

# Les produits lignocellulosiques

Alessandro Gandini et Mohamed Naceur Belgacem

## Summary

### Lignocellulosic products

This article is devoted to the valorisation of different lignocellulosics in areas other than papermaking and textile industries. Thus, lignins which are by-products of pulping processes are usually burned for energy recovering. Their use as fillers in elastomers, inks and paints have shown that they can give advantages that other fillers could not reach. Their oxypropylation was also carried out and showed that the ensuing polyols gave polyurethane foams with very good thermal insulating properties. The same chain-extension reaction was applied to cork and suberin and showed that the polyols obtained were very promising. Cellulose as such or after chemical modification by grafting reactions could be used successfully as reinforcing elements of polymeric matrices.

## Mots-clés

**Lignines, fibres de cellulose, oxypropylation, liège, subérine.**

## Key-words

**Lignins, cellulose fibres, oxypropylation, cork, suberin.**

## La lignine [1]

La lignine est le deuxième polymère d'origine végétale produit par la nature après la cellulose. Elle est surtout extraite lors de la cuisson des végétaux pour l'obtention des pâtes à papier. D'autres procédés qui permettent de récupérer la lignine incluent l'explosion des végétaux par la vapeur d'eau et la séparation des composants lignocellulosiques par des solvants sélectifs. Actuellement, la majeure partie de ces sous-produits est brûlée à des fins énergétiques et pour régénérer les catalyseurs utilisés lors de la réaction de délignification de la matière végétale. Les fragments de lignine ainsi isolés possèdent des masses moléculaires qui peuvent aller d'environ 1 000 à 10 000 et des structures spécifiques assez variées, en fonction de la nature du procédé et de l'origine du végétal. Ces macromolécules sont toujours amorphes et possèdent des températures de transition vitreuse allant de 50 à 150 °C. Leurs structures ont fait l'objet d'études très approfondies, surtout grâce à l'utilisation de la spectroscopie RMN. Un ouvrage collectif a été consacré aux différentes caractérisations des lignines [2].

Les lignosulfonates sont des lignines particulières produites lors de la cuisson des végétaux par les bisulfites en milieu acide. On les appelle ainsi, car quelques positions libres du noyau aromatique de la lignine sont substituées par des groupements sulfonates lors de la délignification. Ces produits, solubles dans l'eau, sont utilisés à une échelle industrielle comme support de colonnes échangeuses d'ions (après réticulation), agents dispersants, liants, plastifiants ou complexants. Les autres lignines, essentiellement issues du procédé papetier Kraft, sont insolubles dans l'eau et leur solubilité dans certains solvants organiques dépend en premier lieu de leurs masses moléculaires.

## Utilisation de la lignine comme charge dans les élastomères

La présence de nombreux noyaux phénoliques dans la structure de toute lignine lui confère une propriété de piège pour les radicaux libres qui peut être exploitée en principe dans le domaine de la stabilisation des polymères vis-à-vis de la dégradation photolytique et/ou oxydative.

L'effet de l'addition de quantités d'environ 5 % en poids de lignine dans les matériaux élastomères en remplacement du noir de carbone a été étudié et a montré que bien que cette charge présente des problèmes de mauvaise dispersion dans les matrices classiques (caoutchouc), il n'en reste pas moins que dans certains cas elle apporte des améliorations sensibles. En effet, on peut citer l'exemple d'utilisation de la lignine dans les matériaux adhésifs à base de PVC et de PDMS ou de copolymères acryliques. Les adhésifs obtenus se sont avérés plus rigides, avec un pouvoir d'adhésion plus important [1].

La lignine a également été testée comme charge (jusqu'à 20 % en poids) dans les résines époxydes et les polymères obtenus ont montré de meilleures performances par rapport aux mêmes résines chargées avec des poudres minérales. En plus, dans la majorité des cas cités, la présence de la lignine apporte une résistance plus élevée vis-à-vis de la photodégradation [1].

Plus récemment, des nouveaux procédés de délignification ont été développés permettant d'obtenir des lignines de masses moléculaires faibles et solubles dans les solvants usuels. Il s'agit de procédés dans lesquels la lignine est isolée soit par explosion de la matière végétale par de la vapeur d'eau à haute pression, soit en utilisant des solvants organiques comme liqueurs de cuisson. On appelle la lignine obtenue par le dernier procédé lignine organosolv (OL). L'addition d'OL dans des encres et des peintures s'est

avérée particulièrement intéressante car elle permet la réduction de leur « tack » et de leur « voltige » [1].

