



Modification des propriétés de surface de matériaux lignifiés : impact d'un greffage par voie physique

Dan Zheng

► To cite this version:

Dan Zheng. Modification des propriétés de surface de matériaux lignifiés : impact d'un greffage par voie physique. Polymères. AgroParisTech, 2011. Français. NNT : 2011AGPT0006 . pastel-00605664

HAL Id: pastel-00605664

<https://pastel.hal.science/pastel-00605664>

Submitted on 3 Jul 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**L'Institut des Sciences et Industries
du Vivant et de l'Environnement**

(AgroParisTech)

Spécialité : Polymère

présentée et soutenue publiquement par

Dan ZHENG

17 Janvier 2011

Modification des propriétés de surface de matériaux lignifiés : Impact d'un greffage par voie physique

Directrice de thèse : **Stéphanie Baumberger**

Jury

M. Luc Avérous, Professeur, ECPM (LIPHT)

M. Bernard Kurek, Directeur de Recherche, INRA (UMR FARE)

Mme. Marie-Noëlle Bellon-Fontaine, Professeur, AgroParisTech (UMR BHM)

M. Xavier Coqueret, Professeur, URCA (ICMR)

Mme. Stéphanie Baumberger, Maître de conférences, AgroParisTech (IJPB)

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Directrice de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Lignines et tanins: structures, assemblages et valorisation de l'Institut Jean-Pierre Bourgin à l'INRA de Versailles-Grignon pour les parties analyses chimiques et caractérisation physico-chimique, à l'INRA FARE-Reims et à l'école des mines de Douai pour la mise en forme de matériaux. Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance au **Professeur Xavier Coqueret** pour m'avoir accueillie dans le programme national « LignoStarch ».

Je tiens à remercier le **Professeur Luc Avérous** et le **Docteur Bernard Kurek** de me faire l'honneur de juger mon travail. Je leur en suis reconnaissante et leur en souhaite une agréable lecture. Je remercie également le **Professeur Maire-Noëlle Bellon-Fontaine** pour sa participation au jury. J'exprime mon plus grand respect et mes remerciements aux membres du jury.

Je tiens particulièrement à remercier le **Docteur Paul-Henri Ducrot** pour m'avoir accueillie dans son équipe.

Mes remerciements chaleureux vont au **Maitre de conférence Stéphanie Baumberger** avec qui j'ai travaillée pendant cette thèse, pour m'avoir proposé un sujet vraiment passionnant et pour m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet, surtout pour avoir suivi mon travail avec toujours la même attention et le même intérêt. Je tiens également à remercier le **Docteur Patrice Dole** et le **Docteur Jérémie Soulestin** qui m'ont encadrée sur la partie mise en forme des matériaux amidon-lignines, pour leurs contributions fructueuses. Ainsi que le **Docteur Valérie Méchin** pour son aide quotidienne, ainsi que pour la rédaction du manuscrit.

Je tenais aussi particulièrement à remercier le **Professeur Catherine Lapierre** pour m'avoir écoutée, pris du temps pour répondre à mes questions. Merci pour votre aide.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec plusieurs laboratoires INRA.

- A l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims et INRA FARE de Reims, le **Docteur Christophe Bliard** et le **Docteur Patrice Dole** m'ont agréablement accueilli et fait bénéficier de leur savoir-faire et expertise, je tiens à les remercier chaleureusement. Je tiens également à remercier **Pierre-Yves Mikuš** et **Alain Lemaitre** pour leur aide précieuse pendant la mise en forme, et **Dhriti Khandal** pour ses analyses en XPS.

-Au laboratoire de Bioadhésion et Hygiène des Matériaux (BHM), mes remerciements s'adressent au **Docteur Thierry Meyer** et à **Jean-Marie Herry** avec qui j'ai eu la chance de mesurer la surface des films par MEB et par AFM. Je les remercie pour leur accueil, leur disponibilité et le temps qu'ils m'ont accordé, pour m'avoir éclairée sur les mécanismes de modification en surface qui seraient encore flous sans cette collaboration.

- au laboratoire Ingénierie Procédés Aliments où j'ai eu le grand plaisir de réaliser l'irradiation, je souhaite remercier le **Docteur Anne-Marie Riquet** et **Cédric Plessis**.

Je voudrais d'ailleurs dire un grand merci à l'ensemble de l'équipe du laboratoire Chimie Biologique pour leur accueil chaleureux, l'ambiance de travail très enrichissante : je remercie particulièrement **Brigitte Pollet** et **Laurent Cézard** pour leur aide pour les analyses chromatographiques, **Frédric Légi** pour son aide pour l'analyse des lignines Klason ainsi que **Marine Froissard** pour ses informations sur la microscopie fluorescente. J'adresse mes remerciements au **Professeur Bernard Monties** pour nos discussions et toutes vos petites anecdotes. Je souhaite également remercier le **Docteur Betty Cottyn** et **Tanya Culhaoglu** pour leur aide et leur bonne humeur.

Enfin, j'aimerais remercier l'ensemble de mes collègues pour leur accueil et l'aide que chacun m'a apportée à sa manière.

Je tiens également à remercier ma famille sans qui je ne serai pas arrivée jusque là. Je les remercie ainsi que Betty et Xinyu, toujours là, pour m'avoir apporté leur soutien et leurs conseils.

Merci pour tous ceux qui m'ont aidée, et ceux qui m'aident.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. BIBLIOGRAPHIE	8
I.1. UN EXEMPLE DE COMPOSITE NATUREL POLYSACCHARIDE-LIGNINE RETICULE : LA PAROI DE GRAMINEE.....	9
I.1.1. Composition globale, spécificités de la paroi de graminée et rôle des composés phénoliques	9
I.1.2. Mécanismes de polymérisation des lignines.....	16
I.1.3. Application de la réticulation oxydative au greffage in vitro.....	20
I.2. LIGNINES INDUSTRIELLES ET MATERIAUX COMPOSITES RECONSTITUES	21
I.2.1. Intérêt, origine et structure des lignines industrielles de graminées.....	22
I.2.2. Les lignines : des additifs fonctionnels pour les thermoplastiques agro-sourcés	32
I.3. CONTROLE DES PROPRIETES DE SURFACE DE MATERIAUX A BASE DE BIOPOLYMERES.....	38
I.3.1. Mouillabilité, angle de contact et énergie de surface.....	39
I.3.2. Relation entre angle de contact et hydrophobicité	40
I.3.3. Influence de la rugosité sur le mouillage	42
I.3.4. Méthodes de caractérisation chimique et topographique de la surface des matériaux.....	43
I.3.5. Calcul de l'énergie de surface.....	47
I.4. CONTROLE DE L'HYDROPHOBICITE DE SURFACE PAR DES TRAITEMENTS TECHNOLOGIQUES	50
I.4.1. Panorama des traitements de surfaces solides.....	50
I.4.2. Hydrophobation de la surface des films de biopolymères	53
I.4.3. Modifications structurales des polymères sous irradiation	55
I.5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES DU DEMARRAGE DE LA THESE.....	58
II. MATERIELS ET METHODES	61
II.1. MATIERES PREMIERES, REACTIFS ET SOLVANTS.....	61
II.1.1. Liste des réactifs, des solvants et des composés purs utilisés.....	61
II.1.2. Matières premières utilisées pour la préparation des matériaux thermoplastiques	62
II.1.2.1. Amidons	62
II.1.2.2. Lignines industrielles.....	63
II.1.2.3. Fraction extraite de lignines	64
II.2. CARACTERISATION DES LIGNINES	64
II.2.1. Analyse globale	64
II.2.1.1. Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)	64
II.2.1.2. Dosage de la lignine Klason	65
II.2.1.3. Dosage des sucres neutres constitutifs de la fraction glucidique	65
II.2.1.4. Extraction et dosage des composés phénoliques solubles	66
II.2.2. Caractérisation structurale des fractions phénoliques polymériques	68
II.2.2.1. Analyse des acides phénoliques par hydrolyse alcaline.....	68
II.2.2.2. Analyse destructive des lignines par thioacidolyse	70
II.2.2.3. Analyse structurale des lignines par HPSEC après acétylation	72
II.3. MISE EN FORME DES MATERIAUX PAR EXTRUSION.....	73

II.3.1. Principe de l'extrusion et paramètres technologiques pertinents.....	73
II.3.2. Procédure de mise en forme par extrusion pour l'obtention de bandes	76
II.3.2.1. Méthode A.....	76
II.3.2.2. Méthode B	77
II.3.2.3. Résumé des procédés d'obtention des bandes par les méthodes A et B	78
II.3.2.4. Formulation des bandes amidon-glycérol et amidon-glycérol-lignines.....	79
II.3.2.5. Formulation de bandes modèles	80
II.3.2.6. Conditionnement des bandes obtenues par extrusion	81
II.4. TRAITEMENTS DE SURFACE.....	82
II.4.1. Obtention des films par thermo-compression.....	82
II.4.2. Irradiation des bandes et films sous faisceau d'électrons	82
II.5. CARACTERISATION DES BANDES ET FILMS	84
II.5.1. Caractérisations physico-chimiques : dosages et tests de mouillabilité.....	84
II.5.1.1. Détermination des teneurs en eau et en lignine	84
II.5.1.2. Tests de mouillabilité à l'eau.....	84
II.5.1.3. Calcul d'énergie de surface	85
II.5.2. Caractérisations chimiques par dépolymérisations et extractions.....	86
II.5.2.1. Etude de la structure du polymère	86
II.5.2.2. Caractérisation des fractions phénoliques.....	86
II.5.2.3. Caractérisations physiques par microscopie et spectrophotométrie.....	87
III. RESULTATS.....	89
III. 1. MISE EN FORME DES MATERIAUX : OPTIMISATION ET EFFET SUR LES PROPRIETES DE SURFACE	89
III.1.1. Caractéristiques globales de l'échantillon de lignine sélectionné pour la mise en forme	90
III. 1. 1. 1. Composés phénoliques présents dans la lignine M	91
III. 1. 1. 2. Fraction glucidique contaminante des lignines M.....	92
III. 1. 1. 3. Conclusion sur la composition globale.....	93
III. 1. 2. Etape de mise en forme par extrusion	95
III. 1. 2. 1. Choix des technologies d'extrusion.....	95
III. 1. 2. 2. Ajustement des paramètres technologiques.....	97
III. 1. 2. 3. Impact de la méthode d'extrusion sur les propriétés de surface des bandes.....	100
III. 1. 2. 4. Conclusion.....	104
III. 1. 3. Etape de thermo-compression	104
III. 1. 3. 1. Choix du substrat et des paramètres technologiques	104
III. 1. 3. 2. Effet de la thermo-compression sur la mouillabilité : influence de la formulation et de la méthode de mise en forme (A ou B).....	107
III. 1. 3. 3. Effet de la thermo-compression sur la topographie de surface.....	108
III. 1. 4. Conclusion.....	110
III. 2. HYDROPHOBATION PAR IRRADIATION SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS : EFFET DE L'IRRADIATION SUR LA MOUILLABILITE ET LA TOPOGRAPHIE.	111
III.2.1. Effet de l'irradiation sur la mouillabilité des bandes et films.....	112
III. 2. 2. Effet de l'irradiation sur la topographie de surface	114
III. 2. 2. 1. Effet sur la topographie des films.....	114
III. 2. 2. 2. Recherche d'une corrélation entre rugosité des films et mouillabilité	117
III. 2. 2. 3. Effet sur la topographie des bandes.....	118

III. 2. 3. Effet de l'irradiation sur la polarité de surface déterminée à partir de l'énergie libre	118
III. 2. 3. 1. Justification du choix du modèle de calcul.....	118
III. 2. 3. 2. Effet de l'irradiation sur la polarité des bandes.....	119
III. 2. 3. 2. Effet de l'irradiation sur la polarité des films.....	121
III. 2. 4. Conclusion.....	122
III. 3. ETUDE DE LA REACTIVITE MOLECULAIRE DES CONSTITUANTS PHENOLIQUES AU COURS DE L'IRRADIATION.....	126
III. 3. 2. Comparaison de la composition de deux échantillons de lignines : lignine industrielle M et lignine pilote SA.....	127
III. 3. 2. 1. Composés phénoliques extractibles.....	127
III. 3. 2. 2. Fraction glucidique dérivée des polysaccharides pariétaux.....	129
III. 3. 2. 3. Distribution de masse molaire des fractions phénoliques polymères et extractibles.....	129
III. 3. 2. 4. Bilan de la comparaison lignine SA / Lignine M et spectres IRTF.....	130
III. 3. 3. Composition de la fraction E isolée de la lignine M par une extraction CH ₂ Cl ₂ /AcOEt.....	132
III. 3. 3. 1. Analyse par CPG-SM.....	132
III. 3. 3. 2. Analyse par CLHP-SM.....	136
III. 3. 4. Mise en œuvre de trois systèmes pour la mise en forme à l'échelle laboratoire et irradiation.....	136
III. 3. 4. 1. Comparaison de l'évolution de la mouillabilité de surface des films.....	137
III. 3. 4. 2. Comparaison globale de la réactivité de la fraction polymère des lignines : mise en œuvre de la thioacidolyse.....	139
III. 3. 4. 3. Relation entre réactivité de la lignine et évolution de la mouillabilité sous irradiation.....	142
III. 3. 4. 4. Exploitation fine des informations de thioacidolyse.....	143
III. 3. 4. 5. Comparaison de la réactivité des composés phénoliques extractibles.....	145
III.3.5. Evolution des propriétés physico-chimiques en fonction du temps.....	146
III.3.6. Mise en œuvre de systèmes modèles à base d'amidon et de monomères phénoliques purs ou en mélange.....	149
III.3.6.1. Choix des composés modèles et obtention des bandes.....	149
III.3.6.2. Dosages des composés dans les bandes modèles : mise en œuvre d'hydrolyses alcalines et enzymatiques.....	150
IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	154
IV. I. RAPPEL DES OBJECTIFS ET PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS.....	154
IV. I. 1. Obtention de surfaces hydrophobe.....	154
IV. I. 2. Compréhension du phénomène d'hydrophobation.....	155
IV. 2. TRAVAUX EN COURS ET PERSPECTIVES.....	157
IV. 2. 1. Tentative de transfert de la stratégie développée sur les bandes modèles aux bandes d'intérêt - Identification LC-MS de produits de conversion de l'acide férulique.....	157
IV. 2. 2. Mise en oeuvre de la spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA)	159
IV. 3. EN RESUME.....	162
REFERENCES.....	163
ANNEXES.....	175

Liste des abréviations et symboles

AcOEt	Acétate d'éthyle	KBr	Bromure de potassium
AFM	Microscope à force atomique	M	Lignine protobind 1000
ATR	Spectrométrie infrarouge en réflexion totale	MEB	Microscopie électronique à balayage
ASE	Extraction accélérée par solvant	MeOH	Méthanol
B	Benzaldéhyde	M _n	Masse molaire moyenne en nombre
b	Acide benzoïque	M _w	Masse molaire moyenne en masse
BF ₃ étherate	Etherate de trifluorure de bore	NaHCO ₃	Hydrogénocarbonate de sodium
BSTFA	Bistriméthylsilyltrifluoroacétamide	NaOH	Hydroxyde sodium
C19	Nonadécane	NaBr	Bromure de sodium
C21	Henéicosane	NaH ₂ PO ₄	Dihydrogénophosphate sodique
C22	n-Docosane	Na ₂ HPO ₄	Hydrogénophosphate disodique
C ₆ C ₁	Structure de type phénylméthane	PA	Polyamide
C ₆ C ₃	Structure de type phénylpropane	PET	Polyéthylène téréphtalate
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane	Na ₂ SO ₄	Sulfate de sodium
CH ₃ CN	Acétonitrile	P	Amidon de pomme de terre
CLHP-SM	Chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse	Pc	Acide <i>p</i> -coumarique
CPG-SM	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	Ra	Rugosité arithmétique
DMT	2,5 Diméthoxytoluène	Rrms	Rugosité quadratique moyenne
EtSH	Ethanethiol	s	Acide syringique
EtV	Ethylvanilline	S (unité)	Unité syringylpropane
Fe	Acide férulique	SA	Lignine Sarkanda
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier	Si	Acide sinapique
G (unité)	Unité gäiacylpropane	t ₀	Temps initial du dépôt de la goutte de liquide
Glu-F	6-O-féruloyl-glucoside	t ₃₀	30 minutes après le dépôt de la goutte de liquide
H (unité)	Unité-hydroxyphénylpropane	THF	Tétrahydrofurane
HPSEC	Chromatographie d'exclusion stérique haute performance	v	Acide vanillique
HR	Humidité Relative	V	Vanilline
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique	W	Amidon de blé
I.E.	Impact électronique	γ _{SL}	Energie de surface du solide
		γ _L	Tension superficielle du liquide
		γ _s ^d	Composante dispersive de l'énergie de surface
		γ _s ^p	Composante polaire de l'énergie surface

Liste des figures et schémas

Figure 1.	Transformations potentielles des différentes fractions issues de la bioraffinerie des lignocelluloses.	3
Figure 2	Estimation des marchés potentiels des lignines sans soufre.	4
Figure I-1	Représentation schématique de l'architecture d'une paroi cellulaire végétale indiquant les principaux polymères.	10
Figure I-2	Structure des glucuronoarabinoxylanes de graminées.	11
Figure I-3	Monolignols précurseurs de la lignine et unités constitutives en découlant.	12
Figure I-4	Principales structures liant les lignines aux acides <i>p</i> -hydroxycinnamiques Pc et Fe identifiées au sein des parois de graminées.	13
Figure I-5	Possibles liaisons lignine-polyosides dans les graminées.	14
Figure I-6	Modèle de paroi secondaire de graminées.	15
Figure I-7	Différents types de liaisons dans la structure des lignines natives.	17
Figure I-8	Exemple de structure des lignines de paille de blé.	18
Figure I-9	Délocalisation du radical.	19
Figure I-10	Mécanismes hypothétiques des réactions de méthylène quinone formées par un couplage radicalaire.	20
Figure I-11	Représentation Schématique des modifications structurales au cours de différentes cuissons.	24
Figure I-12	Structure de lignosulfonates de calcium.	25
Figure I-13	Structure de lignine Kraft.	26
Figure I-14	Modèle représentant les caractéristiques structurales des lignines Kraft de pin.	26
Figure I-15	Représentation du complexe lignine-hémicelluloses et mode d'action des différents traitements.	30
Figure I-16	Consommation annuelle de plastique dans différents secteurs en Angleterre.	32
Figure I-17	Classification globale des polymères biodégradables.	33
Figure I-18	Comparaison du pouvoir de piégeage des radicaux libres de lignines industrielles à celui de l'épicatéchine et mécanisme de piégeage du radical DPPH.	35
Figure I-19	Impact de l'irradiation sous faisceau d'électron sur la mouillabilité de surface de bandes d'amidon de pomme de terre.	37
Figure I-20	Angle de contact des différents états de surface.	39
Figure I-21	Comparaison de différentes méthodes de caractérisation d'une surface solide.	44
Figure I-22	Réactions possibles pendant le traitement des grains d'amidon de pomme de terre sous faisceaux d'électrons.	58
Figure II-1	Principe de la méthode de thioacidolyse.	72
Figure II-2	Réaction d'acétylation des lignines.	73
Figure II-3	Schéma général d'une extrudeuse mono-vis ou bi-vis.	75
Figure II-4	Appareil de mesure d'angle de contact Krüss DSA 10.	85
Figure III-1	Profil d'élution en chromatographie d'exclusion stérique de l'échantillon de lignine M acétylé.	94
Figure III-2	Spectre IRTF en transmission de l'échantillon de lignine M.	95
Figure III-3	Observation MEB de la surface de bandes obtenues par extrusion mono-vis.	102

Figure III-4	Angle de contact à t_0 et t_{30} d'une goutte d'eau déposée à la surface des bandes obtenues par deux méthodes différentes.	103
Figure III-5	Répulsion électrostatique hypothétique entre groupements phosphates d'amidon et groupements carboxyliques.	104
Figure III-6	Film PM-B thermo-compressé par PET avec les traces provenant du substrat et par PTFE.	107
Figure III-7	Observation en MEB de la surface des films thermo-compressés obtenus par méthode A	111
Figure III-8	Impact de l'irradiation à 0, 200 et 350 kGy sur la mouillabilité de bandes et films amidon-lignines mis en forme par la méthode B.	114
Figure III-9	Micrographies (MEB) de surfaces de films non irradiés et irradiés montrant un effet lissant de l'irradiation.	117
Figure III-10	Observation en microscopie AFM de films d'amidon de pomme de terre et d'amidon de blé non irradiés et irradiés à 350 kGy.	117
Figure III-11	Paramètres de rugosité (R_{rms}) déterminés à partir des clichés AFM de surface de films et de bandes issues d'une mise en forme par la méthode A et B.	118
Figure III-12	Corrélation entre l'angle de contact et le paramètre de rugosité R_{rms} déterminés à partir de films non irradiés et irradiés issus des méthodes A et B de mise en forme.	119
Figure III-13	Influence de la dose d'irradiation sur le spectre IRTF de bandes amidon-lignines.	126
Figure III-14	Profil chromatographique d'exclusion stérique de la lignine M acétylée et de la lignine SA acétylée.	129
Figure III-15	Profil chromatographique d'exclusion stérique des fractions extractibles des deux lignines industrielles.	130
Figure III-16	Spectres infrarouge en transmission des échantillons de lignines industrielles M et SA enregistrés à l'aide de pastilles de KBr.	131
Figure III-17	Profil chromatographique de la fraction d'extractibles provenant de lignine M analysée par CPG-SM.	133
Figure III-18	Principaux types de liaisons des dimères obtenus par extraction AcOEt/CH ₂ Cl ₂ et identifiés en CPG-SM sous forme dérivée TMS.	135
Figure III-19	Angle de contact des films natifs et irradiés mesurés au temps initial et final.	138
Figure III-20	Profil d'élution HPSEC des thioacidolysats issus des films WM-A natif et irradié	144
Figure III-21	Angle de contact au temps initial et final des films amidon-lignines natifs et irradiés conditionnés pendant 7 mois.	147
Figure IV-1	Spectres supposés correspondre à (a) un ester de Glucose-Fe et (b) un ester Glycérol-Fe.	158
Figure IV-2	Spectre ESCA sur la bande WM-B irradiée à 200 kGy.	159
Figure IV-3	Décomposition de spectres ESCA obtenus sur la bande WM-B native et irradié à 200 kGy.	160
Schéma		
Schéma II-1	Comparaison des deux méthodes A et B d'extrusion mises en œuvre.	80

Liste des Tableaux

Tableau 1	Comparaison de l'énergie de combustion de ressources fossiles et de biomasse.	3
Tableau I-1	Composition globale de la paroi des graminées en matière sèche.	10
Tableau I-2	Nature et teneur en hémicelluloses dans la paroi primaire et secondaire des dicotylédones, des graminées et des conifères.	11 12
Tableau I-3	Teneur en lignines et ratio des unités H,G,S de la paroi de plantes annuelles.	
Tableau I-4	Comparaison de l'origine et des propriétés des principaux types de lignines industrielles issues de la papèterie ou de la bioraffinerie.	23
Tableau I-5	Comparaison des masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en poids (Mw) et de la polymolécularité (Mw/Mn) d'échantillons de lignines industrielles d'origine botanique et de procédés différents.	29
Tableau I-6	Usages commerciaux actuels et potentiels des lignines industrielles.	31
Tableau I-7	Valeurs d'angle de contact mesuré sur des films de biopolymères plastifiés ou non par du glycérol et obtenu par différentes méthodes de mise en forme.	41
Tableau I-8	Paramètres de la rugosité de surface d'après différentes normes.	46
Tableau I-9	Moyens les plus répandus pour réaliser la modification d'une surface solide.	52
Tableau I-10	Comparaison des conditions opératoires relatives aux trois principaux types de traitement par irradiation.	54
Tableau I-11	Quelques exemples étudiés sur les gaz émis par différents polymères irradiés sous faisceau d'électrons.	58
Tableau II-1	Liste des solvants utilisés et leur fournisseur.	62
Tableau II-2	Liste des réactifs utilisés et leur fournisseur.	62
Tableau II-3	Liste des produits purs pour les solutions étalon en chromatographie liquide haute performance, chromatographie en phase gazeuse et chromatographie d'exclusion stérique haute performance.	63
Tableau II-4	Composition globale des échantillons d'amidon.	64
Tableau II-5	Composition globale et conditions du traitement des échantillons des deux lignines.	64
Tableau II-6	Méthodes utilisées pour l'analyse des composés phénoliques solubles.	67
Tableau II-7	Composition et pourcentage massique des matériels utilisés dans les différentes formulations extrudées.	81
Tableau II-8	Composition et pourcentage massique des matériels utilisés dans les différentes formulations extrudées.	82
Tableau II-9	Conditions du traitement de thermo-compression des bandes.	83
Tableau II-10	Résumé des films et bandes irradiées	84
Tableau II-11	Tension interfaciale (γ_L), dispersive (γ_L^d) et polarité (γ_L^p) des liquides utilisés.	86
Tableau III-1	Teneur de la lignine M en acides phénoliques extraits et en oses neutres libérés par hydrolyse acide.	92
Tableau III-2	Teneur de la lignine M en composés phénoliques de type C ₆ C ₁ extraits par le mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle.	92
Tableau III-3	Angle de contact à t_0 et t_{30} d'une goutte d'eau déposée à la surface des bandes et films.	109

Tableau III-4	Energie libre de surface γ_s et ses composantes dispersives γ_s^d et polaires γ_s^p calculées à partir des angles de contact mesurés sur les bandes natives et irradiées	122
Tableau III-5	Energie libre de surface et ses composantes dispersives et polaires calculées à partir des angles de contact mesurés sur les films non irradiés et irradiés.	123
Tableau III-6	Comparaison des compositions globales des deux lignines M et SA.	128
Tableau III-7	Teneurs en principaux monomères C_6C_1 extraits par AcOEt/ CH_2Cl_2 dans les deux lignines industrielles natives.	128
Tableau III-8	Comparaison de la distribution de masse molaire des lignines M et SA acétylées.	130
Tableau III-9	Attribution des bandes des spectres IRTF des lignines industrielles M et SA.	132
Tableau III-10	Identification des composés triméthylsilylés détectés en CPG-SM.	133
Tableau III-11	Rendement de thioacidolyse des lignines natives (M, SA et la fraction extraite E) et des films natifs et irradiés.	140
Tableau III-12	Effet de l'irradiation sur les rendements totaux de thioacidolyse et sur les angles de contact à t_0 et t_{30} .	141
Tableau III-13	Variations (%) des rendements relatifs en unités G et S des films irradiés à 350 kGy et des films natifs par rapport à ceux de la lignine native correspondante.	144
Tableau III-14	Impact de l'irradiation sur la teneur en Fe et Pc extractibles par AcOEt/ CH_2Cl_2 .	145
Tableau III-15	Teneurs en Fe et Pc déterminées à partir des bandes modèles par extraction AcOEt/ CH_2Cl_2 .	151
Tableau III-16	Teneur en Fe et Pc déterminées à partir des bandes modèles après hydrolyse amylique ou après hydrolyses alcalines.	152
Tableau IV-1	Résultats de la déconvolution du pic C1s sur les bandes WM-B natives et irradiées à 200 kGy.	161

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Biomasse végétale, carbone renouvelable et chimie verte

Dans le domaine de l'énergie, et plus particulièrement des bioénergies, le terme de biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale (algues incluses), animale ou fongique. La biomasse est issue de la transformation du CO₂ atmosphérique via la un processus de photosynthèse récent. Elle comprend :

- Les cultures agricoles
- Le bois
- Les résidus agricoles et forestiers (pailles, déchets verts, sciure,...)
- Les déchets organiques (déchets urbains, boues d'épuration), ou animaux (lisiers, fumiers,...)
- La biomasse aquatique (micro et macro-algues)

Cette biomasse constitue une source de carbone renouvelable, par opposition au carbone d'origine fossile issu d'un processus de photosynthèse beaucoup plus ancien. En plus de son caractère renouvelable, la biomasse constitue une ressource abondante. Les résidus agricoles représentent à eux seuls une production de 343 millions de tonnes par an en France, et les déchets organiques (lisiers, fumiers, fientes) 250 millions de tonnes par an (source ADEME 2004). L'évolution probable vers un coût de plus en plus élevé de l'exploitation des ressources pétrolières restantes et vers un épuisement complet de ces ressources, ainsi que l'apparition de changements climatiques en partie dûs aux émissions de gazs à effet de serre, conduisent les pouvoirs publics à soutenir et encourager l'usage d'énergie et de carbone renouvelables. Substituer le carbone fossile par du carbone renouvelable est en effet une solution envisagée pour réduire les émissions de CO₂, le carbone renouvelable représentant un piège à CO₂ via le processus de photosynthèse. L'utilisation de matières premières renouvelables pour l'élaboration de molécules, matériaux et intermédiaires pour la chimie est en outre l'un des douze principes de la chimie verte (Anastas et Warner, 1998). Cette démarche de chimie verte implique la mise en œuvre de procédés propres, c'est-à-dire ne générant pas de déchets et limitant le recours à des réactifs chimiques toxiques. Ainsi,

plusieurs approches convergent vers le recours au carbone renouvelable pour limiter l'impact sur l'homme et sur l'environnement des procédés d'obtention de molécules et produits organiques. Dans ce contexte, ce travail de thèse vise à fonctionnaliser un polymère issu de la biomasse végétale, l'amidon, par des composés phénoliques également issus de la biomasse, en utilisant un procédé propre de greffage.

Bioraffinerie des lignocelluloses et valorisation des lignines co-produites

La production de polysaccharides dans la nature est d'environ mille milliards de tonnes chaque année. Parmi les polysaccharides, la cellulose est le polymère naturel le plus abondant synthétisée sur terre à chaque cycle photosynthétique. C'est un des principaux constituants de la paroi cellulaire des végétaux. La lignine est le 2^{ème} biopolymères le plus abondant sur terre après la cellulose. Du fait de sa structure, riche en noyaux phényles et en chaînes carbonées, la lignine confère une résistance mécanique aux plantes vasculaires terrestres en assurant la rigidité de la paroi des cellules. Les propriétés hydrophobes communément attribuées aux lignines confèrent aux tissus lignifiés un caractère imperméable, ce qui permet le transport de solutés des racines vers les feuilles dans toute la plante. Lignines et celluloses sont étroitement associées au sein des parois végétales constitutives des matières premières de type « lignocellulosique » (ex. : bois, pailles, rafles, sons, résidus de l'industrie sucrière et de l'industrie du bois), dans lesquelles les lignines peuvent représenter jusqu'à 40% du poids sec (Sannigrahi et al., 2010). L'utilisation de cette biomasse comme source de carbone renouvelable est d'autant plus intéressante que les utilisations non alimentaires des ligno-celluloses n'entrent pas en concurrence directe avec des usages alimentaires (seule la concurrence au niveau de l'attribution des surfaces agricoles ainsi que le retour au sol peuvent être problématiques, ou sont tout du moins à envisager). Cette utilisation des lignocelluloses passe par le développement d'installations industrielles de bioraffinerie (Kamm et Kamm, 2004). Ces installations visent à produire sur un même site molécules pour la chimie, ingrédients pour alimentation humaine et animale, biocarburants, biomatériaux et énergie, afin de maximiser la rentabilité économique tout en respectant les contraintes environnementales et humaines (définition Agence CARINNA-Programme européen « Bioraffinerie Euroview »).

Si les polysaccharides représentent la fraction principale que l'on cherche à valoriser dans le cadre de la bioraffinerie des lignocelluloses (pour la production d'éthanol et autres produits de fermentation, Figure 1), les lignines co-produites lors du fractionnement n'en restent pas moins des composés d'intérêt, notamment pour la production d'énergie. En effet, les lignines présentent une forte capacité calorifique (Tableau 1). La combustion des liqueurs noires de cuisson papetière contenant les lignines en solution, assure d'ailleurs l'autonomie énergétique des usines productrices de pâte cellulosique telles que les pâtes Kraft.

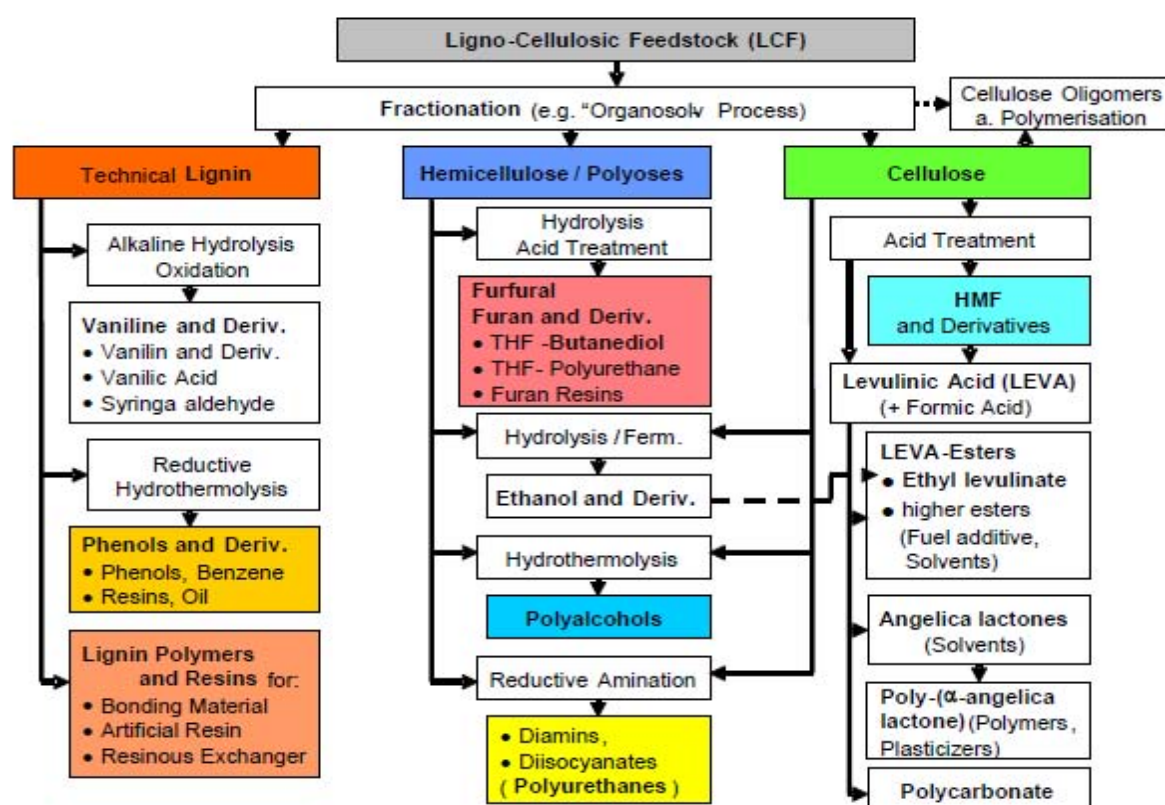


Figure 1. Transformations potentielles des différentes fractions issues de la bioraffinerie des lignocelluloses (Kamm et Kamm, 2004)

Tableau 1. Comparaison de l'énergie de combustion de ressources fossiles et de biomasse.

ΔH_c (25°C)	Méthane	Charbon	Fioul	Ethanol	Cellulose	Acide oléique	Lignine	Phénol
BTU/lb	23800	12000	18000	13200	7500	17000	12700	14300
Cal /g	13200	6909	10000	7600	4200	9500	6900	7900

Dans le contexte actuel des bioraffineries, cette valorisation énergétique ne suffit pas à assurer la rentabilité économique des procédés. C'est pourquoi les industriels sont à la recherche de valorisations à plus haute valeur ajoutée où les lignines sont utilisées comme source de molécules fonctionnelles (ex. : antioxydants, antimicrobiens, agents réticulant, tensioactifs), de synthons aromatiques pour la chimie ou de base de matériaux thermoplastiques et résines thermodurcissables (Matsushita et al., 2005 ; Stewart, 2008 ; Brodin et al., 2009 ; Nadji et al., 2009 ; Zakzeski et al., 2010). Une étude de 2000 proposait une estimation de la proportion des marchés potentiels pour la nouvelle génération de lignines issue des bioraffineries (Figure 2). Ces lignines représentent actuellement une production de quelques milliers de tonnes par an dans le monde, les principales lignines commercialisées restant les lignines de bois conifères issus du procédé papetier au bisulfite (1 million de tonnes par an) et les lignines issues du procédé Kraft constituant à plus de 95% une source d'énergie.

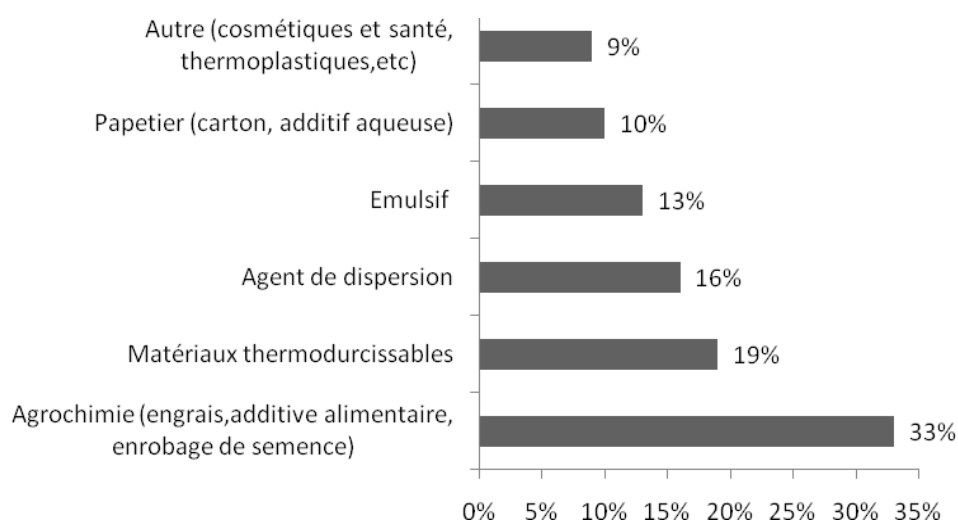


Figure 2. Estimation des marchés potentiels des lignines sans soufre (Abächerli, 2000)

Mon travail de thèse s'inscrit dans la valorisation des lignines, co-produits de la bioraffinerie des lignocelluloses, comme additif fonctionnel pour l'élaboration de matériaux biodégradables et a été axé sur l'étude de leurs propriétés de surface.

Utilisations des lignines et matériaux biodégradables.

Les polymères d'origine pétrochimique confèrent aux matières plastiques des propriétés spécifiques intéressantes, telles que résistance mécanique, propriétés barrière à l'eau et résistance aux micro-organismes. Ces propriétés sont à l'origine de nombreux développements dans les domaines de l'emballage, de l'hygiène, du bâtiment et de la construction automobile. Cependant ces plastiques sont tellement difficiles à dégrader que leur persistance conduit à une pollution environnementale pouvant se traduire par le relargage de produits toxiques au niveau du sol et des eaux. La pollution visuelle et le danger pour la faune marine sont également deux problèmes environnementaux majeurs posés par l'usage de sacs plastiques d'origine pétrochimique non dégradables. L'utilisation de polymères biodégradables et renouvelables est une solution envisagée pour remédier à ces problèmes de pollution, dans la mesure où le matériau biodégradable est capable d'être converti en CO₂ + biomasse non toxique par les micro-organismes présents dans l'environnement (J.O. du 12/04/09). Depuis les années 70 (Griffin, 1975), l'amidon est envisagé comme source de matériaux thermoplastiques biodégradables destinés à l'emballage ou à l'agriculture, seul ou associé à un autre polymère (Averous et Halley, 2009). Différentes solutions technologiques sont à l'étude pour améliorer la résistance à l'eau des plastiques amylicés et plus généralement des plastiques à base de biopolymères. Parmi ces solutions, l'association de l'amidon aux lignines a fait l'objet de plusieurs travaux, les plus récents (Lepifre et al., 2004a ; 2004b) montrant le bénéfice d'un traitement par irradiation pour diminuer significativement la mouillabilité de surface de films d'amidon en présence de lignines. Ces travaux ont motivé l'étude des mécanismes d'hydrophobation de surface des matériaux lignifiés qui fait l'objet de cette thèse.

Cadre structurel de la thèse

Ma thèse s'inscrit dans la continuité de la thèse de Stéphane Lepifre, réalisée à l'UMR de Chimie Biologique AgroParisTech-INRA de 2001-2004. Elle a été réalisée dans le cadre du programme Lignostarch (Programme ANR « Chimie pour le Développement Durable »). Ce programme est conduit en collaboration entre l'Ecole des Mines de Douai, l'UMR

« Fractionnement des Agro-Ressources et Environnement » (FARE) INRA-URCA, l'Institut de Chimie Macromoléculaire de Reims (ICMR) CNRS-URCA et l'Institut Jean-Pierre Bourgin (IJPB) AgroParisTech-INRA. Ce projet porte sur le greffage et la modification de l'amidon plastifié par des lignines et leurs analogues par la mise en œuvre de réactions chimiques sous rayonnement. Il répond aux enjeux environnementaux de la chimie verte à deux titres : 1) l'utilisation d'un procédé ne générant pas de déchets ni co-produits et ne nécessitant aucun réactif chimique et 2) l'utilisation de ressources renouvelables pour l'obtention de molécules fonctionnelles.

Le programme s'articule autour de trois objectifs principaux : i) conférer des propriétés hydrophobes à l'amidon, ii) modifier l'architecture de l'amidon par un contrôle des réactions de greffage/scission et iii) mettre en œuvre un procédé de mise en forme et d'orientation de matériaux. La thèse s'intègre dans le volet visant à conférer des propriétés hydrophobes à l'amidon. Elle comprend à la fois une finalité technologique (obtenir des matériaux hydrophobes) et une finalité scientifique (comprendre les mécanismes régissant l'hydrophobation de matériaux en présence de lignines).

Dans ce contexte, mon travail de thèse a tout d'abord consisté à mettre en forme des matériaux à base d'amidon plastifié en optimisant le procédé utilisé antérieurement. Cette étape a été conduite à l'UMR FARE et à l'Ecole des Mines de Douai en collaboration étroite avec Pierre-Yves Mikus, étudiant en thèse dans le cadre du projet. Une deuxième tâche a consisté à soumettre les matériaux à un procédé d'irradiation. A cette fin, une collaboration a été mise en place avec l'UMR GENIAL AgroParisTech-INRA qui nous a permis d'accéder à l'installation d'irradiation sous faisceau d'électrons de Massy. L'objectif n'était pas ici d'optimiser le procédé mais de traiter dans des conditions reproductibles préalablement sélectionnées des matériaux de composition et d'origines différentes. De façon à évaluer pour la première fois l'impact de l'irradiation sur l'état de surface des matériaux étudiés, nous avons mis en place une collaboration avec l'UMR de Bioadhésion et Hygiène des Matériaux (BHM) AgroParisTech-INRA qui nous a permis de réaliser des observations en microscopie électronique et en microscopie à force atomique sur une sélection de matériaux. Ces observations ont été mises en regard des tests de mouillabilité effectués systématiquement

dans notre laboratoire à Grignon sur l'ensemble des matériaux. En plus d'une technique classique et rapide d'évaluation de l'hydrophobicité avec l'eau, nous avons appliqué sur certains échantillons une méthode de détermination de l'énergie de surface des matériaux. Enfin, parallèlement aux caractérisations microscopiques et macroscopiques de surface, nous avons étudié la réactivité des composés phénoliques dans la masse des matériaux, en devant résoudre ici des problèmes d'extractibilité des composés en vue de leur analyse. De façon plus exploratoire et en fin de thèse, des essais d'analyse chimique de surface ont été réalisés.

Ainsi, cette thèse a été conduite sur 4 sites dans le cadre d'un partenariat impliquant l'INRA, le CNRS, l'Ecole des Mines de Douai, AgroParisTech et l'Université de Reims Champagne-Ardenne. Elle a donné lieu à de nouvelles collaborations. Les résultats ont été présentés à deux congrès internationaux (EWLP, Stockholm 2008 ; ITALIC 5, Varenne 2009) et font l'objet de trois publications en cours de soumission, la première à « Bioresource Technology » (Annexe 1), la deuxième à « Biomacromolecules » (Annexe 2) et la dernière à « Journal of Agricultural and Food Chemistry » (Annexe 3).

BIBLIOGRAPHIE

I. Bibliographie

Le terme « matériaux lignifiés » désigne des matériaux dans lesquels des lignines sont incorporées, soit par un processus naturel de lignification de la paroi végétale (matériaux lignifiés naturels) soit par un procédé technologique de mise en forme (matériaux lignifiés reconstitués). Dans les deux cas, les propriétés des matériaux, et notamment leurs propriétés de surface, se trouvent modifiées par la présence des lignines. Ces modifications dépendent de la nature et de la proportion des constituants en présence, de leur organisation spatiale et de leurs interactions ainsi que des caractéristiques physiques du matériau telles que la porosité, la cristallinité et la topographie de surface. La paroi végétale de graminée constitue un exemple de matériau composite naturel associant des polysaccharidiques et des lignines assemblés par l'intermédiaire de liaisons covalentes et non covalentes. Les acides phénoliques jouent un rôle clé au niveau de la distribution spatiale des lignines et de leur arrimage à la matrice de polysaccharide (Ralph, 2010). La déstructuration de ces assemblages par des traitements chimiques de délignification tels que des traitements organosolves ou des traitements à la soude (Zhao et al., 2009 ; FitzPatrick et al., 2010 ; McIntosh et Vancov, 2010) permet de récupérer une fraction enrichie en fragments de lignine, encore plus ou moins associés aux acides phénoliques et aux dérivés polysaccharidiques. Ces lignines isolées (dites « lignines industrielles » dans le cas de procédés industriels de délignification) présentent des propriétés spécifiques, telles que leur caractère hydrophobe et leurs propriétés antioxydantes, qui en font une source intéressante de molécules aromatiques fonctionnelles pour l'élaboration de matériaux reconstitués. Différents types de traitements physiques de surface peuvent être appliqués pour moduler les propriétés de surface des matériaux lignifiés naturels (bois ou fibres isolées) ou reconstitués, et notamment leur caractère plus ou moins hydrophobe.

Cette partie bibliographique va tout d'abord être consacrée à la présentation des composites pariétaux, en se plaçant dans le cas particulier des graminées, à travers une description des principaux polymères en présence, de leur mode d'interaction, et du rôle des acides phénoliques.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les caractéristiques des lignines industrielles de graminées parallèlement à l'intérêt de les incorporer dans des polymères thermoplastiques, plus particulièrement dans une matrice d'amidon.

Le dernier volet portera sur les méthodes permettant de moduler les propriétés de surface des matériaux, en se focalisant sur la mouillabilité, propriété gouvernant de nombreuses fonctions des matériaux.

I.1. Un exemple de composite naturel polysaccharide-lignine réticulé : la paroi de graminée

I.1.1. Composition globale, spécificités de la paroi de graminée et rôle des composés phénoliques

Les parois végétales sont constituées de trois polymères principaux associés physiquement et chimiquement : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. En raison de leur abondance naturelle dans la biomasse végétale, ces polymères constituent aujourd'hui les principales sources de carbone renouvelable pour la substitution de composés d'origine fossile. Leur structure et leurs capacités d'assemblage a fait l'objet de plusieurs articles de revues récentes, en relation notamment avec la production de bioéthanol (Vogel, 2008 ; Sarkar et al., 2009 ; Pauly et Keegstra, 2010). La paroi des cellules végétales présentent une architecture générale commune, impliquant de l'extérieur vers l'intérieur de la cellule : une lamelle moyenne assurant la cohésion entre les cellules par un ciment pectique, une paroi primaire constituée principalement de microfibrilles de cellulose rigides enchâssées dans une matrice d'hémicelluloses, une paroi secondaire contenant de la cellulose hautement cristalline dans une matrice d'hémicelluloses et de lignines (Fry, 1987 et Figure I-1).

La paroi des graminées présente des différences notables avec la paroi des dicotylédones, en termes de composition en polysaccharides non cellulosique, de mode d'association de ces polysaccharides et de quantité d'acides phénoliques. La composition globale de la paroi dépend en outre de l'origine botanique (Tableau I-1).

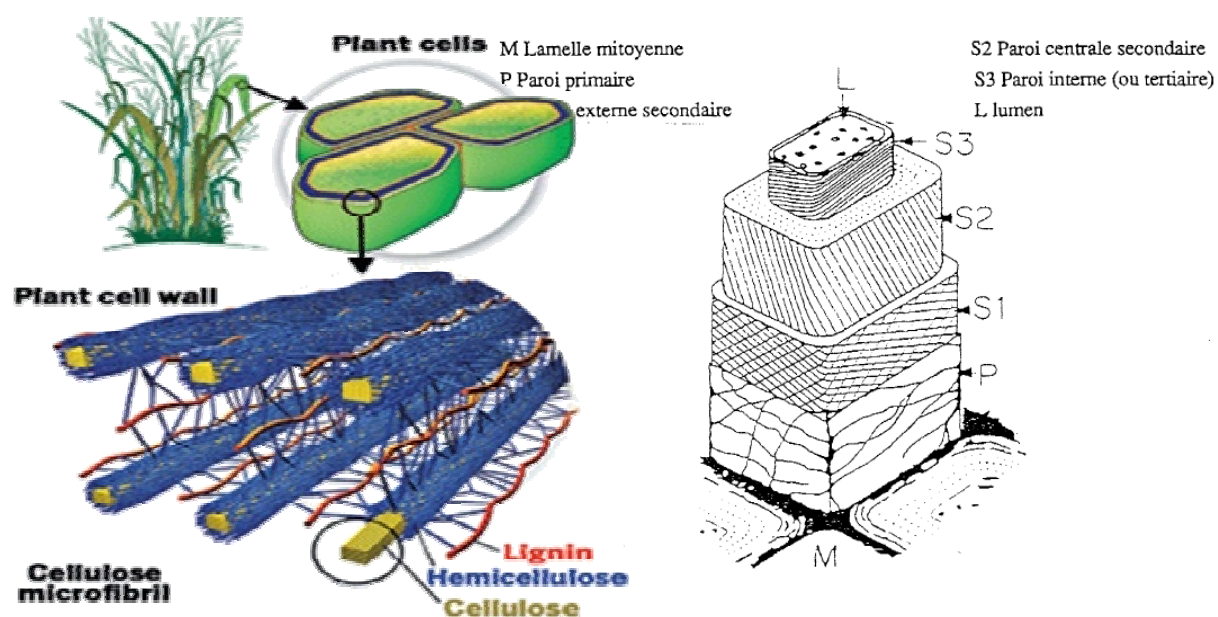


Figure I-1. Représentation schématique de l'architecture d'une paroi cellulaire végétale indiquant les principaux polymères en présence (cellulose, hémicellulose, lignine) ainsi que les différentes couches de la paroi (lamelle moyenne ou mitoyenne, paroi primaire, paroi secondaire et ses différentes sous couches S1, S2, S3 (Valette et De Choudens, 1992)

Tableau I-1. Composition globale de la paroi des graminées en matière sèche (%) (Monties, 1980)

Graminées					
Substances Macromoléculaire ~98%				Substance de faible masse molaire ~2%	
Polysaccharides ~75%			Lignines 11-25%	Matière minérale: cendres	Matière organique: extraits
Cellulose 30-40%		Hémicelluloses 20-35%			
Cellulose cristalline	Cellulose amorphe				

La paroi de graminée contient une plus forte proportion d'acides *p*-hydroxycinnamiques, notamment les acides *p*-coumarique (Pc) et férulique (Fe), à hauteur de 3 % de la matière sèche de la paroi (Kroon et Williamson, 1999 ; Saulnier et al., 1999). On retrouve de telles teneurs également dans un résidu agricole comme la bagasse après transformation de la canne à sucre (Xu et al., 2005).

Les hémicelluloses de la paroi des graminées sont principalement des glucuronoarabinoxylanes et ont la particularité d’être associés à de l’acide férulique par des liaisons esters (Tableau I-2 ; Figure I-2). Le squelette de xylane est sous forme acétylée. Ce squelette est substitué par de l’arabinose et dans une moindre proportion par de l’acide glucuronique. L’acide férulique est attaché à la chaîne latérale de l’arabinose. La structure fine de ces polysaccharides est détaillée par Dood et Cann (2009) en relation avec leur aptitude à l’hydrolyse enzymatique pour la production de biocarburant. La proportion des différents oses constitutifs des glucuronoarabinoxylanes est une source de variation entre matières premières. Ainsi, dans le cas de la bagasse, co-produit de la canne à sucre, le xylose peut représenter jusqu’à 96 % de certaines fractions d’hémicelluloses (Peng et al., 2010). Des proportions plus faibles sont décrites pour les hémicelluloses des tiges de céréales où le xylose est accompagné d’une quantité plus importante d’arabinose et de glucose (80 % pour le maïs et le seigle et 40 % pour le riz ; Xiao et al., 2001).

Tableau I-2. Nature et teneur en hémicelluloses dans la paroi primaire et secondaire des dicotylédones, des graminées et des conifères (Scheller et Ulvskov, 2010)

Amount of polysaccharide in wall (% w/w) ^a						
Polysaccharide	Dicot walls		Grass walls		Conifer walls	
	Primary	Secondary	Primary	Secondary	Primary	Secondary
Xyloglucan	20–25	Minor	2–5	Minor	10	— ^b
Glucuronoxylan	—	20–30	—	—	—	—
Glucuronoarabinoxylan	5	—	20–40	40–50	2	5–15
(Gluco)mannan	3–5	2–5	2	0–5	—	—
Galactoglucomannan	—	0–3	—	—	+ ^b	10–30
β-(1→3,1→4)-glucan	Absent	Absent	2–15	Minor	Absent	Absent

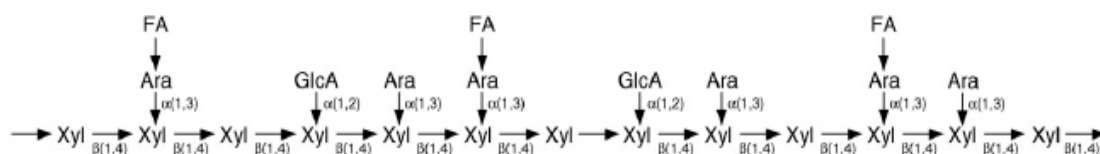


Figure I-2. Structure des glucuronoarabinoxylanes de graminées. Squelette de xylose (Xyl) lié en β(1,4) substitué par de l’arabinose et dans une moindre proportion par de l’acide glucuronique. L’acide férulique (FA) est attaché à la chaîne latérale d’arabinose (Vogel, 2008).

Les lignines de graminées, quant à elles, ont comme première spécificité d'être constituées d'unités *p*-hydroxyphényles (H) en plus des unités guaiacyles (G) et unités syringyles (S) présentes dans les lignines de dicotylédones (Figure I-3). La proportion entre ces différentes unités phénylpropane est relativement constante d'une paille de graminées à l'autre avec un rapport molaire S/G proche de 1 caractéristique (Tableau I-3).

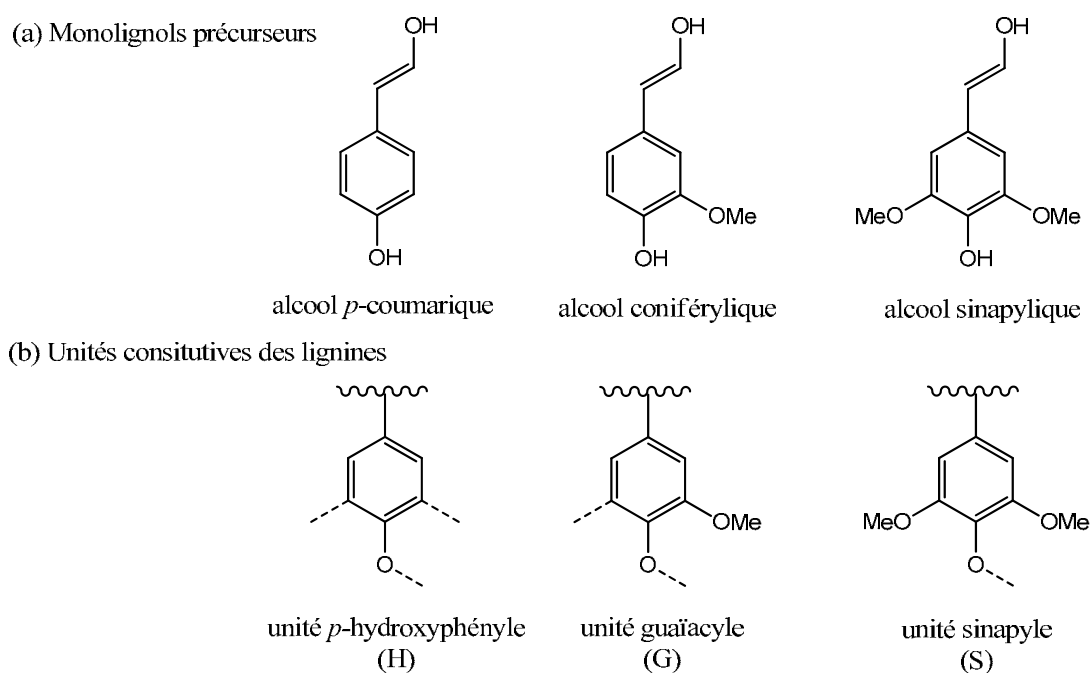


Figure I-3. Monolignols précurseurs de la lignine et unités constitutives en découlant (H, G, S) (Ralph et al., 2007)

Tableau I-3. Teneur en lignines et ratio des monolignols H, G, S de la paroi de plantes annuelles (Lapierre, 1993 ; Del Rio et al., 2007).

Espèce	% (MS) lignine	Ratio G/S/H	Méthode d'analyse
Paille de blé	16-21	45/46/9	Klason, Thioacidolyse
Paille de riz	~6	45/40/15	Klason, Thioacidolyse
Chanvre *	8-13	51/40/9	Pyrolyse-GC/MS
Lin*	21-34	67/29/4	Pyrolyse-GC/MS
Jute*	15-26	36/62/2	Pyrolyse-GC/MS

* pré-traitement des matières végétales par de la soude 0,2 M à 120 ° C, puis précipitation à pH acide et lavage avec de l'eau acidifié avant l'analyse.

Une deuxième particularité des lignines de graminées est de contenir de l'acide férulique et de l'acide *p*-coumarique. Alors que l'acide *p*-coumarique estérifie les unités syringyles des lignines, l'acide férulique est incorporé au polymère par l'intermédiaire de liaisons éthers et semble servir de site d'ancrage aux hémicelluloses (Figure I-4).

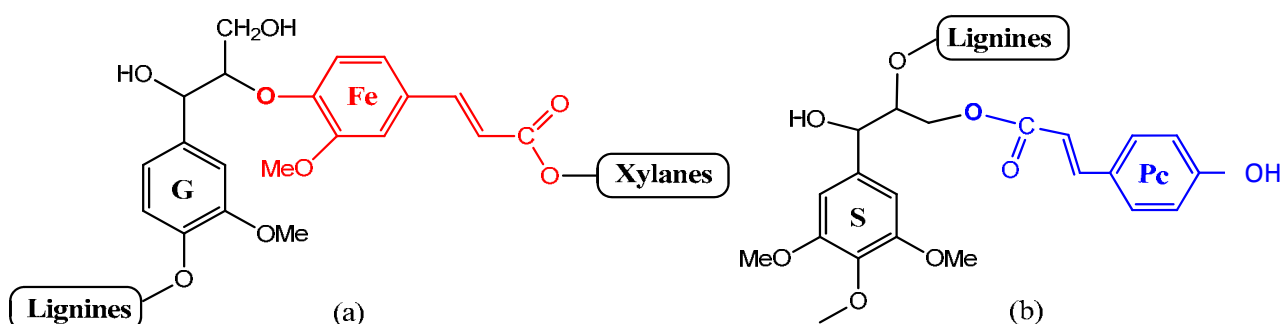


Figure I-4. Principales structures liant les lignines aux acides *p*-hydroxycinnamiques Pc et Fe identifiées au sein des parois de graminées. Ester férulique lié par une liaison éther de type β-O-4 avec une unité G (a) et acide para-coumarique estérifié en position γ de la chaîne latérale d'une unité S (b).

Par ailleurs, les esters dérivés de l'acide *p*-coumarique, peuvent produire des cyclo-dimères (Ford et Hartley, 1989) et sont également abondants dans les parois cellulaires de graminées, mais il n'a pas été clairement démontré s'ils peuvent être fixés directement aux xylanes, ou associés principalement à la lignine. Un point de vue plus récent (Zhang et al., 2009 ; Ralph, 2010) signale que les *p*-coumarates estérifiés s'associent plutôt du côté des lignines. En revanche, le rôle de la déhydrodimérisation est en cours d'étude. De plus, les ester de sinapate-férulate formé par couplage radicalaire en position de β-β (8-8) et β-5 (8-5) se présentent comme des analogues des esters d'acide *p*-coumarique mais dans les grains de céréales durant la lignification. L'ensemble des modes de réticulation de la paroi des graminées par les acides phénoliques est résumé Figure I-5.

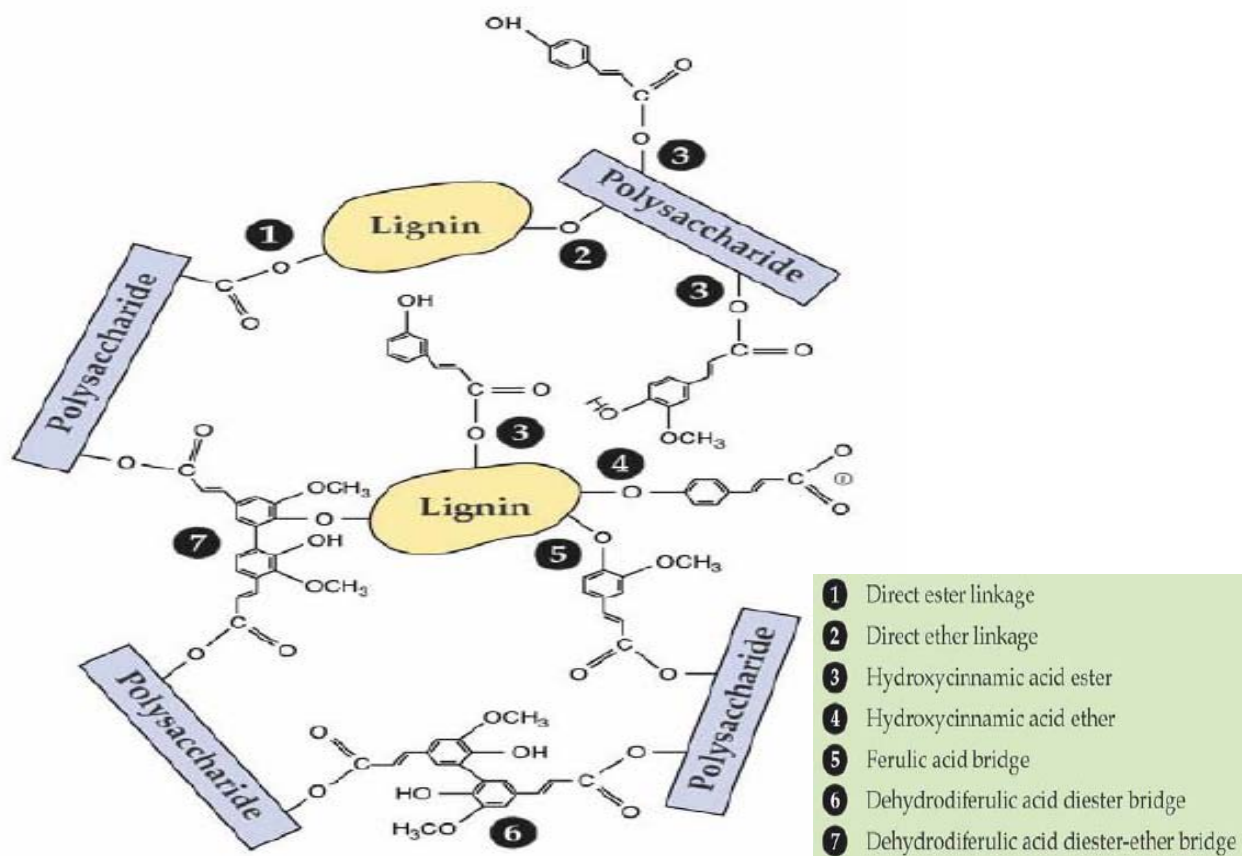


Figure I- 5. Possibles liaisons lignine-polyosides dans les graminées. Sur ce schéma, la fonction phénol des acides *p*-hydroxycinnamiques est parfois placée de façon erronée en position méta et non para (Ishii, 1997 ; Buchanan et al., 2001)

Les caractéristiques structurales des lignines de ressources agricoles (tige de lin et de maïs, paille de blé et de riz) ont fait l'objet d'une revue récente en relation avec le fractionnement des constituants de la paille et l'aptitude des lignines à se solubiliser en milieu alcalin (Buranov et Mazza, 2008). Cette étude souligne les spécificités des lignines de graminées (maïs, blé, riz) par rapport au lin. En effet, les lignines de lin sont moins riches en unités de type H et en acides phénoliques associés, ce qui les rapprochent de lignines de feuillus. Ces lignines sont en outre moins facilement extractibles en milieu alcalin.

Outre les interactions covalentes entre lignines et hémicelluloses via l'acide férulique, des interactions associatives non covalentes, non spécifiques des graminées, semblent stabiliser les assemblages de polymères au sein de la paroi et pourraient orienter la conformation spatiale des lignines lors de leur mise en place dans la matrice de polysaccharides (Besombes et Mazeau, 2005). L'association étroite entre polysaccharides et lignines au sein de la paroi

secondaire (assemblage des polymères schématisé Figure I-6 dans le cas des graminées) contribue à la résistance mécanique et à l'imperméabilité des tissus conducteurs et de soutien de la plante tout en assurant sa protection contre les attaques biologiques. L'hydrophobicité de la paroi permet de contrôler la réponse de la plante aux variations climatiques, notamment les variations d'hygrométrie.

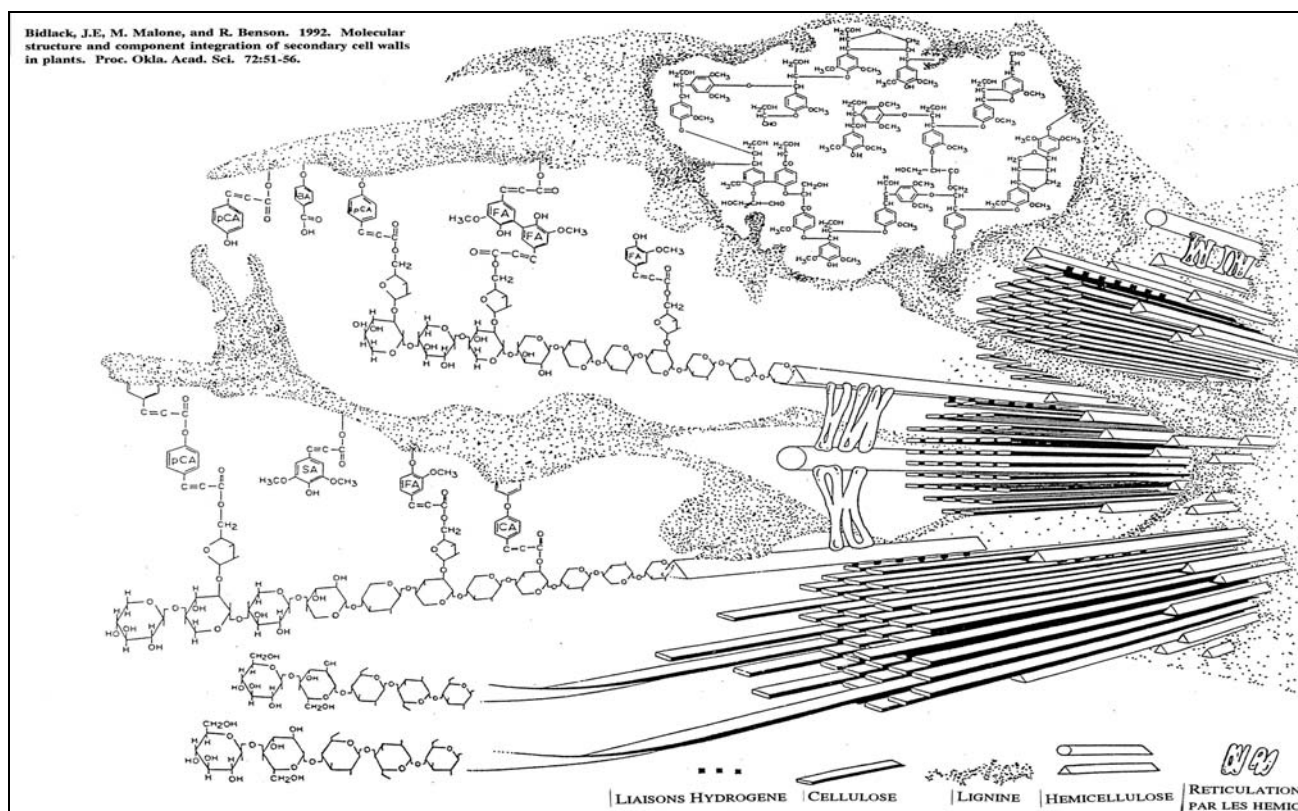


Figure I-6 : Modèle de paroi secondaire de graminées (paille) (Bidlack et al., 1992). Le pontage entre lignines et hémicelluloses via l'acide *p*-coumarique (*pCA*) indiqué sur ce schéma n'est pas démontré dans la littérature et constitue probablement une erreur.

