Cellulose : de nouvelles perspectives pour un matériau millénaire

Manuel Rei Vilar, Ana Maria Ferraria, Ana Maria Botelho do Rego et Sami Boufi

Résumé La méthode d'extraction de nanofibrilles et de nanocristaux de la cellulose ainsi que son importance dans de nouvelles applications sont exposées. Des films reproductibles élaborés par tournette après une silylation préalable de la cellulose, puis régénérés par une brève exposition à des vapeurs acides ont pu être modifiés chimiquement par le greffage de différentes molécules. Entre autres, les porphyrines et les phtalocyanines confèrent à ces films des propriétés de reconnaissance chimique. Un nouveau processus de greffage de nanoparticules métalliques est présenté, ouvrant le chemin à diverses applications technologiques. Les films modifiés, ainsi que les respectives cinétiques réactionnelles, suivies *in situ* et en temps réel, ont été étudiés par des méthodes spectroscopiques de surface et par microscopie à différentes échelles.

Mots-clés **Cellulose, films, fonctionnalisation, nanoparticules, greffage moléculaire, nanocellulose, reconnaissance chimique.**

Abstract **Cellulose: new insights for a millenary material**
Methods of nanofibres and nanocrystals extraction and their up to date importance are described. Reproducible films, produced by spin-coating after a preliminary silylation of cellulose followed by regeneration exposing them shortly to acidic vapours, were chemically modified by molecular grafting. Porphyrins and phthalocyanines, among others, provide properties of chemical recognition to these films. A new way to graft metal nanoparticles is presented, paving the way to different technological applications. Modified films and their respective reaction kinetics followed *in situ* and in real time, have been studied by surface spectroscopic methods and microscopy at different scales.

Keywords **Cellulose, films, functionalization, nanoparticles, molecular grafting, nanocellulose, chemical recognition.**

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur la Terre avec une production annuelle de 10^{11} à 10^{12} tonnes. Ce polymère végétal constitue aujourd'hui une importante matière première et suscite un regain d'intérêt parmi la communauté scientifique et les industriels. Ces derniers s'intéressent actuellement, entre autres, à la cellulose en tant que source de carburant, pour la production d'éthanol suite à un processus de bioraffinage.

La structure complexe de ce biopolymère et son ultrastructure sont à l'origine de la possibilité d'élaboration d'une nouvelle classe de matériaux innovants. La nanocellulose en est un bon exemple avec un champ d'applications très large, notamment un pouvoir renforçant exceptionnel. Elle peut se présenter sous la forme de microfibrilles (MFC, « microfibrillated cellulose ») ou de nanocristaux de cellulose (CNC, « cellulose nanocrystals »). Dans une forme ou dans l'autre, elle peut être incorporée dans différents matériaux, en particulier dans des polymères.

La cellulose, dont l'importance n'a cessé de croître au fil des années pour s'étendre aux secteurs économiques les plus variés, occupe ainsi actuellement une place fondamentale dans le secteur industriel du monde moderne. En particulier, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité en font un matériau de choix pour les défis écologiques et le développement durable. Elle constitue également un précurseur de base dans l'industrie chimique et est employée dans la fabrication de divers additifs, tels que les épaississants et gélifiants cellulosiques, dont l'hydroxyéthylcellulose et le carboxyméthylcellulose. Ceux-ci sont souvent utilisés pour corriger les propriétés rhéologiques des peintures, des colles et des produits cosmétiques [1]. Enfin, la cellulose est aussi utilisée sous forme microcristalline (entre autres) dans la vectorisation et le revêtement de médicaments dans l'industrie pharmaceutique [2] et dans l'industrie agroalimentaire [3].

La maîtrise et le contrôle des processus chimiques impliquant une modification chimique du squelette de la cellulose, en masse ou en surface, sont primordiaux pour contrôler et optimiser les propriétés des nouveaux matériaux et leur utilisation. En effet, la recherche de nouvelles propriétés mécaniques, électriques, magnétiques ou autres exige la modification chimique de la surface, autrement dit sa fonctionnalisation.

