obtenir des nanofibres hydrophobes. De plus, c'est une technique reproductible et un gonflement des fibres est observé, permettant d'apprécier l'homogénéité de la réaction [50]. Cependant, à cause du traitement physique, la nanocellulose formée est non uniforme. Ce type de réaction implique aussi l'utilisation de solvant dit « non vert », c'est pourquoi d'autres voies ont été explorées. À titre d'exemples, cette réaction peut se faire aussi dans les liquides ioniques [51], mais aussi avec le CO₂ supercritique et sans solvant [52]. Au lieu d'un groupement CH₃, un groupement CF₃ peut, de la même manière, permettre à la nanocellulose d'être rendue hydrophobe. En effet, les composés fluorés sont connus pour leurs remarquables propriétés lipophiles. *Cunha et coll.* ont utilisé l'anhydride trifluoroacétique dans le milieu réactionnel toluène / pyridine [53]. Ils ont montré que l'angle de contact était maintenu à 126° pendant 17 jours pour 5 heures de réaction à T = 50°C.

2.2.3.1.2 Greffage d'acides gras

Ce type de réaction consiste en la condensation d'un chlorure d'acide gras sur la nanocellulose, formant un ester à longue chaîne carbonée assurant ainsi son caractère hydrophobe, l'équation de la réaction est présentée en figure 2.15.

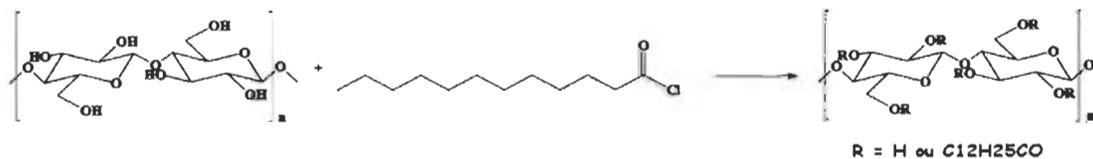


Figure 2.15 : Estérification de la nanocellulose par les chlorures d'acides gras

L'angle de contact ne dépasse généralement pas 90° dans des conditions classiques de réaction (utilisation d'un solvant organique et temps de réaction pouvant aller de 6 heures à 2 jours) [54]. *Freire et coll.* ont montré que l'énergie de surface d'un alcool gras en C₂₂

était uniquement fonction de la composante dispersive après 6h de réaction dans le DMF [55], attestant de l'hydrophobicité du composé obtenu.

2.2.3.1.3 Anhydrides

Les anhydrides d'acides ayant une longue chaîne carbonée sont aussi en mesure de rendre hydrophobe la nanocellulose. C'est notamment le cas de l'anhydride succinique alkenyl (ASA) dont la chaîne carbonée peut aller de C₈ à C₁₈ (Figure 2.16). Un matériau composite hydrophobe (angle de 109°) a pu être élaboré à partir de ce composé [56]. Un autre anhydride très utilisé est l'AKD [54], mais celui-ci fera l'objet d'une partie spécifique dans la partie expérimentale.

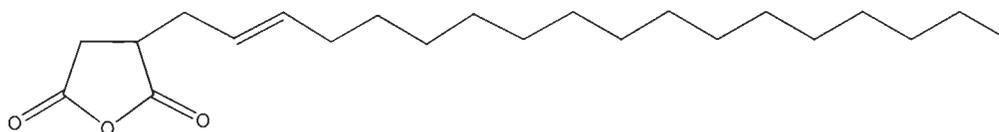


Figure 2.16 : Structure de l'anhydride octadecenyl succimide

2.2.3.2 Éthérification

Étant une réaction contrôlée, l'estérification semble être une voie très intéressante. Cependant, il est impératif de travailler dans un milieu organique et la liaison ester n'est pas très résistante. L'éthérification permet de former des liaisons éthers, très résistantes, et dans certains cas, il est possible de s'affranchir de solvants organiques. Plusieurs grandes réactions conduisant à l'hydrophobisation de la nanocellulose ont été répertoriées.

2.2.3.2.1 Silylation

La silylation consiste à faire réagir un chlorure d'alkyle silane sur un groupement hydroxyle afin de former le composé silylé d'intérêt. Cette réaction (Figure 2.17) est reproductible pour n'importe quel alkylsilane, mais nécessite d'être dans un milieu organique.

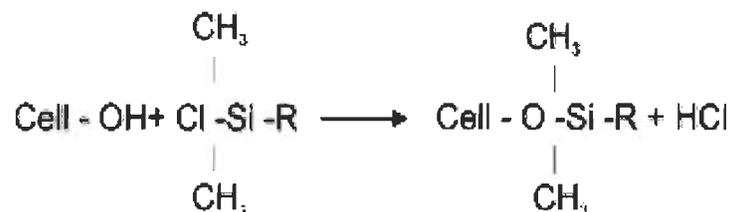


Figure 2.17 : Réaction de silylation

Il a été prouvé qu'en dessous de 3 équivalents d'alkylsilane, la fibre de cellulose était très peu silylée (DS de 0.03), mais qu'à partir de 6 équivalents, la fibre était entièrement silylée bien que dénaturée (elle est insoluble dans l'eau, le THF ou encore le toluène) [57]. C'est pourquoi il y a toujours un compromis à faire entre son DS qui doit être le plus haut possible et sa morphologie qui se doit d'être conservée [58].

D'autres types de composés silylés peuvent être utilisés. Il y a les siloxanes avec un angle de contact de 100°C [59] et les fluorosiloxanes à angle de contact de 125° [60,61].

2.2.3.2.2 Copolymérisation radicalaire

Un copolymère est constitué d'une longue séquence d'un seul monomère formant le squelette du polymère (la nanocellulose) et de plusieurs branches greffées constituées de longues séquences de différents monomères. La copolymérisation apporte de nombreux avantages en termes de milieu réactionnel (elle peut se faire en milieu aqueux, dans des conditions douces et variées), elle permet de produire une quantité de copolymères illimitée, et reste une technique facile à mettre en place et peu coûteuse [62]. Cependant, elle est difficilement contrôlable.

Le greffage d'un radical libre par copolymérisation de la cellulose peut s'effectuer sous l'action d'initiateurs de radicaux. *Gaiolas et coll.* ont effectué une copolymérisation radicalaire à l'aide du traitement au plasma froid [63] : ils ont, à la surface de la fibre de cellulose, greffé deux composés naturels, le myrcène et de limonène (Figure 2.18).

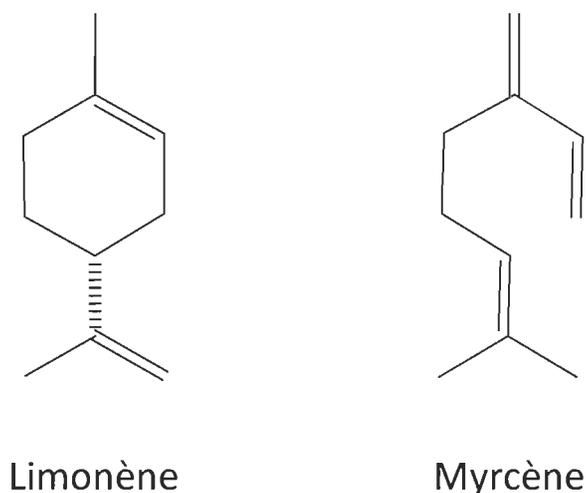


Figure 2.18 : Structure du limonène et du myrcène

Cela n'a pas affecté ses propriétés intrinsèques ni son aspect de surface. De plus, les auteurs de l'article se sont affranchis de l'utilisation de CF_4 (nécessaire au procédé) et l'ont remplacé par le l'argon. Il en résulte au final une bonne hydrophobie du composite avec un angle de contact de 110° .

2.2.3.3 Amidation

Le principal intérêt de l'amidation réside dans la formation d'une liaison amide, très résistante, mais est aussi, contrairement à l'éthérisation, une réaction contrôlée. Encore une fois, plusieurs types de réactions sont envisageables. Le cas du couplage EDC / NHS sera toutefois détaillé dans la partie expérimentale.

2.2.3.3.1 Diisocyanate

Les groupements diisocyanates permettent de former facilement des liaisons amides à condition de travailler dans un milieu réactionnel dépourvu d'eau. La figure 2.19 montre la réaction. L'hydrophobicité est donnée par la longueur de la chaîne aliphatique (servant de bras espaceur) [64].

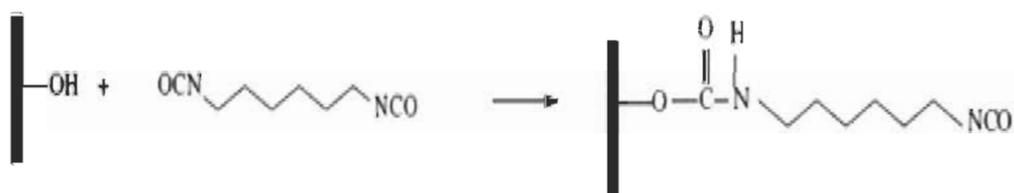


Figure 2.19 : Réaction d'amidation avec un diisocyanate

Cunha et coll. ont conduit une réaction d'hydrophobisation via un procédé sol-gel à l'aide du (3-isocyanatopropyl)triéthoxysilane, constitué d'un groupement isocyanate réactif [65]. Suite à une hydrolyse acide suivie de l'ajout d'un composé perfluoré, ils ont pu atteindre un angle de contact allant jusqu'à 140°.

2.2.3.3.2 Utilisation d'un agent activant

Certains auteurs préconisent l'utilisation d'un agent activant. Ceci permet la formation d'un groupement carboxylate auquel est rattaché un nucléofuge, facilitant l'attaque nucléophile du doublet de l'azote de l'amide primaire (Figure 2.20) [66].

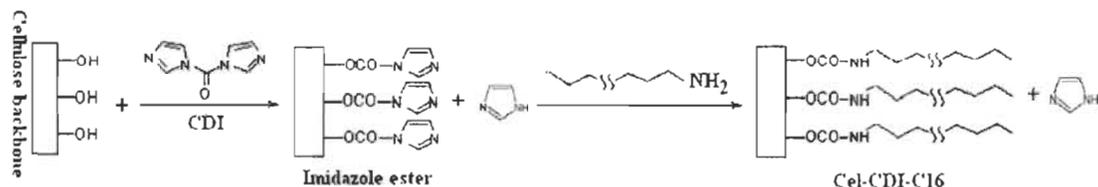


Figure 2.20 : Suite de la réaction d'amidation avec le carbodiimazole

Ceci a permis d'obtenir une fibre de cellulose hydrophobe avec un angle de contact de 90° . Cependant, cela demande à nouveau, à cause de l'utilisation du carbodiimazole, l'utilisation d'un milieu réactionnel organique.

2.2.3.4 Greffage de polymères par activation des groupements hydroxyles

Cette technique permet d'attacher à la surface de la fibre de cellulose des polymères via une suite réactionnelle (Figure 2.21).

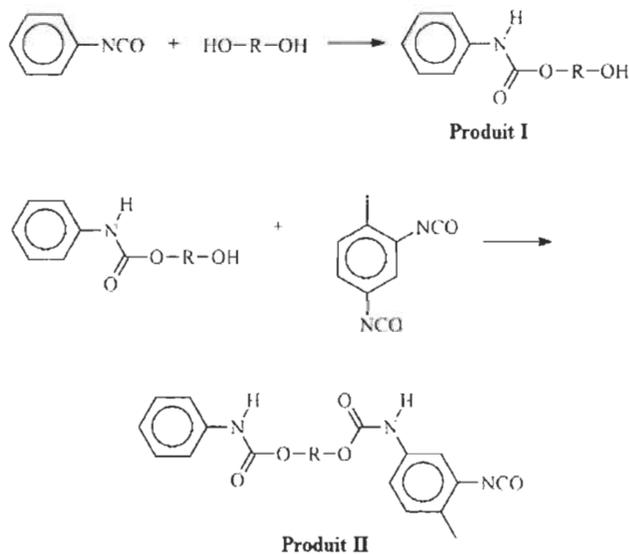


Figure 2.21 : Schéma réactionnel pour activer les groupements hydroxyles

Dans un premier, le phénylisocyanate réagit avec un groupement hydroxyle du polymère, formant le produit I réagissant ensuite avec le 2,4 toluènediisocyanate afin de former l'entité produit II qui réagira sur les groupements hydroxyles de la cellulose [58,67,68].

Paquet et coll. ont pu obtenir un produit avec un angle de contact de 90° avec le PCL (polycaprolactone) [67]. Ky et coll. ont utilisé le même procédé pour greffer des chaînes d'oligoéthers et ont obtenu un angle de contact de 133° pour le PPG (poly (propylène glycol)) [68].

2.2.3.5 Click Chemistry

La cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen ou « Click Chemistry » est réalisée entre un alcyne terminal et un azoture, le tout catalysé par du cuivre. Cette réaction permet de créer facilement une liaison covalente entre deux molécules en formant un lien triazole ce qui forme un réseau tridimensionnel. Cette réaction est particulièrement intéressante, car elle est quantitative, régiosélective, simple à mettre en œuvre et compatible avec une grande variété de systèmes réactionnels. Des travaux effectués au sein de notre équipe consistent en la modification chimique de la nanocellulose par click chemistry avec le polycaprolactone. L'angle de contact du composite final avoisine les 75° .

L'étude bibliographique a donné divers éléments de réponse quant à l'objectif de départ posé : effectuer une modification en surface de la nanocellulose. Nous avons pu voir dans un premier temps que les nanofibres de cellulose oxydées au TEMPO sont plus intéressantes grâce à la conservation des zones amorphes, permettant d'effectuer des modifications chimiques par la suite (contrairement aux nanocristaux de cellulose qui n'ont que des zones cristallines). De plus, l'adsorption chimique semblait plus intéressante que l'adsorption physique puisqu'il n'y a pas de réversibilité dans la liaison formée. Enfin, parmi les diverses modifications chimiques possibles, les réactions d'amidation et d'estérification s'avèrent les plus intéressantes, notamment en raison du fait que ce sont

des réactions contrôlées, mais aussi que ces procédés donnent en majorité des angles de contact plus importants par rapport aux autres réactions possibles.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre 3 - Matériel et Méthodes

Mis à part la nanocellulose, tous les réactifs et solvants sont des produits commerciaux et sont utilisés tels quels. Ce chapitre détaille toutes les méthodes, le matériel utilisé afin de produire d'une part de la nanocellulose et d'autre part la rendre hydrophobe et en dernier lieu toutes les techniques analytiques utilisées.

3.1 Formation du gel de nanocellulose

Le gel de nanocellulose a été préparé dans notre laboratoire par défibrillation mécanique de la pâte kraft oxydée qui elle-même obtenue suivant le mécanisme d'oxydation TEMPO [23,24]. La première partie de l'étude consiste à obtenir de la nanocellulose oxydée par le TEMPO dans le but de l'utiliser pour une réaction d'hydrophobisation.

3.1.1 Oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la pâte Kraft

Les conditions opératoires pour l'oxydation TEMPO qu'on a utilisé dans notre travail sont : une suspension fibreuse de 1 % (400 g de pâte sèche dans 40 litres d'eau déminéralisée) à laquelle nous avons ajouté 9.2 g de 4-acétamido-TEMPO, 3.1 mmol/g de NaOCl et de 25 g de NaBr. La solution de NaOCl (6 %) a été introduite à l'aide d'une pompe péristaltique pendant les 30 premières minutes. Le pH était fixé à 10.5, la température au sein du réacteur fixée à 25 °C et un temps de réaction fixé à 90 minutes. La fréquence acoustique utilisée était de 170 kHz, et la puissance était de 125 W dans le sonoréacteur pilote. Nous avons pu produire 400 g de fibres oxydées.

Par la suite, la réaction est arrêtée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène (1%). La pâte est par la suite filtrée, lavée trois fois à l'eau déminéralisée puis conservée à 4°C pour le dosage des groupements carboxylates ainsi que pour déterminer sa siccité lorsque le matériel cellulosique deviendra un gel.

3.1.2 Détermination de la teneur en carboxylates

Le dosage des groupements carboxylates a été déterminé par un titrage conductimétrique suivant la méthode de Katz et coll [69]. On considère que la nanocellulose a une quantité en carboxylate homogène, quelle que soit la portion dont on veut doser les carboxylates. La pâte kraft oxydée est mise en suspension dans 250 mL de HCl à 0.1 M, le tout laissé en agitation pendant 45 minutes. Après filtration et rinçage de la suspension des fibres avec 500 mL d'eau distillée, le même mode opératoire est réitéré. Ensuite, la pâte a été mise dans 450 mL de NaCl à 0.001 M.

Le titrage a été effectué avec un titrateur automatique (Brinkmann, modèle Metrohm) et un conductimètre (Thermo Orion, modèle 150), le tout couplé à une interface informatique (Figure 3.1). Le dosage des carboxylate a été réalisé après avoir rajouté à la suspension 5 mL de HCl à 0.1 M. La solution titrante est une solution de soude à 0.1 M.



Figure 3.1 : Montage pour le dosage des carboxylates

À la fin, la pâte est filtrée puis séchée à 100°C pendant une nuit et ensuite pesée (le filtre sec est pesé au préalable) afin de déterminer la masse de la pâte sèche dosée. Ceci permet de déterminer la teneur en carboxylates de la pâte kraft oxydée au TEMPO (possible grâce à l'interface graphique).

3.1.3 Détermination de la siccité

Le calcul du taux de siccité d'une pâte permet de déterminer la teneur en eau présente dans la pâte oxydée. L'équation 3.1 permettant de déterminer le taux de siccité est la suivante :

$$Siccité = 100 - \left(\frac{m_{sec}}{m_{humide}} * 100 \right) \quad \text{Équation 3.1}$$

3.1.4 Formation du gel de nanocellulose

Il s'agit de l'étape la plus importante, car c'est elle qui permet de former le gel de nanocellulose, servant pour toutes les modifications chimiques futures. Le gel de nanocellulose est formé à partir d'un système de défibrillation (simple cisaillement) appelé IKA. Il suffit de savoir la teneur en carboxylates, et fixer le pourcentage d'eau dans le gel désiré. Ci-dessous se trouve le schéma général expliquant la formation du gel de nanocellulose (Figure 3.2).

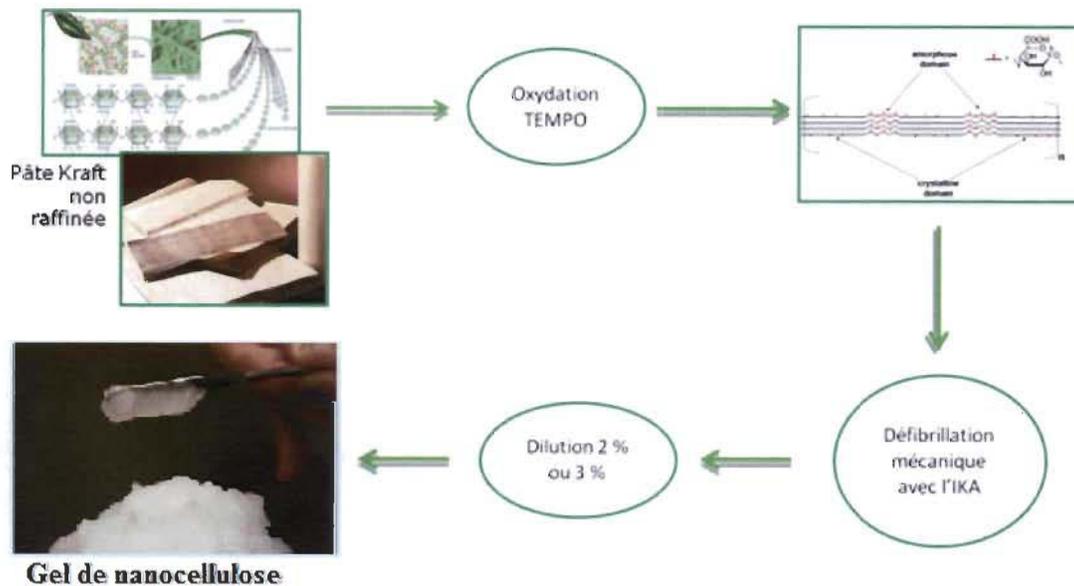


Figure 3.2 : Schéma de fabrication du gel de nanocellulose

Généralement, des gels à 3% ont été produits bien qu'à partir de 1100 mmol/kg, en raison de l'importante viscosité provoquée par la défibrillation, les gels produits sont à 2-3% sous peine de mettre en surchauffe le moteur.

Le montage du procédé de défibrillation avec le raffineur de la compagnie IKA est présenté à la figure 3.3. On travaille dans un circuit fermé. La pâte oxydée à défibriller est placée dans un réservoir en plexiglas auquel est relié une pompe, puis un défibrillateur et enfin un réfrigérant à bulles : il s'agit du système de refroidissement, car lorsque la pâte est défibrillée, l'énergie mécanique des plaques du défibrillateur est apportée sous forme de chaleur. Ainsi cela permet d'éviter l'altération de la pâte.



Figure 3.3 : Montage de défibrillation de la cellulose oxydée

La défibrillation s'effectue pendant 1 heure. On observe par ailleurs une augmentation de la viscosité du mélange pâte kraft oxydée jusqu'à être un gel : c'est le gel de nanocellulose. Ainsi, un gel de nanocellulose à 3 % a été obtenu avec un taux de carboxylates de 1200 mmol/kg. Il reste alors à déterminer à nouveau la siccité pour connaître son pourcentage exact (approximativement 3%). Pour finir, le même mode opératoire a été réitéré

pour différentes teneurs en carboxylates et la siccité a été à chaque fois déterminée à nouveau.

3.1.5 Lyophilisation

Afin d'analyser le produit qui servira de base pour les modifications futures, le gel de nanocellulose a été lyophilisé. La lyophilisation, aussi appelée cryodessiccation, consiste à enlever d'une pâte ou d'un solide toute trace d'eau en y appliquant le principe de la sublimation. Cela permet d'obtenir à la fin du traitement un produit de haute qualité qui a la capacité de se réhydrater instantanément.