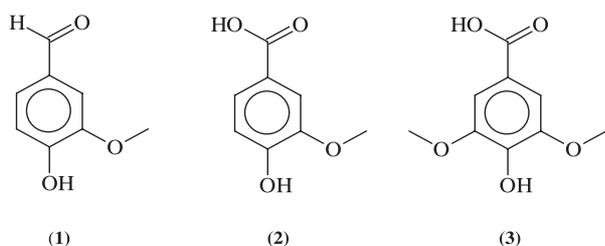
La OL a également été additionnée dans des matrices cellulosiques, en particulier l'hydroxypropyl cellulose (HPC), produisant des mésophases d'HPC cristaux liquides dans une matrice d'HPC amorphe renforcée par la lignine. Enfin, la OL a été additionnée à hauteur de 20 % dans une solution lyotrope de cellulose acétate/butyrate. A partir des suspensions ainsi préparées, des fibres de haute ténacité ont été filées [1].

### Utilisation des lignines modifiées comme charges

L'addition de la lignine dans des matériaux polymères peut poser quelques problèmes de compatibilité interfaciale entre ses particules et la matrice. Des modifications chimiques visant à augmenter l'affinité entre la charge et le polymère ont alors été étudiées. Quelques travaux ont été réalisés dans ce sens, impliquant les OH de la lignine dans des réactions d'estérification pour la rendre moins polaire et par conséquent plus compatible avec des matrices hydrophobes de type latex ou caoutchouc [1].

### Utilisation des lignines comme sources de monomères

Plusieurs dérivés phénoliques peuvent résulter de la dégradation de la lignine. Les plus importants sont le phénol, la vanilline (1) et les acides vanillique (2) et syringique (3). Les deux derniers produits sont des monomères de types AB et peuvent être utilisés pour la fabrication de polyesters. En particulier, (2) est intéressant pour la synthèse de polyesters totalement aromatiques qui restent souples et solubles. Ceci résulte de la présence d'un seul groupement méthoxy qui induit une dissymétrie dans la molécule abaissant ainsi sa température de transition vitreuse.



### Utilisation des lignines comme macromonomères

Dans ce paragraphe, on traitera de l'utilisation de la lignine, telle quelle ou après modification chimique, comme molécule réactive dans les synthèses macromoléculaires.

#### Utilisation de la lignine telle quelle

L'addition de la lignine dans les formulations de résines phénol-formaldéhyde a été largement étudiée [1] et a montré que l'implication de la lignine dans les réseaux obtenus est limitée à cause de la faible réactivité de l'anneau benzénique appartenant à la lignine. Cette limitation résulte du fait que les positions réactives (*ortho* et *para*) sont rarement libres dans les lignines et que l'encombrement stérique des positions libres est très important dans la macromolécule de

lignine. Par conséquent, il serait intéressant de tester les lignines de faible masse moléculaire (par exemple l'OL) dans ce contexte.

La copolymérisation radicalaire de la lignine avec des alcènes comme l'acrylamide et le styrène en milieu homogène (DMSO comme solvant) a également été testée, mais les résultats de ces études sont très peu convaincants car il est difficile de s'attendre raisonnablement à une croissance de chaîne par des mécanismes radicalaires en présence d'un tel co-monomère qui est un excellent piège à radicaux. L'introduction de fonctions acryliques par estérification de quelques groupements OH de la lignine pose le même problème vis-à-vis de l'utilisation de ces macromonomères dans des copolymérisations radicalaires. La préparation de polyesters et de polyuréthanes à partir de différentes lignines a également fait l'objet de quelques études. La réaction de différentes lignines avec des dichlorures d'acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques en présence ou en absence d'oligoéthylènes glycols de masses moléculaires variables permet de préparer des polyesters réticulés avec des Tg allant de -60 à 150 °C, selon la nature du diacide et le taux d'incorporation de lignine. La polycondensation de lignine organosolv avec des macrodiisocyanates polyéthers (jeff-isocyanate) donne des polyuréthanes réticulés à caractère élastomère, tandis que la même réaction avec les monoisocyanates correspondants a abouti à des matériaux thermoplastiques pâteux ou élastomères selon le contenu de lignine, avec une grande solubilité dans des solvants, y compris l'eau, qui ne dissolvaient pas la lignine de départ [3].