Si cette architecture est bénéfique pour la plante, elle constitue un verrou majeur à la conversion de la cellulose dans les procédés de bioraffinerie en limitant l'accessibilité de cette dernière aux enzymes de bioconversion. Des études menées sur des systèmes modèles basés sur la synthèse de lignines (DHPs) par des cellules végétales en culture suggèrent que la réticulation de la paroi par les acides *p*-hydroxycinnamiques et la présence de lignines hydrophobes sont responsables de la résistance des graminées à la dégradation (Grabber, 2005). Les parois de graminées constituent donc un modèle de matériau composite auquel les composés phénoliques (acides phénoliques et lignines) confèrent des propriétés d'usage que

l'on cherche à reproduire pour l'élaboration de matériaux lignifiés reconstitués (principalement imperméabilité et résistance microbienne). Des études *in vitro* consistant à adsorber une couche de lignines à la surface de fibres cellulosiques ou de mica ont permis de mettre en évidence le caractère hydrophobant des lignines (Maximova et al., 2004). Ce caractère qui dépend de la morphologie de la couche de lignine est attribué en partie à la présence de groupements fonctionnels apolaires exposés à la surface et à la diminution de la porosité du substrat. Au contraire, des études *in vivo* de la porosité de parois de graminées, notamment d'entre-noeuds de maïs correspondant à différents stades de lignification, ont montré que la lignification n'affectait pas la taille des pores (Gardner et al., 1999). La structure des pores et la surface constituée par ces pores sont estimées par des mesures d'adsorption d'azote. Si la relation entre teneur en lignines et dégradabilité de la paroi est aujourd'hui bien établie, la relation entre teneur en lignines et hydrophobicité de la paroi n'a à notre connaissance jamais été mise en évidence de façon directe sur du matériel végétal.

I.1.2. Mécanismes de polymérisation des lignines

La lignine est un polymère ramifié, provenant de la copolymérisation oxydative, très vraisemblablement initiée par des peroxydases et laccases pariétales, de trois alcools *p*-hydroxycinnamiques, se distinguant par le degré de méthoxylation de leur noyau aromatique, l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique, précurseurs des unités *p*-hydroxyphénylpropane H, gäiacylpropane G et syringylpropane S, appelées couramment monolignols, liées entre elles par différents types de liaisons carbone-carbone et éthers (Figure I-7). On distingue les liaisons résistantes aux attaques chimiques de type β - β , β -1, β -6, β -5, 5-5, 5-O-4 (dites « condensées ») des liaisons sensibles à ces attaques de type β -O-4 et α -O-4 (dites « non condensées »). Ces dernières liaisons sont la cible de dépolymérisations industrielle ou analytique. Dans la structure des lignines natives, la liaison β -1 est aussi rencontrée sous forme de composés de type spirodiénones convertis en diarylpropane en milieu acide (Brunow, 1998).

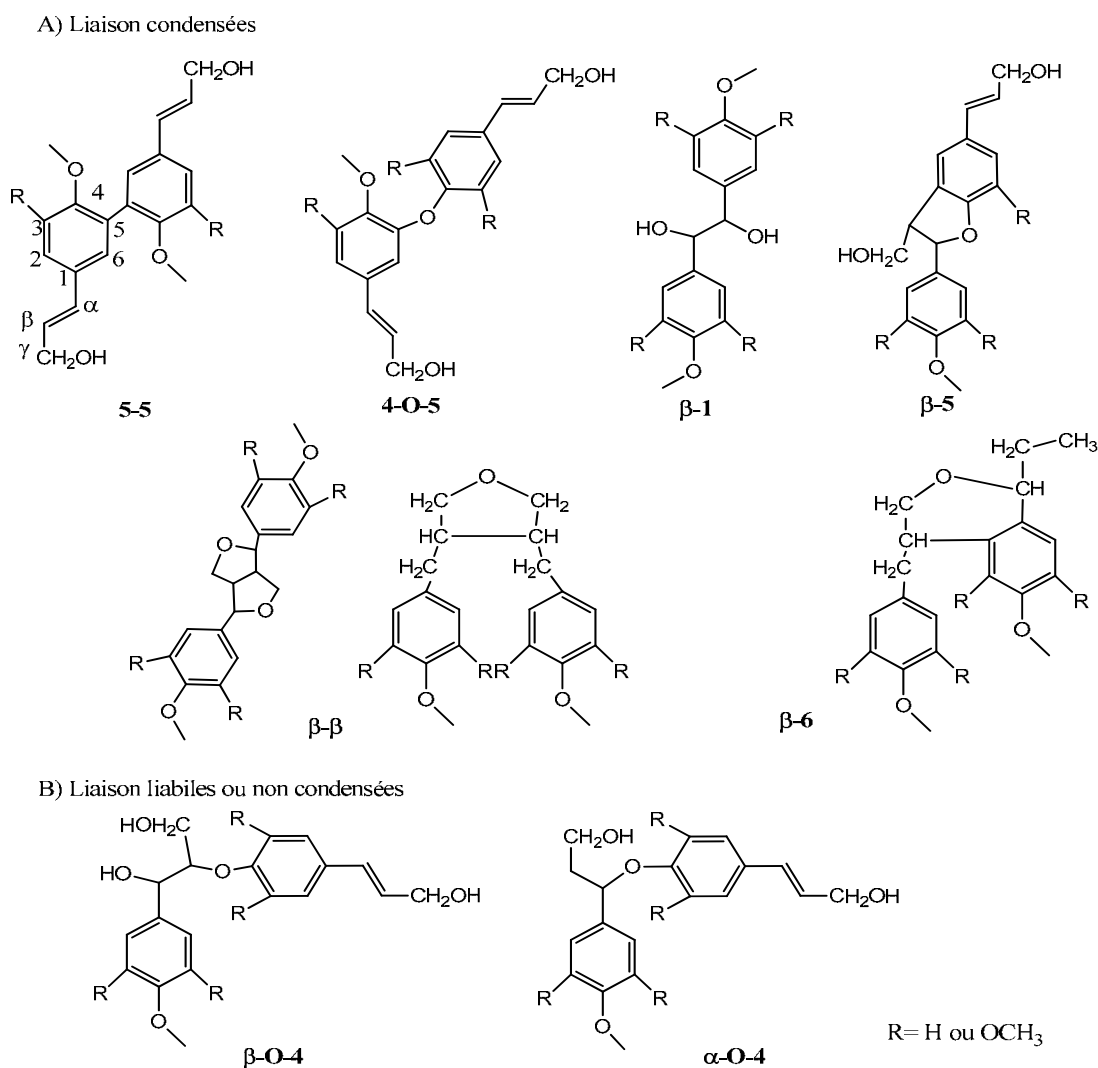


Figure I-7. Différents types de liaisons dans la structure des lignines natives : A) liaisons condensées ; B) liaisons labiles. (d'après Lapierre, 1993 ; Barakat et al., 2007)

La littérature fournit plusieurs schémas représentant les différents types d'unités, leurs modes de liaisons et la nature des groupements fonctionnels portés par la chaîne latérale des unités. Aucune méthode ne permettant aujourd'hui de séquencer la totalité du polymère, ces schémas ne sont qu'une traduction visuelle de l'ensemble des données analytiques moyennes disponibles. Ainsi, le schéma proposé par Sun et al. (1997) résume les spécificités structurales des lignines de graminées : présence d'unités H, G et S ; association covalente avec les hémicelluloses par l'intermédiaire des unités arabinose ; présence d'acides phénoliques (Figure I-8). Il comporte cependant un certain nombre d'inexactitudes au regard des données récentes de la littérature sur les acides *p*-hydroxycinnamiques dans les lignines : l'acide

p-coumarique n'estérifie pas les unités G comme indiqué mais les unités S (He et Terashima, 1989) et l'acide férulique estérifié aux hémicelluloses établit des liaisons éthers en position β de la chaîne latérale, et non en position γ comme indiqué.

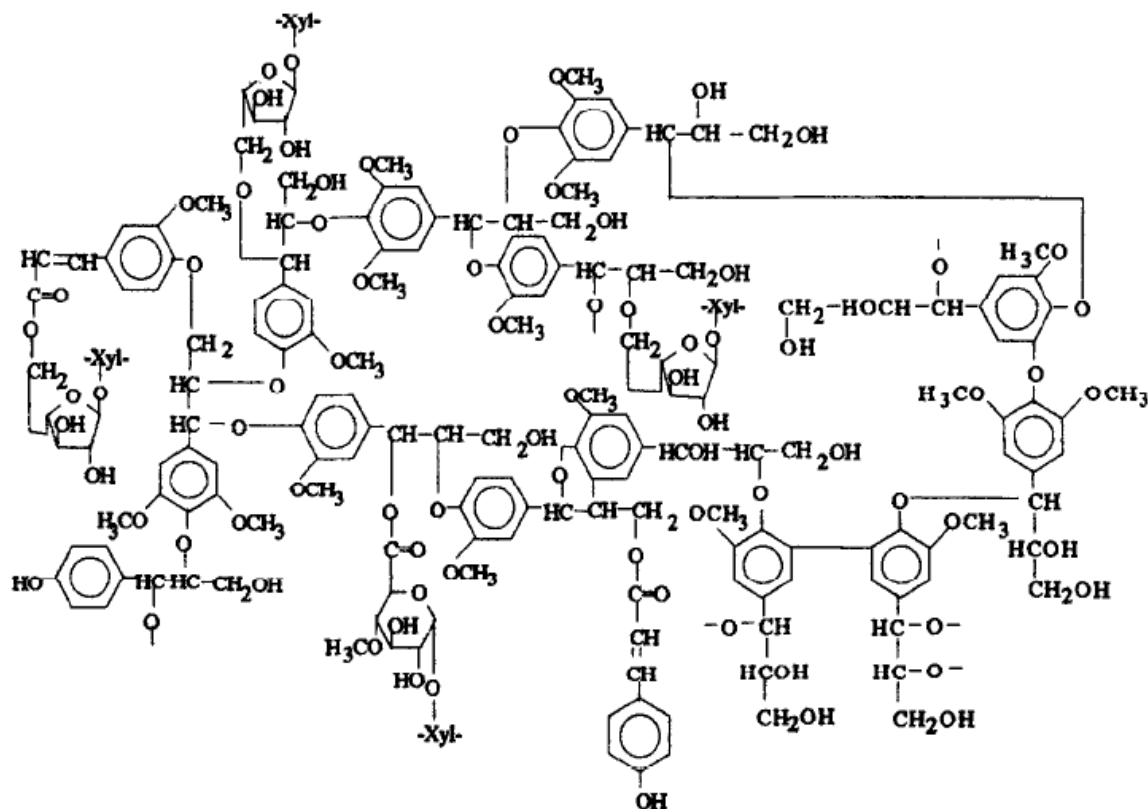


Figure I-8. Exemple de structure des lignines de paille de blé (Sun et al., 1997)

La biosynthèse et la structure des lignines fait régulièrement l'objet de réactualisation, les connaissances sur ce sujet dépendant notamment des avancées au niveau des méthodes d'analyse (dernièrement méthode de séquençage des oligomères de lignines mentionnée dans la revue de Vanholme et al., 2010). La formation du polymère lignine ainsi que la mise en place des liaisons covalentes avec les hémicelluloses reposent sur des mécanismes réactionnels radicalaires étudiés depuis nombre d'années et assez bien connus aujourd'hui (Syrjanen et Brunow, 1998 ; Grabber et al., 2000 ; 2004 ; Hatfield et al., 2008 ; Zhang et al., 2009).

Le processus de polymérisation de la lignine est initié par l'oxydation des groupements phénols conduisant à la formation d'un radical phénoxy stabilisé par délocalisation en

position ortho et méta du noyau aromatique ainsi qu'en position beta de la chaîne latérale (Figure I-9).

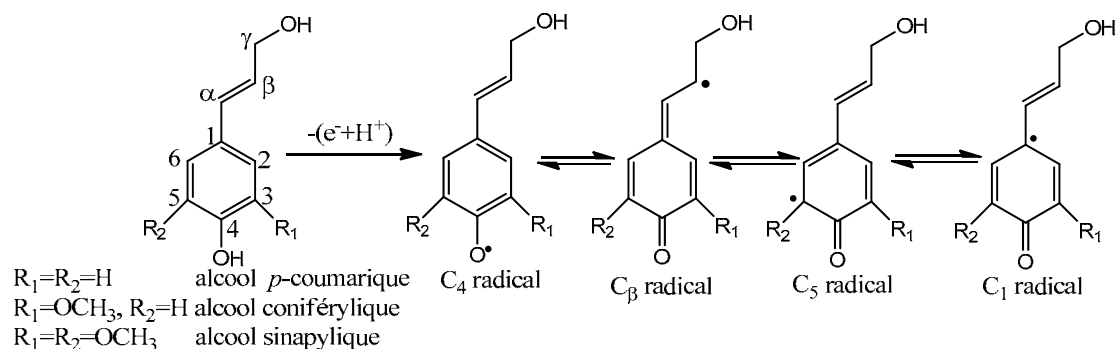


Figure I-9. Délocalisation du radical. (Hallac et al., 2010)

Au cours de leur évolution spontanée, certaines espèces réactives peuvent se lier directement aux polysaccharides non cellulosiques (Monties et al., 1998) par des liaisons esters ou éthers, en particulier au sein des parois végétales de graminées. L'acide férulique et acide *p*-coumarique peuvent être impliqués dans ces liaisons (Ralph et al., 1994 ; Lam et al., 1994). En effet, les complexes lignine-polyosides via l'acide férulique ancrant les lignines aux polyosides agiraient comme initiateur et/ou comme site de nucléation pour la lignification des parois (Grabber et al., 1995 ; Ward et al., 2001). D'autres part, les polyosides et la lignine pourraient être additionnés au carbone- α (C_α) de la méthylène quinone, conduisant à la formation des complexes lignine-polyosides (Watanabe et Koshijima, 1988 ; Konshijima et al., 1989). Ces différents modes d'associations entre les polyosides et la lignine affectent la structure et l'ultrastructure des lignines et par conséquent l'architecture de la paroi végétale.

Au sein des parois lignifiées, la méthylène quinone formée suite à l'oxydation des monolignols (Figure I-10) permet d'additionner un nucléophile tel que l'eau ou le groupement hydroxyle /carboxyle des polyosides. La méthylène quinone joue un rôle important non seulement vis-à-vis de la lignification mais également pour piéger les radicaux libres, initier des réarrangements intermoléculaires, et conduire au couplage de monolignols pour former un réseau phénolique (a). La méthylène quinone issue du coniféraldéhyde (précurseur des lignines de plantes perturbées) est stabilisée par déprotonation (b). La méthylène quinone issue de l'acide férulique peut conduire à une décarboxylation de la position β , formant un site

carbone-nucléophile pouvant se réarranger (Ralph et al., 2007) (c). Par ailleurs, la méthylène quinone produite à partir de l'acide férulique pourrait réagir de la même façon que dans le cas (b). Ainsi, la réactivité de la méthylène quinone dépend du monolignol dont elle est issue.

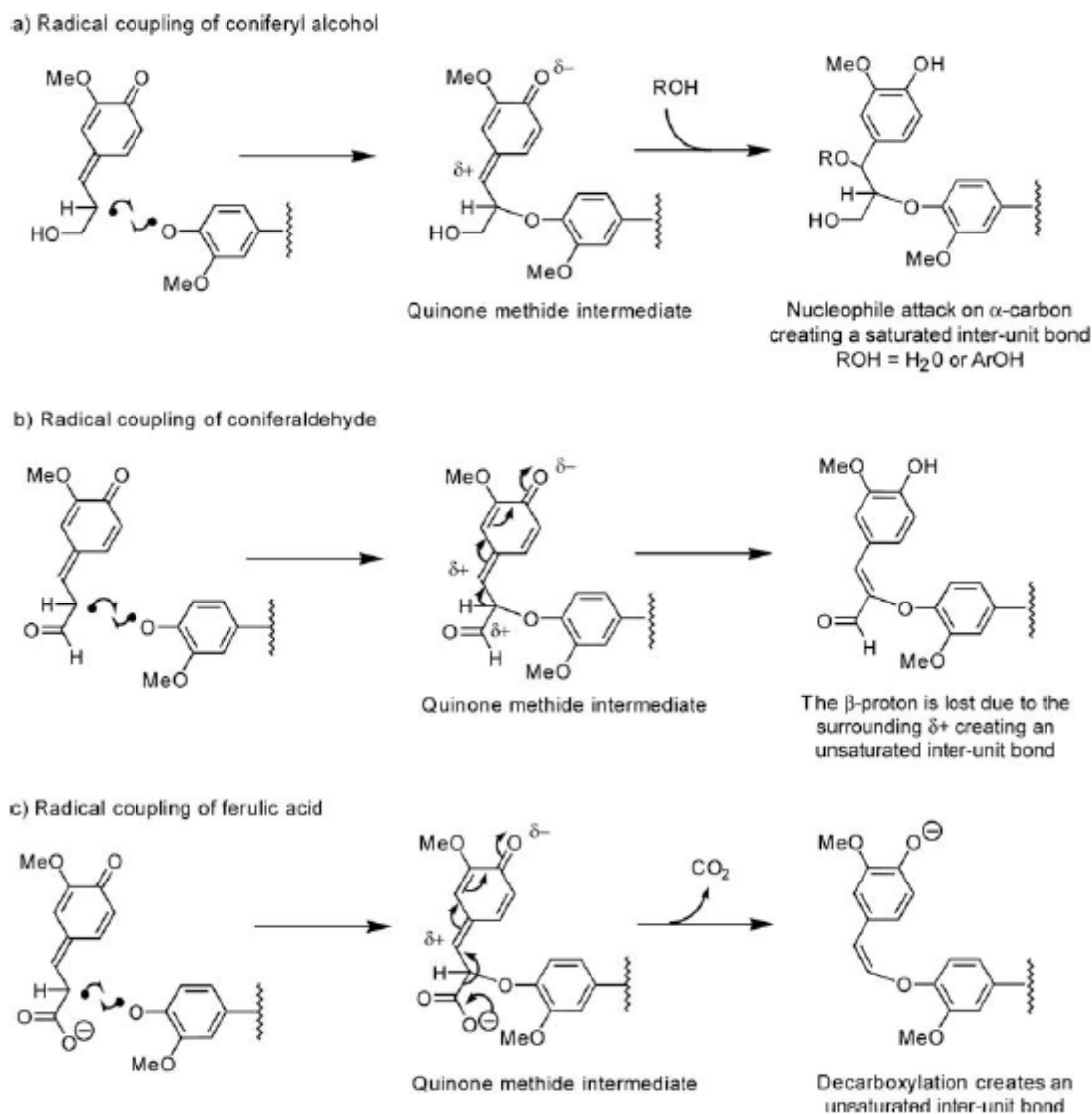


Figure I-10. Mécanismes hypothétiques des réactions de méthylène quinones par un couplage radicalaire. (a) La méthylène quinone générée à partir d'alcool coniférylique (b) La méthylène quinone produite à partir de coniféraldéhyde, (c) La méthylène quinone provenant de l'acide férulique (Ralph et al., 2007)

I.1.3. Application de la réticulation oxydative au greffage *in vitro*

L'implication des lignines dans des réactions radicalaires constitue une originalité de ce polymère, à l'origine de réactions de greffage et de polymérisation, souvent difficiles à contrôler, dès lors que les lignines se trouvent dans un environnement oxydant susceptible de

générer des radicaux phénoxy. Ces réactions sont mises notamment à profit pour de nombreuses applications industrielles telles la synthèse de lignines à façon, la fonctionnalisation de lignines industrielles par des oxydases (Lund et Ragauskas, 2001 ; Areskog et al., 2010), l'utilisation de lignines comme adhésifs (Widsten et Kandelbauer, 2008) ou comme agents dépolluants. Soumis à un traitement sous irradiation, les composés phénoliques sont également capables de donner lieu à des réactions de greffage sur des systèmes différents : styrène-lignine chlorhydrique (irradiation gamma, Koshijima et Muraki, 1968), fibres de lin-polyméthacrylate de méthyle (irradiation micro-ondes, Kaith et Kalia, 2008), amidon-lignines (irradiation sous faisceau d'électrons, Lepifre et al., 2004b).

Les propriétés réticulantes des acides phénoliques ont été exploitées pour l'élaboration de gels par réticulation de fractions d'hémicelluloses issues du maïs par une peroxydase (produit commercial Styragel® ; Kennedy et al., 1999). Les esters féruliques portés par ces hémicelluloses sont responsables de la réticulation de ces gels à usage médical et d'autres gels obtenus à partir d'arabinoxylanes (Nino-Médina et al., 2009). Dans d'autres systèmes, l'acide férulique est rajouté également comme agent réticulant en présence d'une oxydase (films de gélatine, Cao et al., 2007) ou non (film amidon-chitosane, Mathew et Abraham, 2008). Dans ces systèmes, l'effet réticulant de l'acide férulique est souvent mis en évidence indirectement à travers l'observation des propriétés macroscopiques (propriétés mécaniques par exemple).

I.2. Lignines industrielles et matériaux composites reconstitués

La principale source de lignines industrielles est l'industrie papetière et plus particulièrement l'industrie de production de pâtes à papier par voie chimique. Les pâtes chimiques constituent 66% de la pâte à papier produite dans le monde, le reste étant constitué de pâtes mécaniques ou mi-chimiques (source FAO 2007). Les procédés chimiques visent à dissoudre sélectivement les lignines constitutives du bois pour désolidariser les fibres végétales et permettre ainsi la formation d'une pâte cellulosique. Les procédés traditionnels mettent en œuvre des réactifs soufrés (sulfure de sodium pour le procédé kraft et solution de dihydrogénosulfite de calcium, de sodium, d'ammonium ou de magnésium contenant

l'anhydride sulfureux libre pour le procédé au bisulfite). Ces réactifs ayant un impact négatif sur l'environnement, des procédés dits « sans soufre » se sont développés à plus petite échelle. Il s'agit d'une part des procédés organosolubles, qui mettent en œuvre un solvant organique de délignification (éthanol, méthanol, acide organique), et d'autre part des procédés alcalins, qui mettent en œuvre des solutions de soude ou de potasse et s'appliquent à des ressources agricoles telles que les pailles ou les tiges de plantes annuelles. Les lignines co-produites par ces derniers procédés sans soufre suscitent depuis une quinzaine d'années un grand intérêt vis à vis de l'élaboration de matériaux agro-sourcés. Un état des lieux de la production de lignines dans le monde a été établi en 2003 dans le cadre du réseau thématique Euro lignin (Gellerstedt et al., 2003). Nous nous focalisons ici plus particulièrement sur les lignines industrielles de graminées pour en montrer les particularités structurales, l'intérêt et les potentialités.

I.2.1. Intérêt, origine et structure des lignines industrielles de graminées

Lors de traitements chimiques en solution à température élevée, les lignines de la paroi végétale subissent diverses modifications structurales et se solubilisent partiellement dans le milieu réactionnel. La nature et l'intensité des modifications générées dépend de la structure initiale des lignines et des paramètres technologiques. Les lignines solubilisées peuvent être récupérées par élimination du solvant après précipitation ou non. Ces traitements sont à la base des procédés de délignification du bois et des pailles pour la production de pâte à papier ou pour la conversion de la cellulose en éthanol dans un contexte de bioraffinerie (Zakzeski et al., 2010). Ces procédés génèrent un co-produit hétérogène et de structure et composition variable désigné sous le terme « lignines industrielles » ou « lignines techniques ». Il existe aujourd'hui quatre principaux types de lignines industrielles : les lignosulfonates, les lignines Kraft, les lignines alcalines et les lignines organosolubles (Tableau I-4).

Tableau I-4. Comparaison de l'origine et des propriétés des principaux types de lignines industrielles issues de la papétrie ou de la bioraffinerie

	Lignosulfonates ¹	Lignines Kraft ²	Lignines alcalines ³	Lignines organosolubles ⁴
Matière première	Feuillus, Conifères	Feuillus, Conifères	Plantes annuelles, graminées	Feuillus, plantes annuelles, graminées
Conditions d'isolement	Procédé au bisulfite : pH 1-2 , 140°C, ion hydrogénosulfite HSO ₃ ⁻	Procédé Kraft : pH 13, 170°C, NaOH, sulfure de sodium Na ₂ S (avec ou sans anthraquinone)	Procédé alcalin : pH 11-13, 150-170°C, NaOH (avec ou sans anthraquinone)	Procédés organosolubles : 150-200°C Mélange alcool/eau (ex. éthanol Alcell®, méthanol Organocell®) ou acides organiques (ex. acide acétique Acetosolv®, acide formique Formasolv®) ; catalyse acide ou non (H ₂ SO ₄)
Récupération	Echange d'ions puis séchage	Précipitation acide		Evaporation et recyclage du solvant
Solubilité	Eau + quelques solvants organiques	Milieu alcalin + quelques solvants organiques		Large gamme de solvants organiques
Masse molaire moyenne en masse (Mw)	+++ (≤ 150000 g/mol)	++ (≤ 50000 g/mol)	++ (≤ 10000 g/mol)	+ (≤ 10000 g/mol)
Groupements fonctionnels spécifiques	-SO ₃ ⁻	-catéchols -carbonyles -vinyl éthers, stilbènes -liaisons condensées (β-5, β-6)		
Contre ions	Na ⁺ , Mg ⁺ , Ca ²⁺ , NH ₄ ²⁺	aucun	aucun	aucun
Présence de soufre	oui	oui	non	non
Propriétés	tensioactives	Forte capacité calorifique		Faible température de transition vitreuse

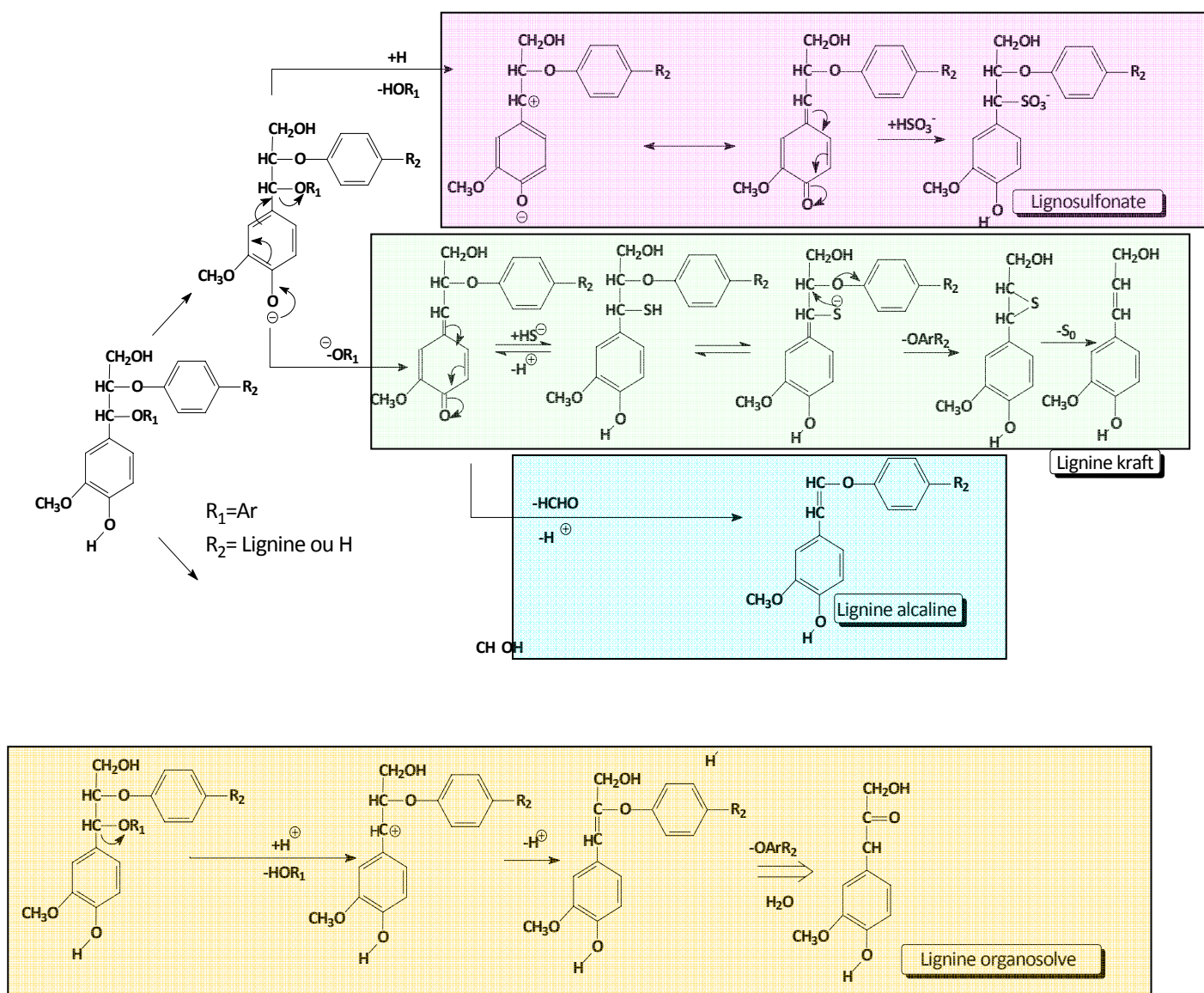
^{1,2} : Brickman et al., 1939 ; Niemela, 1990 ; Hergert, 1998

³ : Avellar et Glasser, 1998 ; Muurinen, 2000

⁴ : Jimenez et al., 1997 ; Belgacem et al., 2003 ; Kubo et Kadla, 2004

Les différents types de procédés sont à l'origine de mécanismes réactionnels distincts schématisés Figure I-11. Si certains de ces mécanismes ont été démontrés par étude de la

réactivité de composés modèles (lignines Kraft et lignosulfonates), d'autres semblent être encore hypothétiques (lignines organosolves). Ils permettent néanmoins de rendre compte de spécificités structurales des différentes catégories de lignines. Un point commun à ces mécanismes réside dans la rupture de liaisons α -aryléther.



Les lignines industrielles ont pour principale origine l'industrie papetière : lignines Kraft issues d'une cuisson en présence de soude et de sulfure de sodium Na_2S et lignosulfonates issus d'une cuisson au bisulfite SO_3^{2-} (Gratzl et Chen, 2000) (Tableau I-4). Les lignosulfonates ont la spécificité d'avoir une forte masse molaire et d'être solubles dans l'eau sur une large

gamme de pH en raison de la présence de groupements sulfonates SO_3^- greffés en position α des unités de lignines lors du traitement (Figure I-12, Kim, 2008). Ils présentent en outre un comportement de polyélectrolytes en raison des charges négatives apportées par les sulfonates. Ces lignines sont utilisées essentiellement pour leurs propriétés macromoléculaires comme agent liant, stabilisant ou émulsifiant. De nouveaux usages pourraient voir le jour en agriculture comme chélateur ou pour le relargage contrôlé d'engrais (He et al., 2008). En raison de leur caractère hydrophile, les lignosulfonates ne sont pas de bons candidats pour l'élaboration de matières plastiques.

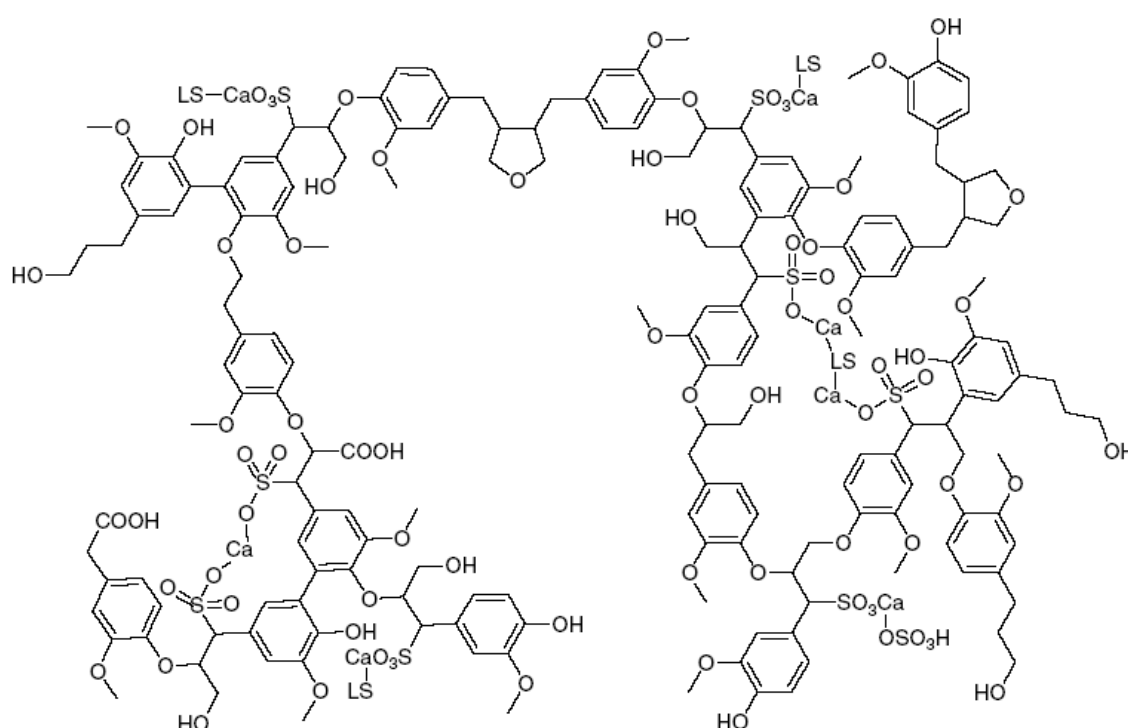


Figure I-12. Structure de lignosulfonates de calcium proposée par Kim et al., (2008)

Les lignines Kraft résultent d'une dépolymérisation intense des lignines par rupture de liaisons aryl alkyl éthers. Ces lignines présentent donc une faible proportion de liaisons β -O-4 résiduelles, des masses molaires moyennes relativement faibles et une forte proportion de fonctions phénols libres. Le procédé introduit en outre des insaturations au niveau de la chaîne latérale des unités de lignines et peut induire une déméthoxylation à l'origine de structures catéchols. Le schéma proposé par Adler (1977 ; Figure I-13) rend compte de la présence d'insaturations, de groupements soufrés caractéristiques et de groupements issus de

l'oxydation (carbonyles et carboxyles). Il ne prend pas en compte cependant les groupements catéchols décrits depuis (Lapierre et al., 1994). Ces groupements figurent bien en revanche sur le schéma de Zakzeski et al. (2010 ; Figure I-14).

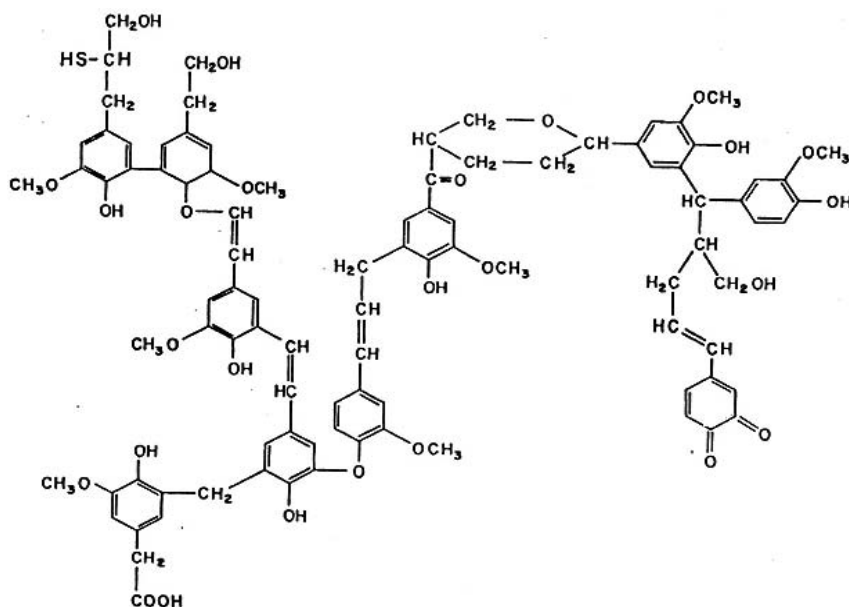


Figure I-13. Structure de lignine Kraft proposée par Adler (1977)

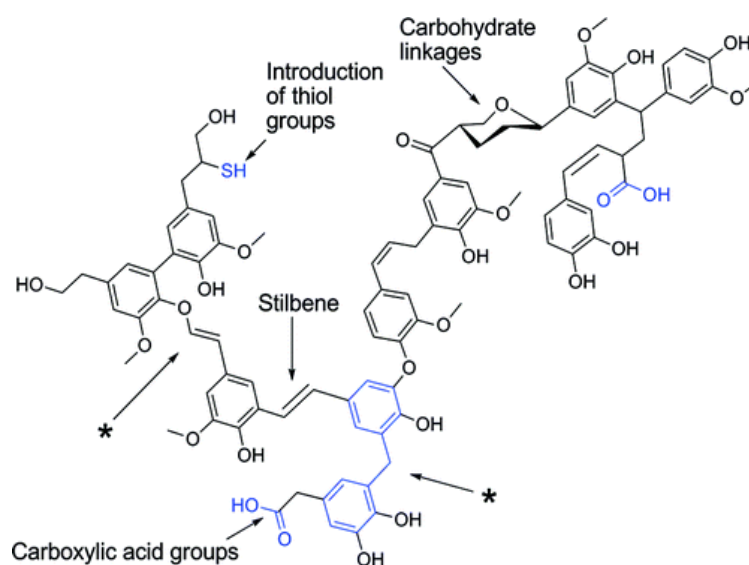


Figure I-14. Modèle représentant les caractéristiques structurales des lignines Kraft de pin (Zakzeski et al., 2010)

A côté des lignines Kraft et des lignosulfonates, d'autres lignines industrielles sont produites, à plus petite échelle, comme co-produit de la production de pâtes de plantes annuelles (lignines alcalines sans soufre), soit comme produit de bioraffinerie (lignines organosolubles et lignines d'explosion à la vapeur) (El Mansouri et Salvado, 2006).

Les lignines organosolubles sont solubilisées par des solvants organiques (mélanges alcool/eau ou acides organiques) à température élevée et sans modification de pH. Dans le cas des mélanges alcool/eau, un catalyseur acide (H_2SO_4 ou HCl) peut être utilisé. Dans le cas contraire, on assiste à une autocatalyse par l'acide acétique libéré à haute température. Les lignines sont récupérées par élimination du solvant organique. En raison de leur plus faible température de transition vitreuse, ces lignines présentent des avantages pour la mise en forme de matériaux par traitement thermo-mécanique (Kubo et Kadla, 2004). Le procédé organosolve permet d'augmenter l'efficacité de la fabrication des pâtes et de limiter la dégradation des polysaccharides (Aziz et Sarkanen, 1989; Akgul et Kirci, 2009). Le coût élevé du solvant et la nécessité de le recycler en totalité rendent actuellement ce type de procédés encore peu rentable et impose une valorisation totale de la lignine. Des unités pilote voient cependant le jour (procédé formosolv modifié, unité pilote CIMV, Champagne Ardennes ; procédé Alcell modifié, unité Lignol Energy Corporation, Canada).

Dans le cadre de la production de bioéthanol, le procédé organosolve vise essentiellement à augmenter les surfaces accessibles et ainsi favoriser l'hydrolyse ultérieure. Par ailleurs, ce prétraitement peut réduire le degré de polymérisation (DP) de la cellulose et de la lignine et la cristallinité de la cellulose en condition contrôlée. D'autre part, le procédé organosolve en utilisant l'éthanol, permet de bien fractionner la biomasse au sein de la bioraffinerie du fait de la récupération de plusieurs co-produits (cellulose, lignine, hémicellulose et de composés extraits lignocellulosiques) par différents fluides (Pan et al., 2005). Le seul modèle de lignines organosolubles disponible à ce jour concerne la lignine produite par la société CIMV par solubilisation dans l'acide formique de lignines de paille de blé (Delmas, 2008). Ce modèle est cependant très éloigné de la structure des lignines de graminées alors que les auteurs revendiquent que ces lignines sont très peu modifiées. Il est probable que les structures proposées résultent d'artefacts analytiques.

Comme les lignines organosolubles, les lignines alcalines de graminées présentent l'avantage d'être produites par un procédé ne nécessitant pas la mise en œuvre de réactifs soufrés, contrairement aux lignines Kraft et aux lignosulfonates. Les lignines de graminées ont la particularité de contenir une forte proportion de fonctions ionisables (fonctions phénoliques libres et fonctions carboxyliques portées par les acides phénoliques liés aux lignines) qui favorisent leur solubilisation en milieu alcalin (Scalbert et Monties, 1986 ; Lapierre et al., 1989) et en font une matière première de choix pour ce type de procédés. Les procédés industriels font intervenir une solution aqueuse de soude, en présence ou non d'anthraquinone (catalyseur permettant d'augmenter le rendement et de limiter la dégradation de la cellulose) et des températures comprises entre 140 et 180°C pendant quelques heures. Les lignines sont récupérées par précipitation en milieu acide (Abächerli et Doppenberg, 1998). Les procédés alcalins s'appliquent à une large gamme de plantes cultivées (résidus agricoles ou plantes cultivées pour leurs fibres) telles que la paille de blé, la bagasse issue de la canne à sucre, le chanvre, le kénaf, le sisal, le lin ou le jute (Venter et Vanderklashorst, 1989 ; Klinke et al., 2002 ; Sun et al., 1996 ; Feng et al., 2002). Ces procédés sont utilisés en Chine ou en Inde pour la production de papier. Ils pourraient être amenés à se développer dans d'autres zones pour le pré-traitement de la biomasse dans le cadre de la bioraffinerie. En effet, le traitement alcalin a pour effet de diminuer la proportion de lignine dans la biomasse et d'augmenter ainsi l'accessibilité des enzymes à la cellulose.

En raison de la solubilité des hémicelluloses dans la soude et de leur précipitation partielle en milieu acide, les lignines alcalines industrielles contiennent généralement une fraction de dérivés glucidiques associés de façon covalente ou non. La proportion de cette fraction varie de 1 à 10 % suivant les conditions de précipitation et de récupération des lignines. Un traitement acide ou un traitement enzymatique permet de réduire cette proportion (Baumberger et al., 2005). Alors que le traitement enzymatique ne modifie pas le polymère phénolique, on assiste avec un traitement acide à de fortes modifications (polymérisation et dégradation). Une étude comparative suggère que les lignines alcalines (ou «soda lignins») possèdent des masses molaires moyennes (masse molaire moyenne en poids M_w et masse molaire moyenne en nombre M_n) de l'ordre de grandeur de celle des lignines Kraft et deux

fois plus faible que celles des lignines organosolubles de type formosolv (Tableau I-5 ; El Mansouri et Salvado, 2006). Il est néanmoins difficile de généraliser ce résultat et de tirer des conclusions quant à l'impact du procédé sur la distribution de masse des lignines, la comparaison portant sur des lignines d'origines botaniques différentes (lignines Kraft de conifères, lignines organosolubles de miscanthus et lignines alcalines de plante à fibres longues). Les valeurs sont inférieures à celles rapportées par Mousavioun et Doherty (2010) pour un échantillon de lignines alcalines de bagasse (M_n : 2160 ; M_w : 2410 g.mol⁻¹) et à celles rapportées par Gosselink et al., (2004a) pour des lignines alcalines de blé (M_n : 1500-2000 ; M_w : 6000-18000 g.mol⁻¹). Ces écarts résultent de différences en termes d'origine botanique, de paramètres technologiques de cuisson/purification et de méthodes d'analyse. Il est possible que les valeurs plus élevées observées pour les lignines de blé soient dues à une plus forte capacité de ces lignines à se solubiliser en milieu alcalin (libération de fragments de lignines de masse plus élevée par rupture des liaisons esters au sein de la paroi).

Tableau I-5. Comparaison des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) et de la polymolécularité (M_w/M_n) d'échantillons de lignines industrielles d'origine botanique et de procédés différents (El Mansouri et Salvado, 2006)

Lignine	M_w (g/mol)	M_n (g /mol)	M_w/M_n
Kraft (conifères)	1098	545	2,0
Alcaline (plante à fibres longues)	1300	646	2,0
Organosolve (acide formique)	2800	1123	2,5

Concernant les groupements fonctionnels, plusieurs études s'accordent pour montrer une plus forte proportion de fonctions carboxyliques et de fonctions phénoliques libres dans les lignines alcalines comparées à d'autres types de lignines (Vanderklashorst et Strauss, 1986 ; Sun et al., 1996 ; 2003 ; Lora et Glasser, 2002 ; Mousavioun et Doherty, 2010). A l'inverse, les groupements carbonyles seraient moins abondants (El Mansouri et Salvado, 2006). On rapporte une teneur en groupements phénoliques libres de 5,1 % et une teneur en fonction carboxyliques de 13,6 %, sans qu'il soit précisé s'il s'agit de teneurs massiques ou molaires (Mousavioun et Doherty, 2010). Là encore, on constate qu'il est difficile de

comparer les données structurales disponibles dans la littérature sur différents échantillons de lignines industrielles en raison de la diversité des méthodes d'analyse mises en œuvre, de l'impact de ces méthodes sur les résultats analytiques et la façon dont ils sont exprimés, notamment pour l'analyse des groupements fonctionnels (El Mansouri et Salvado, 2007). C'est pourquoi ces méthodes d'analyse ont fait ces dernières années l'objet d'efforts de standardisation (Gosselink et al., 2004b ; Baumberger et al., 2007).

Une caractéristique du procédé alcalin est de générer les groupements quinoniques, notamment via la formation de méthylènes quinones. Présentes transitoirement, ces méthylène quinones peuvent conduire à des couplages en position C- α et C- β (liaisons α -aryl et β -aryl éther) de la chaîne latérale (Gierer et al., 1980). Elles peuvent également évoluer en énols qui sont des structures stables en milieu alcalin (Figure I. 11). Lepifre et al., (2004a) se sont focalisés sur la fraction de lignines alcalines de graminées extractible par un solvant organique en comparant des échantillons de lignines de blé et de bagasse. Cette fraction qui représente 0,3 à 0,8 % de la masse de l'échantillon est principalement constituée d'acides *p*-hydroxycinnamiques (Pc et Fe principalement) sous forme native ou dihydrogénée. Elle contient également d'autres monomères phénoliques, dont l'acétosyringone. La présence de Pc et Fe est en accord avec la structure de la paroi des graminées et l'hydrolyse des liaisons esters lors du procédé alcalin (esters entre unités S et Pc et esters entre hémicelluloses et Fe ; Figure I-15).

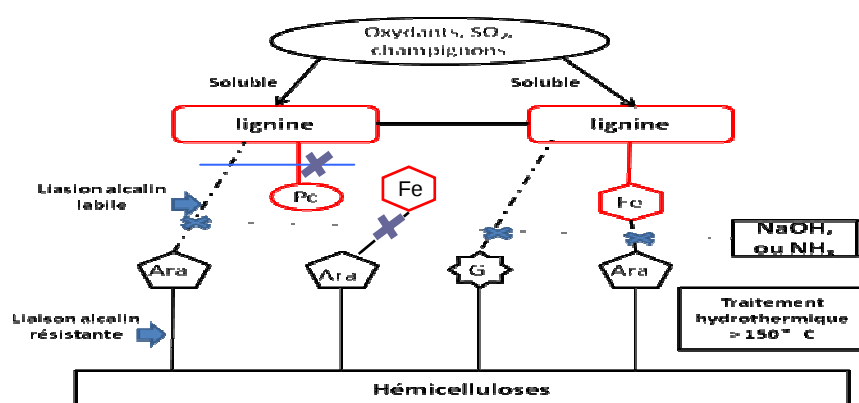


Figure I-15: Représentation du complexe lignine-hémicelluloses et mode d'action des différents traitements (Ara : arabinose ; Fe : acide férulique ; Pc : acide *p*-coumarique ; G : acide D-glucuronique) (Chesson, 1988 modifié)

Elle suppose qu'une fois libérés dans la liqueur de cuisson ces acides précipitent en milieu acide avec les lignines et sont récupérés avec elles. En raison de la plus forte résistance des liaisons éthers aux traitements alcalins, il est probable qu'une partie de l'acide férulique éthérifié aux unités G des lignines reste associé après délignification. Cet aspect structural n'a néanmoins encore jamais été étudié sur les lignines alcalines industrielles. La présence de monomères phénoliques libres tels que les acides *p*-hydroxycinnamiques de graminées peut s'avérer déterminante vis-à-vis de la réactivité et des propriétés de l'échantillon de lignines. Cette fraction est cependant rarement décrite dans les études concernant la valorisation des lignines.

Aujourd'hui, 95 % des lignines présentes dans les liqueurs de cuisson papetière sont utilisées comme combustible (principalement lignines Kraft). Il existe néanmoins une diversité d'utilisations actuelles et potentielles concernant la stabilisation de systèmes multiphasiques («multi-polarity products», Tableau I-6), l'élaboration de matériaux («materials», Tableau I-6), la formulation de produits à usages agricoles («agriculture», Tableau I-6) ou encore l'exploitation de propriétés biologiques nécessitant un degré de pureté élevé («high-purity value», Tableau I-6).

Tableau I-6. Usages commerciaux actuels et potentiels des lignines industrielles

(<http://www.ili-lignin.com/index.php>)

MULTI-POLARITY PRODUCTS		MATERIALS	AGRICULTURE	HIGH-PURITY VALUE APP.
dispersion	others			
ceramics oil well drilling clay bricks & tiles cements concrete gypsum board dyestuffs electrolytes paper sizing	complexing agents flocculating heavy metal binders ion exchanging water softening protein coagulants destabilization of oil emulsions corrosion protection anti-scaling metal cleaners grinding aids	phenolic resins polyurethanes epoxies particle boards resin boards rubber reinforcing bloc copolymers polyesters composites polyolefins biodegradables carbon sieves activated carbons carbon fibres heat resistance antioxidants anti-inflammation paper bonding	soil rehabilitation slow release fertilisers artificial humus fertiliser encapsulation composting aid manure treatment humus improvement soil stabilisation insecticides granulation pelletising chelates	antibacterial effects HIV inhibition digestion regulation antioxidants plant immunology growth stimulators oxygen scavengers hydrogels
emulsion				MISCELLANEOUS
wax asphalt bitumen vitamins micronutrients				energy production diesel fuel foam stabilizers binders tanning agent hydrophobization absorbents

Dans le cadre des usages «matériaux», les lignines présentent des propriétés qui en font de bons candidats pour leur utilisation comme additifs fonctionnels, notamment dans les matériaux thermoplastiques.

I.2.2. Les lignines : des additifs fonctionnels pour les thermoplastiques agro-sourcés

Les polymères thermo-plastiques sont des matériaux qui se ramollissent réversiblement à chaud et se durcissent à froid. Ces polymères sont caractérisés par leur transition vitreuse qui traduit le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Ils constituent la plupart des plastiques d'emballage. Outre leurs propriétés spécifiques élevées (résistance mécanique, propriétés barrière, résistance à l'eau) les thermoplastiques présentent l'avantage de pouvoir être mis en forme par des traitements thermomécaniques, d'être recyclables et généralement thermo-soudables. Ces polymères sont aujourd'hui principalement issus du pétrole et ne sont généralement pas biodégradables. Comme une grande partie de la consommation de plastiques annuelle, est sous forme des matériaux d'emballage (Figure I-16, bureau industriel UK 2006), il est particulièrement important d'indiquer l'importance de remplacer les matériaux d'emballage plastiques par ceux dérivés de la biomasse (matériaux agro-sourcés) et d'assurer la biodégradabilité.

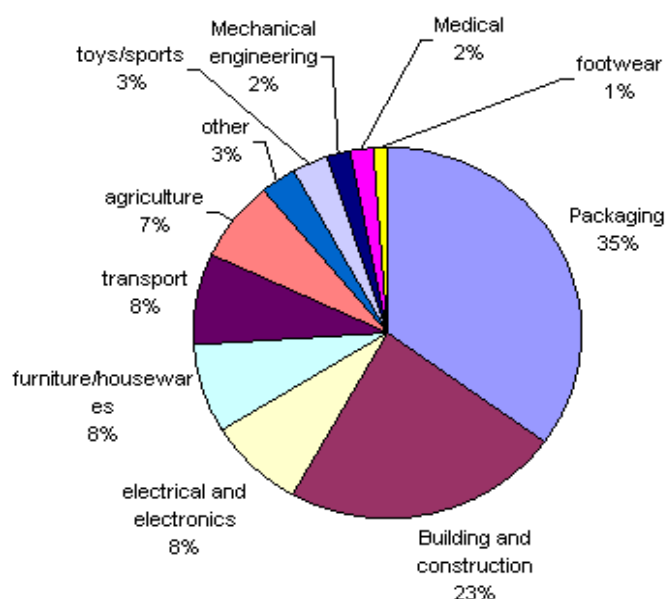


Figure I-16. Consommation annuelle de plastique dans différents secteurs en Angleterre

La biodégradabilité des matériaux d'emballage est une solution parmi d'autre envisagée pour limiter l'impact des plastiques d'emballage sur l'environnement, telle que la pollution visuelle, la toxicité pour la faune marine et la saturation des décharges (Jayasekara et al., 2004). Elle permet en outre de répondre au besoin de compost riches en carbone dans l'éventualité d'un retour au sol des matériaux agricoles compostables. Ces modifications utiles sur le sol peuvent revenir à la terre agricole et relancer le cycle du carbone. D'ailleurs, le compostage est un point de plus en plus essentiel pour maintenir la viabilité du système agricole en réduisant la consommation d'engrais chimiques (Martin et Averous, 2002).

Le terme biodégradable désigne une substance qui peut, sous l'action d'organismes vivants, se décomposer en éléments divers dépourvus d'effet dommageable sur le milieu naturel (norme européenne EN13432 ; J.O. du 12/04/09). Une classification proposée pour les polymères biodégradables distingue ces polymères en fonction de leur origine (pétrole, agro-ressources, micro-organismes) (Figure I. 17).

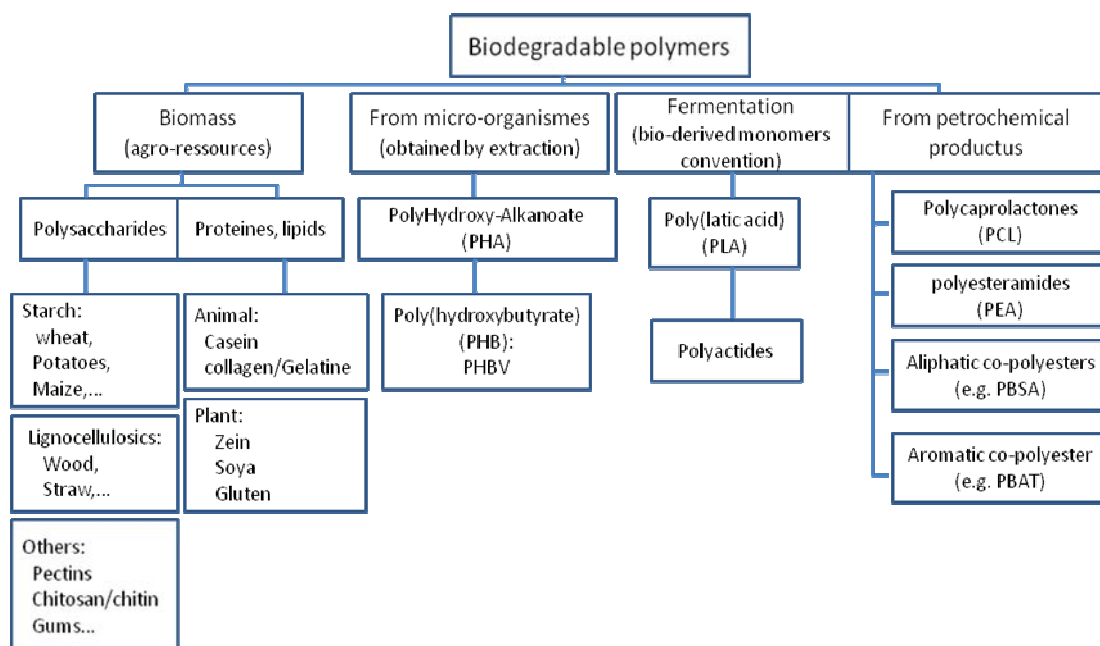


Figure I-17. Classification globale des polymères biodégradables (Averous, 2001)

Si les principaux polymères biodégradables actuellement commercialisés sont les polyesters d'origine pétrochimique et les polyesters d'origine microbienne, le coût de ces polymères reste un frein au développement d'applications en substitution de plastiques

d'usages courant. Les polymères biodégradables issus d'agro-ressources, et notamment de l'amidon, présentent plusieurs avantages dont leur plus faible coût et l'économie des ressources pétrolières. Malgré tout, ces agro-polymères largement utilisés dans certains secteurs tels que l'industrie alimentaire, ne sont pas appliqués à grande échelle dans les industries de l'emballage pour remplacer les matières plastiques, même si c'est une façon intéressante de surmonter la limitation des ressources pétrochimique à l'avenir.

L'utilisation des lignines comme matière première pour les matériaux est à l'étude depuis une vingtaine d'années (Faix, 1992 ; Lora et Glasser, 2002 ; Stewart, 2008). Les premières applications envisagées dans ce domaine concernaient l'utilisation des lignines d'une part comme maillon de base réactif pour l'élaboration d'adhésifs et de résines thermodurcissables et d'autre part comme polymères pouvant être associés, moyennant des modifications chimiques, à une matrice polymère thermoplastique pour former des matériaux composites (Sena-Martins et al., 2008 ; Lora et Glasser, 2002 ; Hüttermann et al., 2001 ; Kosbar et al., 2000). Cazacu et al. (2004) ont montré que l'ajout de lignosulfonates dans les polymères thermoplastiques influence les propriétés mécaniques et de surface ainsi que la biocompatibilité. Cet impact dépend du taux d'incorporation des lignines, 10 à 20 % permettant d'améliorer les propriétés de 30 % à 40 %.

Plus récemment, les recherches ont visé à utiliser les lignines en plus faible proportion comme additif fonctionnel dans les thermoplastiques. Parmi les propriétés des lignines exploitées dans ce contexte sont citées les propriétés plastifiantes (Baumberger et al., 1998 ; Feldman et al., 2007), hydrophobantes (Baumberger et al., 2002 ; Lepifre et al., 2004b) et antioxydantes (Kosikova et Bucko, 1996 ; Li et al., 2003 ; Pouteau et al., 2003 ; Dawson et al., 2008 ; Ismail et al., 2010). Pour d'autres composés phénoliques (polyphénols du raisin incorporés à des films comestibles) ce sont les propriétés antimicrobiennes qui sont exploitées (Corrales et al., 2009). De telles propriétés peuvent être mises à profit pour fonctionnaliser des matériaux en limitant le recours à des additifs de synthèse parfois toxiques (ex : bisphénol A utilisé comme antioxydant de synthèse dans certains plastiques cité comme agent cancérigène) ou pour améliorer les propriétés de thermoplastiques agro-sourcés présentant l'inconvénient majeur d'être peu résistant à l'eau. Ainsi, les lignines peuvent être utilisées

comme antioxydant naturel pour stabiliser les polyoléfines (Kosikova et al., 2006 ; Pouteau et al., 2003), le polyuréthane (Dawson et al., 2008 ; Ismail et al., 2010) ou l'acide polylactique (Li et al., 2003). Ces propriétés fonctionnelles reposent sur des caractéristiques structurales bien précises et identifiées qui justifient la nécessité d'obtenir des lignines à façon et soulignent l'intérêt des lignines alcalines de graminées. En effet, concernant par exemple les propriétés anti-oxydantes, la comparaison de différents échantillons de lignines industrielles montre que les lignines alcalines présentent un pouvoir de piégeage des radicaux libres identiques à celui de l'épicatéchine, composé phénolique naturel connu pour ses propriétés antioxydantes, et supérieur à celui de lignines Kraft, de lignosulfonates ou de lignines d'explosion à la vapeur (Figure I-18).

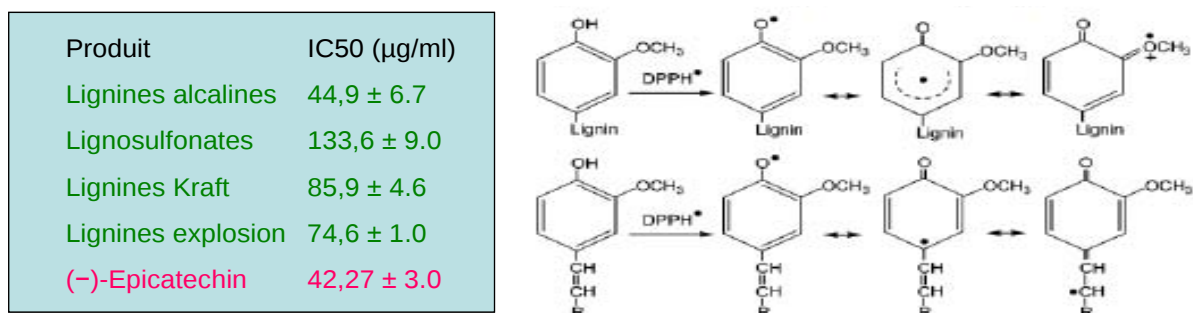


Figure I-18. Comparaison du pouvoir de piégeage des radicaux libres de lignines industrielles à celui de l'épicatéchine (à gauche) et mécanisme de piégeage du radical DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl) par les lignines : formation d'un radical phénoxy puis stabilisation par délocalisation du radical sur le noyau aromatique et sur le groupement méthoxyle (à droite) (Vinardell et al., 2008).

La capacité des lignines à piéger les radicaux libres repose sur le transfert du radical de l'espèce oxydée vers les lignines et sur la stabilisation du radical phénoxy formé par délocalisation du radical sur le noyau aromatique et sur la chaîne aliphatique. La présence d'un groupement méthoxyle sur le noyau aromatique favorise la stabilisation du radical (Figure I-18). Il a été montré à l'aide de fractions de lignines organosolubles que le piégeage des radicaux était positivement corrélé à la proportion de fonctions phénols libres et négativement corrélé à la masse molaire moyenne (Pan et al., 2006). La corrélation avec la proportion de phénols libres est en accord avec le mécanisme de piégeage des radicaux libres

par formation de radicaux phénoxy comme indiqué précédemment. La corrélation négative avec la masse molaire moyenne peut s'expliquer par une augmentation de la proportion de phénols libre en fonction du degré de dépolymérisation des lignines, suite à la rupture de liaisons éthers. Ainsi, les fragments de plus faible masse molaire sont les plus riches en phénols libres et donc les plus aptes à piéger les radicaux. L'ensemble de ces données permet d'expliquer la plus forte activité des lignines alcalines de graminées : elles présentent une forte proportion de groupements méthoxyles portés par le noyau aromatique (~ 50 % des unités substituées par 2 méthoxyles et ~ 50 % substituées par 1 méthoxyle), une forte proportion de fonctions phénoliques libres et une faible masse molaire comparée à celle des lignosulfonates. La présence possible d'acide férulique résiduel étherifié sur les lignines ou libre peut également contribuer à cette activité anti-radicalaire. En effet, l'acide férulique est connu pour son fort pouvoir antioxydant (Graf, 1992). A côté du piégeage des radicaux libres, l'oxydation des composés phénoliques en acides et aldéhydes est un autre mécanisme possible à la base des propriétés antioxydantes (Murcia et Martinez-Tome, 2001).

Lorsque les lignines sont incorporées à une matrice thermoplastique, Kosikowa et al. (2006) montrent que les lignines peuvent agir soit comme stabilisants, soit comme initiateurs de la dégradation du polymère en fonction du type de lignine et de son taux d'incorporation. Ces effets antagonistes sont liés à la nature radicalaire des réactions d'oxydation. Incorporées en quantité importante, les lignines initient des réactions radicalaires conduisant à la dégradation oxydative du polypropylène par l'intermédiaire de radicaux hydroperoxydes. Présentes en quantité plus faible, elles piègent les radicaux libres et protègent la matrice polymérique contre une oxydation. Ainsi, l'effet photostabilisant d'une lignine d'explosion à la vapeur est comparable à celui de stabilisants commerciaux lorsque elle est incorporée à la hauteur de 2% (p/p). Outre cet effet antioxydant, la capacité des films à absorber les UV est citée par ces mêmes auteurs dans leur brevet. Pouteau et al. (2003) montrent que la capacité des lignines à stabiliser la matrice de polymère repose sur la compatibilité des lignines avec cette matrice et sur la proportion de lignines miscibles. Les fractions de lignines de faibles masses molaires, davantage miscibles à la matrice et probablement plus riches en phénols libres, conduisent à la plus forte inhibition du phénomène d'oxydation.

Outre leurs propriétés antioxydantes, les lignines alcalines de graminées s'avèrent de bons candidats pour la réticulation sous faisceau d'électrons. Incorporées à hauteur de 20 ou 30 % dans une matrice d'amidon de blé thermoplastique (plastification par le glycérol au cours d'un traitement thermomécanique par extrusion monovis), les lignines alcalines sont responsables d'une hydrophobation de surface des films suite à un traitement ionisant par irradiation. Cette hydrophobation se manifeste pour des doses d'irradiation de 400 kGy et conduit à une augmentation de l'angle de contact atteignant un facteur 2 (Figure I-19). On observe en revanche peu d'effet lorsque les lignosulfonates sont utilisés à la place des lignines alcalines de blé ou de bagasse. L'augmentation de l'angle de contact traduit une augmentation du caractère hydrophobe des films. Cette augmentation a été attribuée par Lepifre et al. (2004b) au greffage de composés phénoliques sur les constituants de l'amidon et à la diminution consécutive de la proportion de fonctions hydroxyles polaires. L'étude des systèmes amidon-lignines irradiés et non irradiés a montré que l'irradiation entraînait i) une conversion de l'acide férulique libre, ii) la formation d'oligomères phénoliques extractibles, iii) une diminution du rendement de thioacidolyse diagnostic d'une augmentation de la proportion de liaisons condensées. Ces résultats suggèrent que l'hydrophobation des films est associée à des réarrangements moléculaires impliquant à la fois la fraction polymérique des lignines et la fraction phénolique monomérique. Ils ne démontrent cependant en rien l'existence d'un greffage et n'excluent pas la contribution de modifications physiques de surface, et non chimiques, au phénomène d'hydrophobation.

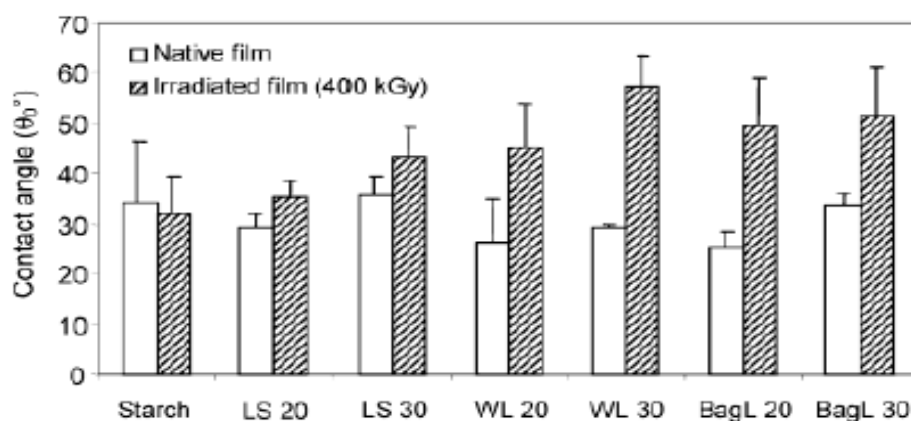


Figure I-19. Impact de l'irradiation sous faisceau d'électron (dose 400kGy) sur la mouillabilité de surface de films d'amidon de pomme de terre contenant 0 (starch), 20 ou 30% de lignosulfonates (LS), lignines alcalines de blé (WL) ou lignines alcalines de bagasse (BagL). L'angle de contact est mesuré pendant les deux premières secondes après le dépôt d'une goutte d'eau. (Lepifre et al., 2004b)

Ce sont des études sur des composés modèles de lignines (alcool cinnamique) et d'amidon (maltotriose) qui ont apporté la preuve qu'un greffage pouvait se produire sous irradiation. Ces résultats sont basés sur des analyses en spectrométrie de masse Maldi-TOF et la proposition de structures de greffage permettant de rendre compte des augmentations de masse des composés après irradiation. Ils portent sur des composés purs et de faible masse molaire, différence majeure par rapport à l'amidon et aux lignines.

Le chapitre suivant s'attache à présenter l'importance de contrôler les propriétés de surface des matériaux et les différents mécanismes gouvernant l'une de ces propriétés : la mouillabilité.