Le gel de nanocellulose est d'abord gelé à l'aide d'azote liquide et le tube de lyophilisation est maintenu à une température de -50°C . Ceci permet de transformer l'eau contenue directement en glace. Puis le gel subit un vide poussé. Cette étape permet de transformer directement la glace en vapeur et permet la sublimation de la glace. Différentes analyses ont pu alors être menées (FTIR, ATG, MET) afin de caractériser le produit obtenu.

3.2 Réaction d'amidation

L'une des deux voies choisies est la réaction d'amidation utilisant le système EDC /NHS. Cette réaction implique l'utilisation des groupements carboxylates formés au préalable. Avant de se concentrer sur la caractérisation du produit, il convient de faire un rapide point sur le mécanisme de la réaction et les conséquences directes sur le mode opératoire.

3.2.1 Précis mécanistique

Le mécanisme de la réaction d'amidation est décrit ci-dessous (Figure 3.4) [70]. Dans un premier temps, l'EDC va se protoner afin de donner un carbocation. Ce dernier peut alors, en présence d'un groupement carboxylate, effectuer une attaque nucléophile afin de donner l'O-acylisourée. Puis le groupement hydroxyle du NHS, une fois dissocié, peut effectuer une attaque nucléophile sur l'O-acylisourée donnant un dérivé d'urée, mais aus-

si l'ester succinique. Ainsi, le doublet de l'amine primaire peut effectuer son attaque nucléophile sur le carbone du carbonyle de l'ester succinique pour former la liaison amide avec régénération du NHS.

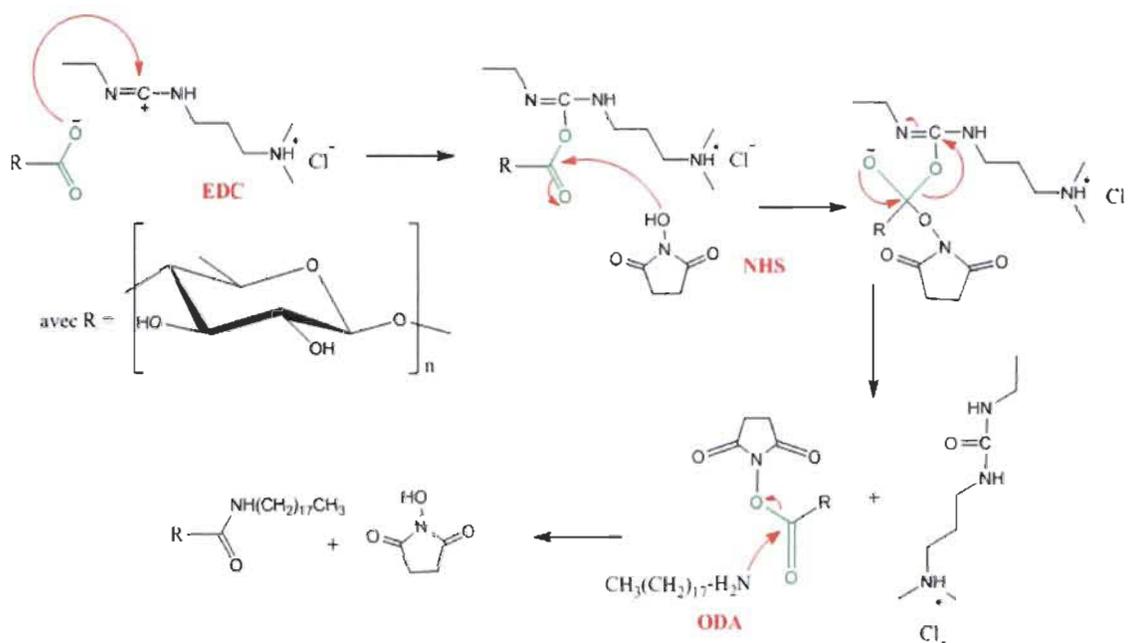


Figure 3.4 : Mécanisme d'amidation avec le système EDC / NHS

Cependant, il y a deux phénomènes à observer :

- 1) D'une part, l'O-acylisourée est un composé qui s'hydrolyse facilement, son temps de demi-vie est très faible ($t_{1/2} = 2$ à 3 s). Par conséquent, il se désactive par réarrangement pour donner un dérivé d'urée, non réactif vis-à-vis des amines primaires, et régénère le nucléophile porteur du groupement carboxylate. Le rôle de NHS s'illustre dans sa capacité à rendre l'O-acylisourée plus stable face à l'hydrolyse en formant l'ester succinique ($t_{1/2} = 40$ minutes à pH = 6).
- 2) D'autre part, la formation du carbocation de l'EDC et de la fonction carboxylate est régulée par la valeur du pH. Il a été prouvé que la formation de l'O-

acylisourée s'effectuait dans des conditions optimales à un pH entre 3.5 et 4.5, avec en plus la formation du carbocation et de la fonction carboxylate [71]. Cependant, la réaction entre l'amine et l'O-acylisourée est préférable à des pH plus importants afin d'éviter l'ionisation de l'amine. C'est pourquoi il est généralement admis que l'on travaille à un pH de l'ordre de 5 - 6.5.

3.2.2 Mode opératoire

D'une part, dissoudre l'ODA (4 éq, 3×10^{-3} mol) dans 20 mL de DMF à $T = 25^\circ\text{C}$. D'autre part, dissoudre l'EDC (1 éq, 3×10^{-3} mol) et NHS (1 éq, 3×10^{-3} mol) séparément dans environ 20 mL d'eau. Après avoir déterminé la siccité du gel de nanocellulose à 1140 mmol/kg (1 éq, 7.5×10^{-4} mol), l'ajouter à l'EDC et le NHS dissous. Le pH est ajusté à 5.5-6 pendant 30 minutes. Puis rajouter l'ODA, ajuster le pH à 7.5-8 et laisser agiter pendant une nuit avec formation d'une couleur légèrement jaune. Ensuite, le milieu réactionnel est filtré, et lavé plusieurs fois : deux fois à l'eau, puis une fois à HCl à 0.1 M (pour transformer tous les groupements carboxylates qui n'ont pas réagi en acides carboxyliques) puis un lavage à l'éthanol (pour enlever tout l'ODA qui n'aurait pas réagi) et un dernier lavage à l'eau. Le gel de nanocellulose modifié par l'ODA est alors dialysé et ensuite lyophilisé.

3.2.3 Étude de différents paramètres

Le précédent mode opératoire décrit la réaction d'amidation dans des conditions standards pour laquelle une valeur d'angle de contact sera obtenue. Cela donnera une idée de l'affinité qu'aura la surface avec une matrice apolaire. Nous avons cherché à optimiser la réaction à travers l'étude de divers paramètres classiques tels que la température du milieu réactionnel, le temps de réaction, le ratio massique. Par ailleurs, nous avons testé cette réaction dans un autre milieu réactionnel et plus respectueux de la santé et de l'environnement, l'éthanol.

Plus spécifiquement à cette réaction d'amidation, la quantité de carboxylates est très intéressante à étudier. En effet, tel que présenté dans le mécanisme de la réaction, le groupe carboxylate intervient directement dans la réaction.

La question est la suivante : s'il y a plus de groupements carboxylates, est-ce qu'il y aurait une plus grande probabilité d'avoir un composé plus amidé ? C'est basé sur ce type de conjecture que nous avons voulu aussi étudier ce paramètre. Le tableau 3.1 résume les divers paramètres étudiés ainsi que leur variation.

Tableau 3.1 : Paramètres de la réaction d'amidation

Paramètres	Conditions
Température	De 4°C à 75°C
Rapport massique (amine : nanocellulose)	De 0,5 : 1 à 1 : 1
Temps	De 1h à 24 h
Taux de carboxylates	De 500 à 1500 mmol/kg
Solvant	DMF et éthanol

3.3 Réaction d'estérification

La seconde méthode suggérée pour rendre hydrophobe la nanocellulose est par une réaction d'estérification avec un produit à longues chaînes carbonées, l'AKD et un promoteur d'estérification, le méthylimidazole (ou MEI). Cette réaction implique les groupements hydroxyles de la nanocellulose.

3.3.1 Généralités

L'AKD (Alkylketene Dimer) est un agent d'hydrophobisation synthétisé à partir d'acides gras. Il résulte de la condensation de deux acides gras après que ceux-ci aient été chlorés par SOCl_3 [72]. C'est une cire colloïdale dont la température de fusion est de 50°C [73]. Les réactions se font à cette température au minimum bien qu'on trouve dans la littérature les conditions opératoires allant jusqu'à 100°C [74] (cependant, la nanocellulose risquant fortement de se dégrader à cette température, la plupart du temps, cela se fait à 75°C).

La réaction entre les groupements hydroxyles de la nanocellulose et de l'AKD donne lieu à la formation d'une liaison β -céto ester caractéristique. L'équation de la réaction est présentée ci-dessous (Figure 3.5)

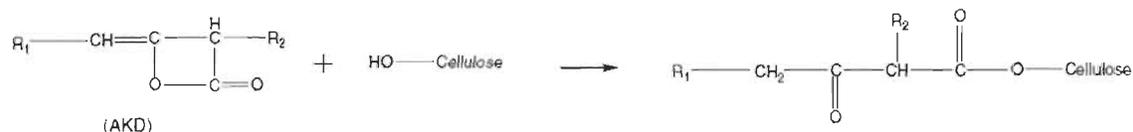


Figure 3.5 : Réaction de l'AKD avec les groupements hydroxyles de la nanocellulose

L'AKD est composé de deux chaînes aliphatiques ainsi que d'un cycle lactone dans lequel se trouve une fonction carboxylate très réactive vis-à-vis de l'eau [73-75]. L'AKD peut réagir facilement avec l'eau résiduelle du milieu réactionnel afin de former, après décarboxylation, une cétone non réactive avec les groupements hydroxyles de la cellulose. De plus, la vitesse de réaction de l'hydrolyse est plus importante que celle avec la nanocellulose [75,76]. En outre, compte tenu de la grande réactivité de ce composé, il est possible que l'AKD puisse aussi réagir avec lui-même et former un oligomère non réactif avec les groupements hydroxyles de la nanocellulose.

C'est pourquoi, compte tenu des informations à notre disposition, il est important de travailler dans un milieu anhydride, mais qui puisse aussi bien disperser la nanocellulose. Le DMAC a été choisi pour ces raisons.

3.3.2 Mode opératoire

Dans un premier temps, faire chauffer le DMAC à $T = 75^{\circ}\text{C}$. Puis, ajouter le gel de nanocellulose à 1140 mmol/kg (1 éq, 2.55×10^{-4} mol) et laisser agiter durant 30 minutes. Cette étape est importante puisqu'elle va permettre de pouvoir gonfler les fibres de la cellulose et rendre les groupements hydroxyles plus accessibles pour la réaction d'estérification. Ensuite, ajouter 1 mL de MEI (cela va permettre de rendre les groupements hydroxyles plus réactifs) et laisser agiter pendant une heure. Enfin, ajouter l'AKD à 19% (1 éq) et laisser la réaction tourner pendant 1 nuit.

Ensuite, le milieu réactionnel est filtré, et subit une série de trois lavages à l'éthanol (pour enlever tout l'AKD qui n'aurait pas réagi et qui se serait adsorbé physiquement). Le gel de nanocellulose modifié par l'AKD est alors séché dans un four à air forcé pendant 24 heures.

3.3.3 Conditions opératoires

De même que pour la réaction d'amidation, le précédent mode opératoire décrit la réaction dans des conditions standards pour laquelle une valeur d'angle de contact de référence sera obtenue. L'étude de cette réaction concernera des paramètres communs par rapport à la réaction d'amidation tels que la température du milieu réactionnel, le temps de réaction, le rapport massique. Différents milieux réactionnels ont été étudiés.

Le fait que la spécificité de cette réaction vient de l'utilisation du promoteur d'estérification, le MEI. Nous pouvons alors considérer ce paramètre et voir l'impact que cela aura sur la réaction.

Le tableau 3.2 résume les divers paramètres étudiés ainsi que leur variation.

Tableau 3.2 : Paramètres de la réaction d'estérification

Paramètres	Conditions
Température	De 40°C à 75°C
Rapport massique	De 0,1 : 1 à 1 : 1
Temps	De 1h à 24 h
Milieu réactionnel	Eau - DMAC
Volume de MEI	De 0 à 2 mL

3.4 Techniques d'analyse

3.4.1 Spectroscopie infrarouge FTIR

Afin d'avoir une première idée sur la nature des liaisons formées et détecter la présence de chaînes carbonées sur la nanocellulose, la spectroscopie infrarouge a été utilisée. Elle permet de déterminer la nature des liaisons chimiques de l'échantillon considéré. Celui-ci est soumis à une longueur d'onde dans la gamme infrarouge, induisant un champ électrique pouvant interagir avec le moment dipolaire de l'échantillon. Cela engendre une vibration de certaines liaisons de la molécule à analyser. C'est cette vibration que l'on mesure à l'aide d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier, à travers les nombres d'ondes (cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe. Les spectres FTIR ont été effectués avec le spectrophotomètre Perkin Elmer System 2000 (Figure 3.6).

Les principaux avantages sont que c'est une méthode d'analyse vibrationnelle non destructive, qualitative comme pouvant être quantitative, rapide et facile à effectuer.

Pour l'analyse des échantillons, il est nécessaire de préparer une pastille de KBr qui servira à faire le blanc avant de préparer les pastilles contenant notre échantillon à analyser (1mg de produit broyé dans 100 mg de KBr). Les spectres FTIR sont enregistrés avec 16 scans entre 400 et 4000 cm^{-1} à une résolution de 2 cm^{-1} . L'analyse des spectres obtenus a pu être effectuée grâce aux données que l'on retrouve dans la littérature.



Figure 3.6 : Spectrophotomètre utilisé pour les IR

3.4.2 Analyse XPS

Cette technique permet de déterminer la nature des atomes présents en surface, le type des liaisons chimiques ainsi que l'environnement chimique sur une profondeur de 10 nm. Une source excitatrice constituée de photons X ayant une faible longueur d'onde frappe à la surface de l'échantillon à analyser à un angle de 90°. Sous ultravide, les atomes sont en mesure d'absorber un photon X et reçoivent une certaine quantité d'énergie ($h\nu$). Afin de

retourner à un état stable, l'atome excité va émettre un électron, lui faisant perdre la totalité de l'énergie ayant accumulé. La particularité avec l'XPS est qu'en raison de la puissance de la source de photons utilisée, c'est un électron de cœur qui est arraché. Ceci va d'abord se détacher de la matière, puis se mouvoir avec une certaine énergie cinétique (E_c) mesurée par l'appareil.

Le principe est basé sur la conservation de l'énergie qui permet de relier l'énergie $h\nu$ (que l'on donne initialement) ainsi que l'énergie cinétique E_c mesuré par le spectromètre après le bombardement de photons. L'équation est la suivante (Équation 3.2) :

$$h\nu = E_c + E_l + W_s \quad \text{Équation 3.2}$$

Avec :

E_c : Énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon

E_l : Énergie de liaison de l'électron dans l'atome

W_s : Énergie de sortie de l'électron de la couche intérieure

W_s est un terme constant, et connaissant $h\nu$ et E_c , il est donc possible de déterminer E_l par différence. C'est l'énergie de liaison qui permet de déterminer les atomes présents sur la surface du solide et si oui ou non la modification chimique a bien été effective. Si cette technique semble efficace, il est important de noter que cette analyse de surface ne peut pas détecter l'hydrogène et l'hélium.

Dans le cadre de notre étude, les spectres XPS, réalisés au centre de recherches sur les matériaux lignocellulosiques, ont été obtenus avec un système "Kratos Ultra electron spectrometer" (Kratos Analytical) (Figure 3.7) avec une source monochromatique AlK alpha X-ray source ($k=1486.6$ eV), une puissance de 225 W et un vide de 10^{-9} mbar. L'analyse a été faite sous un angle de 90° par rapport à la surface de l'échantillon.

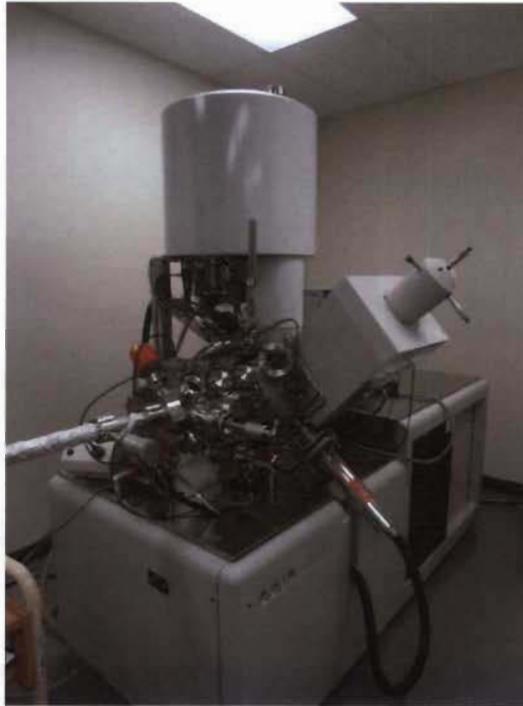


Figure 3.7 : Spectrophotomètre de photoélectrons à rayons X (XPS)

La caractérisation d'un échantillon se fait à l'aide d'un spectre à large bande. Sur le spectre XPS, à chaque raie correspond une énergie de liaison et des tables permettent de déterminer l'orbitale associée à cette énergie. Il est possible d'obtenir plusieurs solutions pour une même raie. Cependant, chaque élément s'associe à une raie principale et des raies secondaires. Il est donc primordial lors de l'analyse du spectre de s'assurer de la bonne attribution d'une raie en vérifiant les positions et les intensités des raies secondaires.

3.4.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie de surface d'un échantillon.

Les électrons sont récoltés par des détecteurs qui traduisent les signaux obtenus en image : c'est ainsi que l'on obtient l'image MEB. La microscopie électronique à balayage a été effectuée avec l'appareil JEOL JSM-5500 (Figure 3.8). L'échantillon étant non conducteur, il a été au préalable recouvert d'une fine couche d'Au-Pd (6 nm) permettant d'éviter un phénomène de charges induites, mais aussi accroître l'émission électrons grâce à la conductivité électrique ainsi donnée.



Figure 3.8 : Microscope électronique à balayage

3.4.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet d'observer la morphologie de surface d'un échantillon. Pour cela, comme pour la MEB, nous utilisons un faisceau incident de photons de faible longueur d'onde qui va aller frapper la surface de l'échantillon. La différence fondamentale est qu'on ne cherche pas à regarder les interactions avec la matière, mais simplement les électrons diffusant au travers du matériau. À nouveau, il y a une contribution de l'élasticité et de l'inélasticité, mettant en place le contraste de l'image MET.

Les images MET ont été effectuées avec le microscope Philips EM 208S à 80 kV (Figure 3.9). Un aliquot de 10 μ L de l'échantillon à analyser en suspension a été coloré

avec une goutte d'une solution à 2% d'acétate d'uranyl et déposé sur une grille recouverte de carbone.



Figure 3.9 : Microscope électronique à transmission

3.4.5 Mesure d'angle de contact

L'hydrophobie de nos films de cellulose avant et après modification chimique a été caractérisée par la mesure d'angle de contact en utilisant un système FTA 4000 Micro drop. (Figure 3.10). Le système est composé d'une source de lumière éclairant la goutte d'eau et l'échantillon, ainsi d'une caméra directement reliée à une interface graphique. La mesure d'angle de contact s'effectue par prise de différentes images d'affilée durant un temps défini au préalable.

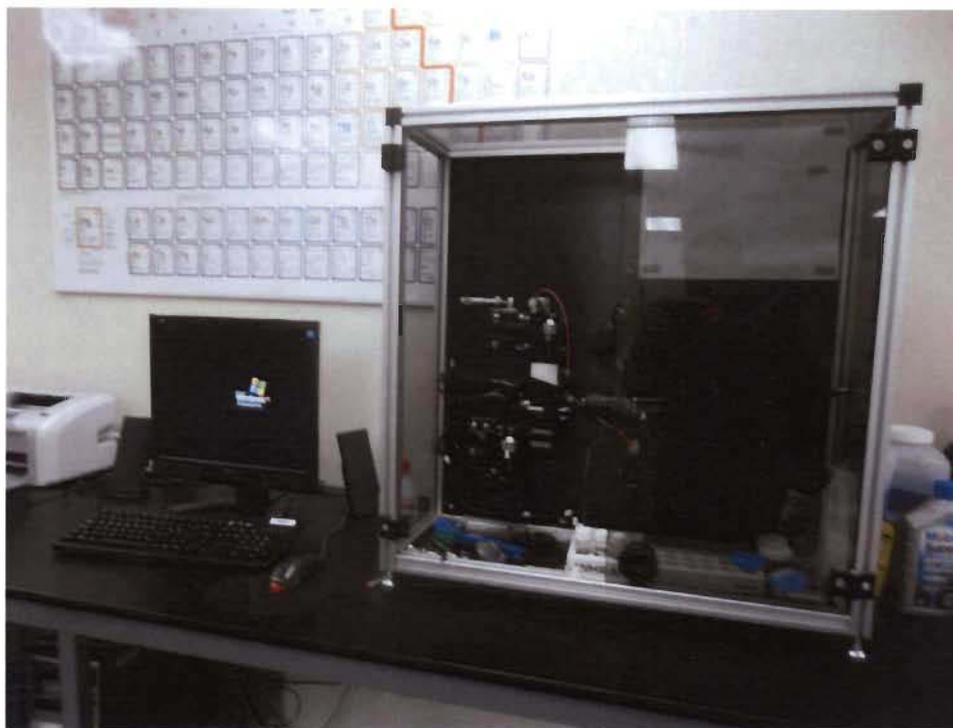


Figure 3.10 : Appareil de mesure d'angle de contact FTA 4000

Les angles de contact sont mesurés à partir de 8 gouttes déposées en différents endroits sur chaque échantillon considéré et une valeur moyenne a été calculée pour chacun des échantillons effectués.