#### Oxypropylation des lignines

La réaction d'extension de chaîne des groupements hydroxyles de la lignine avec l'oxyde de propylène (voir figure 1) permet de : i) les dégager et par conséquent de les rendre plus accessibles ; ii) transformer les OH phénoliques en OH aliphatiques plus réactifs vis-à-vis des isocyanates et iii) transformer la lignine solide en un liquide visqueux. Les premiers travaux concernant cette approche ont été réalisés par Glasser et ses collaborateurs et concernaient des lignines de différentes origines [4-5]. Ces procédés n'ont pas connu de succès à cause des temps de réaction relativement longs (une vingtaine d'heures) et des températures assez élevées (170-180 °C). L'oxypropylation d'OL s'est avérée beaucoup plus compétitive, car en quelques minutes à 150 °C, on obtient une conversion totale en un polyol liquide ayant des caractéristiques très proches de celles des polyols

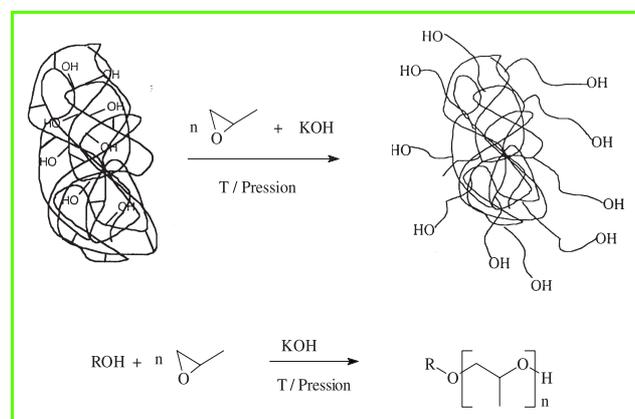


Figure 1.

commerciaux utilisés dans la fabrication de mousses de polyuréthanes rigides (PUR) pour l'isolation thermique [3]. En effet, les polyols obtenus avaient des viscosités variant entre 5 et 100 mPa/s (selon le rapport OL/oxyde de propylène utilisé) et des indices d'hydroxy voisinant 200. Ces polyols ont été incorporés dans des formulations de PUR et les mousses obtenues ont montré des propriétés thermiques et une stabilité dimensionnelle aussi bonnes, voir meilleures, que celles issues des PUR correspondants à base de polyols commerciaux [3].

### Utilisation des lignines pour obtenir des matériaux graphitiques

La lignine a été également testée comme matière première pour la fabrication de charbon activé et de fibres de carbone. Pour la préparation du premier produit, le procédé optimal consiste à effectuer une pré-carbonisation sous azote à 350 °C, suivie d'une post-carbonisation avec le dioxyde de carbone à 800-850 °C. Le charbon activé ainsi obtenu possède d'excellentes propriétés d'adsorption et des surfaces spécifiques de l'ordre de 800 m<sup>2</sup>/g. Ces produits sont utilisés dans la purification des effluents liquides et gazeux, mais peuvent également être employés comme supports de catalyseurs [1].

Les fibres de carbone sont normalement obtenues en pyrolysant le polyacrylonitrile. La lignine peut être envisagée comme matière première alternative pour la fabrication de ces fibres. Pour ceci, il s'est avéré nécessaire de modifier la lignine avant de la soumettre à la pyrolyse. Cette modification consiste à éliminer toute source d'auto-condensation de cette macromolécule lors de la pyrolyse. Ainsi, la lignine a été soumise à des réactions d'hydrogénation et de phénolation avant d'être filée entre 145 et 175 °C. Les fils obtenus ont ensuite été carbonisés à 1 000 °C pour donner des fibres de carbone avec des propriétés remarquables et comparables à celles des meilleures fibres de carbone obtenues par la filière classique (résistance à la traction de 500 MPa et allongement à la rupture de 1,5 %).

## La cellulose

### Dérivés de la cellulose

Les dérivés de la cellulose sont bien connus et depuis fort longtemps. En effet, les premiers exemples de matériaux polymères issus d'un procédé chimique sont les esters de cellulose, fabriqués à partir du milieu du XIX<sup>e</sup> siècle. Toute modification chimique de la cellulose implique la transformation de ses OH et peut donc mener à des degrés de substitution (DS) moyens allant de 0 à 3 (on considère les trois OH de chaque unité glucosidique). Les nitrates de cellulose sont les produits les plus anciens. Ils sont obtenus par la réaction d'estérification de la cellulose avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique. On peut ainsi aboutir à une large gamme de DS qui correspond à des matériaux pour différentes applications telles que les explosifs, les adhésifs, les peintures, etc.