La modification chimique de la cellulose se fera surtout à partir des groupements les plus réactifs de l'unité cellulosique, les alcools, dont l'un primaire et deux secondaires. Ces trois groupements sont engagés dans des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires avec des chaînes voisines, ce qui modifie la réactivité chimique des uns par rapport aux autres. Cependant, ces groupements hydroxyles peuvent réagir avec différentes molécules organiques (isocyanates, amines

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque dans le texte sont définis ci-dessous.*

AFM : microscopie à force atomique.

ARXPS : spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle.

ATR/MIR : réflexion totale atténuée à multiples réflexions internes.

DRX : diffraction de rayons X.

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

MEB-EC : microscope électronique à balayage en émission de champ.

MET : microscopie électronique en transmission.

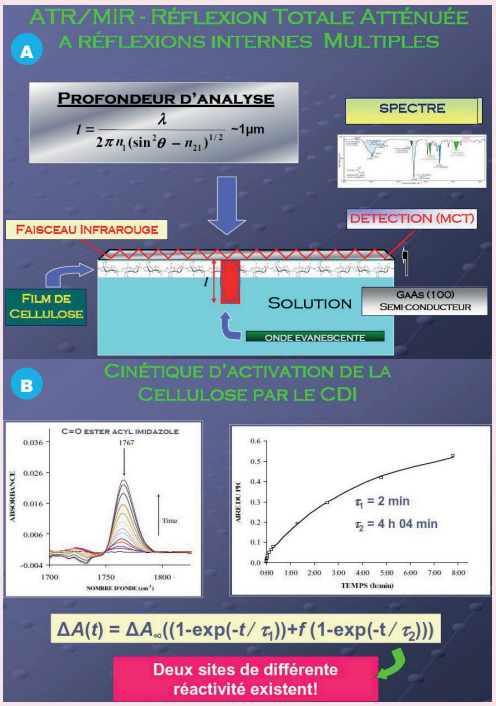
UV/vis : spectroscopie ultraviolet-visible.

XPS : spectroscopie de photoélectrons X.

Étude in situ d'une cinétique de la modification de la cellulose par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR/MIR

A : le faisceau infrarouge parcourt l'élément ATR en réflexions internes multiples avant d'être détecté. L'élément ATR est ici constitué d'arséniure de gallium (GaAs) semi-isolant taillé en tronc de pyramide de dimensions 4 cm de longueur par 1,5 cm de largeur, avec une épaisseur de 0,8 mm. Chaque réflexion produit une onde évanescente d'une longueur *l* qui sonde la couche de cellulose pendant la modification chimique. Celle-ci est fonction de la longueur d'onde, des indices de réfraction de la cellulose et du GaAs et de l'angle d'incidence. La sensibilité de la méthode aux modifications de la surface du film de cellulose est atteinte grâce aux multiples réflexions du faisceau à travers l'élément ATR de GaAs, environ 25 par face. L'acquisition *in situ* permet de suivre la cinétique de la modification de la surface du film, en enregistrant des spectres à des temps préprogrammés.

B : la bande centrée à 1 767 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement de la liaison C=O de l'ester de l'imidazole, générée par la réaction du CDI (N,N'-carbonyldiimidazole) avec la surface du film de cellulose. Son évolution dans le temps permet de suivre la cinétique d'activation. La courbe de la cinétique peut être ajustée par une équation contenant les deux types de sites réactionnels correspondant aux deux types d'alcools présents dans la cellulose, primaires et secondaires. Dans l'équation, A est l'absorbance et τ le temps caractéristique de la constante réactionnelle.



et autres) produisant des dérivés de la cellulose aux propriétés spécifiques.