Chapitre 4 - Résultats et discussions

4.1 Formation de la nanocellulose

De nombreuses études actuelles se focalisent sur la formation de nanocellulose cristalline. En effet, c'est la partie cristalline de la nanocellulose qui confère la rigidité au nanocomposite et qui justifie sa propriété principale d'agent de renfort. Cependant, nous nous intéressons ici à la formation de nanocellulose ayant à la fois des zones cristallines, mais aussi des zones amorphes. Ce sont ces dernières qui vont permettre d'effectuer des modifications chimiques, d'où l'importance de la conservation de ces zones.

Les zones amorphes se traduisent notamment à travers l'accessibilité des groupements hydroxyles qui ne sont pas impliqués dans des liaisons hydrogènes. En effet, plus la nanocellulose est cristalline, plus les groupements hydroxyles sont impliqués dans des liaisons hydrogènes et moins il y a de sites pouvant être le siège d'une future modification chimique. Le critère d'accessibilité est donc à prendre en considération. Il est connu que les groupements hydroxyles en position C2 ont une disponibilité quasi-totale alors qu'au contraire, ceux en position C3 sont très peu réactifs, car ils sont très souvent impliqués dans des liaisons hydrogènes. Les groupements hydroxyles en C6 ont, quant à eux, une réactivité intermédiaire.

L'oxydation au TEMPO est intéressante, car elle permet de créer en position C6 des groupements carboxylates qui, par un phénomène de répulsion électrostatique, vont se repousser et provoquer la répulsion ainsi que la bonne dispersion des fibres de cellulose. Plus on aura de groupements carboxylates à la surface des fibres, plus il y aura de groupements hydroxyles libres et au final, plus facile sera la réaction d'hydrophobisation qui interviendra par la suite.

4.1.1 Caractérisation du gel de nanocellulose

Le gel de nanocellulose est composé en grande partie des nanofibres de cellulose (90%) et d'amas de fibres oxydées. Avant de l'utiliser, il convient dans un premier temps de la caractériser puis déterminer la quantité de carboxylates.

4.1.1.1 Dosage des carboxylates

La détermination du taux de carboxylates est un élément important afin de pouvoir déterminer, pour une réaction d'amidation par exemple, le degré de substitution et ainsi avoir une idée du taux de greffage du composé d'intérêt. Il a été déterminé par un dosage conductimétrique (Figure 4.1).

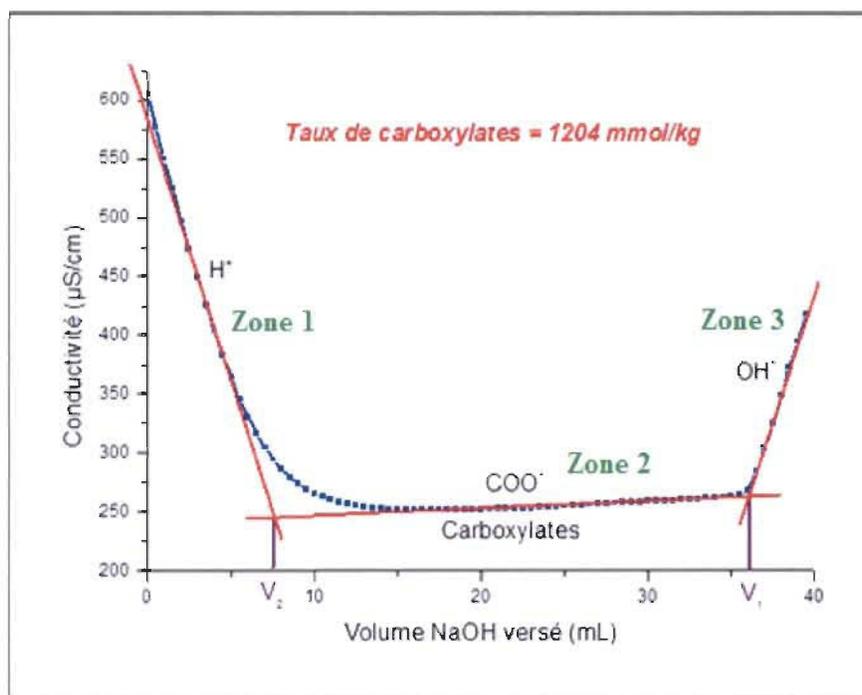


Figure 4.1 : Dosage conductimétrique des carboxylates dans la nanocellulose

Trois zones distinctes se détachent :

- **Zone 1** : cela correspond au dosage de l'acide chlorhydrique ($\lambda_{\text{H}^+} = 35 \text{ mS/cm}$) ainsi que des groupements sulfonates (pouvant être présent initialement dans la pâte kraft) par la soude. Ceci entraîne une forte diminution de la conductivité.
- **Zone 2** : cela correspond au dosage des groupements carboxylates. Si la courbe est un plateau, cela vient du fait de la conductivité quasi équivalente des groupements carboxylates et des ions sodium de la soude ($\lambda_{\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS/cm}$ contre $\lambda_{\text{Na}^+} = 5 \text{ mS/cm}$).
- **Zone 3** : cela correspond à l'excès d'ions OH^- issus de la soude, entraînant une forte hausse de la conductivité ($\lambda_{\text{OH}^-} = 19,0 \text{ mS/cm}$).

Le taux de carboxylates est obtenu selon cette équation :

$$\text{Taux de carboxylates} = \frac{[\text{NaOH}] \cdot (V_2 - V_1)}{m_{\text{p\^ate}}} \quad \text{Équation 4.1}$$

Avec :

- V_1 : Volume équivalent 1 (en L)
- V_2 : Volume équivalent 2 (en L)
- $m_{\text{p\^ate}}$: masse de pâte dosée (en kg)

Dans cet exemple précis, nous avons obtenu un gel de 1200 mmol/kg, ce qui correspond aux résultats obtenus dans la littérature [77]. De plus, en faisant varier les conditions opératoires (quantité de réactifs, puissance des ultrasons) nous avons pu ainsi préparer toute une série de gel au taux de carboxylates allant de 510 à 1500 mmol/kg.

4.1.1.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

L'imagerie MET est un excellent outil afin de caractériser la morphologie de la nanocellulose ainsi formée. La figure 4.2 montre que les NFC contenues dans le gel de nanocellulose possèdent une dimension de l'ordre du nanomètre (de 2 à 3 nm) pour une longueur de quelques micromètres [78]. Les NFC présentent un réseau fibreux poreux important. En effet, elles sont plus ou moins agglomérées à cause des liaisons hydrogènes qui forment un maillage plus ou moins resserré.

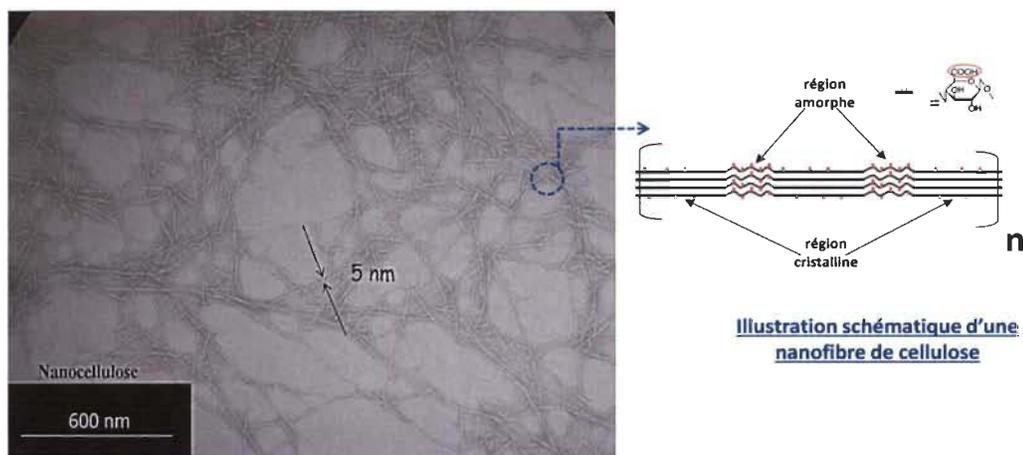


Figure 4.2 : Micrographie MET de nanofibres de cellulose obtenues par traitement mécanique de la pâte oxydée

Ce réseau dense est expliqué en partie grâce à au fait que les groupements carboxylates formés lors de l'oxydation influencent fortement la formation des liaisons hydrogènes. Des résultats similaires ont été obtenus par l'équipe de *Johnson et coll.* avec un taux de carboxylates de 1200 mmol/kg [79].

Cette propriété importante fait de la nanocellulose oxydée un candidat idéal en termes de surface spécifique élevée et de bonne réactivité pour la modification chimique avec des agents hydrophobes.

4.1.1.3 Analyse par spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge consiste à déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule et par voie de conséquence la présence de groupements fonctionnels caractéristiques. De nombreuses études ont fait l'objet de l'attribution des bandes d'absorption de la cellulose. Pour simplifier l'analyse, nous allons seulement mentionner les bandes spectrales d'intérêt (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Bandes de vibrations de la nanocellulose oxydée

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de liaison chimique
800	Déformation C–H
900	Vibration =C–H
950-1200	Vibration C–O
1035	Déformation C–C/C–H
1100	Déformation =C–H
1155	Élongation C–O–C
1250	Déformation O–H
1 315, 1 335, 1 380 et 1 408	Déformation O–H
1600	Élongation C=O
2895	Élongation C–H
3350	Élongation O–H

La figure 4.3 représente le spectre infrarouge de la nanocellulose oxydée. En accord avec le précédent tableau dressé, le spectre montre clairement la présence d'une bande vers 1605 cm⁻¹ (vibration d'élongation) caractéristiques des groupements carboxylates

indiquant clairement l'état oxydé des nanofibres de cellulose par le mécanisme d'oxydation TEMPO [21].

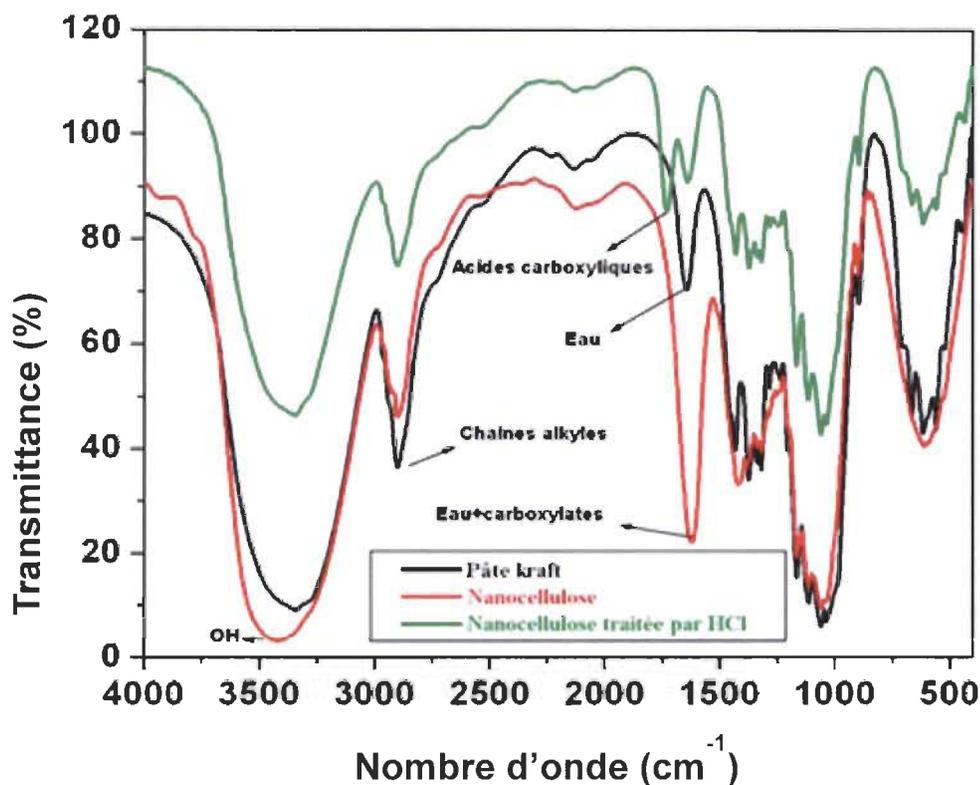


Figure 4.3 : Spectre IR de la pâte kraft; de la nanocellulose oxydée; et de la nanocellulose oxydée protonée par HCl

4.2 Introduction à l'hydrophobisation de la nanocellulose

Nous avons pu avoir à travers la bibliographie de nombreuses méthodes conduisant à l'hydrophobisation de la nanocellulose par adsorption physique ou chimique. Cette dernière est la méthode la plus employée compte tenu de la formation de liaisons covalentes rendant l'adsorption irréversible. Parmi les diverses réactions présentées, nous avons pu voir que les réactions d'estérification et d'amidation sont plus intéressantes que les réactions d'éthérification puisque ces dernières sont difficilement contrôlables.

Ce projet vise à rendre hydrophobe la nanocellulose. La première partie a permis de rendre compte de la fabrication du gel de nanocellulose. Les diverses analyses ont pu mettre en évidence qu'il est un excellent candidat pour la modification chimique. À présent, nous allons caractériser les résultats quant à son hydrophobisation. Elle sera réalisée à travers deux procédés, chacun allant faire l'objet d'un chapitre en particulier :

- 1) L'un est une réaction d'amidation avec un alkylamine en C_{18} , l'ODA (ou Octadecylamine) entre les groupes carboxyles de la nanocellulose et en utilisant le système EDC / NHS comme agent d'activation (Figure 4.4).

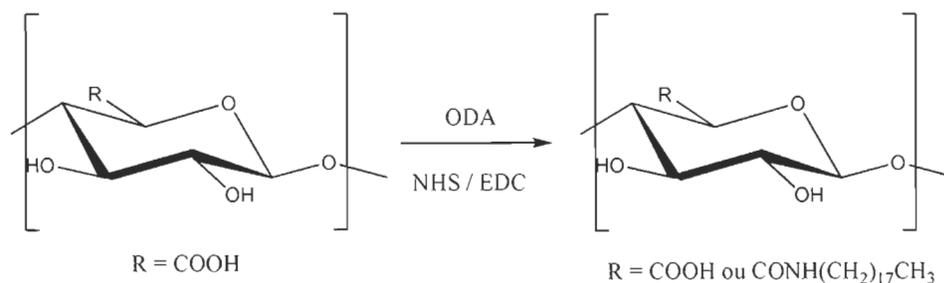


Figure 4.4 : Réaction d'amidation étudiée

- 2) L'autre est une réaction d'estérification avec un composé synthétisé à partir de produits oléiques, l'AKD (ou dimère d'alkylcétène) et en utilisant le réactif méthylimidazole comme un agent promoteur de la réaction (Figure 4.5).

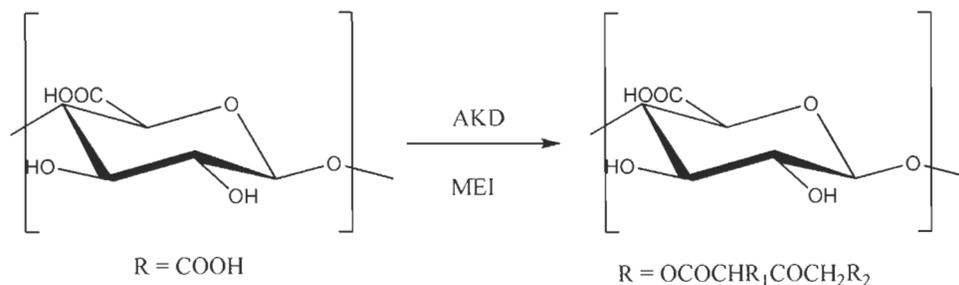


Figure 4.5 : Réaction d'estérification étudiée

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus dans des conditions classiques ainsi que l'effet de différents paramètres. Ceci servira alors de point de départ pour l'étude de divers paramètres pouvant ou non impacter le caractère hydrophobe du composé ainsi formé.

4.3 Hydrophobisation via la voie d'amidation (EDC/NHS)

La première méthode d'hydrophobisation est la réaction d'amidation avec le couplage NHS/EDC. Le tableau 4.2 présente les conditions de réactions dites « classiques », servant de base pour notre étude.

Tableau 4.2 : Paramètres de base pour la réaction d'amidation

Paramètre	Valeur
Température	25°C
Temps de réaction	24 h
Rapport massique (cellulose : amine)	1 : 1 (m/m)
Taux de carboxylates	1140 mmol/kg
Solvant	DMF

4.3.1 Conditions classiques

Plusieurs méthodes sont à notre disposition afin de caractériser l'état de greffage de nos échantillons. Nous avons effectué des analyses FTIR et XPS afin de vérifier que le greffage chimique (amidation) a eu lieu. Par la suite, une imagerie MEB a été réalisée afin de voir si, par la réaction d'amidation, la morphologie des fibres est altérée ou non.

4.3.1.1 Analyse FTIR

La réaction d'amidation sur la nanocellulose permet de former une liaison amide très intéressante et ayant fait l'objet de plusieurs études. Ceci nous a permis d'attribuer des bandes d'absorption majeures relatives aux différentes liaisons chimiques d'intérêt [40]. Ayant ces informations, une analyse comparative des spectres FTIR entre le gel de nanocellulose pur et le gel de nanocellulose amidé a été réalisée (Figure 4.6).

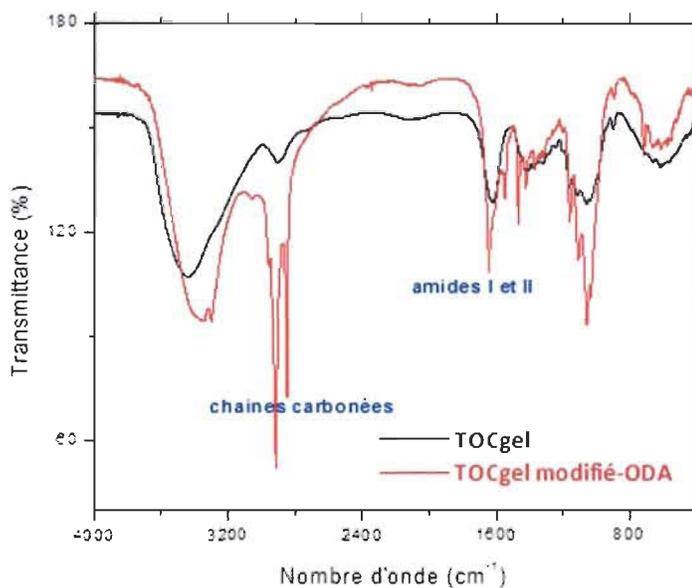


Figure 4.6 : Spectres FTIR du gel de nanocellulose (modifié et non modifié)

Le spectre FTIR montre bien que la liaison amide est bien illustrée par deux bandes caractéristiques : amide I (qui correspond au groupement C=O de l'amide) visible à 1650 cm^{-1} et amide II (qui correspond à la liaison C-N de l'amide) visible à 1545 cm^{-1} . De même, la présence d'une bande d'absorption vers 3300 cm^{-1} correspond bien à la liaison N-H de l'amide.

La présence de bandes d'absorption vers $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ ainsi que vers 1466 cm^{-1} , correspondant à la présence de chaînes aliphatiques de la chaîne carbonée de l'ODA, nous permet clairement de conclure que le greffage covalent (amidation) a eu bien lieu entre les groupements carboxylates de la nanocellulose et les groupements NH_2 de l'ODA.

La présence d'une bande d'absorption à 1050 cm^{-1} nous indique que la structure même de la nanocellulose n'a pas été altérée au cours de la réaction. Afin de bien confirmer le greffage, une analyse XPS a été menée.

4.3.1.2 Analyse XPS

L'analyse XPS nous permet de déterminer quantitativement la composition chimique et les différents types de liaisons formées en surface de nos échantillons. Cette technique est très efficace, car elle est très sensible aux différentes liaisons pouvant exister à la surface de la nanocellulose modifiée. De plus, elle permet de vérifier et corroborer toutes les observations effectuées avec la spectroscopie infrarouge.

Comme montré à la figure 4.7, les spectres de la nanocellulose avant et après amidation nous permettent de constater clairement l'apparition d'un pic d'azote. Ceci est particulièrement important puisqu'il nous permet de constater que les groupements carboxylates sont en réalité engagés dans une liaison chimique dans lequel il y aurait un atome d'azote impliqué.

Cette technique nous permet aussi de déterminer les éléments chimiques constituant notre nanocellulose rendue hydrophobe. Ceci est particulièrement intéressant dans notre cas, car étant donné que l'on greffe des longues chaînes carbonées. En effet, observer l'évolution du pourcentage de carbone permettrait de savoir s'il y a eu une adsorption (physique ou chimique) des chaînes aliphatiques. La figure 4.8 rend compte de ce pourcentage atomique, avant et après amidation.