Les acétates de celluloses sont obtenus par estérification du substrat cellulosique avec l'anhydride acétique en présence d'un catalyseur acide à 40-50 °C. Ces produits ont trouvé des applications comme films photographiques, filtres pour cigarettes et membranes séparatrices. Les xanthates de cellulose sont les précurseurs de fibres cellulosiques

régénérées utilisées dans l'industrie du textile sous le nom de rayon. La carboxyméthyl cellulose (en général sous forme de sel de sodium) est un dérivé obtenu par étherification de substrats cellulosiques avec l'acide monochloroacétique en milieu basique et utilisé comme épaississant ou comme additif agroalimentaire.

L'hydroxyéthyl et l'hydroxypropyl celluloses sont obtenues par réaction d'extension de chaîne de la macromolécule de cellulose avec l'oxyde d'éthylène et de propylène, respectivement. Ces liquides visqueux hydrosolubles trouvent de nombreuses applications comme agents épaississants et sont aussi connus pour leurs propriétés de cristaux liquides. Tous ces matériaux sont issus de technologies bien établies et ont été cités ici brièvement pour rappeler leur importance industrielle. Pour plus de détails concernant leur synthèse et leurs propriétés, le lecteur pourra consulter des ouvrages spécialisés [6].

Le pouvoir filmogène des dérivés de la cellulose, couplé avec leur solubilité dans des solvants usuels, a été exploité pour préparer des matériaux électrolytes polymères [7]. Ainsi par exemple, l'hydroxyéthyl cellulose a été transformée en un réseau macromoléculaire avec des ramifications par la réaction conjointe d'oligoéthers portant une et deux terminaisons isocyanate avec une fraction de ses groupements OH, en présence d'un sel de lithium. La présence des chaînes polyéthers assurait la solvataion des ions et donc une bonne conductivité, tandis que la macromolécule cellulosique permettait d'élaborer des films minces avec de bonnes propriétés mécaniques.

Cette approche a été étendue au chitosane modifié qui manifeste un pouvoir filmogène encore plus important [8].

L'oxypropylation d'autres polysaccharides a également été étudiée. En particulier, ce procédé a permis de transformer intégralement un résidu agroalimentaire intractable, la pulpe de betterave, en un polyol liquide visqueux adapté à l'élaboration de polyuréthanes [9].

### Fibres de renfort

Les fibres de cellulose ont été utilisées depuis des siècles pour les industries papetière et textile. Comme souligné plus haut, on ne traitera pas de ces deux applications qui représentent un tonnage et un intérêt économique très importants, mais qui font partie d'un acquis scientifique et technologique bien établi. Dans ce chapitre, on parlera plutôt de l'utilisation des fibres de cellulose comme agents de renfort dans les matériaux composites à matrice polymère. Une étude économique et technologique récente prévoit que dans la période 2000-2005 la production de matériaux composites contenant des fibres cellulosiques augmentera d'environ 60 % par an. Cette prédiction semble sérieuse car pour l'année 2000 l'augmentation se chiffre à environ 50 %. Ce développement récent est motivé par le fait que les matériaux composites produits actuellement sont presque exclusivement à base de fibres de verre. Lors de leur recyclage par incinération, ces produits posent un grave problème d'accumulation d'amas de verre dans les chaudières. La préparation de matériaux dans lesquels les fibres de verre seraient substituées par des fibres de cellulose résoudrait ce problème sans en poser d'autres d'ordre économique ou de performance. Les seules difficultés posées par l'utilisation des fibres cellulosiques sont d'une part le fait qu'elles sont peu compatibles avec des matrices hydrophobes comme les polyoléfines et, d'autre part, le caractère hydrophile marqué de la cellulose qui perd