I.3. Contrôle des propriétés de surface de matériaux à base de biopolymères

Le contrôle des propriétés de surface des matériaux biodégradables est primordial dès lors que l'on envisage des applications dans le domaine des plastiques d'emballage (films de caséinates, Audic et Chaufer, 2010 ; films de carraghénanes Karbowiak et al., 2006a), du revêtement des papiers et cartons (Rhim et al., 2006 ; Jonhed et al., 2008), de l'élaboration de matériaux composites par incorporation de fibres (Bodros et al., 2007) ou encore de la conception matériaux biocompatibles à usage médical (polyhydroxyalcanoates, Rathbone et al., 2009 ; Li et al., 2009). En effet, les propriétés de surface ne gouvernent pas seulement l'interaction avec l'eau mais aussi l'imprimabilité, l'adhésion au matériau de revêtement et la résistance au développement microbien.

Parmi ces propriétés, la mouillabilité s'avère particulièrement pertinente pour évaluer, de façon globale et à l'échelle macroscopique, le caractère plus ou moins hydrophile/hydrophobe de la surface d'un matériau et pour prédire ou optimiser ses performances technologiques. Nous nous focalisons ici sur le phénomène de mouillage, les moyens de l'évaluer, puis les paramètres et technologies permettant de le contrôler.

I.3.1. Mouillabilité, angle de contact et énergie de surface

Le mouillage décrit les phénomènes physiques s'opérant lorsque trois phases sont mises en contact : liquide, solide, gaz. Une façon d'étudier la mouillabilité consiste à suivre l'évolution du profil d'une goutte de liquide déposée à la surface et à déterminer l'angle de contact θ formé par la tangente à la goutte et le substrat solide au point triple solide/liquide/air (Lavielle, 1981 ; Myers, 2001 ; Figure I-20a).

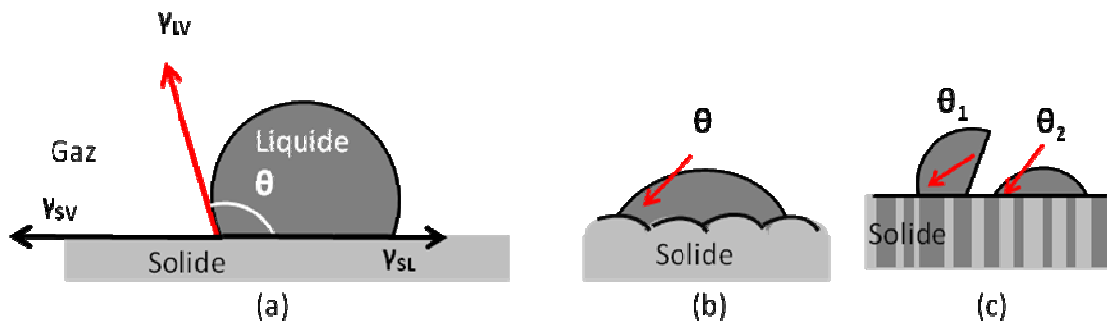


Figure I-20. Angle de contact des différents états de surface : (a) une surface idéale (lisse, plane, homogène) ; (b) une surface rugueuse et homogène ; (c) une surface hétérogène chimique.

Cette technique est la plus répandue et permet notamment de calculer l'énergie libre de surface des solides (Mohammed-Ziegler et al., 2006 ; Yang et al., 2007 ; Sheng et al., 2007 ; Kim et al., 2007 ; Wolkenhauer et al., 2009), paramètre pertinent pour caractériser les interactions moléculaires au sein du solide et entre le solide et le liquide. En effet, il existe une relation (relation de Young-Dupré, 1804) entre l'énergie libre de surface du solide en présence de la vapeur du liquide (γ_{sv}), l'énergie libre superficielle de liquide en présence de sa vapeur (γ_{lv}), l'énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide (γ_{sl}) et l'angle de contact sur le solide. La condition d'équilibre s'écrit :

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (1)$$

Cette condition repose sur l'hypothèse d'une surface idéale lisse et homogène, alors que dans la plupart des cas les surfaces réelles sont rugueuse et chimiquement hétérogène (Figure I-20b, e, c).

La tension ou l'énergie de surface (γ) correspond à l'énergie libre nécessaire existant au niveau de l'interface entre deux phases différentes pour augmenter ou minimiser la surface de contact entre les différents milieux. L'énergie libre de surface du solide est une grandeur macroscopique résultant des interactions ou liaisons parmi les atomes adjacents à l'échelle microscopique, au sein du solide et entre le solide et l'environnement. Elle correspond au travail réversible qu'il faut fournir pour augmenter l'aire de la surface solide d'une quantité égale à l'unité. Le solide est mouillé par le liquide lorsque l'énergie d'adhésion du liquide sur le solide est supérieure ou égale à l'énergie de cohésion du liquide. Quand la pression atmosphérique reste constante, pour une surface d'un solide dans l'air, la tension interfaciale solide/air peut être assimilée à l'énergie de surface du solide γ_s . Alors, la diminution de l'énergie de surface γ_s du matériau correspond à une augmentation du caractère hydrophobe.

I.3.2. Relation entre angle de contact et hydrophobicité

De façon générale, dans le cas du mouillage de la surface par l'eau, on parle de surface hydrophobe pour $\theta \geq 90^\circ$ et de surface hydrophile pour $\theta < 90^\circ$. Plus particulièrement, quand $\theta = 0^\circ$ la surface est totalement mouillée et quand $\theta > 150^\circ$, la surface du solide est dite superhydrophobe. Chacun de ces comportements peut être observé avec les matériaux naturels (Tableau I-7), néanmoins les films obtenus à partir de biopolymères sans modification chimique ni traitement technologique particulier présente un caractère hydrophile assez marqué. De plus, dans le cas des films d'amidon notamment, on observe une large gamme d'angles de contact qui reste néanmoins toujours inférieur à 90° . Cette dispersion des valeurs d'angle de contact peut s'expliquer par l'influence de la teneur en glycérol, plastifiant hydrophile couramment utilisé pour la mise en forme des biopolymères, par l'influence de la nature de l'amidon et par celle des conditions de mise en forme. Dans le cas des films préparés par casting, par exemple les films de carraghénanes, on observe de plus des angles de contact très différents en fonction de la face du film considérée (la surface ayant séché au contact du support est beaucoup plus hydrophobe).

Tableau I-7. Valeurs d'angle de contact mesuré sur des films de biopolymères plastifiés ou non par du glycérol et obtenu par différentes méthodes de mise en forme (extrusion, casting, spin-coating). Comparaison aux valeurs citées pour des matériaux naturels (feuille de lotus, aile d'insecte) et pour des matériaux issus de la pétrochimie (paraffine, polyéthylène basse densité, Teflon).

Nature du biopolymère	Angle de contact	Type de surface	Référence
Protéines de soja	26-33°	hydrophile	Kokoszka et al., 2010a
Caséinate	51°	hydrophile	Audic et Chaufer, 2010
Protéines de lactosérum	28-60°	hydrophile	Kokoszka et al., 2010b; 2010c
Chitosanes	27-59°	hydrophile	Bettini et al., 2008
Amidon	29,8-64,4°	hydrophile	Bangyekan et al., 2006 ; Lepifre et al., 2004 ; Bialopiotrowicz, 2003
Lignines	46-56°	hydrophile	Notley et Norgren, 2010
Zéine	52-72°	hydrophile	Wang et al., 2009
Acétate de cellulose	54°	hydrophile	Bialopiotrowicz et Janczuk, 2002
Arabinoxylane	65°	hydrophile	Phan The et al., 2002
Carraghénanes	40-115°	hydrophile à hydrophobe	Karbowiak et al., 2006
Agar	92°	hydrophobe	Phan et al., 2009
Téflon	105-110°	hydrophobe	Shi et al., 2009
Polyéthylène	105°	hydrophobe	Pieri et al., 2004
Paraffine	111°	hydrophobe	Bialopiotrowicz et Janczuk, 2002
Feuillet de lotus	> 150°	superhydrophobe	Blossey, 2003
Ailes d'insectes	30-170°	hydrophile à superhydrophobe	Byun et al., 2009
Plume d'oiseau	~ 180°	superhydrophobe	Feng et Jiang, 2006

Les films de lignines isolées préparées par la technique du spin-coating conduisent à des valeurs d'angle de contact inférieur à 60° , c'est-à-dire à des surfaces hydrophiles en désaccord avec le caractère hydrophobe couramment prêté aux lignines. La technique du spin-coating permet d'obtenir des surfaces modèles lisses et homogènes. Or il est connu que la topographie de la couche de lignines déposée sur un substrat influence la mouillabilité de ce substrat et l'effet hydrophobant des lignines (Maximova et al., 2004). De plus, les auteurs montrent que les lignines industrielles Kraft sont plus hydrophiles que les lignines isolées par une méthode douce plus respectueuse de la structure native des lignines. On peut donc penser que le caractère hydrophobant des lignines dans la paroi résulte à la fois de la structure des lignines (moins de groupements fonctionnels polaires qu'après isolement) et de la topographie de la couche de lignine sur les fibres. Ainsi, pour pouvoir conférer un caractère hydrophobe aux films d'amidon à l'aide de lignines, il semble nécessaire à la fois de convertir les groupements fonctionnels polaires et/ou de contrôler la topographie de surface.

Les surfaces superhydrophobes observées dans la nature (plume d'oiseau, ailes d'insecte, feuilles, Tableau I-7) présentent toutes une organisation particulière à l'échelle nanométrique qui permet d'atteindre des valeurs d'angle de contact qu'il ne serait pas possible d'atteindre par de simples traitements chimiques. Cet effet, largement documenté, est appelé « effet lotus » et est à la base de réalisation de surfaces synthétiques superhydrophobes bio-inspirées. La mouillabilité de telles surfaces est principalement gouvernée par le paramètre rugosité.

I.3.3. Influence de la rugosité sur le mouillage

La rugosité est une propriété caractérisant les irrégularités de surface d'un matériau aux échelles macroscopiques et microscopiques. La taille, la forme et la distribution de ces irrégularités à la surface représente la topographie. La relation entre rugosité et mouillabilité fait l'objet de nombreuses études, à la fois théoriques et expérimentales. Plusieurs modèles ont été proposés pour prendre en compte la rugosité aux échelles micro- ou nanométriques lors de la description ou de la prédiction de la mouillabilité (Bico et al., 2001 ; Patankar, 2004 ; Yong et Zhang, 2009). Les théories de Wenzl et Cassie introduisent dans l'équation de Young un facteur de rugosité r correspondant au rapport entre l'aire réelle de la surface du

solide et l'aire projetée et reliant le cosinus de l'angle de contact de la surface rugueuse (θ^*) au cosinus de l'angle de contact de la surface idéale lisse (θ) :

$$\cos\theta^* = r \cos\theta \quad (2)$$

Selon cette théorie, la rugosité diminuerait la mouillabilité par l'eau de surfaces hydrophobes (angle de contact $> 90^\circ$) et augmenterait celle de surfaces hydrophiles (angles de contact $< 90^\circ$) par un phénomène d'absorption de l'eau dans les creux. Cependant, ce modèle n'est validé que pour certaines morphologies de surfaces (Sheng et al., 2007) et il n'est souvent pas suffisant pour prédire l'influence de la rugosité sur la mouillabilité. Aucun de ces modèles n'a été jusqu'à présent confronté expérimentalement au comportement de matériaux thermoplastiques à base de biopolymères tels que l'amidon.

La loi de Cassie (Cassie et Baxter, 1944) prend en compte l'hétérogénéité chimique de certaines surfaces réelles (Figure I-20-c) en introduisant la fraction de surface (f_n , $n=1, 2, \dots$) et l'angle de contact correspondant à chacune des phases :

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (3)$$

Ainsi, les mesures d'angle de contact effectuées à l'échelle macroscopique conduisent à des valeurs moyennes des différentes phases en présence à l'échelle microscopique. Une façon de mettre en évidence un effet de la topographie ou d'une hétérogénéité chimique consiste à effectuer des mesures dynamiques d'angle de contact à l'avancée et au recul. L'hystérésis observée traduit l'écart entre le comportement de la surface et celui d'une surface idéale de même composition moyenne (surface lisse et homogène).

La présentation du phénomène de mouillage permet donc d'introduire les différents paramètres à disposition pour augmenter le caractère hydrophobe des matériaux : composition chimique et rugosité. Cependant, la rugosité ne suffit pas à rendre une surface hydrophobe ($\theta \geq 90^\circ$) ou superhydrophobe ($\theta \geq 160^\circ$). Pour un papier buvard, sa surface est très rugueuse, mais il absorbe l'eau. En revanche, pour une surface lisse de Teflon, l'angle de contact de l'eau vaut approximativement 120° . Dans cette dernière situation, pour les matériaux constitués d'une surface hydrophobe, il faut également connaître leur composition chimique.

I.3.4. Méthodes de caractérisation chimique et topographique de la surface des matériaux

La plupart des méthodes d'analyse de surface (Figure I-21) permettent d'établir un profil d'une caractérisation de la surface : la composition chimique et moléculaire, la morphologie et la structure de surface des matériaux sur des épaisseurs variant du micromètre jusqu'au nanomètre.

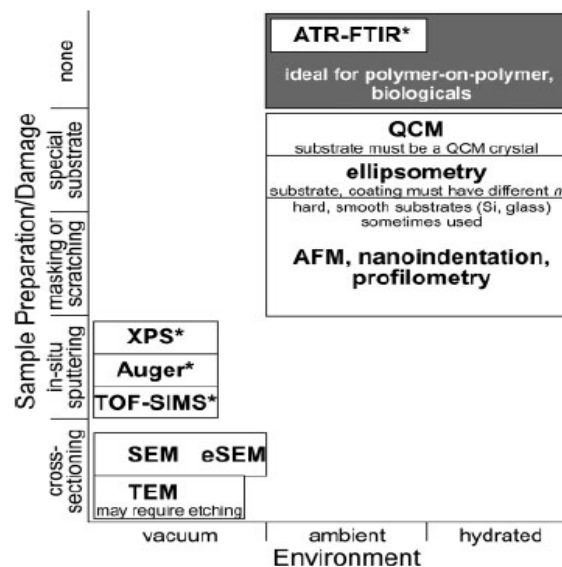


Figure I-21. Comparaison de différentes méthodes de caractérisation d'une surface solide (en abscisse : conditions de mesure ; en ordonnée : mode de préparation des échantillons et d'endommagement de la surface durant la mesure (Kane et. al, 2009))

Le principe général consiste à faire interagir la matière solide avec différents types de faisceaux : **faisceau électronique** (microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM)), **faisceau d'ions** (spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)), **faisceau lumineux** (spectrophotométrie infrarouge (FTIR) et ultraviolet (UV)) ou **rayons X** (spectroscopie de photoélectron X (XPS)). En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques, qui sont détectés et analysés de différentes façons, selon la technique choisie. Le rayonnement analysé doit provenir d'une zone très proche de la surface. Toute méthode fondée sur la propagation ou la diffusion de particules chargées (électrons ou ions) ne peut se concevoir que dans le vide. Si électrons et ions ne proviennent effectivement que d'une couche faible, en revanche, les rayons X, s'échappent généralement d'une zone beaucoup plus importante, sans perte d'énergie.

La spectroscopie XPS (ou spectroscopie électronique pour l'analyse de surface (ESCA)) est une technique basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X mous (énergie $h\nu$ faible, de l'ordre du KeV). Le spectre en énergie des photoélectrons comporte des raies et leur analyse permet d'en déduire la composition chimique de la surface de l'échantillon. La méthode permet la détection de tous les éléments, à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. La profondeur moyenne d'analyse est de 5 nm sous incidence normale et peut descendre jusqu'à la monocouche atomique, en incidence rasante.

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) est une technique fondée sur le bombardement des surfaces par des ions notamment des particules neutres monoatomiques de moyenne et basse énergie (1 à 50 keV). L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions, conduisant à la fois à l'implantation de particules primaires et à la pulvérisation de la cible sous forme de particules, chargées ou non. Ce sont des particules chargées ionisées au cours du processus de pulvérisation ou parfois obtenues par post-ionisation des particules neutres pulvérisées. Ils sont filtrés selon leur masse afin d'accéder à la composition de l'échantillon cible. L'analyse par cette technique permet de mesurer la variation des concentrations atomiques en carbone, oxygène ou atomes spécifiques (fluor, chlore, soufre, etc.) en fonction de l'épaisseur des matériaux. La résolution en profondeur de l'analyse dépend des conditions expérimentales (ions primaires, accélération, etc), mais aussi de la rugosité de la surface.

La méthode la plus rapide et la plus répandue pour l'évaluation de la rugosité consiste à utiliser un profilomètre de type mécanique ou optique. Actuellement, les instruments de mesure normalisés sont des systèmes à contact constitués d'une unité d'avance et d'un palpeur qui balaye la pièce suivant une direction donnée, et sur une certaine longueur. Ce type d'appareil donne des valeurs moyennes et ne renseigne pas de façon détaillée sur la topographie de la surface. A l'inverse, la mise en œuvre de techniques microscopiques telle la microscopie électronique à balayage ou, beaucoup plus récemment, des techniques de microscopie à champ proche (effet tunnel, forces atomique ou magnétique) permet une étude beaucoup plus précise de l'état de surface du matériau. Toutes ces techniques reposent sur

l'acquisition d'un profil à partir duquel on peut obtenir par traitement mathématique différents paramètres statistiques. La microscopie à force atomique (AFM), créée par Binnig et al. (1986), exploite les interactions entre les atomes de l'extrémité d'un matériau sonde et les atomes les plus proches de la surface pour fournir directement la hauteur du relief suivant une direction Z. Quand la pointe de la sonde (sous forme pyramide ou fils) est suffisamment proche de la surface (une distance de l'ordre de quelques Å à quelques dizaines de nanomètres), elle va se trouver dans le champ de force de la surface.

- (i) Si le bilan des forces est une force attractive, la pointe est attirée, la distance pointe surface va diminuer.
- (ii) Si le bilan des forces est une force répulsive, la pointe est repoussée, la distance pointe surface va augmenter.

Il existe plusieurs paramètres permettant de caractériser la rugosité (moyennes arithmétique ou quadratique, hauteur maximale des pics ou profondeur maximale des vallées, Tableau I-8).

Tableau I-8. Paramètres de la rugosité de surface d'après différentes normes (Legrain, 2006).

Paramètre	Description	Définition	Diagramme
R_a (RMA) DIN 4768/1	Rugosité moyenne arithmétique	$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y(x) dx$ Moyenne arithmétique de toutes les distances absolues du profil de rugosité R mesurée à partir de la ligne médiane du profil sur la longueur d'évaluation l_m	
R_q (RMQ)	Rugosité moyenne quadratique	$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y^2(x) dx}$ Moyenne quadratique de toutes les valeurs du profil de rugosité R calculée sur la longueur d'évaluation l_m	
R_z (DIN 4768)	Rugosité moyenne des profondeurs	$R_z = \frac{1}{5} (R_{z1} + R_{z2} + R_{z3} + R_{z4} + R_{z5})$ Moyenne des profondeurs de rugosité de 5 zones d'évaluations successives l_e	
R_p	Hauteur maximale des pics	Ici, $R_p = R_{p0}$ Hauteur maximale du profil de rugosité R au-dessus de la ligne moyenne sur la longueur d'évaluation l_m	
R_v	Profondeur maximale des vallées	Ici, $R_v = R_{v4}$ Profondeur maximale du profil de rugosité R en dessous de la ligne moyenne sur la longueur d'évaluation l_m	

Ces paramètres sont calculés à partir du relevé topographique de la surface. L'AFM offre l'avantage de ne pas nécessiter une préparation trop compliquée de l'échantillon et de ne pas l'endommager. C'est une technique de choix pour l'étude de matériel biologique tel que

l'ADN ou les protéines. Il est possible de travailler en milieu liquide, sous vide à température ambiante ou à froid. De plus, elle permet dans certaines conditions une résolution jusqu'à l'échelle atomique. Cette technique est de plus en plus répandue pour l'étude de films de biopolymères (ex. : amidon, zéine, cellulose) ou elle permet non seulement d'étudier la topographie mais aussi de mettre en évidence des phénomènes d'orientation ou de séparation de phase (Yoshino et al., 2000 ; Rindlav-Westling et Gatenholm, 2003 ; Ghanbarzadeh et Oromiehi 2008 ; Mathew et Abraham, 2008 ; Gosh et al., 2009). Ainsi par exemple, cette technique appliquée à l'étude de films obtenus par casting montre que l'amylopectine conduit à des surfaces beaucoup plus lisses que l'amylose ou l'amidon non fractionné (Rindlav-Westling et Gatenholm, 2003). Les auteurs attribuent cette différence de rugosité à l'absence de cristallinité des films d'amylopectine, la cristallinité dans la masse du film étant supposée influencer la topographie de surface. Tous les films présentent en outre des aspérités de quelques dizaines de nanomètres de large et de quelques nanomètres de haut. Des analyses XPS de la composition de surface par montrent un enrichissement global de la surface en azote qui permet d'attribuer de façon hypothétique les aspérités à la migration de protéines en surface. Cette hypothèse est en accord avec l'analyse de surface par spectrométrie de masse (ToF-SIMS). Comme la plupart des études conduites sur films de biopolymères, cet exemple montre que l'interprétation des observations d'AFM nécessite la mise en œuvre de méthodes complémentaires de caractérisation chimique de la surface. Elle apporte en outre des informations à une autre échelle que la microscopie électronique à balayage. Ainsi, alors que les images SEM indiquent des surfaces lisses et homogènes pour un film d'amidon, l'observation AFM révèle des ondulations caractéristiques de fantômes de grains d'amidon avec des hauteurs de l'ordre de la centaine de nanomètres et des largeurs de quelques micromètres (Mathew et al., 2006).

Les méthodes d'analyse chimique de surface s'avèrent donc indissociables de l'étude de la topographie de surface. Elles permettent en outre d'étudier l'influence de la composition chimique sur l'énergie libre de surface du matériau. En effet, cette énergie libre est conditionnée par la présence à la surface de groupements fonctionnels susceptibles d'interagir entre eux et/ou avec l'eau.

I.3.5. Calcul de l'énergie de surface

Pour aller plus loin dans l'évaluation du caractère hydrophobe des surfaces solides, il est possible d'exploiter les mesures d'angle de contact pour calculer l'énergie de surface du solide et éventuellement ses différentes composantes (polaires et apolaires). Cette exploitation est réalisée sur de nombreux matériaux y compris, plus récemment, sur des matériaux d'origine biologique tels que le bois et les films de biopolymères. Elle permet d'évaluer la contribution des différents types d'interactions au phénomène de mouillage (liaisons hydrogène, interactions acide-base, interactions dipôle-dipôle).

La tension interfaciale liquide-gaz γ_{LV} est connue sur un liquide donné dans l'air (γ_L). En revanche, γ_{SL} , une fonction de γ_S et des interactions spécifiques entre le liquide et le solide, reste inconnue. Il existe plusieurs méthodes de calcul de l'énergie de surface à partir des valeurs d'angle de contact. Ces méthodes reposent sur différents modèles de description de la surface et de ses interactions avec le liquide. Le modèle de Fowkes (1972) est très répandu pour la caractérisation de surface de biopolymères. Fowkes a décomposé l'énergie de surface totale en la somme d'interactions intermoléculaires considérées comme indépendantes. De façon générale, parmi les milieux interfaciaux, il n'existe pas de liaison forte, donc, l'interaction peut être dispersive (γ^d) ou polaire (γ^p). La tension interfaciale est définie comme :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d * \gamma_L^d)^{1/2} \quad (4)$$

avec,

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \text{et} \quad \gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (5)$$

Dans ce cas, le travail d'adhésion entre la phase solide et liquide est décrit comme la moyenne géométrique des composantes dispersives :

$$W_{SL} = 2(\gamma_S^d * \gamma_L^d)^{1/2} \quad (6)$$

Fowkes s'est focalisé aux forces de dispersion qui existent entre les atomes et les molécules. En revanche, les forces polaires se localisent parmi le même type des molécules, lesquelles peuvent être considérées comme négligeables.

Owens et Wendt (1969) ont étendu l'approche de Fowkes aux liquides polaires (e.g : eau) pour compter le travail d'adhésion provient des composantes polaires :

$$W_{SL} = 2*(\gamma_S^d * \gamma_L^d)^{1/2} + 2*(\gamma_S^p * \gamma_L^p)^{1/2} \quad (7)$$

A base d'équation de Fowkes et Young, donc, l'énergie de surface est écrite :

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_L * \cos\theta - 2*(\gamma_S^d * \gamma_L^d)^{1/2} - 2*(\gamma_S^p * \gamma_L^p)^{1/2} \quad (8)$$

Avec l'aide de plusieurs liquides différents (au moins un est apolaire) pour la mesure d'angle de contact, les composantes dispersive et polaire de la surface peuvent être déterminées. En plus, pour un liquide apolaire (benzène, diiodométhane, etc.)

$$\gamma_S^d = \gamma_L^d * [1/2 * (1 + \cos\theta)]^{1/2} \quad (9)$$

Van Oss et Good (1994) ont simulé un modèle avec la présence d'acide de lewis. Cette méthode permet d'observer les interactions moléculaires via un processus du donneur à l'accepteur d'électron entre le liquide et solide. Il existe des liaisons hydrogène du fait de la force Lifshitz (Van Oss et al., 1988)- Van der Waals (dispersion, dipôle-dipôle, et dipôle-dipôle induit) dans cette interaction. L'énergie de surface est donc décomposée en une contribution des forces de Lifshitz-Van der Waal (γ^{LW}) et une interaction acide-base (γ^{AB}) :

$$\gamma_{SL} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (10)$$

Le travail d'adhésion lié aux interactions Lifshitz-Van der Waal, est décrit comme :

$$W_{SL}^{LW} = 2 (\gamma_L^{LW} + \gamma_S^{AB})^{1/2} \quad (11)$$

Cependant le travail d'adhésion associé avec les donneurs/accepteurs est contrairement différent que celui provient des interactions Lifshitz-Van der Waal :

$$W_{SL}^{AB} = 2*(\gamma_S^+ * \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- * \gamma_L^+)^{1/2} \quad (12)$$

Donc :

$$W_{SL} = W_{SL}^{LW} + W_{SL}^{AB} = 2 (\gamma_L^{LW} + \gamma_S^{AB})^{1/2} + 2*(\gamma_S^+ * \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- * \gamma_L^+)^{1/2} \quad (13)$$

D'après l'équation de Young, l'équation 12 peut réécrire comme ci-dessous :

$$\gamma_L (\cos\theta + 1) = 2 (\gamma_L^{LW} + \gamma_S^{AB})^{1/2} + 2*(\gamma_S^+ * \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- * \gamma_L^+)^{1/2} \quad (14)$$

Après les 4 méthodes plus répandues sur la mesure à la base des composantes en surface, quelques modèles de l'énergie de surface vis-à-vis d'une détermination statistique sur toutes les interactions existant à interface liquide-solide va être présenter ici. Ce type de méthodes appelées « équation d'état » exprime le travail d'adhésion par un moyen géométrique. L'équation d'état s'exprime selon différents modèles d'approche qui visent à déterminer l'énergie de surface totale d'un solide en prenant en compte de façon globale les interactions existant à l'interface liquide-solide. Les méthodes les plus répandues dans le cadre des équations d'état sont:

- l'approche Zisman (Hellmich et al., 2005) la tension de surface est obtenue par tracer l'ensemble de mesures expérimentales en utilisant différentes solvants ;
- l'approche de Berthelot (Hu et al., 2002): il s'agit de mesure l'angle de contact sur les films auto-assemblés d'alcane thiol dans un substrat en or en présence d'un solvant mélange d'eau-éthanol.

$$\cos \theta = -1 + 2 * (\gamma_s / \gamma_L)^{1/2} \quad (15)$$

- l'approche de Neumann (Kwok et al., 1998) : à base de l'approche de Good et Mittal (1993) ont corrigé l'équation 15 par un facteur ψ qui est obtenu par les mesures sur différentes surface polymériques.

$$\cos \theta = -1 + 2\psi * (\gamma_s / \gamma_L)^{1/2} \quad (16)$$

La valeur de ψ étant peu différente de l'unité, Li et Neumann (Kwok et al., 1998) l'ont exprimée selon une fonction exponentielle :

$$\cos \theta = -1 + 2 (\gamma_s / \gamma_L)^{1/2} e^{-\beta (\gamma_s - \gamma_L)^2} \quad (17)$$

Cette équation a été essentiellement utilisée par Kwok et al. (1998) et Fructus et al. (2005) A partir de mesures réalisées sur différentes surfaces polymères, deux valeur de β relativement voisines ont été obtenues : $\beta = 1,247.10^{-4} \text{ m}^2.\text{mN}^{-2}$ ou $1,135.10^{-4} \text{ m}^2.\text{mN}^{-2}$ (Kwok et al., 1998) sur une quinzaine de surfaces polymères différentes.

Plusieurs articles (Matsushita et al., 2006 ; Walinder et Gardner, 2002) illustrent les différentes méthodes et grandeurs de mesures de l'énergie libre de surface appliquées à différents types de matériaux lignifiés (bois, et résine à base de lignine). La somme de l'énergie libre de surface, en considérant les composants polaires et dispersifs, a montré une large variation entre les différentes espèces du bois. Le caractère acido-basique de tension de surface des fibres de bois a été interprété en termes de présence de composants accepteurs d'électrons ou donneurs d'électrons (Gindl et Tschegg, 2002). Du ce fait, l'énergie libre de surface est essentiellement composée de composants de Lifshitz-van der-Waals. En outre, les substances extractibles du bois, telles que les acides gras, peuvent effectivement donner une propriété oléfine à la surface des fibres (Liu et al., 1998; Takeshita et al., 2000) et donc changer son énergie libre (Saputra et al., 2004).

Il apparaît donc que la composition chimique de la surface du matériau, et plus précisément la nature des groupements fonctionnels présents à la surface, est un paramètre déterminant vis-à-vis du contrôle de l'énergie de surface.

I.4. Contrôle de l'hydrophobicité de surface par des traitements technologiques

I.4.1. Panorama des traitements de surfaces solides

Il existe différentes catégories de traitement de surface solide dont les plus répandues sont rassemblées dans le Tableau I-9. L'objectif de ces traitements est de conférer de nouvelles propriétés de surface aux matériaux en agissant sur la composition et/ou sur la topographie de surface. Le principe des traitements chimiques de surface est de générer des fonctionnalités par des liaisons covalentes. Les modifications chimiques impliquent (Roché, 2008) :

- formation de liaisons covalentes entre les chaînes : c'est la réticulation du polymère.
- formation ou disparition de liaisons insaturées dans la structure moléculaire.
- émission d'hydrogène moléculaire.
- rupture de liaisons C-C à l'intérieur de la macromolécule.

Tableau I-9. Moyens les plus répandus pour réaliser la modification d'une surface solide

Chimique	physique		
	mécanique	radiative	thermique
Oxydation	sablage	Décharges couronne	étirage
Copolymérisation	polissage	Plasma froid	calandrage
Corrosion	grattage	Bombardement électronique	pressage
Revêtement	forgeage	Rayons gamma	
Plasma		Rayons Ultra-violet	

La plupart des traitements physiques ne modifie pas la composition chimique en surface. L'étirage des fibres lignocellulosiques, par exemple, se focalise sur l'orientation des composants sans en modifier la structure chimique. Les traitements thermiques permettent de modifier la surface en élevant la température au-delà de la température de transition vitreuse ou de fusion. Ils peuvent modifier la topographie de surface, la cristallinité des composants et l'orientation de surface. Les traitements mécaniques jouent sur 3 paramètres principaux :

- (i) l'état de surface par l'écrasement du matériau ;
- (ii) les contraintes résiduelles par une déformation plastique hétérogène entre la surface et la sous-couche du matériau ;
- (iii) l'état microstructural par un écrouissage ou par une transformation de phase du matériau traité.

La modification mécanique ou thermomécanique apporte aux métaux, céramiques et polymères des gains en dureté, améliore ou réduit le frottement et offre aux matériaux une forte tenue à la corrosion.

Les surfaces traitées par les rayonnements électromagnétiques, peuvent changer radicalement de comportement d'une surface des matériaux. Grâce à l'implantation d'ions, de photons issus d'un faisceau produit par un accélérateur, ce type des traitements physiques peut donner des nouvelles caractéristiques à la matière modifiée par un transfert d'énergie. Cette modification physique par différents rayonnements est associée à la cascade de déplacement

atomique. Lors d'une irradiation aux ions/photons, une énergie très élevée est transférée par chocs nucléaires aux atomes primaires. Cette énergie est suffisante pour induire des déplacements atomiques et fournir une cascade de collisions. L'ensemble de déplacements atomiques permet d'initialiser les nombreuses réactions chimiques et d'avoir des réarrangements au sein des composants structurels. Selon la densité de puissance déposée par unité de surface, le matériau irradié subit différents types de transformations. Dans le cas de fortes densités d'ionisation, il y aura scission des chaînes avec émission de petites molécules hydrocarbonées. L'absorption des photons par les électrons des matériaux conduit à un échauffement de la matrice par collisions électrons-atomes. Le contrôle de l'énergie déposée sur une surface permet de gérer une élévation en température. L'énergie délivrée à la surface modifiée initialise une interaction gaz-surface de cible ou molécules posées/couche/plasma-surface (Picq, 2000). Elle conduit également à une modification structurale du matériau sur quelques microns d'épaisseur. Les dommages issus de la radiolyse se manifestent par la production d'espèces excitées ou ionisées et par la rupture de liaisons chimiques. Ces espèces ioniques ou radicalaires sont capables de migrer et de réagir, ou de se recombiner via de nombreux processus.

L'utilisation du traitement par radiations permet de modifier la composition chimique et structurale des matériaux sans avoir recours à des solvants organiques. Dans un contexte de pression environnementale croissante (réglementations sur les composés organiques volatils), cette technique est considérée comme un procédé vert. En outre, le traitement par irradiation permet de durcir ou sécher les couches (peinture) polymériques à température ambiante.

Du fait de son faible coût et de la facilité d'optimisation, l'irradiation est largement utilisée pour traiter la surface des matériaux d'emballage, pour former des polymères ou biopolymères tels que polyéthylène, polystyrène et PCL (Khonakdar et al., 2006, Li et al., 2009 ; Passaglia et al., 2009 ; Ramaprasad et al., 2009), pour prétraiter la biomasse lignocellulosique (Taherzadeh et Karimi, 2008), et pour dégrader les polymères synthétiques. En particulier, les différentes irradiations (gamma, électron) ont été utilisées dans le cadre de la valorisation de la biomasse pour l'élaboration de matériaux (Clough, 2001 ; Delville et al., 2002 ; Lepifre et al., 2004b).

Dans le contexte de cette étude, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation d'un traitement par irradiation sous faisceau d'électrons. L'usage de cette technique est favorable à traiter une surface des matériaux : il s'agit de contrôler la profondeur de la pénétration pour optimiser la modification de surface sans avoir de dégradation au sein de matériaux. Si l'énergie délivrée est concentrée à la surface, cela peut amplifier l'abrasion ou l'adhérence de la surface en fonctions des conditions de traitement. En dehors de ces caractères, cette irradiation est plus facile à opérer par rapport aux autres irradiations en ayant une courte excitation. (Tableau I-10 ; Berejka et al., 2007).

Tableau I-10. Comparaison des conditions opératoires relatives aux trois principaux types de traitement par irradiation (Berejka et al., 2007)

Alternative ionizing radiation sources			
	Electron beams	X-rays	Gamma rays
Power source	Electricity	Electricity	Radioactive isotope (mainly Cobalt-60)
Power activity	Electrical on-off	Electrical on-off	5.27 year half-life
Properties	Electrons mass = 9.1×10^{-31} kg	Photons $\lambda = 3 \times 10^{-10}$ m	Photons (1.25 MeV) $\lambda = 1 \times 10^{-12}$ m
Emission	Unidirectional (can be scanned and bent by magnets)	Forward peaked	Isotropic (cannot be controlled)
Penetration	Finite range	Exponential attenuation	Exponential attenuation
Maximum penetration	38 mm from 10 MeV (industrial purposes; entrance = exit at unit density)	~400 mm	~300 mm
Dose-rate	360,000 kGy/h 100 kGy/s	960 kGy/h 0.27 kGy/s	10 kGy/h 2.8×10^{-3} kGy/s

I.4.2. Hydrophobation de la surface des films de biopolymères

Si les matériaux à base de biopolymères présentent généralement des avantages en termes de biodégradabilité et de certaines propriétés spécifiques (ex. : comestibilité et activité antimicrobienne), il est cependant souvent nécessaire d'améliorer et d'ajuster leurs propriétés de surface en fonction des applications ciblées. Ainsi de nombreux efforts ont été réalisés pour diminuer l'hydrophilie de surface et améliorer les propriétés fonctionnelles de thermoplastiques à base d'amidon pour des applications de type « emballage ». Les différentes stratégies mise en œuvre ne sont pas spécifiques de l'amidon et sont appliquées également à d'autres types de polymères et notamment de polymères d'origine pétrochimique.

Une première approche consiste à agir sur le paramètre « rugosité » pour conférer notamment un caractère superhydrophobe sans modifier chimiquement la surface (Lee et Michielsen, 2007). Une seconde stratégie consiste à modifier chimiquement l'amidon par immersion dans le milieu réactionnel. Une estérification par l'anhydride dodécyl succinique permet par exemple d'obtenir un angle de contact de 82°, contre un angle de 57° avant traitement (Zhou et al., 2009). Dans une approche de chimie verte selon Anastas et Warner (1998), cette stratégie de modification présente l'inconvénient d'avoir recours à des réactifs chimiques non renouvelables et de générer des co-produits. C'est pourquoi se développent parallèlement des stratégies de traitement physique de surface, tel que le traitement par plasma ou le traitement sous rayonnement ionisant. Dans le cas du traitement par plasma, le matériau est mis en contact avec un gaz partiellement ionisé incluant des particules chargées, des électrons et des particules neutre réactives. La fonctionnalisation du matériau dépend de la nature du gaz et des conditions opératoires. Ainsi, en utilisant le dioxygène, il est possible d'augmenter le caractère hydrophile de la surface de matériaux à base de chitosane en générant des groupements carbonyles à la surface (Ogino et al., 2008). Au contraire, l'utilisation de l'hexafluorure de soufre pour le traitement par plasma de films d'amidon permet d'obtenir des surfaces très hydrophobes (angle de contact supérieur à 100° ; Bastos et al., 2009). Dans ce cas, l'effet est dû de façon combinée à l'incorporation de fluorure à la surface du matériau, à la réticulation de l'amidon en surface et à l'augmentation de la rugosité de surface. L'impact de l'incorporation de fluorure sur la compatibilité du matériau avec l'environnement et notamment sur sa biodégradabilité n'est pas pris en compte dans cette étude. Les traitements physiques par des rayonnements à haute énergie permettant de traiter en continu le matériau sont particulièrement bien adaptés pour ajuster à façon les propriétés de surface des polymères (Clough, 2001).

Comparé aux autres traitements par rayonnement (UV, ions, gamma ou X-ray) l'irradiation sous faisceau d'électron possède plusieurs avantages : un faible coût, une meilleure sécurité et une possibilité de couvrir une large gamme de profondeur de pénétration grâce à la large gamme d'énergie produite par accélérateur (Lepifre et al., 2004b ; Zhao et al., 2003). Dans l'industrie, la gamme d'énergie de l'accélérateur des faisceaux d'électron utilisée

est de 150 à 300 keV pour générer un traitement de surface. Actuellement dans l'industrie, pour générer la plus profonde pénétration en surface, l'énergie nécessaire est autour de 1,5 MeV pour produire un revêtement en surface. Les appareils fournissant des faisceaux de plus haute énergie (10 MeV) sont utilisés pour la stérilisation. L'accélérateur des faisceaux d'électrons a un haut débit de dose qui permet d'avoir un court temps d'opération.

L'application des doses dans la gamme 100 à 400 kGy permet de greffer sur l'amidon des molécules comme l'allyl urée (Hwang et Park, 2003) ou l'alcool cinnamique (Grasselli et al., 2003). Cet effet est également exploité pour fonctionnaliser des polymères synthétiques tels que le poly (vinyl alcool) (Alberti et al., 2005), le polypropylène (Netravali et al., 1999), le PVDF (Safrany et Deelder, 1999) et la cellulose (Kemmons et al., 1993). Lepifre et al. (2004b) ont montré qu'une irradiation à 400 kGy en présence de lignines alcalines permettait de diminuer la mouillabilité de films d'amidon de pomme de terre sans nuire à leur biodégradabilité. Les résultats montrent que les composés phénoliques de faibles masses molaires conditionneraient la réactivité des systèmes et seraient impliqués dans des réactions de condensation durant l'irradiation. Par ailleurs, une investigation parallèle mettant en œuvre des composés modèles d'amidon et de lignines a montré qu'un phénomène de réticulation était susceptible de se produire dans le système amidon-lignine. Ce phénomène permettrait d'expliquer l'hydrophobation observée grâce aux tests de mouillage par l'eau. Néanmoins, la contribution d'un changement éventuel de topographie et/ou de morphologie de surface n'a encore jamais été étudiée.

I.4.3. Modifications structurales des polymères sous irradiation

Depuis les années soixante, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'effet des traitements ionisants par rayons X, faisceau d'électrons ou rayon gamma sur la structure de substances organiques et de polymères (Charlesby, 1960 ; Merlin et Fouassier, 1981 ; Olivier et al., 2003). L'effet de l'irradiation sous faisceau d'électrons est fortement dépendant de l'énergie du faisceau et de la dose appliquée (exprimée en Gray : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1} = 100 \text{ rads}$). Sous irradiation, l'énergie transférée aux polymères se traduit en terme d'ionisation et d'excitation des atomes. Suite à ces conditions, les liaisons covalentes du polymère sont

rompues, en représentant comme les paires de radicaux (ex. : $R^{\bullet}/R^{\bullet}$). Afin de connaître la rupture des liaisons pendant l'ionisation, les nombreuses études réalisées ont montré que les scissions ne se font pas complètement au hasard et qu'il existe des règles de sélectivité (Fossey et al., 1993). Ainsi, pour une chaîne d'hydrocarbure, les liaisons R-H sont coupées plus fréquemment que les liaisons R-R. Le radical $H^{\bullet}$ peut être formé par arrachage d'un atome d'hydrogène à une chaîne voisine. Pour la biomasse, ce radical provient principalement d'une radiolyse l'eau. La recombinaison entre les radicaux peut créer des liaisons covalentes entre les chaînes qui permet de former des liaisons insaturées (Balanzat et al., 1996 ; Gillen et Clough, 1991 ; Grasselli et Betz, 2005) ou des réseaux réticulant selon l'injection d'énergie.

D'après différentes études, trois réactions chimiques (réticulation, greffage, scission) sont observées en surface au cours d'un bombardement d'ions sous vide ou en présence des gaz inerts. Pour une irradiation d'ions dans l'air, la surface des matériaux peut être oxydée. Bien que les savoir de l'effet du traitement par faisceaux d'électrons sur les lignines soient en cours d'étude, le comportement du polystyrène traité par même façon peut nous aider à comprendre l'impact d'irradiation. Quand le PS est irradié sous vide aux électrons ou aux gammas, sa masse moléculaire augmente du fait de la réticulation. Cependant, la présence d'un groupement aromatique confère aux polymères une grande radiorésistance face aux radiations peu ionisante. D'après l'étude de Picq (2000), peu de dégradation ont été déterminé au cours d'irradiation. En dehors d'application sur une chaîne aromatique, plusieurs études ont montré l'effet du même traitement sur la chaîne des matériaux amylicés (Olivier et al., 2003, Bhat et Karim, 2009) pour améliorer leur propriétés par les réactions de greffage ou de réticulation.

Grâce à la haute teneur en eau, les radicaux initialisés de l'eau peut connecter les différentes chaînes glucosidiques pour former un réseau ou conduire à une scission des chaînes. Contrairement au polystyrène, l'amidon est facile à dégrader par les faisceaux d'électrons. Shishonok et al. (2007) a indiqué que l'irradiation sous faisceau d'électrons à des doses différentes (110, 220, 330, 440 kGy) dans l'air ne conduit qu'à une modification de la cristallinité des granules d'amidon de pomme de terre sans toucher à leur composition chimique. La solubilité des amidons dans l'eau froide en est augmentée (Figure I-22).

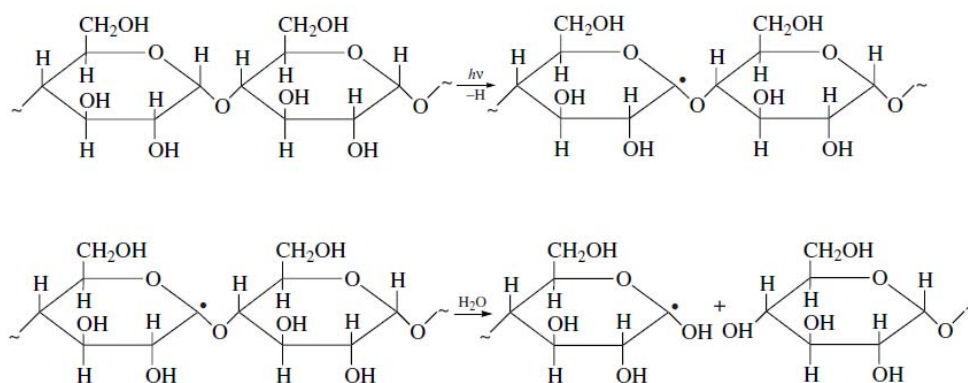


Figure I-22 : Réactions possibles pendant le traitement des grains d'amidon de pomme de terre sous faisceaux d'électrons.

Par ailleurs, quels que soient les polymères, toutes les irradiations s'accompagnent d'une production de petites molécules gazeuses (Chapiro, 1988 ; Chang et Laverne, 2001) dépendant de la nature chimique du polymère (Tableau I-12). Quant aux biomasses lignocellulosiques, cette production des gaz (CO_2) a été déterminée après intervenir la modification superficielle de la fibre cellulosique sous irradiation d'électrons (Choi et al., 2008).

Tableau I-11. Quelques exemples étudiés sur les gaz émis par différents polymères irradiés sous faisceau d'électrons (Chapiro, 1988, Chang et Laverne, 2001)

Polymère	Gaz formés
Polyéthylène	H_2
Polypropylène	H_2 , CH_4
Poly(métacrylate) de méthyle	H_2 , CO , CO_2 , CH_4
Polyimides	H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2
Polychlorure de vinyle	HCl
Bisphénol	H_2 , CO , CO_2 , CH_4

I.5. Conclusion et perspectives du démarrage de la thèse

Cette étude bibliographique nous montre que les lignines alcalines de graminées possèdent un fort potentiel comme additif fonctionnel dans les matériaux thermoplastiques à base de biopolymères : elles peuvent jouer le rôle d'antioxydant, d'agent réticulant ou encore hydrophobant. Ces lignines ont conservé des spécificités structurales liées à leur origine, avec notamment la présence d'acides *p*-coumarique et férulique. La présence de ces acides *p*-hydroxycinnamiques associés aux préparations de lignines industrielles issues de graminées peut être exploitée et mise à profit pour ce type d'application comme additif fonctionnel. Lors d'une étude précédente, des lignines alcalines issues d'agro-ressources (blé et canne à sucre) ont pu être incorporées à hauteur de 20-30 % dans une matrice d'amidon de pomme de terre plastifiée par du glycérol. Les films obtenus par extrusion, irradiés sous faisceau d'électrons à 400 kGy, présentent une hydrophilie diminuée qui ne permet cependant pas encore d'atteindre les propriétés de surface hydrophobe au sens strict (angle de contact toujours inférieur à 90°).

La littérature nous montre également qu'à côté de la composition chimique de surface, la topographie peut être déterminante vis-à-vis du mouillage du matériau. Elle est sans doute en grande partie responsable du rôle hydrophobant attribué aux lignines dans la paroi végétale. Or cet aspect n'a pas été pris en compte dans l'étude précédente sur l'hydrophobation de films amidon-lignines. Dans quelle mesure la présence de lignines, la mise en forme du film et l'irradiation modifient-elles la topographie des films ? Ces modifications éventuelles ont-elles un impact sur la mouillabilité des films ? Plus précisément, des changements de rugosité permettent-ils d'expliquer la diminution de la mouillabilité des films d'amidon irradiés en présence de lignines ?

Nous avons tenté de répondre à ces questions dans le cadre de mon travail de thèse en associant tests de mouillabilité et détermination de l'énergie libre de surface (méthode de l'angle de contact) à une approche d'imagerie par AFM et SEM et à une caractérisation chimique de surface par microscopie IRTF et XPS. Si les tests de mouillabilité par l'eau ont pu être réalisés systématiquement et en routine, les observations microscopiques ont été appliquées à une sélection d'échantillons pertinents. Les caractérisations chimiques ont, quant

à elles, fait l'objet d'essais préliminaires sur quelques films, en raison de la lourdeur et du coût de mise en œuvre.

Comme nous l'avons souligné dans la synthèse bibliographique, les études sur les propriétés de surface visent généralement à accroître l'hydrophobicité d'une surface déjà hydrophobe ou à conférer des propriétés hydrophobes à un polymère synthétique hydrophile. Peu de données bibliographiques portent sur l'hydrophobation de la biomasse lignocellulosique. Nous avons cherché à convertir dans le cadre de la thèse des surfaces hydrophiles de biopolymères en surface réellement hydrophobes présentant des angles de contact supérieurs à 90°. En prenant comme point de départ les travaux réalisés par Stéphane Lepifre, nous avons combiné trois stratégies : i) utilisation de l'amidon de blé en plus de l'amidon de pomme de terre, ii) optimisation du procédé de mise en forme du matériau avant irradiation et iii) application de doses d'irradiation plus faibles pour privilégier les réticulations aux dépens des réactions de scission. La littérature nous indique en effet que la composition de l'amidon et sa cristallinité peuvent influencer les propriétés de surface de films. L'amidon de blé est connu pour être moins hydrophile que l'amidon de pomme de terre en raison de l'absence de groupements phosphoryles et de la présence d'une fraction lipidique. Par ailleurs, il nous a semblé que la possibilité d'établir des liaisons covalentes entre les constituants de l'amidon et des lignines devait passer par l'obtention d'un système le plus homogène possible. Nous avons eu recours à cette fin à des technologies d'extrusion de type industriel. De plus, d'après les modèles théoriques, on s'attend à ce que la rugosité accroisse la mouillabilité de surface intrinsèquement hydrophiles. Nous avons donc combiné l'extrusion à un post traitement par thermo-pressage de façon à diminuer la rugosité des films.

Enfin, nous avons vu à travers la littérature qu'il existait plusieurs méthodes pour la caractérisation structurale des lignines, la plupart transposées de l'étude des lignines *in planta* et certaines étant en voie de standardisation. Nous avons choisi d'appliquer ce type d'étude aux lignines industrielles avant et après incorporation dans les matériaux. Si elles renseignent sur les modifications générées dans la masse du matériau au sein de la fraction « lignines », elles ne sont pas adaptées à la mise en évidence de structure de greffage entre polysaccharides et lignines à la surface du film. Des développements méthodologiques ont dû être conduits

pour l'étude de la réactivité des acides phénoliques au sein de la matrice de polymère. Des systèmes modèles ont également été conçus pour la validation des méthodes mises au point.

Dans la suite de ce manuscrit, la présentation des résultats de la thèse va s'articuler autour de trois parties :

- Optimisation du procédé de mis en forme
- Etude de l'hydrophobation sous irradiation
- Compréhension des mécanismes moléculaires mis en jeu

En marge de ce travail de thèse, nous avons cherché à élucider la relation entre lignine et hydrophobicité. En effet, si le rôle hydrophobant des lignines dans la paroi des cellules végétales est communément admis, les études *in vitro* décrites dans la littérature nous enseignent que le caractère intrinsèquement hydrophobe des lignines peut être sujet à débat : des surfaces modèles réalisées à partir de lignines industrielles sont hydrophiles, les lignines adsorbées à la surface de fibres de cellulose *in vitro* ne leur confèrent un caractère hydrophobe que pour une topographie particulière, les lignines industrielles incorporées dans une matrice d'amidon ne diminuent la mouillabilité du film qu'après traitement par irradiation. De façon à établir la relation entre teneur en lignines et hydrophobicité de la paroi végétale nous avons étudié une série d'échantillons de paille de blé soumis à une hydrolyse de la cellulose plus ou moins poussée, échantillons ainsi progressivement enrichis en lignines. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication en cours de soumission (Annexe 1) et ne seront pas détaillés ici.

MATERIELS ET METHODES

II. Matériels et Méthodes

II.1. Matières premières, réactifs et solvants

II.1.1. Liste des réactifs, des solvants et des composés purs utilisés

Les tableaux II-1 à II-3 récapitulent les réactifs et solvants ainsi que les composés purs utilisés pour la réalisation de solutions étalon dans le cadre des analyses chromatographiques.

Tableau II-1. Liste des solvants utilisés et leur fournisseur

Solvant	Fournisseur	Qualité
Acétate d'éthyle (AcOEt)	S.D.S	99,8%
Acétonitrile (CH ₃ CN)	CARLO ERBA	Pour CLHP
Acide formique	FLUKA	~98%
Chloroforme	PROLABO	analytique
Dioxane	SDS	99,5%
Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)	SDS	>99,9%
Ether de pétrole	CARLO ERBA	55-58°
Soude (NaOH) en pastilles	PROLABO	98,0%
Méthanol (CH ₃ OH)	SDS	Pour CLHP
Pentane	CARLO ERBA	99,2%
Tétrahydrofurane (THF)	SDS	Pour CLHP stabilisé

Tableau II-2. Liste des réactifs utilisés et leur fournisseur

Réactif	Fournisseur	Qualité
Acétate de Zinc	PROLABO	analytique
Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA)	SIGMA	99+%
Ethérate de trifluorure de bore (BF ₃ éthérate)	ACROS ORGANICS	99,8%
Ethanethiol (EtSH)	ACROS ORGANICS	99+%
Ferrocyanure de Potassium	PROLABO	analytique
Glycérol	ACROS ORGANICS et FLUKA	99%
Pyridine	MERCK	≥99,5%

Tableau II-3. Liste des produits purs utilisés pour les solutions étalon en chromatographie liquide haute performance (CLHP), chromatographie en phase gazeuse (CPG) et chromatographie d'exclusion stérique haute performance (HPSEC).

Etalon interne	Fournisseur	Qualité	Concentration (mg/ml)		
			CLHP	CPG	HPSEC
Acide férulique (Fe)	Fluka	Purum>>98%	~0,075	0,5	0,5
Acide p-coumarique (Pc)	Sigma	analytique	~0,075	0,5	0,5
Acide sinapique (Si)	Fluka AG	Purum	~0,075	0,5	0,5
Acide benzoïque (b)	Extrasynthese	Purum	~0,075	0,5	0,5
Acide vanillique (v)	Fluka AG	Purum	~0,075	0,5	0,5
Acide syringique (s)	Fluka AG	Purum	~0,075	0,5	0,5
Benzaldéhyde (B)	Fluka AG	Purum	~0,075	0,5	0,5
Ethylvanilline (EtV)	Sigma	analytique	~0,075	-	-
Syringaldéhyde	Aldrich	Purité 98%	~0,075	0,5	0,5
Aceto syrignon	Fluka AG	Purum		0,5	
Vanilline (V)	Fluka	Purum>99%	~0,075	0,5	0,5
Nonadécane (C19)	Aldrich	99%	-	0,5	-
Henéicosane (C21)	Fluka	≥ 99,5%	-	0,5	-
n-Docosane (C22)	Sigma	99+%	-	0,5	-
2,5 Diméthoxytoluène	Fluka	>97%	-	-	2
Hydrogénophosphate disodique dihydraté (Na ₂ HPO ₄ , 2 H ₂ O)	PROLABO	>99,5%	-	-	-
Dihydrogénophosphate sodique dihydraté (NaH ₂ PO ₄ ; 2 H ₂ O)	PROLABO	Minimum 99%	-	-	-

II.1.2. Matières premières utilisées pour la préparation des matériaux thermoplastiques

II.1.2.1. Amidons

Des amidons natifs de deux origines botaniques différentes ont été utilisés pour l'obtention des matériaux thermoplastiques : de l'amidon de pomme de terre (P) et de l'amidon de blé (W). Ces échantillons se distinguent par leur rapport amylose/amylopectine, leurs teneurs en protéines et en lipides (paramètres tous plus élevés pour l'amidon de blé) et par leur teneur en eau (plus élevée pour l'amidon de pomme de terre) (Données fournisseurs, Tableau II-4.).

Tableau II-4. Composition globale des échantillons d'amidons (donnée par les fournisseurs)

	Amidon de pomme de terre (P)	Amidon de blé (W)	
Fournisseur	Roquette, France	Chamtor, France	Roquette France
Constituants (% en matière sèche)			
Amylose*	20	26	25
Amylopectine*	80	74	75
Protéines	0,05	0,2	0,2
Lipides	Non	0,7	< 1
Teneur en eau	19,5	10-13	12,5

*Le pourcentage d'amylose et d'amylopectine est exprimé par rapport à la matière sèche de la fraction d'amidon pur

II.1.2.2. Lignines industrielles

Deux échantillons de lignines de graminées (Tableau II-5) ont été utilisés. Ce sont des co-produits de l'industrie papetière fournis par la société Granit SA (Suisse). Ils sont utilisés pour fonctionnaliser les matériaux.

Tableau II-5. Composition globale et conditions du traitement des échantillons des deux lignines (données fournisseurs)

Echantillon	Origine botanique	Qualité	Procédé
Sarkanda (SA)	Canne à sucre (Saccharum munja)	Solide > 90% Teneur en eau < 10 % Cendre < 2 %	T°C Cuisson : 170°C-185°C. Concentration de la soude : 12 %-14 % p. par rapport à la matière première traitée.
Protobind 1000 (M)	Mélange de matières premières paille de blé et résidu de canne à sucre		

Ces deux échantillons se distinguent par la matière première d'origine : résidu sucrier de canne à sucre pour l'échantillon Sarkanda (SA) et mélange de paille de blé et de résidu de canne à sucre pour l'échantillon Protobind 1000 (M). Les lignines ont été isolées par le même procédé alcalin et récupérées par précipitation acide selon un procédé breveté (Abächerli et Doppenberg, 1998). Ces étapes ont néanmoins été conduites à des échelles différentes (échelle pilote pour Sarkanda et échelle industrielle pour Protobind 1000).

II.1.2.3. Fraction extraite de lignines

L'échantillon de lignines M a été fractionné par solubilisation partielle dans un mélange de solvants organiques $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt} = 1/1$ (v/v). L'échantillon (100 g) Protobind 1000 (M) sont mis en suspension dans 500 ml de solvant sous agitation magnétique pendant 1 h. La suspension est filtrée sur un verre fritté de porosité 2 protégé par un filtre en fibre de verre (Whatman, France), puis le résidu de filtration est lavé par 2 fois avec 50ml du même solvant. Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite puis le résidu est lyophilisé afin d'éliminer les traces de solvant résiduel.

II. 2. Caractérisation des lignines

Nous avons caractérisé chimiquement et physiquement les deux échantillons de lignines et la fraction extraite avant de réaliser la mise en forme des matériaux.

II.2.1. Analyse globale

II.2.1.1. Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)

Les mesures par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier ont été effectuées en mode réflexion totale atténuée (ATR), sur un spectrophotomètre (Bio-RAD Excalibur 3000, Netherlands) équipé du logiciel Specac Golden Gate. Les spectres ont été enregistrés entre 500 et 4000 cm^{-1} (résolution de 4 cm^{-1} et 50 balayages) en refroidissant avec de l'azote liquide.

II.2.1.2. Dosage de la lignine Klason

La lignine Klason est dosée selon la méthode gravimétrique de Dence (1992). Un échantillon de 300 mg de lignines industrielles est mis en suspension dans 3 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) 72 % (p/v) pendant 2 heures à température ambiante. La suspension est agitée toutes les demi-heures, puis diluée avec de l'eau (43 ml, V/V) afin d'obtenir une concentration de 5 % en H_2SO_4 pendant 3 heures, à 100°C à reflux afin de poursuivre l'hydrolyse. Le résidu insoluble correspondant à la lignine Klason est filtré sur un creuset de porosité 1 et muni d'un filtre en fibre de verre (Whatman, glass micro fibre). L'ensemble du résidu et le filtre sont séchés une nuit à 100°C dans l'étuve. La masse du résidu est pesée à température ambiante après avoir refroidi à l'abri de l'humidité. La teneur en lignine Klason est corrigée d'après la teneur en cendres déterminée par l'incinération du filtre contenant le résidu sec à 550°C pendant 3 h. Pour chaque échantillon, les essais sont réalisés en double.

La teneur en lignines acidosolubles est déterminée à partir du filtrat précédent homogénéisé par agitation et analysé en spectrophotométrie UV/Visible (UVIKON 941, France) entre 220 et 400 nm.

II.2.1.3. Dosage des sucres neutres constitutifs de la fraction glucidique

La méthode utilisée consiste à doser par chromatographie liquide d'échange d'ions les oses neutres libérés par hydrolyse acide de la fraction glucidique (Dubois et al., 1955). Un échantillon de 10 mg de lignines industrielles est mis en suspension dans 125 μl d'acide sulfurique (72 %) pendant 1 heure à température ambiante puis pendant 2 heures à 100°C après avoir ajouté 1,4 ml H_2O milliQ et 100 μl d'une solution de fucose (étalon interne) à 50 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dans l'eau. La suspension est filtrée sur membrane (0,2 μm , Anotop 10 IC, Whatman) puis conservée au congélateur (-20°C). Le filtrat est analysé par chromatographie échangeuse d'anions couplée à un détecteur ampérométrique pulsé (colonne : 4 x 250mm Carbopac PA1, Dionex, NaOH 4 mM, 1 $\text{ml}.\text{min}^{-1}$, électrode d'or). Les oses neutres (glucose, mannose, arabinose, galactose et xylose) sont dosés par la méthode de l'étalonnage interne utilisant les coefficients de réponse déterminés à l'aide d'une solution de composés de références à 50 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ et en utilisant le fucose comme étalon.

II.2.1.4. Extraction et dosage des composés phénoliques solubles

Différentes méthodes (Tableau II-6) ont été utilisées pour analyser les composés phénoliques de faibles masses molaires des lignines. Ces méthodes diffèrent par le mode d'extraction des composés et par les conditions d'analyses chromatographiques associées (CPG-SM ou CLHP-SM). La CLHP-SM est plus adaptée et favorise la détection des trimères et des oligomères de degré de polymérisation plus élevé.

Tableau II-6. Méthodes utilisées pour l'analyse des composés phénoliques solubles

Mode d'extraction	Suspension dans l'eau puis extraction liquide/liquide par CH ₂ Cl ₂ /AcOEt	Extraction solide liquide CH ₂ Cl ₂ /AcOEt après lavage par le pentane	Extraction ASE par pentane, eau puis CH ₂ Cl ₂ /AcOEt	Extraction solide liquide par méthanol/eau après lavage par le pentane
Méthode d'analyse	CPG-SM			CLHP-SM

A. Extraction en milieu aqueux

Cette première méthode est celle décrite par Lepifre et al. (2004a). Elle consiste à doser les composés hydrosolubles extractibles par le mélange CH₂Cl₂/AcOEt en passant par une première étape de mise en suspension dans l'eau. Une quantité d'environ 300 mg de lignines industrielles est mise en suspension dans l'eau désionisée à pH 3 (acidification par ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique 6 N) puis agitée pendant 2 heures à température ambiante. Puis 1 ml d'une solution d'étalons internes (0,5 mg.ml⁻¹ C19, C21, C22 et 2 mg.ml⁻¹ DMT dans CH₂Cl₂) est ajouté. La suspension est alors extraite par 3 fois 30 ml d'un mélange CH₂Cl₂/AcOEt (v/v). La phase organique est évaporée à sec sous pression réduite puis reprise dans 2 ml de CH₂Cl₂/AcOEt. L'échantillon peut être conservé à 4°C avant l'analyse. La solution est analysée en CPG-SM (Varian 2100) après avoir silylé 4 µl d'échantillon par le BSTFA en présence de pyridine (colonne de polydiméthylsiloxane, 30 x 0,25 mm, 40°C -110°C à +30°C.min⁻¹, 110°C à 200°C à +2°C.min⁻¹, 200°C à 260°C à +3°C.min⁻¹, ionisation I.E. 70eV détection en mode positif). Elle est également analysée en

chromatographie d'exclusion stérique haute performance (HPSEC, colonne Plgel 5 μm 100 Å 600 x 7,5 mm ; THF 1ml.min⁻¹, détection à 280 nm) après évaporation sous flux d'azote et dissolution dans le THF.

B. Extraction en milieu organique

Cette méthode consiste à extraire directement les composés solubles dans un solvant organique ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ v/v ou méthanol/eau) sans passer par l'étape de suspension en phase aqueuse. L'échantillon de lignines industrielles (300 mg) est mis en suspension dans 30 ml de solvant organique ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$, v/v ou méthanol/eau) à température ambiante pendant 1 h sous agitation. La suspension est filtrée sur un creuset muni d'un filtre en fibre de verre, puis évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu est lyophilisé et conservé à l'abri de l'humidité et de lumière à température ambiante avant l'analyse. La lyophilisation a été utilisée pour éliminer les traces de solvant. La fraction sèche extraite par $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ est reprise dans le même solvant de façon à avoir une concentration de 0,5 mg.ml⁻¹ *in fine*. 10 μl de cette solution sont silylés par 100 μl de BSTFA et 10 μl de pyridine, à 40°C pendant 1 heure. Un aliquot de 10 μl d'échantillon silylé est injecté et analysé par CPG-SM comme précédemment (Varian 4000, colonne : VF-1.MS, 15 x 0,25 mm, 40°C à 160°C à +30°C.min⁻¹, 160°C à 260°C à +3°C.min⁻¹, ionisation I.E. 70eV, détection en mode positif). La fraction sèche extraite par le mélange méthanol /eau est reprise dans un mélange MeOH/eau = 80/20 (v/v) de façon à avoir une concentration de 0,05 mg.ml⁻¹ *in fine*. Après filtration sur GH Polypro membrane (0,45 μm , GHP Acrodisc, German), 5 μl d'échantillon sont analysés par chromatographie liquide couplée à un spectrophotomètre de masse avec une détection en mode négatif (CLHP-SM, colonne C18, Hypurity, Thermo électron 5 μm , 150 x 4,6 mm). Les conditions d'analyse par CLHP-SM sont affichées ci-dessous:

	Temps (min)	Débit (ml/min)	Acétonitrile avec 1‰ HCOOH (vol%)	H ₂ O avec 1‰ HCOOH (vol%)
1	0	1,0	12	88
2	45	1,0	95	5
3	70	1,0	95	5
4	75	1,0	12	88
	0	1,0	100	0

L'extraction directe par solvant organique étant susceptible de conduire à la présence de lipides dans l'extrait, une étape préalable de délipidation a été testée : l'échantillon (matière sèche) est lavé par 3 fois 10 ml de pentane sur un creuset muni d'un filtre en fibre de verre, puis séché sous vide pendant 30 min à température ambiante avant extraction par solvant organique comme décrit précédemment.

C. Extraction par «accelerated solvent extraction» ASE

Un dispositif d'extraction accélérée par solvant (ASE, dionex) a été utilisé pour conduire une extraction solide/liquide à partir des lignines, sous pression (107 bars), à température ambiante et en absence d'oxygène (atmosphère de gaz inerte). Une cellule de 1ml est remplie par 150 mg d'échantillon, placé dans le support. L'échantillon est extrait par plusieurs solvants successifs : 1 fois 1 ml d'éther de pétrole puis 3 fois 1 ml d'eau milliQ, puis 3 fois 1 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$, (v/v). Le dernier extrait a été récupéré puis analysé dans les mêmes conditions que l'extrait en milieu aqueux (paragraphe A).

II.2.2. Caractérisation structurale des fractions phénoliques polymériques

II.2.2.1. Analyse des acides phénoliques par hydrolyse alcaline

Les teneurs en Fe et Pc liés sont déterminées après traitement par hydrolyse alcaline selon le protocole de Morrison et al. (1993) en utilisant des solutions de soude de deux molarités différentes. Une hydrolyse douce (2 N) permet d'hydrolyser les esters d'acides *p*-hydroxycinnamiques alors qu'une hydrolyse sévère (4 N) libère en plus les éthers. L'hydrolyse douce est conduite en mettant 50 mg de lignines industrielles en suspension dans 5 mL d'une solution de soude 2 N à température ambiante pendant 20 heures sous agitation magnétique avec une vitesse de 300 rpm. L'hydrolyse sévère est conduite en mettant 50 mg de lignines industrielles en suspension dans 5 ml d'une solution de soude 4N à une température de 170°C pendant 2 heures dans des autoclaves.

Les milieux réactionnels issus de ces deux types d'hydrolyses sont alors soumis aux mêmes procédures pour récupérer les acides *p*-hydroxycinnamiques libérés. Deux méthodes

de récupération ont été mises en œuvre. Dans les deux cas, l'objectif est d'isoler les composés phénoliques de la fraction polymérique solubilisée en milieu alcalin.