En utilisant des films, nous avons pu suivre les modifications chimiques de la chaîne cellulosique par IRTF* en mode ATR/MIR*. Cette méthode permet d'identifier non seulement les nouvelles espèces moléculaires introduites, mais aussi d'établir leurs cinétiques en temps réel et *in situ* (voir *encadré*). Par ailleurs, l'XPS* permet à son tour de caractériser la composition élémentaire de la région surfacique de moins de 10 nm de profondeur, ainsi que la nature des liaisons établies. Les techniques microscopiques AFM*, MET* et MEB-EC* permettent aussi d'imager ces surfaces et en particulier d'évaluer les dimensions des objets nanométriques qu'elles contiennent. En complément, les techniques de diffraction (DRX*) permettent d'analyser d'une façon structurale le film, et en particulier les nanoparticules (NP) formées au sein de la cellulose.

Structure de la cellulose et de la nanocellulose

Ce n'est qu'en 1838 qu'Anselme Payen mit en évidence le fait que « *tous les végétaux contiennent dans leurs cellules une substance blanche et fibreuse, la cellulose, chimiquement semblable au coton, qui peut être extraite du bois pour fabriquer du papier* » [4]. La formule brute exacte de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) ne fut déterminée qu'en 1913 par R. Willtatter et L. Zechmeister [5].

Sur la *figure 1*, on peut observer l'unité glucosique de la cellulose ainsi que sa chaîne et sa structure dimensionnelle, incluant les liaisons hydrogène intra- et interchaînes. La linéarité de sa chaîne, son enchaînement β-glucosique, sa régularité structurale, le degré de polymérisation relativement élevé (allant de 400 à 5 000 selon l'origine) ainsi que la haute densité en groupements hydroxyles OH sont à l'origine de son caractère semi-cristallin (degré de cristallinité de 50 à 90 %). Cette structure à caractère rigide rend la cellulose insoluble dans l'eau et dans les solvants volatils. Ceci est dû au fait que les chaînes sont fortement immobilisées par les liaisons hydrogène établies entre les cycles glucosiques de la même chaîne ou de chaînes différentes, lui conférant ainsi sa haute rigidité.

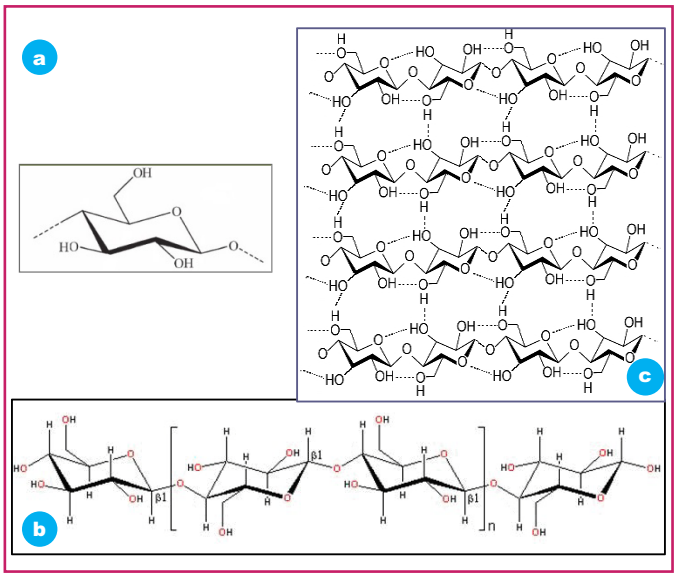


Figure 1 - L'unité glucosique (a), la chaîne (b) et la structure cellulosique en incluant les liaisons hydrogène intra- et interchaînes (c).