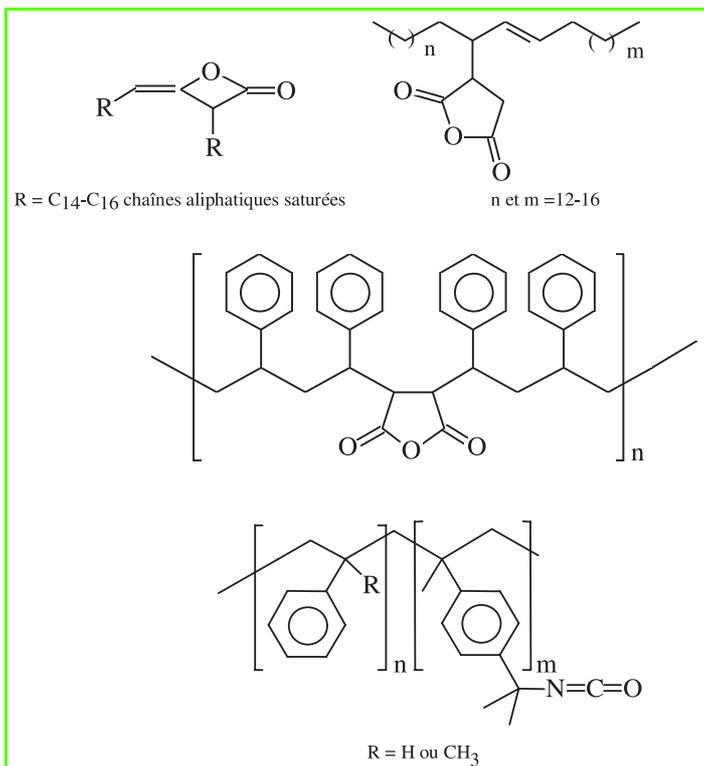


Figure 2.

progressivement ses propriétés mécaniques en fonction de l'humidité adsorbée.

Deux approches ont été pratiquées pour résoudre ces problèmes. Dans le premier [10], on a fait appel à des polyoléfines (polyéthylène ou polypropylène) modifiées par l'inclusion de motifs anhydride carboxylique issus de la réaction de l'anhydride maléique avec le polymère. La présence de ces groupements devrait produire un certain nombre de couplages chimiques avec les fonctions OH à la surface des fibres par estérification. Les résultats ne semblent pas très concluants quant à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites par rapport à l'utilisation de polymères non modifiés. Ceci n'est pas surprenant car il faut une concentration élevée de groupements anhydrides pour assurer statistiquement leur rencontre avec la surface des fibres, mais il est difficile et cher de modifier fortement les polyoléfines.

Dans la deuxième approche, on envisage la modification de la surface des fibres par des moyens physiques (plasma, effet corona) ou chimique (réaction de greffage avec les OH cellulotiques). La création de radicaux libres ou autres espèces réactives par le plasma ou les électrons n'a pas encore abouti à des résultats probants, bien que cette voie, activement poursuivie par plusieurs laboratoires, soit intéressante. Parmi les réactions de greffage, menées avec des fonctions isocyanate, anhydride carboxylique ou oxirane, on distingue trois stratégies qui pourraient s'adapter à des systèmes différents :

- La réaction d'oligomères ou polymères fonctionnalisés avec les fonctions OH superficielles des fibres suivi de leur incorporation physique dans la matrice polymère [11-12].
- La modification chimique de la fibre par des molécules difonctionnelles permettant d'établir d'abord un greffage chimique entre la macromolécule de cellulose et une des

deux fonctions de l'agent de couplage, puis la réaction de la seconde fonction avec la matrice [13].

- La modification de la cellulose par un agent de couplage contenant deux fonctions différentes, l'une réactive vis-à-vis de la surface de la fibre et l'autre vis-à-vis de la matrice polymère [14].

La première stratégie fait appel à l'utilisation de fibres de cellulose modifiées par des molécules ayant une ou plusieurs fonctions réactives avec les OH de la surface de la cellulose et des structures aliphatiques oligomères ou polymères (voir *figure 2*). Ainsi, les fibres deviennent hydrophobes et plus compatibles avec des matrices de la même nature.

La deuxième stratégie fait appel à des molécules ayant deux fonctions réactives égales placées aux antipodes d'une structure moléculaire rigide. Puisque ces réactions ont lieu dans un milieu hétérogène (fibres solides suspendues dans la solution du réactif), seule une des deux fonctions pourra se coupler avec les groupements OH à la surface des fibres. La *figure 3* montre deux exemples de ces molécules.

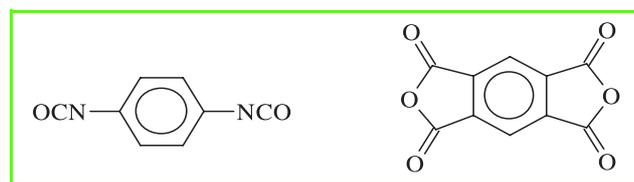


Figure 3.