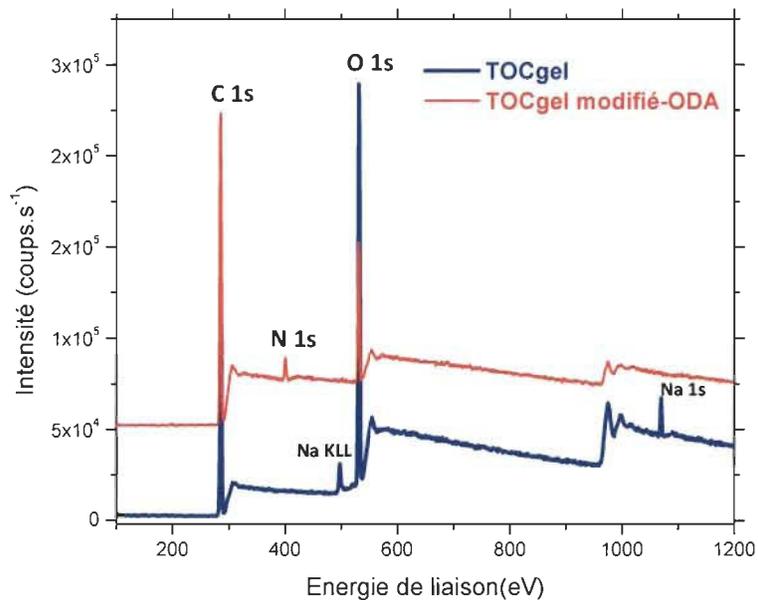


Figure 4.7 : Spectre du produit issu de la réaction d'amidation dans les conditions classiques

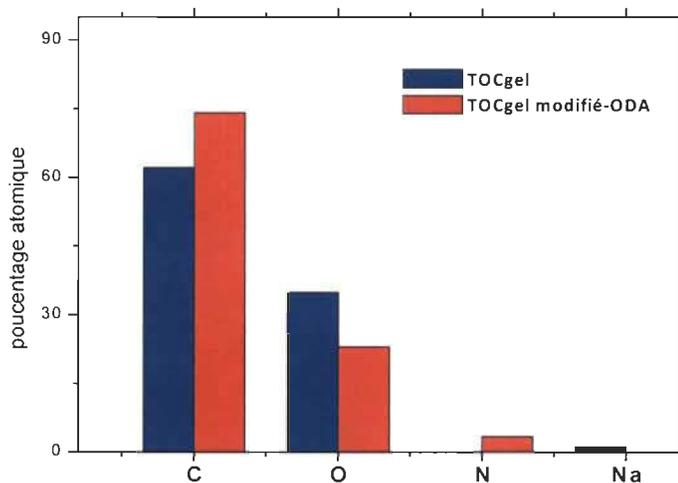


Figure 4.8 : Pourcentage atomique pour le TOCgel pur et le TOCgel amidé

L'histogramme montre bien les différences entre le gel de nanocellulose pur et modifié. Il apparaît que le pourcentage atomique en carbone augmente dû à la présence de chaînes aliphatiques alors que celui de l'oxygène diminue puisque le groupement carboxylate comporte deux oxygènes et suite à l'amidation, il en perd un donc ce qui confirme la diminution du pourcentage d'oxygène. De plus, étant donné que l'on est en train de rendre hydrophobe la nanocellulose, les molécules d'eau sont moins présentes en surface et accentuent la disparité des oxygènes. Cette observation est corroboré par le spectre FTIR, la bande d'absorption de l'eau est à 1630 cm^{-1} a pratiquement disparue après amidation.

Bien que ces spectres et cet histogramme nous donnent divers éléments qui montrent que le greffage chimique de longues chaînes carbonées est effectif avec la formation d'une liaison amide, il nous est impossible de déterminer la nature des liaisons chimiques à la surface de notre échantillon. Afin de pouvoir déterminer les types des liaisons chimiques entre l'ODA et la nanocellulose, nous avons réalisé une déconvolution des atomes C et N, présents dans le composite. Tout d'abord, nous allons nous intéresser à la déconvolution de la bande d'absorption C1s, que l'on retrouve dans la figure 4.9.

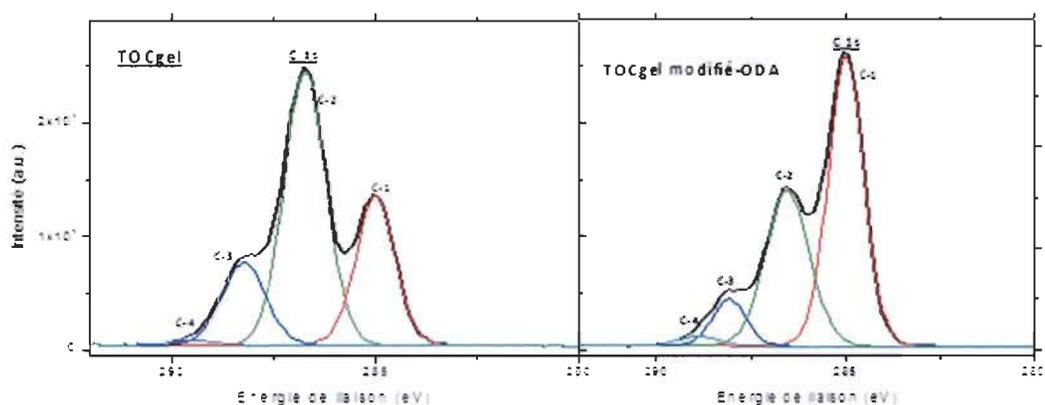


Figure 4.9 : Spectres de déconvolution du carbone C 1s (à gauche) du TOCgel et (à droite) du TOCgel amidé

Les spectres de déconvolution de l'élément C1s du gel de nanocellulose non modifié a pu permettre de dégager quatre types de liaisons chimiques qui entrent en accord avec la littérature [80,81]. On y retrouve : C-1 : liaison **C-C / C-H** (285 eV) ; C-2 : liaison **C-OH** (286.7 eV) ; C-3 : liaison **C=O / O - C - O** (288.2 eV) et C-4 : liaison **COOH** (289.5 eV). En comparant ce spectre de déconvolution avec celui de l'élément C 1s du gel de nanocellulose modifié, on observe une diminution du pic C-2, montrant à nouveau que le ratio O/C diminue fortement. Dans le même temps, il y a une forte augmentation du pic correspondant à la liaison C-1, indiquant qu'il y a plus de liaisons C-C / C-H, celles-ci provenant des chaînes aliphatiques de l'ODA.

Enfin, nous pouvons remarquer que la valeur du pic C-4 change de 289.5 à 288.88 eV, ce qui est dû à l'apparition du groupement amide. Il apparait donc clairement que l'on a la formation d'une liaison nouvelle, la liaison amide.

Afin de corroborer cette observation, nous avons effectué la déconvolution de la bande d'absorption N1s (Figure 4.10).

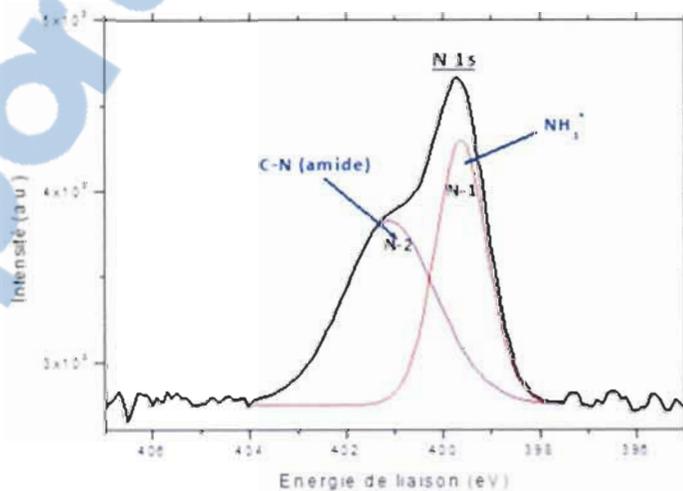


Figure 4.10 : Déconvolution de la bande d'absorption N1s

En ce qui concerne l'azote, nous pouvons observer l'apparition de deux pics correspondant à deux types de liaisons chimiques : le premier, N-1 (399.8 eV) correspond au groupement amine protonée NH_3^+ [82] ; le second, N-2 (401.6 eV) correspond à une liaison C-N [83]. Celle-ci s'avère être bien la liaison amide.

En conclusion, la déconvolution du C1s ainsi que l'histogramme mettent bien en évidence la présence des longues chaînes aliphatiques, et la déconvolution de N 1s montre la formation de la liaison amide. L'analyse XPS a permis de corroborer les observations obtenues avec l'analyse FTIR. On peut donc en conclure que le greffage chimique de l'ODA à la surface de la nanocellulose a bien été effectué.

4.3.1.3 Rendement de couplage de la réaction d'amidation

Étant donné que l'XPS et le FTIR ont permis de justifier le greffage de longues chaînes carbonées sur la surface du TOCgel, il reste encore à déterminer si le couplage s'est bien effectué. D'après la méthode de *Lasseuguette et coll.* [40], le rendement de couplage des produits d'amidation peut être calculé à partir :

- d'une part le degré d'oxydation du TOCgel avant (DO_1) et après (DO_2) le couplage avec l'octadécylamine ;
- d'autre part le degré de couplage (DC) en utilisant la méthode du titrage par conductivité.

Connaissant tous ces termes, il est alors possible de déterminer le rendement de couplage, selon l'équation 4.2 :

$$\text{Rendement de couplage (\%)} = \left(\frac{\text{DC}}{\text{DO}_1} \right) \times 100 \quad \text{Équation 4.2}$$

Le rendement de couplage pour le TOCgel modifié par l'ODA est, dans nos conditions classiques, de 85 % ce qui signifie que 85% de la quantité des fonctions carboxylates ont

réagi avec l'ODA lors de l'amidation. Le rendement de greffage a, quant à lui, été estimé par gravimétrie et est de 49,5%

4.3.1.4 Observation MEB

Afin d'avoir une idée de la morphologie de notre nanocellulose amidé, sa topographie de surface a été effectuée à l'aide de l'imagerie MEB. Les images MEB du gel de nanocellulose avant et après amidation sont représentées dans la figure 4.11.

On peut observer la présence d'une structure en feuillet, typique de la cellulose ainsi qu'un réseau de fibres dense et important.

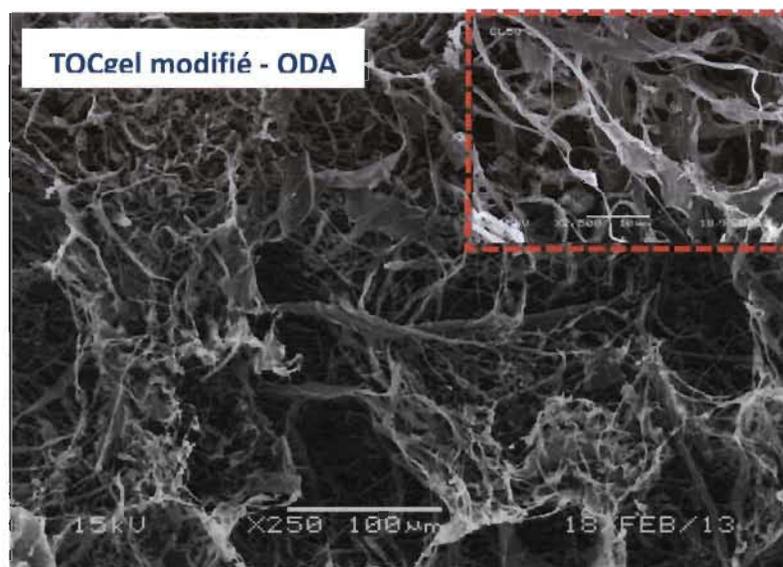


Figure 4.11 : Imagerie MEB du gel de nanocellulose amidé

En ce qui concerne la nanocellulose amidée, le réseau fibreux ne semble pas avoir été altéré (qualitativement) après l'amidation de la nanocellulose. Cette observation est corroborée par les observations faites au préalable via les spectres FTIR. De plus, il nous apparaît que ce réseau semble être plus dense après la réaction d'amidation que pour le TOCgel pur.

Un tel résultat peut être attribué à la faible énergie de surface des nanofibres de cellulose, ce qui se traduit par une plus grande rugosité des fibres. Ainsi, la réduction de leur affinité pour les molécules d'eau explique le caractère hydrophobe de notre produit final. À nouveau, la disparité de la bande d'absorption de l'eau observée par FTIR permet de supputer cette observation.

Des analyses TEM réalisées sur la nanocellulose (Figure 4.12) après amidation ont montré que la largeur des fibres de nanocellulose a légèrement augmenté d'environ 2-3 nm pour le TOCgel pur contre 4-5 nm pour le TOCgel modifié par l'ODA. Ceci est expliqué par l'adsorption de couches d'agents hydrophobes et donc des chaînes carbonées à la surface du TOCgel.

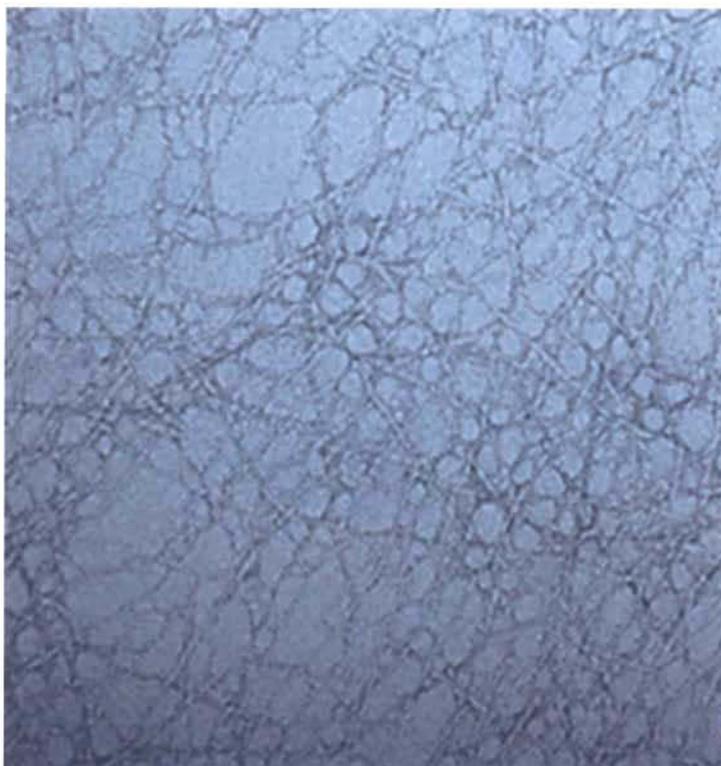


Figure 4.12 : Image MET de la nanocellulose amidé

4.3.2 Analyse des différents paramètres

L'intérêt de cette partie est de déterminer s'il est possible d'améliorer ou non les conditions de la réaction. Plusieurs objectifs sont ainsi visés : d'une part, effectuer la réaction dans un temps plus court, avec le moins de composé aminé possible, à température ambiante et dans un solvant respectueux de l'environnement. Par ailleurs, nous avons voulu également observer l'évolution de la quantité de carboxylates et son impact sur la réaction d'hydrophobisation.

4.3.2.1 Effet de la température

La température est connue pour être un facteur cinétique. Nombre de réactions dans la littérature ont vu la vitesse de réaction augmenter. C'est pourquoi nous avons cherché à varier ce paramètre pour constater son impact sur la réaction. Les conditions de réaction sont répertoriées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Conditions de réaction pour l'effet de la température

Paramètres fixes	Valeur
Temps de réaction	24 h
Rapport massique (nanocellulose : amine)	1 : 1 (m/m)
Taux en carboxylates	1140 mmol/kg
Solvant	DMF
Paramètre variant	Variation de la valeur
Température	4°C – 25°C – 50°C

Pour chacune des températures choisies, un spectre infrarouge a été effectué. Le tout a été répertorié dans la figure 4.13. Chacune des observations est effectuée en comparaison de la température de référence (T=25°C).

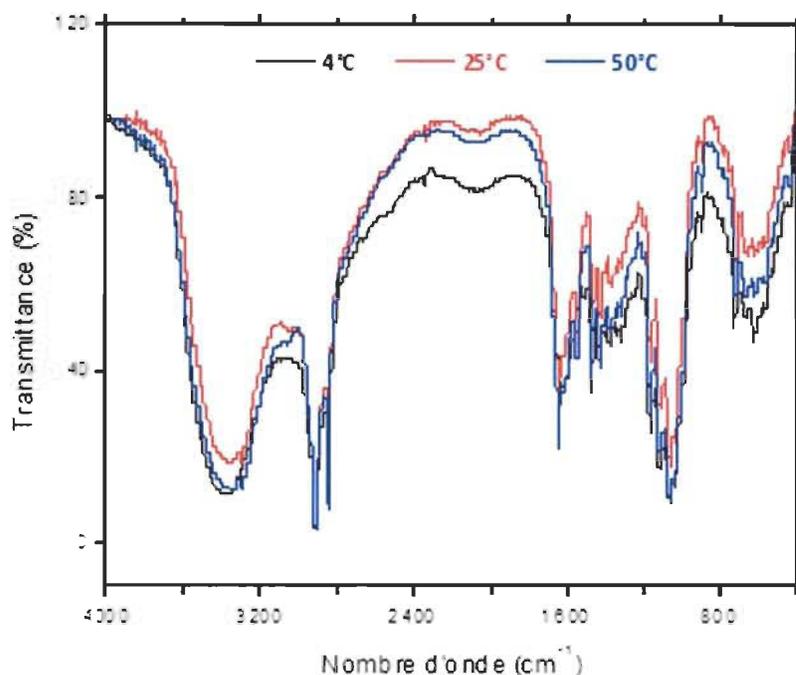


Figure 4.13 : Spectres FTIR à différentes températures du gel amidé

Ce que l'on peut remarquer est, dans le cas de la réaction à 4°C, l'absence totale d'une bande d'absorption amide I à 1650 cm^{-1} tout comme la bande d'absorption amide II à 1550 cm^{-1} . De même, la bande d'absorption N-H à 3300 cm^{-1} n'est pas présente. Cela signifie donc que la réaction n'a pas eu lieu à 4°C. À cet égard, on observe au contraire une bande d'absorption large à 1600 cm^{-1} correspondant aux groupements carboxylates auquel peut être mêlé le bande d'absorption de l'eau à 1650 cm^{-1} , pouvant attester de sa faible hydrophobicité. En conclusion, cela signifie que les groupements carboxylates n'ont pas réagi avec l'EDC.

Pour autant, si l'on regarde attentivement le spectre, on s'aperçoit que l'on a la présence de chaînes aliphatiques aux alentours de 2800-2900 cm^{-1} , ce qui peut paraître étonnant compte tenu du fait qu'on vient juste de conclure que la réaction ne s'est pas effectuée. En réalité, il se peut qu'on ait une adsorption physique des molécules d'ODA à la sur-

face du gel de nanocellulose, expliquant ainsi la présence des chaînes aliphatiques. La présence d'une bande d'absorption à 1440 cm^{-1} corrobore le fait qu'on a bien les longues chaînes carbonées.

À $T = 50^\circ\text{C}$, on observe une allure quasi identique à celle que l'on a avec l'IR du produit à $T = 25^\circ\text{C}$. On retrouve la présence des liaisons amide I et amide II, avec comme particularité d'avoir des bandes d'absorption plus fines et intenses pour celui à 50°C . De même, la bande d'absorption de la liaison N-H est présente dans les deux cas. La liaison amide semble effectivement bien être présente au sein de l'échantillon. De plus, on peut remarquer la présence des chaînes aliphatiques à $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'à 1440 cm^{-1} . À l'instar de ce qui avait été démontré dans des conditions classiques, on peut raisonnablement conclure qu'à $T = 50^\circ\text{C}$, le greffage s'est bien effectué. De plus, compte tenu de l'étroitesse des bandes d'absorption amide I et II, nous pouvons faire l'hypothèse que le composé à $T = 50^\circ\text{C}$ semble être plus hydrophobe que celui à $T = 25^\circ\text{C}$, il y aurait donc très peu d'eau en surface et par conséquent, la bande d'absorption de l'eau diminue grandement en intensité.

En conclusion, l'analyse infrarouge montre que la température a un impact direct sur la réaction. Si à 4°C , il n'y avait pas de réaction, elle s'effectue cependant à 25°C et à 50°C et pour cette dernière température, il semblerait que le composé soit plus hydrophobe. Mais étant donné que l'on travaille à une plus haute température, il est possible que les fibres de nanocellulose se détériorent légèrement. Pour lever cette interrogation, une imagerie MEB a été effectuée pour le produit à $T=50^\circ\text{C}$ (Figure 4.14).

Cette analyse démontre clairement que la fibre est partiellement détériorée en comparaison avec ce qui a été présenté pour la nanocellulose amidé à $T = 25^\circ\text{C}$. Le réseau fibreux est moins dense aussi et expérimentalement, après lyophilisation, le produit obtenu était friable. Par conséquent, même si l'amidation a mieux fonctionné, cela s'effectue au détriment de l'aspect de la fibre de nanocellulose, ce qui n'est pas intéressant. Seule la réaction à $T = 25^\circ\text{C}$ est intéressante.

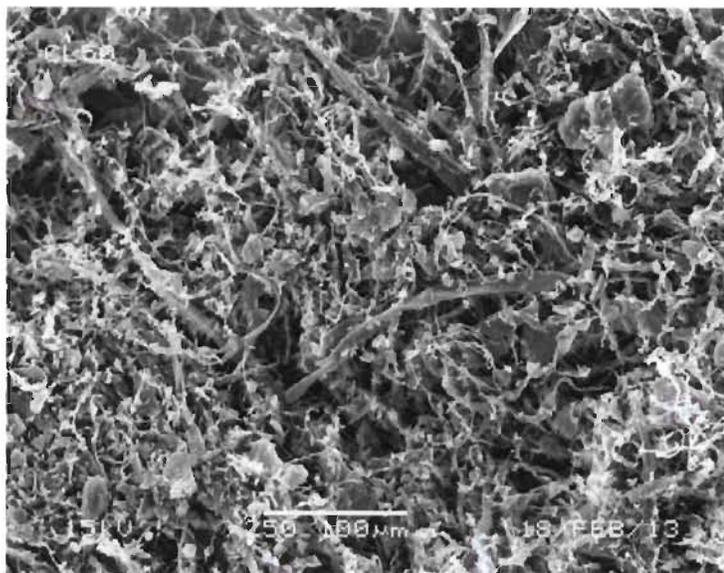


Figure 4.14 : Imagerie MEB du produit amidé à $T = 50^{\circ}\text{C}$

4.3.2.2 Effet du rapport massique

L'effet du rapport massique est intéressant dans la mesure où nous voulions savoir si la réaction peut s'effectuer avec des quantités de produits plus faibles que dans les conditions standards (ce qui est souhaitable dans une optique de chimie verte). Les conditions opératoires sont détaillées dans le tableau 4.4 ainsi que les différents rapports massiques considérés. Pour chacun des ratios choisis, un spectre infrarouge a été effectué. Le tout a été répertorié dans la figure 4.15. Chacune des observations est effectuée en comparaison du rapport massique de référence, 1 : 1 (m/m).