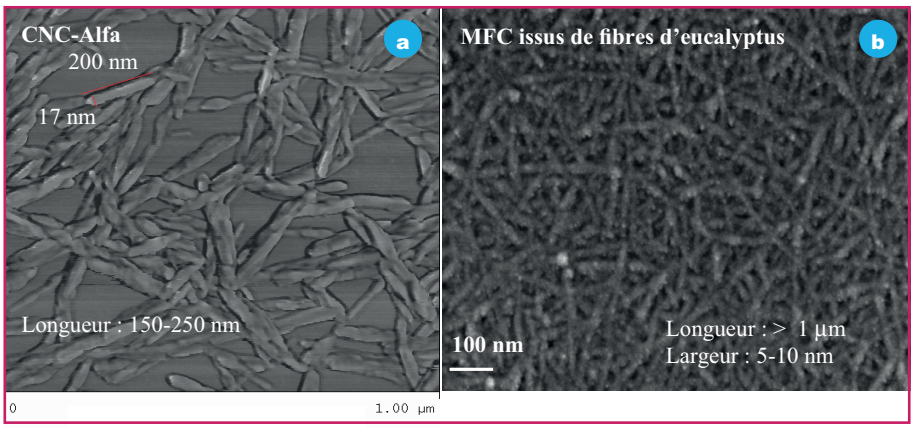


Figure 2 - a) Image AFM de nanocristaux de cellulose issus de l'alfa tenacissima ; b) image MEB-EC de nanofibres de cellulose issues de l'eucalyptus.

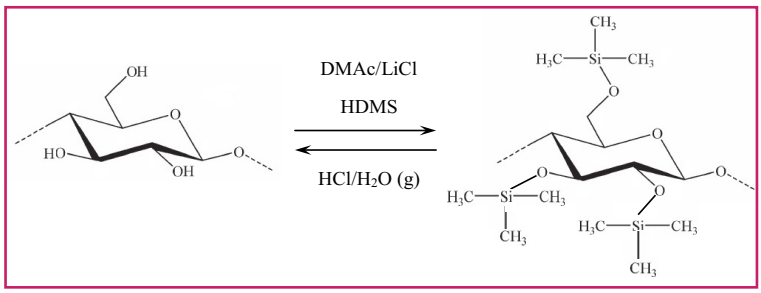


Figure 3 - Transformation de la cellulose dans un dérivé soluble, la triméthylsilylcellulose (TMSC), par le biais de la polysilylation des groupements hydroxyles.

La structure naturelle de la cellulose est particulièrement hiérarchisée. L'association de feuillets de chaînes conduit à la formation de cristallites élémentaires dont la dimension peut varier de 4 à 10 nm de largeur et de 50 à 200 nm de longueur selon le degré de polymérisation. Celles-ci vont s'agencer à leur tour pour former des nanofibrilles, dont l'association en forme de spirale donne naissance à la fibre. Cette ultrastructure permet l'extraction de nano-objets de la cellulose (nanocellulose), ce qui suscite actuellement beaucoup d'intérêt tant au plan académique qu'industriel. La nanocellulose constitue l'une des percées les plus spectaculaires de l'utilisation de ce biopolymère durant ces vingt dernières années. Parmi ces nano-objets, on peut citer les nanocristaux de cellulose (CNC) et les nanofibres de cellulose (MFC). Les CNC se présentent sous la forme de bâtonnets et se composent de cristallites élémentaires de cellulose de longueur allant de 50 à 400 nm et de section de 5 à 10 nm de diamètre selon l'origine des fibres. Ils sont obtenus essentiellement à travers un processus d'hydrolyse acide capable de dissoudre et d'attaquer les zones amorphes entre les cristallites et de séparer les CNC. En revanche, les MFC sont des fibrilles flexibles englobant des parties amorphes et cristallines, dont le diamètre varie entre 5 et 50 nm et la longueur peut dépasser quelques micromètres. Les MFC sont obtenues principalement par un processus de désintégration mécanique intense, ce qui permet de délaminer la structure fibreuse sous forme de leurs constituants ultimes, les microfibres. Si on applique un traitement de cisaillement, suffisamment intense pour vaincre les liaisons hydrogène entre les microfibres de cellulose, il est possible de faire éclater la structure fibreuse et de libérer les MFC. Pour la fibrillation, une suspension de pâte de cellulose est utilisée à 1-2 % en masse. Les fibres sont ainsi désintégrées à haute pression dans un homogénéisateur. Différents passages peuvent s'avérer nécessaires, jusqu'à l'obtention d'un gel translucide qui contient les nanofibrilles. La *figure 2a* montre une image AFM où l'on peut observer des CNC d'alpha tenacissima[1] de 17 nm d'épaisseur et d'environ 200 nm de longueur. L'image MEB-EC de la *figure 2b* présente des MFC d'eucalyptus d'épaisseurs inférieures à 10 nm et de longueurs de l'ordre du micron.