Les fibres modifiées sont ensuite introduites dans le mélange des monomères destinés à former la matrice (par exemple un polyester ou un polyuréthane) et lors de la polycondensation, les fonctions greffées à la surface des fibres participent dans la croissance macromoléculaire donnant ainsi une suite de liaisons covalentes entre la fibre et la matrice.

La troisième stratégie fait appel à des agents de greffage ayant une fonction réactive avec la fibre et l'autre avec la matrice en formation, comme le montre la *figure 4*. Dans ce contexte, on peut utiliser le monomère destiné à former la matrice comme milieu réactionnel pour le greffage des fibres, puis provoquer sa polymérisation qui impliquera aussi, au moins en partie, les fonctions attachées aux fibres. On aboutit donc au même résultat qu'avec la deuxième stratégie, mais ici appliqué à des matrices issues de monomères tels que le styrène et les structures acryliques (polymérisation radicalaire) ou les éthers vinyliques et les époxydes (polymérisations ioniques).

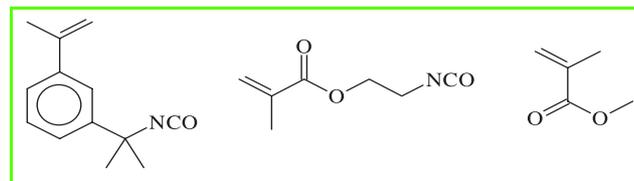


Figure 4.

Quant au choix des fibres, les plantes annuelles représentent la majorité des travaux car leurs fibres longues (jute, sisal, etc.) donnent des matériaux avec des propriétés mécaniques très intéressantes.

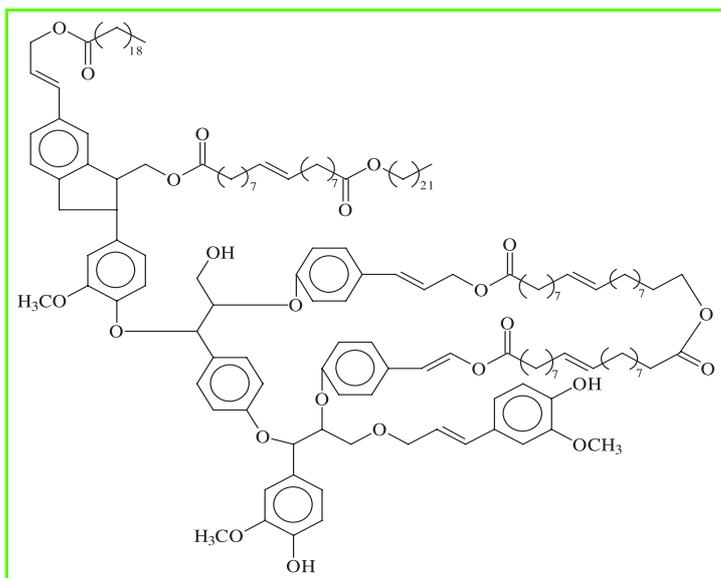


Figure 5.

## Le liège [15]

Le liège est un matériau naturel unique dont la composition, la morphologie, la structure, et par conséquent les propriétés, diffèrent considérablement de celles des bois. En effet, la présence de subérine à des taux élevés confère au liège sa nature particulière caractérisée par une forte hydrophobie et une plasticité importante. A ceci s'ajoute la morphologie cellulaire qui abaisse sa densité et fait augmenter les propriétés d'isolation thermique et phonique. Nous ne traiterons pas ici du liège en tant que tel, puisque ses utilisations dans le bâtiment, le confort domestique et dans la fabrication de bouchons, sont connues depuis très longtemps et n'ont pas évolué d'une façon significative. Notre intérêt se concentrera sur trois aspects relatifs à la valorisation des poudres de liège qui s'accumulent lors de la transformation du matériau pour l'élaboration des différents articles cités ci-dessus, et qui représentent un tonnage conséquent. La première concerne la transformation de ces poudres en polyols par une modification chimique radicale ; la deuxième consiste à isoler la subérine et à étudier ses possibles applications, comme telle ou comme macromonomère, tandis que la troisième examine leur utilisation en tant que charges dans des matrices macromoléculaires.