D. Extraction classique par solvant:

Après avoir ajouté 1 ml étalon interne (1 mg.ml⁻¹ éthyl vanilline dans MeOH), le milieu réactionnel est centrifugé (1700 rpm pendant 10 min), puis le surnageant est acidifié à pH 2-3 par une solution d'HCl 3 N (pour l'hydrolyse alcaline douce) ou 6 N (pour l'hydrolyse alcaline sévère) avant d'être placé une nuit à 4°C pour assurer la précipitation des polymères (hémicelluloses et lignines alcalin-solubles). Les suspensions obtenues sont alors extraites par trois fois 20 ml d'acétate d'éthyle. Après séchage sur sulfate de sodium (Na₂SO₄), le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu est repris dans 2 ml de méthanol et filtré sur filtre GH Polypro membrane (0,45 µm, GHP Acrodisc, German) en vue de l'analyse par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse (CLHP-SM). Durant toutes les étapes, y compris l'extraction et l'analyse, les échantillons sont conservés au maximum à l'abri de la lumière afin d'éviter la dégradation des acides *para*-hydroxycinnamiques.

E. Méthode dite « Carrez »

D'après Nandutu et al. (2007), les solutions de Carrez (1908) I/II sont utilisées pour simplifier l'extraction des composés phénoliques et également diminuer la consommation en solvant organique. Cette méthode a été transposée ici à l'étude des lignines et fait l'objet d'un projet de publication (Annexe 3). Elle consiste à faire précipiter sélectivement par complexation des hydrocolloïdes présents dans le milieu réactionnel et à maintenir en solution les composés d'intérêt. Après ajout de 1 ml de la solution d'étalon interne (éthyl vanilline, 1mg/ml dans le méthanol), l'échantillon hydrolysé est acidifié par une solution d'acide chlorhydrique. Le pH est ramené à 5-6 en vue de récupérer le maximum des acides férulique et *p*-coumarique sans risquer de former de vapeurs toxiques d'acide cyanhydrique à un pH plus acide. La suspension est mélangée avec 10 ml de méthanol, puis 840 µl de solution Carrez I (solution d'acétate de zinc, 0,1 mol.ml⁻¹) sont ajoutés et vortexés pendant 2 min, puis 840 µl de solution Carrez II (solution de ferrocyanure de potassium, 0,1 mol.ml⁻¹) sont ajoutés

et mélangés pendant 20 s. Le surnageant récupéré après centrifugation à température ambiante (10000 rcp pendant 10 min) est ultrafiltré (0,45 µm GFP, Acrodisc, Gelman) avant analyse par CLHP-SM.

Les extraits obtenus par la méthode d'extraction « classique » et par la méthode « Carrez » sont analysés par CLHP-SM de la façon suivante. La chaîne CLHP (Thermo Electron Corporation) est équipée d'un détecteur UV à barrettes de diode (PDA) (190-600 nm) et d'un spectrophotomètre de masse basé sur une ionisation par électro-nébulisation (ESI) et par une séparation des ions dans une trappe ionique. Le spectre d'ionisation négative par ESI-MS (120-2000 m/z) est enregistré en utilisant un système Finnigan LCQ-DECA-Thermo (Thermo Electron Corporation). La séparation est effectuée sur une colonne de silice greffée C18 (Highpurity, Thermo Electron, 5 µm, 150 x 4,6 mm) grâce aux gradients de solvants suivants :

	Temps (min)	Débit (ml.min ⁻¹)	Acétonitrile avec 1% HCOOH	H ₂ O avec 1% HCOOH
1	0	0,8	5	95
2	5	0,8	9	91
3	15	0,8	9	91
4	22	0,8	11	89
5	38	0,8	18	82
6	40	0,8	18	82
7	41	0,8	80	20
8	49	0,8	80	20
9	0	1,0	100	0

II.2.2 .2. Analyse destructive des lignines par thioacidolyse

Selon le protocole défini par Lapierre et al. (1985), l'analyse par thioacidolyse (dégradation chimique et désulfuration) fournit de nombreuses informations structurales. Les principaux monomères thioéthylés Ar-CHSEt-CHSEt-CH₂SEt (Ar = cycle *p*-hydroxyphényle, gaiacyle, ou syringyle) sont issus des unités de lignines liées uniquement par liaison β-O-4 labile. Leur analyse par CPG-SM informe sur la proportion d'unités phénylpropanes liées uniquement en β-O-4 dans l'échantillon (Figure II-1).

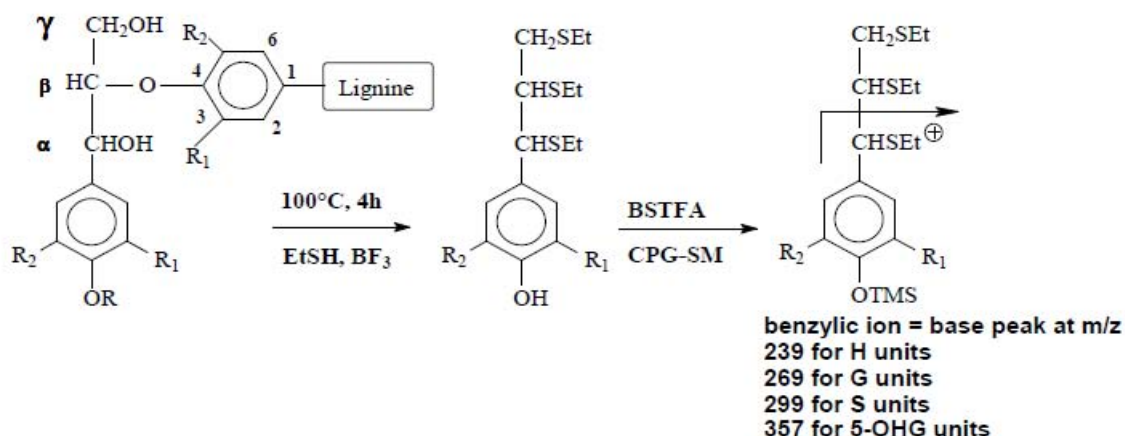


Figure II-1. Principe de la méthode de thioacidolyse. Les trois unités principales H, G, et S engagées uniquement dans des liaisons β -O-4 génèrent des monomères thioéthylés spécifiques. Après silylation (BSTFA), ces monomères sont analysés en CPG-SM ; les chromatogrammes reconstruits sur chaque ion benzylique permettent d'évaluer de manière univoque la fréquence relative des unités générées par ces monomères (Lapierre et al., 1995).

Dix milligrammes de lignines industrielles natives sont placés en présence de 10 ml de réactif de thioacidolyse et de 1 ml d'une solution d'étalons internes (hydrocarbures C19 + C21 + C22, 0,5 mg.ml⁻¹ pour chacun et DMT 2 mg.ml⁻¹). Ce réactif de thioacidolyse est un mélange d'éthanethiol (EtSH, 10 ml), de BF₃ étherate (2,5 ml) et de dioxanne (qsp 100 ml). Les tubes contenant les échantillons, les étalons et le réactif sont placés dans un bain d'huile à 100°C pendant 4 heures. Ils sont ensuite refroidis dans un bain de glace pour arrêter la réaction. Le contenu du tube est alors versé dans un bécher contenant 30 ml de dichlorométhane (CH₂Cl₂), et 5 ml de solution de NaHCO₃ (0,4 M). Le même volume d'eau désionisée que celui contenu dans le tube est ajouté pour rincer le tube et créer une phase aqueuse suffisante à la bonne extraction. Le pH de la phase aqueuse est ajusté à 2-4 avec quelques gouttes de HCl 6 N. Les produits de thioacidolyse de faibles masses (monomères, dimères et petits oligomères) sont alors extraits trois fois 20 ml de CH₂Cl₂. Après séchage sur Na₂SO₄, la phase organique est évaporée sous pression réduite à 35°C. Le résidu final est repris dans environ 2 ml de CH₂Cl₂ en présence de Na₂SO₄.

Le dosage des monomères libérés par thioacidolyse est effectué par analyse des dérivés triméthylsilylés des thioacidolysats en chromatographie en phase gazeuse : 4 μ l du

thioacidolysat sont silylés par 100 μ l de bistriméthylsilyltrifluoroacétamide (BSTFA) et 10 μ l de pyridine à température ambiante pendant au moins 1 heure. L'échantillon silylé (5 μ l) est injecté et analysé par CPG-SM (Varian 2100, colonne : PDMS, 30 x 0,25, 40°C à 180°C à +30°C.min⁻¹, 180°C à 260°C à +2°C.min⁻¹, ionisation I.E. 70 eV, détection en mode positif).

La distribution de masse des produits de thioacidolyse est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (HPSEC) sur une colonne PLgel de copolymères polystyrène-divinylbenzène (Polymer Laboratoires, 5 μ m, 100 Å, linear mixed-bed, 600 x 7,5 mm, THF 1 ml.min⁻¹, détection à 280nm). Le thioacidolysat (500 μ l) est évaporé à sec puis repris dans le tétrahydrofurane (THF) et 10 μ l sont injectés en HPSEC avec une détection en UV (Suckling et al., 1994). Le diméthoxytoluène (DMT, 2 mg/ml dans CH₂Cl₂) est ajouté avant la thioacidolyse comme étalon interne pour normaliser les chromatogrammes provenant d'échantillons différents. L'étalonnage de la colonne PLgel a été réalisé à l'aide d'un kit IGEPAL (Aldrich, France) de copolymères polyoxyéthylène-nonylphényl éther ramifiés de faible polydispersité, dans la gamme de masse moléculaire 200-2000 Da.

II.2.2.3. Analyse structurale des lignines par HPSEC après acétylation

Afin de déterminer la distribution de masse molaire des lignines isolées, une modification chimique consistant à faire réagir l'anhydride acétique avec les groupements –OH en présence de la pyridine comme catalyseur (réaction d'acétylation ; (Figure II-2) est utilisée pour améliorer la solubilité des échantillons dans THF et limiter les phénomènes d'agrégation en vue de l'injection en HPSEC.

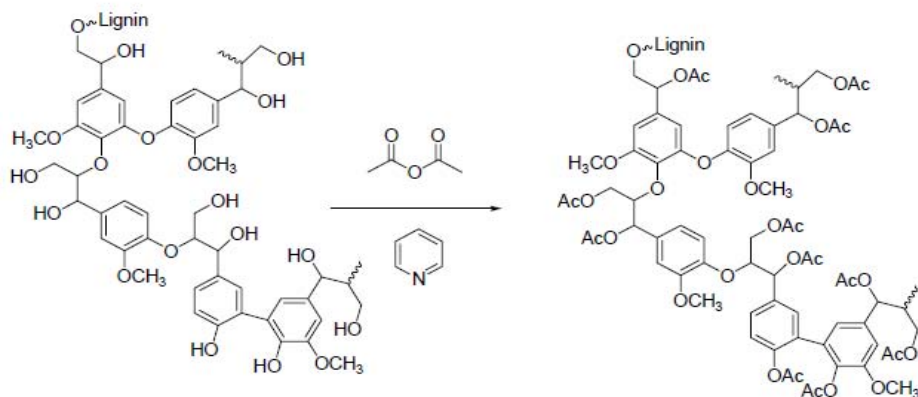


Figure II-2 Réaction d'acétylation des lignines

D'après le protocole décrit par Gellerstedt (1992), l'acétylation exhaustive de l'échantillon est réalisée en dissolvant 50 mg de lignine dans 1 ml de pyridine à l'aide d'un vortex, puis 2ml d'anhydride acétique sont ajoutés à la solution. La réaction se déroule pendant 48 h à température ambiante et à l'abri de lumière. L'excès d'anhydride acétique est détruit par l'addition de méthanol (1 ml) au milieu réactionnel refroidi par de la glace. Après évaporation à sec sous flux d'azote, l'excès de pyridine est éliminé par trois évaporations azéotropiques successives avec 1 ml de toluène. Les traces de toluène sont éliminées par addition de méthanol puis une évaporation à sec. Les échantillons sont lyophilisés et conservés à 4°C avant analyse.

Les échantillons de lignines acétylées sont repris dans le THF pour obtenir une concentration de 10 mg.ml⁻¹, puis placés 30 min dans un bain à ultrason pour parfaire la solubilisation. Les solutions sont ultrafiltrées avec un filtre en GH Polypro membrane (0,45 µm, GHP, Acrodisc) avant d'être analysées en HPSEC. 10 µl sont analysés à température ambiante sur une colonne PL-Gel d'un copolymère polystyrène-divinyl benzène (Polymer Laboratories, 5 µm, 100 Å, type de pore mixed-C, 600 x 7,5 mm) couplée à un détecteur UV (280 nm). Du THF stabilisé filtré (filtre FH, 0,5 µm, millipore) est utilisé comme éluant à un débit de 1 ml.min⁻¹. Un étalonnage est effectué en injectant des étalons de polystyrène de très faible polydispersité, dans la gamme de masse moléculaire 800-1.8 10⁶ Da.

Nous avons vérifié que l'acétylation des échantillons était complète par enregistrement des spectres IRTF en transmission (spectrophotomètre Thermo Nicolet ; 4000-400 cm⁻¹) sur des pastilles d'échantillons de lignines (2-3 mg) en mélange avec le KBr (250-300 mg).

II.3. Mise en forme des matériaux par extrusion

II.3.1. Principe de l'extrusion et paramètres technologiques pertinents

L'extrusion est le procédé de fabrication le plus répandu pour une mise en forme des matériaux thermoplastiques à l'échelle industrielle. Cette technique est également largement utilisée dans l'industrie agro-alimentaire. Nous avons utilisé ce mode de mise en forme pour

produire les matériaux thermoplastiques à base d'amidon et d'amidon-lignine. Le procédé d'extrusion consiste à faire passer une matière première ou un produit à travers un orifice de petite dimension (la filière) sous l'action de la pression engendrée par une ou deux vis (extrudeuse mono-vis ou bi-vis). Généralement, une extrudeuse comporte (Figure II-3) :

- un fourreau réglé thermiquement,
- une ou deux vis parallèles (extrudeuse mono-vis ou bi-vis),
- un moteur à vitesse variable et un réducteur qui entraîne la ou les vis en rotation,
- une filière,
- des dispositifs d'alimentation en produits solides et liquides à débits variables

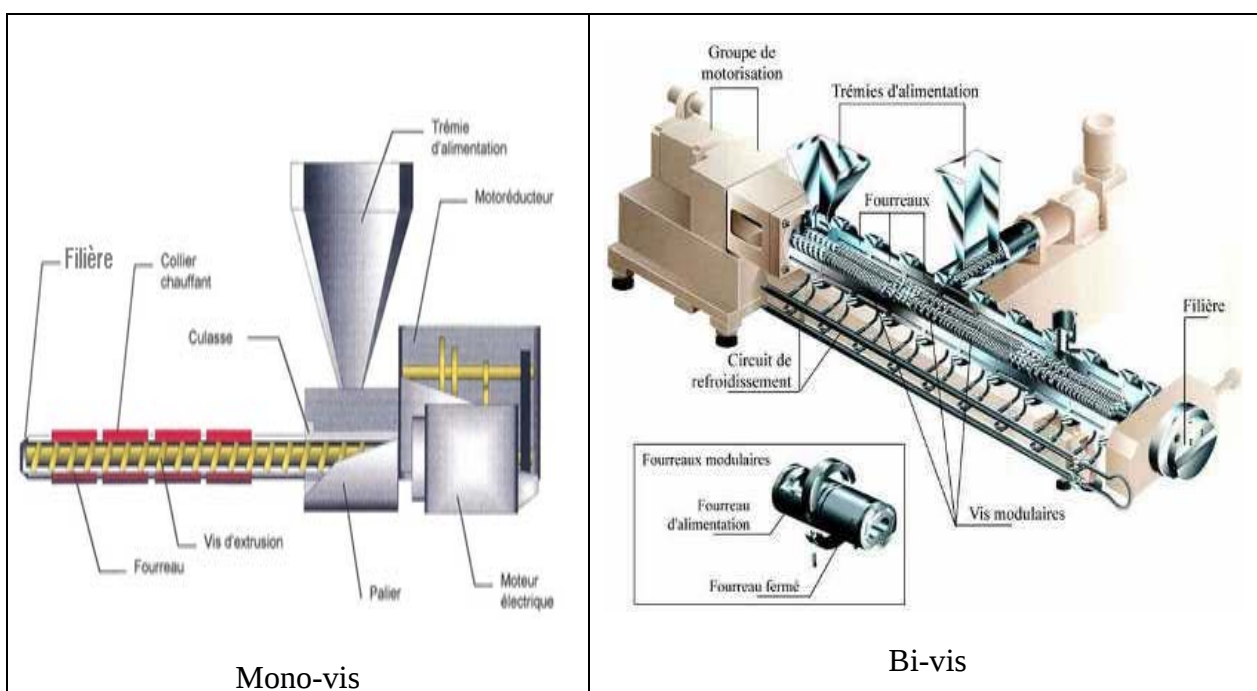


Figure II-3. Schéma général d'une extrudeuse mono-vis (à gauche) ou bi-vis (à droite)

Les produits solides sont introduits manuellement ou par une trémie d'alimentation équipée d'une pompe doseuse pour le réglage du débit. Le mélange est convoyé le long des vis, où il est soumis à des phénomènes thermomécaniques. Le produit final est mis en forme en passant la filière. Les extrudeuses mono-vis et bi-vis diffèrent principalement en terme de mécanisme de transport et de mode d'écoulement de la matière. La géométrie de l'extrudeuse bi-vis rend la compréhension des phénomènes mis en jeu beaucoup plus complexe qu'en

mono-vis, mais elle apporte de nombreux avantages (haut niveau du transport de la matière et dispersion des mélanges, forte contrainte de cisaillement, etc), notamment en fournissant un mélange intense pour favoriser la production à l'échelle industrielle.

Ainsi, en fonction des paramètres technologiques de l'extrudeuse, on peut obtenir des comportements différents pour les mêmes matières premières avec la même condition de mise en forme (température, teneur en plastifiant, pression, débit d'alimentation, vitesse de vis). Les paramètres clés sont le type de vis utilisée (mono-, ou bi-), le type de rotation en cas de bi-vis (co-rotative ou contre-rotative), et la longueur et le diamètre de la vis. La différence de comportement au cours de l'extrusion peut s'exprimer par des propriétés physique et mécanique différentes au niveau du matériau final.

Afin d'étudier les propriétés de surface en fonction du mode d'extrusion, les deux types d'extrudeuses (mono-vis et bi-vis) ont été utilisés dans la partie de mise en œuvre des films thermoplastiques à base d'amidon et amidon-lignine.

Dans la suite de ce manuscrit, le terme « **bande** » désigne un matériau final d'une épaisseur supérieure à 200µm à l'opposé des « **films** » dont l'épaisseur n'excède pas 200 µm. Le type d'extrudeuse utilisé sera distingué par la suite sous deux noms de méthodes différentes : **méthode A (mono-vis)** et **méthode B (bi-vis)**. Dans la méthode A, les bandes sont formées par une extrudeuse mono-vis alors que dans la méthode B, la mise en forme des bandes a été réalisée par la mise en œuvre séquentielle de deux extrudeuses bi-vis et d'une extrudeuse mono-vis. La différence entre les méthodes A et B ne repose pas seulement sur le type d'extrudeuse mais également sur l'échelle de production des films : échelle laboratoire pour la méthode A et échelle pilote transposable à l'échelle industrielle pour la méthode B. Les deux méthodes mettent en œuvre le glycérol comme plastifiant de l'amidon facilitant l'extrusion et permettent d'ajuster les propriétés mécaniques du matériau final. La méthode A a été réalisée au sein de l'UMR FARE à l'INRA-Reims, avec l'aide de Pierre-Yves Mikus. L'extrusion des matières amylacées a été réalisée selon le protocole de Delville et al (2002). La méthode B a été développée au département des polymères à l'école des mines de Douai.

II.3.2. Procédure de mise en forme par extrusion pour l'obtention de bandes

II.3.2.1. Méthode A

A. Prétraitement des amidons granulaires

L'amidon commercial sous forme de poudre (amidon granulaire) est mélangé au glycérol à l'aide d'un mixeur. Le pourcentage massique de glycérol ajouté a été calculé par rapport à la masse de la matière humide d'amidon. Le ratio massique d'amidon/glycérol est égal à 85/15.

B. Prétraitement du mélange amidon granulaire-plastifiant

Le mélange amidon-glycérol est étuvé à 170°C pendant 45 min en remuant toutes les 15 min afin d'éliminer l'humidité. Comme l'amidon est une matière sensible à l'humidité, cette étape permet de contrôler quantitativement la teneur en eau des matières choisies. Les mélanges secs sont écrasés pour obtenir une granulométrie homogène avant le stockage en humidité contrôlée.

C. Conditionnement et incorporation des lignines

Une fois le mélange préparé, il est conditionné à une humidité relative de 50 % à 20°C pendant au moins 24 h pour équilibrer sa teneur en eau. Après conditionnement, 40 g d'échantillon de lignines industrielles sont ajoutés à 160 g d'amidon plastifié conditionné. Le ratio du mélange amidon plastifié/lignine est de 80/20 en masse. Les mélanges amidon-lignines-fraction extractible sont préparés par addition de 5 g de la fraction extractible à 156 g d'amidon plastifié conditionné puis mis en suspension dans l'éthanol. La mise en suspension permet de mieux disperser la faible quantité d'extractibles dans la matrice d'amidon. Ce mélange est séché sous vide pendant une nuit, puis chauffé à 100°C pendant 30 min afin d'éliminer les traces d'éthanol avant d'incorporer 39 g d'échantillons de lignines.

D. Pulvérisation d'eau

Après avoir préparé la formulation, 15-20 % d'eau sont pulvérisés dans toutes les formulations avant extrusion de façon à faciliter l'extrusion, l'eau jouant le rôle de plastifiant au même titre que le glycérol. L'ajout d'eau est calculé par rapport à la masse totale des matières à extruder (formulation).

E. Obtention de bandes par extrusion

L'extrusion des mélanges amidon-glycérol et amidon-glycérol-lignine est effectuée à partir des mélanges conditionnés et humidifiés par une mono-vis à l'échelle de laboratoire Rheo 20,11D (SCAMIA, France) équipée d'un plateau de filière. Le diamètre de vis est de 20 mm avec un ratio L/D (longueur/diamètre) de 11,4. Les températures des différentes zones chauffantes sont ajustées (de l'entrée jusqu'au plateau de filière) à 100°C, 105°C, 110°C, et 115°C.

II.3.2.2. Méthode B

A. Prétraitement des amidons granulaires

L'utilisation de l'extrudeuse bi-vis s'applique à une production à haut débit et nécessite dans notre cas une quantité minimum à 500 g/formulation pour le démarrage de l'extrusion. De ce fait, 5 kg de glycérol ont été ajoutés à 20 kg d'amidon granulaires à l'aide de la bétonnière ALTRAD (Lesaha, SM145S, France). Le ratio du mélange amidon/glycérol est de 80/20 en masse. Après avoir homogénéisé le glycérol, ce mélange séjourne dans la bétonnière couverte par un film en plastique pendant une nuit à température ambiante.

B. Pulvérisation d'eau

Après prétraitement, 2 kg d'eau (10 % de la masse totale de formulation) sont ajoutés dans le mélange amidon/glycérol en tournant la bétonnière. Ce mélange est conservé dans la bétonnière en couvrant d'un film plastique pendant 30 min avant extrusion. Cette dernière étape permet de bien imprégner le mélange d'eau.

C. Pré-extrusion du mélange amidon-glycérol

Afin de mieux déstructurer l'amidon, l'amidon plastifié est pré-extrudé sous forme de jonc après la pulvérisation d'eau. L'extrusion est effectuée en utilisant une extrudeuse bi-vis en mode co-rotatif à l'échelle industrielle (Clextral BC45, France) en ayant 6 zones chauffantes. Le diamètre de vis est 55 mm avec un ratio L/D= 23. Les températures des différentes zones chauffantes sont de 105°C, 110°C, 110°C, 115°C, 115°C, et 120°C depuis l'entrée jusqu'à la filière.

D. Incorporation des lignines et pré-extrusion des mélanges amidon-glycérol-lignines

Une fois les joncs d'amidon extrudés, ils sont transformés en granulés par un granulateur (Xantec, Allemagne) avant d'être mélangés avec les échantillons de lignines. Un mélange contenant 1,6 kg de granulés d'amidon et 0,4 kg d'échantillons de lignines est réalisé puis extrudé sous forme de joncs à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Rheocord 60 (HAAK, France). La longueur de vis a été ajustée pour éviter la dégradation de l'amidon au cours de l'extrusion grâce à un court temps de séjour. Les températures des différentes zones chauffantes sont de 105°C, 110°C, 110°C et 115°C de l'entrée jusqu'à la filière.

E. Obtention de bandes par extrusion

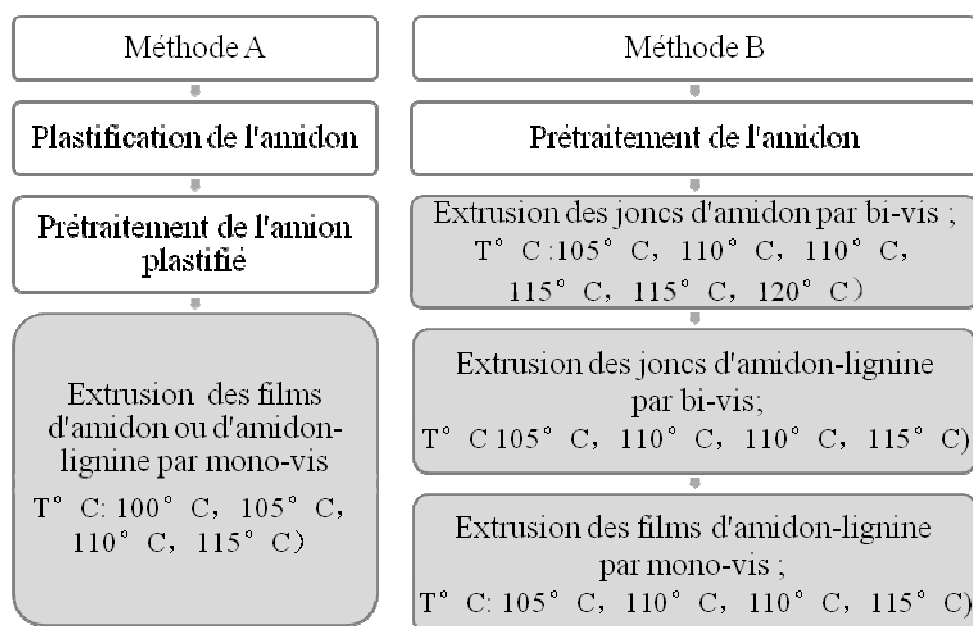
L'extrusion sous forme de bandes des mélanges amidon-glycérol et amidon-glycérol-lignines est effectuée par une extrudeuse mono-vis à l'échelle du laboratoire Rheocord 40 (HAAK, France) équipée d'un plateau de filière. Le diamètre de vis est de 19,05 mm, avec un ratio $L/D=20$. Les températures des différentes zones chauffantes sont de 105°C, 110°C, 110°C, 115°C, et 115°C de l'entrée à la filière. Une calandre (Thermo, France) a été utilisée au cours de l'extrusion afin d'aider et tirer les bandes en sortie d'extrudeuse à température ambiante.

II.3.2.3. Résumé des procédés d'obtention des bandes par les méthodes A et B

Le schéma II-1 résume les différentes étapes d'obtention des bandes par les méthodes A et B. En fonction de la formulation et de la géométrie des extrudeuses, nous avons été parfois amenés à ajuster la vitesse de rotation des vis (initialement fixée à 30-40 tr.min⁻¹) et notamment à la diminuer lorsque la pression en butée excédait la limite. La méthode A, conduite à l'échelle du laboratoire présente l'avantage de ne pas nécessiter une trop grande quantité de matières premières et permet d'obtenir rapidement les matériaux finaux. En revanche, la mise en œuvre d'une étape unique d'extrusion, à l'aide d'une extrudeuse mono-vis, laisse attendre une moins bonne homogénéité des matériaux. A l'opposé, la méthode B est davantage consommatrice de matières premières mais permet a priori d'obtenir des matériaux plus homogènes. Les matériaux obtenus par ces deux méthodes ont servi de

support pour étudier l'influence de la mise en forme et de la morphologie des matériaux sur les propriétés de surface.

Des bandes références ont été réalisées pour chaque méthode de mise en forme. Ce sont des bandes d'amidon sans lignines. La condition de mise en forme est suivie pour chaque méthode utilisée (Tableau II-7).



(T°C : température des différentes zones chauffantes à partir de l'entrée jusqu'à la filière)

Schéma II-1. Comparaison des deux méthodes A et B d'extrusion mises en œuvre.

II.3.2.4. Formulation des bandes amidon-glycérol et amidon-glycérol-lignines

La nomenclature des bandes d'amidon et d'amidon-lignine obtenues découle de la matière et de la méthode utilisée (Tableau II-7). Par la suite, nous parlerons de bandes amidon et amidon-lignines, sans préciser dans la nomenclature qu'ils contiennent du glycérol. Les bandes références (P-A/B, W-A/B) sont également indiquées dans ce tableau.

Tableau II-7. Composition et pourcentage massique des matériels utilisés dans les différentes formulations extrudées. (P- amidon de pomme de terre; W- amidon de blé ; SA- lignine sarkanda ; M- lignine Protobind ; E- fraction extractible)

Méthode	Nom de la formulation	Amidon utilisé (%)		Glycérol (%)	Lignine utilisée (%)		Extractible (E) (%)
		Pomme de terre (P)	Blé (W)		Protobind (M)	Sarakanda (SA)	
A	P-A	85,0	-	15,0	-	-	-
	PM-A	68,0	-	12,0	20,0	-	-
	PSA-A	68,0	-	12,0	-	20,0	-
	PSA-E-A	66,3	-	11,7	-	19,5	2,5
	W-A	-	85,0	15,0	-	-	-
	WM-A	-	68,0	12,0	20,0	-	-
	WSA-A	-	68,0	12,0	-	20,0	-
	WSA-E-A	-	66,3	11,7	-	19,5	2,5
B	P-B	80,0	-	20,0	-	-	-
	PM-B	64,0	-	16,0	20,0	-	-
	W-B	-	80,0	20,0	-	-	-
	WM-B	-	64,0	16,0	20,0	-	-

II.3.2.5. Formulation de bandes modèles

Afin d'élucider les interactions dans le système d'amidon-lignines, des films modèles ont été créés en simplifiant le système de façon à n'avoir en présence que la matrice d'amidon plastifiée par le glycérol et un, deux ou trois composés phénoliques purs représentatifs des fonctions portées par les constituants des lignines (Tableau II-8). Les bandes correspondantes sont obtenues par extrusion en ajoutant à la place des lignines dans les matrices d'amidon les composés phénoliques suivants :

- acides *p*-hydroxycinnamiques commerciaux : Pc et Fe.
- alcools *p*-hydroxycinnamiques : alcool coniférylique, représentatif des unités G-guaïacylpropane et alcool sinapylique, représentatif des unités S-syringylpropane.
- ester d'acide férulique 6-O-féruloyl-glucoside (Glu-F) fourni par un partenaire de l'Académie des Sciences Slovaque.

Les conditions d'extrusion de la méthode A sont appliquées en utilisant les joncs d'amidon obtenus par la méthode B.

Tableau II-8. Composition et pourcentage massique des matériels utilisés dans les différentes formulations extrudées. (P : amidon de pomme de terre ; W- : amidon de blé ; G : guaïcylpropane ; S : syringylpropane ; Glu-F- 6-O : féruloyl-glucoside, Pc : acide *p*-coumarique ; Fe : acide férulique)

Méthode d'extrusion	Nom de la formulation	Jonc d'amidon utilisé (%)		Acide hydroxycinnamique (%)			Monolignol (%)	
		P-B	W-B	Fe	Pc	Glu-F	G	S
A	PFP-11	97,0	-	1,5	1,5	-	-	-
	PFP-12	97,0	-	1,0	2,0	-	-	-
	PFP-21	97,0	-	2,0	1,0	-	-	-
	PFP-35	99,8	-	0,09	0,15	-	-	-
	WFP-11	-	97,0	1,5	1,5	-	-	-
	WFP-12	-	97,0	1,0	2,0	-	-	-
	WFP-21	-	97,0	2,0	1,0	-	-	-
	WFP-35	-	99,8	0,09	0,15	-	-	-
	PG	99,5	-	0,5	-	-	-	-
	PGS	99,0	-	-	-	-	0,5	0,5
	PGFP	98,8	-	0,1	0,1	-	0,5	0,5
	P-GluF	99,5	-	-	-	0,5	-	-

II.3.2.6. Conditionnement des bandes obtenues par extrusion

En vue des traitements de surface, toutes les bandes ont été conditionnées à humidité et température contrôlées (58 % d'humidité relative, à $23 \pm 2^\circ\text{C}$) dans des enceintes hermétiques (Bio Fisher, France) où l'hygrométrie est contrôlée par une solution saturée de NaBr. Le temps de conditionnement dépend de la méthode choisie :

- Méthode A : 3 jours, 7 mois
- Méthode B : 7 jours, 6 mois, 12 mois

Les bandes modèles sont stockées dans les mêmes conditions pendant 6 mois avant l'irradiation. Les joncs d'amidon obtenus par la méthode B sont stockés à -20°C avant l'extrusion des films modèles. De façon à ne pas contaminer la surface des matériaux, toutes les bandes sont manipulées soigneusement à l'aide de gants et pinces.

II.4. Traitements de surface

Deux types de traitements de surface ont été appliqués : un traitement thermomécanique par thermo-compression et un traitement par irradiation sous faisceau d'électrons. L'objectif de la thermo-compression est de diminuer la rugosité de surface de façon à étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés de surface avant et après irradiation. Elle conduit en outre à des matériaux d'épaisseur plus faible que les bandes permettant une pénétration complète du faisceau d'électrons lors de l'irradiation. Ces matériaux sont appelés « films » par la suite.

II.4.1. Obtention des films par thermo-compression

Une fois équilibrés en humidité, les bandes sont converties en films par thermo-compression grâce à une presse chauffante hydraulique dans les conditions indiquées dans le Tableau II-9. Des morceaux de bandes d'environ 3 x 3 cm sont découpés puis placés entre deux surfaces lisses de feuilles de plastique (polyéthylène téréphtalate (PET), 3M, France) avant thermo-compression à température et pression contrôlées. L'influence de la nature des feuilles de plastique a été étudiée à l'aide de bandes préparées par la méthode B en utilisant le téflon, le polyamide et le PET comme supports de thermo-compression (films plastique fait à l'école des mines de Douai). Tous les films sont alors stockés dans les mêmes conditions que les bandes extrudées (cf. II.3.2.6) avant analyse et irradiation.

Tableau II-9. Conditions du traitement de thermo-compression des bandes

	Méthode A	Méthode B
Conditionnement	20°C, 50% HR, 48 h	20°C, humidité ambiante, 48 h
Condition de la thermo-compression	250 bars, 120°C, durant 5 s	160 bars, 110°C durant 3 min
Feuille plastique	PET	PET, Téflon, PA
Machine	Presse thermique expérimentale	Doluets 383, France

II.4.2. Irradiation des bandes et films sous faisceau d'électrons

Après stockage à 58 % HR pendant la durée indiquée au paragraphe II.3.2.6 les bandes provenant de la méthode B sont irradiées à 200 et 350 kGy à l'aide d'un faisceau d'électrons

présentant une tension d'accélération de 180 keV (CB150, Energy Sciences Inc. France) avec un seul passage sous gaz inerte (azote) (Figure II-4). La profondeur maximum de pénétration du faisceau est de 200 μm . Tous les films, issus de la méthode A ou de la méthode B, ont été irradiés aux mêmes doses et dans les mêmes conditions. Compte tenu de la capacité de la pénétration des électrons et de l'épaisseur respective des bandes et des films, le traitement par irradiation est considéré comme un traitement de surface des bandes alors qu'il constitue un traitement à la fois en surface et dans la masse des films. Le tableau II-10 résume les traitements par irradiation appliqués en fonction du type de matériaux (bande ou film) et de leur méthode d'obtention (méthode A, méthode B, méthode spécifique des systèmes « modèles »).

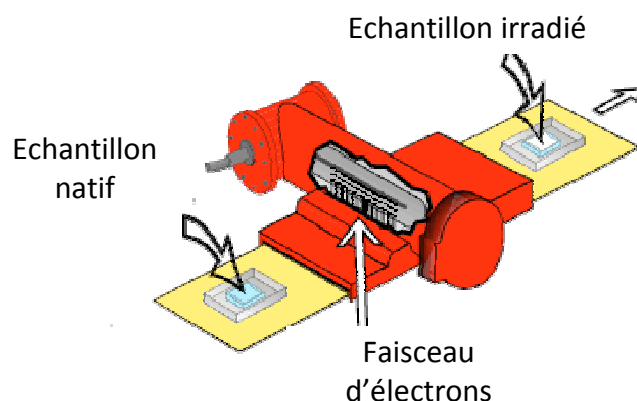


Figure II-4. Schéma du dispositif d'irradiation sous faisceau d'électrons

Tableau II-10. Résumé des films et bandes irradiés

Mode d'obtention	Bandes	Films
Méthode A	Pas d'irradiation	Irradiation à 200 et 350 kGy
Méthode B	Irradiation à 200 et 350 kGy	Irradiation à 200 et 350 kGy
Formulation « Modèle »	Irradiation à 200 et 350 kGy	

Après irradiation, les bandes et les films sont placés dans des boîtes en plastique et conservés dans des enceintes hermétiques où l'hygrométrie est contrôlée par une solution saturée de NaBr (cf II.3.2.6).

De façon générale, les bandes et films non irradiés sont désignés sous le terme de bandes et films « natifs » alors que les bandes et films irradiés sont désignés sous le terme

« irradiés » en précisant la dose d'irradiation et en reprenant la nomenclature correspondant à la formulation (cf paragraphe II.3.2.4)

En vue de l'étude des propriétés de surface, un soin particulier est apporté lors de la mise en forme, du stockage et de la manipulation des films et des bandes pour limiter au maximum les contaminations de surface.

II.5. Caractérisation des bandes et films

Avant caractérisation, tous les matériaux sont stockés à humidité contrôlée (58 % HR) pendant des durées variables allant de 7 jours à 3 semaines en fonction de la disponibilité des appareils.

II.5.1. Caractérisations physico-chimiques : dosages et tests de mouillabilité

II.5.1.1. Détermination des teneurs en eau et en lignine

La teneur en eau des bandes et films irradiés ou non est déterminée par mesure de la perte de masse d'un échantillon de 300 mg placés 4 h dans une étuve à 105°C.

La teneur en lignines est déterminée par la méthode Klason dans les mêmes conditions que celle des lignines industrielles natives à partir d'un échantillon de matériau de 300 mg (cf II.2.1.2).

II.5.1.2. Tests de mouillabilité à l'eau

Les tests de mouillabilité sont effectués à l'aide d'un analyseur de profil de goutte DSA 10 (Krüss, Allemagne, Figure II-5) piloté par un logiciel « Krüss Drop Shape » permettant de délivrer de façon automatisée un volume contrôlé de liquide, d'enregistrer une séquence d'images et d'analyser le profil de gouttes en utilisant différents types d'ajustements mathématiques. L'appareil est utilisé en mode goutte posée en contrôlant la température et l'humidité ambiante au sein de la cellule.

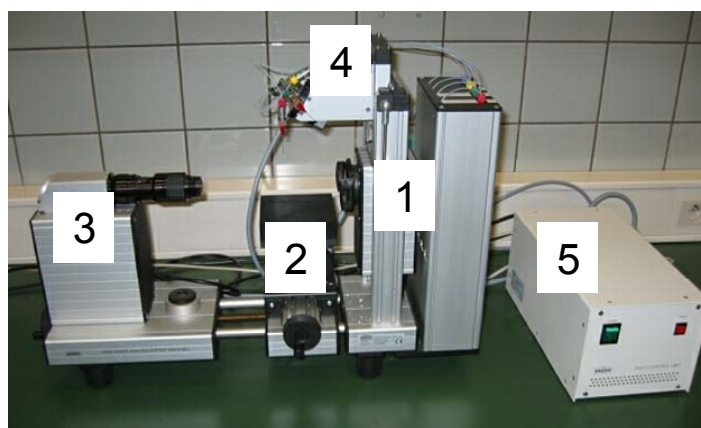


Figure II-5. Appareil de mesure d'angle de contact Krüss DSA10. (1) Source lumineuse ; (2) Cellule échantillon ; (3) Caméra ; (4) Porte seringue ; (5) Interface.

Les tests de mouillabilité sont effectués à 58 % HR et $23 \pm 2^\circ\text{C}$ en déposant une goutte ($\sim 9 \mu\text{L}$) d'un liquide à la surface de l'échantillon. Une séquence vidéo de 30 min est enregistrée de façon à suivre l'évolution de la goutte et à déterminer la valeur de l'angle de contact θ à un temps donné en utilisant un ajustement du profil de goutte par la loi de Young-Laplace. Les échantillons sont comparés en fonction de l'angle de contact θ mesuré juste après le dépôt de la goutte (θ à t_0) et de l'angle mesuré 30 min après le dépôt de la goutte (θ à t_{30}). La pureté de l'eau (milliQ) et la propreté de la seringue sont vérifiées par une détermination en triple de la tension interfaciale eau/air (72 mN.m^{-1} à 23°C) en mode goutte pendante. Une valeur moyenne de 3 mesures dans le cas de la méthode A et de 5 mesures dans le cas de la méthode B est effectuée pour chaque échantillon de bande ou de film.

II.5.1.3. Calcul d'énergie de surface

Le calcul des énergies de surface (γ_{SL}) a été effectué sur des bandes et des films obtenus par la méthode B, avant et après irradiation. Le calcul repose sur la mesure d'angles de contact correspondant à trois liquides de polarité différente (Luner et Oh, 2001 ; Ozcan et Hasirci, 2007). Dans notre cas, nous avons utilisé deux solvants organiques (diiodométhane, Sigma et éthylglycérol, Sigma. Tableau II-11) en plus de l'eau. Les mesures d'angle de contact sont effectuées dans les mêmes conditions qu'avec l'eau (cf paragraphe II.5.1.2). Une valeur moyenne de 5 mesures pour chaque solvant a été enregistrée à t_0 et t_{30} .

Tableau II-11. Tension interfaciale (γ_L), dispersive (γ_L^d) et polarité (γ_L^p) des liquides utilisés

Paramètre (mN·m ⁻¹)	diiodométhane	éthylglycérol	eau
γ_L	50,8	19,0	72,8
γ_L^d	50,8	29,0	21,9
γ_L^p	0,0	48,0	51,0

L'énergie de surface est calculée comme ci-dessous, après la combinaison des équations de Fowkes (Fowkes et Zisman, 1968) et d'Young.

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_L \cdot \cos\theta - 2 \cdot (\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} - 2 \cdot (\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2}$$

où γ_{SL} décrit l'énergie de surface, γ_L est la tension interfaciale du liquide déposé ; θ est l'angle de contact mesuré à t_0 ; γ_S^d représente la tension dispersive du solide, γ_L^d est la tension dispersive du liquide déposé ; γ_S^p , γ_L^p correspond à la tension polaire du solide et du liquide déposé.

II.5.2. Caractérisations chimiques par dépolymérisations et extractions

II.5.2.1. Etude de la structure du polymère

Les différentes étapes de l'analyse par thioacidolyse (cf II.2.2.2) des échantillons de bandes et de films broyés (15mg pour 20 ml de réactif) sont effectuées dans les mêmes conditions que pour les lignines industrielles natives.

II.5.2.2. Caractérisation des fractions phénoliques

Les dosages de teneur en acides phénoliques sont effectués dans les mêmes conditions que pour les lignines industrielles natives en (cf. II.2.1.4) utilisant la solution Carrez.

A. Fraction extraite en milieu aqueux

Une quantité de 300 mg de bandes et films (natifs et irradiés) coupés en petits morceaux est mise en suspension dans l'eau désionisée à pH 3 puis agitée pendant 2 heures à température

ambiante. Par la suite, les étapes pour extraire les composés phénoliques solubles sont réalisées dans les mêmes conditions que pour les lignines industrielles natives.

B. Prétraitement des bandes par hydrolyse enzymatique

50 mg des bandes natives et irradiées coupés sont mis en suspension dans 7ml de tampon phosphate (0,15 M, pH 7), avec 300 µl d'amylase (Sigma A3403-500KU) pendant 2 h à 40°C sous agitation à 300 tr.min⁻¹. Après refroidissement dans un bain glace, le milieu réactionnel est récupéré, et dilué par 10 ml de MeOH. Un volume de 1 ml de solution d'éthyle vanilline (0,5 mg.ml⁻¹ dans MeOH) est ajouté comme étalon interne. Ce mélange est ensuite extrait par la méthode Carrez comme présenté au paragraphe II.2.2.1-B

Le surnageant est filtré (0,45 µm, GHP) et analysé directement par CLHP-SM (dans les mêmes conditions que lignines industrielles natives, cf II.2.1.4-B) ou conservé à 4°C à l'abri de lumière.

II.5.2.3. Caractérisations physiques par microscopie et spectrophotométrie

A. Observation en AFM et mesure de rugosité de surface

L'analyse de la topographie de surface est effectuée par AFM (PicoLE, Molecular Imaging, ScienTec, France) à température ambiante en deux modes (contact et acoustique). Les différents modes d'acquisition influencent la résolution des images obtenues. L'acquisition en mode contact peut abimer la surface à mesurer à cause d'un contact direct à la surface.

Les profils de topographie et phase sont déterminés par une fréquence résonnante à 69 KHz avec une vitesse de 0,5 nm.s⁻¹ en équipant un cantilever en nitrile silicone doré. Les échantillons sont coupés en morceaux de 2 x 2 cm sans traitement particulier.

Les rugosités des surfaces (75 x 75 µm) mesurées des bandes et films sélectionnés sont calculées par un logiciel (ScienTec, France). Deux types de rugosité sont pris en compte : rugosité arithmétique (Ra) et quadratique moyenne (Rrms).

$$Ra = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i}{n} ; \quad Rrms = \sqrt{\sum_{i=1}^n Z_i^2 / n}$$

Où Z_i décrit la hauteur de la moyenne après soustraction de base de la surface ; n est le nombre de points de données sur lesquelles Z_i est couvert.

B. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique avec une résolution de 15 μm à 2,0 kV permet d'avoir une observation de la morphologie à basse tension (800 V-5 kV) de l'extrême surface de structures fragiles. L'observation de la morphologie des surfaces de films et de bandes obtenus par la méthode A est effectuée avec un microscope électronique à balayage (Hitachi, Tokyo, Japan). Ces travaux ont été réalisés par M. T. Meylheuc (UMR Bioadhésion et hygiène des matériaux, AgroParisTech, INRA, Massy). Un morceau d'échantillon est fixé et l'observation a été réalisée après avoir réalisé la métallisation de l'échantillon en utilisant une vaporisation sous vide d'une fine couche d'or sous un voltage de 2 kV.

C. Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)

Les analyses des bandes et films (natifs et irradiés) d'amidon-lignine par la FTIR en mode réflexion totale atténuée (ATR) ont été effectuées dans les mêmes conditions que les lignines industrielles natives (cf II.2.1.1). Les spectres d'adsorption infrarouge sont enregistrés à partir d'un morceau de film (2 X 2cm) pressé par un poussoir avec la même force sur le diamant d'un spectrophomètre Bio-RAD Excalibur 3000 (logiciel Specac Golden Gate) en présence d'azote liquide.

RESULTATS

III. Résultats

III. 1. Mise en forme des matériaux : optimisation et effet sur les propriétés de surface

L'optimisation de la mise en forme des matériaux a porté sur l'étape d'extrusion (formulation, types séquences d'extrudeuses, paramètres technologiques) et sur l'étape de traitement par thermo-compression (nature du film plastique support). L'objectif technologique de cette optimisation était l'obtention de matériaux d'hydrophobicité maximale. Sur le plan de la connaissance, l'objectif était de limiter au maximum les contaminations de surface et d'obtenir des matériaux couvrant une large gamme de propriétés de surface de façon à expliciter l'origine physique et chimique du phénomène d'hydrophobation de surface. Nous sommes partis d'une méthode rapide de mise en forme par extrusion à l'échelle labo (méthode A) pour aboutir à une méthode transposable à l'échelle industrielle et favorisant a priori l'homogénéité des matériaux (méthode B). Ces deux méthodes nous ont permis d'obtenir des matériaux de passés technologiques bien distincts, très utiles pour évaluer l'impact de la mise en forme sur l'hydrophobicité avant et après irradiation. Les conditions de thermo-compression ont été optimisées de façon à obtenir des surfaces lisses et des épaisseurs de films inférieures au millimètre. Les conditions mises en œuvre ajustées à l'issue de l'extrusion par les méthodes A et B sont différentes, ce qui accentue la différence de passé technologique entre les deux séries de films. L'influence du substrat support de thermo-compression sur l'hydrophobicité du film a été étudiée.

Nous présentons et discutons ici le choix des conditions de mises en œuvre ainsi que l'influence de ces conditions sur l'hydrophobicité des matériaux (bandes et films) avant irradiation. L'étude du phénomène d'hydrophobation sous irradiation fait l'objet du chapitre suivant.

Tous les résultats présentés dans ces deux chapitres reposent sur l'utilisation d'un échantillon de lignine désigné ici par « lignine M » (Protobind 1000 Granit SA ; Annexe 4). Cette lignine a été isolée à l'échelle industrielle par un procédé alcalin et récupérée par précipitation acide selon Abächerli et Doppenberg (1998) à partir d'un mélange de paille de

blé et de résidu de canne à sucre. Elle présente l'avantage d'être disponible en quantité importante et d'être commercialisée de façon durable. Nous allons introduire ce premier chapitre de résultats par la présentation de la composition de la lignine M. Sa caractérisation structurale fine a été réalisée par thioacidolyse dans le but d'étudier les réactivités respectives des lignines SA et M. Ces résultats ne seront pas présentés dans cette partie mais dans la partie III.3 des résultats dédiée à l'étude des mécanismes moléculaires liés au phénomène d'hydrophobation.

III.1.1. Caractéristiques globales de l'échantillon de lignine sélectionné pour la mise en forme

Comme toutes les lignines industrielles, l'échantillon de lignine M contient une fraction de contaminants (principalement cendres et glucides), une fraction phénolique polymérisée et une fraction de composés extractibles par solvant organique. Cette dernière fraction contient les monomères phénoliques libres, dont les acides *p*-hydroxycinnamiques dans le cas des lignines de graminées. En raison de la structure réticulée de la paroi de graminée (cf I.1.1), les acides *p*-hydroxycinnamiques sont susceptibles de rester également en partie liés à la fraction polymère de l'échantillon de lignines. Afin d'évaluer la quantité totale des acides, nous avons donc effectué un dosage après extraction par un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$, directement ou après hydrolyses alcalines douce et sévère (Tableau III-1). Le dosage direct permet de déterminer la teneur en acides libres alors que le dosage après hydrolyse douce permet de déterminer la somme des acides libres et des acides estérifiés. On obtient donc par différence la teneur en acides estérifiés. Le dosage après hydrolyse sévère permet quant à lui de déterminer la somme des acides libres, liés en esters et liés en éthers (liaisons plus résistantes que les esters) que nous considérons ici comme représentant la totalité des acides présents. Par différence, on accède à la teneur en acides étherifiés. Les autres monomères phénoliques ont été dosés directement après extraction, ces composés n'étant pas détectables dans les fractions estérifiées et étherifiées (Tableau III-2). Les contaminants glucidiques provenant des hémicelluloses et/ou cellulose ont également été évalués par un dosage des oses neutres libérés par hydrolyse acide (Tableau III-1). La teneur en oses neutres libérés surestime

légèrement la teneur en glucide réelle, les oses étant présents sous forme anhydro- dans les oligo- et polysaccharides (facteur 0,9 à appliquer).

Tableau III-1. Teneur de l'échantillon de lignine M en acides phénoliques extraits (directement ou après hydrolyse alcaline) et en oses neutres libérés par hydrolyse acide.

Terme			Lignine M
Oses neutres (mg/g lignine)		Arabinose	38,4 ± 1,6
		Galactose	9,8 ± 0,5
		Glucose	31,3 ± 1,02
		Xylose	126,8 ± 5,5
		Mannose	1,8 ± 0,0
		Totaux	208,1 ± 8,7
Acides phénoliques extraits (C ₆ C ₃) (mg/g lignine)	Libres (extraction directe)	Acide férulique	2,9 ± 0,6
		Acide <i>p</i>-coumarique	5,2 ± 1,0
	Esters (hydrolyse 2N-libre)	Acide férulique	0,3
		Acide <i>p</i>-coumarique	0,8
	Ethers (hydrolyse 4N-2N)	Acide férulique	7,1
		Acide <i>p</i>-coumarique	2,9
	Totaux (éthers+esters+libres)	Acide férulique	10,3 ± 0,2
		Acide <i>p</i>-coumarique	8,9 ± 0,1

Tableau III-2. Teneur de l'échantillon de lignine M en composés phénoliques de type C₆C₁ extraits par le mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle

Composés	Vanilline	<i>p</i> -hydroxy benzaldéhyde	Syringaldéhyde	Acide syringique	Acide <i>p</i> -hydroxy benzoïque	Acide vanillique
Teneurs (mg/g lignine)	0,14	0,28	0,09	0,47	0,08	0,29

III. 1. 1. 1. Composés phénoliques présents dans la lignine M

Les composés phénoliques extraits par un mélange dichlorométhane/ acétate d'éthyle (v/v) ont été dosés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les composants phénoliques détectés sont des monomères de faible masse molaire en C_6C_3 (Tableau III-1) et C_6C_1 (Tableau III-2), notamment les acides *p*-hydroxycinnamiques et les *p*-hydroxybenzaldéhydes. Les deux principaux monomères en C_6C_3 sont l'acide férulique et l'acide *p*-coumarique qui représentent 0,29% et 0,52% de la lignine native. Les quantités de monomères en C_6C_1 sont beaucoup plus faibles (Tableau III-2). On obtient en additionnant les teneurs en ces différents composés une teneur totale en composés phénoliques extractibles de 2,2 %, ce qui est supérieur mais néanmoins du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues précédemment (Lepifre, 2004a) pour des échantillons de lignines de blé (0,3 %) et de bagasse (0,8 %). Compte tenu de la réactivité de ces composés, cette teneur plus élevée est a priori favorable à la mise en place de réaction de réticulations, ce qui justifie le choix de cet échantillon.

Les quantités d'esters férulique et *p*-coumarique libérés par hydrolyse alcaline douce sont très faibles, de l'ordre de 10 fois inférieures à celles des formes libres, ce qui n'est pas étonnant compte tenu des conditions relativement drastiques de cuisson alcaline industrielle. Par contre la lignine M est assez riche en éthers féruliques et dans une moindre mesure en éthers *p*-coumariques. Ainsi, la lignine M contient au total 1,03 % d'acide férulique et 0,89 % d'acide *p*-coumarique, dont 28 % de Fe et 58% de Pc libres, 2% de Fe et 9% de Pc estérifiés et 69% de Fe et 33% de Pc étherifiés.

La présence de monomères phénoliques libres dans l'échantillon de lignine M est également bien observée sur les profils de chromatographie d'exclusion stérique (Figure III-1), où les composés en C_6C_3 et les composés en C_6C_1 sont co-élus pour former un pic (désigné par « monomère » sur la figure) distinct de la distribution correspondant aux fractions « oligomère » et « polymère ». Un étalonnage par des échantillons de polystyrènes (droite d'étalonnage représentée sur la figure) a en outre permis de calculer à partir de la distribution de masse de la fraction polymère les valeurs de masses molaires moyennes en nombre (M_n : 862 g.mol⁻¹) et en masse (M_w : 2613 g.mol⁻¹). Ces valeurs équivalent respectivement à des

degrés de polymérisation de 5 et 14 et à une polymolécularité (M_w/M_n) de 3, ce qui correspond aux caractéristiques habituelles des lignines alcalines.

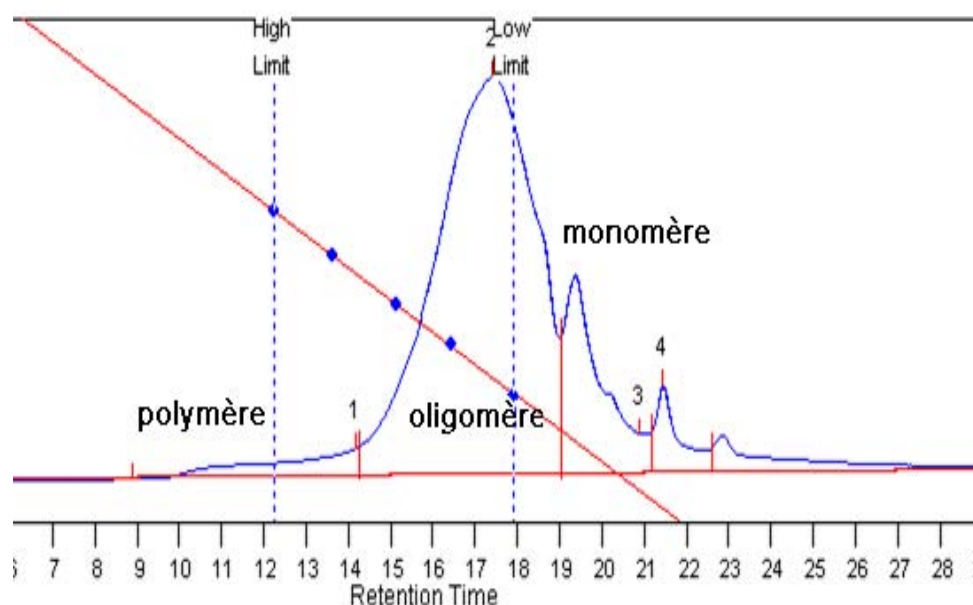


Figure III-1. Profil d'élution en chromatographie d'exclusion stérique de l'échantillon de lignine M acétylé (Colonne de polystyrène-co-divinyl benzène (PL-Gel, Polymer Laboratories, ; 5 μ m ; mixed C ; 600 x 7,5 mm) ; élution par le THF à 1 mL.min⁻¹)

III. 1. 1. 2. Fraction glucidique contaminante des lignines M

La lignine M étant issue d'un mélange de graminées, on peut attendre des contaminations principalement par la cellulose (glucose) et les arabinoxylanes (hémicelluloses importantes chez les graminées, xylose et arabinose). La lignine M présente au total une quantité très importante de contaminants d'origine polysaccharidique puisque le rendement total en oses simple atteint 21 % de la masse de lignine, avec une contamination plus forte de la partie hémicellulosique (xylose 126,8 mg/g de lignine M et arabinose 38,4 mg/g de lignine M) que cellulosique (glucose 31,3 mg/g de lignine M). Cette teneur de 21 % est largement supérieure aux teneurs rapportées habituellement pour les lignines industrielles alcalines (5-10 %), les valeurs les plus élevées correspondant à des lignines de bagasse (Lepifre et al., 2004a). Cependant, un tel degré de contamination s'explique facilement par la solubilisation et dégradation partielle des hémicelluloses dans les conditions alcalines de la cuisson papetière. Ces dérivés d'hémicelluloses, probablement encore en partie liés de façon

covalente aux lignines seraient entraînées avec les lignines lors de la précipitation en milieu acide qui suit la cuisson alcaline. Cette hypothèse est confortée par la présence d'éthers féruliques, ces éthers assurant dans la paroi le pontage entre les hémicelluloses et les lignines.

III. 1. 1. 3. Conclusion sur la composition globale

En résumé, l'échantillon de lignine M utilisée dans les formulations qui vont être présentées dans la suite de ces résultats contient donc environ 1 % d'acide férulique, 1 % d'acide *p*-coumarique et 20 % de contaminants d'origine polysaccharidique. Ces caractéristiques (présence d'acide phénoliques et de contaminants glucidiques) sont visibles sur le spectre IRTF de la lignine et se traduisent par la présence d'un pic à 1696 cm^{-1} (signal des liaisons C=O des fonctions carboxyliques) et d'une bande mal résolue entre 1000 et 500 cm^{-1} (signal des liaisons glucidiques interférant avec les signaux des lignines).

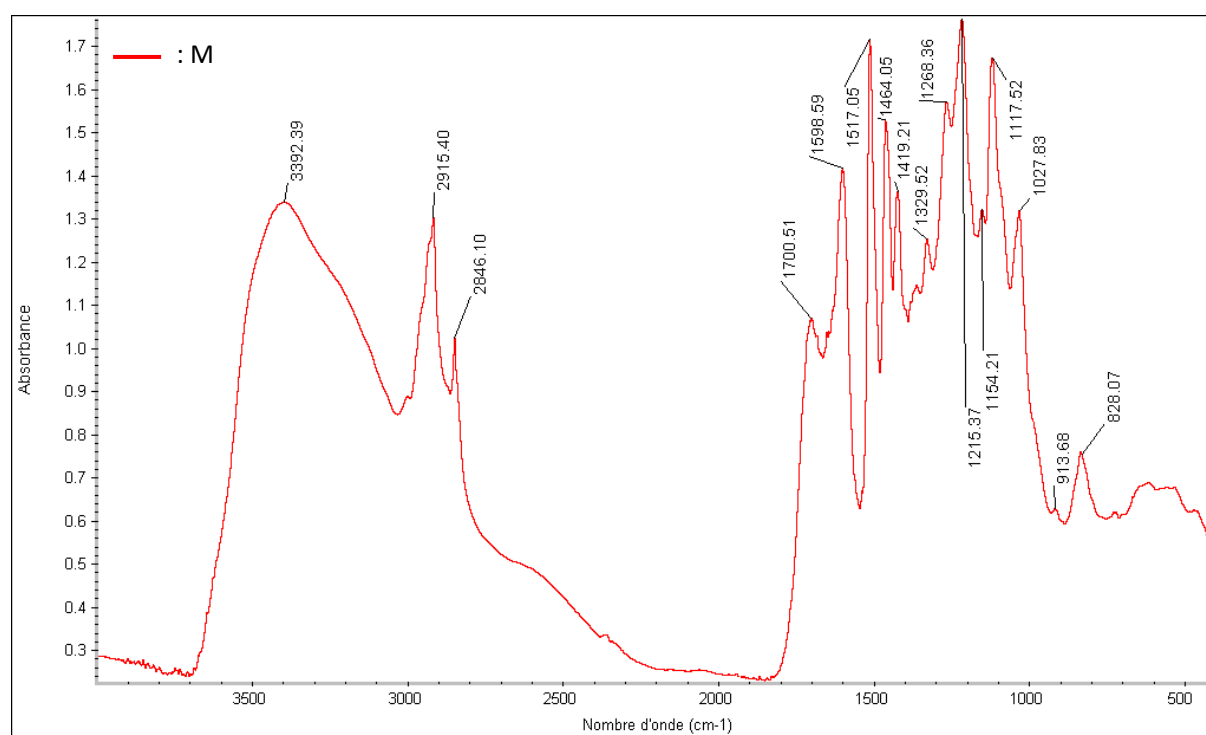


Figure III-2. Spectre IRTF en transmission de l'échantillon de lignine M (pastille de KBr).

III. 1. 2. Etape de mise en forme par extrusion

III. 1. 2. 1. *Choix des technologies d'extrusion*

L'extrusion fait partie des techniques de transformation des matières thermoplastiques permettant d'obtenir des produits finis en utilisant deux principaux types d'extrudeuses : les mono-vis et les bi-vis. Du fait du faible coût et du rendement, élevé ce procédé est aujourd'hui la technique la plus répandue dans l'industrie pour réaliser des opérations de mélange de polymères et notamment de biopolymères destinés aux enrobages comestibles (Janjarasskul et Krochta, 2010). Il est utilisé non seulement pour la fabrication en plasturgie, également pour les produits alimentaires et pharmaceutiques (Wolf, 2010). Elle a permis le développement de matériaux à base d'amidon thermoplastique. En outre, l'extrusion permet la dispersion et l'exfoliation de nanoparticules d'argile dans une matrice thermoplastiques, telle que l'amidon, moyennant un ajustement de la teneur en eau, en plastifiant et en particules (Gopakumar et Pagé, 2004 ; Dean et al., 2007).

Dans ce contexte, les bandes à base d'amidon ont été obtenues par deux méthodes d'extrusion différentes (A, B) se distinguant principalement par le type d'extrudeuses utilisées. Dans la méthode A, le mélange a été extrudé directement par une seule mono-vis à l'échelle laboratoire. Au contraire, la méthode B implique l'utilisation successive de deux extrudeuses bi-vis, l'une visant à produire en grande quantité un stock d'amidon thermoplastique par déstructuration poussée des grains d'amidon natif, l'autre visant à mélanger intimement l'amidon thermoplastique et les lignines en limitant la dégradation de l'amidon (faible temps de séjour obtenu grâce à la réduction de la longueur de vis). En effet, un séjour trop poussé dans l'extrudeuse est connu pour conduire à une dépolymérisation de l'amidon (Cai et al., 1995). Ces deux étapes d'extrusion conduisent à l'obtention de joncs. Une dernière étape d'extrusion mono-vis est alors nécessaire pour mettre en forme les matériaux sous forme de bandes, comme dans la méthode A. Bien que les machines du type de bi-vis soient plus onéreuses, l'utilisation d'appareil bi-vis présente de nombreux avantages par rapport au mono-vis qui justifient leur utilisation pour une production industrielle (Roussel et al., 1991) :

- Il convient aux produits de forte ou faible viscosité contenant des teneurs élevées en matière grasse ou polysaccharidique.
- Du fait d'un effet pompe positive généré par le couplage de deux vis d'Archimède, les reflux dans la zone d'alimentation sont diminués.
- Le passage plus rapide du produit privilégie sa qualité.
- La diminution des frottements permet de réduire l'échauffement par friction et d'apporter toute la chaleur par le système de chauffage du fourreau favorisant une meilleure maîtrise du système.
- L'auto-nettoyage d'appareils bi-vis permet de faciliter l'alimentation et d'échapper les gaz libérés au cours de l'extrusion favorisant un meilleur contrôle du système, également la qualité du produit fini.

Par ailleurs, les bi-vis sont connus pour présenter un plus fort taux de cisaillement que les mono-vis (Utracki, 2002). En particulier, le couplage de deux vis d'Archimède en co-rotation génère une transmission plus complexe qui assure un meilleur mélangeage. L'extrusion bi-vis est donc a priori bien adaptée à l'obtention de matériaux composites tels que les matériaux amidon-lignines.

Le mode de mélange mécanique, les conditions de mise en œuvre (température, temps de séjour, pression, vitesse de rotation, taux de plastifiant), les propriétés rhéologiques et les propriétés physico-chimiques des constituants sont susceptibles d'influencer la morphologie du produit fini et ses propriétés. Bien que différents travaux portent sur l'impact du procédé de mise en œuvre (Bhattacharya, 1997 ; Della Valle et al., 1998; Xie et al., 2009 ; Nguyen et al., 2010) il est difficile de déterminer la contribution de chacun des paramètres technologiques à la morphologie des produits finis. Notre objectif était d'évaluer l'impact global des différentes étapes de mise en œuvre sur l'hydrophobicité de surface des matériaux et non d'étudier chacun des paramètres indépendamment. Les principaux paramètres d'extrusion ont été fixés d'après la littérature (Artz et al., 1990 ; Willett et Jasberg, 1995 ;

Martin et Averous, 2002 ; Mitrus, 2006 ; Lepifre et al., 2004b) : température (zone chauffante : 100-120°C), vitesse de rotation (35-40 tr.min⁻¹ si possible), taux massique des plastifiants totaux (teneur en glycérol + humidité de l'amidon= 35% massique du poids total), et débit des matières premières (alimentation effectué manuellement afin de stabiliser la pression). Ces paramètres étant fixés, les variables sont le temps de séjour et le taux de cisaillement associé à la géométrie de l'extrudeuse.

III. 1. 2. 2. Ajustement des paramètres technologiques

1. Température

La température dans la matière en cours d'extrusion résulte du transfert de chaleur du fourreau à cette matière et de la dissipation visqueuse. L'amidon étant thermosensible, il est important de contrôler la température et d'éviter toute élévation de température par rapport à la température de consigne. La stabilité de la température a été observée aux différentes étapes d'extrusion, aussi bien pour la méthode A que pour la méthode B. Exceptionnellement, la formulation amidon de blé-lignines (méthode A) a conduit à une élévation de température (~130°C par rapport à 115°C) à la sortie du plateau de filière parallèlement à une élévation de pression. Ce phénomène peut s'expliquer par une teneur en eau insuffisante et a été associé à la présence de produit solidifié obstruant la filière. Un réajustement de la teneur en eau par ajout de 10% massique d'eau a permis de rétablir la température de consigne.

2. Vitesse de rotation de vis et pression à l'entrée de la filière

La vitesse de rotation de vis est corrélée à la variation de température: lorsque la vitesse de rotation de vis augmente, la dissipation conduit à une élévation de température, même si le temps de séjour est court. Un ajustement de la vitesse de rotation est nécessaire en fonction de la stabilité du système. La vitesse de rotation initiale (35~40 tr.min⁻¹) a été fixée de façon à déstructurer le plus efficacement possible les amidons granulaires (thèse P.-Y. Mikus). Cette vitesse a permis d'extruder la plupart des formulations par les deux méthodes et pour tous les types d'extrudeuse. La vitesse de rotation variant au démarrage (une vitesse basse) et à la fin

(une vitesse élevée) de l'extrusion nous n'avons toujours récupéré que la matière extrudée correspondant à la phase stationnaire. La modification de la vitesse au cours de l'extrusion permet de maintenir une pression constante. La mesure de la pression et de la température du produit permet de suivre l'évolution de la transformation. La pression dans la filière signale l'évolution de la viscosité du produit. D'après Barrès et al. (1990), la pression à l'entrée de la filière ne lie pas simplement avec la vitesse de rotation, il faut compter la teneur en eau. Quand la teneur en eau est suffisamment élevée, son influence devient moins marquée. C'est pourquoi nous avons ajouté l'eau avant l'opération.