Les dimensions nanométriques des CNC et MFC alliées à leur rigidité exceptionnelle, pouvant atteindre 150 GPa (module d'Young) – ce qui est proche des fibres de Kevlar ou d'acier –, font que leur incorporation dans une matrice polymère à des taux proches de 10 % apporte un effet de renforcement mécanique exceptionnel, pas uniquement en termes de module mais aussi de résistance intrinsèque.

La nanocellulose est devenue un matériau extrêmement intéressant dans le domaine des nanocomposites en raison des propriétés qu'elle procure en termes de résistance mécanique et de transparence, même si tous les problèmes des processus technologiques ne sont pas encore totalement surmontés [6]. En plus des nanocomposites exceptionnellement résistants, beaucoup d'autres domaines d'application de la nanocellulose sont concevables, parmi lesquels on pourrait citer à titre non exhaustif des additifs pour les aliments, les cosmétiques et les produits d'hygiène, le renforcement du papier, les enduits, laques et vernis, les adhésifs, les matériaux d'emballage perfectionnés, les textiles « intelligents » ou les filtres et membranes.

La modification chimique des surfaces

La fabrication de films de cellulose s'est révélée une tâche compliquée. En effet, les films de polymères sont en général obtenus par immersion ou évaporation et, en conditions plus contrôlées, par la méthode de la tournette (« spin-coating »), en utilisant toujours des solutions du polymère en solvants volatils. En ce qui concerne la cellulose, insoluble dans des solvants volatils, ces opérations sont impraticables. Récemment est apparue une méthode d'élaboration de films de cellulose basée sur la silylation de la cellulose, où les groupements hydroxyles des alcools sont remplacés par des groupements siloxyles (O-Si-R_3) [7]. Ainsi, on débarrasse les chaînes des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, permettant leur individualisation et les rendant solubles dans des solvants volatils.

Des films ultraminces de cellulose silylée ont pu ainsi être déposés sur différents substrats tels que le verre, le silicium ou l'arséniure de gallium [8-9], d'une façon reproductible, dans des conditions contrôlées de vitesse, d'accélération de la tournette et du temps de dépôt. La haute sensibilité à l'hydrolyse du groupement -O-Si-R_3 permet par la suite de régénérer aisément la cellulose par une simple exposition à des vapeurs acides (HCl) durant un bref laps de temps qui n'excède pas les 30 s, comme l'illustre la *figure 3*.

Des images AFM de couches déposées sur deux substrats, l'oxyde d'indium-étain (ITO)[2] et l'arséniure de gallium (GaAs) (100) à partir d'une solution de cellulose silylée de 500 mg/L montrent des films homogènes, ayant un haut taux de recouvrement et une faible rugosité (R_q)[3] de l'ordre du nanomètre (*figure 4*). Leurs épaisseurs déduites par ARXPS* sont de 7,3 ± 0,7 nm et 6,8 ± 0,7 nm avant et après régénération, ce qui indique que l'épaisseur change très peu lors de la régénération.

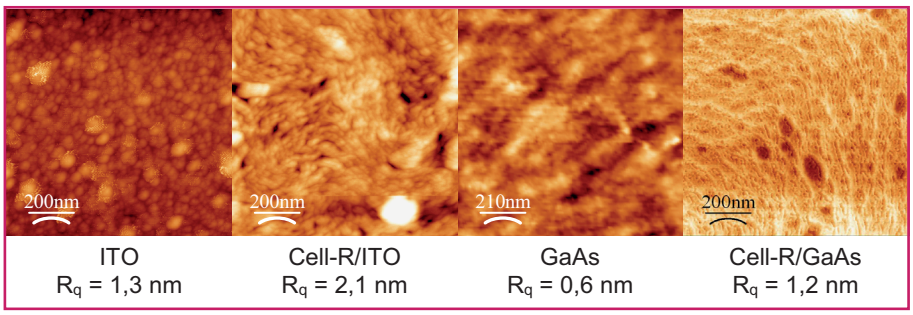


Figure 4 - Images AFM de la surface des substrats d'ITO et GaAs ainsi que des films de cellulose régénérée déposés dessus. Les rugosités, R_q, sont indiquées pour chaque surface.