### Oxypropylation du liège

Lors de la transformation du liège, une quantité importante de déchets se produit à cause de la découpe et du façonnage. Ces particules peuvent atteindre 20 % du matériau initial. Une partie de ce résidu est valorisée dans le domaine des panneaux de liège pour l'isolation thermique et phonique et pour des objets de décoration. Le reste ayant une granulométrie très fine qui ne représente pas d'intérêt industriel, il est souvent incinéré pour une valorisation énergétique. Plusieurs travaux ont été réalisés récemment en vue de la recherche d'une valorisation plus rationnelle de ces déchets. Leur but consistait à valoriser ces déchets tels quels ou après modification dans des applications où l'on souhaite obtenir des matériaux originaux pouvant égaler

ceux existants et obtenus à partir de la filière de la pétrochimie.

Dans un contexte très large visant la valorisation rationnelle de la biomasse végétale, le concept de l'oxypropylation de la lignine discuté plus haut a été étendu au liège et les résultats se sont avérés aussi très intéressants [16]. En effet, bien que l'opération d'oxypropylation a nécessité une optimisation plus laborieuse qu'avec OL, les polyols obtenus avec des rendements pratiques quantitatifs ont montré des propriétés (viscosité et indice d'OH) similaires à celles des polyols commerciaux. Leur utilisation comme macromonomères dans la fabrication de mousses de polyuréthane a aussi donné des matériaux tout à fait compétitifs en termes d'isolation thermique et de stabilité dimensionnelle [16].

### Utilisation du liège comme charge dans des élastomères

A notre connaissance, le seul travail concernant l'utilisation de poudre de liège comme charge dans des matrices polymères a été réalisé par Godinho *et al.* [17]. Dans ce travail, des réseaux d'hydroxypropylcellulose (HPC) réticulés avec différents agents de pontage (1,6-hexaméthylène diisocyanate, 1,4-butyl diisocyanate, glyoxal et glutiraldéhyde) ont été élaborés en présence de poudre de liège. Les films obtenus avaient des propriétés mécaniques intéressantes et des études de microscopie électronique à balayage et de biréfringence optique ont montré que l'interface liège-HPC était fortement solidaire, suggérant que des liaisons chimiques s'étaient établies entre le liège et le HPC.

### Isolation, caractérisation et valorisation de la subérine

La subérine (*figure 5*) est le composé principal du liège représentant environ 40 % de son poids. Ce polymère original peut être extrait du liège par des procédures similaires aux cuissons des végétaux pour la production de pâte à papier [18]. Les multiples fragments de subérine ainsi isolés ont été soigneusement caractérisés. La *figure 6* montre un certain nombre d'entre eux [19]. Ce mélange d'oligomères a trouvé des applications potentielles intéressantes, notamment celle de servir comme polyol pour la fabrication des polyuréthanes [20] et comme additif dans les encres où il apporte un abaissement de leur tack et une augmentation de leur brillant [21].

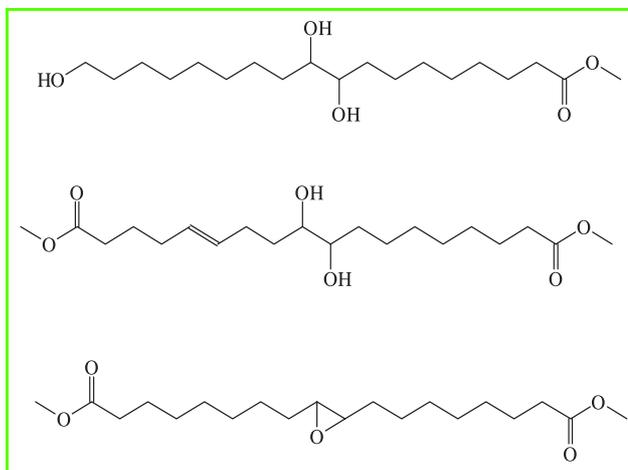


Figure 6.

### Quelques définitions

- Tack : mesure de la force nécessaire pour scinder un film liquide à une vitesse donnée. C'est un paramètre qui reflète le « collant » d'un liquide.
- Voltige : projection de microgouttes d'encre dans l'air lors d'une impression, par exemple sur rotative.
- DMSO : désigne le solvant diméthylsulphoxyde.
- PDMS : abréviation de polydiméthylsiloxane, polymère « silicone ».