Une augmentation très remarquable de la pression a été observée au cours des opérations pour la formulation WM-A : la pression était proche de la limite admise (300-350 bars) lorsque la température augmentait. Ce phénomène a conduit aux coupures automatiques en raison de la sécurité protégée. Après avoir rajouté l'eau dans la formulation en baissant la vitesse à 8-15 tr.min⁻¹, la pression restait toujours très élevée (280-330 bars) en dépit d'une température plus stable. Cette augmentation, qu'elle soit légère (88-130 bars, PM-A) ou forte (WM-A), a été observée pour toutes les formulations effectuées à base de méthode A. Cela pourrait être lié à la faible quantité de plastifiant (15% massique dans méthode A par rapport 20% dans méthode B) ou au prétraitement effectué (étuvage) dans la méthode A. Pour toutes les formulations traitées par la méthode B, la pression (autour de 90 bars pour toutes les étapes d'extrusion) et la vitesse restaient stables pendant les 3 étapes d'extrusion, ce qui constitue un avantage net de cette méthode.

3. Humidité et plastifiant des matières amylacées

L'humidité et la teneur en plastifiant sont des paramètres connus pour influencer la rhéologie et la mise en œuvre des produits amylacés. La teneur en eau et en glycérol (plastifiant) ont un effet marqué sur la viscosité de l'état fondu (Martin et al., 2003 ; Liu et al., 2009), effet corrélé au taux de cisaillement. De plus, en tant que plastifiant diminuant la température de transition vitreuse de l'amidon, l'eau favorise la déstructuration de l'amidon granulaire (Van Soest et Knooren, 1997) durant l'extrusion. Afin d'éliminer cette source de variation, les matières premières ont été conditionnées à une humidité contrôlée à température

ambiante. Un pré-traitement par étuvage a été réalisée dans le cadre de la méthode A de façon à contrôler précisément la teneur en matière sèche du mélange à extruder. L'impact de cette étape d'étuvage a été étudié par P.-Y. Mikus (Annexe 5). On observe qu'une partie du glycérol s'évapore au cours de l'étuvage. Une fois les amidons granulaires déstructurés, l'influence de la teneur en eau sur l'extrusion est considérée comme négligeable. Nous n'avons donc pas conditionné de façon particulière les matériaux intermédiaires entre deux étapes d'extrusion.

Les travaux réalisés au sein de l'UMR FARE ont montré que la présence d'eau lors de l'extrusion permet de réduire la teneur en plastifiant (glycérol) ajouté (moins 30 % massique du poids total). On observe expérimentalement que la somme de la teneur en glycérol et de la teneur en eau dans une formulation amylacée doit être au minimum égale à 30 % pour assurer une viscosité satisfaisante à l'état fondu. La présence de glycérol, peu volatil, permet en outre de compenser la perte d'eau par évaporation au cours de l'extrusion. L'inconvénient du glycérol est qu'il accentue l'hydrophilie du matériau final et augmente notamment la capacité d'absorption d'eau (Lepifre et al., 2004b ; Bangyekan et al., 2006). Dans l'objectif d'obtenir des matériaux hydrophobes, nous avons cherché à minimiser la teneur en glycérol du mélange par rapport à la teneur de 20-30 % massique utilisée antérieurement. Nous avons ainsi décidé d'utiliser une teneur de 15 % massique pour la méthode A et de 20 % dans la méthode B. En consultant la condition à l'échelle industrielle, une teneur de 20 % en glycérol a été utilisée dans la méthode B. Ainsi, nous nous sommes retrouvées dans le cas de la méthode A dans des conditions peu favorables à l'extrusion (teneur en eau + teneur en glycérol = 25 %, inférieure à 30 %), ce qui permet d'expliquer l'élévation de pression observée avec certaines formulations, problème résolu en ajoutant 5 % d'eau (teneur en eau + teneur en glycérol = 30 %). Au-delà de 5 %, l'ajout d'eau entraînait une expansion du jonc et la présence de bulles non souhaitées. Dans le cas de la méthode B, l'absence d'élévation de pression au cours de l'extrusion s'explique par une somme teneur en eau + teneur en glycérol plus favorable (35 %).

Outre l'effet sur le comportement des mélanges au cours de l'extrusion, les différences de teneur en glycérol entre les deux méthodes se répercutent également sur les propriétés

mécaniques du matériau final. Ainsi, les bandes issues de la méthode A sont plus cassantes que les bandes issues de la méthode B, ce qui est en accord avec l'effet plastifiant du glycérol et sa teneur plus élevée dans le cas de l'extrusion par la méthode B. De plus, une différence de résistance mécanique a été observée entre les bandes WM-B et PM-B (méthode B) mais pas entre les bandes correspondantes issues de la méthode A. Ce résultat pourrait s'expliquer par un plus fort degré de déstructuration dans le cas de la méthode B permettant de révéler les différences de propriétés entre amidon de blé et amidon de pomme de terre (Zheng et Wang, 1994 ; Barron et al., 2001). Cependant, cette première évaluation qualitative des propriétés mécaniques des matériaux a été effectuée sans prendre en compte les variations éventuelles d'épaisseur de bande d'un échantillon à l'autre (500-700 μm).

III. 1. 2. 3. Impact de la méthode d'extrusion sur les propriétés de surface des bandes

A côté des différences de résistances mécaniques, des variations d'aspect des bandes ont été observées en fonction de la méthode et de la formulation, sans que ces variations ne puissent être attribuées à un seul paramètre isolé. Ainsi, alors que les bandes WM-A, PM-A et WM-B présentent le même aspect noir opaque, la bande PM-B est de couleur marron opaque et présente la particularité d'avoir une surface brillante, a priori révélatrice d'une plus faible rugosité.

Soral-Smietana et al. (1998) et Mitrus (2006) ont rapporté que la rugosité des bandes d'amidon dépendait du type d'amidon utilisé et de la teneur de glycérol ajouté. Une teneur élevée en glycérol peut diminuer la rugosité des bandes d'amidon. Pour la même quantité d'ajout de glycérol, la rugosité de surface des matériaux amylacés extrudés dépend du type d'amidon (Figure III-3). Les auteurs concluent à une structure assez lisse dans le cas de l'amidon de pomme de terre (malgré la présence d'agrégats de grains d'amidon gélatinisés, Figure III.3.a), l'amidon de blé conduisant à une surface rainurée de façon homogène suggérant une structure fibreuse (Figure III.3.b). Dans notre cas, des traces de grains d'amidon gélatinisés ont été observés à la surface des bandes obtenues par la méthode A.

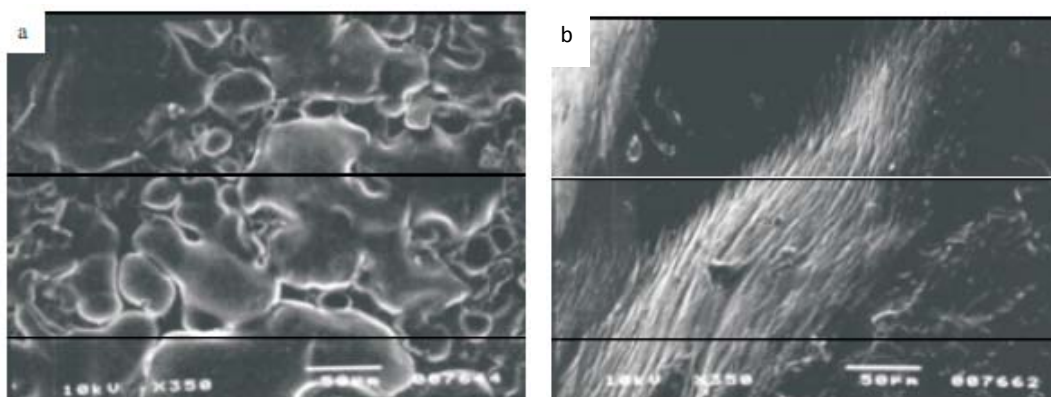


Figure III-3 : Observation MEB de la surface de bandes obtenues par extrusion mono-vis
(a) amidon pomme de terre avec 20 % glycérol
(b) amidon de blé avec 20 % glycérol (D'après Mitrus 2006)

Nous avons effectué des tests de mouillabilité par l'eau sur l'ensemble des bandes obtenues par la méthode A et par la méthode B, de façon i) à évaluer l'impact éventuel de la méthode de mise en forme sur l'hydrophobicité de surface et ii) à disposer des caractéristiques de référence pour étudier l'effet de l'irradiation. L'angle de contact déterminé juste après le dépôt de la goutte d'eau (t_0) permet de caractériser l'hydrophobicité de surface à travers l'étalement de la goutte en s'affranchissant du phénomène d'absorption. Un suivi cinétique montre une diminution systématique de l'angle de contact au cours du temps comme observé précédemment (Lepifre et al., 2004b). Cette diminution résulte de l'absorption progressive de la goutte par le substrat. La comparaison de l'angle de contact déterminé 30 minutes après le dépôt de la goutte (t_{30}) à l'angle de contact à t_0 permet donc de comparer la capacité d'absorption d'eau des bandes en surface. Le choix de la durée 30 minutes permet de discriminer les bandes, certaines ayant totalement absorbé la goutte (angle de contact égal à zéro), d'autres non.

La comparaison des angles de contact à t_0 et t_{30} pour l'ensemble des bandes (Figure III-4) met en évidence à la fois un effet de la formulation et de la méthode de mise en forme.

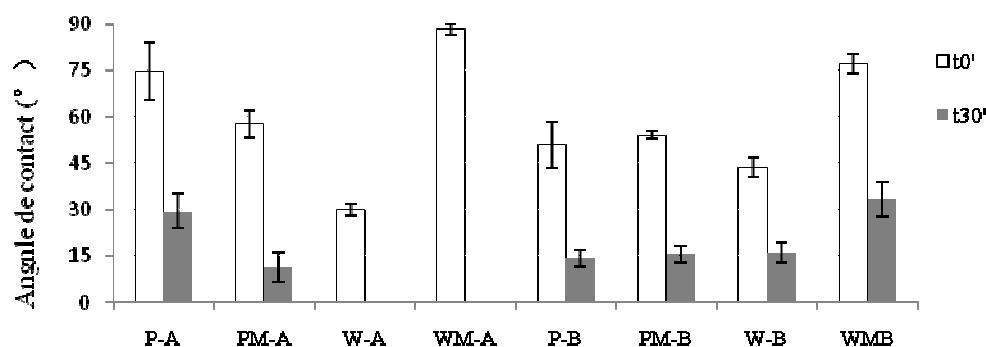


Figure III-4: Angle de contact d'une goutte d'eau déposé à t_0' et t_{30}' dans la surface des différentes bandes obtenues par deux méthodes différentes. A et B correspond à la méthode de mise en forme.

P : amidon de pomme de terre, W : amidon de blé, M : lignine industrielle.

Le principal résultat concernant la formulation est que l'effet de l'incorporation de lignines (M) dépend du type d'amidon. En effet, quelque soit la méthode de mise en forme, l'angle de contact à t_0' augmente dans le cas l'amidon de blé (W) (de $29,0^\circ$ à $88,2^\circ$, soit 66 %, pour la méthode A et de $43,6^\circ$ à $77,1^\circ$, soit 43 % pour la méthode B) alors qu'il diminue (méthode A) ou n'évolue pas (méthode B) dans le cas de l'amidon de pomme de terre (P). Ainsi, l'augmentation observée dans le cas de l'amidon de blé ne résulterait pas uniquement des propriétés intrinsèquement hydrophobes des lignines mais d'interactions spécifiques lignine-matrice d'amidon. Cette augmentation s'accompagne de plus, dans le cas de la méthode B, d'une augmentation de l'angle à t_{30}' , le rapport t_0'/t_{30}' restant constant. Ce résultat indique que si les lignines diminuent la mouillabilité de surface des bandes d'amidon de blé elles n'en modifient pas considérablement la capacité d'absorption d'eau. Les valeurs d'angle de contact relatives à l'amidon de pomme de terre ($57,7^\circ \pm 4,3^\circ$ pour PM-A, et $54,1^\circ \pm 1,4^\circ$ pour PM-B) et le fait que ces valeurs ne dépendent pas de la présence de lignines est en accord avec les résultats de Lepifre et al (2004b) relatifs à l'amidon de pomme de terre. L'amidon de pomme de terre a la particularité de porter des groupements chargés négativement (groupements phosphates) qui pourraient être responsables de répulsion électrostatiques avec les lignines qui portent elles-mêmes des groupements ionisables (acides carboxyliques et phénols, Figure III-5). A l'inverse, l'amidon de blé ne portant pas de charges est susceptible d'interagir avec les lignines via des liaisons hydrophobes ou par complexation

des phénols de faibles masses. Néanmoins il est plus probable que des différences de cristallinité ou de teneur en lipides soient à l'origine des différences de comportement.

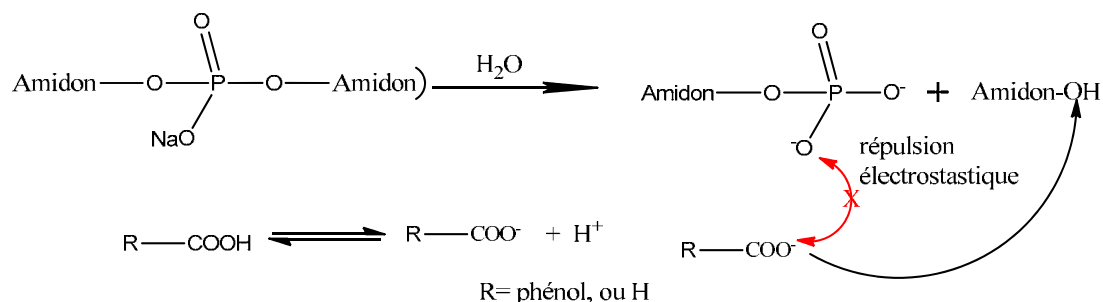


Figure III-5. Répulsion électrostatique hypothétique entre groupements phosphates d'amidon et groupements carboxyliques.

Concernant la mise en forme, l'effet dépend de la formulation, et là encore plus particulièrement du type d'amidon. Dans le cas des bandes à base d'amidon de pomme de terre, le passage de la méthode A à la méthode B conduit à des angles plus faibles (P-B versus P-A) ou similaires (PM-B versus PM-A) en fonction de l'absence ou non de lignines. Dans le cas des bandes d'amidon de blé, on assiste à une diminution considérable de la capacité d'absorption des bandes, les angles de contact à t_{30} passant de zéro (W-A et WM-A) à $16,0^\circ \pm 3,4^\circ$ (W-B) et $33,3^\circ \pm 5,6^\circ$ (WM-B). Ces résultats peuvent s'expliquer par une meilleure interaction entre l'amidon et les lignines avec la méthode B, suite à un plus fort degré de déstructuration de l'amidon et à une meilleure interpénétration des phases amidon et lignines permise par l'étape d'extrusion bi-vis intermédiaire.

Ainsi, l'amidon de pomme de terre et l'amidon de blé présenteraient des comportements très distincts liés à leurs spécificités structurales :

- l'amidon de pomme de terre plus facile à déstructurer et moins apte à interagir avec les lignines conduit à des bandes peu sensibles à la méthode de mise en forme et à la présence de lignines.
- l'amidon de blé moins facile à déstructurer et susceptible d'interagir avec les lignines conduit à des bandes sensibles à la formulation (diminution de l'hydrophilie en présence de lignines) et à la méthode de mise en forme (diminution de la capacité d'absorption d'eau).

Compte tenu des différences structurales entre ces deux types d'amidon on se serait attendu à ce que les bandes d'amidon de pomme de terre soient plus hydrophiles que les bandes d'amidon de blé. En effet, les groupements phosphatiques de l'amidon de pomme de terre et l'absence de lipides devraient favoriser les interactions avec l'eau. Or on observe le contraire : la bande P-A est plus hydrophobe et absorbe moins l'eau que la bande W-A. De plus cette différence s'atténue avec la méthode B. Ce résultat suggère donc que c'est ici encore le degré de déstructuration de l'amidon qui gouverne le comportement de la bande vis-à-vis de l'eau. En se référant aux conditions d'opération et aux difficultés rencontrées, cette variation pourrait être conduite d'un côté par une perte de plastifiant pendant l'étuvage pour la bande P-A, de l'autre côté par une dégradation de la bande W-A suscitée par la variation de température et la haute pression au cours de l'extrusion.

III. 1. 2. 4. Conclusion

En conclusion, l'optimisation de l'étape d'extrusion nous apporte deux types d'informations nouvelles par rapport aux travaux précédents

1) Sur le plan technologique :

- l'amidon de blé a l'avantage d'interagir avec les lignines et de conduire à des bandes peu hydrophiles à condition d'utiliser une méthode de mise forme permettant une déstructuration poussée
- l'amidon de pomme de terre a l'avantage de conduire à des matériaux peu sensibles à la méthode de mise en forme et à la formulation.

2) Sur le plan scientifique :

- la mouillabilité et la capacité d'absorption d'eau des bandes sont davantage gouvernées par la morphologie des matériaux (interpénétration des phases, degré de déstructuration de l'amidon) que par la composition du mélange initial.
- les bandes à base d'amidon de blé obtenus par la méthode A d'une part et par la méthode B d'autre part constituent de bons modèles pour étudier l'influence du passé technologique sur la réactivité au cours de l'irradiation.

III. 1. 3. Etape de thermo-compression

III. 1. 3. 1. *Choix du substrat et des paramètres technologiques*

Un échantillon de chaque bande obtenu par extrusion dans les conditions discutées précédemment (méthode A ou B) a été soumis à un traitement par thermo-compression ayant pour but principal de réduire les irrégularités de surface mais aussi de réduire l'épaisseur des échantillons en vue d'une irradiation dans la masse. En effet, les bandes présentent une épaisseur comprise entre 500 et 700 μm , ce qui est supérieure à la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons utilisés (200 μm). La thermo-compression met en œuvre une presse chauffante dont les deux parties métalliques sont recouvertes d'un substrat (feuilles plastiques) afin de protéger la surface du matériau et d'obtenir des surfaces le plus lisse possible. La nature du substrat peut avoir une incidence à la fois sur la contamination chimique de surface et sur la rugosité. Dans notre étude, les critères pour un bon substrat sont les suivants :

- Sa surface doit être lisse ;
- Il doit pouvoir se séparer facilement du film et donc présenter une faible adhérence avec les matériaux amylicés pour éviter la contamination en surface ;
- Il doit posséder une bonne résistance à la chaleur sous pression pour ne pas se déformer au cours de l'opération ;
- Il doit être inerte afin d'éviter une modification chimique en surface ;
- Son épaisseur doit être suffisamment faible pour assurer un échange thermique rapide ;
- Il doit être disponible en grande quantité et à faible coût pour permettre une utilisation à usage unique limitant les contaminations inter films ;

De façon à évaluer l'impact du substrat sur la mise en forme du film thermo-compressé et sur ses propriétés de surfaces, des bandes obtenus par la méthode B (P-B et PM-B) ont été thermo-compressés en utilisant des feuilles d'environ 0,1 mm d'épaisseur constituées de 3 polymères différents : le polyamide (PA), le polyéthylène téréphtalate (PET, pour rétroprojection) et le téflon (PTFE). Les conditions opératoires ont été fixées à 3 min et 110°C avec une pression de 160 bars. Ces paramètres ont été sélectionnés suite à plusieurs essais de

température (90°C, 100°C, 110°C) et de temps d'opération (1 min, 2 min, 3 min, 5 min) appliqués à l'échantillon PM-B en utilisant les feuilles de PET comme substrat. Cette sélection s'est effectuée d'après les critères « épaisseur de film » (inférieure à 200 µm), « contamination de surface » (absence de contamination visuelle) et « durée de traitement » (à minimiser pour limiter la dégradation thermique de l'amidon), avec comme contrainte de ne pas dépasser la température de celle de l'extrusion (sortie du plateau de filière).

D'après l'observation de leur comportement après thermo-compression et en accord avec les critères énoncés plus haut, le substrat polyamide a été éliminé à cause de sa faible résistance à la chaleur : la surface de ce substrat se déformait en s'agglutinant avec la surface de l'échantillon il était donc difficile de le séparer du film après refroidissement. La déformation du substrat empêchait en outre d'obtenir un effet lissant du pressage sur le film. Au contraire, le PET est apparu comme un bon substrat au regard de sa bonne stabilité thermique. En revanche un changement d'aspect de certains films au cours de la thermo-compression suggère un phénomène de contamination par ce substrat : le film P-B d'amidon de pomme de terre est passé d'incolore translucide à blanc opaque et des traces blanches sont apparues sur la surface initialement brun foncé de films contenant des lignines tels que le film WM-B (Figure III-6). Finalement, c'est le PTFE qui a présenté les meilleures performances : stabilité, faible adhérence avec le film, aucune trace de contamination visible à l'œil nu. Il a de plus permis d'obtenir les films les plus fins (épaisseur inférieure à 200 µm), cette faible épaisseur constituant un critère de choix vis-à-vis de l'étape d'irradiation.



Figure III-6. Film PM-B thermo-compressé avec du PET (à gauche) avec les traces provenant du substrat (point en blanc) et avec du PTFE (à droite)

Les observations précédentes ont permis de vérifier le bon comportement du substrat au cours de l'opération de thermo-compression. Cependant, elles ne permettent pas de déceler une contamination chimique éventuelle liée par exemple à la migration en surface de certains constituants des polymères (migration favorisée par un chauffage au-delà de la température de transition vitreuse du polymère). De façon à aller plus loin dans l'évaluation des substrats des comparaisons de mouillabilité ont été effectuées sur des films thermo-compressés en présence de substrats différents. Cette étude de la mouillabilité des films thermo-compressés en fonction de la nature du substrat de thermo-compression montre une légère influence du substrat sur l'angle de contact à t_0 . En effet, cet angle de contact déterminé sur des films amidon-lignine (PM-B et WM-B) est environ 10 % plus faible avec le PET qu'avec le PTFE. De plus, dans le cas du PET, environ une mesure sur 5 effectuées sur un même échantillon donne une valeur d'angle de contact anormalement élevée ($\sim 130^\circ$) qui confirme la contamination chimique de la surface par des constituants du substrat. Une telle contamination inégalement répartie à la surface n'a pu être détectée avec le PTFE. Nous avons donc continué de considérer comme bon substrat. Quant au substrat en polyamide PA, une comparaison avec le substrat PTFE a été réalisée sur la base d'un film d'amidon de pomme de terre (P-B). Elle montre que l'angle à t_0 obtenu avec le polyamide est 2 fois plus faible ($19,9^\circ \pm 0,7^\circ$ contre $41,9^\circ \pm 5,5^\circ$). Dans les deux cas, la goutte d'eau est totalement absorbée à t_{30} . L'angle de contact de $19,9^\circ$ ne reflète pas les caractéristiques intrinsèques du polyamide (Extrand, 2002) et résulte probablement d'un état de surface très différent, dû à l'interpénétration avec le substrat.

Suite à ces observations, le PTFE a été retenu comme substrat pour la thermo-compression de films issus de la méthode B. En revanche, le PET a été utilisé pour les films issus de la méthode A, ce substrat ayant été choisi a priori au démarrage de l'étude, avant optimisation. Outre la nature du substrat des paramètres technologiques différents ont été appliqués aux films A et aux films B (A : 5 s, 250 bars, 120°C ; B : 3 min, 160 bars, 110°C). Ces différences de procédés de thermo-compression s'ajoutent aux différences de procédés d'extrusion pour accentuer le contraste de passés technologiques des films A et B. Nous avons cherché à évaluer l'impact de ce passé technologique et de la formulation en

étudiant les propriétés de surface des films avant (bandes) et après (films) thermo-compression

III. 1. 3. 2. Effet de la thermo-compression sur la mouillabilité : influence de la formulation et de la méthode de mise en forme (A ou B).

Le tableau III-3 montre à la fois l'effet de la thermo-compression et l'effet de la méthode sur les angles de contact déterminés à temps initial (t_0) et final (t_{30}) après le dépôt de la goutte d'eau.

Tableau III-3. Angle de contact (°) à t_0 et t_{30} d'une goutte d'eau déposée à la surface des bandes et films. A et B correspondent à la méthode de mise en œuvre. P : amidon de pomme de terre, W : amidon de blé, M : lignine industrielle.

	Bandes		Films	
	t_0	t_{30}	t_0	t_{30}
Méthode A				
<i>Amidon PdT</i>				
P-A	74,4 ± 9,2	29,0 ± 4,7	42,4 ± 2,6	absorbée
PM-A	57,7 ± 4,3	11,3 ± 4,7	78,5 ± 6,2	52,0 ± 8,4
<i>Amidon Blé</i>				
W-A	29,9 ± 2,3	absorbée	41,5 ± 6,4	absorbée
WM-A	88,2 ± 1,8	absorbée	63,9 ± 3,4	28,7 ± 3,1
Méthode B				
<i>Amidon PdT</i>				
P-B	50,8 ± 7,5	14,2 ± 2,6	41,9 ± 5,5	15,0 ± 1,0
PM-B	54,1 ± 1,4	15,5 ± 2,6	86,6 ± 3,4	41,6 ± 1,3
<i>Amidon Blé</i>				
W-B	43,6 ± 3,2	16,0 ± 3,4	55,5 ± 9,4	20,4 ± 4,4
WM-B	77,1 ± 3,0	33,3 ± 5,7	85,9 ± 5,1	41,1 ± 7,2

Un premier constat est que la thermo-compression conduit à une augmentation de ces angles pour plupart des films à l'exception du témoin d'amidon de pomme de terre (P-A et

P-B) et du film amidon-lignine WM-A pour lesquels on assiste plutôt à une diminution des angles. Le fait que tous les films ne soient pas influencés de la même manière par la thermo-compression permet d'emblée d'éliminer l'hypothèse d'une contamination par le substrat. Par ailleurs, l'effet de la thermo-compression sur les films à base d'amidon de pomme de terre ne dépend pas du passé technologique du film (évolution similaire pour méthode A ou B) alors qu'il en dépend dans le cas des films amidon de blé lignine. On retrouve donc ici une différence de comportement entre l'amidon de blé et de pomme de terre pouvant s'expliquer par leurs degrés de déstructuration respectifs après extrusion.

Dans le cas des films amidon-lignine (PM-B et WM-B) obtenus par méthode B, l'augmentation des angles de contact conduit à des valeurs d'angle similaires, alors que les deux films montraient des comportements très distincts avant thermo-compression (WM-B initialement plus hydrophobe). On constate la même chose pour les films témoins d'amidon (P-A, W-A, P-B, W-B) qui présentent après thermo-compression des angles similaires ne reflétant plus les différences initiales. Ce résultat suggère que l'évolution des angles de contact suite à la thermo-compression pourrait être davantage gouvernée par l'évolution de la topographie de la surface que par un changement de structure ou de composition. Par contre, on constate qu'après thermo-compression tous les films contenant des lignines sont plus hydrophobes ($63^\circ < \theta_0 < 87^\circ$) que les films témoins d'amidon ($41^\circ < \theta_0 < 56^\circ$), quel que soit le type d'amidon et quelle que soit la méthode. Ceci suggère une influence, directe ou indirecte, de la présence de lignines sur la surface des films.

III. 1. 3. 3. Effet de la thermo-compression sur la topographie de surface

La topographie de surface des films a pu être évaluée à travers des observations en microscopie à balayage et en microscopie à force atomique, l'AFM étant plus délicate à mettre en œuvre sur les surfaces beaucoup plus irrégulières des bandes.

La rugosité des films évaluée à partir des relevés topographiques AFM de films issus de la méthode B indiquent que la thermo-compression a bien été l'effet lissant escompté : rugosité de 200-400 nm avant compression et rugosité < 100 nm après compression.

Néanmoins, on observe des différences topographiques entre les films. En effet, les clichés MEB relatifs aux films de la série A (Figure III-7) montrent un effet très net de la présence de lignines sur la topographie, les films contenant des lignines (WM-A et PM-A) présentant une surface beaucoup moins lisse que les films d'amidon témoin (W-A, P-A). L'influence des lignines dépend cependant du type d'amidon, avec une différence en termes de géométrie et de répartition des aspérités à la surface : aspérités de l'ordre du micromètre réparties de façon homogène dans le cas de l'amidon de pomme de terre (PM-A) et anfractuosités irrégulières de l'ordre de 10 μm dans le cas de l'amidon de blé (WM-A). Ainsi, on pourrait se demander si ces différences de topographie ne permettraient pas de rendre compte à elles seules 1) du caractère plus hydrophobe des films contenant des lignines et 2) du caractère plus hydrophile du film amidon de blé-lignine par rapport au film amidon de pomme de terre-lignine. La présence d'anfractuosité dans le cas de WM-A pourrait notamment expliquer sa forte capacité d'absorption d'eau ($t_0-t_{30}=35,2^\circ$) comparée à celle de PM-A ($t_0-t_{30}=27^\circ$). A ce stade de l'étude, il n'est pas possible d'identifier la contribution respective de la composition chimique et de la topographie au phénomène de mouillabilité, la topographie étant elle-même dépendante de la composition.

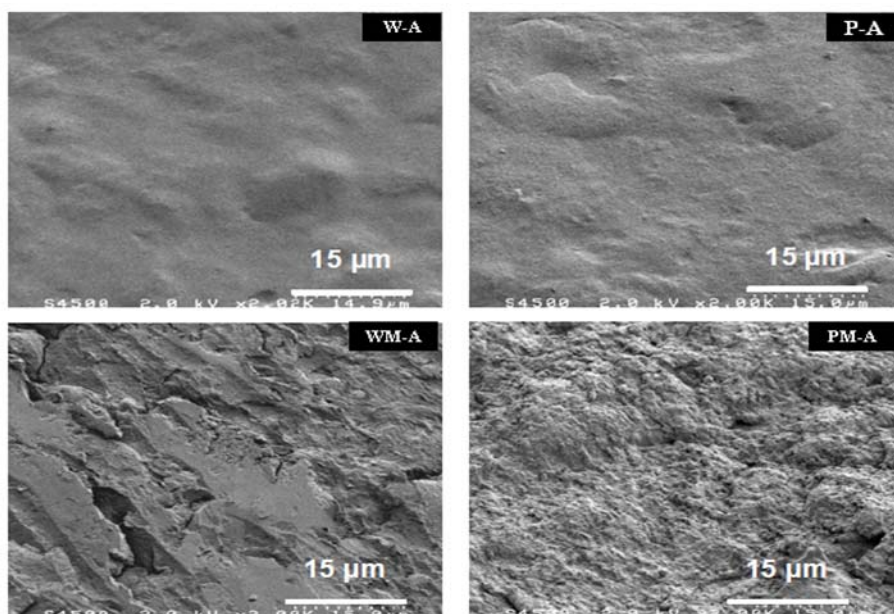


Figure III-7. Observation en MEB des surfaces des films obtenus par la méthode A.
W-A : amidon de blé, P-A : amidon pomme de terre, WM-A : film amidon de blé –lignine,
PM-A : film amidon de pomme de terre - lignine.

III. 1. 4. Conclusion

Pour résumer, nous avons montré que la formulation (teneur en glycérol et en eau, type d'amidon et présence ou non de lignines) et les conditions technologiques de mise en forme par extrusion (température, pression, vitesse de rotation de vis, type d'extrudeuse et prétraitement) influençaient à la fois l'extrudabilité du matériau et les propriétés du film (aspect, mouillabilité, rugosité). En mettant en œuvre la méthode A et la méthode B nous nous sommes placés dans des conditions respectivement défavorables et favorables à l'obtention de films homogènes comportant de l'amidon suffisamment déstructuré pour interagir avec les lignines.

En raison de ces spécificités structurales, l'amidon de blé s'avère beaucoup plus sensible à la formulation et aux conditions de mise en forme, qu'il s'agisse de l'étape d'extrusion ou de thermo-moulage. Dans les conditions optimales de mise en forme (extrusion par méthode B) cet amidon conduit cependant, en présence de lignines, à la plus forte hydrophobicité de surface des films. Cette hydrophobicité est accentuée par la thermo-compression. A l'inverse, la présence de lignine n'a pas d'effet sur l'hydrophobicité des films d'amidon de pomme de terre, ce qui avait été observé précédemment par Lepifre et al. (2004b). Nous sommes allés plus loin par rapport à ces travaux en montrant que le caractère hydrophobant des lignines se manifestait en revanche dans ce cas après thermo-compression. La topographie de surface pourrait contribuer aux phénomènes d'hydrophobation.

Nous avons atteint l'objectif recherché par la thermo-compression en sélectionnant des conditions permettant d'obtenir des films lisses et minces tout en limitant la contamination par le substrat. Nous allons voir dans le chapitre suivant comment ces films, soumis à irradiation, ont permis d'étudier la contribution de la topographie de surface au phénomène de mouillabilité.

III. 2. Hydrophobation par irradiation sous faisceau d'électrons : effet de l'irradiation sur la mouillabilité et la topographie.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les propriétés de surface (mouillabilité et topographie) des matériaux pouvaient être modulées par la formulation et les paramètres d'extrusion ainsi que par un post-traitement par thermo-compression. Nous avons vu en outre que la nature de l'amidon mis en œuvre influençait le comportement global des systèmes. Nous nous focalisons ici sur l'effet du traitement par irradiation.

Les travaux de Lepifre et al. (2004b) réalisés au laboratoire avaient montré que l'irradiation sous faisceau d'électrons diminuait la mouillabilité de films thermoplastiques d'amidon de pomme de terre, uniquement en présence de lignines (taux d'incorporation de 20 ou 30 % par rapport à la masse totale de matériau) (cf. I.2.2). Les bandes avaient été obtenues par un procédé d'extrusion mono-vis (a priori peu destructurant), voisin de la méthode A de notre étude, et n'avaient pas subi de traitement de thermo-compression. Ainsi, le traitement par irradiation avait été appliqué à des surfaces relativement rugueuses et après une mise en forme à l'échelle labo, peu destructurante. Une dose d'irradiation de 400 kGy, relativement élevée, avait été appliquée. Ces travaux suscitent plusieurs questions : 1) la nature de l'amidon influence-t-elle le comportement du matériau sous irradiation ? (comparaison amidon de pomme de terre versus amidon de blé) ; 2) est-il possible d'augmenter l'effet hydrophobant de l'irradiation en appliquant le traitement à des matériaux plus homogènes et destructurés (mise en forme par la méthode B) ; 3) quelle est la contribution des variations de rugosité au phénomène d'hydrophobation ? Nous tentons ici de répondre à ces différentes questions en étudiant l'effet de l'irradiation sur une série de bandes et de films sélectionnés à l'issue de la partie « mise en forme ». Ces matériaux ont l'avantage de présenter des formulations et des passés technologiques variés.

Des doses de 200 et 350 kGy ont été appliquées, de façon à favoriser les réactions de réticulation par rapport aux réactions de dépolymérisation et de façon à étudier l'influence de la dose d'irradiation. En effet, la littérature nous a montré que des effets antagonistes pouvaient être observés en fonction de la dose d'irradiation (cf. I.4.3).

III.2.1. Effet de l'irradiation sur la mouillabilité des bandes et films

Dans un premier temps, l'irradiation a été appliquée à des matériaux non thermo-compressés (bandes), comme cela avait été le cas dans les travaux antérieurs. Nous avons sélectionné pour cela les bandes issues de la méthode B, dont nous avons vu qu'elles présentaient les meilleures propriétés de surface (cf III.1.1.3). Nous présentons ici les résultats sur les formulations amidon de blé – lignines et amidon de pomme de terre – lignines. Les tests de mouillabilité effectués sur les bandes non irradiées et sur les bandes irradiées à 200 et 350 kGy indiquent une augmentation des angles de contact à t_0 et $t_{30'}$ en fonction de la dose appliquée (Figure III-8.a).

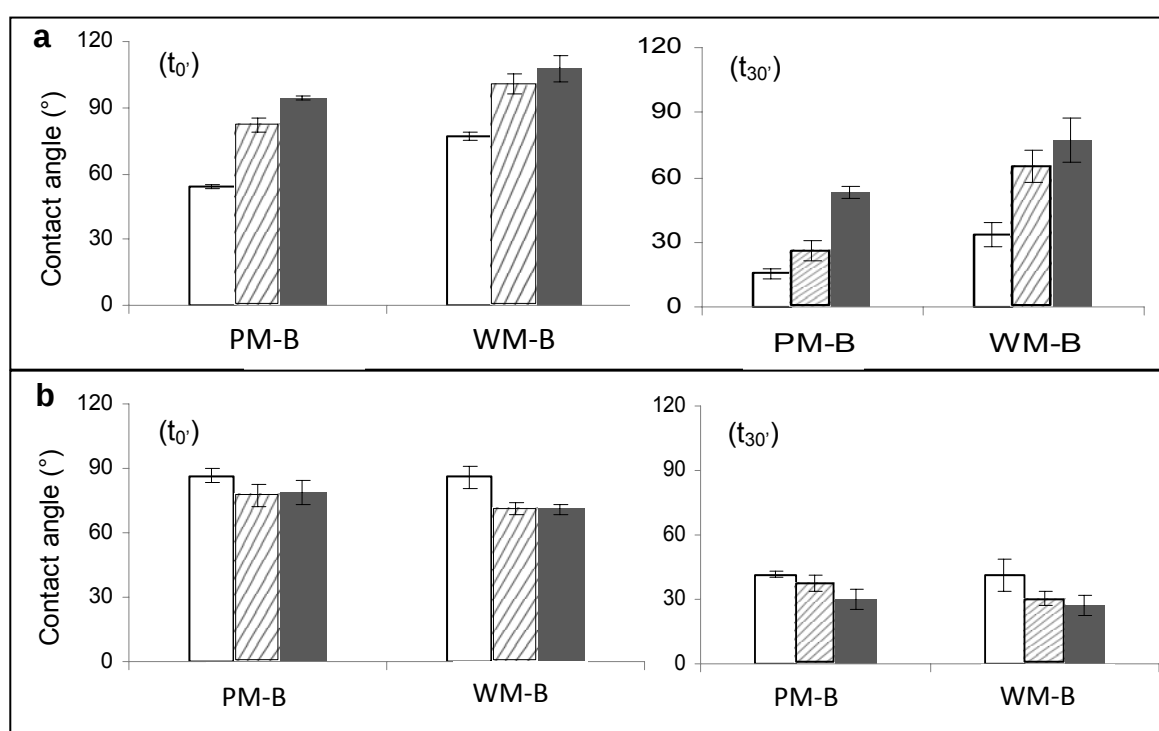


Figure III-8. Impact de l'irradiation à (□) 0, (▨) 200 et (■) 350 kGy sur la mouillabilité de bandes (a) et films (b) amidon de pomme de terre - lignines (PM-B) et amidon de blé - lignines (WM-B) mis en forme par la méthode B. Angles de contact mesurés à t_0 (gauche) et $t_{30'}$ (droite) après le dépôt d'une goutte d'eau de 10 μ l ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, 58% RH).

Des valeurs d'angle supérieures à 90° sont obtenues dès une dose de 200 kGy pour les systèmes à base d'amidon de blé. La valeur maximale, obtenue à 350 kGy, est de 108° , ce qui confère au matériau une hydrophobicité de surface rarement décrite pour des matériaux à base de polysaccharides ou de protéines plastifiés par du glycérol (cf I.3.2.). Cette valeur est en

autre nettement supérieure à la valeur maximale de 60° obtenue par Lepifre et al. (2004b). Cette valeur avait été obtenue en irradiant à une dose plus forte (400 kGy) un matériau à base d'amidon de pomme de terre contenant plus de lignines (30% au lieu de 20%). Plusieurs éléments permettent de rendre compte a priori d'un phénomène d'hydrophobation plus fort :

- i) la mise en œuvre d'un amidon, l'amidon de blé, susceptible d'interagir davantage avec les lignines que l'amidon de pomme de terre en raison d'absence de répulsions électrostatiques
- ii) la mise en oeuvre d'un procédé de mise en forme optimisé (méthode B) assurant un plus fort degré de déstructuration des grains d'amidon et un mélange plus intime entre les différentes phases
- iii) l'utilisation d'une dose d'irradiation plus faible (350 kGy) permettant a priori de favoriser les réactions de greffage et réticulation par rapport aux réactions de dépolymérisation.
- iv) La mise en œuvre d'un échantillon de lignines plus riche en acides *p*-hydroxycinnamiques

Suite à ces observations, nous avons cherché à confirmer l'effet hydrophobant de l'irradiation sur des films (c'est-à-dire sur les bandes thermo-compressées). La figure III-8.b montre au contraire que l'irradiation diminue les angles de contact des films, et ce dès 200 kGy. Ainsi, l'effet hydrophobant de l'irradiation ne se manifeste plus après thermo-compression. Ce résultat nous a conduit à formuler plusieurs hypothèses. La première suppose que les composés phénoliques réactifs (acides *p*-hydroxycinnamiques) réagissent au cours de la thermo-compression et ne sont plus disponibles pour participer à des réactions de greffage au cours de l'extrusion. Cette hypothèse est en accord avec l'effet hydrophobant de la thermo-compression décrit au paragraphe III.1.3.2. et implique que la mouillabilité des matériaux est principalement gouvernée par la structure moléculaire. La deuxième hypothèse suggère que l'effet hydrophobant de l'irradiation sur les bandes serait dû à une diminution de rugosité du matériau, puisque des surfaces initialement peu rugueuses (surface des films) ne subisse aucune hydrophobation sous irradiation. Afin de tester ces deux hypothèses, deux

approches complémentaires ont été mise en œuvre : l'étude approfondie de la topographie de surface des matériaux et l'étude thermodynamique de la surface (calcul de la composante polaire des énergies de surface).

III. 2. 2. Effet de l'irradiation sur la topographie de surface

Nous avons vu précédemment que la thermo-compression avait permis de diminuer la rugosité de surface des bandes récupérées après extrusion et conduisait à des rugosités de film inférieures à 100 nm. Si l'effet lissant de la thermo-compression était attendu, l'effet de l'irradiation sur la rugosité était difficilement prédictible. En effet, des effets opposés sont décrits dans la littérature en fonction de la nature du matériau irradié et de la dose d'irradiation. Ainsi, une irradiation à 10 kGy augmente la rugosité de surface d'une fibre ligno-cellulosique par décapage de certains composés (pectines, cires et couche P) et exposition de la structure fibrillaire de la cellulose (Choi et al., 2008). Au contraire, entre 150 et 500 kGy, un effet lissant est observé lors du traitement d'une surface métallique par un faisceau d'électron de haute densité d'énergie (Uno et al., 2007).

III. 2. 2. 1. Effet sur la topographie des films

Dans le cas présent, les observations MEB d'un film amidon de pomme de terre – lignine (MP-A) montrent un effet lissant apparemment corrélé à la dose d'irradiation (Figure III-9). Cet effet observé en MEB sur un film amidon lignine est confirmé par l'observation en microscopie à force atomique des films d'amidon de blé et d'amidon de pomme de terre, dépourvus de lignines, avant et après irradiation à 350 kGy (Figure III-10). Deux phénomènes susceptibles de se produire au cours de l'irradiation pourraient expliquer cet effet lissant : i) une plastification de surface due à l'effet combiné de l'élévation de température, de la migration de glycérol et de la scission de chaînes de polymères entraînant la relaxation de ces chaînes lors de l'irradiation et ii) une abrasion de surface par dégradation du matériel puis évaporation (Choi et al., 2008 ; Uno et al., 2007). La présence de bulles microscopiques visibles dans les films d'amidon irradiés (observation en loupe binoculaire) suggère en effet une évaporation au cours de l'irradiation.

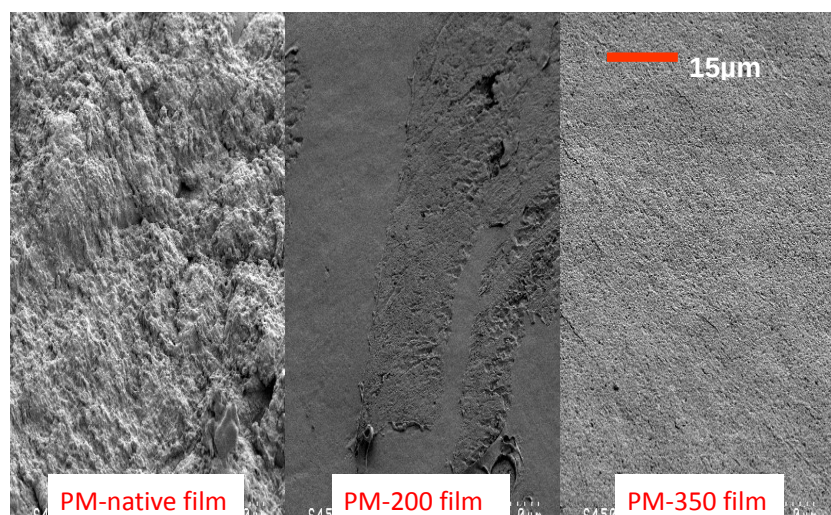


Figure III-9. Micrographies (MEB) de surfaces de films non irradiés (PM-native film) et irradiés (PM-200 film et PM-350 film) montrant un effet lissant de l'irradiation.

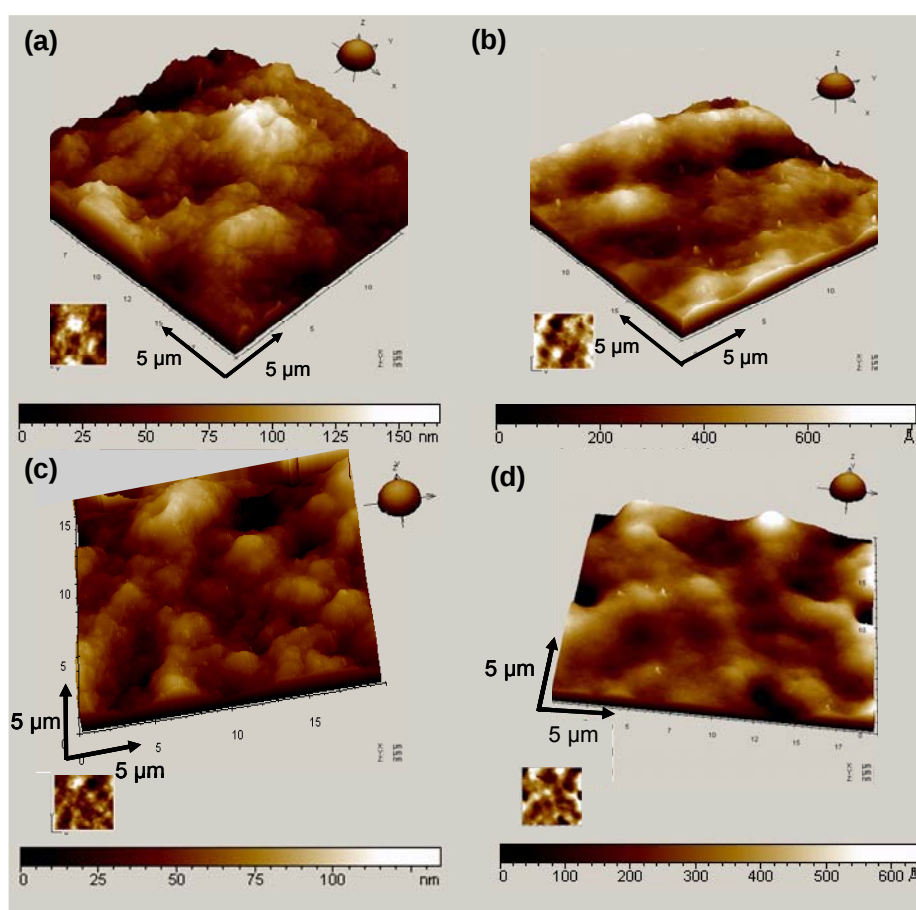


Figure III-10. Observation en microscopie AFM (air, mode tapping) de films d'amidon de pomme de terre (a, b) et d'amidon de blé (c, d) non irradiés (a, c) et irradiés à 350 kGy (b, d).

Dans le cas de l'amidon de pomme de terre, une surface lisse et aplatie est observée après irradiation. Un effet similaire est observé avec l'amidon de blé avec cependant la persistance de structures globulaires présentes avant irradiation. Ces structures globulaires, aplanies après irradiation, ne semblent pas subir de phénomène d'érosion mais plutôt d'étalement. Cette observation est en faveur de la première hypothèse avancée plus haut. Des valeurs de rugosité moyenne (rugosité R_{rms} correspondant à la moyenne quadratique) ont été calculées à partir des clichés AFM de façon à quantifier l'effet lissant de l'irradiation sur les films (Figure III-15, barres blanches). Ainsi, l'irradiation à 350 kGy diminue le R_{rms} d'un facteur 2 pour le film d'amidon de pomme de terre et 4,5 pour le film d'amidon de blé, avec des valeurs finales respectivement de 35 et 10 nm. Cet effet lissant n'a pas été aussi clairement observé sur les films contenant des lignines. En participant à des réactions de greffage et de réticulation, les lignines pourraient immobiliser le glycérol et empêcher la relaxation des chaînes de polymères.

La littérature foisonnant d'études théoriques sur la relation rugosité-angle de contact (cf I.3.3), nous avons recherché une corrélation possible entre ces deux paramètres sur la base de la série de films étudiée.

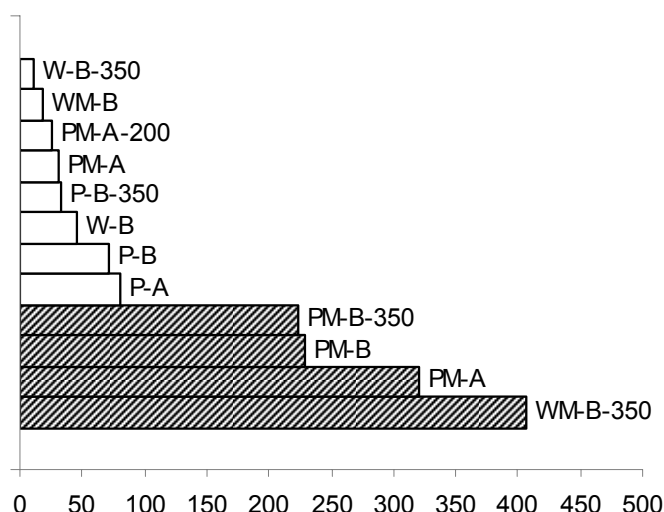


Figure III-11. Paramètres de rugosité (moyenne quadratique, R_{rms}) déterminés à partir des clichés AFM de surface de films (blanc) et de bandes (hachuré) issus d'une mise en forme par la méthode A et B. P : amidon de pomme de terre ; W : amidon de blé ; M : lignines ; 200 : irradiation à 200 kGy ; 350 : irradiation à 350 kGy.

III. 2. 2. 2. Recherche d'une corrélation entre rugosité des films et mouillabilité

Les angles de contact à t_0 , correspondant à 8 films de formulations et de passés technologiques distincts sont reportés en fonction de la rugosité de surface (Figure III-12).

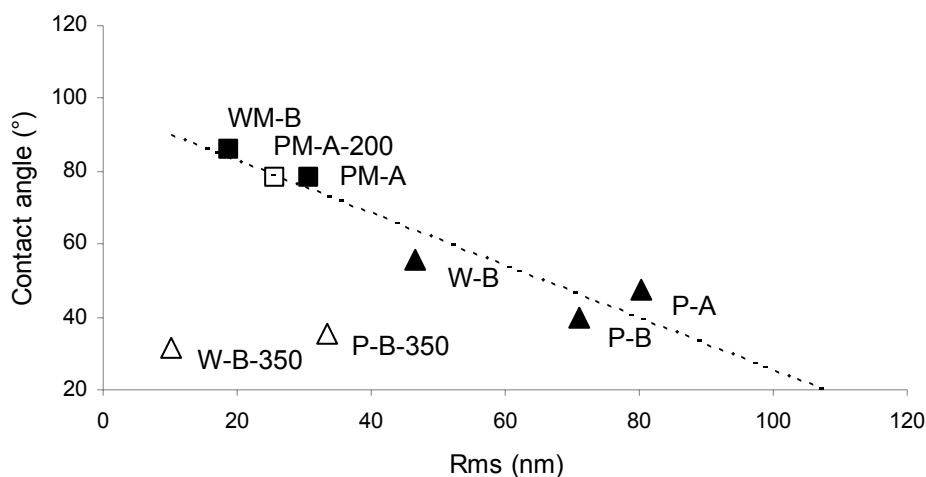


Figure III-12. Corrélation entre l'angle de contact et le paramètre de rugosité R_{rms} déterminés à partir de films non irradiés (symboles pleins) et irradiés (symboles vides) issus des méthodes A et B. P : amidon de pomme de terre ; W : amidon de blé ; M : lignines ; 200 : irradiation à 200 kGy ; 350 : irradiation à 350 kGy.

Cette représentation met en évidence une corrélation entre les deux paramètres sur un sous-ensemble de 6 films (WM-B, PM-A-200, PM-A, W-B, P-B, P-A), les deux films d'amidon irradiés à 350 kGy (W-B-350, P-B-350) semblant présenter un comportement différent des 6 autres. La corrélation ($r=0.95$, $p<0,01$) figurée par une droite en pointillés sur le graphique traduit qu'une augmentation de rugosité entraîne une diminution de l'angle de contact, c'est-à-dire une augmentation de la mouillabilité. Ce résultat est en accord avec la théorie de Wenzel et Cassie, confrontée ici pour la première fois au comportement de matériaux à base de biopolymères. Selon cette théorie, l'angle de contact apparent d'une surface rugueuse est relié à l'angle de contact qu'aurait la même surface si elle était non rugueuse par l'intermédiaire du facteur de rugosité r (cf I.3.3). Une conséquence de cette théorie est que la rugosité diminue la mouillabilité d'une surface hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) alors qu'elle augmente celle d'une surface hydrophile ($\theta < 90^\circ$). En considérant les films à base d'amidon comme intrinsèquement hydrophiles (les angles de contacts sont en effet ici tous inférieurs à 90° toute la gamme de rugosité couverte par les films), la corrélation négative observée plus haut est

bien en accord avec cette théorie. Cette corrélation est d'autant plus pertinente qu'elle est basée sur des films issus de deux méthodes d'extrusion et thermo-compression distinctes et ayant subis ou non un traitement par irradiation. Dans le cas des deux films d'amidon irradiés, les angles de contact obtenus sont plus faibles que les angles calculés à partir de la rugosité et de l'équation de la droite de corrélation. Ces valeurs très faibles d'angle de contact peuvent s'expliquer par la présence de nombreuses fonctions polaires générées par la scission des chaînes d'amylose et d'amylopectine au cours de l'irradiation en l'absence de lignines. Ainsi, nous voyons ici que la rugosité ne permet pas à elle seule de rendre compte des variations de mouillabilité.

III. 2. 2. 3. Effet sur la topographie des bandes

En raison de la difficulté d'analyser par AFM les surfaces des bandes, très rugueuses, nous n'avons pu déterminer de paramètre de rugosité que sur quelques échantillons. Les valeurs sont rassemblées sur la figure III-11 (barres hachurées) sous les valeurs obtenues sur les films. La comparaison de PM-B avec PM-B-350 montre que l'irradiation n'a pas d'effet sur la rugosité de cette bande amidon de pomme de terre-lignines. Or cette bande subit une forte hydrophobation de surface suite à l'irradiation (cf III.2.1). Ce résultat démontre donc que l'hydrophobation des bandes par irradiation ne résulte pas d'une variation de rugosité mais sans doute plutôt de modifications structurales des constituants. Une hypothèse serait que ces modifications structurales se traduiraient par une diminution de la proportion de groupements polaires exposés à la surface et conduiraient à la diminution de la mouillabilité des matériaux. De façon à valider cette hypothèse, une caractérisation thermodynamique de la surface des bandes et des films a été effectuée à partir de mesures d'angle de contact.

III. 2. 3. Effet de l'irradiation sur la polarité de surface déterminée à partir de l'énergie libre

III. 2. 3. 1. Justification du choix du modèle de calcul

Il existe plusieurs modèles théoriques reliant les valeurs d'angle de contact à une grandeur thermodynamique, l'énergie libre de surface, et à ces différentes composantes, polaires et apolaires (cf I.3.1). Ces différents modèles ont déjà été appliqués à des matériaux

lignifiés tels que le bois ou des résines à base de lignines, ainsi qu'à des gels d'amidon (Bialapiotrowicz, 2003 ; Walinder et Gardner, 2002 ; Matsushita et al., 2006). Ils diffèrent notamment par le nombre de paramètres mis en jeu. Celui de Fowkes, assez répandu, met en jeu seulement trois paramètres : l'angle de contact θ , la composante polaire V^d de l'énergie de surface et la composante dispersive (ou apolaire) V^d de l'énergie de surface. Ce modèle est en outre le seul qui a conduit à des valeurs d'énergie de surface positives ou nulles à partir des valeurs d'angle de contact mesurées sur l'ensemble des films et bandes, ce qui suggère que ce modèle est le mieux adapté à la description de nos systèmes. L'énergie libre de surface et ses composantes polaires et dispersives ont donc été calculées à l'aide de ce modèle en utilisant trois liquides de polarité distincte, l'eau, le diiodométhane et le 1,2-éthanediol dont les valeurs de tensions interfaciales, nécessaires pour le calcul, sont données dans la partie matériel et méthodes (paragraphe II.5.1.3). Comme le souligne Walinder et Gardner (2002) dans le cas du bois, il faut rester prudent quant à l'interprétation des valeurs absolues obtenues, car les angles de contact mesurés peuvent être influencés par la topographie et par la migration de certains constituants de la surface vers la goutte de solvant déposée. Ces valeurs permettent néanmoins de détecter des variations de polarité en fonction des différents traitements.

III. 2. 3. 2. Effet de l'irradiation sur la polarité des bandes

Les valeurs obtenues pour les bandes (Tableau III-4) indiquent une diminution de la polarité des bandes amidon-lignines (PM et WM) après irradiation à 350 kGy. Cet effet est beaucoup plus prononcé pour WM (diminution de la polarité d'un facteur 3) et se manifeste dès 200 kGy. Une telle diminution est en accord avec l'hypothèse d'une implication de groupements polaires telles que les groupements hydroxyles de l'amidon et du glycérol dans des mécanismes de greffage ou de réticulation. Elle pourrait également refléter la conversion de tels groupements en fonction carbonyles moins polaires, comme cela a été observé précédemment dans des domaines très cristallins de pâtes cellulosiques irradiées dans des conditions similaires (Potthast et al., 2004).

Contrairement aux films contenant des lignines, les films d'amidon P et W présentent une augmentation de polarité après irradiation dès 200 kGy, en accord avec la formation possible de groupements polaires lors de la dépolymérisation de l'amidon.

Tableau III-4. Energie libre de surface γ_s et ses composantes dispersives γ_s^d et polaires γ_s^p calculées à partir des angles de contact mesurés sur les bandes non irradiées et irradiées à 200 et 350 kGy

Bandes	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	Polarité *
	mJ m ⁻²	mJ m ⁻²	mJ m ⁻²	%
<u>Amidon de pomme de terre – lignine (PM)</u>				
Non irradié	47,9	44,0	3,9	8,1
200kGy	46,7	42,9	3,8	8,1
350kGy	45,4	42,4	3,0	6,6
<u>Amidon de blé - lignine (WM)</u>				
Non irradié	45,6	41,5	4,1	9,0
200 kGy	44,5	43,0	1,5	3,4
350 kGy	41,5	42,7	-1,2	3,0
<u>Amidon de pomme de terre (P)</u>				
Non irradié	44,7	40,9	3,8	8,5
200 kGy	47,9	41,7	6,2	12,9
<u>Amidon de blé (W)</u>				
Non irradié	50,4	45,6	4,8	9,6
200 kGy	50,9	45,6	5,3	10,5

* Calculated by the ratio between the polar component and the solid free energy.

III. 2. 3. 2. Effet de l'irradiation sur la polarité des films

Le tableau III-5 rassemble les valeurs relatives aux films.

Table III-5. Energie libre de surface γ_s et ses composantes dispersives γ_s^d et polaires γ_s^p calculées à partir des angles de contacts mesurés sur les films non irradiés et irradiés à 200 et 350 kGy

Films	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	Polarité *
	mJ m ⁻²	mJ m ⁻²	mJ m ⁻²	%
<u>Amidon de pomme de terre -lignine (PM)</u>				
Non irradié	31,1	29,7	1,4	4,4
200 kGy	40,1	40,7	-0,6	1,4
350 kGy	43,4	41,9	1,5	3,4
<u>Amidon de blé – lignine (WM)</u>				
Non irradié	42,0	41,1	0,9	2,2
200 kGy	41,2	39,5	1,7	4,2
350 kGy	40,4	40,7	-0,3	0,8
<u>Amidon de pomme de terre (P)</u>				
Non irradié	47,4	44,5	2,9	6,0
200 kGy	49,3	42,8	6,5	13,2
350 kGy	50,3	44,0	6,3	12,6
<u>Amidon de blé (W)</u>				
Non irradié	48,7	43,9	4,8	9,8
200 kGy	40,0	36,7	3,3	8,4
350 kGy	48,0	42,8	5,2	10,8

* Calculated by the ratio between the polar component and the solid free energy.

La polarité des films amidon lignine PM et WM est plus faible que celle des bandes correspondantes (Tableau III-4), alors que cette différence n'est pas observée pour les formulations dépourvues de lignines P et W. La réduction de polarité par thermo-compression serait donc dû à une réactivité spécifique de composés phénoliques constitutifs des lignines et / ou à leur migration en surface au cours de la thermo-compression.

Contrairement à l'évolution de l'énergie libre de surface des bandes, celle des films dépend du type d'amidon et de la dose appliquée. Quelle que soit la formulation, on assiste en effet à une inversion de la tendance à 200 kGy. Dans le cas de la matrice d'amidon de pomme de terre (P), l'irradiation entraîne une augmentation de γ_s et γ_s^d que les films contiennent ou non des lignines. A l'opposé, l'irradiation entraîne une diminution de ces paramètres dans le cas d'une matrice d'amidon de blé.

III. 2. 4. Conclusion

Cette étude de l'effet de l'irradiation sur les propriétés de surface des films et des bandes permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'irradiation des bandes contenant des lignines entraîne une hydrophobation de surface croissante avec la dose
- Cet effet n'est plus obtenu lorsque l'irradiation est appliquée aux films correspondants
- L'irradiation diminue la rugosité des films d'amidon mais n'a pas d'effet sur celle des films et bandes amidon-lignines (cette observation mériterait d'être confirmée en élargissant la gamme d'échantillons analysée en AFM)
- La rugosité ne permet pas de rendre compte à elle seule des variations de mouillabilité observée et notamment de l'hydrophobation des bandes amidon-lignines
- Ces variations ainsi que les variations de rugosité peuvent par contre s'expliquer par deux phénomènes au niveau moléculaire :

- 1) la scission de chaînes de polymères constitutifs de l'amidon conduisant à l'augmentation de la proportion de fonctions polaires et contribuant à une plastification en surface
 - 2) la formation de liaisons covalentes impliquant les composés phénoliques et les groupements hydroxyles de l'amidon ou du glycérol
- Le premier mécanisme serait favorisé en absence de lignines alors que le deuxième se produirait en présence de lignines

Afin de confirmer ces mécanismes nous avons réalisé une étude de la réactivité moléculaire des systèmes à travers un suivi des caractéristiques structurales des lignines. L'étude de la réactivité de l'amidon fait actuellement l'objet des travaux dans l'équipe de X. Coqueret. Les premiers résultats mettent clairement en évidence une dépolymérisation de l'amidon en absence de composés phénoliques et un effet protecteur voire réticulant de certains de ces composés. Nous ne détaillons pas cette étude ici et présentons dans le chapitre suivant les résultats relatifs aux lignines.

III. 3. Etude de la réactivité moléculaire des constituants phénoliques au cours de l'irradiation

III. 3. 1. Rappel des résultats antérieurs sur le rôle des acides *p*-hydroxycinnamiques

Les résultats de Lepifre et al. (2004a) ont montré que la réactivité des systèmes amidon-lignines sous irradiation dépendait de la présence des acides *p*-hydroxycinnamiques Pc et Fe, la réactivité des systèmes étant évaluée de façon globale par IRTF et suivi HPSEC. L'importance de ces composés vis-à-vis de la réactivité avait été montrée grâce à la mise en œuvre de deux lots de lignines de paille de blé obtenus par le même procédé : un lot contenant Pc et Fe sous leur forme native (PF3149), et un autre lot contenant ces acides sous une forme dérivée (forme dihydrogénée sans insaturation sur la chaîne latérale ; PF3138). Incorporés à de l'amidon de pomme de terre thermoplastique, ces deux lots conduisaient pour le premier à une réactivité du système et pour le second à une absence de réactivité. L'évolution des spectres IRTF en fonction de la dose d'irradiation (Figure III-13) montrait en effet l'apparition de fonctions absorbant à 1710 cm^{-1} (aldéhydes, esters ou cétones non conjuguées ; Faix, 1992) dans le premier cas (PF3149) et de façon nettement moins prononcée dans le deuxième (PF3138).

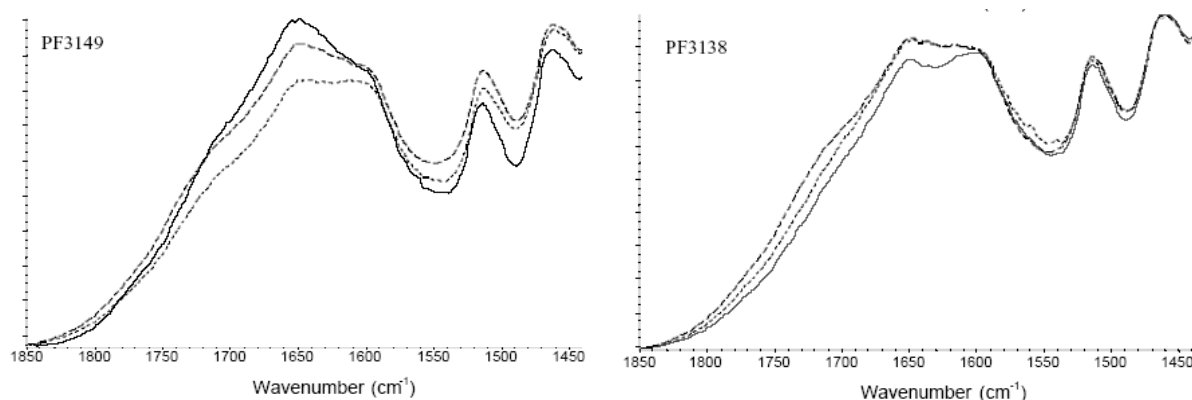


Figure III-13. Influence de la dose d'irradiation sur le spectre IRTF en transmission (pastilles de KBr) de bandes amidon-lignines obtenus à partir de deux échantillons de lignines de paille de blé se distinguant par la présence (lignine PF3149) ou l'absence (lignine PF3138) d'acides *p*-hydroxycinnamiques sous leur forme native. Irradiation à une dose de 0 kGy (trait continu), 200 kGy (pointillés) et 400 kGy (tirets).

Cette apparition s'accompagnait d'une diminution de la proportion des fonctions absorbant à 1650 cm^{-1} , caractéristiques des fonctions carboxyliques. Le dosage des composés phénoliques extractibles avait permis d'attribuer cette diminution à la conversion de Fe (50 % de conversion à 400 kGy), Pc ne subissant pas de variation monotone de teneur.

Compte-tenu de ces résultats antérieurs, nous avons décidé d'étudier la réactivité de ces composés de faibles masses molaires et notamment celle des deux acides *p*-hydroxycinnamiques (Fe et Pc). Dans le premier chapitre de la partie résultat nous avons montré que l'échantillon de lignine M était riche en contaminants d'origine polysaccharidique et contenait au total environ 1 % de Fe et 0,9% d'acide Pc dont 28 % de Fe et 58 % de Pc libres, 2 % de Fe et 9 % de Pc estérifiés et 69 % de Fe et 33 % de Pc éthérifiés. Afin de pouvoir appréhender plus facilement l'implication des formes libres et liés de ces acides, nous avons utilisé un second échantillon de lignine industrielle (lignine Sarkanda, SA). Cet échantillon provient d'un résidu sucrier de canne à sucre, la bagasse, et a été obtenu par le même procédé alcalin que la lignine M mais à une échelle pilote et non pas industrielle. Cette différence d'échelle de production, ainsi que la différence d'origine botanique, étaient susceptible d'entraîner des différences de composition. Dans un premier temps, nous allons présenter ici les caractéristiques globales de cette lignine SA en regard de celles de la lignine M utilisée tout au long de ce travail.

