
**MISE AU POINT DE THERMOPLASTIQUE BIOSOURCÉ PAR ESTÉRIFICATION
SANS SOLVANT DE MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES**

***INVESTIGATION OF BIO-SOURCED THERMOPLASTIC BY SOLVANT FREE
ESTERIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC MATERIALS***

Thèse de Prabu Satria **SEJATI**¹

Analysée par Xavier **DÉGLISE**²

Directeur de thèse : Philippe **GERARDIN**, Professeur, Université de Lorraine, Laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois (LERMAB)

Co-directeur de thèse : Firmin **OBOUNOU AKONG**, Maître de conférences, Université de Lorraine, LERMAB

L'objectif de cette thèse porte sur le développement de polymères plus respectueux de l'environnement et de la santé, en produisant des matériaux thermoplastiques biosourcés par estérification **sans solvant** de biomasses lignocellulosiques, comme le **bois divisé**, avec un mélange d'anhydride tri-fluoro-acétique et d'acide gras.

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Université de Lorraine au sein du LERMAB, en collaboration avec la plateforme technologique des polymères, PLASTINNOV de l'IUT de St Avold.

Compte tenu de l'origine du doctorant, le manuscrit est rédigé principalement en anglais, avec une synthèse, des résumés de publications, une conclusion générale et des perspectives en français.

Le mémoire est divisé en 7 chapitres, précédés d'une introduction générale où le chercheur résume son travail de thèse (en anglais et français) et évoque les problèmes actuels liés aux matières plastiques.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art en 15 pages et 4 parties, où la première donne un bon aperçu des matières plastiques et de leur impact négatif sur l'environnement et la santé. La deuxième détaille les progrès récents dans le domaine des bioplastiques proposant des alternatives plus saines et plus respectueuses de l'environnement. Leur

¹ Thèse de doctorat LERMAB, Université de Lorraine, Spécialité : Science du Bois et des Fibres, Ecole doctorale : Science et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'énergie (SIMPPE), présentée et soutenue le 1 décembre 2023.

² Membre correspondant de l'Académie d'agriculture de France, section 2 « Forêts et filière bois ».

production est encore faible, en raison de coûts de production élevés et de propriétés fonctionnelles trop éloignées de celles des plastiques conventionnels. La troisième partie décrit brièvement les principaux constituants chimiques du bois (cellulose, hémicelluloses et lignines) en rappelant son rôle dans la captation du carbone. Ce premier chapitre se termine par une description des méthodes de modification chimique des matériaux lignocellulosiques par estérification, étherification et copolymérisation par greffage, pour leur conférer des propriétés thermoplastiques.

Le **deuxième chapitre**, après un résumé en anglais et français, est une publication scientifique (Royal Society of Chemistry Advances., 2022, 12, 35206-35214) qui traite de l'étude de l'estérification de sciures d'épicéa (*Picea abies*). Un mélange équimolaire d'acide myristique (CH₃-(CH₂)₁₂-COOH), C₁₄, utilisé comme acide gras modèle et d'anhydride trifluoroacétique (TFAA) permet d'obtenir l'anhydride mixte qui est l'acylant. Dans ce chapitre, le chercheur montre l'influence du rapport de masse bois/mélange acylant (TFAA + acide myristique) et du temps de réaction sur l'augmentation de masse du produit obtenu. Ce dernier correspond au taux d'esters calculé si toutes les chaînes greffées proviennent de l'acide gras, ce qui n'est pas forcément évident puisque la chaîne trifluoroacétyle pourrait également être greffée.

Cette première partie a permis de sélectionner les conditions (rapport massique bois : mélange acylant de 1/4 et temps de réaction de 4 h) sous lesquelles l'estérification du bois a été réalisée. Ce bois estérifié a été caractérisé par spectroscopie FTIR, C¹³ RMN du solide CP/MAS et diffraction des Rayons X. Les propriétés conférées par greffage chimique ont été déterminées par TGA (analyse thermogravimétrique), DSC (Calorimétrie différentielle à balayage), TMA (analyse thermomécanique), mouillabilité par angle de contact et analyses SEM (microscopie électronique à balayage). Les résultats de la caractérisation des bois estérifiés et leurs propriétés démontrent des changements dans la structure chimique et notamment une décrystallisation de la cellulose, ce qui explique les propriétés de thermoplasticité obtenues. Le bois estérifié présente également un caractère hydrophobe et une meilleure stabilité thermique que le bois non modifié.