### Conclusion

Les possibilités que nous avons citées dans cet article ne constituent pas les applications les plus courantes de la matière lignocellulosique. En effet, il ne s'agit ni de la fabrication du textile, ni de celle du papier, ni de celle des structures en bois. Néanmoins, les potentialités que nous avons discutées ont le mérite de constituer une valorisation plus rationnelle des déchets agricoles que l'incinération, et une source alternative de matières premières renouvelables aux ressources fossiles.

### Références

- [1] Gandini A., Les polymères naturels : structure, modifications, application, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, vol. 13, **2000**, p. 159.
- [2] Lin S.Y., Dence C.W., *Methods in Lignin Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1992**.
- [3] Gandini A., Belgacem M.N., Guo Z.X., Montanari S., *Chemical modification, properties and usage of lignin*, T.Q. Hu, Kluwer, Academic Plenum Publishers, New York, **2002**, p. 57.
- [4] Wu L.C.-F, Glasser W.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, *29*, p. 1111.
- [5] Glasser W.G., Hsu O.H.-H, Reed D.L., Forte R.C., Wu L.C.-F, *Urethane chemistry and Applications*, K. Edwards, *ACS Symposium Series 172*, American Chemical Society, Washington D.C., **1981**.
- [6] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, vol. 1-2, **1998**.
- [7] Le Nest J.F., Gandini A., Shoenenberger, *Trends Polym. Sci.*, **1994**, *2*, p. 432 ; *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, p. 2281.
- [8] Velasquez-Morales P., Le Nest J.F., Gandini A., *Avances in Chitin Science*, A. Domard, C. Jeuniaux, R. Muzzarelli, G. Roberts, Jacques André Publisher, Lyon, **1996**, *1*, p. 236.
- [9] Pavier C., Gandini A., *Carbohydrate Polym.*, **2000**, *42*, p. 13 ; *Indust. Crops Prod.*, **2000**, *12*, p. 1 ; *European Polym. J.*, **2000**, *36*, p. 1653.
- [10] Felix J., Gatenholm P., Schreiber H.P., *Polymer Composites*, **1993**, *14*, p. 449 ; *J. Appli. Polym. Sci.*, **1994**, *51*, p. 285.
- [11] Trejo O'Reilly J.A., Cavaillet J.-Y., Gandini A., *Cellulose*, **1997**, *4*, p. 305.
- [12] Trejo O'Reilly J.-A., Cavaillet J.-Y., Belgacem M.N., Gandini A., *J. Adhesion*, **1998**, *67*, p. 359.
- [13] Gandini A., Botaro R.V., Zeno E., Bach S., *Polym. Intern.* **2001**, *50*, p. 7.
- [14] Botaro R.V., Gandini, A., *Cellulose*, **1998**, *5*, p. 65.
- [15] Pereira H., *Wood Sci. Technol.*, **1981**, *22*, p. 211.
- [16] Evtiouguina M. A., Barros M., Cruz-Pinto J.J., Pascoal Neto P., Belgacem M.N. Gandini A., *Biomacomolecules*, **2002**, *3*, p. 57.
- [17] Godinho M.H., Martins A.F., Belgacem M.N., Gil L., Cordeiro N., *Macromol. Symposia*, **2001**, *169*, p. 223.
- [18] Cordeiro N., Pascoal Neto C., Rocha J., Belgacem M.N., Gandini A., *Holzforchung*, **2002**, *56*, p. 1.
- [19] Cordeiro N., Belgacem M.N., Silvestre A., Pascoal Neto C., Gandini A., *Intern. J. Biological Macromol.*, **1998**, *22*, p. 71.
- [20] Cordeiro N., Belgacem M.N., Gandini A., Pascoal Neto C., *Industrial Crops Prod.*, **1999**, *10*, p. 1.
- [21] Cordeiro N., Blayo A., Belgacem M.N., Gandini A., Pascoal Neto C., Le Nest J.-F., *Industrial Crops Prod.*, **2000**, *11*, p. 63.



A. Gandini



M.N. Belgacem

**Alessandro Gandini et Mohamed Naceur Belgacem**

sont professeurs à l'Institut National Polytechnique de Grenoble\*.

\* Laboratoire de génie des procédés papetiers, École Française de Papeterie et des Industries Graphiques, BP 65, 38402 Saint Martin d'Hères.

Tél. : 04 76 82 69 00. Fax : 04 76 82 69 33.

E-mails : Alessandro.Gandini@efpg.inpg.fr ;

Naceur.Belgacem@efpg.inpg.fr