III. 3. 2. Comparaison de la composition de deux échantillons de lignines : lignine industrielle M et lignine pilote SA

III. 3. 2. 1. Composés phénoliques extractibles

La teneur en Fe et Pc sous forme libre est bien plus faible dans la lignine SA que dans la lignine M (facteur 10 pour Fe, et 17 pour Pc, Tableau III-6). En comparaison avec la lignine M, la lignine SA est pauvre en composés phénoliques libres : la proportion de tous les monomères en C₆C₃ et C₆C₁ est plus faible que celle des lignines M, sauf pour le syringaldéhyde (Tableau III-7). La lignine SA comporte une très faible quantité de monomères en C₆C₁ (< 0,07 mg/g lignine pour tous, sauf pour le syringaldéhyde, Tableau III-7). Afin de quantifier la teneur totale (libre, estérifié et éthérifié) en Fe et Pc, la lignine SA a été soumise à hydrolyses alcalines pour évaluer sa teneur en esters/éthers féruliques et *p*-coumariques (Tableau III-8). Les esters féruliques et *p*-coumariques n'ont pas pu être détectés pour cette lignine SA alors que de faibles quantités l'ont été pour la lignine M. Par contre, pour ce qui est des éthers féruliques et *p*-coumariques, nous avons des teneurs quasiment 2 fois plus élevées avec la lignine SA qu'avec la lignine M.

Tableau III-6. Comparaison des compositions globales des deux lignines M et SA

Terme		Lignine M	Lignine SA
Teneur en oses neutres libérés par hydrolyse acide (mg/g lignine)	Arabinose	38,4 ± 1,6	4,6 ± 0,1
	Galactose	9,8 ± 0,5	11,5 ± 0,1
	Glucose	31,3 ± 1,0	42,9 ± 0,9
	Xylose	126,8 ± 5,5	30,6 ± 0,7
	Mannose	1,8 ± 0,0	7,5 ± 0,7
	Totaux	208,1 ± 8,7	97,1 ± 0,9
Teneur en composés phénoliques (C ₆ C ₃) (mg/g lignine)	Libres (extraction directe)	Acide férulique 2,91 ± 0,6 Acide p-coumarique 5,19 ± 1,0	0,2 ± 0,0 0,3 ± 0,0
	Esters (hydrolyse 2N-libre)	Acide férulique 0,3 Acide p-coumarique 0,8	Non détecté Non détecté
	Ethers (hydrolyse 4N-2N)	Acide férulique 7,1 Acide p-coumarique 2,9	10,0 4,4
	Totaux (éther+ester+libre)	Acide férulique 10,3 ± 0,2 Acide p-coumarique 8,9 ± 0,1	10,3 ± 0,4 4,7 ± 0,1

Tableau III-7. Teneurs en principaux monomères C₆C₁ extraits par le mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle dans les deux lignines industrielles natives

Teneur en C ₆ C ₁ (mg/g lignine)	Vanilline	Benzaldéhyde	Syringaldéhyde	Acide syringique	Acide hydroxy benzoïque	Acide vanillique
SA	0,04	0,05	0,13	0,07	0,02	0,07
M	0,14	0,28	0,09	0,47	0,08	0,29

Ainsi pour des quantités totales (libre + esters + éthers) relativement comparables en Fe et Pc entre les deux lignines nous pouvons noter que la lignine SA comporte majoritairement des acides sous forme éthérifiée (98 % pour Fe et 94 % pour Pc) alors que la lignine M voit ses teneurs plus partagées entre les formes libres (28 % de Fe et 58 % de Pc) et les formes éthérifiées (69 % de Fe et 33 % de Pc). Ce résultat suggère que la lignine SA a été isolée à l'échelle pilote dans des conditions moins drastiques que les conditions d'isolement à l'échelle industrielle de la lignine M. Cet ensemble de deux échantillons fournit donc un outil d'étude de l'influence de la forme de Fe (libre ou liée) sur son rôle au sein de matériau.

III. 3. 2. 2. Fraction glucidique dérivée des polysaccharides pariétaux

Afin d'évaluer la contamination glucidique de la lignine SA, le dosage des oses neutres a été effectué après hydrolyse acide (Tableau III-6). Contrairement à la lignine M, la lignine SA présente une faible teneur en arabinose et xylose et par conséquent est moins contaminée par les dérivés d'hémicelluloses que la lignine M. La contamination par les dérivés cellulose doit être par contre assez comparable. Alors que la lignine M présente au total une quantité très importante de contaminants d'origine polysaccharidique puisque le rendement total en oses simple atteint 21% de la masse de lignine, le taux de contamination de la lignine SA est plus réduit (9,7% de la masse de lignine).

En conclusion, la lignine SA est moins contaminée que la lignine M par une fraction polysaccharidique et présente des Fe et Pc sous forme principalement étherifiée alors que la lignine M en a aussi une partie non négligeable sous forme libre. Nous avons complété cette comparaison de composition globale par une comparaison des caractéristiques de la fraction polymère phénolique (distribution de masse molaire et structure moléculaire).

III. 3. 2. 3. Distribution de masse molaire des fractions phénoliques polymères et extractibles

La comparaison qualitative des profils d'élution (Figure III-14) des deux échantillons de lignines après acétylation a été traduite quantitativement par calcul des masses molaires moyennes correspondant aux différentes populations repérées sur le chromatogramme (Tableau III-8).

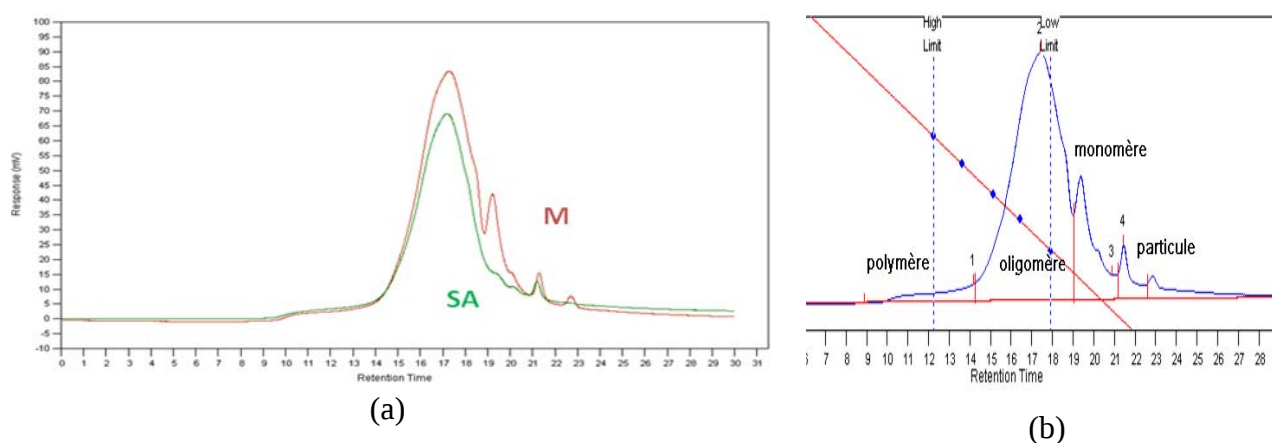


Figure III-14. (a) Profil chromatographique d'exclusion stérique de la lignine M acétylée (en marron foncé) et de la lignine SA acétylée (en vert). (b) Analyse du profil chromatographique d'exclusion stérique de la lignine M acétylée ; la droite rouge correspond à la droite d'étalonnage réalisée avec les échantillons de polystyrènes commerciaux. (Colonne PL-Gel Polymer Laboratories ; 5 μ m ; mixed C ; 600 x 7,5 mm ; élution par le THF à 1 mL.min⁻¹)

La comparaison des populations polymériques et oligomériques (Pics 1 et 2, Tableau III-8) n'indique pas de différence significative compte-tenu de la précision associée au calcul des masses molaires moyennes. La différence principale entre les deux profils concerne la présence ou non d'un pic correspondant à une masse équivalente à des monomères. L'absence de ce pic dans le cas de la lignine SA confirme les résultats du dosage de ces monomères par CPG-SM et montre de plus que la lignine SA ne contient pas de monomères supplémentaires qui aurait pu ne pas avoir été détecté en CPG-SM.

Tableau III-8. Comparaison de la distribution de masse molaire des lignines M et SA acétylées

Terme		Lignine M			Lignine SA	
		Pic1	Pic2	Pic3	Pic1	Pic2
Distribution de masse molaire des lignines acétylées (g.mol ⁻¹)	Temps d'élution (min)	14,2	17,4	20,8	13,9	17,4
	Mn	88927	862	76	115918	858
	Mw	380972	2613	105	357852	2898
	Mw/Mn	4,28	3,03	1,38	3,09	3,38

Cette différence entre les deux échantillons de lignines apparaît également très clairement lorsqu'on compare les profils d'élution des fractions extractibles obtenus sur une colonne plus résolutive adaptée à l'analyse des oligomères phénoliques (Figure III-15). Cette colonne permet en effet de séparer les monomères en C₆C₃ (pic 3 sur la figure) des monomères en C₆C₁ (pic 4 sur la figure).

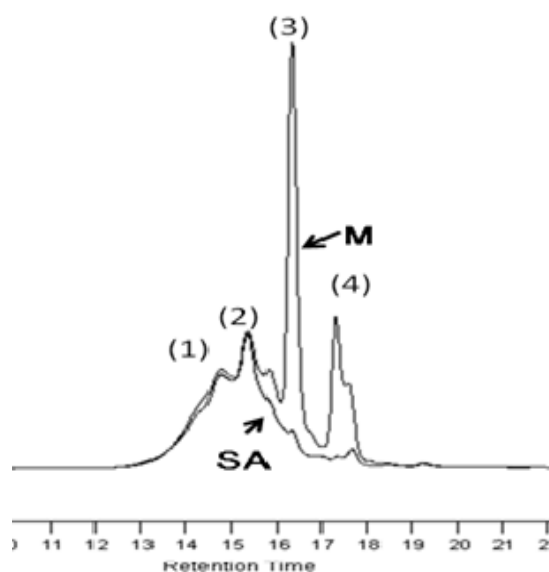


Figure III-15. Profil chromatographique d'exclusion stérique des fractions extractibles des deux lignines industrielles permettant de distinguer le pic de monomères en C₆C₃ (pic 3) du pic de monomères en C₆C₁ (pic 4). (Colonne PL-Gel Polymer Laboratories ; 5 µm ; porosité 100 Å ; 600 x 7,5 mm ; élution par le THF à 1 ml.min⁻¹)

III. 3. 2. 4. Bilan de la comparaison lignine SA / Lignine M et spectres IRTF

En accord avec le dosage des composés phénoliques et des profils d'exclusion stérique, il apparaît que la différence entre les lignines SA et M porte sur la présence ou non de monomères phénoliques libres. La comparaison des spectres IRTF (Figure III-16, Tableau III-9) confirme que ces lignines ne présentent pas par ailleurs de différences structurales majeures. Seule une plus forte proportion de liaisons CH (pic à 2932 cm^{-1}) par rapport aux liaisons OH (bande à 3404 cm^{-1}) dans le cas de M apparaît. Cette différence pourrait être due à la présence d'une fraction lipidique plus abondante dans le cas de la lignine M (acides gras détectés mais non dosés).

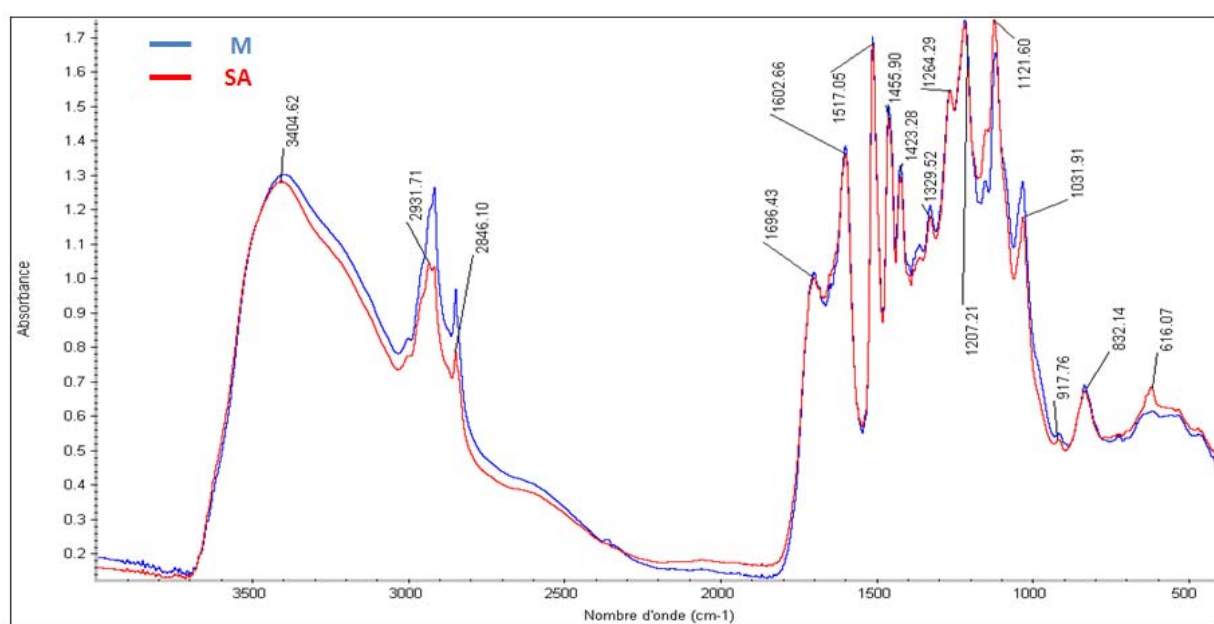


Figure III-16. Spectres infrarouge en transmission des échantillons de lignines industrielles M (bleu) et SA (rouge) enregistrés à l'aide de pastilles de KBr.

A l'issue de cette comparaison, nous avons cherché à exploiter la différence de composition entre la lignine M et la lignine SA pour confirmer et préciser le rôle des acides *p*-hydroxycinnamiques vis-à-vis de la réactivité des matériaux sous irradiation. En effet, ces deux échantillons nous offraient notamment la possibilité d'étudier l'influence de la forme (libre ou liée) de ces composés. Nous avons mis en œuvre deux stratégies, l'une consistant à comparer la réactivité de matériaux préparés à l'échelle pilote (méthode A) à partir de ces deux échantillons respectivement, l'autre consistant à compléter la lignine SA avec la fraction extractible, a priori réactive, de la lignine M. Cette fraction notée E a été extraite directement à l'aide d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$. Nous présentons ses caractéristiques dans le paragraphe suivant.

Tableau III-9. Attribution des bandes des spectres IRTF des lignines industrielles M et SA

No.	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Intensité	
			M	SA
1	3400	Allongement O-H	1.36	1.28
2	2931	Allongement C-H dans groupes -CH ₃ , -CH ₂ -	1.32	1.04
	2846	Allongement C-H dans groupes -CH ₃ , -CH ₂ -	1.02	1.02
3	1696	Allongement C=O dans carbonyles non conjugués et esters		1.02
4	1602	Vibration du squelette aromatique plus allongement C=O ; S>G ; G condensé > G étherifié	1.44	1.44
5	1517	Vibration du squelette aromatique	1.68	1.68
6	1456	Déformation asymétrique C-H dans groupes -CH ₃ et -CH ₂ -	1.52	1.52
7	1423	Vibration du squelette aromatique combinée à une déformation C-H dans le plan	1.36	1.34
8	1362	Déformation symétrique C-H aliphatiques ; O-H phénolique	1.18	1.18
9	1329	Noyaux S, noyaux G condensés	1.24	1.24
10	1264	Noyaux G plus allongement C=O	1.56	1.56
11	1207	Allongement C-C, C-O et C=O	1.76	1.76
12	1154	Allongement C=O dans groupe d'esters conjugués (unité H/G/S) ; déformation C-H aromatique G	1.32	1.44
13	1121	Déformation dans le plan C-H aromatique S, allongement alcool secondaire plus C=O	1.68	1.78
14	1031	Déformation dans le plan C-H aromatique (G>S) et C-O dans groupes alcools primaires et allongement C=O non conjugué	1.32	1.16
15	917	Déformation en dehors du plan C-H aromatique	0.64	0.54
16	832	Déformation en dehors du plan C-H aromatique (unité G)	0.76	0.68
17	616	Déformation en dehors du plan O-H et C-Br	-	0.68

III. 3. 3. Composition de la fraction E isolée de la lignine M par une extraction CH₂Cl₂/AcOEt

III. 3. 3. 1. Analyse par CPG-SM

La fraction E a fait l'objet d'une caractérisation approfondie par analyse en chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). Cette fraction préparée à l'échelle du gramme devait a priori contenir les monomères phénoliques identifiés et dosés précédemment (cf III.3.2.1). On pouvait s'attendre également à ce qu'elle contienne des composés extractibles plus apolaires, l'extraction par solvant étant appliquée directement à l'échantillon de lignine solide et non à sa suspension aqueuse comme dans le cas d'une extraction a but analytique.

La figure III-17 présente le profil de CPG-SM de la fraction E. Les pics en bleu correspondent aux monomères phénoliques et ceux en rouge aux dimères phénoliques. Les trois pics en vert représentent des acides gras (Ac.G) et les pics en noir correspondent à des composés non identifiés ou autre que les composés phénoliques ou acides gras.

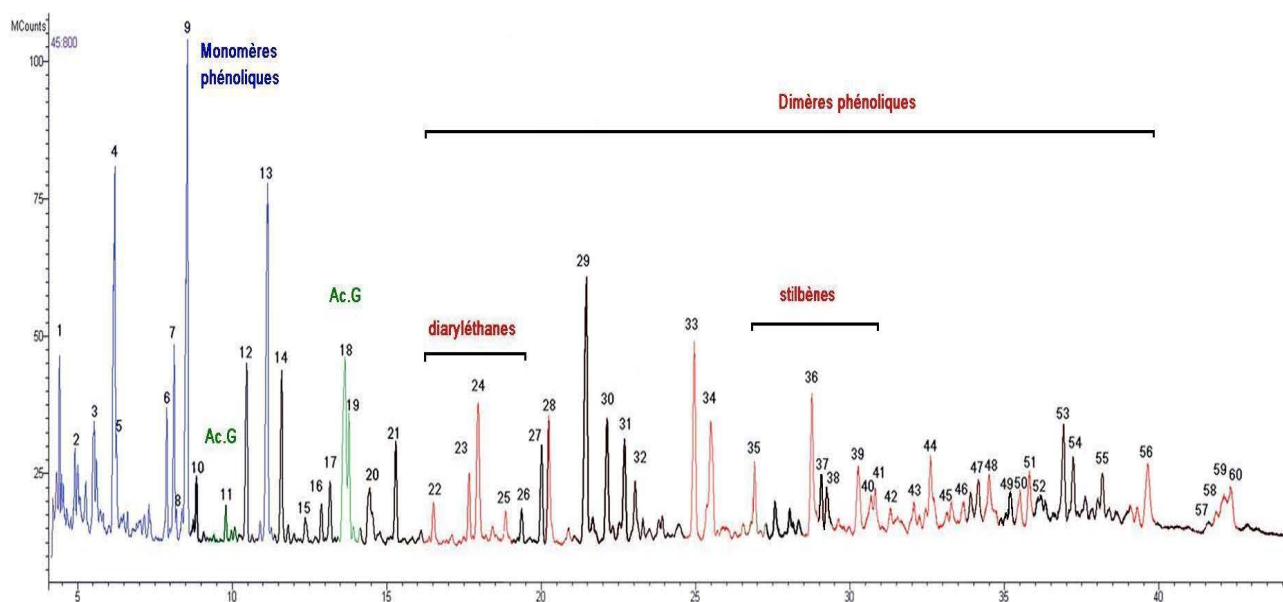


Figure III-17. Profil chromatographique de la fraction d'extractibles provenant de lignine M analysée par CPG-SM (monomères phénoliques : bleu ; acides gras e (Ac.G) : vert ; dimères (diarylétane, stilbènes et autre dimères) : rouge ; composés non identifiés et autres que composés phénoliques et Ac.G : noir).

Une quarantaine de composés ont pu être identifiés d'après leur spectre de masse comparé à celui de spectres de masse publiés (Lapierre et al., 1983 ; Niemelä, 1990 ; Tableau III-10 ; Annexe 6).

Tableau III-10. Identification des composés triméthylsilylés détectés en CPG-SM.

NO.	Nom du produit correspondant	Temps d'élution (min)	Structure de base (produit dérivé en TMS)	Ions moléculaires et ions fragments issus des dérivés silylés (m/z)
Monomère phénolique (Ph= noyau phénol)				
1	Vanilline	5.269	CH ₃ -Ph-CHO	224 (100%) ; 193
2	Acéto-vanilline	5.765	CH ₃ -Ph-CO-CH ₃	193 (100%) ; 208 ; 224
3	Syringaldéhyde	6.383	(CH ₃) ₂ -Ph-CHO	224 (100%) ; 239 ; 254
4	Acéto-syringone	7.018	(CH ₃) ₂ -Ph-CO-CH ₃	223 (100%) ; 253 ; 268
5	Acide vanillique	7.098	CH ₃ -Ph-COOH	297 (100%) ; 267 ; 223
6	Acide syringique	8.376	(CH ₃) ₂ -Ph-COOH	327 (100%) ; 297 ; 342
8	Acide férulique (Z)	9.042	CH ₃ -Ph-CH=CH-COOH	338 (100%) ; 323 ; 293
9	Acide <i>p</i> -coumarique (E)	9.325	Ph-CH=CH-COOH	293 (100%) ; 308
13	Acide férulique (E)	11.985	CH ₃ -Ph-CH=CH-COOH	338 (100%) ; 323 ; 293
Dimères				
Diarylétane (G- noyau guaïacyle; S-noyau syringyle)				
22	Diarylétane GG	17.363	(G) ₂ -CH-CH ₃ , Type de liaison β-1	403 (100%, 418-15) ; 418
23	Diarylétane GG	18.519		
24	Diarylétane GG	18.808		
25	Diarylétane GS	19.695	G-(CH-CH ₃)- S, Type de liaison β-1	433 (100%, 448-15) ; 448
28	Diarylétane GS	21.092		

Stilbène (Ph-CH=CH-Ph): (G- noyau guaïacyle; S-noyau syringyle)				
35	GG	27.765	G-CH=CH-G	416 (100%) ; 386
39*	GS (un mélange)	31.083	G-CH=CH-S	446 (100%) ; 416
45	SS	34.218	S-CH=CH-S	476 (50%); 446
Dimères féruliques (Fe-acide férulique)				
42	Dimère Fe-G	32.151	Type de liaison β-β	570 (100%) ; 467
44	Dimère Fe-S	33.456	Type de liaison β-β	600 (100%) ; 497
46	Cyclodimère(Fe-Fe)	34.489	Cycle formé par double liaison	338 (100%) ; 605 ; 690
51	Diférulate(Z)	36.653	Type de liaison β-O-4	484 (50%)
56	Diférulate(E)	40.530	Type de liaison β-O-4	484 (100%) ; 602
57	Dimère (Fe-Pc)	42.437	Type de liaison β-5(Probablement)	528 (25%) ; 308(30%)
58	Diférulate	42.703	Type de liaison β-5	558 (100%)
Dimère p-coumarique (Pc)				
39*	Cyclodimère(Pc-Pc)	31.187	Cyclodimère Type de liaison β-β	308 (90%) ; 446 ; 484
40	Dimère (Fe-Pc)	31.545	Dimère estérifié	308 (90%) ; 444; 485
43	Di p-coumarate	32.937	Type de liaison β-O-4	308 (90%) ; 414 ; 531
Autre dimère				
34	Dimère HG	26.209	Type de liaison 5-5	414 (100%) ; 444
41	Dilignol	31.660	G-CH ₂ -CO-CH ₂ OH (probablement)	412 (100%)
48	Sterol	35.355	Probablement	512 (60%) ; 497
50	Sterol	36.347	Probablement	483 ; 496
59	Syringarésinol SS	42.957	Un mélange	562
60		43.153	Type de liaison β-β	562
Autres et Inconnu				
7	Hydrocarbure	8.973	C19	57 ; 71 ; 85
14	Hydrocarbure	12.459	C21	57 ; 71 ; 85
Acide gras				
11	Acide gras C15 :1	10.652	Probablement	117 ; 129 ; 313
12	Acide gras C16 :0	11.324	COOH-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	117 ; 313 ; 328
18	Acide gras C18 :2	14.425	COOH-(CH ₂) ₁₃ -(CH=CH) ₂ -CH ₃	117 ; 337
19	Acide gras C18:1	14.632	COOH-(CH ₂) ₁₅ -CH=CH-CH ₃	117 ; 339
Sucre				
29	Dérivé des sucres	22.922	Probablement	204 ; 411; 427; 442
30	Dérivé des sucres	22.981	Probablement	204 ; 317 ; 489
31	Dérivé des sucres	23.542	Probablement	204 ; 384 ; 463
32	Dérivé des sucres	23.889	Probablement	204 ; 218 ; 399 ; 414
33	Dérivé des sucres	25.799	Probablement	204 ; 343 ; 425
36	Dérivé des sucres	29.616		204; 317(78%) ; 390
38	Dérivé des sucres	30.100		204; 317(50%) ; 444

Cette fraction E contient de nombreux composés phénoliques. Elle contient notamment une grande proportion de monomères phénoliques tels que l'acide *p*-coumarique (Pc silylé M^+ : 308) et l'acide férulique (Fe silylé M^+ : 338). On détecte également une part de dimères variés contenant du Pc et Fe. Les différents dimères observés présentent 5 types majeurs de liaisons : 5-5, β -1, β - β , β -5 et β -O-4 (Figure III-18). Les liaisons β -1 et β - β sont potentiellement formées au cours de la cuisson alcaline ou naturellement dans les plantes. Les liaisons β -O-4 et β - β de type cyclodimères sont issues de structures présentes dans les lignines naturelles. Les dimères de type 5-5 et diaryléthane peuvent être libérés de la part condensée dans les lignines naturelles au cours de la cuisson alcaline.

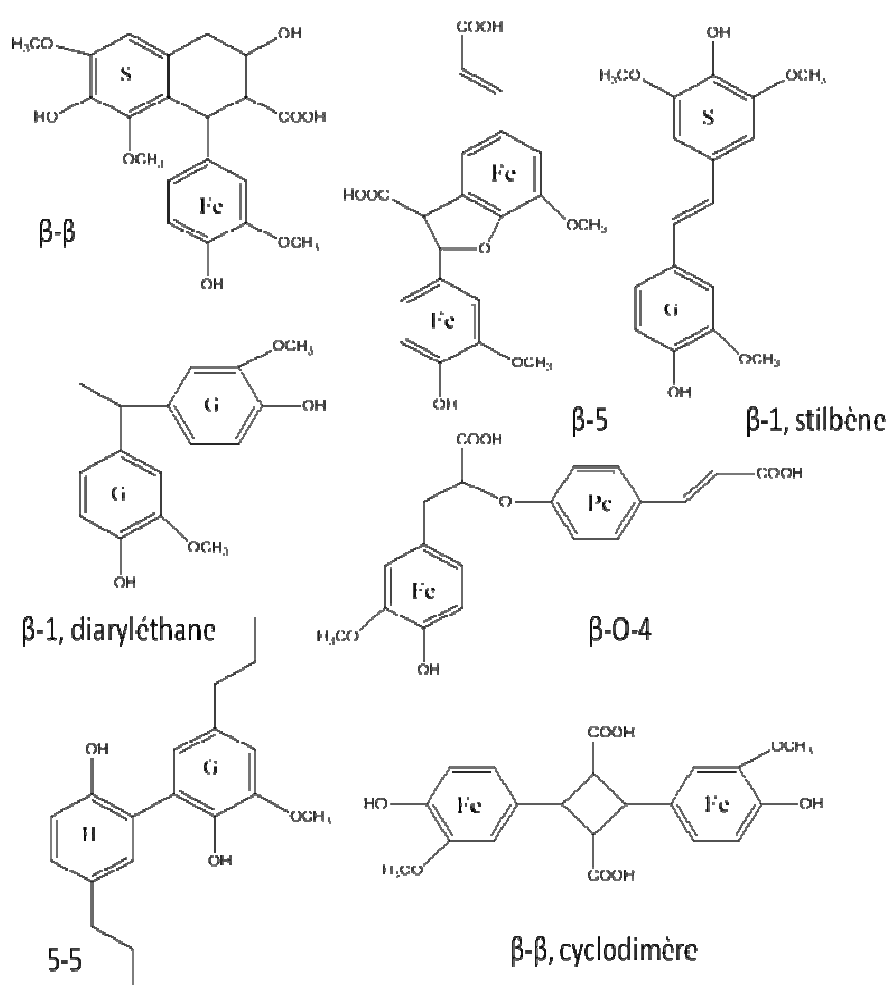


Figure III-18. Principaux types de liaisons des dimères obtenus par extraction AcOEt/CH₂Cl₂ et identifiés en CPG-SM sous leur forme dérivée TMS (H, G, S : structures du type *p*-hydroxyphényle, gaïacyle et syringyle ; Fe et Pc : structures de l'acide férulique et *p*-coumarique).

Les pics correspondant aux dérivés des sucres (ions spécifique M^+ : 204) proviennent des contaminants glucidiques de la lignine. Cette observation est en accord avec l'analyse de teneur en oses neutres. D'autres contaminants comme les acides gras saturés (acide palmitique) et insaturés (C18 :1 et C18 :2) proviennent probablement du procédé de récupération des lignines.

III. 3. 3. 2. Analyse par CLHP-SM

Afin de pouvoir détecter les molécules non-volatiles, cette fraction extractible a été également analysée en LC-MS après avoir repris les échantillons en méthanol/eau (v/v = 80/20). Les contaminants probablement d'origine glucidique interfèrent avec cette analyse en déformant la ligne de base. De ce fait, il est difficile de distinguer tous les pics élués entre 10 et 30 minutes sur la base de leurs spectres de masse.

Quoi qu'il en soit, les pics correspondant aux acides férulique, *p*-coumarique et leurs dérivés ont été identifiés. Les types de liaison β - β , β -5 et β -O-4 des dimères féruliques et β - β et β -O-4 pour les dimères *p*-coumariques sont détectées. Ainsi, cette analyse n'apporte pas d'informations supplémentaires par rapport à l'analyse CPG-SM et cette dernière paraît mieux adaptée à l'analyse de fraction extractible.

III. 3. 4. Mise en œuvre de trois systèmes pour la mise en forme à l'échelle laboratoire et irradiation

A partir des échantillons de lignine M, SA et de la fraction extractible E de lignine M, nous avons formulé 3 types de systèmes différents pour évaluer l'impact des formes libres et liées de Fe et Pc. Ces 3 systèmes ont été définis comme suit :

- un système a priori très réactif : en présence de lignine M dans les deux matrices d'amidon (PM-A et WM-A)
- un système a priori peu réactif : en présence de lignine SA dans les deux matrices d'amidon (PSA-A et WSA-A)
- un système conçu pour évaluer l'impact d'une fraction extractible (E) dans les deux matrices d'amidon (PSA-E-A et WSA-E-A).

Nous présentons ici les propriétés des matériaux thermo-compressés (films) mis en forme à l'échelle labo par la méthode A à partir de ces trois systèmes. L'utilisation de films et non de bandes pour cette étude était a priori favorable à l'étude de la réactivité moléculaire

sous irradiation, l'épaisseur du film permettant des modifications structurales dans la masse et pas uniquement en surface comme dans le cas des bandes.

III. 3. 4. 1. Comparaison de l'évolution de la mouillabilité de surface des films

La mouillabilité des films PM-A et WM-A a déjà été présentée dans les chapitres III.1 et III.2. pour évaluer l'impact de la mise en forme, de la formulation et de l'irradiation. Il s'agit ici de reprendre les résultats pour comparaison avec les systèmes contenant la lignine SA, supplémentée ou non par la fraction E de la lignine M.

Les angles de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface des différents films natifs et irradiés ont été enregistrés (Figure III-19). Les résultats montrent que les angles de contact initiaux (à t_0) des deux systèmes PM-A et PSA-A (a priori réactif et non réactif) dans la matrice d'amidon de pomme de terre, sont similaires avant et après irradiation. Cet angle initial observé dans le système réactif (PM-A) est de 14 % supérieur à celui du système non réactif (PSA-A) pour les films natifs et irradiés à 200 kGy. A la dose de 350 kGy, les angles initiaux des deux systèmes sont proches et ceci principalement du fait d'une plus faible valeur enregistrée pour le système PM-A. Mais la différence est très faible entre les trois angles de contact initial (natif, 200 kGy, 350 kGy) mesurés et peut être négligeable. L'impact des faisceaux d'électron sur la mouillabilité des deux systèmes mesuré au temps t_0 peut être considéré négligeable du fait que l'irradiation ne change pas la mesure de l'angle de contact. En revanche, une diminution de l'angle de contact final (t_{30}) est enregistrée dans le système PM-A avec une dose à 200 kGy (Figure III-19.B) et ses angles de contact finaux mesurés, non irradié et irradié à 350 kGy, sont très semblables. Aucun effet de l'irradiation n'a été observé dans le système a priori non-réactif (PSA-A).

Lorsque la fraction extractible E est ajoutée à la formulation PSA-A, on peut noter une forte augmentation de l'angle de contact initial (35 % par rapport à celui non irradié, Figure III-19.A) et final (55 %, Figure III-19.B) pour une irradiation à 350 kGy des films. L'angle de contact initial observé pour le film PSA-E-A irradié à 350 kGy atteint même une valeur hydrophobe ($89,4 \pm 2,6^\circ$). L'ajout de la fraction E conduit ainsi à une élévation de la résistance à l'eau après irradiation à 200 kGy et 350 kGy. De plus, la valeur de l'angle de contact final observé à 350 kGy est la même que celle atteinte pour le film PM-A irradié à 350 kGy et est beaucoup plus élevée (59 %) que pour le film PSA-A natif et irradié à 350 kGy.

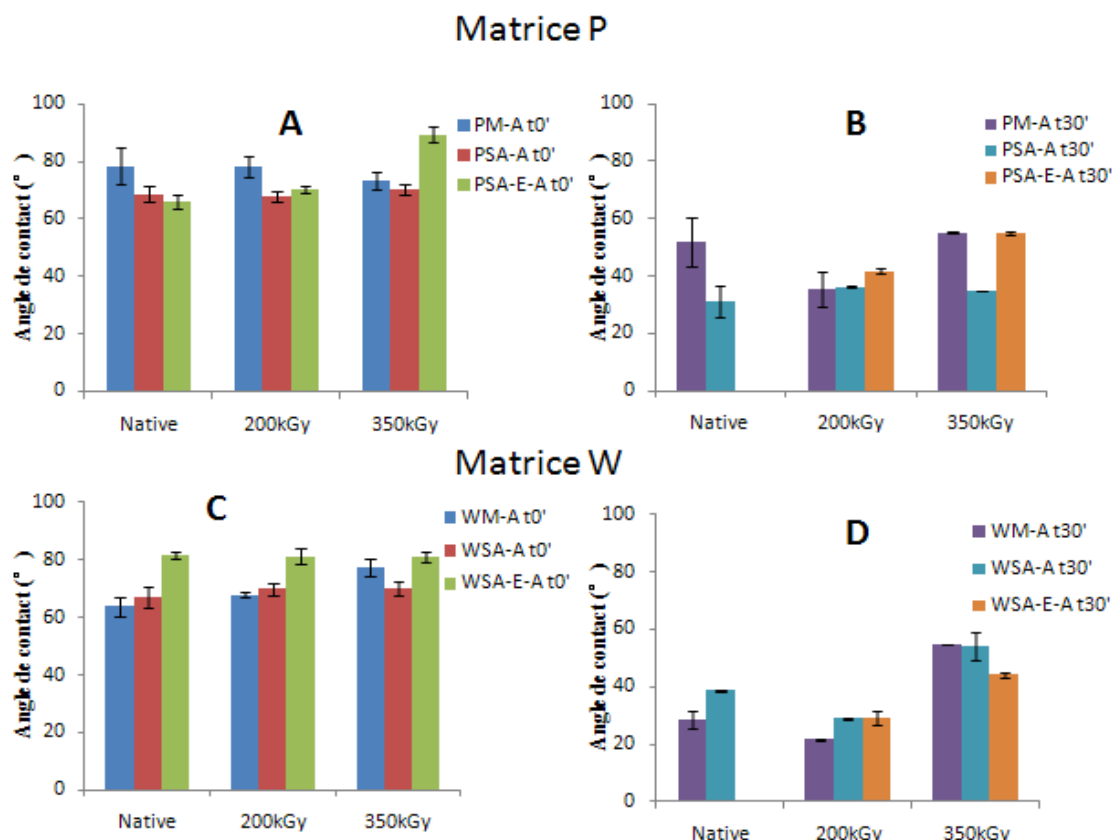


Figure III-19. Angle de contact des films natifs et irradiés mesurés au temps initial (t_0) et final (t_{30}). (A) : angle de contact au temps initial des films amidon-lignines à base d'amidon de pomme de terre (matrice P) ; (B) : angle de contact au temps final des films à base d'amidon de pomme de terre ; (C) : angle de contact au temps initial des films amidon-lignines à base d'amidon de blé (matrice W) ; (D) : angle de contact au temps final des films à base d'amidon de blé.

En ce qui concerne la matrice d'amidon de blé, l'angle de contact initial (Figure III-19.C) dans le système réactif (WM-A) augmente légèrement avec des doses croissantes d'irradiation. Il reste par contre constant dans le système non-réactif (WSA-A) ainsi que dans celui additionné de la fraction E (WSA-E-A). Quelle que soit la dose d'irradiation, l'ajout de la fraction E rend systématiquement la matrice plus hydrophobe que les deux autres systèmes à t_0 . La fraction E augmente également l'effet barrière à l'eau (valeur de l'angle de contact final) après l'irradiation à 200 et 350 kGy. Il faut noter que pour les deux systèmes contenant la lignine SA (PSA-A et WSA-A) aucun effet de l'irradiation n'a été enregistré sur l'angle de contact initial ($\sim 69^{\circ}$). Un impact de l'irradiation pour le système WSA-A n'a été observé qu'en termes de barrière à l'eau (Figure III-19.D).

En ce qui concerne l'effet de la lignine M, il semblerait que cet effet soit associé à la nature de la matrice d'amidon. En effet, l'angle de contact avant et après irradiation varie différemment en fonction des amidons. Seule la matrice d'amidon de blé permet de mettre en évidence une évolution de l'angle de contact avec l'irradiation. Cet impact de la matrice

d'amidon a également été retrouvé lors de l'ajout de la fraction E. L'ajout de cette fraction conduit à une augmentation d'hydrophobation après irradiation dans la matrice d'amidon de pomme de terre uniquement (Figure III-19.A). Cet ajout de la fraction E permet l'augmentation de l'angle de contact initial pour les films natifs (Figure III-19.C) et la résistance à l'eau pour les films irradiés dans la matrice de blé (Figure III-19.D).

En conclusion, il ressort de ces résultats que l'impact de l'irradiation sur la mouillabilité des films dépend de la formulation et de la dose appliquée. En accord avec la non réactivité pré-supposée des systèmes contenant la lignine SA seule, aucun effet de l'irradiation n'est observé sur l'angle de contact initial. Seul un effet est observé sur l'angle final, dans le cas de la matrice d'amidon de blé et à condition d'appliquer une dose de 350 kGy. Dans cette même matrice d'amidon de blé, la lignine M conduit au même résultat sur l'angle final mais conduit en plus à une augmentation de l'angle initial, l'hydrophobation se manifestant donc à la fois sur le mouillage (étalement de la goutte) et sur l'absorption d'eau (pénétration de la goutte). L'effet sur l'absorption est particulièrement renforcé lorsqu'on supplémente la lignine SA par la fraction extractible de la lignine M, avec un effet sur l'angle de contact final fonction de la dose d'irradiation et se manifestant dès 200 kGy. Cette fraction n'a d'effet sur l'angle initial qu'avec la matrice d'amidon de pomme de terre et la dose la plus élevée. Ainsi, l'effet de l'irradiation sur les films se traduit essentiellement en termes d'absorption et implique la présence des composés phénoliques extractibles.

III. 3. 4. 2. Comparaison globale de la réactivité de la fraction polymère des lignines : mise en œuvre de la thioacidolyse.

Les films amidon-lignines natifs et irradiés ont été soumis à la thioacidolyse afin d'évaluer l'impact de l'irradiation sur la structure des lignines. La méthode de thioacidolyse fournit de nombreuses informations structurales sur les lignines, lesquelles peuvent être utilisées pour évaluer la relation entre les modifications structurales des lignines et l'hydrophobation du film amidon-lignine. Nous comparons ici les résultats de thioacidolyse concernant les lignines natives (M et SA), la fraction extraite E ainsi que les films natifs et irradiés contenant des lignines (Tableau III-11).

Les thioacidolysats sont analysés en CPG-SM et HPSEC. L'analyse en CPG-SM permet de déterminer les rendements correspondant aux 3 unités principales (rdt H, rdt G, rdt S et rdt total H + G + S ; Tableau III-11) et d'en déduire la proportion de monomères liés uniquement

par liaisons labiles (β -O-4) et le ratio molaire entre ces monomères (rapport S/G). Le rendement thioacidolyse pour les lignines natives est calculé par rapport la teneur en Lignine Klason. Pour les films, nous avons vérifié sur quelques échantillons l'accord entre teneur en lignine et théorique et teneur en lignine Klason et nous avons donc utilisé la teneur en lignine théorique pour les calculs. De façon complémentaire, l'analyse HPSEC renseigne sur la distribution de masse des fragments libérées par thioacidolyse (oligomères, dimères et monomères) et ainsi sur la taille et la répartition des structures dites « condensées » au sein du polymère. Nous nous focalisons ici en premier lieu sur les résultats de l'analyse CPG-SM.

Tableau I11-11. Rendement de thioacidolyse des lignines natives (M, SA et la fraction extraite E) et des films natifs et irradiés (films à base d'amidon de pomme de terre : P : films à base d'amidon de blé : W)

Echantillon	Type	Rendement de thioacidolyse exprimé par rapport à la teneur en lignine théorique ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)				
		unité H	unité G	unité S	S/G	total (H+G+S)
Lignine M	native	3,0$\pm$0,14	109$\pm$1,4	103$\pm$2,2	0,95	215$\pm$1,0
PM-A	Film natif	2,9 $\pm$ 0,03	121 $\pm$ 0,6	123 $\pm$ 4,5	1,02	244 $\pm$ 5,1
PM-A-200kGy	Film irradié	2,5 $\pm$ 0,10	110 $\pm$ 7,9	110 $\pm$ 8,1	0,99	220 $\pm$ 16
PM-A-350kGy	Film irradié	3,2 $\pm$ 0,03	117 $\pm$ 1,0	114 $\pm$ 2,3	0,97	231 $\pm$ 3,3
WM-A	Film natif	2,3 $\pm$ 0,16	101 $\pm$ 1,4	108 $\pm$ 3,7	1,08	209 $\pm$ 5,1
WM-A-200kGy	Film irradié	2,5 $\pm$ 0,44	96 $\pm$ 0,5	105 $\pm$ 2,5	1,09	201 $\pm$ 2,0
WM-A-350kGy	Film irradié	2,0 $\pm$ 0,04	84 $\pm$ 0,4	86 $\pm$ 8,8	1,02	170 $\pm$ 9,2
Lignine SA	native	3,5$\pm$0,11	154$\pm$2,3	139$\pm$7,0	0,90	297$\pm$9,3
PSA-A	Film natif	2,5 $\pm$ 0,07	101 $\pm$ 4,2	103 $\pm$ 3,0	1,02	204 $\pm$ 18
PSA-A-200kGy	Film irradié	3,1 $\pm$ 0,13	117 $\pm$ 6,1	119 $\pm$ 4,6	1,02	235 $\pm$ 6,0
PSA-A-350kGy	Film irradié	3,0 $\pm$ 0,19	120 $\pm$ 4,9	122 $\pm$ 5,0	1,02	242 $\pm$ 18
WSA-A	Film natif	-	78 $\pm$ 6,4	79 $\pm$ 5,8	1,08	157 $\pm$ 12,2
WSA-A-200kGy	Film irradié	-	107 $\pm$ 0,7	107 $\pm$ 1,1	1,09	214 $\pm$ 0,5
WSA-A-350kGy	Film irradié	-	94 $\pm$ 5,5	94 $\pm$ 4,0	1,02	188 $\pm$ 9,6
Fraction E	native	-	14$\pm$1,5	13$\pm$1,6	0,93	27$\pm$3,1
PSA-E-A	Film natif	3,1 $\pm$ 0,2	121 $\pm$ 9	127 $\pm$ 9	1,02	248 $\pm$ 7,1
PSA-E-A-200kGy	Film irradié	2,9 $\pm$ 0,03	121 $\pm$ 0,8	123 $\pm$ 5,2	0,96	244 $\pm$ 10,6
PSA-E-A-350kGy	Film irradié	2,4 $\pm$ 0,26	109 $\pm$ 9,6	104 $\pm$ 8,8	0,92	213 $\pm$ 9,9
WSA-E-A	Film natif	-	112 $\pm$ 1,7	118 $\pm$ 0,3	1,05	229 $\pm$ 1,4
WSA-E-A-200kGy	Film irradié	-	116 $\pm$ 4,2	121 $\pm$ 1,1	1,04	237 $\pm$ 5,3
WSA-E-A-350kGy	Film irradié	-	119 $\pm$ 3,4	122 $\pm$ 3,4	1,03	242 $\pm$ 6,8

Les lignines de graminées sont constituées d'unités de type H, G et S. Dans le cas des lignines natives M et SA, les monomères H représentent respectivement 1,4 % et 1,2 % des rendements de thioacidolyse. Au vue de cette faible proportion, les variations concernant les unités H sont négligées dans l'ensemble de cette partie de discussion. La comparaison des lignines natives avec les films natifs et irradiés se focalise sur la variation du rendement S, G et totale, et le rapport de S/G. Les rendements de thioacidolyse de la lignine SA native sont de 38% plus élevés que ceux de la lignine M (Tableau III-11). Cette différence peut s'expliquer par un plus fort degré de condensation de la lignine M suite aux conditions drastiques de cuisson industrielle. Elle ne se retrouve pas une fois les lignines incorporées dans les films (comparaison des films natifs PSA-A / PM-A et des films natifs PM-A / WM-A), ce qui suggère que les traitements thermo-mécaniques successifs (extrusion puis thermo-compression) modifient la structure des lignines. En accord avec cette hypothèse, on observe pour les deux lignines des rendements plus faibles après mise en forme du film qui permettent de diagnostiquer des phénomènes de condensation. C'est la lignine SA, initialement moins condensée, subit la plus forte modification (chute de rendement de 31 % dans la matrice P et de 47 % dans la matrice W). Ainsi, **la condensation de la lignine SA au cours de la mise en forme nivelle les différences initiales entre les deux échantillons de lignines.**

Ces lignines présentent également des comportements différents au cours de l'irradiation. En effet, quelle que soit la matrice d'amidon, les rendements relatifs à SA augmentent (de 17 à 36 % suivant la dose et le type d'amidon) alors que ceux relatifs à M sont inchangés ou diminuent (jusqu'à - 19 % avec l'amidon de blé) (Tableau III-12).

Tableau III-12. Effet de l'irradiation à 200 kGy et 350 kGy sur les rendements totaux de thioacidolyse et sur les angles de contact à t_0 et t_{30} (variations d'angle de contact et pourcentages de variation de rendement de thioacidolyse exprimés par rapport aux valeurs correspondant aux films natifs)

	Evolution de θ_0		Evolution de θ_{30}		Evolution du rendement de thioacidolyse	
	200 kGy	350 kGy	200 kGy	350 kGy	200 kGy	350 kGy
PM-A	0	- 5°	- 17°	+ 3°	- 10 %	+ 4 %
WM-A	+ 4°	+ 14°	- 7°	+ 26°	0	- 19 %
PSA-A	- 1°	+ 2°	+ 5°	+ 4°	+ 17 %	+ 19 %
WSA-A	+ 3°	+ 3°	- 10°	+ 15°	+ 36 %	+ 20 %
PSA-E-A	+ 4°	+ 23°	+ 42°	+ 55°	0	- 14 %
WSA-E-A	0	- 1°	+ 29°	+ 44°	+ 3 %	+ 4 %

L'irradiation aurait donc des effets antagonistes sur M et sur SA : mise en place de liaisons condensées dans le cas de M et rupture de liaisons dans le cas de SA. Ces différences de comportement suggèrent que la fraction extractible de M est impliquée dans la mise en place de liaisons condensées. C'est ce que nous allons vérifier en considérant maintenant les systèmes supplémentés par E.

La fraction E en elle-même présente de faibles rendements de thioacidolyse (dix fois plus faibles que ceux des lignines) qui traduit le fait que cette fraction est principalement constituée d'unités phénoliques autres que les monolignols H, G et S (acides *p*-hydroxycinnamiques ; cf. III.3.3). L'augmentation des rendements des films natifs suite à l'incorporation de cette fraction (PSA-E-A / PSA-A et WSA-E-A / WSA-A ; Tableau III-12) résulte du fait que les rendements ont été calculés par rapport à la lignine théorique sans tenir compte de la contribution de E. En revanche, on constate que la présence de cette fraction modifie totalement le comportement de la lignine SA au cours de l'irradiation. En effet, on assiste cette fois-ci à une diminution des rendements de thioacidolyse dans la matrice P (- 14 % à 350 kGy) et à une stagnation dans la matrice W (+ 3-4 %) (Tableau III-12). **Ainsi, la fraction E protège la lignine SA contre la rupture de liaisons inter-unités et favorise la mise en place de liaisons condensées**, ce qui confirme notre hypothèse.

III. 3. 4. 3. Relation entre réactivité de la lignine et évolution de la mouillabilité sous irradiation

Lepifre et al. (2004b) avaient montré que l'hydrophobation de surface des matériaux amidon de pomme de terre – lignine sous irradiation était associée à la diminution du rendement de thioacidolyse des lignines. Nous avons cherché à vérifier si cette relation était également valable dans le cas d'une matrice d'amidon de blé avec des matériaux mis en forme différemment. L'évolution de l'angle de contact à t_0 en fonction de la dose d'irradiation (Tableau III-12) montre que seuls les systèmes WM-A et PSA-E-A irradiés à 350 kGy présentent une hydrophobation significative (variation > 10 %). Or ces systèmes sont précisément les seuls à présenter une baisse de rendement de thioacidolyse (Tableau III-12). On retrouve donc la relation mise en évidence antérieurement, ce qui démontre définitivement que **le rendement de thioacidolyse peut être utilisé comme indicateur / prédicteur de l'hydrophobation de systèmes lignifiés sous irradiation.**

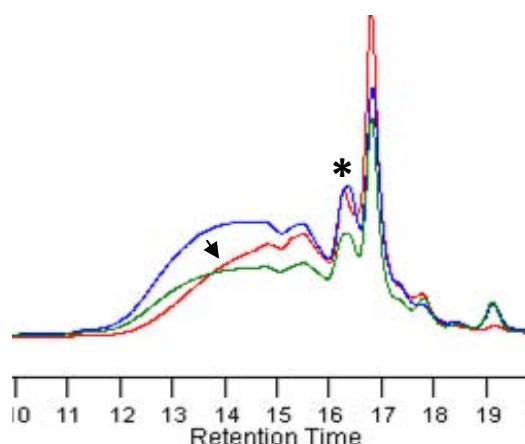
En revanche, aucune corrélation n'apparaît entre le rendement de thioacidolyse et l'évolution de l'angle à $t_{30'}$ associé au phénomène d'absorption de l'eau. En effet, tous les films irradiés à 350 kGy voient cet angle de contact augmenter ou rester constant (Tableau III-12). Ceci suggère que le phénomène d'absorption de l'eau n'est pas gouverné par la structure des lignines ni par la mise en place de liaisons covalentes impliquant les lignines. L'augmentation la plus forte des angles à $t_{30'}$ étant obtenue pour les deux seuls systèmes contenant la fraction E, il semble probable que cette fraction E **soit responsable de la formation d'une couche barrière à l'eau à la surface des films, cette couche résultant de la migration des composés extractibles en surface au cours de l'irradiation**. Nous verrons dans le chapitre « Perspective » (IV.2.) en quoi les résultats préliminaires d'une analyse chimique de surface (ESCA) nous permettent de confirmer ce scénario.

III. 3. 4. 4. Exploitation fine des informations de thioacidolyse

Nous avons considéré dans la discussion précédente qu'une baisse de rendement de thioacidolyse reflétait la mise en place de liaisons condensées. Ces liaisons condensées peuvent être établies au sein du polymère lignine, entre le polymère lignine et les monomères phénoliques extractibles ou encore entre les lignines et les polyols (polysaccharides ou glycérol). Compte tenu des conditions nécessaires pour générer des liaisons covalentes entre polysaccharides et lignines dans la paroi végétale des graminées (Grabber et al., 2004), un simple traitement thermique pour la mise en forme semble difficile pour former des couplages lignine-polysaccharides, mais pourrait permettre l'interaction entre les composés phénoliques avec faibles masses molaires et les glucosides, permettant ainsi d'expliquer la diminution du rendement de thioacidolyse de la lignine M suite à la mise en forme. Par ailleurs, une rupture de liaisons β -O-4 inter-unités au sein du polymère lignine est également susceptible de conduire à une baisse de rendement de thioacidolyse, les dérivés de thioacidolyse issus des monomères ainsi libérés n'étant pas pris en compte dans le calcul des rendements. Les profils HPSEC des thioacidolysats renseignent sur les mécanismes mis en jeu au cours de l'irradiation. En effet, si l'on considère le système WM-A, pour lequel on assiste à la plus forte chute du rendement de thioacidolyse, on constate une forte diminution après irradiation à 350 kGy de la proportion des dérivés de thioacidolyse de masses élevées (Figure III-20). Ce résultat indique que la taille des domaines condensés de la lignine diminue suite à l'irradiation. **Ainsi, l'irradiation pourrait dépolymériser partiellement les lignines, ce qui n'exclue pas la mise en place parallèle de liaisons covalente impliquant des composés de faibles masses.**

Figure III-20. Profils d'élution HPSEC des thioacidolysats issus des films WM-A natif (vert), irradié à 200 kGy (bleu) et irradié à 350 kGy (rouge). (Colonne PL-Gel Polymer Laboratories ; 5 μ m ; porosité 100 Å ; 600 x 7,5 mm ; élution par le THF à 1 ml.min⁻¹).

Les profils à 200 et 350 kGy étant normalisés par rapport au pic de monomères (), on visualise la dépolymérisation des structures condensées suite à l'irradiation à 350 kGy.*



A l'inverse, nous avons attribué jusqu'ici l'augmentation du rendement de thioacidolyse à la rupture de liaisons covalentes. On peut notamment penser à la rupture de liaisons impliquant le carbone α des chaînes propane des unités de lignines. En effet, la présence de telles liaisons empêche la rupture des liaisons β -O-4 par le réactif de thioacidolyse et conduit donc à un rendement plus faible (Lapierre et al ; 1985). Ainsi, en rompant des liaisons impliquant en $C\alpha$, les traitements de mise en forme ou d'irradiation peuvent conduire à une augmentation du rendement de thioacidolyse, comme cela est observée pour SA après mise en forme puis après irradiation. **La différence de comportement entre SA et M vis-à-vis de la thioacidolyse pourrait donc s'expliquer par la présence dans SA de liaisons en $C\alpha$ résiduelles liée à des conditions plus douce de cuisson.** Une caractérisation complémentaire des échantillons de lignines par RMN permettrait de confirmer cette implication des liaisons en $C\alpha$. La quantification des oses neutres montre que l'échantillon des lignines M est riche en sucres. Une des conséquences caractéristique de la cuisson alcaline est la formation de la méthylène quinone, via laquelle les composés glucidiques peuvent se greffer en position α sur les lignines (Kanungo et al., 2009). La dissociation de ce type de complexes au cours des traitements ultérieurs pourrait expliquer l'augmentation du rendement de thioacidolyse.

De façon à affiner l'interprétation des rendements de thioacidolyse, nous avons comparé l'évolution des unités S et G séparément (Tableau III-13).

Tableau III-13. Variations (%) des rendements relatifs aux unités G et S des films irradiés à 350 kGy comparés à ceux des films natifs et des lignines natives correspondantes.

Echantillon	unité G		unité S	
	/ lignine native	/ film natif	/ lignine native	/ film natif
PM-A-350kGy	+ 7,3	- 3,3	+ 10,7	- 7,3
WM-A-350kGy	- 22,9	- 16,8	- 16,5	- 20,4
PSA-A-350kGy	- 22,1	+ 18,8	- 12,2	+ 18,4
WSA-A-350kGy	- 39,0	+ 20,5	- 32,4	+ 19,0
PSA-E-A-350kGy	- 35,1	- 9,9	- 31,6	- 18,1
WSA-E-A-350kGy	- 3,3	+ 6,3	+ 5,2	+ 3,4

Il ressort que les deux unités présentent un comportement globalement similaire vis-à-vis des traitements, avec néanmoins une plus forte réactivité apparente de S par rapport à G lors de l'irradiation des systèmes contenant des extractibles PSA-E-A (-18,1 % pour S et -9,9 % pour G) et WM-A (- 20,4 % pour S et -16,8 % pour G). **Il semble donc que les unités S contribuent davantage à la baisse du rendement de thioacidolyse que les unités G, en accord avec une plus forte réactivité des structures β -syringyl éthers.**

III. 3. 4. 5. Comparaison de la réactivité des composés phénoliques extractibles

Afin d'évaluer la réactivité de la fraction extractible au cours des traitements de mise en forme et d'irradiation, nous comparons ici la teneur en Fe et Pc, ses principaux constituants, dans la lignine native et dans les films natifs ou irradiés (Tableau III-14). La présence de la fraction E entraîne une teneur en Pc et Fe dans les films plus élevée que dans la lignine correspondante, en raison de la forte proportion de Pc et Fe dans E.

Tableau III-14. Impact de l'irradiation sur la teneur (mg / g lignine) en Fe et Pc extractibles par $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ à partir de la lignine et des films natifs et irradiés.

	Lignine M	Film WM-A		
	Native	Natif	200 kGy	350 kGy
Fe	2,91±0,62	2,24±0,02	2,34±0,11	1,83±0,01
Pc	5,19±1,03	4,03±0,16	3,78±0,11	4,21±0,02

	Lignine SA	Film WSA-E-A		
	Native	Natif	200 kGy	350 kGy
Fe	0,21±0,001	2,64±0,24	1,51±0,27	1,12±0,05
Pc	0,30±0,01	3,83±0,38	1,71±0,16	1,48±0,05

	Lignine M	Film PM-A		
	Native	Natif	200 kGy	350 kGy
Fe	2,91±0,62	2,6±0,03	2,43±0,11	2,48±0,08
Pc	5,19±1,03	4,54±0,81	3,49±0,35	3,84±0,34

	Lignine SA	Matrice P (PSA-E-A)		
	Native	Native	200 kGy	350 kGy
Fe	0,21±0,001	2,91±0,13	1,62±0,09	1,57±0,05
Pc	0,30±0,01	3,79±0,24	2,62±0,08	2,26±0,09

L'effet de l'irradiation sur la teneur en Pc et Fe des films ainsi obtenus dépend alors de l'acide *p*-hydroxycinnamique considéré et du type d'amidon. On assiste pour tous les systèmes à une conversion de Fe (de 5 à 56%), cette conversion étant systématiquement plus forte dans le cas de la matrice d'amidon de blé et également plus forte pour le système contenant E (taux de conversion maximal de 56% pour le système WSA-E-A. Dans le cas de Pc, on assiste également à une conversion (de 15 à 61 %), sauf dans le système WM-A. Le taux de conversion maximal (61 %) est observé également ici pour le système à base d'amidon de blé contenant la fraction extractible WSA-E-A. **Ces résultats confirment la réactivité dose-dépendante des acides *p*-hydroxycinnamiques au cours de l'irradiation et suggèrent une fois de plus un effet de matrice associée au type d'amidon, une plus forte réactivité étant toujours observée avec l'amidon de blé.**

Plusieurs types de réactions peuvent conduire à cette conversion apparente de Pc et Fe : des réactions d'oxydation de la chaîne latérale conduisant à la formation de composés tels que la vanilline ; des réactions d'auto-oligomérisation ; des réactions de greffage. Le dosage de la vanilline (données non montrées) ne montre pas de corrélation entre les évolutions des teneurs en Fe et en vanilline, ce qui prouve que d'autres mécanismes que l'oxydation de la chaîne latérale doivent être en jeu. Lepifre et al. (2004b) avaient mis en évidence par HPSEC des réactions d'oligomérisation. Nous n'avons pas retrouvé ce résultat sur nos systèmes mais ces analyses mériteraient d'être confirmées. **Ainsi, le greffage (ou la réticulation) apparaît comme le phénomène le plus probable pour rendre compte de la conversion des acides *p*-hydroxycinnamiques.** Deux types de greffage sont possibles a priori : greffage sur les polyols (glycérol, polysaccharides) et greffage sur la lignine. Le greffage via des liaisons C-C sur les unités de lignines liés en β -O-4 permettrait de rendre compte de la diminution de rendement de thioacidolyse. Nous avons recherché par la suite des traces de structure diagnostics de greffage de Fe sur les polyols (cf. IV.2. Perspectives).

III.3.5. Evolution des propriétés physico-chimiques en fonction du temps

Une étude sur l'évolution des propriétés de surface des films irradiés et non-irradiés au cours du temps a été effectuée par mesure de l'angle de contact sur les films après 7 mois de conditionnement à $23 \pm 3^\circ\text{C}$ avec une humidité relative de 58 %. Aucune étude n'avait été réalisée antérieurement pour connaître l'évolution des propriétés de surface. Afin d'évaluer l'impact de l'évolution de la matrice et de vérifier si une migration des composés phénoliques

pouvait avoir lieu, nous avons prolongé le temps de stockage sur une durée de 7 mois pour l'ensemble des films natifs et irradiés. De plus, deux films natifs sélectionnés (PM-A et WM-A) ont été irradiés à 350 kGy pour évaluer l'impact d'une irradiation tardive, en comparaison avec les films qui avaient été irradiés 7 mois plus tôt.

Quelles que soient les lignines utilisées, les résultats d'angle de contact obtenus dépendent une fois de plus du type d'amidon. Les résultats présentés précédemment suggéreraient qu'un effet de l'incorporation des lignines sur la propriété de surface n'associe pas seulement à l'activité des lignines, et aussi le type de la matrice d'amidon. Afin de confirmer cette hypothèse, l'observation de l'évolution de l'angle de contact a été réalisée dans les mêmes conditions de mesure.

Quelle que soit la matrice d'amidon, les angles de contact à t_0 et $t_{30'}$ des films non-irradiés –SA-E-A (Figure III-21) diminuent après 7 mois de conditionnement et celui du système –SA mesuré à t_0 reste assez proche.

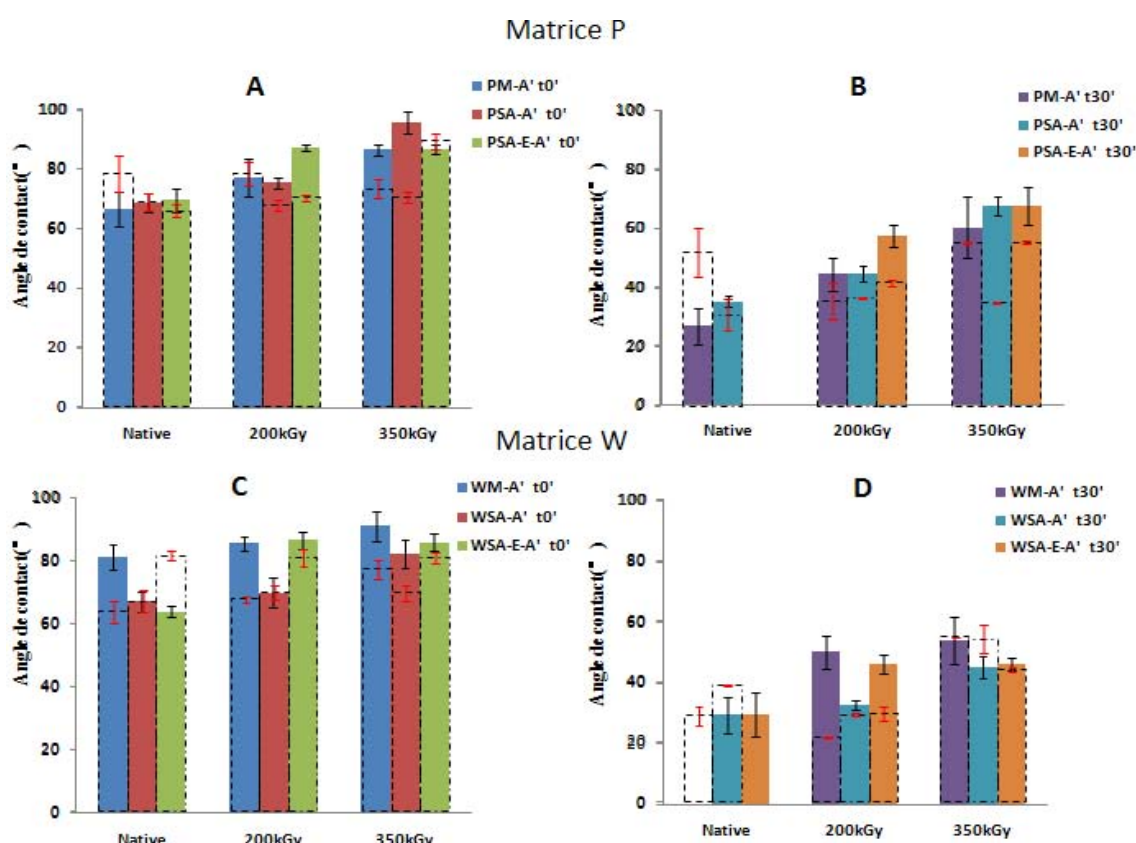


Figure III-21. Angle de contact au temps initial (t_0) et final ($t_{30'}$) des films d'amidon-lignine natifs et irradiés conditionnés pendant 7 mois. Les traits pointillés avec l'écart type en rouge correspondent aux valeurs obtenues avant les 7 mois de stockage. Aucune valeur d'angle de contact à $t_{30'}$ n'a pu être détectée pour les films natifs PSA-E-A et WM-A.

Les angles à t_0 et t_{30} sur l'ensemble des films dans le système réactif –M dépend à la fois de la matrice d'amidon et de la dose d'irradiation. Dans la matrice P, la dose de 350 kGy introduit une élévation des angles initiaux et finaux pour les trois systèmes. Cette augmentation est également observée pour ce qui est mesuré dans le film PSA-E-A irradié à 200 kGy. Ce résultat ne se produit pas dans la matrice W. Les angles de contact à t_0 et à t_{30} augmentent pour le film irradié WM-A' (mesuré après 7 mois de stockage) par rapport ce qui sont mesurés 7 mois avant. Ce phénomène n'est pas observé pour les deux autres systèmes dans la même matrice. Les résultats des films PSA-E et WM-A peuvent corrélérer avec l'observation liée à leur propriété de surface fait à 7 mois en avance.

Il est difficile de séparer l'évolution de l'angle de contact du contexte de matrice d'amidon choisie. Par contre l'augmentation des angles de contact initiaux et finaux est reliée à la dose d'irradiation appliquée dans la matrice P. En revanche, cette augmentation ne dépend pas la dose d'irradiation mais du type de lignines choisies. L'élévation observée des angles de contact pourrait être due d'une part à une rétrogradation de l'amidon, d'autre part cela pourrait être du fait d'une migration des composés phénoliques. En vue de confirmer ces hypothèses, deux films d'amidon-lignine natifs ont été choisis PM-A et WM-A pour être irradiés, 7 mois après le début de leur stockage, avec une dose de 350 kGy. Contrairement à ce qui a été observé pour les films irradiés depuis 7 mois, une chute reproductible de l'angle de contact initial ($42,4 \pm 6,5^\circ$ pour PM-A, et $55,6 \pm 5,2^\circ$ pour WM-A) et la disparation de l'angle de contact final ont été observés pour ces deux films. Cela est sûrement dû à la dégradation de l'amidon.

En conclusion, un stockage prolongé des films irradiés augmente l'hydrophobicité de surface des films ayant préalablement subi une hydrophobation liée à l'irradiation. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ce phénomène : la poursuite de réactions de greffage / réticulation liée à la persistance de radicaux piégés dans des zones cristallines de la matrice, une rétrogradation accélérée de l'amidon suite à des modifications structurales induites par l'irradiation, ou encore la migration de composés de faibles masses hydrophobes préalablement libérés dans la matrice. En revanche, on observe qu'un stockage prolongé réalisé avant l'irradiation (et non après) est néfaste au phénomène d'hydrophobation, ce qui suggère que la rétrogradation de l'amidon préalable à l'irradiation pourrait empêcher les réactions de greffage/réticulation de se produire avec les lignines.

III.3.6. Mise en œuvre de systèmes modèles à base d'amidon et de monomères phénoliques purs ou en mélange

Afin de nous affranchir de la complexité des systèmes amidon-lignine et dans l'idée de pouvoir mettre en évidence sans ambiguïté l'implication directe de composés clés dans la réactivité de nos systèmes, nous avons mis en œuvre des systèmes simplifiés modèles. Ces systèmes contiennent des composés choisis pour valider les hypothèses levées dans le reste de ce travail et pour répondre ces deux questions ci-dessous:

- La conversion éventuelle des Fe et Pc au cours d'extrusion ou pendant la thermo-compression.
- Les réactions éventuelles introduites par faisceaux d'électron, entre l'amidon-Fe/Pc, l'amidon-monolignol, l'amidon-monolignol en mélangeant avec Fe/Pc.