Nous pouvons remarquer que pour le rapport massique 0.1:1, la réaction n'a pas eu lieu. En effet, on note l'absence totale de bande d'absorption amide I à 1650 cm^{-1} tout comme de la bande d'absorption amide II à 1550 cm^{-1} . De même, la bande d'absorption N-H à 3300 cm^{-1} n'est pas présente. On observe au contraire une bande d'absorption large à 1700 cm^{-1} correspondant quant à elle aux groupements acides carboxyliques que l'on obtient lors du lavage avec HCl. Étant donné que la réaction implique les groupements carboxylates, cette observation démontre qu'il n'y a pas eu d'amidation. De plus, on

constate la quasi-absence des chaînes aliphatiques vers $2800-2900\text{ cm}^{-1}$, ce qui permet de conclure qu'il n'y a pratiquement pas d'adsorption physique.

Tableau 4.4 : Conditions de réaction pour l'observation de l'effet du rapport massique

Paramètres fixes	Valeur
Température	25°C
Temps de réaction	24 h
Taux en carboxylates	1140 mmol/kg
Solvant	DMF
Paramètre variant	Variation de la valeur
Rapport massique (nanocellulose : amine)	0,1 : 1 – 0,5 : 1 – 1 : 1 (m/m)

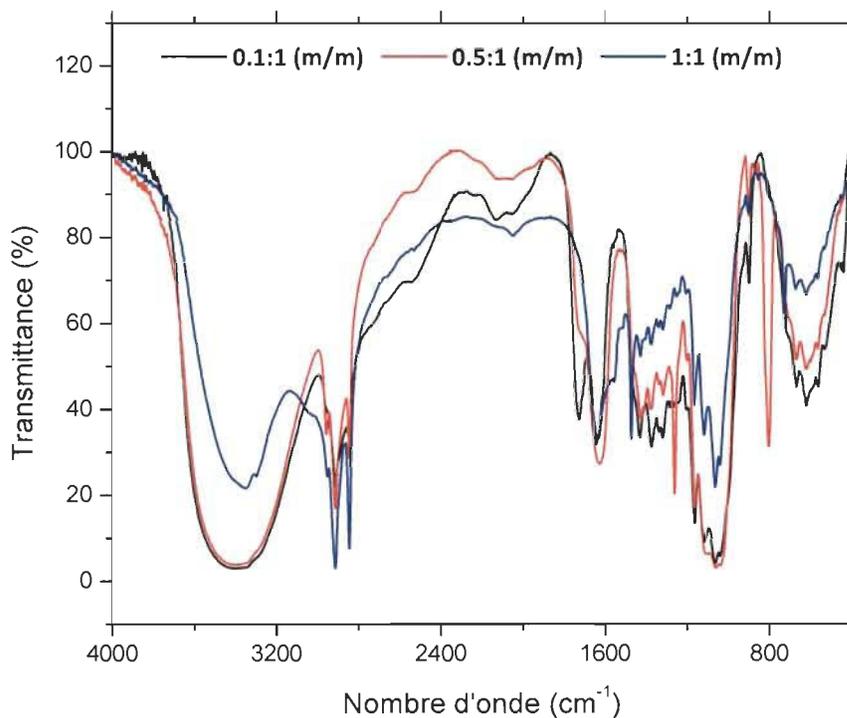


Figure 4.15 : Spectres FTIR à différents rapports massique du gel amidé

Pour le rapport massique 0.5 : 1, nous pouvons effectuer les mêmes constatations à la différence que l'on a une intensité de la bande d'absorption des groupements acides carboxyliques ainsi qu'une intensité légèrement plus forte pour les chaînes carbonées. Si la réaction ne semble pas avoir fonctionné, on observe cependant une évolution qui tend à penser que de l'ODA s'est adsorbé physiquement à la surface du TOCgel.

En conclusion, l'analyse infrarouge semble montrer que l'on ait bien une réaction d'amidation lorsque l'on travaille à un rapport massique 1 : 1. La réaction n'a pas pu être améliorée via ce paramètre.

4.3.2.3 Étude du temps de réaction

L'analyse des paramètres de la réaction continue avec l'effet de la cinétique sur la réaction. Nous avons vu précédemment que la température en était un mais nous n'avons pas cherché à effectuer la réaction à un temps de réaction plus court. Nous cherchons à avoir un temps de réaction le plus court possible, d'où l'intérêt de cette étude. À nouveau, les conditions opératoires sont détaillées dans le tableau 4.5 ainsi que les différents temps de réaction choisis.

Tableau 4.5 : Conditions de réaction pour l'effet de la cinétique

Paramètres fixes	Valeur
Température	25°C
Rapport massique (nanocellulose : amine)	1 : 1
Taux en carboxylates	1140 mmol/kg
Solvant	DMF
Paramètre variant	Variation de la valeur
Temps de réaction	1h – 6h – 24h

Pour chacun des temps de réaction choisis, un spectre infrarouge a été effectué. Le tout a été répertorié dans la figure 4.16. Chacune des observations est effectuée en comparaison du temps de réaction de référence (24 heures).

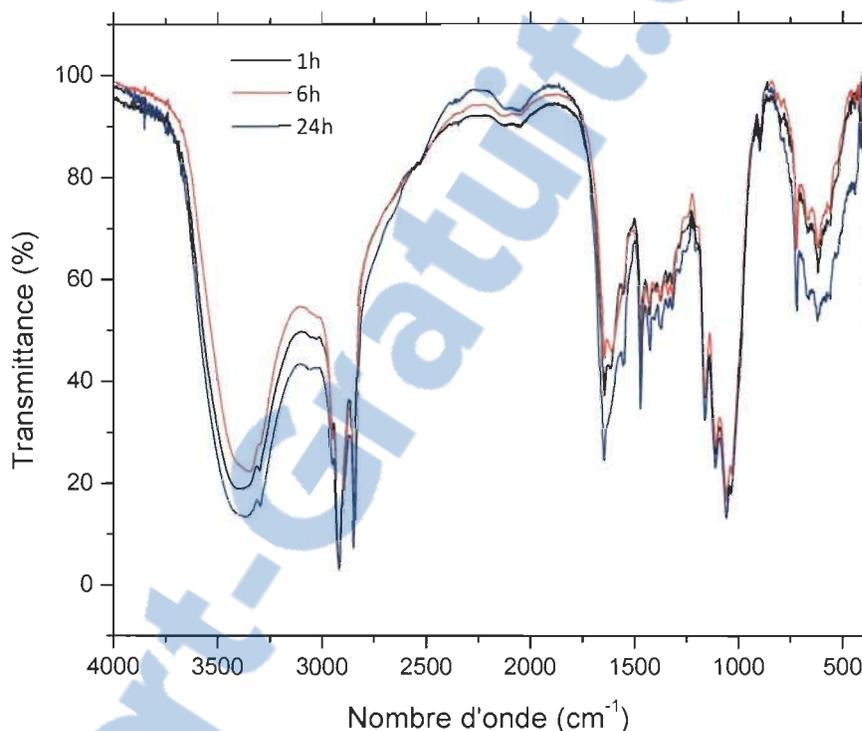


Figure 4.16 : Spectres FTIR à différents temps de réaction du gel amidé

Ce spectre nous permet de mettre clairement en évidence que dès 1 heure, on retrouve les mêmes bandes d'absorption caractéristiques que celles obtenues pour les autres temps (6 h et 24 h). En effet, la bande d'absorption amide I et amide II sont présents ainsi que le bande d'absorption N-H. Ce qui nous signifie que l'on a la liaison amide. La présence de bandes d'absorption à 2800-2900 cm⁻¹ démontre la présence des longues chaînes alkyles à la surface du TOCgel. Les mêmes observations sont valables pour le spectre à 6 heures.

Ces observations nous démontre que la réaction peut être arrêtée après 1 heure. Comparée à notre condition standard de 24 heures, c'est un excellent gain de temps.

4.3.2.4 Effet du taux de carboxylates

L'étude du taux de carboxylates est un sujet d'intérêt pour cette réaction. En effet, le mécanisme réactionnel montre clairement que les groupements carboxylates réagissent avec l'EDC protonée. Ils sont donc au point de départ de la réaction d'amidation. Finalement, il est particulièrement intéressant de voir si la réaction peut se faire à n'importe quelle teneur en carboxylates ou, le cas échéant, déterminer s'il n'y a pas une limite à ne pas aller en de ça de laquelle, l'amidation n'a pas lieu. De même que précédemment, le tableau 4.6 récapitule toutes les conditions opératoires ainsi que les variations du paramètre d'intérêt.

Tableau 4.6 : Conditions de réaction pour l'effet du taux de carboxylates

Paramètres fixes	Valeur
Température	25°C
Rapport massique (nanocellulose : amine)	1 : 1 (m/m)
Temps de réaction	24 h
Solvant	DMF
Paramètre variant	Variation de la valeur
Taux de carboxylates (mmol/kg)	510 – 1050 - 1500

Pour chacun des taux de carboxylates choisis, un spectre infrarouge a été effectué. Le tout a été répertorié dans la figure 4.17. Chacune des observations est effectuée en comparaison du taux de carboxylates de référence (1050 mmol/kg).

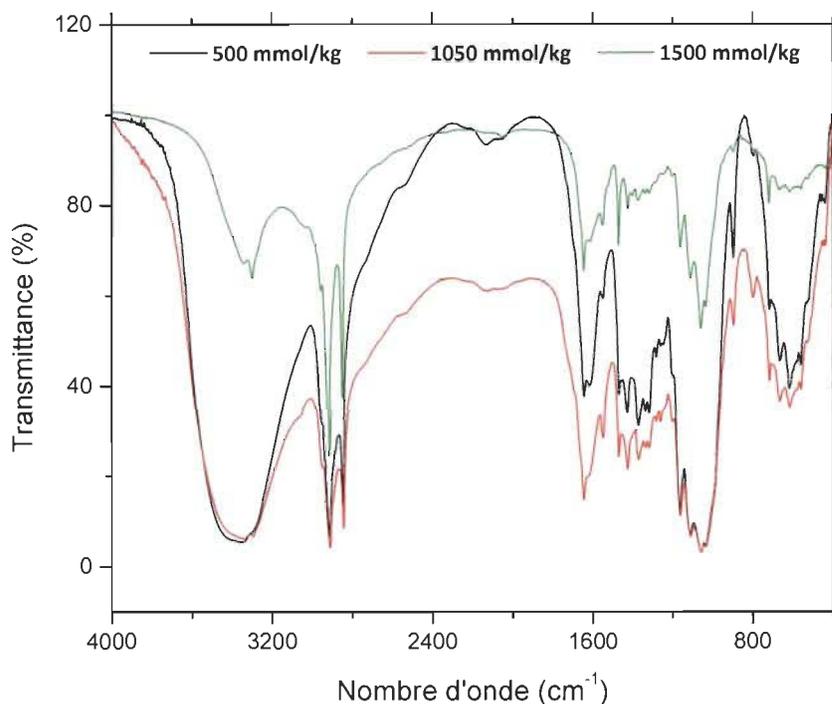


Figure 4.17 : Spectres FTIR à différents taux de carboxylates du gel amidé

Ce spectre infrarouge nous permet de constater que la réaction d'amidation, autant pour un taux de carboxylates de 500 mmol/kg que pour 1500 mm/kg, a bien eu lieu. En effet, nous retrouvons les mêmes bandes d'absorption que précédemment : la bande d'absorption amide I à 1650 cm^{-1} et amide II à 1550 cm^{-1} , la bande d'absorption N-H à 3300 cm^{-1} et enfin les chaînes aliphatiques à $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ comme à 1466 cm^{-1} . Ce qui nous confirme que la liaison amide a été créée et que les chaînes carbonées sont bien greffées.

Qualitativement, si pour 500 mmol/kg les bandes d'absorption ont une intensité plus faible, en ce qui concerne 1500 mmol/kg, toutes les bandes d'absorption précédemment mentionnés sont beaucoup plus intenses. Ce qui nous indique un degré de couplage plus important. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué une analyse XPS

comparative pour chacun des trois échantillons et nous avons en particulier observé le pourcentage atomique. La figure 4.18 montre les différences entre les trois taux de carboxylates.

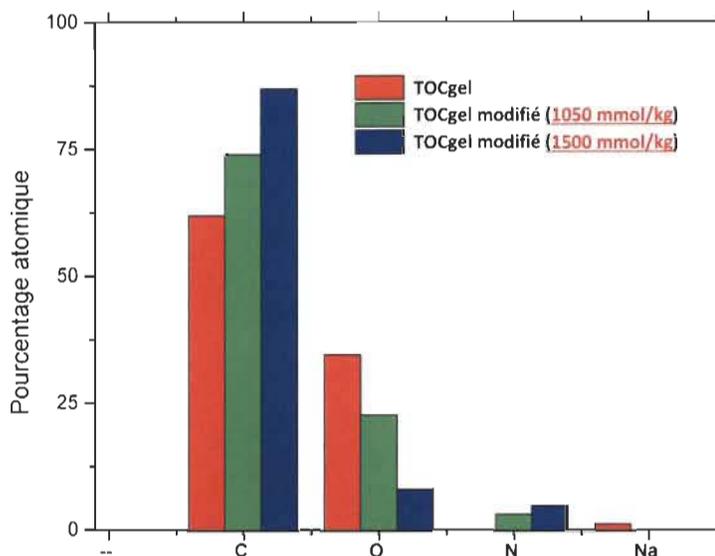


Figure 4.18 : Histogramme du pourcentage atomique pour chacun des taux de carboxylates considérés

L'histogramme nous permet d'observer l'influence du taux de carboxylates sur la réaction et notamment sur son taux de couplage. Plus le taux en carboxylates augmente, plus le pourcentage en atome de carbone augmente. Avec à l'appui le précédent spectre infrarouge, nous pouvons ainsi conclure que cette augmentation est due au greffage de longues chaînes carbonées. Plus particulièrement, nous pouvons constater que le pourcentage de carbone est plus important à 1500 mmol/kg, ce qui nous confirme que l'on obtient un degré de couplage plus important lorsque le taux de carboxylates est plus grand. Ce même effet est observé avec le pourcentage d'azote qui augmente avec le taux de carboxylates. Le plus intéressant de nos observations réside toutefois au niveau des résultats obtenus avec le pourcentage d'oxygène. Plus le taux de carboxylates augmente,

plus on observe une diminution franche du pourcentage atomique d'oxygène. Cela s'explique en mettant en relief plusieurs raisons : le greffage de longues chaînes carbonées implique un groupement carboxylate une fois la réaction réalisée, on forme alors une fonction amide, donc un oxygène est perdu. Ces longues chaînes carbonées donnent de l'hydrophobicité au composé ce qui implique qu'il y a moins d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon analysé. Avec ces explications mises en relation avec celles de l'infrarouge, on peut alors en conclure que le taux de carboxylates à 1500 mmol/kg favorise mieux la réaction, et ce en ayant un degré de couplage plus important que pour les conditions standards.

4.3.2.5 Effet de solvant

Le DMF est un solvant aprotique polaire couramment utilisé dans l'industrie chimique. Bien qu'il a été lié à plusieurs cancers humains et est supposé être à l'origine de défauts à la naissance, l'agence de protection de l'environnement ne le considère pas comme cancérigène. Quel est le réel impact sur la santé humaine ? Nous ne pouvons pas répondre à cette question à l'heure actuelle. En revanche, nous pouvons chercher un autre solvant permettant d'effectuer la réaction dans un milieu plus « vert » et respectueux de la santé et de l'environnement, notre choix s'étant porté sur l'éthanol. Tout comme pour les paragraphes précédents, le tableau 4.7 récapitulant les conditions opératoires a été dressé.

Tableau 4.7 : Conditions de réaction pour l'observation de l'effet du solvant

Paramètres fixes	Valeur
Température	25°C
Rapport massique (nanocellulose : amine)	1 : 1 (m/m)
Temps de réaction	24 h
Taux de carboxylates	1050 mmol/kg
Paramètre variant	Variation
Solvant	DMF - Éthanol

Pour chacun des solvants choisis, un spectre infrarouge a été effectué. Les spectres sont présentés à la figure 4.19. Chacune des observations est effectuée en comparaison du solvant de référence, le DMF.

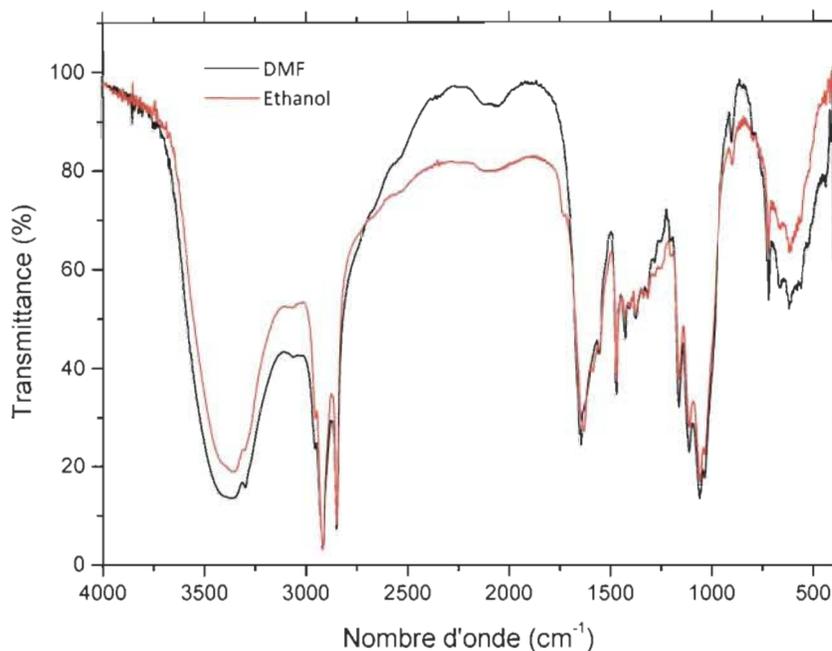


Figure 4.19 : Spectres FTIR des solvants utilisés lors de la réaction d'amidation

Nous pouvons constater sur le spectre infrarouge que la réaction d'amidation s'est bien effectuée pour l'éthanol. En effet, nous retrouvons les mêmes bandes d'absorption que précédemment avec le DMF : les bandes d'absorption amide I à 1650 cm^{-1} et amide II à 1550 cm^{-1} , la bande d'absorption N-H à 3300 cm^{-1} et enfin les chaînes aliphatiques à $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ comme à 1466 cm^{-1} . La liaison amide s'est bien créée et les chaînes carbonées ont bien été greffées. Ce résultat est excellent puisque cela nous permet de s'affranchir de l'utilisation du DMF et nous permet donc d'utiliser un solvant « vert ». À notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée à ce propos et cela constitue donc une véritable avancée dans l'étude de cette réaction.

L'analyse de tous ces paramètres a permis de montrer que les conditions classiques qui ont servi de base pour la réaction d'amidation pouvaient être améliorées. Mis à part la température, surtout pour des raisons de conservation du réseau de fibres bien que la réaction fonctionne mieux à des températures plus hautes, cette réaction peut se faire à un rapport massique plus faible (soit 1 : 1 contre 4 : 1 à la base), à un temps de réaction très réduite (on passe de 24 heures à 1 heure) et en utilisant un solvant plus respectueux de la santé et de l'environnement (l'éthanol). De plus, l'étude du taux de carboxylates nous a permis de constater que l'amidation s'effectue mieux si celui-ci est le plus élevé possible.

Compte tenu que la caractérisation de la réaction d'amidation avec le couplage NHS / EDC a été réalisée, les sections suivantes concernent la réaction d'estérification en présence de méthylimidazole (MEI).

4.4 Hydrophobisation via la voie d'estérification

La première méthode d'hydrophobisation est la réaction d'estérification avec le précurseur d'estérification, le MEI. Pour plus de clarté, le tableau 4.8 présente les conditions de réactions dites « classiques », servant de base pour les études à venir.

Tableau 4.8 : Conditions classiques pour la réaction d'estérification

Paramètres	Conditions
Température	50°C
Rapport massique	1 : 1 (m/m)
Temps de réaction	24 h
Milieu réactionnel	DMAC
Gel utilisé	Non lyophilisé
Volume de MEI ajouté	2 mL

4.4.1 Conditions classiques

Dans une optique similaire à ce qui a été fait pour la réaction d'amidation, nous avons effectué des analyses FTIR et XPS afin de vérifier que le greffage chimique (estérification) a eu lieu. Par la suite, une imagerie MEB a été réalisée afin de constater si, par la réaction d'amidation, la morphologie des fibres est altérée ou non.

4.4.1.1 Analyse FTIR

Une analyse comparative des spectres FTIR entre le gel de nanocellulose pur et le gel de nanocellulose estérifié a été réalisée (Figure 4.20).