Le **troisième chapitre** est également présenté sous la forme d'une publication soumise à la revue Materials (MDPI). Un résumé anglais et français est donné en introduction à ce chapitre. Le chercheur y fait varier les paramètres d'estérification de la sciure d'épicéa. Il change la longueur des chaînes d'acides gras (C₃-COOH, C₁₀-COOH, C₁₂-COOH et C₁₆-COOH) et les températures de réaction (ambiante, 50°C, 100°C) en solvant dichlorométhane et sans solvant. Dans des conditions sans solvant, l'augmentation de la longueur de chaîne de l'anhydride n'a pas modifié de manière significative le taux d'estérification par gramme de bois, contrairement à ce qui est indiqué dans la littérature. De plus, tous les acides gras conduisent à une stabilisation du taux de fonctionnalisation après une heure de réaction et pour un rapport pondéral bois/anhydride mixte de 1/4. En ce qui concerne les propriétés des échantillons obtenus avec des acides à chaînes carbonées longues ou plus courtes, les différentes analyses (TMA, mesures d'angle de contact et SEM de films obtenus sous presse) mettent en évidence des températures de ramollissement (#Tg) plus basses, en fonction de l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras utilisé. Il est possible d'obtenir des **films translucides** avec une surface hydrophobe. Tous les résultats n'ont pas été présentés avec les 4 acides propionique, caprique, laurique et palmitique.

Le **quatrième chapitre** est également présenté sous forme de publication, parue dans le European Polymer Journal, en juillet 2023. Il complète le travail du chapitre 2 en appliquant les conditions de réaction d'estérification de la sciure d'épicéa, en utilisant des anhydrides mixtes avec des acides gras saturés de C₄ à C₁₈ et deux acides gras insaturés en C₄:1 et

C18 :1. Ce chapitre décrit les effets de la longueur de la chaîne des acides gras et de la présence ou l'absence d'insaturation sur les propriétés thermiques et d'hydrophobicité de surface des échantillons de bois estérifiés. Des explications sont proposées quant au rôle du réactif, anhydride trifluoroacétique (TFAA) et du coproduit de la réaction, l'acide trifluoroacétique (TFA) lors de l'estérification du bois avec le mélange acylant Mélange TFAA/acide gras. Le TFA semble améliorer l'accessibilité de la cellulose, donc l'estérification. Dans le cadre de la recherche d'alternatives aux plastiques conventionnels, il a été démontré la recyclabilité de ce type de bioplastique au moyen d'un test pour recréer un film sous presse à partir de morceaux prédécoupés d'un premier film produit par pressage de sciure de bois estérifiée.

La quatrième publication soumise à la revue Carbohydrate Polymers a fait l'objet du **cinquième chapitre**. Son but est de comprendre quelles sont les réactions responsables de la thermo plastification du bois en étudiant la réaction d'estérification sur chacun des principaux constituants du bois : cellulose, hémicellulose et lignine. La réaction d'acylation de la cellulose et des hémicelluloses leur donne des propriétés thermoplastiques avec des températures de ramollissement similaires. En revanche, la lignine après estérification ne présente pas ces caractéristiques, mais plutôt une amélioration du caractère hydrophobe.