Par ailleurs, un mis au point d'une nouvelle méthode d'analyse des films et bandes amidon-lignines à base des bandes modèles va être présenté également dans cette partie.

III.3.6.1. Choix des composés modèles et obtention des bandes

Quelques composés phénoliques suspectés de jouer un rôle important dans l'incorporation des lignines dans la matrice d'amidon ont été sélectionnés. Ce sont : i) l'acide férulique et l'acide *para*-coumarique (utilisation de produits purs commerciaux), ii) les monolignols unité guaïcylpropane (G) et syringylpropane (S) (produits synthétisés au sein de l'équipe), et iii) un hétéro-dimère de l'acide férulique associé au glucose (6-O-feruloyl-glucoside (Glu-Fe) synthétisé par des collègues slovaques dans le cadre du programme Stephanik. Ce hétérodimère permet de simuler une liaison sucre-composé phénolique que l'on peut retrouver dans la mise en place de réticulations via l'acide férulique au sein des matrices amidon-lignine et d'aider à étudier l'impact des différents traitements (extrusion thermo-compression, et irradiation) comme un témoin. Ces trois classes de composés ont donc été utilisés pour la mise en œuvre de film amidon-modèles afin d'évaluer leur impact et de suivre leur évolution sous différentes doses d'irradiation.

Les bandes modèles contenant les acides Fe et Pc ont été extrudées en utilisant la méthode A et en mettant en œuvre différents ratio de Fe et Pc dans les deux matrices d'amidon (cf Tableau II-6). L'importance de Fe a été montrée dans différentes études (cf. I.1.1) et un écho au matériau naturel qu'est la paroi végétale permet également de renforcer ce rôle connu de Fe comme agent réticulant. En revanche le rôle de Pc n'est pas établi de la

même façon, ni dans la paroi végétale ni dans d'autres études sur les matériaux composites. C'est une raison supplémentaire qui nous a amené à choisir ces deux molécules et à faire varier leur ratio pour essayer de mieux appréhender leur rôle et leur impact sur la réticulation des systèmes composites. L'impact de la matrice sur ces deux composés est également un facteur que nous avons souhaité évaluer.

Les bandes modèles contenant G, S, Glu-Fe et G et S mélangés avec Fe et Pc sont formées sur la base d'une matrice d'amidon de pomme de terre. Cet amidon a été retenu pour l'élaboration des systèmes modèles car contrairement à l'amidon de blé il est dépourvu de composés lipidiques susceptibles d'interférer dans les interactions polysaccharides-composés phénoliques. La teneur en alcool G et en alcool S incorporés a été choisie de façon à refléter la teneur en ces unités constitutives des lignines de blé dans les films contenant 20% de lignines. L'analyse de ces types de bandes est encore en cours.

III.3.6.2. Dosages des composés dans les bandes modèles : mise en œuvre d'hydrolyses alcalines et enzymatiques

Afin d'apprécier le mode d'incorporation des composés modèles dans les films nous avons mis en œuvre une caractérisation des bandes par hydrolyses alcalines et un mis au point une méthode d'analyse par hydrolyse enzymatique. Ces hydrolyses ont pour but de nous informer sur la proportion de composés liés à la matrice de façon covalente ou non ainsi que sur l'accessibilité à ces composés au sein de la matrice.

a) Hydrolyse amylasique visant à accroître l'extractibilité des composés phénoliques

Au sein des bandes la matrice amyliacée peut éventuellement limiter l'accès aux composés phénoliques et induire par là même une erreur dans les estimations de rendement. Afin de conclure sur ce point, nous avons fait agir une amylase sur nos bandes afin de permettre une accessibilité optimale. Pour l'amidon de pomme de terre, le taux de dégradation amylasique est proche de 90 %. Mais ce n'est pas le cas pour l'amidon de blé, où il n'est que de 78 %. Cette différence est due à la nature des deux amidons, et notamment aux différences de cristallinité. L'hydrolyse amylasique des bandes PGlu-Fe nous a permis de nous assurer que l'amylase ne rompt pas la liaison ester (ici, entre le glucose et Fe). Sachant qu'il n'y a donc pas coupure de la liaison ester, nous pouvons dire que le rendement en monomères phénoliques récupérés après hydrolyse amylasique est équivalent au rendement en composés non liés.

Le tableau III-15 compare la teneur théorique en Fe et Pc, et ses rendements obtenus par une extraction et par hydrolyse amyliques. Quelle que soit la méthode utilisée, le rendement de Fe est toujours inférieur à la valeur théorique. Pour Pc, le rendement obtenu par hydrolyse enzymatique est plus proche de la valeur théorique que le rendement obtenu par extraction directe, et ce pour toutes les bandes. L'augmentation de rendement suite à l'hydrolyse enzymatique a été observée également dans le cas de Fe, sauf pour la bande WFP11. Ainsi, l'hydrolyse enzymatique de l'amidon favorise la solubilisation de Pc et Fe, une extraction directe en milieu organique conduisant à une sous-estimation de la teneur en acides phénoliques libres.

Tableau III-15 Teneurs en Fe et Pc déterminées à partir des bandes modèles par extraction $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ directe ou après hydrolyse amyliques (comparaison aux teneurs théoriques calculées).

	Teneur en Fe (mg/g échantillon)		
	Théorique	Extrait par $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$	Hydrolyse enzymatique
PFP11	15	9,83±0,39	13,98±0,53
PFP12	10	6,19±0,66	8,45±0,73
PFP21	20	13,67±1,63	18,79±0,85
PFP35	0,9		0,27
WFP11	15	11,22±0,97	10,76±0,18
WFP12	10	6,49±1,04	8,25±0,06
WFP21	20	14,26±2,21	16,34±0,64
WFP35	0,9		0,38±0,09
	Teneur en Pc (mg/g échantillon)		
	Théorique	Extrait par $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$	Hydrolyse enzymatique
PFP11	15	8,88±1,34	14,63±0,12
PFP12	20	9,53±1,22	18,81±1,85
PFP21	10	6,52±0,19	10,08±0,09
PFP35	1,5		0,52
WFP11	15	6,94±1,21	11,19±1,31
WFP12	20	10,57±0,78	18,93±0,33
WFP21	10	7,28±1,18	10,16±0,13
WFP35	1,5		0,98±0,11

b) Hydrolyses alcalines visant à libérer les acides phénoliques liés

Dans cette partie, nous nous focalisons sur la détermination des teneurs en Fe et Pc sous formes libre, ester et éther. Le mot « libre » est à considérer en relation avec le rendement des deux molécules obtenu par hydrolyse enzymatique. Les Fe et Pc liés sous forme d'esters sont libérés par une hydrolyse alcaline douce (NaOH 2 N, $T^\circ\text{C}$ ambiante). La teneur en ces deux acides *p*-hydroxycinnamiques est obtenue après correction par la teneur en eau. Pour l'ensemble des deux séries PFP et WFP, la teneur en eau est proche de 9,5%.

L'hydrolyse alcaline sévère (NaOH 4 N, 170°C) libère les composés liés par des liaisons esters ou éthers. L'acide férulique et *para*-coumarique récupérés par l'extraction et libérés par hydrolyses alcalines douce et sévère sont analysés par LC-MS.

Afin de vérifier les transformations éventuelles, le teneur (Tableau III-16) des Pc et Fe est comparée à la fois obtenue par hydrolyse alcaline douce et sévère, et par hydrolyse amyliastique.

Tableau III-16. Teneurs en Fe et Pc déterminées à partir des bandes modèles après hydrolyse amyliastique ou après hydrolyse alcaline douce (2N) ou sévère (4N)

	Teneur en Fe (mg/g échantillon)		
	Rendement hydrolyse 2N	Rendement hydrolyse 4N	Hydrolyse amyliastique
PFP11	13,23±0,23	11,32±0,71	13,98±0,53
PFP12	8,77±0,20	8,75±0,48	8,45±0,73
PFP21	16,97±1,13	15,92±1,28	18,79±0,85
PFP35	0,35±0,06	0,55	0,27
WFP11	12,23±0,95	11,51±2,15	10,76±0,18
WFP12	8,86±0,63	8,06±0,91	8,25±0,06
WFP21	17,37±0,38	15,37±1,04	16,34±0,64
WFP35	0,37±0,07	0,59±0,05	0,38±0,09
	Teneur en Acide <i>p</i> -coumarique (mg/g échantillon)		
	Rendement hydrolyse 2 N	Rendement hydrolyse 4 N	Hydrolyse enzymatique
PFP11	14,09±0,06	13,07±0,83	14,63±0,12
PFP12	19,85±0,34	18,42±0,26	18,81±1,85
PFP21	9,15±0,33	9,61±0,05	10,08±0,09
PFP35	0,76±0,03	0,89	0,52
WFP11	13,76±0,15	15,84±0,60	11,19±1,31
WFP12	19,75±0,77	17,58±1,53	18,93±0,33
WFP21	10,56±0,46	8,21±0,20	10,16±0,13
WFP35	0,86±0,01	1,16±0,05	0,98±0,11

L'obtention de la quantité en ester (mg/g) est calculée par rapport la déviation du rendement obtenu par hydrolyse alcaline 2 N et par hydrolyse amyliastique (2 N- libre). La teneur en éthers est calculé par le rendement de 4 N –le rendement de 2 N. Les résultats (Tableau III-16) montrent pour plupart des bandes hydrolysées, aucun liaison d'ester ni d'éther de deux acides hydroxycinnamiques ne sont formées au cours d'extrusion.

Par contre, pour Fe, dans les bandes de WFP11 (1,47 mg/g échantillon de Fe estérifié) et de WFP21 (1,03 mg/g échantillon de Fe estérifié), il semble que la liaison d'ester est formée. Dans le cas des bandes PFP35/WFP35, il apparaîtrait qu'une liaison étherifiée soit formée au cours d'extrusion. En vue de la faible quantité ajouté dans la matrice et des difficultés pour les récupérés (résultat non répétable à 4 N), on voit donc aucun liaison d'éther ne soit formée au

cours d'extrusion. Pour Pc, des liaisons d'ester ont été trouvées dans le cas de la bande WFP11 (2,57 mg/g). En particulier, des liaisons d'éther ont été détectées dans la même bande WFP11 (2,08 mg/g). Dans les bandes WFP12 et WFP21, il semble y avoir des Pc esterifiés, mais en compte tenu de l'écart type, cette différence peut être négligeable.

En conclusion, la réactivité de Pc et Fe lors de la mise en forme des bandes par extrusion dépend du type de matrice d'amidon :

- 1) aucune conversion de Pc ou Fe n'est observée dans la matrice d'amidon de pomme de terre
- 2) des esters féruliques sont détectés dans certaines bandes à base d'amidon de blé (WFP11 et WFP21)
- 3) des esters et éthers de Pc sont détectés dans la bande WFP11.

Cette réactivité semble en outre dépendre également du rapport molaire entre Pc et Fe, un ratio 1 :1 favorisant la transformation des composés phénoliques libres sous forme ester ou éthers. Ces résultats montrent aussi que la matrice d'amidon de blé favorise à former des liaisons d'ester et d'éther à la condition d'avoir un haut ajout de Fe (ratio Fe/Pc = 1 ou 2).

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

IV. Conclusions et perspectives

IV. I. Rappel des objectifs et principaux résultats obtenus

IV. I. 1. Obtention de surfaces hydrophobe

Le premier objectif de ma thèse était de conférer un caractère hydrophobe à la surface de matériaux amylicés initialement hydrophiles, sans avoir recours à la pétrochimie.

Nous sommes partis des résultats de la thèse de S. Lepifre. Cette étude avait montré que l'irradiation sous faisceau d'électrons constituait un post-traitement permettant de diminuer la mouillabilité de surface de bandes d'amidon, appliqué après incorporation d'un agent fonctionnalisant, les lignines. Grâce à l'optimisation du procédé de mise en forme de l'amidon thermoplastique en présence de lignines, nous avons réussi dans le cadre de ma thèse à diminuer la mouillabilité des matériaux jusqu'à atteindre des valeurs d'angle de contact supérieures à 100°, caractéristiques de surfaces hydrophobes. Ce résultat pourra être exploité ultérieurement pour le développement de procédés de surfacage de matériaux à base de biopolymères, application où la résistance mécanique n'est pas une priorité. Cet effet hydrophobant de l'irradiation en présence de lignines se manifeste aussi bien dans une matrice d'amidon de blé que dans une matrice d'amidon de pomme de terre, pour un taux d'incorporation de lignines de 20 % et une teneur en glycérol dans la matrice d'amidon thermoplastique de 20 %.

Nous avons montré également que la thermo-compression, appliquée aux bandes pour en diminuer l'épaisseur et la rugosité, conduisait aussi à une diminution de la mouillabilité lorsque les lignines sont présentes, sans pour autant atteindre les valeurs d'angle de contact observées après irradiation des bandes (angle proche de 90°). La thermo-compression est en revanche néfaste à l'hydrophobation sous irradiation, les matériaux une fois thermo-compressés voyant au contraire leur mouillabilité augmenter suite à l'irradiation. Un test complémentaire pourrait consister à appliquer la thermo-compression après irradiation et non avant.

Ainsi, appliquées aux matériaux d'amidon de pomme de terre ou de blé contenant les lignines, l'irradiation et la thermo-compression se présentent comme deux méthodes

d'hydrophobation de surface. Ces deux méthodes ont l'avantage d'être rapides, de ne pas mettre en œuvre de réactifs issus de la pétrochimie et de ne pas générer de déchets, l'une étant basée sur la mise en œuvre d'un rayonnement, l'autre sur la mise en œuvre de contraintes thermo-mécaniques. Elles répondent en cela aux critères de la chimie verte.

IV. I. 2. Compréhension du phénomène d'hydrophobation

Le deuxième objectif de ma thèse était d'élucider les mécanismes, physiques et chimiques, régissant la mouillabilité de matériaux lignifiés, phénomène encore peu étudié.

Une étude conduite sur un échantillon de paille de blé soumis à un pré-traitement d'explosion à la vapeur puis à différents degrés de cellulolyse (programme ANR PNRB) nous a permis de **montrer pour la première fois sans ambiguïté la corrélation entre teneur en lignine et mouillabilité, en partant d'un matériau lignifié naturel.** Quoiqu'en marge de la thèse, ce résultat s'est avéré important pour comprendre les phénomènes d'adsorption des cellulases à la surface des fibres ligno-cellulosiques.

Parallèlement et davantage au cœur de la thèse, nous avons pu exploiter la diversité des matériaux à base d'amidon thermoplastiques obtenus, en termes de formulation et de passé technologique, pour mieux comprendre le lien entre lignine et hydrophobation de surface et les différents paramètres régissant cette hydrophobation. **Une conclusion majeure est que l'hydrophobation ne résulte pas d'une variation de rugosité, que cette hydrophobation soit due à l'irradiation ou à la thermo-compression.** Nous avons montré à l'aide d'une caractérisation thermodynamique de la surface que l'hydrophobation était associée à une diminution de la composante polaire de l'énergie de surface, diminution probablement due à une conversion des groupements hydroxyles portés par les sucres, le glycérol et les composés phénoliques. Les résultats de cette caractérisation thermodynamique, quoique cohérents, restent cependant à interpréter avec prudence, en raison de l'influence de la rugosité sur les mesures d'angle de contact. Des analyses chimiques de surface (par ESCA) sont en cours pour analyser plus précisément l'évolution des groupements fonctionnels à la surface (cf. IV.2.2.).

L'hydrophobation implique en premier lieu la réactivité des composés phénoliques présents dans les lignines industrielles. Lepifre et al. (2004a) avaient montré

notamment l'implication de l'acide férulique libre dans cette réactivité. Nous avons cherché à confirmer ce résultat en mettant en œuvre un échantillon de lignine contenant de l'acide férulique uniquement sous forme liée, éthérifiée. Nous avons effectivement observé dans ce cas une absence d'hydrophobation sous irradiation. Néanmoins, cette étude a été conduite sur des matériaux thermo-compressés, peu réactifs vis-à-vis de l'irradiation même en présence de Fe initialement libre. Cette approche mériterait d'être transposée aux matériaux non thermo-compressés, les plus réactifs vis-à-vis de l'irradiation. La faible réactivité des matériaux après thermo-compression s'explique par une conversion des composés phénoliques lors de ce traitement, ces composés phénoliques n'étant par la suite plus disponibles pour réagir au cours de l'irradiation.

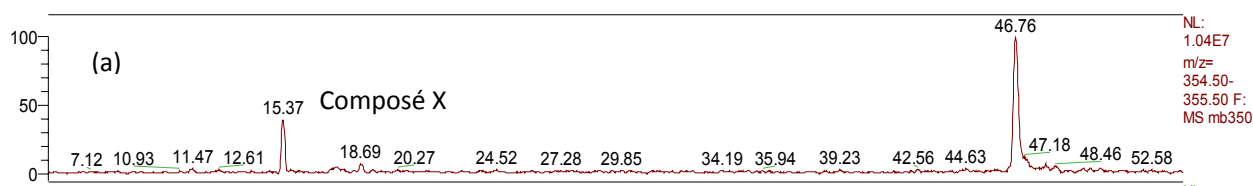
L'implication de l'acide férulique dans le phénomène d'hydrophobation confirme, de façon plus générale, l'intérêt des lignines alcalines de graminées (pas totalement purifiées) utilisées comme agent fonctionnel dans les matériaux. Nous avons vu en effet que **les conditions de délignification à l'échelle industrielle permettent de libérer une grande partie de l'acide férulique initialement estérifié aux hémicelluloses et éthérifié aux lignines dans la paroi végétale, le rendant ainsi disponible sous sa forme libre**. A l'inverse, conduite à l'échelle pilote dans des conditions moins drastiques, la cuisson alcaline permet de préserver les liaisons éthers entre l'acide férulique et la fraction polymérique des lignines. Ces échantillons issus de lignines naturelles ainsi que ceux issus de modèles pourraient ainsi constituer des outils intéressants d'étude de la structure des parois de graminées. Cette étude de la paroi étant en cours au sein de l'équipe dans le cadre de l'ANR MAGIC. **Une méthode d'analyse des acides phénoliques mise au point au cours de ma thèse est désormais utilisée dans le cadre de l'étude des parois de graminées.**

IV. 2. Travaux en cours et perspectives

IV. 2. 1. Tentative de transfert de la stratégie développée sur les bandes modèles aux bandes d'intérêt - Identification LC-MS de produits de conversion de l'acide férulique

Nous avons montré sur des bandes modèles qu'une hydrolyse amylasique préalable du matériau permettait de solubiliser plus efficacement les composés phénoliques de faibles masses en vue de leur analyse chromatographique. Nous avons cherché à transposer cette méthode aux bandes d'amidon-lignine PM-B et WM-B afin d'étudier la réactivité de l'acide férulique au sein de ces bandes lors de leur traitement sous irradiation. Afin de comprendre l'évolution de l'acide férulique, une étude des produits phénoliques libérés après hydrolyse amylasique des bandes PM-B et WM-B natifs et irradiés est en cours.

Les premières analyses nous ont permis de détecter l'acide férulique par spectrométrie de masse, l'amylase et les polysaccharides étant précipités par le traitement au réactif de Carrez avant injection. A côté de l'acide férulique libre, un composé présentant un ion de m/z 355 uma a été détecté à l'état de trace dans tous les échantillons issus des bandes contenant des lignines (Figure IV-1 ; composé X ; chromatogramme restitué sur l'ion spécifique 355 et spectre de masse). La masse 355 pouvant correspondre à celle de l'ion pseudomoléculaire du glucose greffé par l'acide férulique suite à une réaction de condensation, un ester férulique de glucose pur (6-O-feruloyl- β -D glucopyranose) a été injecté dans les mêmes conditions. La différence de temps de rétention et de spectre de masse indique que le composé X n'est pas un ester férulique de glucose. En revanche, il est pourrait correspondre à un éther. La présence d'un ion fragment de masse 179 uma indique qu'il pourrait s'agir d'un éther férulique de glucose ou bien d'alcool coniférylique.



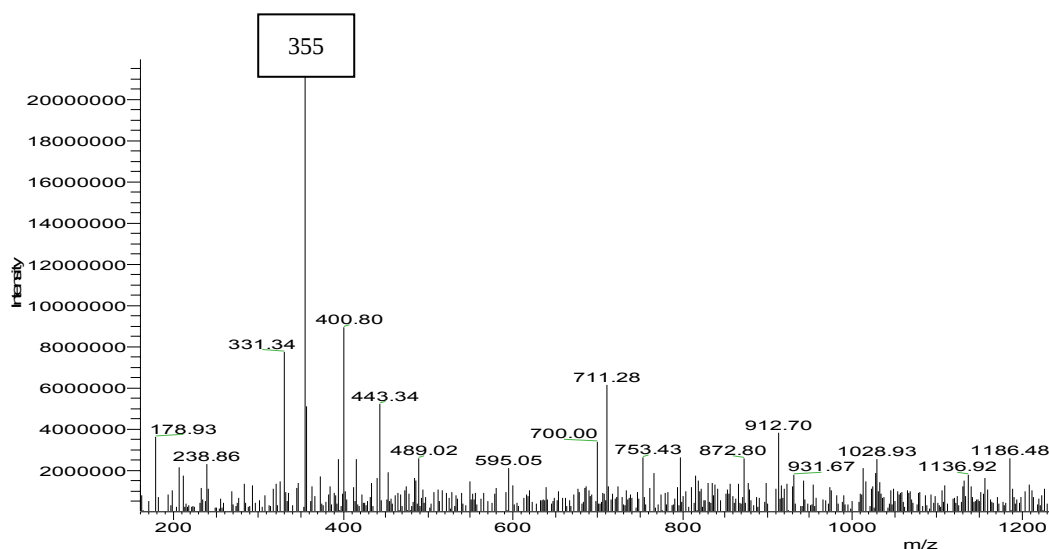


Figure IV-1. Chromatogrammes LC-ESI-MS des produits d'hydrolyse amylasique de la bande WM-B-350 et spectres de masse du composé X pouvant correspondre à une unité de glucose ou à de l'alcool coniférylique greffé par l'acide férulique.

IV. 2. 2. Mise en œuvre de la spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA)

La spectroscopie électronique pour analyse chimique est utilisée pour analyser les bandes PM-B et WM-B natives et irradiées. Cette analyse se fait par quantification des électrons émis lors de l'irradiation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau mono- ou polychromatique de photons X. L'analyse des spectres permet l'identification et le dosage relatif des éléments présents en surface (1 à 5 nm de profondeur) et la détermination de leur degré d'oxydation. Tous les éléments peuvent être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium. Cette technique permet d'analyse du bois traité et des fibres lignocellulosiques traités (Sinn et al., 2001 ; Johansson et al., 1999) et la quantification des principaux constituants des groupements carboxyliques et phénoliques. Nous voulons donc chercher à transférer cette technique sur les bandes d'amidon-lignines natives et irradiées afin d'interpréter les variations de propriétés de surface observées précédemment.

Du fait du temps de stockage des bandes WM-B et PM-B irradiées nous avons décidé de réaliser une nouvelle irradiation sur une portion de bande native de chaque matériau (MW ou MP) à 200 kGy avant analyse ESCA (ESCALAB 250). Ce travail est en cours de réalisation par Mme Dhriti (doctorante à l'université de Reims). Chaque échantillon a été analysé en deux points C1s et O1s (Figure IV-2).

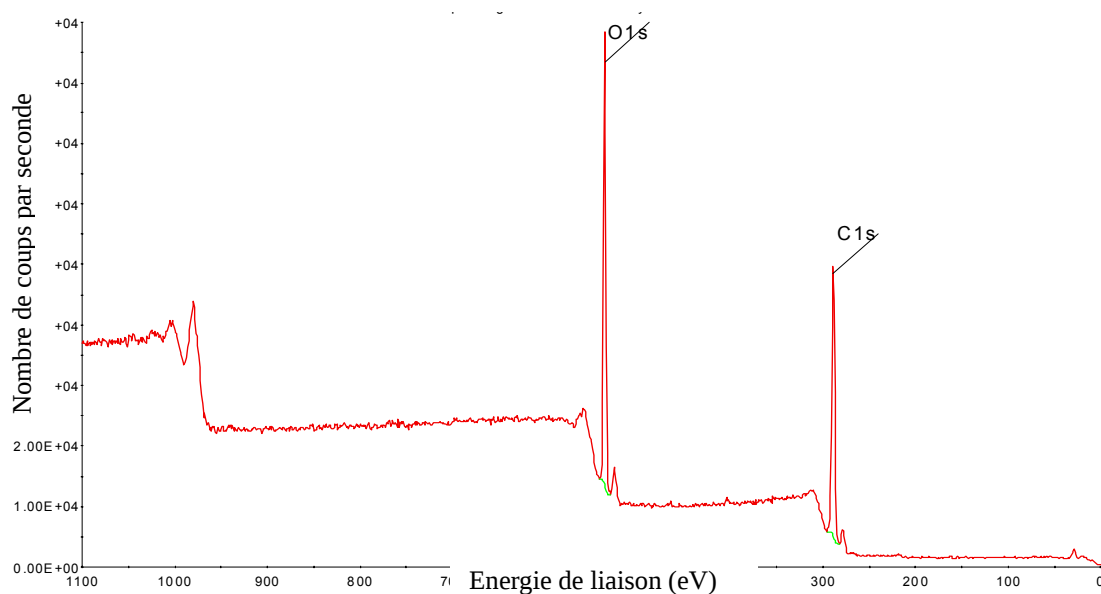


Figure IV-2. Spectre ESCA sur la bande WM-B irradiée à 200 kGy.

Il se pose toujours en ESCA des questions relatives au positionnement de l'échelle en énergie électronique, qui reste un peu subjectif. Si l'on réalise un offset raisonnable, on peut recaler les massifs de manière satisfaisante (il n'y a pas de raison que le composant amidon majoritaire évolue chimiquement). Par ailleurs, les différents spectres font apparaître des signaux faibles dans le bruit de fond (signature de l'appareil) mais qui sont toujours présents dans ce bruit de fond, ce qui permet de mieux recaler les échelles d'énergie.

D'après Sinn et al (2001), certaines analyses ESCA d'échantillons de bois (cellulose, lignine, huile) ont donné lieu à des décompositions en 5 composantes pour le C1s. La composante C1s de faible énergie est bien attribuable aux atomes de C non porteurs d'O qui sont spécifiques de la lignine (les autres constituants organiques, amidon et glycérol, possèdent des atomes de C liés au moins à un atome d'O, on fait par ailleurs l'hypothèse de l'absence de dérivés d'acide gras).

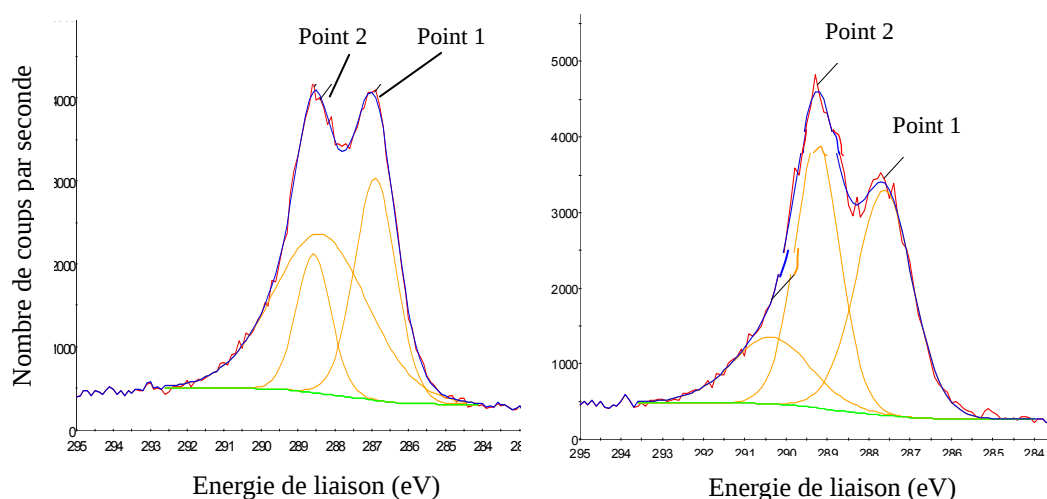


Figure IV-3. Décomposition de spectres ESCA obtenus sur la bande WM-B native (à gauche) et sur la bande WM-B irradiée à 200 kGy (à droite).

La décomposition réalisée sur les différents spectres permet de déterminer la composante de faible énergie (C1s type I, pic avec une largeur à mi-hauteur de 1,3 – 1,5 eV environ, s'appuyant sur la limite droite du massif) de l'ensemble des C1s. On observe (Figure IV-3) un écart en composition O/C entre les analyses : 3 mesures donnent un rapport atomique O/C proche de 0,38, une quatrième donne O/C égal à 0,47, valeur beaucoup plus forte.

La déconvolution du pic C1s (Tableau IV-1) donne deux composantes : la première (point 1 : 287 eV) correspond aux atomes de carbone liés à des atomes de carbone ou d'hydrogène (C-C, C-H), la deuxième (point 2 : 289 eV) correspond éventuellement aux atomes de carbone liés simplement aux atomes d'oxygène (C-O) ou aux atomes de carbone doublement liés aux atomes d'oxygène (C=O). Le deuxième pic pourrait avoir une origine de composés phénoliques (Johansson et al., 1999) sous l'hypothèse de l'absence d'acides gras.

Tableau IV-1. Résultats de la déconvolution du pic C1s sur les bandes WM-B natives et irradiées à 200kGy.

Echantillon	Point 1 (%aire)	Point 2 (% aire)	Moyenne (% aire)
WM B-0 kGy	31.7	24.3	28 ± 4
WM B-200 kGy	42.6	38.2	40 ± 2

C'est par ce type de mesure que la teneur superficielle en lignine a été déterminée sur des fibres de cellulose (compte tenu de leur constitution à base d'unités glucose, amidon et cellulose doivent avoir une signature très proche en ESCA. Sous réserve de validation des hypothèses retenues, on peut donc conclure à la présence non négligeable de lignines avant irradiation et à l'enrichissement en lignine consécutif à l'irradiation. Les résultats semblent concluants sur l'effet d'enrichissement en C1s suite à l'irradiation. L'attribution de cette contribution en C1s à de la lignine est raisonnable si l'on exclut la présence de dérivés d'acide gras.

On pourrait compléter l'étude par l'analyse également des bandes extrudées amidon+glycérol et les échantillons des bandes PM-B. Il serait intéressant de pouvoir traiter les spectres nous même avec un logiciel de déconvolution, pour examiner diverses hypothèses. Les analyses O1s pourraient par exemple donner accès à la teneur superficielle en C=O et en CO₂ acide ou ester, avec de possibles interprétations à apporter sur la teneur en lignine (G ou S), ou en produits d'oxydation, avant et après irradiation.

IV. 3. En résumé

Les perspectives concernant cette thèse sont multiples. Elles consistent, tout d'abord, en la finalisation des résultats préliminaires obtenus après l'hydrolyse amylasique des bandes modèles d'amidon-phénols, notamment leurs applications à des systèmes d'amidon-lignine (natif et irradié). Cette méthode a tout juste commencé à être exploitée dans un jeu d'expériences préliminaires sur les systèmes amidon-lignine et amidon-phénols. La mise au point récente de l'analyse de ces composés phénoliques permettra d'étudier l'impact des différentes modifications en surface.

Il sera intéressant, en utilisant de l'amylase pour dégrader l'amidon, d'évaluer l'évolution des phénols, et de modéliser l'interaction entre polysaccharides et composés phénolique en utilisant les systèmes modèles. On s'approchera alors d'une maquette intéressante d'un suivi de différentes conditions de traitement en surface pour élucider le mécanisme moléculaire lié à l'évolution d'hydrophobation à base des matériaux amidon-lignine, même si la complexité des lignines ne sera jamais remplacé par une

expérience directe sur un ou quelques modèles phénoliques. La possibilité de pouvoir isoler des composés phénoliques dans les bandes et films amidon-lignine ouvrirait la porte à des expérimentations plus ciblées et réalistes.

Pour compléter les travaux réalisés dans cette thèse, il serait souhaitable que les nouveaux projets d'analyse de la propriété de surface permettent de donner un accès direct aux études d'évolution des composés en surface et aux mécanismes d'interaction entre amidon et phénols sous irradiation à l'aide des bandes et films modèles disponibles. La mise en place d'analyse par AFM et ESCA dans les bandes natives et irradiés d'amidon-lignines est notamment prometteuse et permettrait d'étudier ces mécanismes. Par ailleurs, l'observation de surface par SIMS-Tof pourra aider à avancer sur l'évaluation des composés en surface, l'impact de l'irradiation dans l'évaluation du rôle des composés phénoliques modèles (acide férulique et *p*-coumarique, alcool coniférylique, et alcool sinapylique) reste à déterminer.

REFERENCES

- Abacherli, A., Doppenberg, F., 1998. Method for preparing alkaline solutions containing aromatic polymers. International Patent PCT/IB98/00512.
- Abacherli, A., 2000. New lignins from agricultural plants. Proceeding of 5th The International Lignin Institute Forum, 15.
- Akgul, M., Kirci, H., 2009. An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar wood. *J. Environ. Biol.* 30, 735-740.
- Alberti, A., Bertini, S., Gastaldi, G., Iannaccone, N., Macciantelli, D., Torri, G., Vismara, E., 2005. Electron beam irradiated textile cellulose fibres. ESR studies and derivatisation with glycidyl methacrylate (GMA). *Eur. Polym. J.* 41, 1787-1797.
- Alder, E., 1977. Lignin Chemistry- Past, present and future. *Wood Sci Technol* 11, 169-218.
- Anastas, P.T., Warner, J.C., 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford Univ Press : New York p.30.
- Areskog, D., Li, J.B., Gellerstedt, G., Henriksson, G., 2010. Investigation of the Molecular Weight Increase of Commercial Lignosulfonates by Laccase Catalysis. *Biomacromolecules* 11, 904-910.
- Artz, W.E., Warren, C., Villota, R., 1990. Twin-Screw Extrusion Modification of a Corn Fiber and Corn Starch Extruded Blend. *J. Food Sci.* 55, 746-752.
- Audic, J.L., Chaufer, B., 2010. Caseinate Based Biodegradable Films with Improved Water Resistance. *J. Appl. Polym. Sci.* 117, 1828-1836.
- Avellar, B.K., Glasser, W.G., 1998. Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. *Biomass Bioenerg.* 14, 205-218.
- Averous, L., Fringant, C., Moro, L., 2001. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer* 42, 6565-6572.
- Averous, L., Halley, P.J., 2009. Biocomposites based on plasticized starch. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 3, 329-343.
- Aziz, S., Sarkanen, K., 1989. Organosolv Pulping - a Review. *Tappi J.* 72, 169-175.
- Balanzat, E., Bouffard, S., Bouquerel, A., Devy, J., Gate, C., 1996. Swift heavy ion irradiation of polystyrene. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* 116, 159-163.
- Bangyekan, C., Aht-Ong, D., Srikulkit, K., 2006. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydr. Polym.* 63, 61-71.
- Barakat, A., Chabbert, B., Cathala, B., 2007. Effect of reaction media concentration on the solubility and the chemical structure of lignin model compounds. *Phytochemistry* 68, 2118-2125.
- Barres, C., Vergnes, B., Tayeb, J., Dellavalle, G., 1990. Transformation of Wheat-Flour by Extrusion Cooking - Influence of Screw Configuration and Operating-Conditions. *Cereal Chem.* 67, 427-433.
- Barron, C., Bouchet, B., Della Valle, G., Gallant, D.J., Planchot, V., 2001. Microscopical study of the destructuring of waxy maize and smooth pea starches by shear and heat at low hydration. *J. Cereal Sci.* 33, 289-300.
- Bastos, D.C., Santos, A.E.F., da Silva, M.L.J., Simao, R.A., 2009. Hydrophobic corn starch thermoplastic films produced by plasma treatment. *Ultramicroscopy* 109, 1089-1093.
- Baumberger, S., Lapierre, C., Monties, B., Della Valle, G., 1998. Use of kraft lignin as filler for starch films. *Polym. Degrad. Stabil.* 59, 273-277.
- Baumberger, S., Dole, P., Lapierre, C., 2002. Using transgenic poplars to elucidate the relationship between the structure and the thermal properties of lignins. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2450-2453.
- Baumberger, S., Lepifre, S., Lapierre, C., 2005. Impact of the carbohydrate fraction on the physico-chemical properties of lignins. Proceeding of the 7th International Lignin Institute Forum, 163-166.
- Baumberger, S., Abacherli, A., Fasching, M., Gellerstedt, G., Gosselink, R., Hortling, B., Li, J., Saake, B., de Jong, E., 2007. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method. *Holzforschung* 61, 459-468.
- Belgacem, M.N., Blayo, A., Gandini, A., 2003. Organosolv lignin as a filler in inks, varnishes and paints.

- Industrial Crops and Products 18, 145-153.
- Berejka, A.J., 2007. Radiation response of industrial materials: Dose-rate and morphology implications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* 261, 86-89.
- Besombes, S., Mazeau, K., 2005. The cellulose/lignin assembly assessed by molecular modeling. Part 1: adsorption of a threo guaiacyl beta-O-4 dimer onto a I beta cellulose whisker. *Plant Physiology and Biochemistry* 43, 299-308.
- Bettini, R., Rornani, A.A., Morganti, M.M., Borghetti, A.F., 2008. Physicochemical and cell adhesion properties of chitosan films prepared from sugar and phosphate-containing solutions. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 68, 74-81.
- Bhat, R., Karim, A.A., 2009. Impact of Radiation Processing on Starch. *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.* 8, 44-58.
- Bhattacharya, S., 1997. Twin-screw extrusion of rice green gram blend: Extrusion and extrudate characteristics. *J. Food Eng.* 32, 83-99.
- Bialopiotrowicz, T., Janczuk, B., 2002. The wettability of a cellulose acetate membrane in the presence of bovine serum albumin. *Appl. Surf. Sci.* 201, 146-153.
- Bialopiotrowicz, T., 2003. Wettability of starch gel films. *Food Hydrocolloids* 17, 141-147.
- Bico, J., Tordeux, C., Quere, D., 2001. Rough wetting. *Europhys. Lett.* 55, 214-220.
- Bidlack, J., Malone, M., Benson, R., 1992. Molecular Structure and Component Integration of Secondary Cell Walls in Plants. *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science* 72, 51-55.
- Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, C., 1986. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930-933.
- Blossey, R., 2003. Self-cleaning surfaces - virtual realities. *Nat. Mater.* 2, 301-306.
- Bodros, E., Pillin, I., Montrelay, N., Baley, C., 2007. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Compos. Sci. Technol.* 67, 462-470.
- Brickman, L., Pyle, J., McCarthy, J., Hibbert, H., 1939. Studies on lignin and related compounds, XXXIX: the ethanolysis of spruce and maple woods. *J Am Chem So* 61, 868-869.
- Brodin, I., Sjöholm, E., Gellerstedt, G., 2009. Kraft lignin as feedstock for chemical products: The effects of membrane filtration. *Holzforschung* 63, 290-297.
- Brunow, G., Ammalahti, E., Niemi, T., Sipila, J., Simola, L.K., Kilpelainen, I., 1998. Labelling of a lignin from suspension cultures of *Picea abies*. *Phytochemistry* 47, 1495-1500.
- Buchanan, B.B., Gruissem, W., Jones, R. L., 2001. *Biochemistry & molecular biology of plants*. American Society of Plant Physiologists, Rockville, Maryland, 1408 pp
- Buranov, A.U., Mazza, G., 2008. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products* 28, 237-259.
- Byun, D., Hong, J., Saputra, Ko, J.H., Lee, Y.J., Park, H.C., Byun, B.K., Lukes, J.R., 2009. Wetting Characteristics of Insect Wing Surfaces. *J. Bionic Eng.* 6, 63-70.
- Cai, W., Diosady, L.L., Rubin, L.J., 1995. Degradation of Wheat-Starch in a Twin-Screw Extruder. *J. Food Eng.* 26, 289-300.
- Cao, N., Fu, Y.H., He, J.H., 2007. Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid. *Food Hydrocolloids* 21, 575-584.
- Carrez, M.C., 1908. Le ferrocyanure de potassium et l'acétate de zinc comme agents de défécation des urines. *Annales de chimie analytique* 13, 97-101.
- Cassie, A.B.D., Baxter, S., 1944. Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 40, 546-551.
- Cazacu, G., Mihaies, M., Pascu, M.C., Profire, L., Kowarskik, A.L., Vasile, C., 2004. Polyolefin / lignosulfonate blends, 9 - Functionalized polyolefin/lignin blends. *Macromolecular Materials and Engineering* 289, 880-889.
- Chang, Z., LaVerne, J.A., 2001. The gases produced in gamma and heavy-ion radiolysis of poly(methyl methacrylate). *Radiat. Phys. Chem.* 62, 19-24.
- Chapiro, A., 1988. Chemical Modifications in Irradiated Polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* 32, 111-114.
- Charlesby, A., 1960. *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris.
- Chesson, A., 1988. Lignin Polysaccharide Complexes of the Plant-Cell Wall and Their Effect on

- Microbial-Degradation in the Rumen. *Animal Feed Science and Technology* 21, 219-228.
- Choi, J.I., Lee, H.S., Kim, J.H., Lee, K.W., Lee, J.W., Seo, S.J., Kang, K.W., Byun, M.W., 2008. Controlling the radiation degradation of carboxymethylcellulose solution. *Polym. Degrad. Stabil.* 93, 310-315.
- Clough, R.L., 2001. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* 185, 8-33.
- Corrales, M., Han, J.H., Tauscher, B., 2009. Antimicrobial properties of grape seed extracts and their effectiveness after incorporation into pea starch films. *Int. J. Food Sci. Technol.* 44, 425-433.
- Dawson, B.S.W., Singh, A.P., Kroese, H.W., Schwitzer, M.A., Gallagher, S., Riddiough, S.J., Wu, S.H., 2008. Enhancing exterior performance of clear coatings through photostabilization of wooden surfaces. Part 1: Treatment and characterization. *J. Coat. Technol. Res.* 5, 193-206.
- Dean, K., Yu, L., Wu, D.Y., 2007. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 67, 413-421.
- Del Rio, J.C., Rencoret, J., Marques, G., Li, J.B., Gellerstedt, G., Jimenez-Barbero, J., Martinez, A.T., Gutierrez, A., 2009. Structural Characterization of the Lignin from Jute (*Corchorus capsularis*) Fibers. *J. Agric. Food Chem.* 57, 10271-10281.
- Della Valle, G., Buleon, A., Carreau, P.J., Lavoie, P.A., Vergnes, B., 1998. Relationships between structure and viscoelastic behavior of plasticized starches. *J. Rheol.* 42, 507-527.
- Delmas, M., 2008. Vegetal refining and agrichemistry. *Chemical Engineering & Technology* 31, 792-797.
- Delville, J., Joly, C., Dole, P., Bliard, C., 2002. Solid state photocrosslinked starch based films: a new family of homogeneous modified starches. *Carbohydr. Polym.* 49, 71-81.
- Dence, C.W., Lin, S.Y., 1992. The determination of lignin : Methods in lignin chemistry. Lin, S. Y., Dence, C. W., Eds.; Springer-Verlag: Heidelberg; pp 33-61.
- Dodd, D., Cann, I.K.O., 2009. Enzymatic deconstruction of xylan for biofuel production. *GCB Bioenergy* 1, 2-17.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., 1955. Colorimetric method for determination of sugars and related substance. *Analytica Chemistry* 28, 350-356.
- El Mansouri, N.E., Salvado, J., 2006. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products* 24, 8-16.
- El Mansouri, N.E., Salvado, J., 2007. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Industrial Crops and Products* 26, 116-124.
- Extrand, C.W., 2002. Water contact angles and hysteresis of polyamide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 248, 136-142.
- Faix, O., 1992. Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in lignin biochemistry*, Lin S.Y., Dence C.W., Springer-Verlag : Berlin-Heidelberg, 233-241.
- Faix, O., Grunwald, C., Beinhoff, O., 1992. Determination of Phenolic Hydroxyl Group Content of Milled Wood Lignins (Mwls) from Different Botanical Origins Using Selective Aminolysis, Ftir, H-1-Nmr, and Uv Spectroscopy. *Holzforschung* 46, 425-432.
- Feldman, D., Banu, D., El-Aghoury, A., 2007. Plasticization effect of lignin in some highly filled vinyl formulations. *J. Vinyl Addit. Technol.* 13, 14-21.
- Feng, Z.N., Alen, R., Pakkanen, H., 2002. Characterization of black liquors from soda-AQ pulping of reed canary grass (*Phalaris arundinacea* L.). *Holzforschung* 56, 298-303.
- Feng, X.J., Jiang, L., 2006. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Adv. Mater.* 18, 3063-3078.
- FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M.F., Whitney, R.A., 2010. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresour. Technol.* 101, 8915-8922.
- Ford, C.W., Hartley, R.D., 1989. Gc/Ms Characterization of Cyclodimers from Para-Coumaric and Ferulic Acids by Photodimerization - a Possible Factor Influencing Cell-Wall Biodegradability. *Journal of*

- the Science of Food and Agriculture 46, 301-310.
- Fossey, J., Lefort, D., Sorba, J., 1993. Les Radicaux libres en Chimie Organique. Issy les Moulineaux (Hauts-de-Seine) : Masson.
- Fowkes, F.M., 1968. Calculation of work of adhesion by pair potential summation. *J. Colloid Interface Sci* 28, 493-505.
- Fowkes, F.M., 1972. Donor-Acceptor Interactions at Interfaces. *J. Adhesion* 4, 155-159.
- Fructus, D., Clamond, D., Grue, J., Kristiansen, O., 2005. An efficient model for three-dimensional surface wave simulations - Part 1: Free space problems. *J. Comput. Phys.* 205, 665-685.
- Fry, C.S., 1987. The growing plant cell wall: chemical and metabolic analysis. Longman, UK, pp 1-15.
- Gardner, P.T., Wood, T.J., Chesson, A., Stuchbury, T., 1999. Effect of degradation on the porosity and surface area of forage cell walls of differing lignin content. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, 11-18.
- Gellerstedt, G., 1992. Gel permeation chromatography. In *Methods in lignin chemistry*, Eds. S.Y. Lin and C.W. Dence. Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 487-497
- Gellertedt, G., Baumberger, S., Rhijn, W.V., Szerment, M., Fasching, M., Gosselink, R., Popa, P., Vasile, C., Bonini, C., Zimbardi, F., Käuper, P., Stigson, L., Avgerinos, E., Karsten, T., 2003. Report On Lignin Production Situation.
- Ghanbarzadeh, B., Oromiehi, A.R., 2008. Studies on glass transition temperature of mono and bilayer protein films plasticized by glycerol and olive oil. *J. Appl. Polym. Sci.* 109, 2848-2854.
- Gierer, J., Ljunggren, S., Ljungquist, P., Noren, I., 1980. Reactions of Lignin During Sulfate Pulping .18. Significance of Alpha-Carbonyl Groups for the Cleavage of Beta-Aryl Ether Structures. *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa* 83, 75-82.
- Gillen, K.T., Clough, R.L., 1991. Quantitative Confirmation of Simple Theoretical-Models for Diffusion-Limited Oxidation. *Acs Symposium Series* 475, 457-472.
- Gindl, M., Tschegg, S., 2002. Significance of the acidity of wood to the surface free energy components of different wood species. *Langmuir* 18, 3209-3212.
- Good, R.J., Mittal, K.L., 1993. Contact angle, wettability and adhesion : festschrift in honor of Professor Robert J. Good. Mittal, K. L., Ed.; VSP BV: Utrecht; pp 1-36.
- Gopakumar, T.G., Page, D., 2004. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. *Polym. Eng. Sci.* 44, 1162-1169.
- Gosh, R.C., Toda, A., Tanaka, S., 2009. The effect of NaCl on the eutectic phase behavior of aqueous poly(ethylene glycol) solutions. *Polymer* 50, 1304-1310.
- Gosselink, R.J.A., Abacherli, A., Semke, H., Malherbe, R., Kauper, P., Nadif, A., van Dam, J.E.G., 2004a. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin. *Industrial Crops and Products* 19, 271-281.
- Gosselink, R.J.A., de Jong, E., Guran, B., Abacherli, A., 2004b. Co-ordination network for lignin - standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products* 20, 121-129.
- Grabber, J.H., Hatfield, R.D., Ralph, J., Zon, J., Amrhein, N., 1995. Ferulate Cross-Linking in Cell-Walls Isolated from Maize Cell-Suspensions. *Phytochemistry* 40, 1077-1082.
- Grabber, J.H., Ralph, J., Hatfield, R.D., 2000. Cross-linking of maize walls by ferulate dimerization and incorporation into lignin. *J. Agric. Food Chem.* 48, 6106-6113.
- Grabber, J.H., Ralph, J., Lapierre, C., Barriere, Y., 2004. Genetic and molecular basis of grass cell-wall degradability. I. Lignin-cell wall matrix interactions. *Comptes Rendus Biologies* 327, 455-465.
- Grabber, J.H., 2005. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. *Crop Science* 45, 820-831.
- Graf, E., 1992. Antioxidant Potential of Ferulic Acid. *Free Radic. Biol. Med.* 13, 435-448.
- Grasselli, M., Betz, N., 2005. Electron-beam induced RAFT-graft polymerization of poly(acrylic acid) onto PVDF. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 236, 201-207.
- Gratzl, J.S., Chen, C.L., 2000. Chemistry of pulping: Lignin reactions. In *Lignin : Historical, Biological, and Materials Perspectives* 742, 392-421.

- Griffin, G.J.L., 1975. Whole-Grain Starch - Biodegradable Filler for Polystyrene. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 170, 46-46.
- Hallac, B.B., Pu, Y.Q., Ragauskas, A.J., 2010. Chemical Transformations of *Buddleja davidii* Lignin during Ethanol Organosolv Pretreatment. *Energy Fuels* 24, 2723-2732.
- Hatfield, R., Ralph, J., Grabber, J.H., 2008. A potential role for sinapyl *p*-coumarate as a radical transfer mechanism in grass lignin formation. *Planta* 228, 919-928.
- He, L., Terashima, N., 1989. Formation and Structure of Lignin in Monocotyledons .1. Selective Labeling of the Structural Units of Lignin in Rice Plant (*Oryza-Sativa*) with H-3 and Visualization of Their Distribution in the Tissue by Microautoradiography. *Mokuzai Gakkaishi* 35, 116-122.
- He, D.Z., Jin, Y.C., Fan, L.L., Yang, Y.J., 2008. Preparation of Lignin-based Chelate Fertilizer and its Stability. In *Proceedings of International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology 2008*, Vol 2, Nanjing, pp. 533-537.
- Hellmich, W., Regtmeier, J., Duong, T.T., Ros, R., Anselmetti, D., Ros, A., 2005. Poly(oxyethylene) based surface coatings for poly(dimethylsiloxane) microchannels. *Langmuir* 21, 7551-7557.
- Hergert, H.L., 1998. Level-off DP of lignin derived from non-catalyzed organosolv pulping of hardwoods. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 215, 014.
- Hu, M., Noda, S., Tsuji, Y., Okubo, T., Yamaguchi, Y., Komiyama, H., 2002. Effect of interfacial interactions on the initial growth of Cu on clean SiO₂ and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane-modified SiO₂ substrates. *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* 20, 589-596.
- Huttermann, A., Mai, C., Kharazipour, A., 2001. Modification of lignin for the production of new compounded materials. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55, 387-394.
- Ishii, T., 1997. Structure and functions of feruloylated polysaccharides. *Plant Science* 127, 111-127.
- Ismail, T., Abu Hassan, H., Hirose, S., Taguchi, Y., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., Synthesis and thermal properties of ester-type crosslinked epoxy resins derived from lignosulfonate and glycerol. *Polymer International* 59, 181-186.
- Janjarasskul, T., Krochta, J.M., 2010. Edible Packaging Materials. In *Annual Review of Food Science and Technology*, Vol 1, pp. 415-448.
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G.B.Y., Lonergan, G.T., 2004. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. *Polym. Test* 23, 17-27.
- Jimenez, L., delaTorre, M.J., Maestre, F., Ferrer, J.L., Perez, I., 1997. Organosolv pulping of wheat straw by use of phenol. *Bioresour. Technol.* 60, 199-205.
- Johansson, L.S., Campbell, J.M., Koljonen, K., Stenius, P., 1999. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. *Appl. Surf. Sci.* 144-45, 92-95.
- Jonhed, A., Andersson, C., Jarnstrom, L., 2008. Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper. *Packag. Technol. Sci.* 21, 123-135.
- Kaith, B.S., Kalia, S., 2008. Preparation of microwave radiation applications as reinforcing material induced graft copolymers and their in phenolic composites. *Polym. Compos.* 29, 791-797.
- Kamm, B., Kamm, M., 2004. Principles of biorefineries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64, 137-145.
- Kane, S.R., Ashby, P.D., Pruitt, L.A., 2009. ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings. *J. Biomed. Mater. Res. Part B* 91B, 613-620.
- Kanungo, D., Francis, R.C., Shin, N.H., 2009. Mechanistic Differences Between Kraft and Soda/AQ Pulping. Part 2: Results from Lignin Model Compounds. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 29, 227-240.
- Karbowiak, T., Hervet, H., Leger, L., Champion, D., Debeaufort, F., Voilley, A., 2006a. Effect of plasticizers (water and glycerol) on the diffusion of a small molecule in iota-carrageenan biopolymer films for edible coating application. *Biomacromolecules* 7, 2011-2019.
- Karbowiak, T., Debeaufort, F., Champion, D., Voilley, A., 2006b. Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films. *Journal of Colloid and Interface Science* 294, 400-410.
- Kemmotsu, T., Okada, M., Ono, T., 1993. Improvement of the Surface of Polyethylene Foamed Sheet by Irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 42, 97-100.

- Kennedy, J.F., Methacanon, P., Lloyd, L.L., 1999. The identification and quantitation of the hydroxycinnamic acid substituents of a polysaccharide extracted from maize bran. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, 464-470.
- Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., 2006. Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.* 75, 78-86.
- Kim, J.H., Shin, D.S., Han, M.H., Kwon, O.W., Lee, H.K., Lee, S.G., Ghim, H.D., Park, J.M., Han, S.S., Noh, S.K., Lyoo, W.S., 2007. Surface free energy analysis of poly(vinyl alcohol) films having various molecular parameters. *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 424-428.
- Kim, M.S., Khang, G., Lee, H.B., 2008. Gradient polymer surfaces for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* 33, 138-164.
- Klinke, H.B., Ahring, B.K., Schmidt, A.S., Thomsen, A.B., 2002. Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 82, 15-26.
- Kokoszka, S., Debeaufort, F., Hambleton, A., Lenart, A., Voilley, A., 2010a. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 11, 503-510.
- Kokoszka, S., Debeaufort, F., Lenart, A., Voilley, A., 2010b. Liquid and vapour water transfer through whey protein/lipid emulsion films. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 90, 1673-1680.
- Kokoszka, S., Debeaufort, F., Lenart, A., Voilley, A., 2010c. Water vapour permeability, thermal and wetting properties of whey protein isolate based edible films. *Int. Dairy J.* 20, 53-60.
- Kosbar, L.L., Gelorme, J.D., Japp, R.M., Fotorny, W.T., 2000. Introducing Biobased Materials into the Electronics Industry. *Journal of Industrial Ecology* 4, 93-105.
- Koshijima, T., Muraki, E., 1968. Radical grafting on lignin. Part I. Radiation-induced grafting of styrene onto hydrochloric acid lignin. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 6, 1431-1440.
- Koshijima, T., Watanabe, T., Yaku, F., 1989. Structure and Properties of the Lignin Carbohydrate Complex Polymer as an Amphipathic Substance. *Acs Symposium Series* 397, 11-28.
- Kosikova, B., Bucko, J., 1996. Characterization of lignin-polysaccharide complex reactivity of aged beech trees (*Fagus sylvatica*). *Drev. Vysk.* 41, 31-39.
- Kosikova, B., Labaj, J., Gregorova, A., Slamenova, D., 2006. Lignin antioxidants for preventing oxidation damage of DNA and for stabilizing polymeric composites. *Holzforschung* 60, 166-170.
- Kroon, P.A., Williamson, G., 1999. Hydroxycinnamates in plants and food: current and future perspectives. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, 355-361.
- Kubo, S., Kadla, J.F., 2004. Poly(ethylene oxide)/organosolv lignin blends: Relationship between thermal properties, chemical structure, and blend behavior. *Macromolecules* 37, 6904-6911.
- Kwok, D.Y., Lam, C.N.C., Li, A., Leung, A., Wu, R., Mok, E., Neumann, A.W., 1998. Measuring and interpreting contact angles: a complex issue. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 142, 219-235.
- Lam, T.B.T., Iiyama, K., Stone, B.A., 1994. Determination of Etherified Hydroxycinnamic Acids in Cell-Walls of Grasses. *Phytochemistry* 36, 773-775.
- Lapierre, C., Rolando, C., Monties, B., 1983. Characterization of Poplar Lignins Acidolysis Products - Capillary Gas-Liquid and Liquid-Liquid Chromatography of Monomeric Compounds. *Holzforschung* 37, 189-198.
- Lapierre, C., Monties, B., Rolando, C., 1985. Thioacidolysis of Lignin - Comparison with Acidolysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 5, 277-292.
- Lapierre, C., Jouin, D., Monties, B., 1989. On the Molecular-Origin of the Alkali Solubility of Gramineae Lignins. *Phytochemistry* 28, 1401-1403.
- Lapierre, C., 1993. Application of new methods for the investigation of lignin structure. In *Forage cell wall structure and digestibility*, H.G. Jung, R.D. Hatfield, J. Ralph, eds., American Society of Agronomy, Madison, WI. pp. 133-166.
- Lavielle, L., 1991. Polymer Polymer Friction - Relation to Adhesion. *Wear* 151, 63-75.

- Le Roux, D., Vergnes, B., Chaurand, M., Abecassis, J., 1995. A Thermomechanical Approach to Pasta Extrusion. *J. Food Eng.* 26, 351-368.
- Lee, H.J., Michielsen, S., 2007. Preparation of a superhydrophobic rough surface. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 45, 253-261.
- Legrain, H., 2006. Etude de l'influence de la rugosité sur l'écoulement de fluide dans les fissures rocheuses. Thèse, Mines (Faculté Polytechnique de Mons), pp. 167.
- Lepifre, S., Baumberger, S., Pollet, B., Cazaux, F., Coqueret, X., Lapierre, C., 2004a. Reactivity of sulphur-free alkali lignins within starch films. *Industrial Crops and Products* 20, 219-230.
- Lepifre, S., Froment, M., Cazaux, F., Houot, S., Lourdin, D., Coqueret, X., Lapierre, C., Baumberger, S., 2004b. Lignin incorporation combined with electron-beam irradiation improves the surface water resistance of starch films. *Biomacromolecules* 5, 1678-1686.
- Li, J.C., He, Y., Inoue, Y., 2003. Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin. *Polymer International* 52, 949-955.
- Li, N., Tang, H., Gai, H.W., Dong, X.L., Wang, Q., Yeung, E.S., 2009. Determination of protein surface excess on a liquid/solid interface by single-molecule counting. *Anal. Bioanal. Chem.* 394, 1879-1885.
- Liu, F.P.P., Rials, T.G., Simonsen, J., 1998. Relationship of wood surface energy to surface composition. *Langmuir* 14, 536-541.
- Liu, H.S., Xie, F.W., Yu, L., Chen, L., Li, L., 2009. Thermal processing of starch-based polymers. *Prog. Polym. Sci.* 34, 1348-1368.
- Lora, J.H., Glasser, W.G., 2002. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment* 10, 39-48.
- Lund, M., Ragauskas, A.J., 2001. Enzymatic modification of kraft lignin through oxidative coupling with water-soluble phenols. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55, 699-703.
- Luner, P.E., Oh, E., 2001. Characterization of the surface free energy of cellulose ether films. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 181, 31-48.
- Martin, O., Averous, L., 2002. Comprehensive experimental study of a starch/polyesteramide coextrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 2586-2600.
- Martin, O., Averous, L., Della Valle, G., 2003. In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing. *Carbohydr. Polym.* 53, 169-182.
- Mathew, A.P., Oksman, K., Sain, M., 2006. The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 101, 300-310.
- Mathew, S., Abraham, T.E., 2008. Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films. *Food Hydrocolloids* 22, 826-835.
- Matsushita, Y., Imai, M., Tamura, T., Fukushima, K., 2005. Preparation and evaluation of a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 2508-2513.
- Matsushita, Y., Wada, S., Fukushima, K., Yasuda, S., 2006. Surface characteristics of phenol-formaldehyde-lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. *Industrial Crops and Products* 23, 115-121.
- Maximova, N., Osterberg, M., Laine, J., Stenius, P., 2004. The wetting properties and morphology of lignin adsorbed on cellulose fibres and mica. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 239, 65-75.
- McIntosh, S., Vancov, T., 2010. Enhanced enzyme saccharification of Sorghum bicolor straw using dilute alkali pretreatment. *Bioresour. Technol.* 101, 6718-6727.
- Merlin, A., Fouassier, J.P., 1981. Study of Free-Radicals Formed by Uv-Irradiation of Starch - Application to Photodegradation and Photografting. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* 182, 3053-3068.
- Mitrus, M., 2006. Investigations of thermoplastic starch extrusion cooking process stability. *TEKA Kom. Mot. Energ. Roln.* 6A, 138-144.
- Mohammed-Ziegler, I., Horvolgyi, Z., Toth, A., Forsling, W., Holmgren, A., 2006. Wettability and spectroscopic characterization of silylated wood samples. *Polym. Adv. Technol.* 17, 932-939.
- Monties, B., 1980. Les polymères végétaux, polymères pariétaux et alimentaires non azotés. Monties B.,

- ed, Gauthier-Villars, Paris.
- Monties, B., 1998. Novel structures and properties of lignins in relation to their natural and induced variability in ecotypes, mutants and transgenic plants. *Polym. Degrad. Stabil.* 59, 53-64.
- Morrison, W.H., Akin, D.E., Himmelsbach, D.S., Gamble, G.R., 1993. Investigation of the Ester-Linked and Ether-Linked Phenolic Constituents of Cell-Wall Types of Normal and Brown Midrib Pearl-Millet Using Chemical Isolation, Microspectrophotometry and C-13 Nmr-Spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 63, 329-337.
- Mousavioun, P., Doherty, W.O.S., 2010. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Industrial Crops and Products* 31, 52-58.
- Murcia, M.A., Martinez-Tome, M., 2001. Antioxidant activity of resveratrol compared with common food additives. *J. Food Prot.* 64, 379-384.
- Muurinen, E., 2000. Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping., University of Oulu, 314 p.
- Myers, D., 2001. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York.
- Nadji, H., Rodrigue, D., Benaboura, A., Bedard, Y., Stevanovic, T., Riedl, B., 2009. Value-Added Derivatives of Soda Lignin Alfa Grass (*Stipa Tenacissima*). II. Uses as Lubricants in Plastic Processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 3003-3007.
- Nandutu, A.M., Clifford, M., Howell, N.K., 2007. Analysis of phenolic compounds in Ugandan sweet potato varieties (NSP, SPK AND TZ). *African Journal of Biochemistry Research* 1, 29-36.
- Netravali, A.N., Caceres, J.M., Thompson, M.O., Renk, T.J., 1999. Surface modification of ultra-high strength polyethylene fibers for enhanced adhesion to epoxy resins using intense pulsed high-power ion beam. *J. Adhes. Sci. Technol.* 13, 1331-1342.
- Nguyen, V.H., Mouquet-Rivier, C., Treche, S., 2010. Effects of Starch, Lipid and Moisture Contents on Extrusion Behavior and Extrudate Characteristics of Rice-Based Blends Prepared with a Very-Low-Cost Extruder. *J. Food Process Eng.* 33, 519-539.
- Niemela, K., 1990. The Formation of Hydroxy Monocarboxylic Acids and Dicarboxylic-Acids by Alkaline Thermochemical Degradation of Cellulose. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 48, 17-28.
- Nino-Medina, G., Carvajal-Millan, E., Lizardi, J., Rascon-Chu, A., Marquez-Escalante, J.A., Gardea, A., Martinez-Lopez, A.L., Guerrero, V., 2009. Maize processing waste water arabinoxylans: Gelling capability and cross-linking content. *Food Chem.* 115, 1286-1290.
- Notley, S.M., Norgren, M., 2010. Surface Energy and Wettability of Spin-Coated Thin Films of Lignin Isolated from Wood. *Langmuir* 26, 5484-5490.
- Ogino, A., Kral, M., Yamashita, M., Nagatsu, M., 2008. Effects Of Low-temperature Surface-wave Plasma Treatment With Various Gases On Surface Modification Of Chitosan. *Applied Surface Science*. 255, 2347-2352.
- Olivier, A., Luna-Carlos, J., Cazaux, F., Coqueret, X., 2003. Structural evidence of grafting in electron beam irradiated starch-allylurea blends. *Macromol. Symp.* 192, 227-237.
- Owens, D.K., Wendt, R.C., 1969. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1741-1749.
- Ozcan, C., Hasirci, N., 2007. Plasma modification of PMMA films: surface free energy and cell-attachment studies. *J. Biomater. Sci.-Polym. Ed.* 18, 759-773.
- Pan, X.J., Arato, C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z.Z., Zhang, X., Saddler, J., 2005. Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnol. Bioeng.* 90, 473-481.
- Pan, X.J., Kadla, J.F., Ehara, K., Gilkes, N., Saddler, J.N., 2006. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 54, 5806-5813.
- Passaglia, E., Coiai, S., Augier, S., 2009. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Prog. Polym. Sci.* 34, 911-947.
- Patankar, N.A., 2004. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir* 20, 7097-

- 7102.
- Pauly, M., Keegstra, K., 2010. Plant cell wall polymers as precursors for biofuels. *Curr. Opin. Plant Biol.* 13, 305-312.
- Peng, F., Ren, J.L., Xu, F., Bian, J., Peng, P., Sun, R.C., 2010. Comparative studies on the physico-chemical properties of hemicelluloses obtained by DEAE-cellulose-52 chromatography from sugarcane bagasse. *Food Res. Int.* 43, 683-693.
- Phan, D., Debeaufort, F., Peroval, C., Despre, D., Courthaudon, J.L., Voilley, A., 2002. Arabinoxylan-lipid-based edible films and coatings. 3. Influence of drying temperature on film structure and functional properties. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2423-2428.
- Phan, H.T., Caney, N., Marty, P., Colasson, S., Gavillet, J., 2009. Surface wettability control by nanocoating: The effects on pool boiling heat transfer and nucleation mechanism. *Int. J. Heat Mass Transf.* 52, 5459-5471.
- Picq, V., 2000. L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation : effet du pouvoir d'arrêt électronique. Thèse Université de Caen, 313p.
- Pieri, R., Carignano, G., Chittofrati, A., D'Aprile, F., Visca, M., 2004. Wetting of low energy surfaces by perfluoropolyether carboxylic salts in aqueous solution. In *Trends in Colloid and Interface Science XVI*, Coimbra, pp. 236-239.
- Potthast, A., Schiehsler, S., Rosenau, T., Sixta, H., Kosma, P., 2004. Effect of UV radiation on the carbonyl distribution in different pulps. *Holzforschung* 58, 597-602.
- Pouteau, C., Dole, P., Cathala, B., Averous, L., Boquillon, N., 2003. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polym. Degrad. Stabil.* 81, 9-18.
- Ralph, J., Quideau, S., Grabber, J., Hatfield, R., 1994. Identification and synthesis of new ferulic acid dehydrodimers present in grass cell walls. *J. Chem. Soc.. Perkin Trans 1*, 3485-3498.
- Ralph, J., Brunow, G., Boerjan, W., 2007. Lignins. *Encyclopedia of life sciences*, John Wiley & Sons.
- Ralph, J., 2010. Hydroxycinnamates in lignification. *Phytochem. Rev.* 9, 65-83.
- Ramaprasad, A.T., Rao, V., Sanjeev, G., Ramanani, S.P., Sabharwal, S., 2009. Grafting of polyaniline onto the radiation crosslinked chitosan. *Synthetic Metals* 159, 1983-1990.
- Rathbone, S., Furrer, P., Lubben, J., Zinn, M., Cartmell, S., 2009. Biocompatibility of polyhydroxyalkanoate as a potential material for ligament and tendon scaffold material. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 93A, 1391-1403.
- Rhim, J.W., Lee, J.H., Hong, S.I., 2006. Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. *LWT-Food Sci. Technol.* 39, 806-813.
- Rindlav-Westling, A., Gatenholm, P., 2003. Surface composition and morphology of starch, amylose, and amylopectin films. *Biomacromolecules* 4, 166-172.
- Roché, M., 2008. Rupture d'interfaces en présence d'agents de surface. Thèse Bordeaux I, 118p.
- Roussel, L., Vieille, A., Billet, I., Cheftel, J.C., 1991. Sequential Heat Gelatinization and Enzymatic-Hydrolysis of Corn Starch in an Extrusion Reactor - Optimization for a Maximum Dextrose Equivalent. *Food Sci. Technol.-Lebensm.-Wiss. Technol.* 24, 449-458.
- Safrany, A., Deelder, A., 1999. Surface modification by electron irradiation for improved immunoassay. *Radiat. Phys. Chem.* 55, 681-684.
- Sannigrahi, P., Pu, Y., Ragauskas, A., 2010. Cellulosic biorefineries--unleashing lignin opportunities. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, In Press.
- Saputra, H., Simonsen, J., Li, K., 2004. Effect of extractives on the flexural properties of wood/plastic composites. *Compos. Interfaces* 11, 515-524.
- Sarkar, B., Patra, A.K., Purakayastha, T.J., Megharaj, M., 2009. Assessment of biological and biochemical indicators in soil under transgenic Bt and non-Bt cotton crop in a sub-tropical environment. *Environ. Monit. Assess.* 156, 595-604.
- Saulnier, L., Crepeau, M.J., Lahaye, M., Thibault, J.F., Garcia-Conesa, M.T., Kroon, P.A., Williamson, G., 1999. Isolation and structural determination of two 5,5 '-diferuloyl oligosaccharides indicate that maize heteroxylans are covalently cross-linked by oxidatively coupled ferulates. *Carbohydrate Research* 320, 82-92.