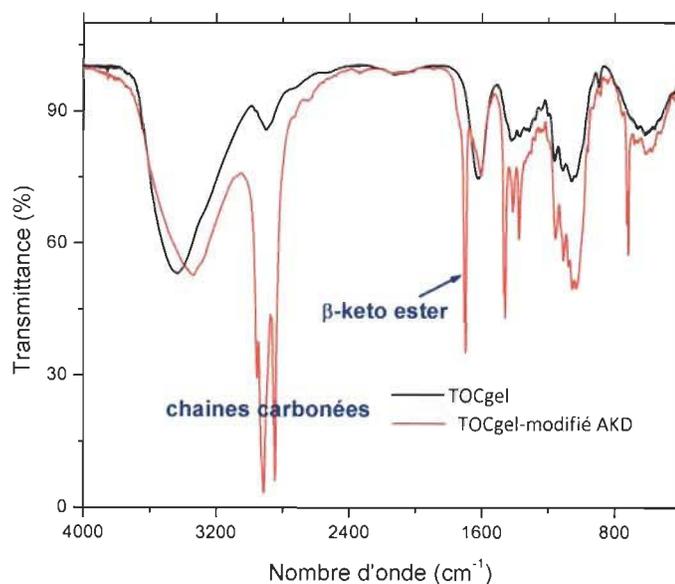


Figure 4.20 : Spectre FTIR du gel de nanocellulose estérifié par l'AKD

On peut observer la présence d'une importante bande d'absorption vers 1705 cm^{-1} qui correspond à la formation de la liaison β -céto ester. Cela nous indique que les groupes hydroxyles du gel de nanocellulose ont réagi avec l'AKD. De plus, de même que pour l'amidation, les bandes d'absorption à $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ d'une part et à 1466 cm^{-1}

d'autre part permettent de constater qu'il y a bien la présence de chaînes aliphatiques. Celles-ci proviennent des chaînes grasses de l'AKD. Un autre indice permettant de montrer que la réaction a bien eu lieu provient de l'absence de bande d'absorption vers 1830 cm^{-1} , qui correspond au cycle lactone de l'AKD. Cette observation nous permet de conclure que les chaînes aliphatiques ne proviennent pas de l'AKD adsorbé physiquement, mais bien chimiquement. En outre, si c'était bien le cas, le FTIR de l'AKD seul nous révèle qu'il n'y a pas de bande d'absorption ester à 1705 cm^{-1} , mais plutôt vers 1740 cm^{-1} . Enfin, la présence d'une bande d'absorption à 1050 cm^{-1} correspondant à l'élongation C-O-C de la nanocellulose permet d'en déduire que sa structure n'a pas été altérée.

4.4.1.2 Analyse XPS

De même que pour l'amidation, afin de déterminer la nature de la chimie de surface de notre composé synthétisé, une analyse XPS a été effectuée et nous permet de déduire les informations suivantes :

- A) Le spectre présenté à la figure 4.21 nous permet de constater la disparition de la bande d'absorption Na1s, ce qui nous permet d'affirmer que les groupements carboxylates sont bien engagés dans une réaction.
- B) L'analyse du pourcentage atomique à la surface de la nanocellulose modifiée via l'histogramme (Figure 4.22) nous permet d'observer une augmentation du pourcentage de carbone pour le gel de nanocellulose estérifié tandis que son taux en oxygène diminue. En effet, le greffage d'AKD, de par ses longues chaînes alkyles, explique cette augmentation importante d'atomes de carbone. Dans le cas de l'oxygène, compte tenu du fait que la nanocellulose est rendue hydrophobe, il y a moins d'eau adsorbée à la surface que pour la nanocellulose pure donc moins d'oxygène. La diminution de la bande d'absorption de l'eau (1630 cm^{-1}) observée sur le spectre FTIR (Figure 4.20) explique ce résultat. Il confirme ainsi l'hydrophobicité et donc de la disparition des molécules d'eau à sa surface.

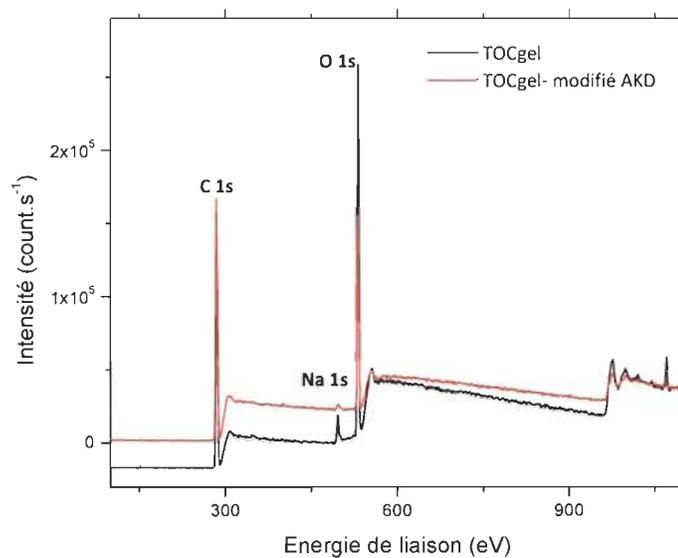


Figure 4.21 : Spectre du produit issu de la réaction d'estérification

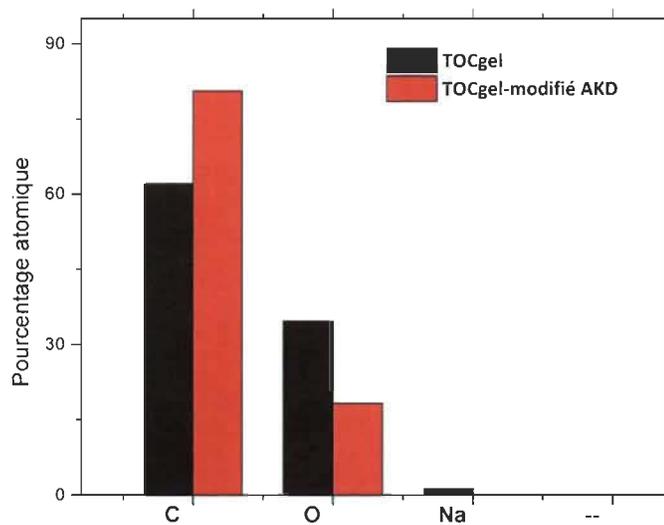


Figure 4.22 : Pourcentage atomique du TOCgel pur et du TOCgel estérifié

La déconvolution du pic C1s (Figure 4.23) permet de mieux clarifier les liaisons chimiques existantes entre l'AKD et la nanocellulose.

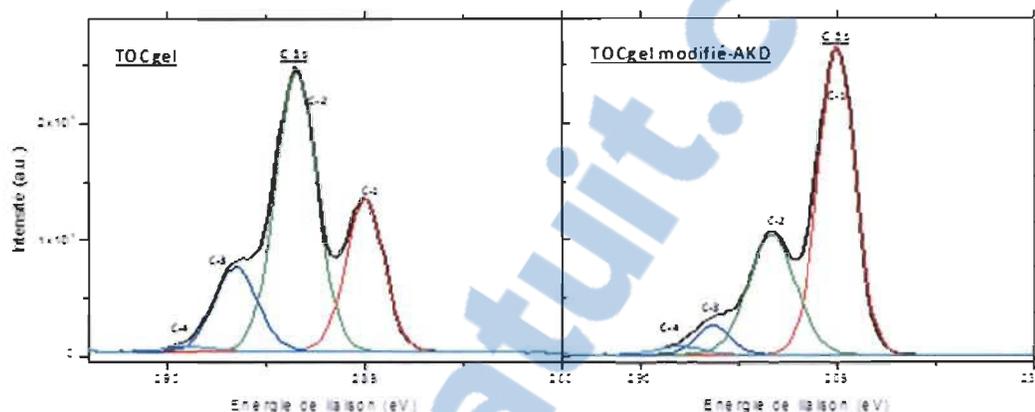


Figure 4.23 : Déconvolution du bande d'absorption C1s pour le TOCgel pur (à gauche) et du TOCgel estérifié (à droite)

On retrouve à nouveau une décroissance du ratio O/C, il passe de 0.56 pour le TOCgel pur à 0.21 pour le TOC estérifié et qui se traduit par :

- 1) la diminution du pic C-2 (correspondant aux groupements hydroxyles) : il passe de 55 % pour le TOCgel pur à 31 % pour la nanocellulose modifiée
- 2) le pic C-1 (correspondant aux liaisons C-H / C-C) [84] augmente de par l'ajout des chaînes aliphatiques de l'AKD : il passe de 27% pour le TOCgel pur à 63 % pour le TOCgel modifié.

Ceci nous permet de mettre en évidence que les groupements hydroxyles de la nanocellulose sont bien engagés dans la réaction et réagissent avec le cycle lactone de l'AKD. De plus, on observe pour le pic C-3 une augmentation de son intensité. Cette observation est dû au fait qu'en plus des groupements carboxylates, on remarque l'apparition d'une

autre liaison, une liaison ester. Cette observation est corroborée par le spectre FTIR qui montre l'apparition de la liaison β -céto ester (Figure 4.20). En conclusion, le greffage chimique de l'AKD à la surface de la nanocellulose a bien été effectué.

4.4.1.3 Rendement de couplage de la réaction d'estérification

De même que pour la réaction d'amidation, il est important de déterminer le rendement de couplage pour avoir une idée sur l'efficacité de la réaction dans le processus de greffage des longues chaînes carbonées. Cependant, comme la réaction implique cette fois-ci les groupements du TOCgel et non les fonctions carboxylates, la précédente technique n'est plus applicable. C'est pourquoi nous avons été contraints, malgré l'imprécision relative, de le déterminer par gravimétrie selon l'équation 4.3 :

$$\text{Rendement de couplage (\%)} = \left(\frac{m(\text{AKD})}{m(\text{AKD}) + m(\text{TOCgel})} \right) \times 100 \quad \text{Équation 4.3}$$

Où :

$m(\text{AKD})$: masse de TOCgel estérifié obtenu après séchage

$m(\text{TOCgel})$: masse (sèche) de gel de nanocellulose utilisé

Le calcul nous permet d'obtenir un rendement de couplage avoisinant les 30%. Comparé à celui de l'estérification, cela est très faible et semble étrange. En réalité, pour comprendre ce résultat, il faut revenir à la structure même du composé. L'ODA est une petite molécule alors que l'AKD est une suspension colloïdale donc ce sont plusieurs molécules agglomérées en elle et formant une particule colloïdale. On comprend alors qu'il y a encombrement stérique et qu'il s'avère difficile d'effectuer le greffage avec toutes les fonctions hydroxyles de la nanocellulose.

4.4.1.4 MEB

L'imagerie MEB a été effectuée à des fins comparatives pour la nanocellulose estérifiée et non estérifiée (Figure 4.24).

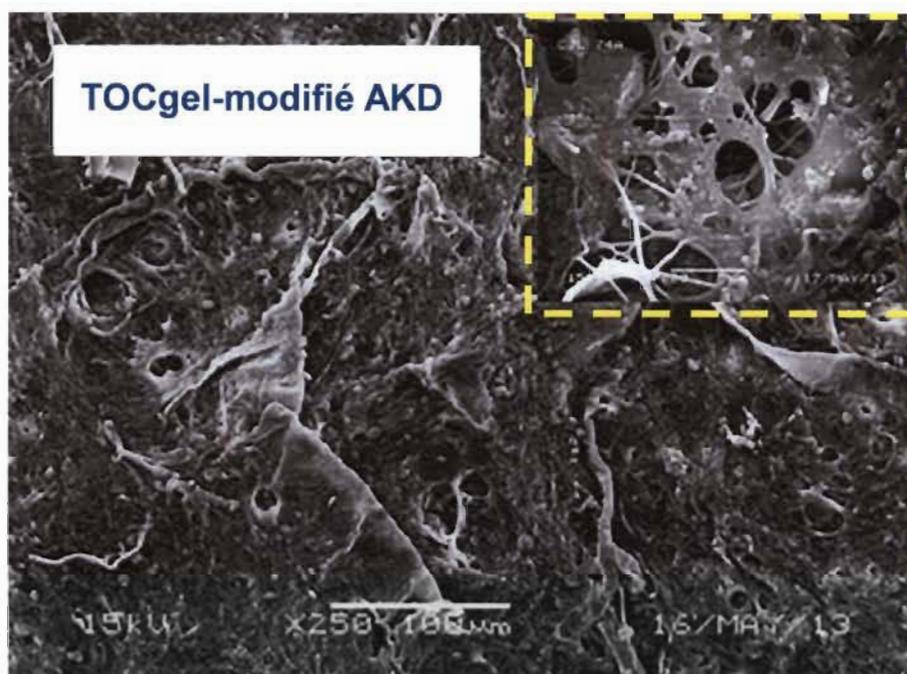


Figure 4.24 : Imagerie MEB du gel de nanocellulose estérifié

L'AKD est une cire colloïdale, c'est pour cette raison que l'on observe au niveau de la fibre estérifiée de petites particules accrochés à la surface dont le diamètre varie de 1 à 5 μm . Ceci nous confirme que l'AKD est bien couplé aux groupements hydroxyyles par la liaison β -keto ester. En outre, le réseau de fibres ne semble pas avoir été altéré par l'estérification. Par contre, comparée à l'amidation, on remarque que cette densité est moins importante. Ceci semble suggérer que le procédé d'hydrophobisation à l'AKD semble moins efficace que celui avec l'ODA, ce qui est en accord avec le rendement de couplage déterminé précédemment.

L'image TEM de la nanocellulose estérifiée (Figure 4.25) nous a permis d'estimer la largeur des nanofibres à environ 8-9 nm.

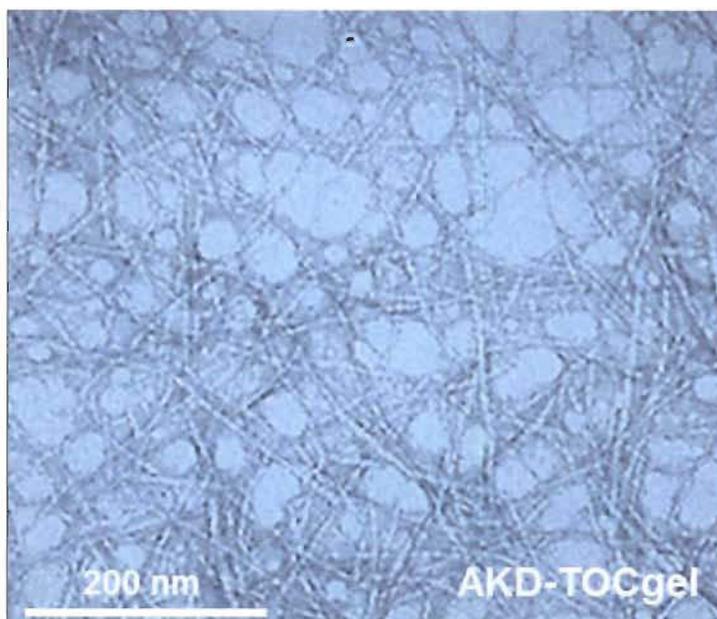


Figure 4.25 : MET de la nanocellulose estérifiée

4.4.2 Étude de divers paramètres

De même que pour l'amidation, nous avons cherché à faire évoluer divers paramètres dans le but d'optimiser notre réaction d'estérification. Nous nous attarderons principalement à étudier le rôle du MEI au sein de cette réaction et l'importance de sa présence au sein du milieu réactionnel. Le temps de réaction, la température ou le ratio sont les paramètres qui seront explorés. Nous tenterons également d'effectuer la réaction dans un solvant plus respectueux de l'environnement.

4.4.2.1 Effet du MEI

L'un des paramètres parmi les plus importants est le méthylimidazole et son effet à travers la réaction d'estérification. En effet, tout comme pour l'amidation avec l'EDC et le NHS, le promoteur d'estérification que l'on utilise ici doit permettre à ce que la réaction puisse s'effectuer. Mais s'avère-t-il pour autant indispensable ? Les conditions opératoires ainsi que la variation du paramètre d'intérêt sont présentées dans le tableau 4.9 ci-dessous.

Tableau 4.9 : Paramètres pour l'étude de l'effet du MEI

Paramètres fixes	Valeur
Rapport massique (nanocellulose : AKD)	1 : 1 (m/m)
Température	50°C
Temps de réaction	24 h
Solvant	DMAC
Paramètre variant	Variation de la valeur
Volume de MEI	0 mL – 2 mL

Pour chaque volume de MEI ajouté, un spectre infrarouge a été réalisé (Figure 4.26). Chacune des observations est effectuée en comparaison avec le gel de référence, non lyophilisé.

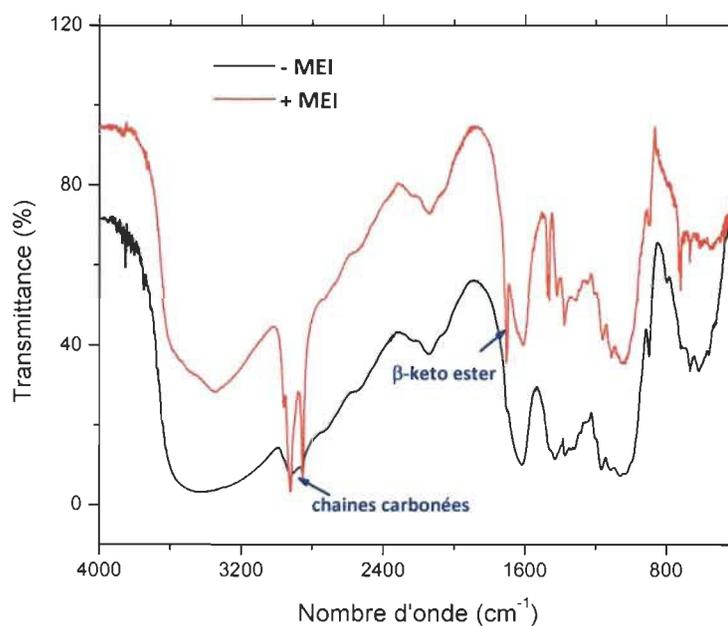


Figure 4.26 : Spectres IR concernant la variation du MEI

Cette analyse infrarouge nous permet de constater que sans le MEI, il n'y a pas de liaison β -keto ester à 1705 cm^{-1} et pratiquement pas de chaînes aliphatiques qu'on aurait dû retrouver vers $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$. En revanche, toutes ces bandes d'absorption sont nettement visibles en présence du MEI. Ces observations nous permettent de conclure que le MEI est indispensable pour la réaction d'estérification du gel de nanocellulose avec l'AKD.

4.4.2.2 Effet de la température

La température est un facteur très important à étudier dans le cas de l'estérification. En effet, l'AKD est une cire colloïdale qui est active à partir de 50°C selon la littérature. Néanmoins, effectuer cette réaction à cette température n'est pas intéressant d'un point de vue économique. C'est pourquoi nous avons tenté de faire varier la température soit en l'augmentant, soit en essayant légèrement de l'abaisser. Le tableau 4.10 récapitule les conditions expérimentales quant à l'analyse de ce paramètre.

Tableau 4.10 : Paramètres pour l'étude de la variation de la température

Paramètres fixes	Valeur
Temps de réaction	24 h
Rapport massique (nanocellulose : AKD)	1 : 1 (m/m)
Solvant	DMAC
Volume de MEI	2 mL
Paramètre variant	Variation de la valeur
Température	$50^\circ\text{C} - 75^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$

Pour chacune des températures choisies, un spectre infrarouge a été effectué (Figure 4.27). Chacune des observations est effectuée en comparaison de la température de référence, soit 50°C .

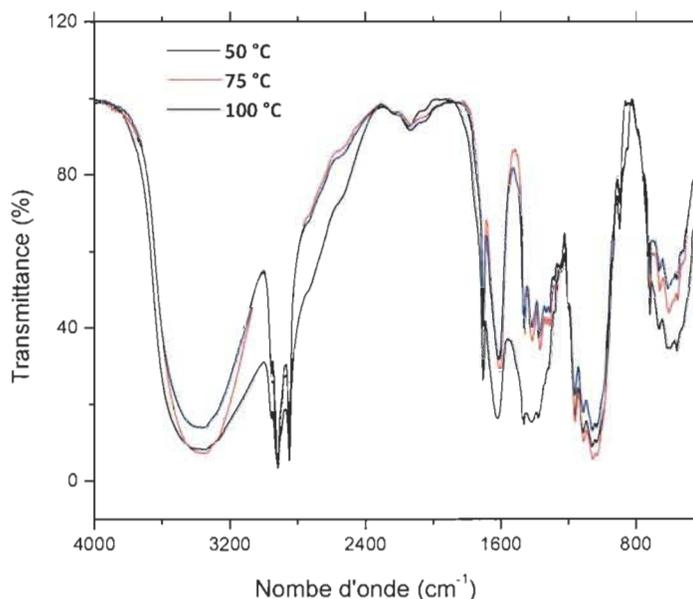


Figure 4.27 : Spectres FTIR quant à l'évolution de la température du gel estérifié

On observant le spectre infrarouge pour la température de 75°C, nous remarquons que le spectre est similaire à la température de 50°C. Pour les deux températures, nous notons la présence des bandes d'absorption caractéristiques des chaînes carbonées de l'AKD à 2800-2900 cm^{-1} ainsi qu'à 1466 cm^{-1} et de la bande d'absorption β -keto ester à 1705 cm^{-1} . Il y a donc estérification de la nanocellulose. Nous pouvons remarquer par ailleurs que le bande d'absorption vers 1600 cm^{-1} des groupements carboxylates et qui est confondue avec le bande d'absorption de l'eau à 1650 cm^{-1} est plus fine pour le spectre à $T = 75^\circ\text{C}$, ce qui atteste de son caractère hydrophobe. Ceci nous indique que plus la température est élevée, plus le rendement de couplage est élevé et donc plus le produit final est hydrophobe. Les mêmes observations sont faites pour le spectre à $T = 100^\circ\text{C}$.

En conclusion, nous pouvons affirmer que la température est un facteur qui influence la réaction. Il est important de noter que le point de fusion de l'AKD est de 49°C, d'où l'importance de travailler au-delà de cette température. Etant donné qu'il y a des risques

de dégradation de la nanocellulose à une température de 100°C, nos travaux ont été effectués à une température de 75 °C. le produit soit dégradé, travailler à $T = 75^{\circ}\text{C}$ semble être un bon compromis.

4.4.2.3 Effet du rapport massique

L'étude du rapport massique est très intéressante il nous permet de résoudre une interrogation. En effet, dans la littérature, les protocoles opératoires stipulent souvent l'utilisation de l'AKD avec 10 équivalents et même parfois jusqu'à 100 équivalents afin de pouvoir effectuer la réaction d'estérification. Cependant, d'autres études montrent qu'une faible quantité de l'ordre du 0,1 équivalent serait aussi en mesure de permettre la réaction d'estérification. Selon nos résultats, un rapport massique 1 : 1 suffirait déjà, ce qui corrobore la deuxième version des faits, mais peut-on aller encore plus bas ? Le tableau 4.11 présente les conditions opératoires quant à l'analyse de ce paramètre.