Dans le **sixième chapitre**, également rédigé comme cinquième publication soumise à la revue Cellulose, Prabu Satria SEJATI a appliqué des conditions d'estérification de sciure d'épicéa (avec TFAA/ mélange d'acides gras) à d'autres fibres lignocellulosiques provenant des coques de noix de coco, du bambou, du kapok, du miscanthus, jute, ramie, chanvre, sisal, coton et lin. Bien que les informations sur la granulométrie des substrats végétaux n'aient pas été données dans ce chapitre, les gains de masse les plus élevés ont été obtenus pour les fibres de coton et de lin, riches en cellulose et pauvres en lignine. Ces résultats ont permis au candidat de sélectionner ces 2 types de substrats pour la suite de son étude, dans laquelle il a notamment montré l'intérêt d'utiliser une quantité plus importante de mélange acylant TFAA/acide gras et donc la présence de TFA dans le milieu permettant d'obtenir une estérification plus homogène quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras utilisé. Conformément aux résultats obtenus sur sciure de bois dans les chapitres précédents, l'estérification des fibres de coton et de lin a conduit à des améliorations de leurs propriétés thermiques, hydrophobes et thermoplastiques.

Le **septième chapitre** présente les conclusions et perspectives après la discussion des principaux résultats des travaux de thèse de Prabu Satria SEJATI. On rappelle les mécanismes permettant d'avoir une teneur en esters lignocellulosiques suffisamment élevée, pour obtenir des propriétés intéressantes de thermoplasticité et d'hydrophobicité. Il est ainsi possible d'avoir une substitution des plastiques d'origine fossile.

La bibliographie de quelque 175 articles est suivie des références bibliographiques des publications issues de la thèse.

En conclusion de cette analyse, Monsieur Prabu Satria SEJATI a réalisé un travail expérimental de qualité et très important. Il a maîtrisé de très nombreuses méthodes d'analyses et des techniques de caractérisation de propriétés physiques et mécaniques grâce à l'équipement de qualité de l'équipe où il intervenait, dans un laboratoire ayant bénéficié de financements importants.

Le grand nombre de publications obtenues à l'issue de ce travail témoigne du volume des efforts accomplis et de la qualité des résultats : 1 brevet, 5 publications dans des revues

internationales à Comité de lecture où il est premier auteur, 7 communications et un 1^{er} prix de meilleur poster.

Ce bilan de qualité justifie que l'analyse de la thèse de Prabu Satria SEJATI figure sur le site de l'Académie d'agriculture de France et dans le Mensuel à titre de valorisation.

Liste des publications issues de cette thèse :

Brevet :

Philippe Gerardin, Firmin Obounou Akong, Prabu Satria Sejati, Frédéric Fradet, Camille Torloting. Procédé de préparation d'un matériau cellulosique thermoplastique. FR 2205776. Publié le 15 décembre 2023

Articles :

Prabu Satria Sejati, Firmin Obounou Akong, Camille Torloting, Frédéric Fradet, Philippe Gérardin. Fully wood based novel translucent and thermoplastic materials by solvent-free esterification. RSC Advances, 2022, 12, 35206-35214. doi.org/10.1039/D2RA06555J

Prabu Satria Sejati, Firmin Obounou Akong, Camille Torloting, Frédéric Fradet, Philippe Gérardin. Thermoplastic translucent film from wood and fatty acids by solvent free esterification: influence of fatty acid chain length. European Polymer Journal, 196 (2023) 112276. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112276

Prabu Satria Sejati, Firmin Obounou Akong, Frédéric Fradet, Philippe Gérardin. Wood Esterification by Fatty Acids Using Trifluoroacetic anhydride as an Impelling Agent and Its Application for the Synthesis of a New Bioplastic. Materials, 2023, 16, 6830. doi.org/10.3390/ma16216830

Prabu Satria Sejati, Firmin Obounou Akong, Frédéric Fradet, Philippe Gérardin. Understanding the thermoplasticization mechanism of wood via esterification with fatty acids: A comparative study of the reactivity of cellulose, hemicelluloses and lignin. Carbohydrate Polymers, 324 (2024) 121542. doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121542

Prabu Satria Sejati, Laura Roche, Jennifer Afrim, Vincent Mariani, Firmin Obounou Akong, Frédéric Fradet, Philippe Gérardin. Thermoplastic film form natural fibers and fatty acids by a single esterification reaction. Cellulose. March 2024. doi.org/10.1007/s10570-024-05865-1