- Scalbert, A., Monties, B., 1986. Comparison of Wheat Straw Lignin Preparations .2. Straw Lignin Solubilization in Alkali. *Holzforschung* 40, 249-254.
- Scheller, H.V., Ulvskov, P., 2010. Hemicelluloses. In *Annual Review of Plant Biology*, Vol 61 (Palo Alto: ANNUAL REVIEWS), pp. 263-289.
- Sena-Martins, G., Almeida-Vara, E., Duarte, J.C., 2008. Eco-friendly new products from enzymatically modified industrial lignins. *Industrial Crops and Products* 27, 189-195.
- Sheng, Y.J., Jiang, S.Y., Tsao, H.K., 2007. Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting. *J. Chem. Phys.* 127, 1-7.
- Shi, L.X., Shen, P., Zhang, D., Lin, Q.L., Jiang, Q.C., 2009. Wetting and evaporation behaviors of water-ethanol sessile drops on PTFE surfaces. *Surf. Interface Anal.* 41, 951-955.
- Shishonok, M.V., Litvyak, V.V., Murashko, E.A., Grinyuk, E.V., Sal'nikov, L.I., Roginets, L.P., Krul, L.P., 2007. Structure and properties of electron-beam irradiated potato starch. *High Energy Chem.* 41, 425-429.
- Sinn, G., Reiterer, A., Stanzl-Tschegg, S.E., 2001. Surface analysis of different wood species using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *J. Mater. Sci.* 36, 4673-4680.
- Soral-Smietana, M., Swigon, A., Amarowicz, R., Sijtsma, L., 1998. The solubility of trypsin pea protein hydrolysates. *Nahr.-Food* 42, 217-218.
- Stewart, D., 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products* 27, 202-207.
- Sun, R.C., Lawther, J.M., Banks, W.B., 1996. Effects of pretreatment temperature and alkali concentration on the composition of alkali-soluble lignins from wheat straw. *J. Appl. Polym. Sci.* 62, 1473-1481.
- Sun, R., Lawther, J.M., Banks, W.B., 1997. A tentative chemical structure of wheat straw lignin. *Industrial Crops and Products* 6, 1-8.
- Syrjanen, K., Brunow, G., 1998. Oxidative cross coupling of p-hydroxycinnamic alcohols with dimeric arylglycerol beta-aryl ether lignin model compounds. The effect of oxidation potentials. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1*, 3425-3429.
- Taherzadeh, M.J.; Karimi, K., 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.*, 9, 1621-1651.
- Takeshita, N., Paradis, L.A., Oner, D., McCarthy, T.J., Chen, W., 2004. Simultaneous tailoring of surface topography and chemical structure for controlled wettability. *Langmuir* 20, 8131-8136.
- Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J.M., Mondragon, I., 2007. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresour. Technol.* 98, 1655-1663.
- Uno, Y., Okada, A., Uemura, K., Raharjo, P., Sano, S., Yu, Z., Mishima, S., 2007. A new polishing method of metal mold with large-area electron beam irradiation. *J. Mater. Process. Technol.* 187, 77-80.
- Utracki, L.A., 2002. Pressure-volume-temperature-viscosity relations in fluorinated polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 1101-1105.
- Valette, P., De Choudens, C., 1992. *Le bois, la pâte, le papier*. Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Grenoble, France, 192p.
- Van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J., 1988. Interfacial Lifshitz-Vanderwaals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chem. Rev.* 88, 927-941.
- Van Oss, C.J., Good, R.J., 1994. Hydrogen-Bonding, Interfacial-Tension and Aqueous Solubility of Apolar and Polar Organic-Compounds. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 207, 29.
- Van Soest, J.J.G., Knooren, N., 1997. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. *J. Appl. Polym. Sci.* 64, 1411-1422.
- Vanderklashorst, G.H., Strauss, H.F., 1986. Polymerization of Lignin Model Compounds with Formaldehyde in Acidic Aqueous-Medium. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 24, 2143-2169.
- Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., Boerjan, W., 2010. Lignin Biosynthesis and Structure.

- Plant Physiology 153, 895-905.
- Venter, J.S.M., Vanderklashorst, G.H., 1989. The Recovery of by-Products and Pulp Chemicals from Industrial Soda Bagasse Spent Liquors. *Tappi J.* 72, 127-132.
- Vinardell, M.P., Ugartondo, V., Mitjans, M., 2008. Potential applications of antioxidant lignins from different sources. *Industrial Crops and Products* 27, 220-223.
- Vogel, J., 2008. Unique aspects of the grass cell wall. *Curr. Opin. Plant Biol.* 11, 301-307.
- Walinder, M.E.P., Gardner, D.J., 2002. Acid-base characterization of wood and selected thermoplastics. *J. Adhes. Sci. Technol.* 16, 1625-1649.
- Wang, H.J., Fu, J.X., Wang, J.Y., 2009. Effect of water vapor on the surface characteristics and cell compatibility of zein films. *Colloid Surf. B-Biointerfaces* 69, 109-115.
- Ward, G., Hadar, Y., Dosoretz, C.G., 2001. Inactivation of lignin peroxidase during oxidation of the highly reactive substrate ferulic acid. *Enzyme Microb. Technol.* 29, 34-41.
- Watanabe, T., Koshijima, T., 1988. Evidence for an Ester Linkage between Lignin and Glucuronic-Acid in Lignin Carbohydrate Complexes by Ddq-Oxidation. *Agricultural and Biological Chemistry* 52, 2953-2955.
- Widsten, P., Kandelbauer, A., 2008. Adhesion improvement of lignocellulosic products by enzymatic pretreatment. *Biotechnol. Adv.* 26, 379-386.
- Willett, J.L., Jasberg, B.K., 1995. Extrusion Processing of Thermoplastic Starch. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 209, 103.
- Wolf, B., 2010. Polysaccharide functionality through extrusion processing. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 15, 50-54.
- Wolkenhauer, A., Avramidis, G., Hauswald, E., Militz, H., Viol, W., 2009. Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29, 18-22.
- Xiao, B., Sun, X.F., Sun, R.C., 2001. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polym. Degrad. Stabil.* 74, 307-319.
- Xie, F.W., Yu, L., Su, B., Liu, P., Wang, J., Liu, H.S., Chen, L., 2009. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios. *J. Cereal Sci.* 49, 371-377.
- Xu, F., Sun, R.C., Sun, J.X., Liu, C.F., He, B.H., Fan, J.S., 2005. Determination of cell wall ferulic and p-coumaric acids in sugarcane bagasse. *Analytica Chimica Acta* 552, 207-217.
- Yang, J.P., Ni, H.G., Wang, X.F., Zhang, W., Wang, X.P., 2007. Creating stable hydrophobic surfaces by poly(butyl methacrylate) end-capped with 2-perfluorooctylethyl methacrylate units. *Polym. Bull.* 59, 105-115.
- Yong, X., Zhang, L.T., 2009. Nanoscale Wetting on Groove-Patterned Surfaces. *Langmuir* 25, 5045-5053.
- Yoshino, A., Inoue, M., Suzuki, A., 2000. A topographic electrophysiologic study of mental rotation. *Cognit. Brain Res.* 9, 121-124.
- Zakzeski, J., Bruijninx, P.C.A., Jongerius, A.L., Weckhuysen, B.M., 2010. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* 110, 3552-3599.
- Zhang, A.P., Lu, F.C., Sun, R.C., Ralph, J., 2009. Ferulate-coniferyl alcohol cross-coupled products formed by radical coupling reactions. *Planta* 229, 1099-1108.
- Zhao, L., Mitomo, H., Zhai, M.L., Yoshii, F., Nagasawa, N., Kume, T., 2003. Synthesis of antibacterial PVA/CM-chitosan blend hydrogels with electron beam irradiation. *Carbohydr. Polym.* 53, 439-446.
- Zhao, X.B., Cheng, K.K., Liu, D.H., 2009. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82, 815-827.
- Zheng, X.G., Wang, S.S., 1994. Shear-Induced Starch Conversion During Extrusion. *J. Food Sci.* 59, 1137-1143.
- Zhou, M.Y., Xie, R., Yu, Y.L., Chen, G., Ju, X.J., Yang, L., Liang, B., Chu, L.Y., 2009. Effects of surface wettability and roughness of microchannel on flow behaviors of thermo-responsive microspheres therein during the phase transition. *J Colloid Interface Sci* 336, 162-170.

ANNEXES

Annexe 4 - Fiche commerciale de la lignine Protobind



Protobind™ 1000

A renewable raw material for the Phenolic Resin industry

Protobind™ 1000 is a high-purity natural polyphenolic material especially formulated for use as a partial replacement of phenol in phenolic resins industries. This product is now being industrially produced in India in dry powder form using state-of-the-art proprietary and patented Swiss technology. ALM India Pvt. Ltd. exclusively markets and promotes this product in India.

Protobind™ 1000 is a renewable product obtained from agricultural fibrous feedstocks. Since the product is renewable, its production cost is to some extent independent from the ever-increasing price of oil, which has caused severe price escalation in petroleum derivatives such as phenol and other raw materials for phenolic resin industries.

The use of **Protobind™ 1000** is 100% compatible with Indian industrial practices and results in comparable performance to phenol formaldehyde resin.

Furthermore, using **Protobind™ 1000** also leads to favorable environmental impacts.

Typical properties of **Protobind™ 1000**

% Solids	~ 98
% Ash	< 2
pH (10% aqueous suspension)	~ 4
Softening temperature, °C	~ 200
Solubility in water (acid or neutral)	Nil
Solubility in aqueous alkali	Very high
Solubility in Phenol	Very high
Solubility in Furfuryl Alcohol	High

Protobind™ 1000 may be used as partial replacement of phenol in the preparation of PF resins for foundry core binders, moulding compounds, brakelinings, abrasives, refractories, insulation sleeves etc. In certain cases it may be possible to use **Protobind™ 1000** as a partial replacement of the PF resin itself.

ALM India Pvt. Ltd.

Regd. and Head Office : SCO 26-27, 1st Floor Sector 8-C, Madhya Marg Chandigarh 160 009 India

Tel: +91-172-5018900 Telefax: +91-172-3042812 E-mail : info@asianlignin.com

www.asianlignin.com

Regional Office & Technical Centre : Plot No. 50, Panvel Industrial Co-Operative Estate, Panvel -- 410206, Distt. Raigad, Maharashtra

Tel: +91-22-32418294 Telefax: +91-22-27482264



Protobind™ 1000 based Shell Moulding PF Resins

ALM India Pvt. Ltd. has extensively worked on the development and optimization of PF resins based on **Protobind™** 1000 for several applications, including shell moulding resins. Although various substitution levels are possible, 15% phenol replacement is recommended as a starting point that offers excellent performance and cost savings as compared to the use of phenol.

Typical Properties of **Protobind™** 1000 based shell moulding PF resins

(15% phenol substitution)

Solids Content	70%
pH	3 - 3.5
Specific Gravity	1.1 - 1.12
Hot Tensile Strength (4% resin on sand & 16% catalyst)	370 - 400 psi.
Peel back	<2%
Built up	50 - 55%
Gas Content	17 - 20 gms/cc

The formulations developed are entirely compatible with the equipment and operating practices available at typical Indian PF resin plants that cater to the phenolic resins market.

Resins based on **Protobind™** 1000 have properties that are comparable to those of standard shell moulding PF resins. **Protobind™** 1000 modified shell resin is a novolac type phenolic resin developed to maintain hot tensile strength as well as gas content at same addition level as control PF shell moulding resin. Therefore resins based on our product are ideal binders for cores, which are surrounded by heavy metal sections.

Our team of technical experts is prepared to work with individual clients to customize formulations as required in order to achieve an optimum balance of performance and economics

ALM India Pvt. Ltd.

Regd. and Head Office : SCO 26-27, 1st Floor Sector 8-C, Madhya Marg Chandigarh 160 009 India

Tel: +91-172-5018900 Telefax: +91-172-3042812 E-mail : info@asianlignin.com

www.asianlignin.com

Regional Office & Technical Centre : Plot No. 50, Panvel Industrial Co-Operative Estate, Panvel -- 410206, Distt. Raigad, Maharashtra

Tel: +91-22-32418294 Telefax: +91-22-27482264

Annexe 5 - Impact de l'étape d'étuvage (étude réalisée par P.-Y. Mikus)

Afin d'optimiser la mise en œuvre, une investigation consacrée à l'impact du prétraitement « étuvage » (un séchage de l'amidon plastifié à 170°C pendant 45 min) a été effectuée par P-Y. MIKUŠ sur la base d'une formulation d'amidon blé (Amblé80gly20) en présence de 20% de glycérol. L'étape d'étuvage avait pour objectif initial de mieux contrôler la teneur en eau des formulations et de l'imprégnation de amidon granulaire par le glycérol.

Après avoir mélangé avec glycérol, cette matière première a été divisée en deux : une part (Amblé80gly20) avait conditionnée selon la méthode A ; une autre part (Amblé80gly20E) était étuvé selon le protocole décrit dans la méthode A (Schéma-I) avant le conditionnement. Un ajout de 10% d'eau a été effectué avant extrusion. La condition d'extrusion est suivi le protocole de méthode A en utilisant la même extrudeuse.

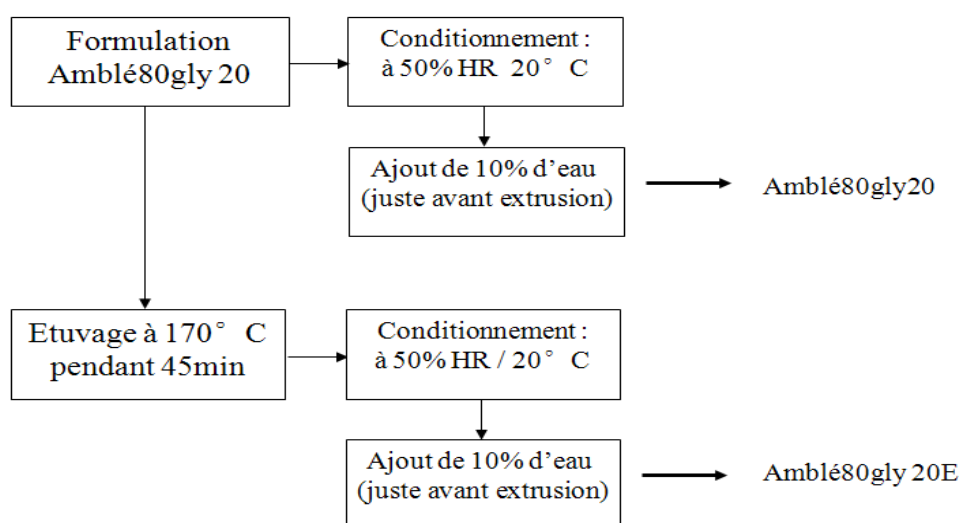


Schéma I. illustration d'obtention des deux bandes afin d'étudier l'impact d'étuvage.

Une différence des couleurs sur les bandes récupérées à la sortie du plateau de filière a été observée : la bande Amblé80gly20E est brunie par rapport une couleur en blanchâtre translucide de la bande non étuvé. Bien que la formulation étuvée ait été coloré en jaunâtre (Amblé80gly20E) en sortie d'étuve, la couleur des bandes est devenue plus foncée. Ce phénomène n'a pas observé dans notre cas : la couleur de

formulation n'était pas modifiée après être étuvage. En revanche, le témoin d'amidon (W-A) extrudé à la même condition possède une couleur en cannelle translucide. Après avoir comparé avec les bandes d'amidon de blé étuvé en présence de différente proportion de glycérol (15%, 20%, 25%, 30%), il semble que ce changement est conduit par la présence de glycérol : la couleur apparait plus foncée en fonction de l'ajout de glycérol. C'est-à-dire l'augmentation de glycérol pourrait susciter une modification chimique de la structure de l'amidon pendant l'étuvage.

Par ailleurs, une faible extrudabilité des toutes les formulations à base d'amidon étuvé dans l'investigation de P-Y. MIKUŠ montre que cette difficulté provient de l'étape d'étuvage. Cette observation suggère une perte suspecte de glycérol, car la quantité d'eau dans la formulation a été contrôlée. Afin de confirmer cette hypothèse, une évolution cinétique (Figure VII) de la perte de masse en prolongeant le temps d'étuvage et une analyse thermogravimétrique (ATG, Figure VIII) des amidons plastifiés étuvés et non étuvés ont été effectuées.

Dans le cas d'évolution de masse perdue, les points cinétiques ont été prélevés chaque 45 min au bout de 450 minutes, puis à la 1425 ème et 3056 ème min. Dans la figure A-1, les résultats du point mesurés s'expriment au ratio pourcentage de la masse obtenue du point prélevé par rapport la masse initiale de formulation Amblé80gly20E avant étuvage. Il montre qu'au bout de 45 minutes d'étuvage, l'échantillon a perdu 13 -14% de sa masse initiale. P-Y. MIKUŠ a remarqué que pour des périodes d'étuvage plus longues, la masse perte peut arriver à 27% de sa masse initiale. Du fait de son étude, cette masse perte à 27% pourrait provenir soit une dégradation d'amidon à cause de la haute température (170°C, proche du seuil de température dégradable d'amidon), soit une perte de masse correspond au autre composé dans le mélange, par rapport 10-13% de la teneur en eau inhérent des amidons granulaires.

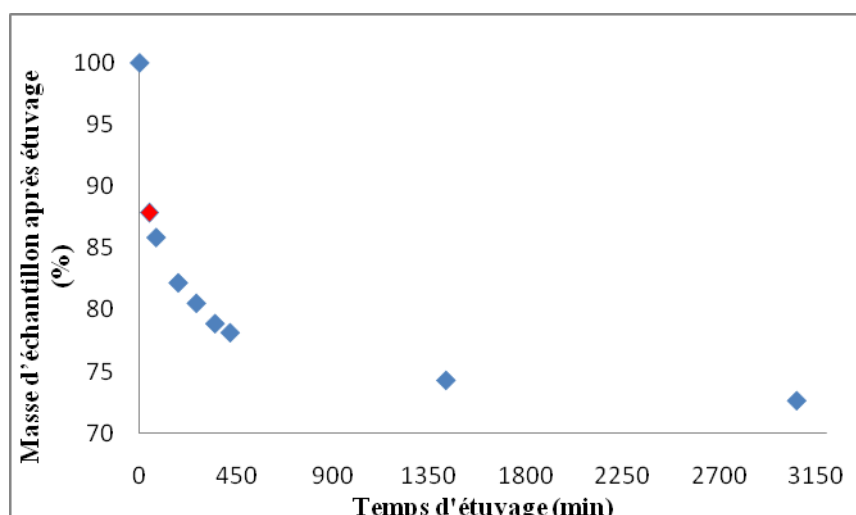


Figure A-1 : Evolution de masse d'un mélange étuvé à 170°C Amblé80gly20E par rapport sa masse initiale (non-étuvé) en fonction du temps. Le losange ◇ en rouge correspond à la durée d'étuvage de 45 min.

Afin de vérifier cette hypothèse, les mesures ATG ont été effectuées sur chacun des constituants du mélange, puis sur le mélange initial Amyblé80gly20 en lui-même (Figure A-2). Les résultats ATG permettent de mettre en évidence deux phénomènes distincts de perte de masse.

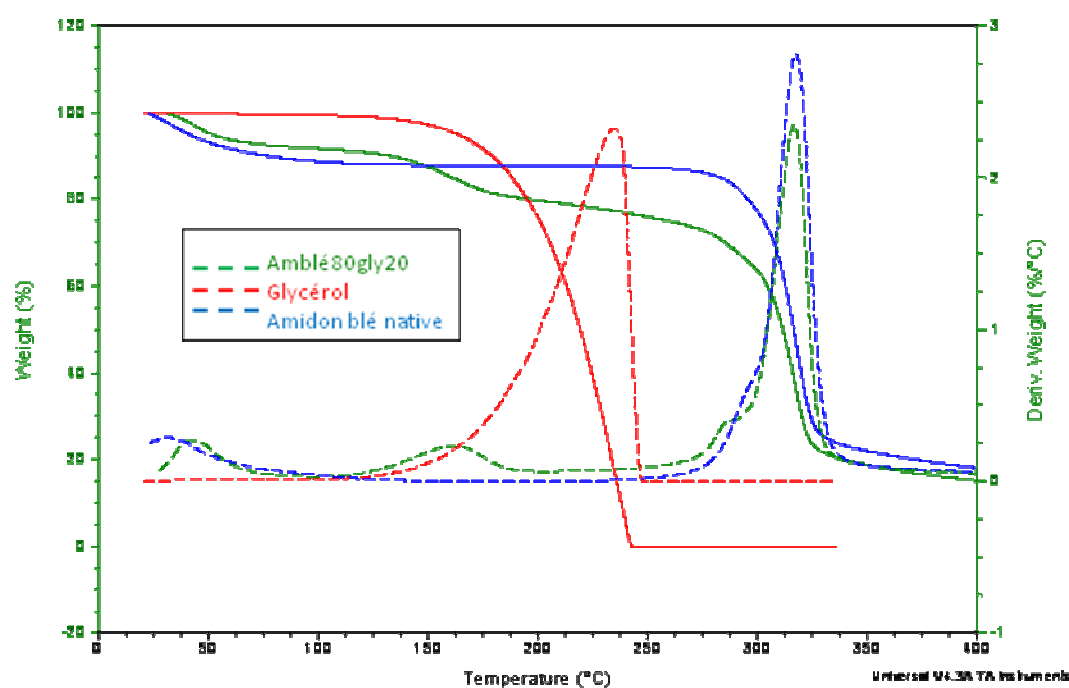
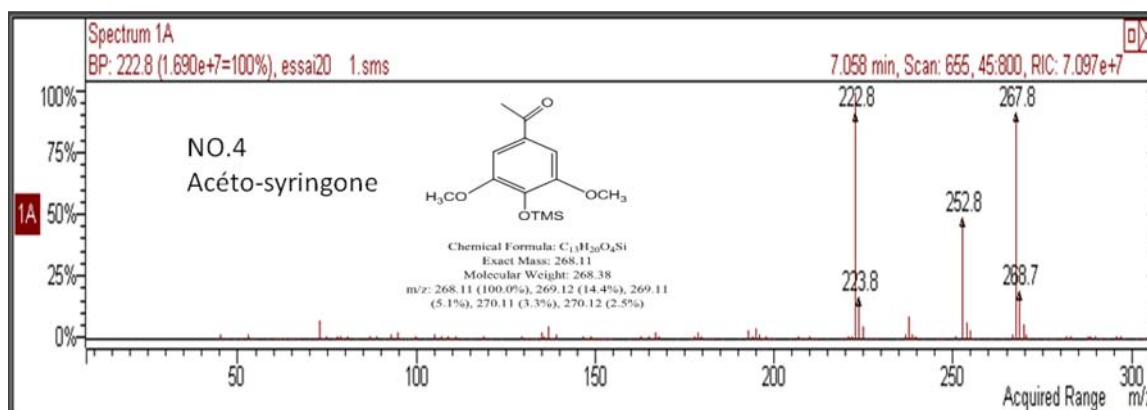
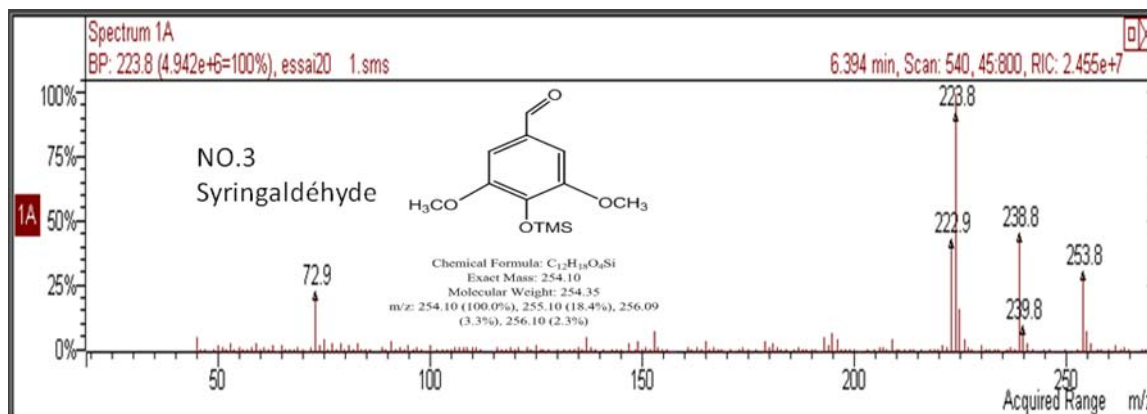
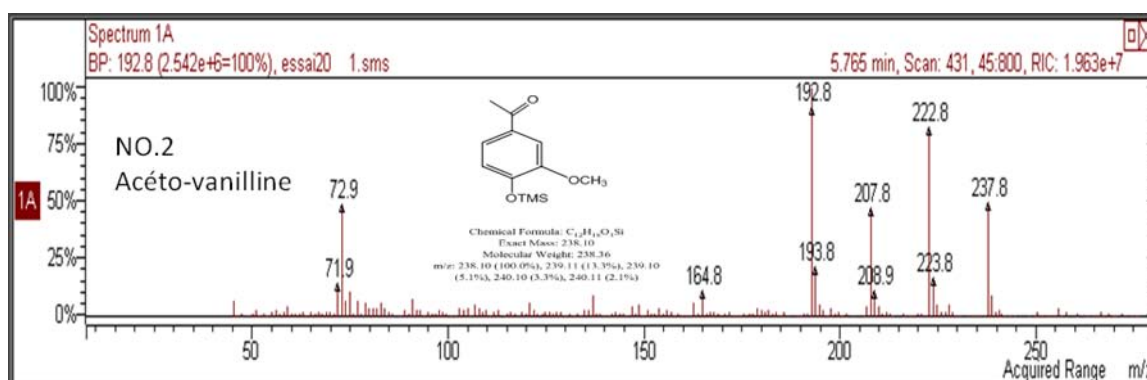
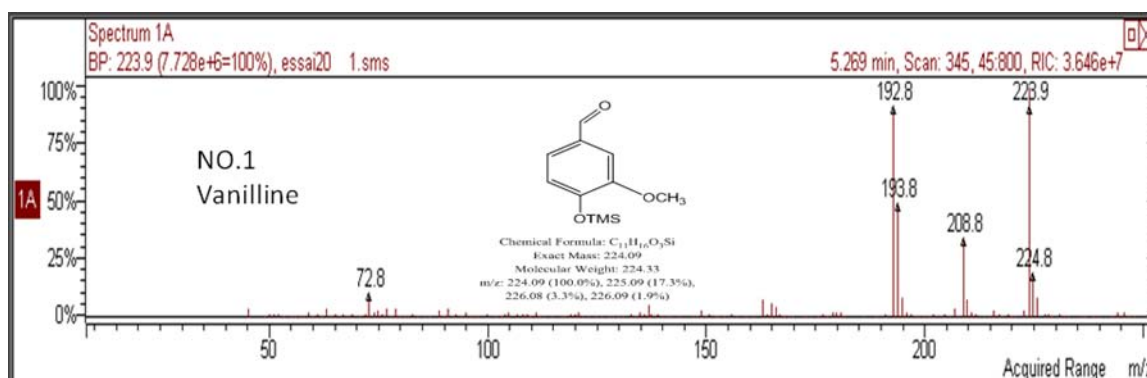


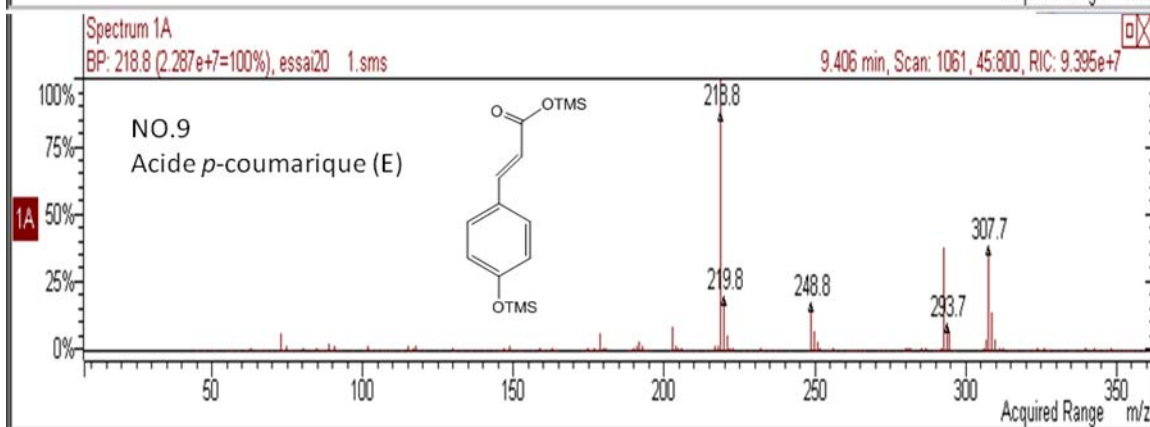
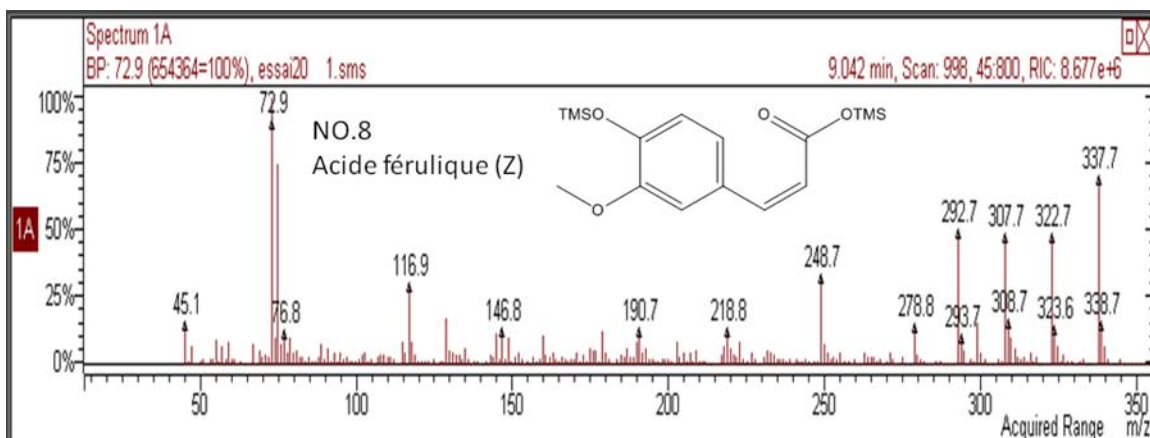
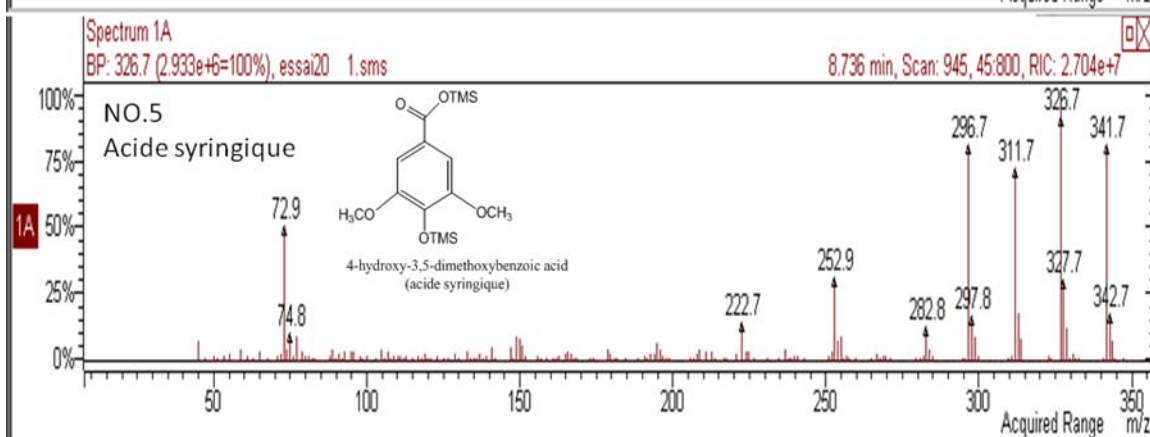
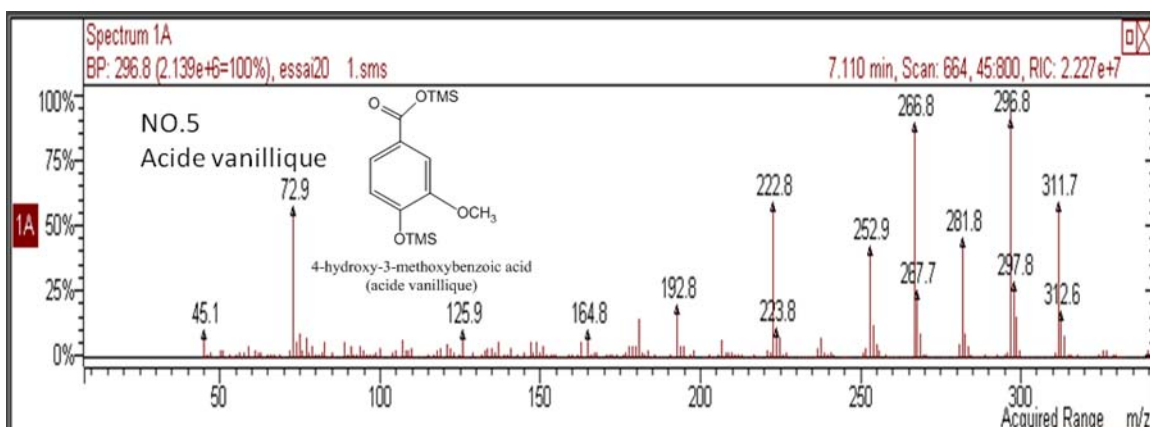
Figure A-2: Courbes ATG réalisées sur des échantillons d'amidon de blé native (courbe en bleu), de glycérol (courbe en rouge), et d'un mélange non-étuvé : Amblé80gly20 (courbe en vert). Rampe de température : 5°C/min. En pointillé, la dérivée (%/°C).

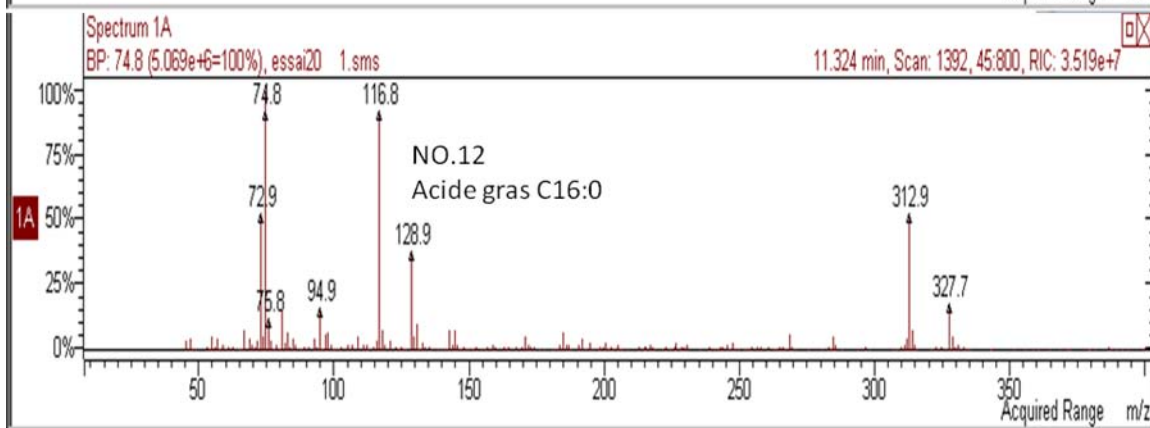
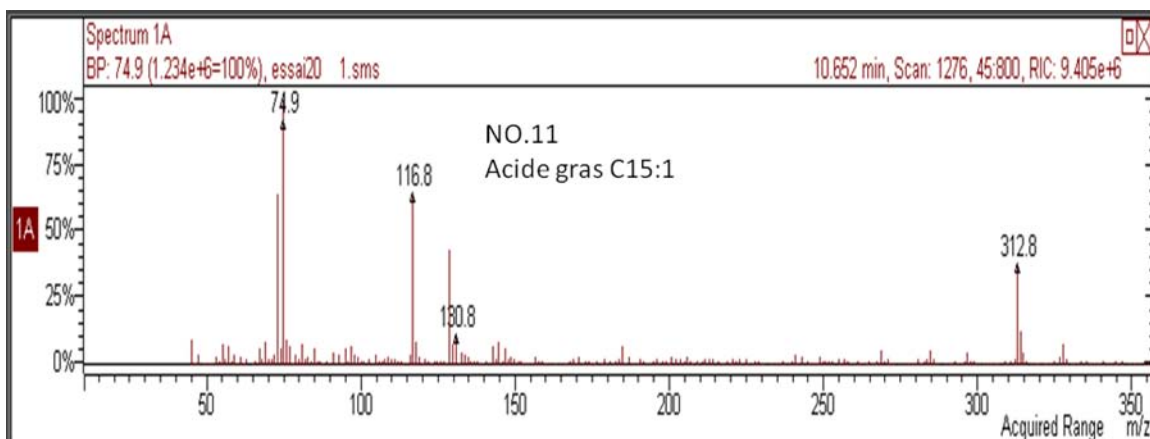
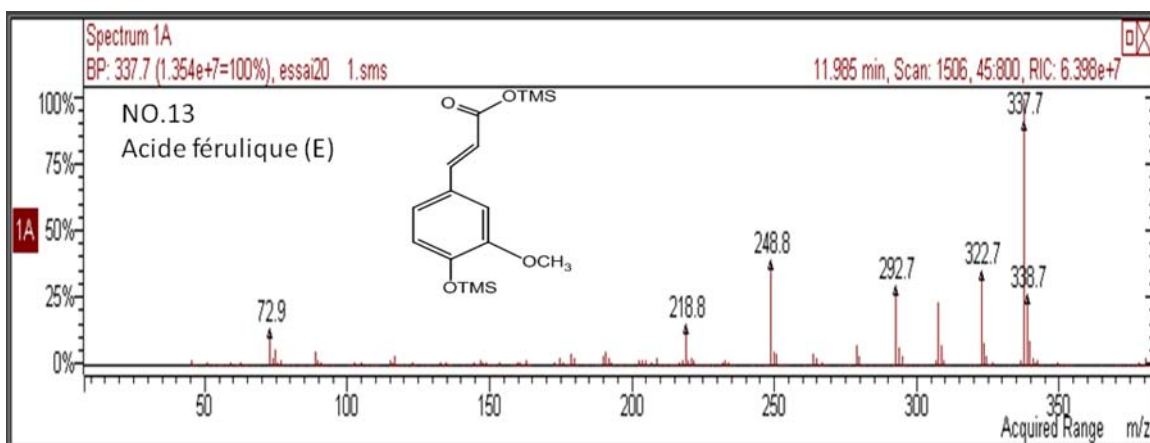
La ligne continue sur le profil ATG correspond à l'évolution de la masse d'échantillon analysé en fonction de la température ; La dérivé de la courbe d'ATG (line en pointillé) permet de mieux distinguer les sauts, et par conséquence de déterminer le nombre de constituants d'un matériau complexe.

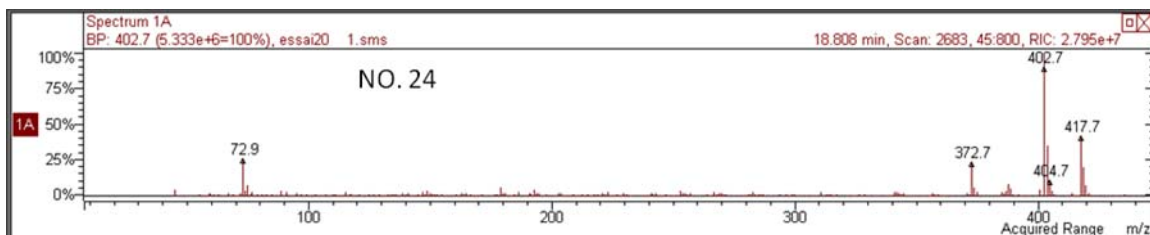
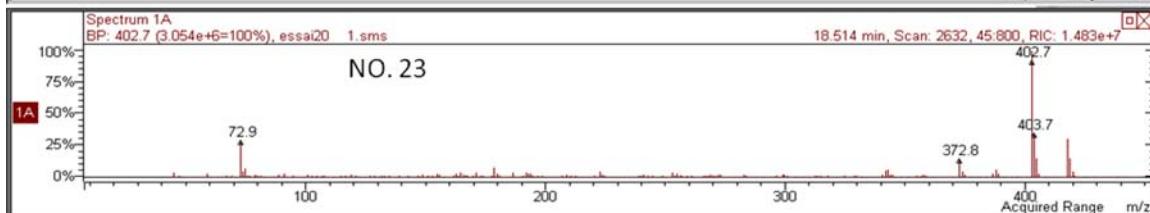
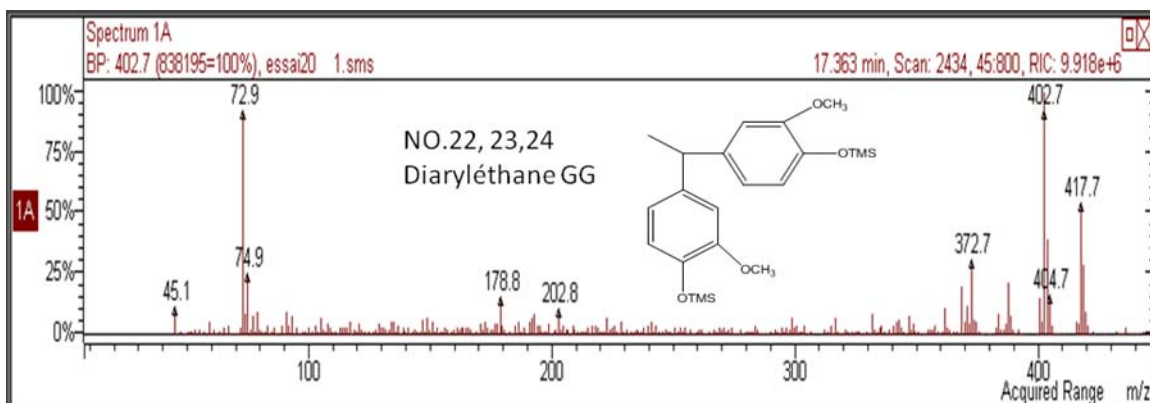
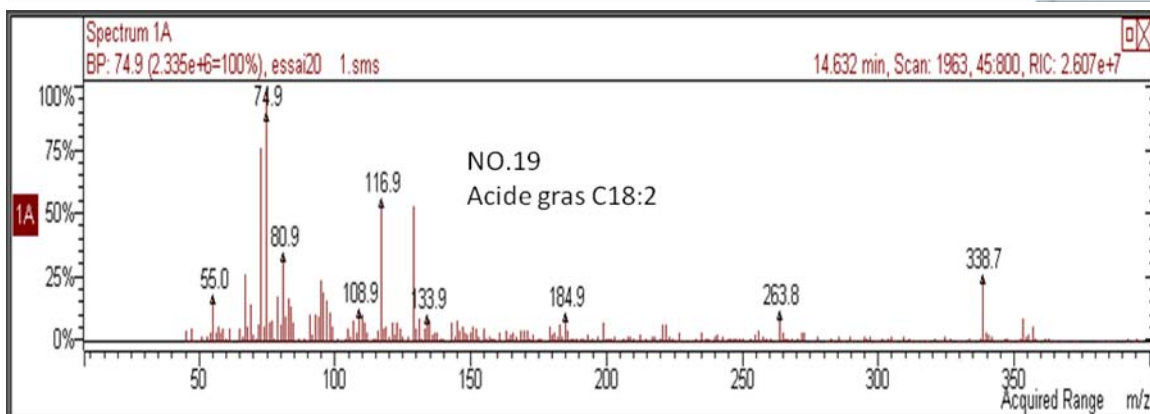
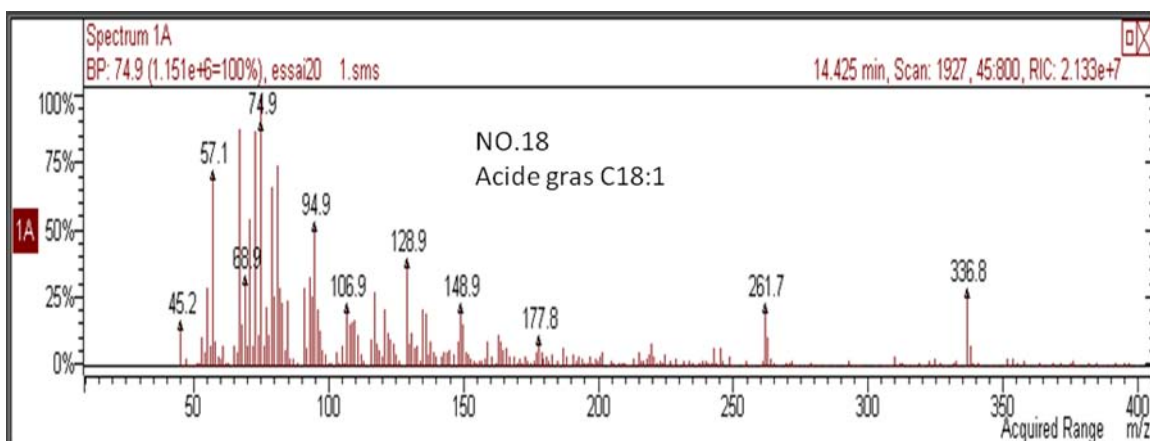
En considérant les témoins analysés, la première, qui démarre à température ambiante et s'étale jusqu'à 100-110°C est reliée à la perte en eau de l'amidon de blé et du mélange Amblé80gly20. On observe une seconde perte caractéristique du glycérol, qui démarre dans les 150°C, à la fois dans le cas du glycérol seul, mais aussi du mélange Amblé80gly20. En tant que le début de volatilisation du glycérol intervient à une température inférieure à celle de l'étuvage (170°C), cette perte secondaire pourrait considérer comme la perte en glycérol. Ces deux pertes ont disparues dans le profil ATG du granule d'Amblé80gly20, elles sont donc constatées comme les pertes de masse caractéristiques aux températures de vaporisation de l'eau et du glycérol.

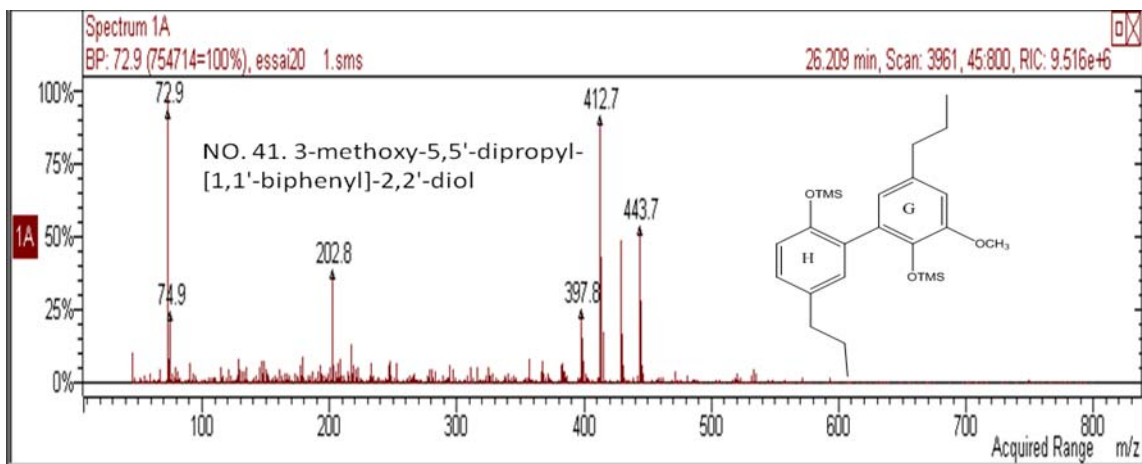
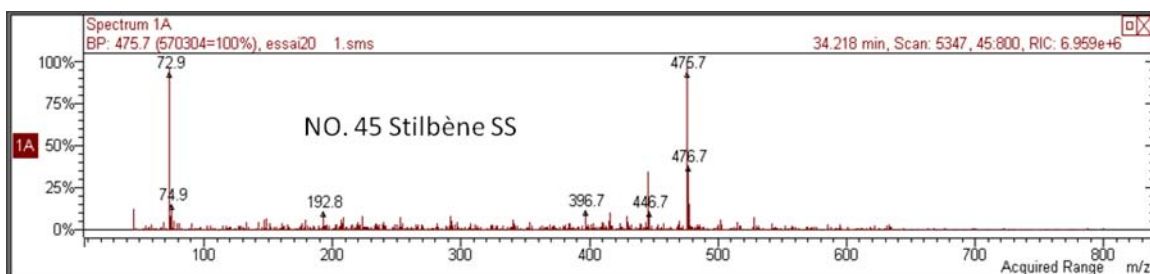
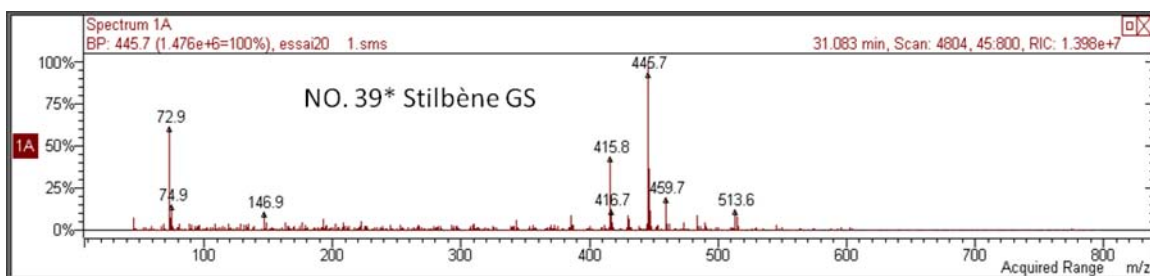
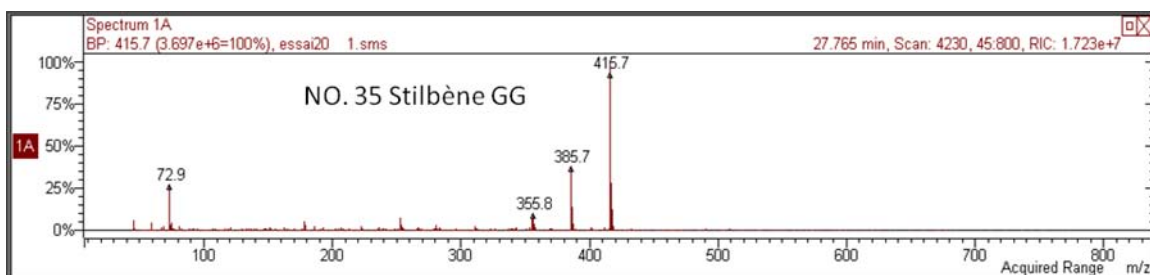
Annexe 6 – Spectres de masse et structure des composés sous forme silylée détectés par CPG-SM dans la fraction E extraite de la lignine M (spectres obtenus en mode positif avec une ionisation en impact électronique à 70 eV)

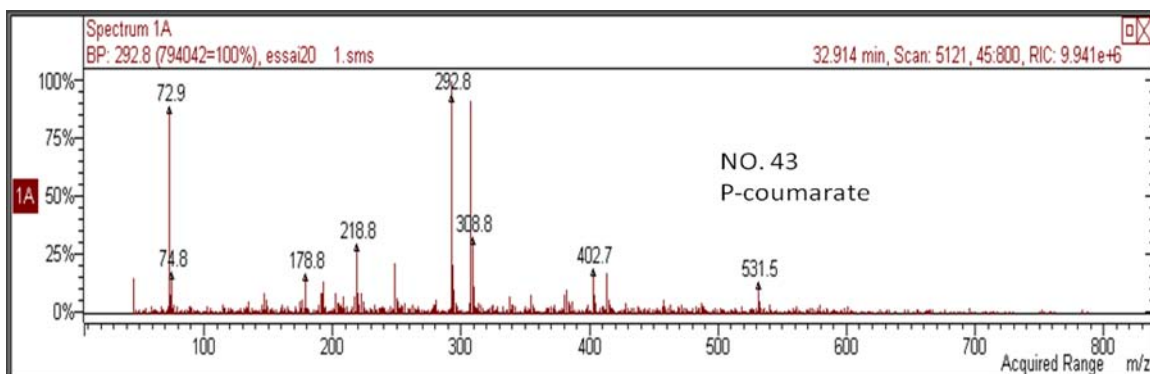
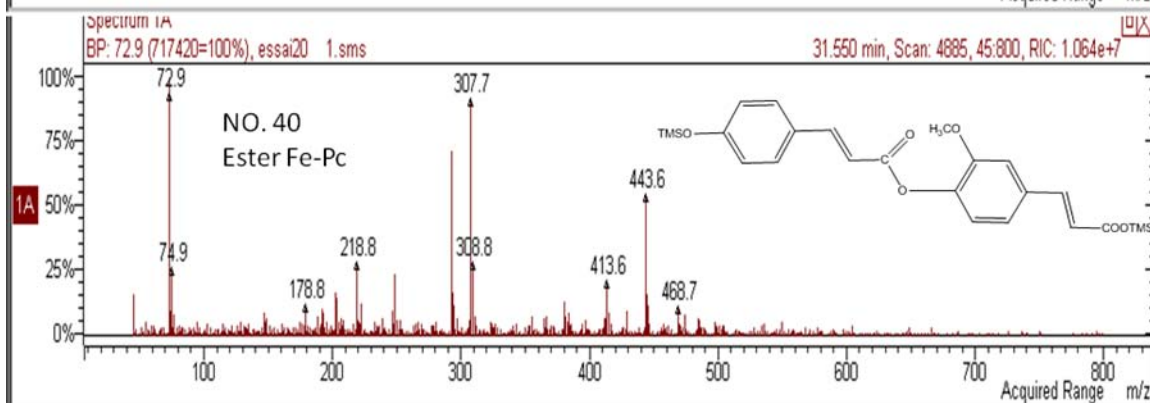
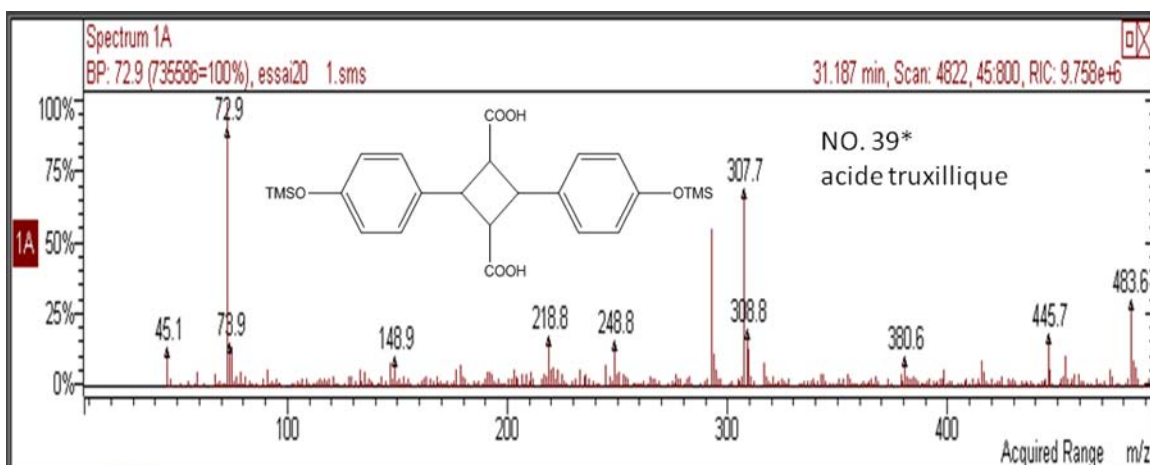


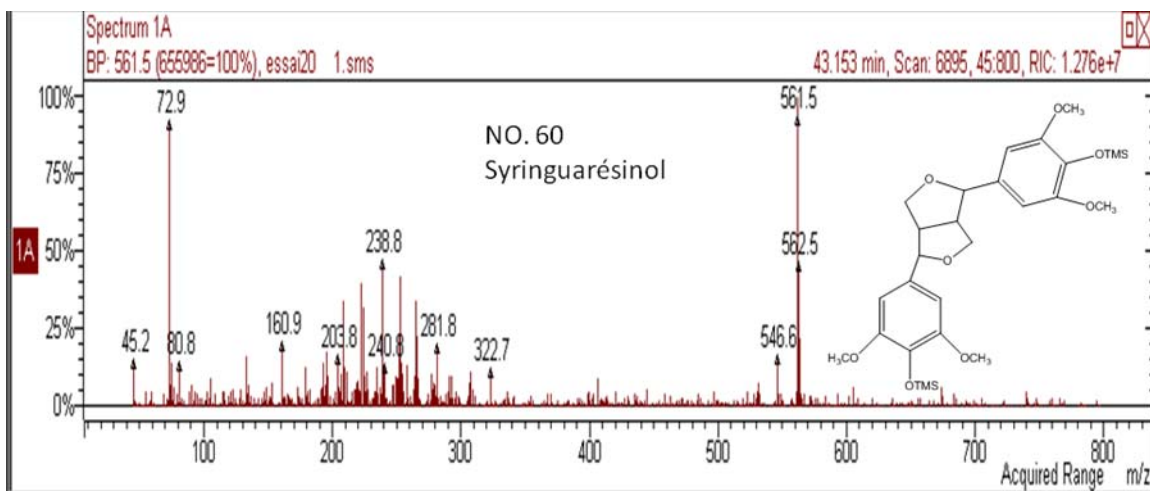
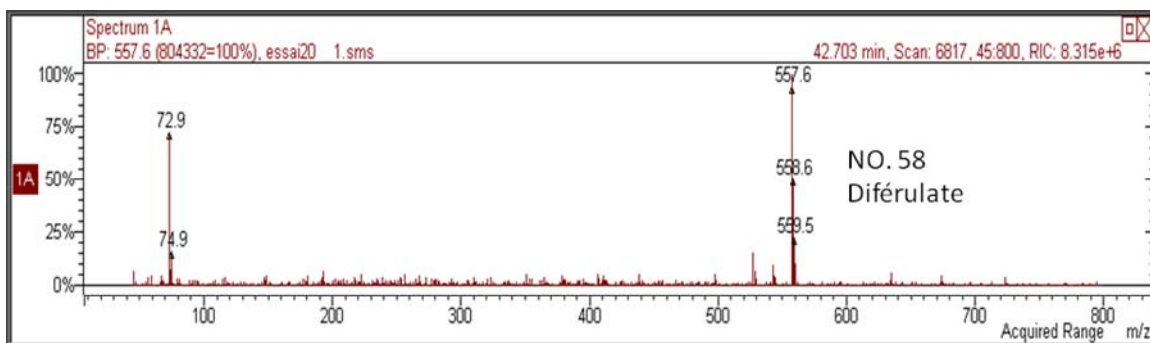
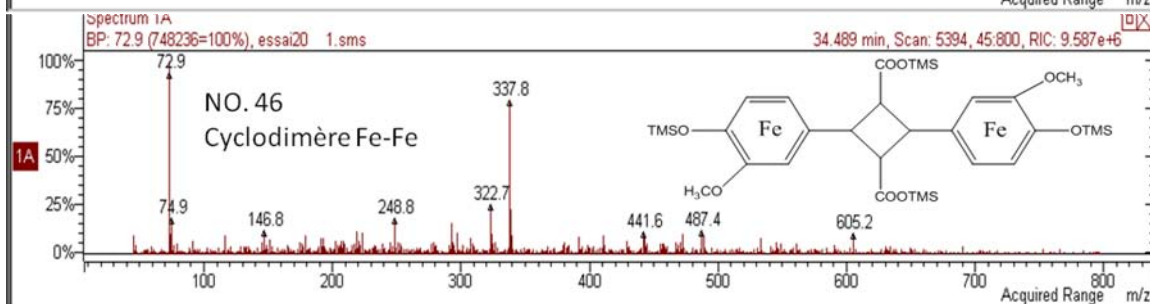
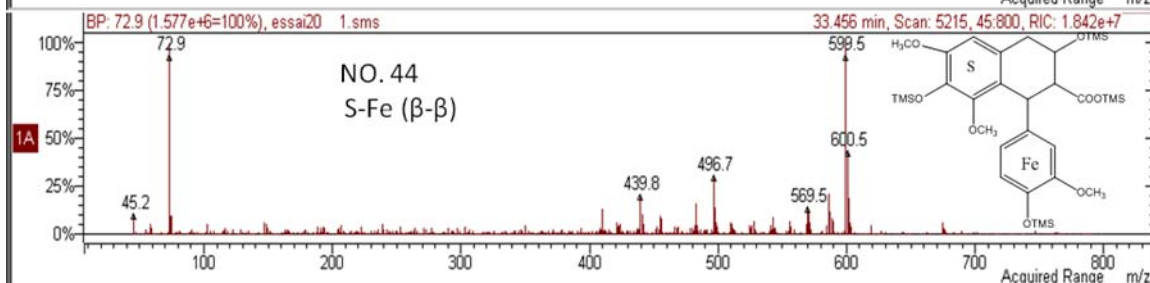
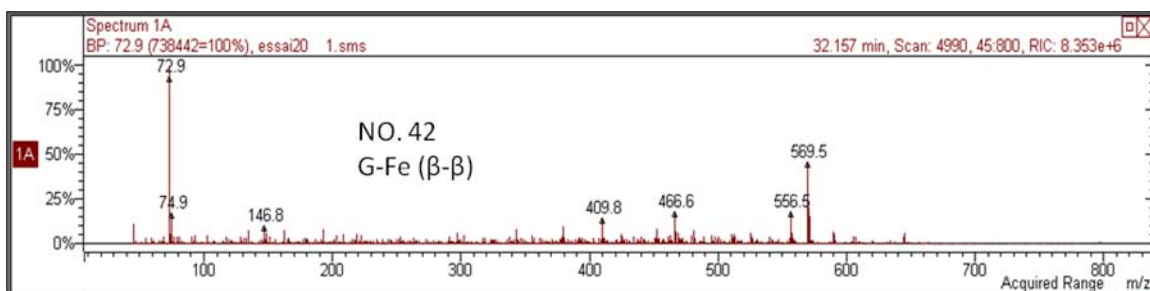












Résumé

Dans un contexte de chimie verte, cette thèse a pour objet les propriétés de surface de matériaux lignifiés et se focalise sur l'impact d'un greffage par voie physique (thermo-compression ou irradiation sous faisceau d'électrons). Ce travail avait pour objectifs : 1) conférer des propriétés hydrophobes à des films d'amidon thermoplastique, 2) contrôler les réactions de greffage/scission au sein du système amidon-lignine lors de l'irradiation et 3) évaluer la contribution de la topographie et de la structure chimique sur le mouillage.

Dans une première étape, un échantillon de lignine alcaline de graminées (blé + sarkanda) issu d'un processus papetier industriel a été incorporé à hauteur de 20 % à deux types de matrice amidons plastifié par du glycérol (blé ou pomme de terre). Des bandes ont été obtenues par extrusion après avoir optimisé un procédé antérieur. Le nouveau procédé, transposable à l'échelle industrielle, conduit à une plus forte déstructuration des grains d'amidon et à une meilleure interaction avec la lignine. Des comportements distincts sont observés en fonction de l'origine de l'amidon, l'amidon de blé étant plus sensible à la formulation et aux conditions de mise en forme.

Dans une deuxième étape, les bandes ont été soumises à deux types de traitements physiques de surface : la thermo-compression et l'irradiation. Le procédé de thermo-compression a été optimisé de façon à obtenir des films d'une épaisseur inférieure à 200 μm et à éviter la contamination ou la déformation de la surface par le substrat recouvrant la presse. L'irradiation a été appliquée avant ou après compression en utilisant les doses de 200 et 350 kGy. Les deux traitements, appliqués directement sur les bandes, conduisent à une diminution de la mouillabilité de surface, des valeurs d'angle caractéristiques de surfaces hydrophobes étant atteintes dans les deux cas. L'effet hydrophobant est renforcé dans le cas de l'irradiation et augmente avec la dose d'irradiation (angle maximal de 108°). Il s'annule quand l'irradiation est appliquée après thermo-compression. Des observations en MEB et AFM ont montré que l'irradiation diminuait la rugosité des films mais pas celle des bandes, la topographie ne permettant donc pas de rendre compte du phénomène d'hydrophobation.

Dans une troisième étape, la réactivité des composés phénoliques (monomères extractibles et polymères) a été étudiée en fonction du traitement. Les monomères extractibles, principalement acides *p*-coumarique et férulique, subissent une conversion pouvant atteindre 60% suite au phénomène de greffage sous irradiation alors que l'extrusion a peu d'effet. La fraction polymère semble connaître au sein du film deux phénomènes antagonistes, la dépolymérisation et la condensation. En absence de monomères extractibles, la dépolymérisation semble l'emporter alors qu'en présence de ces monomères ce sont plutôt les réactions de condensation qui dominent.

Nous montrons que l'hydrophobation de surface des matériaux amidon-lignines est due au greffage de composés phénoliques extractibles et à leur migration possible à la surface pour former une barrière à l'eau. Cette dernière hypothèse est supportée par les résultats préliminaires d'une analyse ESCA des bandes avant et après irradiation.

Mots-clés : lignines alcalines, amidon, acides *p*-hydroxycinnamiques, mouillabilité, rugosité, greffage, thermo-compression, irradiation, chimie verte

Abstract

In a context of green chemistry, this thesis deals with the surface properties of lignified materials, with a focus on the impact of physical grafting treatments (compression-moulding and electron-beam irradiation). The objectives were 1) to confer hydrophobic properties to the surface of thermoplastic starch films, 2) to control the grafting / scission reactions within starch-lignin systems upon irradiation, 3) to elucidate the contribution of topography and chemical structure to the wetting phenomenon.

In a first step, an industrial grass (wheat-sarkanda mixture) -alkali lignin recovered from the pulp and paper industry was incorporated into a starch-glycerol matrix at a 20% rate, using either potato or wheat starch. Thermoplastic sheets were obtained by extrusion, after optimization of a previous process. This new process lead to a better destructurezation of starch and favoured its interaction with lignin. Distinct behaviour of the systems was observed as a function of starch origin, wheat starch properties being more dependent on the formulation and extrusion conditions.

In a second step, the sheets were submitted to two types of surface physical treatments: compression-moulding and irradiation. The compression-moulding process was optimized in order to recover smooth films with thickness inferior to 200 μm and to avoid chemical contamination or physical deformation by the compression substrate. Irradiation was applied before or after compression-moulding using the 200 and 350 kGy doses. Both compression-moulding and irradiation applied directly to the sheets leads to a decrease of surface wettability with final contact angles characteristic of hydrophobic properties. The effect is more pronounced with irradiation and increases with irradiation dose (maximal contact angle reached = 108°). However, it is cancelled when irradiation is performed after compression-moulding. MEB and AFM observations showed that irradiation decreases the roughness of the films but not of the sheets, so that roughness could not account for the hydrophobization phenomenon.

In a third step, an investigation of the reactivity of the phenolic compounds (extractible monomers and polymers) during the treatments was undertaken. Extractible monomers, mainly *p*-coumaric acid and ferulic acid undergo an up to 60% conversion due to an irradiation-grafting process, whereas extrusion has little effect on them. The phenolic polymer seems to undergo both depolymerisation and condensation within the films, each of these reactions prevailing in specific conditions: in the absence of extractible monomers depolymerisation prevails whereas the presence of extractible increases the condensation degree of the polymer.

We show that surface hydrophobation of starch-lignin materials is due to the grafting of phenolic extractives and also to their possible migration towards the surface in order to form a continuous barrier to water. This last hypothesis is supported by preliminary ESCA analysis.

Key-words: alkali lignins, starch, *p*-hydroxycinnamic acids, wettability, roughness, grafting, compression-moulding, irradiation, green chemistry.