Tableau 4.11 : Paramètres pour l'étude de la variation du temps de réaction

Paramètres fixes	Valeur
Temps de réaction	24 h
Température	50°C
Solvant	DMAC
Volume de MEI	2 mL
Paramètre variant	Variation de la valeur
Rapport massique (nanocellulose : AKD)	0,1 : 1 – 0,5 : 1 – 1 : 1

Pour chacun des rapports massiques choisis, un spectre infrarouge a été effectué (Figure 4.28). Chacune des observations est effectuée en comparaison du rapport massique de référence, soit 1 : 1.

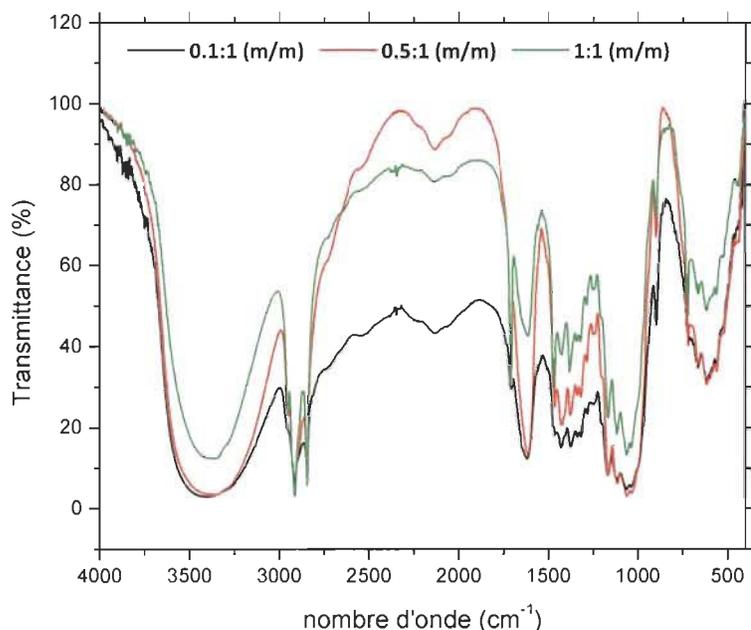


Figure 4.28 : Spectres FTIR quant à l'évolution du rapport massique du gel estérifié

Pour les spectres infrarouges avec les rapports massiques 0.1 : 1 et 0.5 : 1, nous pouvons remarquer la présence des bandes d'absorption des chaînes aliphatiques vers 2800-2900 cm^{-1} ainsi qu'à 1466 cm^{-1} . De plus, on note la présence de la bande d'absorption β -keto ester à 1705 cm^{-1} , attestant que la réaction d'estérification s'est bien déroulée entre le TOCgel et l'AKD. Nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas la présence de la bande d'absorption vers 1800 cm^{-1} , correspondant à l'AKD seul, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'adsorption physique.

Toutefois, on constate que l'intensité de la bande d'absorption β -céto ester est faible pour ces deux ratios comparativement au rapport massique de base, 1 : 1 (en particulier pour le rapport massique 0.1 : 1 qui est très faible voir presque inexistant), ce qui semble montrer que le rendement de couplage est très bas. En observant l'intensité des bandes d'absorption correspondant aux groupements carboxylates, on remarque qu'elles sont plus intenses pour les rapports 0.1 : 1 et 0.5 : 1 que pour le rapport massique 1 : 1. Ces

résultats nous indiquent que pour les deux premiers rapports les nanocelluloses obtenues sont plus ou moins hydrophobe (chaînes alkyles greffées à la surface) comparativement à la nanocellulose avec un rapport plus élevé (1 : 1). Cette observation peut aussi se constater par les bandes d'absorption des groupements hydroxyles à 3300 cm^{-1} , elles sont plus importantes pour les rapport massiques 0.1 : 1 et 0.5 : 1 que pour le rapport massique de référence 1 : 1.

En conclusion, cette étude a permis de constater qu'effectivement, contrairement à de nombreuses publications où les auteurs préconisent 10 équivalents d'AKD pour effectuer la réaction, visiblement 0.1 : 1 suffirait. Cependant, cela est à nuancer quant à l'hydrophobisation même puisque nos résultats montrent un très faible rendement de couplage. Mais, dans le cadre de cette optimisation de la réaction, nous avons réussi à diviser par 10 la quantité d'AKD, ce qui est très intéressant.

4.4.2.4 Effet du temps de réaction

Dans le but de diminuer le plus possible le temps de réaction dans un souci économique avec moins de consommation d'énergie, nous avons évalué la cinétique. Les conditions opératoires sont détaillées dans le tableau 4.12 ainsi que les différents temps de réaction choisis.

Pour chacun des temps de réaction choisis, un spectre infrarouge a été effectué (Figure 4.29). Chacune des observations est effectuée en comparaison du temps de référence, soit 24 heures. Que ce soit pour les spectres infrarouges FTIR de 1 heure et 3 heures, la bande d'absorption à 1705 cm^{-1} correspondante à la liaison β -céto ester est présente, signifiant que l'on a bien la formation d'une liaison entre les groupements carboxylates de la nanocellulose et le cycle lactone de l'AKD. Les longues chaînes carbonées de l'AKD sont quant à elles présentes vers $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$. Par conséquent, d'un point de vue purement réactionnel, la réaction d'estérification peut s'effectuer en 1 heure.

Tableau 4.12 : Paramètres servant à l'étude de la variation du temps de réaction

Paramètres fixes	Valeur
Rapport massique (nanocellulose : AKD)	1 : 1 (m/m)
Température	50°C
Solvant	DMAC
Volume de MEI	2 mL
Paramètre variant	Variation de la valeur
Temps de réaction	1h – 3 h – 24 h

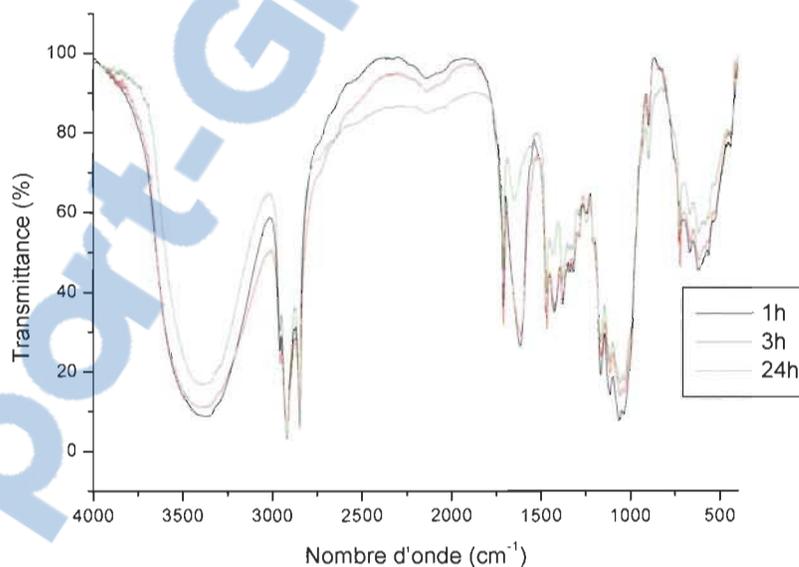


Figure 4.29 : Spectres FTIR quant à l'évolution du temps de réaction du gel estérifié

Nous pouvons remarquer que l'intensité des bandes d'absorption hydroxyles à 3300 cm^{-1} est plus faible pour 24 heures que pour 1 heure et 3 heures. Ce qui signifie que pour 1 heure et 3 heures, il y a plus de groupements hydroxyles libres et donc qu'il y a moins

de formation de liaisons β -céto ester. L'intensité des bandes d'absorption pour les groupements carboxylates à 1600 cm^{-1} (les fonctions n'ayant pas réagi lors de la réaction d'estérification) nous confirme ce résultat, elle est très importante pour 1 heure et 3 heures, comparativement à 24 heures. Cela nous montre que si la réaction d'estérification s'effectue en deçà de 3 heures, elle est en très faible proportion. On peut aussi émettre l'hypothèse qu'étant donné que peu de chaînes carbonées ont été greffées pour 1 heure et 3 heures, il y a plus d'eau à la surface de la nanocellulose modifiée et donc que le bande d'absorption de l'eau se confond avec celle des carboxylates, augmentant ainsi son intensité de manière importante.

En conclusion, l'étude de la cinétique nous a permis de constater que la réaction peut se faire en 1 heure de réaction, mais qu'en revanche, il y a peu de liaisons β -céto ester formées. L'aspect positif, cela permet de réduire de manière considérable le temps de réaction.

4.4.2.5 Effet de solvant

L'étude de la réaction classique a permis de constater que l'estérification était effective dans le DMAC. Cependant, ce solvant étant très coûteux, il est plus intéressant d'utiliser un solvant plus économique et respectueux de l'environnement. Bien que nous ayons pensé dans un premier temps faire la réaction dans l'éthanol (comme pour l'amidation), cette idée fut très vite rejetée étant donné la possibilité d'avoir des réactions parasites de transestérification entre le solvant (alcool) et l'AKD (ester cyclique). Celles-ci risquant de désactiver l'AKD et de rendre la modification chimique du TOCgel impossible.

Notre seconde idée fut d'évaluer la possibilité de l'estérification dans l'eau. Bien que la littérature semble nous prouver que l'AKD se dégrade avec l'eau, ce dernier est concentré à 19% lorsque nous l'utilisons donc il y a bien de l'eau. De plus la littérature, la réaction dans les conditions classiques utilise ce même AKD et le couplage est effectif. Face

à ces constatations, nous avons évalué l'eau comme solvant. Le tableau 4.13 montre les conditions opératoires quant à l'étude de ce paramètre.

Tableau 4.13 : Paramètres permettant d'étudier l'effet du solvant

Paramètres fixes	Valeur
Rapport massique (nanocellulose : AKD)	1 : 1
Température	50°C
Temps de réaction	24 h
Volume de MEI	2 mL
Paramètre variant	Variation de la valeur
Solvant	Eau ou DMF

Pour chacun des solvants choisis, un spectre infrarouge a été effectué. Le tout a été répertorié dans la figure 4.30. Chacune des observations est effectuée en comparaison du solvant de référence, soit le DMAC.

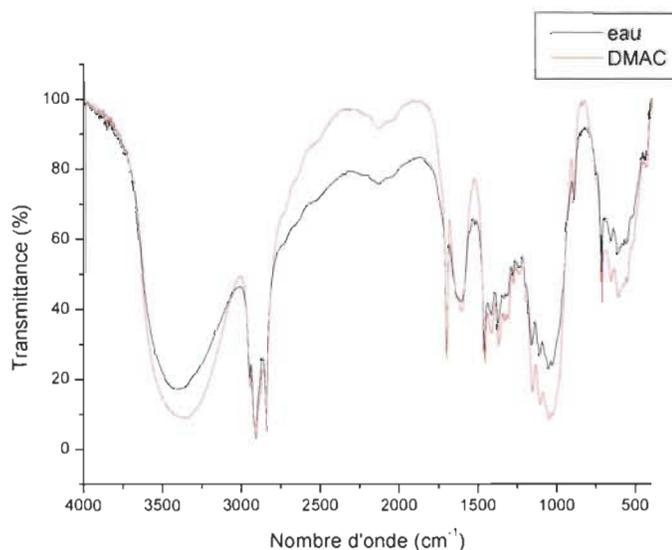


Figure 4.30 : Spectres FTIR des différents solvants utilisés lors de la réaction d'estérification

Le spectre infrarouge montre que la réaction d'estérification a bien eu lieu, la liaison β -keto ester est bien présente à 1705 cm^{-1} ainsi que les chaînes aliphatiques à $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$. Donc, paradoxalement, malgré le fait que l'on travaille en milieu aqueux, l'AKD ne semble pas avoir été dégradé et a pu réagir avec la nanocellulose.

De cette constatation, nous pouvons émettre deux hypothèses pour tenter de l'expliquer.

- A) La première hypothèse est que la vitesse de réaction entre la nanocellulose et l'AKD est plus rapide. Nous pourrions croire dans un premier temps que cela va en contradiction avec ce que l'on retrouve dans la littérature, mais les groupements hydroxyles sont rendus nucléofuges grâce au MEI donc nous nous n'intéressons pas au couplage direct entre l'AKD et la nanocellulose pure. Nécessairement, il y a une compétition entre le couplage et l'hydrolyse de l'AKD d'un point de vue vitesse réactionnelle. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que le couplage est le plus rapide. Nous n'avons pas répertorié aucune études jusqu'à ce jour concernant ce sujet.
- B) La seconde hypothèse est de considérer que l'hydrolyse de l'AKD est plus rapide que le couplage avec la nanocellulose, fonctionnée en amont ou non. Toujours d'après la littérature, cela conduirait à la formation d'une cétone qui ne peut se lier avec la nanocellulose, mais qui aurait une bande d'absorption très proche voir confondu à celle de la liaison β -keto ester. Malheureusement, personne dans la littérature n'a cherché à analyser ce produit, si bien que nous ne pouvons pas affirmer ou infirmer si cette hypothèse est vraie ou non.

En conclusion, même si nos travaux montrent que la réaction d'estérification peut se faire en milieu aqueux, nous avons conservé le DMAC pour la suite de nos travaux étant donné l'incertitude quant à l'analyse de ce produit.

4.5 Comparaison des deux procédés d'hydrophobisation

Les deux parties précédentes nous ont permis de développer avec un procédé d'amidation ou d'estérification le greffage de longues chaînes alkyles à la surface de la nanocellulose. Mais qu'en est-il de leur hydrophobicité ? Pour avoir une meilleure idée de l'efficacité, mais aussi des points forts et points faibles de ces deux procédés, cette dernière partie est consacrée à la caractérisation de leur état hydrophobe. Deux tests ont été retenus soit: par une mesure de l'angle de contact et par un test de dispersion dans un solvant polaire et apolaire. Leurs résistances thermiques respectives ont également été déterminées de même que l'aspect superhydrophobe.

4.5.1 Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact a été effectuée sur le gel de nanocellulose non modifié et modifié par l'ODA et par l'AKD (Figure 4.31).

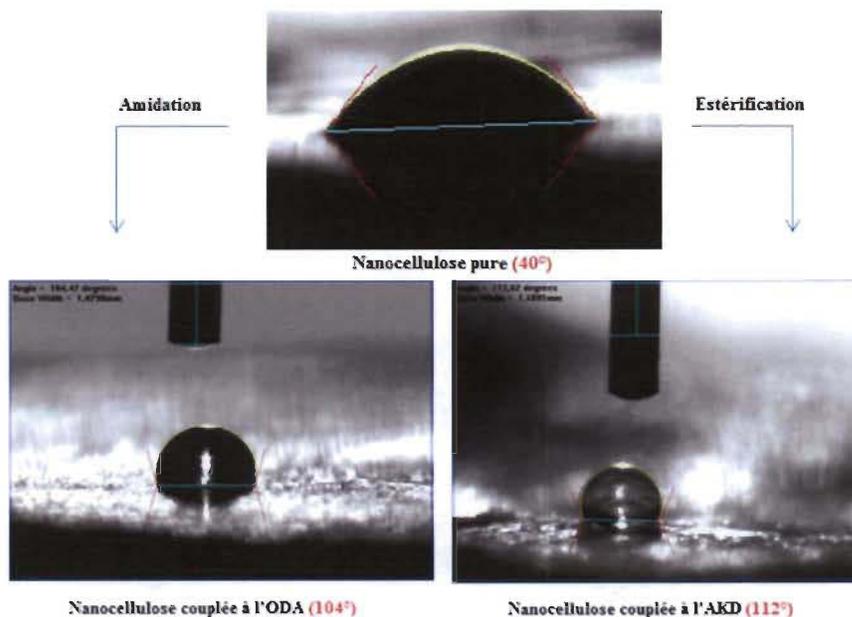


Figure 4.31 : Angle de contact pour chacun des procédés (amidation à gauche et estérification à droite)

Nos résultats montrent que lorsque le gel de nanocellulose est modifié par l'AKD, son angle de contact donc son hydrophobicité est plus important. Cela est tout à fait logique compte tenu que l'ODA est composé d'une chaîne en C_{18} , dans le cas de l'AKD, il est composé de deux acides gras donc de deux chaînes aliphatiques. De plus, l'ajout d'AKD modifie l'aspect de surface du TOCgel pur en y incorporant à la surface des particules colloïdales, celles-ci accroîtra la rugosité à la surface et par conséquent augmente la valeur de l'angle de contact pour le produit final obtenu avec l'AKD. En conséquence, son hydrophobicité sera plus importante et c'est ce qui est illustré ici à travers la mesure des angles de contact.

Toutefois, une autre question importante se pose. La mesure de l'angle de contact s'est effectuée ici dès le dépôt de la goutte d'eau à la surface de la fibre. Cependant, il est tout aussi intéressant d'observer comment le matériau réagit vis-à-vis de l'eau dans le temps, et par conséquent combien de temps la nanocellulose hydrophobe peut résister aux interactions avec les molécules d'eau. Pour cela, une étude de l'évolution de la valeur de l'angle de contact en fonction du temps a été effectuée afin de poursuivre l'absorption de la goutte d'eau dans le matériau hydrophobe (Figure 4.32).

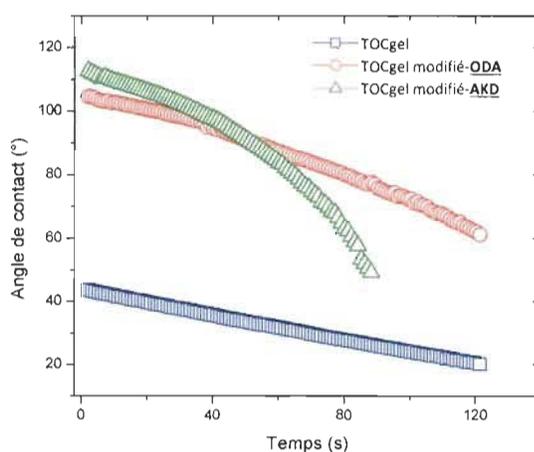


Figure 4.32 : Angle de contact en fonction du temps pour les deux procédés

Les résultats montrent que l'angle de contact pour le gel de nanocellulose modifié par l'AKD décroît rapidement dans le temps par rapport au gel de nanocellulose modifié par l'ODA. Ce résultat est en accord avec les taux de greffage obtenus avec l'amidation (85 %) et l'estérification (30 %).

Pour expliquer ce résultat, l'état d'organisation des chaînes carbonées le long de la nanofibre de cellulose doit être pris en considération. L'adsorption physique des molécules individuelles ou même d'agrégats des molécules d'AKD (particules colloïdales) en surface de la nanofibre peut affaiblir la résistance d'un tel produit à l'eau. La présence de nombreux groupements polaires (OH, COOH), peut également faciliter la pénétration capillaire de l'eau au sein du produit de l'AKD.

D'autre part, lorsque la goutte d'eau rentre en contact avec la surface, la rugosité des fibres provoque une poche d'air, hydrophobe, sur laquelle elle se repose. Dans le cas de l'amidation, la nanocellulose modifiée adopte une structure en épi, rendant le passage de l'eau en surface beaucoup plus compliqué étant donné que l'air, hydrophobe, peut s'installer entre chaque chaîne aliphatique. Au contraire, dans le cas de l'estérification, les particules colloïdales sont plus volumineuses, mais aussi beaucoup plus espacées : l'eau peut alors plus facilement rentrer dans la nanocellulose puisque l'air a moins de chance d'être piégé et se lier à elle par formation de liaisons hydrogène. En conséquence, il apparaît que l'amidation est un procédé qui permet de rendre le produit plus résistant à l'eau que celui observé dans le procédé d'estérification.

4.5.2 Dispersion dans les solvants polaires et non polaires

Dans la même optique, nous avons effectué des essais de dispersion de la nanocellulose modifiée dans un solvant polaire et apolaire. L'essai a été fait avec de la nanocellulose lyophilisée (Figure 4.33).



Figure 4.33 : TOCgel pur dans l'hexane (à gauche) et dans l'eau (à droite)

La figure 4.33 montre bien que la nanofibre de cellulose avant sa modification se disperse beaucoup plus facilement dans l'eau que dans l'hexane, puisque la forte présence de groupements polaires (hydroxyles et carboxylates) permet la formation de liaisons hydrogène plus facilement. Le même test a été effectué pour les deux procédés (Figure 4.34).



Figure 4.34 : Dispersion dans l'eau et dans l'hexane (à gauche le produit amidé et à droite le produit estérifié)

Pour chacun des deux procédés, on observe que dans l'hexane le produit s'est dispersé et l'a rendu turbide alors que dans l'eau, il est resté sous la forme d'agglomérats. Les produits issus de la réaction d'amidation et d'estérification sont incapables de former des liaisons hydrogènes avec ce milieu. Si l'on compare avec l'image de la figure 4.33, la nanocellulose se comporte à l'opposé de ce qu'elle faisait avant sa modification. On peut donc en conclure que les deux procédés permettent de rendre hydrophobe la nanocellulose, ces résultats sont corroborés avec la mesure de l'angle de contact.

Si l'on observe le comportement de l'AKD dans l'eau, on constate que, comparé à l'ODA, notre composé se disperse plus dans l'eau. Ceci peut être expliqué par le faible rendement de couplage obtenu pour la réaction d'estérification (30%), ce résultat concorde avec les observations obtenues avec la mesure de l'angle de contact dans le temps.

4.5.3 Superhydrophobicité

Les résultats obtenus pour déterminer les angles de contacts ont été réalisés sur un échantillon ayant une surface lisse. D'un point de vue comparatif, c'est intéressant, car cela permet de s'affranchir des différences physiques à la surface que pourraient avoir les échantillons à analyser, mais d'un autre côté, avoir modifié délibérément l'aspect de surface de notre produit ne donne pas la véritable valeur de son angle de contact et donc de son hydrophobicité. C'est pourquoi des mesures d'angles de contact ont été réalisées directement sur le TOCgel modifié par l'ODA et par l'AKD dans les conditions classiques. La mouillabilité a été une nouvelle fois appréciée par la mesure d'angles de contact pendant une période de 300 secondes (Figure 4.35).

La figure 4.35 démontre parfaitement que la rugosité influe énormément sur la valeur de l'angle de contact comme l'indique l'équation Cassie –Baxter (augmentation de 30° pour l'amidation). Cette superhydrophobie obtenue est due à la contribution de deux facteurs : la très faible énergie de surface des fibres modifiées (chimie de surface) et la rugosité élevée de la surface de l'aérogel des fibres de cellulose modifiées (facteur géométrique).

Elle pourrait être attribuée à l'association de la fraction de l'air emprisonné dans la surface rugueuse de TOCgel poreux.

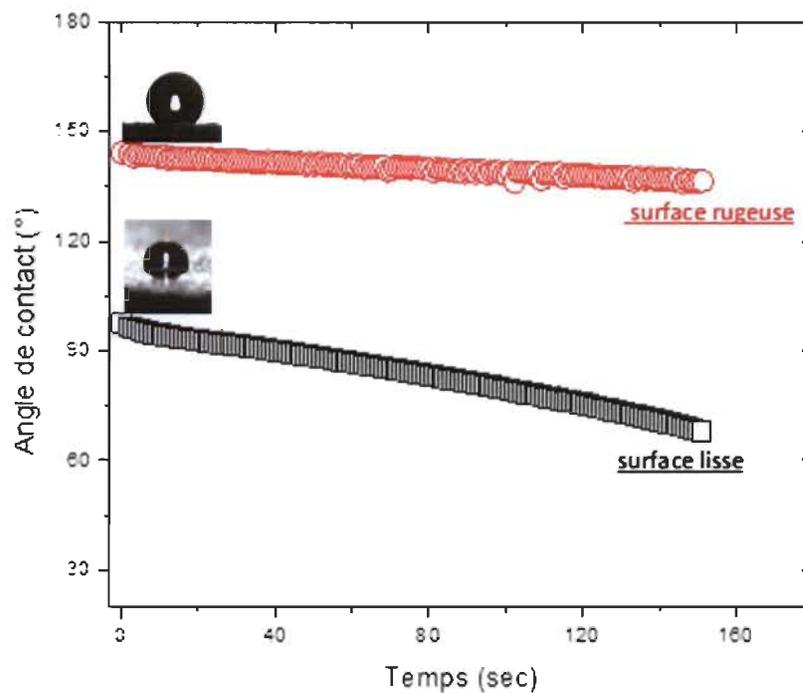


Figure 4.35 : Surface lisse versus surface rugueuse pour l'amidation.

Ce résultat nous laisse entrevoir une potentielle application dans l'industrie du textile ou dans l'industrie alimentaire du gel de nanocellulose.

Conclusion |

Dans ce travail, nous avons réussi à rendre hydrophobe le gel de nanocellulose oxydé au TEMPO suivant deux procédés chimiques : d'une part, par une réaction d'amidation avec l'ODA en présence du système d'activation EDC / NHS, et d'autre part, par une réaction d'estérification avec l'AKD en présence d'un agent promoteur MEI.

Les différentes techniques d'analyse (XPS, FTIR et MEB) ont pu mettre en évidence l'état du greffage covalent des longues chaînes carbonées sur la surface de la nanocellulose. Les mesures d'angle de contact ont permis de mettre en évidence le comportement hydrophobique de la nanocellulose modifiée par les traitements chimiques. De plus, nous avons constaté que la nanocellulose modifiée par l'AKD donnait un angle de contact plus élevé que celui obtenu avec la nanocellulose modifiée avec l'ODA. En revanche, il a été montré que ce dernier est plus résistant à l'eau (absorption lente).

L'étude de l'aspect topographique de surface a permis notamment de révéler le caractère superhydrophobe du TOCgel modifié à l'AKD. La réaction d'amidation, d'un point de vue strictement réactionnel, a vu ses conditions opératoires de base améliorées. Ainsi, la réaction peut se faire à température ambiante, avec un temps réduit à 1 heure avec un ratio à 1 : 1. Elle se fait plus facilement lorsque le taux de carboxylates est élevé. Nous avons également démontré que la réaction pouvait se faire dans un solvant plus respectueux de l'environnement, l'éthanol.

Dans la même optique, pour la réaction d'estérification, il a été montré que la réaction était possible avec une température de 50°C, avec un ratio 0.1 : 1 et un temps de réaction d'une heure environ. Nous avons pu mettre en évidence l'importance du MEI dans la réaction, sans quoi la réaction d'estérification n'avait pas lieu.

Nous avons également obtenus des résultats qui semblent montrer que la réaction fonctionne en présence d'eau, ces résultats demandent par contre une étude plus approfondie que nous ne pouvions aborder dans ce mémoire.

Nos travaux nous ont permis de mettre en évidence la possibilité d'hydrophibiser le TOCgel, pour une application future, la prochaine étape consiste à incorporer les nanofibres rendues hydrophobes dans une matrice apolaire et d'étudier les propriétés du matériau composite ainsi formé.

Bibliographie

1. Mangin P.J., 2012, « *L'avenir de l'industrie papetière* » [En ligne]. Adresse URL: <http://www.bloguemaucie.ca/2012/05/11/avenir-de-lindustrie-papetiere/>. (vu le 2/08/2013).
2. Bossy D., 2013, « *Santé publique et pollution : quel rôle joue le plastique ?* » [En ligne]. Adresse URL : <http://www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/actu/d/developpement-durable-sante-publique-pollution-role-joue-plastique-44261/>. (vu le 2/08/2013).
3. L'office québécois de la langue française. 2008. « *Nanotechnologie. Le grand dictionnaire terminologique* » [En ligne]. Adresse URL : http://www.granddictionnaire.ca/ficheOqlf.aspx?Id_Fiche=8869633 (Vu le 03/07/2013).
4. McKrant J., 2009. « *Les applications de la nanotechnologie dans le secteur forestier* ». Ressources naturelles Canada. [En ligne]. Adresse URL : <http://cfs.nrcan.gc.ca/pubwarehouse/pdfs/29383.pdf> (vu le 2/08/2013).
5. Iolovich M., 2008, « *Nanostructured cellulose : A review* ». Bioresources, Vol. 3, no. 4, p. 1403-1418.
6. Roumani M., 2004. « *Modification chimique de surface de cristaux de cellulose : Oxydation au TEMPO et couplage des amines* ». Thèse de doctorat en Chimie-Physique moléculaire et structurale. Université Joseph Fournier à Grenoble.
7. Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A. et Sain M., 2008, « *Cellulosic nanocomposites* ». Bioresources Vol.3, no. 3, p. 929-980.
8. Saito T., Nishiyama Y., Putaux J., Vignon M. et Isogai A., 2006, « *Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalysed Oxidation of Native Cellulose* ». Biomacromolecules, Vol. 7, no. 6, p. 1687-1691.

9. Saito T., Kimura S., Nishiyama Y. et Isogai A., 2007, « *Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose* ». Biomacromolecules, Vol. 8, no. 8, p. 2485-2490.
10. Zhang J., Elder T.J., Pu Y. et Ragauskas A.J., 2007, « *Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles* ». Carbohydrate Polymers, Vol. 63, no 9, p. 607-611.
11. Siro I. et Plackett D., 2010, « *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : a review* ». Cellulose, Vol. 17, p. 459-494.
12. Nakagaito A.N. et Yano H., 2005, « *Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order unit web-like network structure* ». Applied Physics A, Vol. 80, p. 155-159.
13. Henriksson M., Henriksson G., Berglund L.A. et Lindström T., 2007, « *An environmentally friendly method for enzyme assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC)* ». European Polymer Journal, Vol. 43, p. 3434–3441.
14. Iwamoto S., Nakagaito A.N., Yano H. et Nogi M., 2005, « *Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers* ». Applied Physics A : Materials Science & Processing, Vol. 81, p. 1109–1112.
15. Chakraborty A., Sain M., Kortscot M., 2005, « *Cellulosic microfibrils : A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing* ». Holzforschung, Vol. 59, no. 1, p. 102-107.
16. Famhy T.Y.A. et Mobarak F., 2008, « *Nanocomposites from natural cellulose fibers with kaolin in presence of sucrose* ». Carbohydrate Polymers, Vol. 72, no.4, p. 751-755.
17. Klemm D., Heublein B., Fink H.-P. et Bohn A., 2005, « *Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material* ». Angewandte Chemie International Edition, Vol. 44, no. 22, p. 3358-3393.

18. Paakko M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykanen A., Ahola S., Österberg M., Ruokolainen J., Laine J., Larsson P., Ikkala O., Lindström T., 2007, « *Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels* ». Biomacromolecules, Vol. 8, no. 6, p. 1934-1941
19. Lopez-Rubio A., Lagaron J.M., Ankerfors M., Lindström T., Nordqvist D., Mattozzi A. et Hedenqvist M.S., 2007, « *Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose* ». Carbohydrate Polymers, Vol. 68, p. 718–727.
20. Svagan A.J., Samir M.A.S.A. et Berglund L.A., 2007, « *Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness* ». Biomacromolecules, Vol. 8, p. 2556–2563
21. Isogai A., Saito T. et Fukuzumi H., 2011, « *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers* ». Nanoscale, Vol. 3, no. 71, p. 71-85.
22. Saito T., Hirota M., Tamura N. et Isogai A., 2010, « *Oxidation of bleached wood pulp by TEMPO/NaOCl/NaOCl₂ system: effect of the oxidation conditions on carboxylate content and degree of polymerization* ». Journal of Wood Science, Vol. 56, no.3, p. 227-232
23. Saito T., Kimura S., Nishiyama Y., Isogai A., 2007, « *Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose* ». Biomacromolecules, Vol. 8, no. 8, p. 2485-2490.
24. Saito T., Nishiyama Y., Putaux J., Vignon M., Isogai A., 2006, « *Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalysed Oxidation of Native Cellulose* ». Biomacromolecules, Vol. 7, no. 6, p. 1687-1691.
25. Kitaoka T., Isogai A. et Onabe F., 1999, « *Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation* ». Nordic Pulp Paper Research Journal, Vol. 15, no. 3, p. 177-182.
26. Rattaz A., Mishra S.P., Chabot B., Daneault C., 2011, « *Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation* ». Cellulose, Vol.18, p. 585-593.

27. Mishra S.P., Manent A.S., Chabot B. et Daneault C., 2012, « *The Use of Sodium Chlorite in Post- Oxidation of TEMPO-Oxidized Pulp: Effect on Pulp Characteristics and Nanocellulose Yield* ». Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol. 32, no. 2, p. 137-148.
28. Fukuzumi H., Saito T., Iwata T., Kumamoto Y. et Isogai A., 2009, « *Transparent and High gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation* ». Biomacromolecules, Vol.10, no. 1, p. 163-165.
29. Agarwal M., Lvov Y. et Varahramyan K., 2006, « *Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating* ». Nanotechnology, Vol. 17, no 21, p. 5319-5325.
30. Dong S. et Roman M., 2007, « *Fluorescently Labeled Cellulose nanocrystals for bioimaging applications* ». Journal of American Chemical Society, Vol. 129, no. 45, p. 13810-13811.
31. Khalil H.P.S.A., Bhat A.H. et Yusra A.F.I., 2012, « *Green composites from sustainable cellulose nanofibrils : A review* ». Carbohydrate Polymers, Vol. 87, no. 2, p. 963-979.
32. Iwatake A., Nogi M. et Yano H., 2008, « *Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid* ». Composites Science and Technology, Vol. 68, p. 2103-2106.
33. Dufresne, A., 2012, « *Nanocellulose : From Nature to High Performance Tailored Materials* ». Walter de Gruyter, p. 152.
34. The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. 1998. « *Adsorption* » [En ligne]. Adresse URL : <http://www.brownfieldstsc.org/glossary.cfm?q=1> (Vu le 15/07/2013).
35. Ferrari L., Kaufmann J., Winnefeld F., et Plank J., 2010, « *Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential and adsorption measurements* ». Journal of Colloidal and Interface Science, Vol. 347, no. 1, p. 15-24.
36. Futura-Sciences, 2001, « *Hydrophobe* » [En ligne], Adresse URL : <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/physique-hydrophobe-12597/> (Vu le 16/07/2013)

37. Jonoobi M., Harun J., Mathew A.P., Hussein M.Z.B. et Oksman K., 2009, « *Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics* ». Cellulose, Vol.17, no. 2, p. 299-307 .
38. Cansoy C.E., Erbil H.Y., Akar O., Akin T., 2011, « *Effect of pattern size and geometry on the use of Cassie–Baxter equation for superhydrophobic surfaces* ». Colloids and surface, Vol. 386, no 1-3, p. 116-124.
39. Cuhna A.G., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Neto C.P., Gandini A., Orblin E. et Fardim P., 2007, « *Highly hydrophobic Biopolymers prepared by the Surface Pentafluorobenzoylation of Cellulose Substrates* ». Biomacromolecules, Vol.8, p. 1347-1352.
40. Lasseuguette E., 2008, « *Grafting onto cellulose microfibrils* ». Cellulose, Vol. 15, p. 571-580.
41. Paria S. et Khilar K., 2004, « *A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface* ». Vol. 110, p. 75-95.
42. Dauvergné J., 2010, « *Synthèse et étude physicochimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D surfilm lipidique et l'étude des protéines membranaires* ». Thèse de doctorat en chimie organique. Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse.
43. Heux L., et Bonini C., 2005, « *Dispersion de microfibrilles et/ou de microcristaux, notamment de cellulose, dans un solvant organique* », patent EP 1 192 215 B1.
44. Syverud K., Xhanari K., Chinga-Carrasco G., Yu Y., et Stenius P., 2011, « *Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy* ». Journal Nanoparticle Research, Vol 13, p.773-782.
45. Gustaffon E., Larsson P.A. et Warberg L., 2012, « *Treatment of cellulose fibres with polyelectrolytes and wax colloids to create tailored highly hydrophobic fibrous network* ». Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 414, p. 415-421.

46. Eronen P., Laine J., Ruokolainen J. et Östenberg M., 2011, « *Comparison of Multilayer Formation Between Different Cellulose Nanofibrils and Cationic Polymers* ». Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 373, p. 84-93.
47. Dufresne A., 2006, « *Comparing the mechanical properties of high performance polymer nanocomposites from biological sources* ». Journal of nanoscience and nanotechnologies, Vol. 6, no. 2, p. 198-210.
48. Gonçalves G., Marques P.A.A.P., Pinto R.J.B., Trintade T. et Neto C.P., 2008, « *Superhydrophobic cellulose nanocomposites* ». Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 324, no. 1-2, p.42-46.
49. Jonoobi M., Harun J., Mathew A.P., Hussein M.Z.B. et Oskman K., 2009, « *Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics* ». Cellulose, Vol. 17, no. 2, p. 299-307.
50. Ikifu S., Nogi M., Abe K., Handa K., Nakatsubo F. et Yano H., 2007, « *Surface modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites : Dependence on Acetyl-Groups DS* ». Biomacromolecules, Vol.8, p. 1973-1978.
51. Cao Y., Zhang J., He J., Li H. et Zhang L., 2010, « *Homogeneous Acetylation of Cellulose at Relatively High Concentrations in an Ionic Liquid* ». Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 18, no. 3, p. 515-522.
52. Noshino T., Kotera M., Suetsugu M., Murakami H. et Urushihara Y., 2011, « *Acetylation of plant cellulose fiber in supercritical carbon dioxide* ». Polymer, Vol. 52, p. 830-836.
53. Cuhna A.G., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Neto C.P., Gandini A., Orblin E. et Fardim P., 2007, « *Characterization and evaluation of the hydrolytic stability of trifluoroacetylated cellulose fibers* ». Journal of colloid and Interface Science, Vol. 316, p. 360-366.
54. Cuhna A.G. et Gandini A., 2010, « *Turning polysaccharides into hydrophobic materials : a critical review. Part 1 : cellulose* ». Cellulose, Vol. 17, p. 875-889.

55. Freire C.S.R., Silvestre A.J.D, Neto C.P., Gandini A., Fardim P. et Holmbom B., 2006, « *Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids* ». Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 301, p. 205-209.
56. Salminen A., 2011, « *Hydrophobic microfibrillar cellulose and method of producing the same* ». World Intellectual Property Organization, WO 2012/089929 A1
57. Gousse, C., Chanzy, H., Cerrada, M. et Fleury, E., 2004, « *Surface silylation of cellulose microfibrils : preparation and rheological properties* ». Polymer, Vol. 45, no. 5, p. 1569-1575.
58. Andresen, M., Johansson, L.-S., Tanem, B. S. et Stenius, P., 2006, « *Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose* ». Cellulose, Vol. 13, no. 6, p. 665-677.
59. Abdelmouled M., Boufi S., Belgacem M.N., Duarte A.P., Salah A.B. et Gandini A., 2004, « *Modification of cellulosic with functionalized silanes : development of surface properties* ». Vol. 24, no. 1, p. 43-54.
60. Ly B., Belgacem M.N., Bras J. et Salon M.C.B., 2009, « *Grafting of cellulose by fluorine-bearing silane coupling agents* ». Material Science Engineering of Cellulose, Vol. 30, no. 3, p. 343-347.
61. Erasmus E. et Barkhyusen F.A., 2009, « *Superhydrophobic cotton by fluorosilane modification* ». Indian Journal of Fiber Textile Research, Vol. 34, p. 377-379.
62. Roy D., Semsarilar M., Guthrie J.T. et Perrier S., 2009, « *Cellulose modification by polymer grafting : a review* ». Chemical Society Reviews, Vol. 38, p. 2046-2064.
63. Gaiolas C., Belgacem M.N., Silva L., Thielemans W., Costa A.P., Nunes M. et Silva M.J.S., 2009, « *Green chemicals and process to graft cellulose fibers* ». Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 330, p. 298-302.
64. Stenstad P., Andresen M., Tanem B.S. et Stenius P., 2008, « *Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose* ». Cellulose, Vol. 15, p. 35-45.

65. Cuhna A.G., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Neto C.P. et Gandini A., 2010, « *Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic-inorganic hybrid materials* ». Carbohydrate polymers, Vol. 80, no. 4, p. 1048-1056.
66. Alila S., Ferraria A.M., Bothello do Rego A.M. et Boufi S., 2007, « *Controlled surface modification of cellulose fibers by amino derivatives using N,N0-carbonyldiimidazole as activator* ». Carbohydrate Polymers, Vol. 77, p. 553-562.
67. Paquet O., Krouit M., Bras J., Thielemans W. et Belgacem M.N., 2010, « *Surface modification of cellulose by PCL grafts* ». Acta Mate, Vol. 58, no. 3, p.792-801.
68. Ky E.B., Bras J., Sadocco P., Belgacem M.N. Dufresne A. et Thielemans W., 2010, « *Surface functionalization of cellulose by grafting oligoether chains* ». Materials Chemistry and Physics, Vol. 120, p. 438-445.
69. Katz S., Beatson R.P. et Scallan A.M., 1984, « *The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps* ». Papperstindn, Vol. 87, no. 6, p. 48-53.
70. Mojarradi H., 2011, « *Coupling of substance containing a primary amine to hyaluronan via carbodiimide-mediated Amidation* ». Uppsala Universitet.
71. Johnson R.K., 2010, « *Tempo-oxidised nanocellulose : surface modification and use as additives in cellulosic nanocomposites* ». Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute & State University.
72. Lindfors J., Salmi J. Laine J. et Stenius P., 2007, « *AKD and ASA model surfaces : preparation and characterization* ». Bioresources, Vol. 2, no. 4, p. 652-670.
73. Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, « *Alkylketene dimer (AKD)* » [En ligne]. Adresse URL : <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/AKD.htm> (Vu le 04/09/2012).
74. Song X., Chen F. et Liu F., 2012, « *Preparation and characterization of alkyl ketene dimer (AKD) modified cellulose composite membrane* ». Carbohydrate Polymers, Vol. 88, p. 417-421.

75. Bottorff K.J., 1994, « *AKD sizing mechanism : a more definitive description* ». Tappi Journal, Vol. 77, no. 4, p. 105-116.
76. Marton J., 1990, « *Practical aspects of alkaline sizing on kinetics of alkyl ketene dimer reactions : hydrolysis of alkyl ketene dimer* ». Tappi Journal, p. 139-143.
77. Mishra S., Thirrée J., Manent A.S., Chabot B. et Daneault C., 2011, « *Ultrasound-catalyzed Tempo-mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose : effect of process variables* ». Bioresources, Vol. 6, no. 1, p. 121-143.
78. Kumar V. et Yang T.R., 2002, « *HNO₃/H₃PO₄/NaNO₂ mediated oxidation of cellulose – preparation and characterization of bioadsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation* ». Carbohydrate Polymer, Vol. 48, no. 4, p. 403-412.
79. Johnson R.K., Zink-Sharp A., Rennecker S.H. et Glasser W.G., 2009, « *A new bio-based nanocomposite : fibrillated TEMPO-oxidized cellulose in hydroxypropylcellulose Matrix* ». Cellulose, Vol. 16, p. 227-238.
80. Johansson L.S. et Campbell J.M., 2004, « *Reproducible XPS on biopolymers: cellulose studies* ». Surface and Interface Analysis, Vol. 36, p. 1018–10227.
81. Nzokou P. et Kamdem D.P., 2005, « *X-ray photoelectron spectroscopy study of red oak-(*Quercus rubra*), black cherry— (*Prunus serotina*) and red pine—(*Pinus resinosa*) extracted wood surfaces* ». Surface and Interface Analysis, Vol. 37, p. 689–694.
82. Zubavichus Y., Zharnikov M., Shaporenko A., Fuchs O., Weinhardt L., Heske C., Umbach E., Denlinger J.D. et Grunze M., 2004, « *Soft X-ray induced decomposition of phenylalanine and tyrosine: a comparative study* ». The Journal of Physical Chemistry A, Vol. 108, p. 4557–4565.
83. Jansen R.J.J. et Van Bekkum H., 1995, « *XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon* ». Carbon, Vol. 33, p. 1021–1027.
84. Matuana L.M., Balatincez J.J., Sodhi R.N.S. et Park. C.B., 2001, « *Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy* ». Wood Science and technology, p. 191-201.