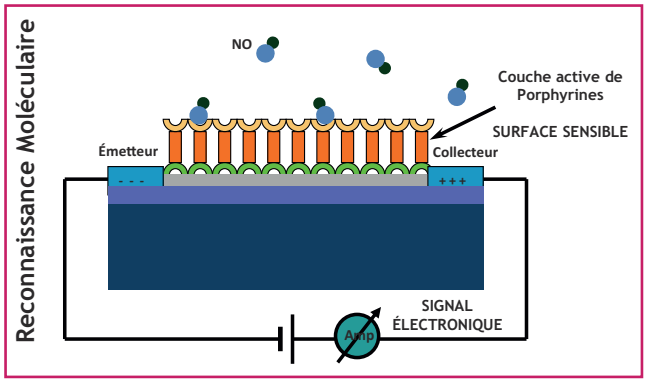


Figure 5 - Schéma d'un capteur chimique pourvu d'une couche active responsable de la reconnaissance moléculaire, rendant la surface sensible à la présence de molécules cibles, formée par des molécules de porphyrine pouvant interagir avec l'oxyde nitrique (NO). L'accrochage de molécules à la surface induit une variation du signal électronique proportionnel au nombre de molécules détectées.

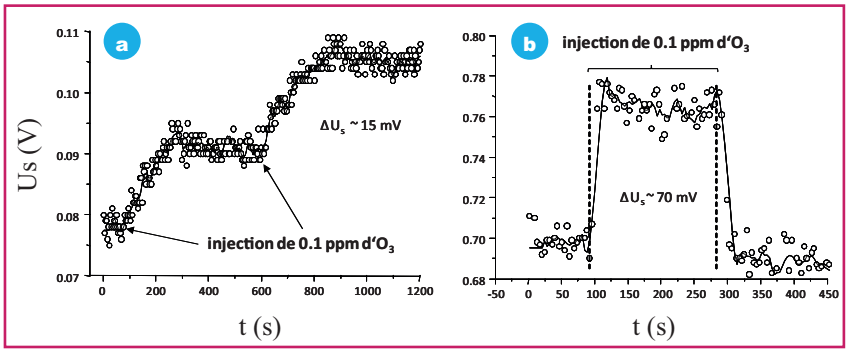


Figure 6 - Réponse transitoire du potentiel de surface mesurée avec la sonde de Kelvin sur différentes surfaces constituées par une couche de HOGaPc (a) et une couche hybride de cellulose et HOGaPc (b), déposées sur de l'ITO après des brèves expositions alternées d'azote pur et d'azote contenant 100 ppb d'ozone.

La faible épaisseur des films déposés, sa forte adhésion et son insolubilité dans la majorité des solvants organiques, même ceux assez polaires tels que la diméthylacétamide (DMAC*) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO*), rendent possible l'utilisation de l'IRTF en mode ATR/MIR pour suivre les modifications chimiques opérées sur la cellulose *in situ* et en temps réel.

Cellulose pourvue de reconnaissance chimique

Les capteurs chimiques sont utilisés pour détecter la présence de certaines molécules (cibles) dans le milieu environnant. Les molécules à détecter auront une réaction spécifique avec des molécules implantées sur une surface. Celle-ci devient alors sensible aux molécules cibles : c'est ce qu'on appelle la reconnaissance chimique. Un exemple d'un capteur à reconnaissance chimique est schématisé sur la *figure 5*.

Ce capteur a été modélisé pour la prévention de crise d'asthme à travers la variation de concentration du monoxyde d'azote (NO), une molécule messagère qui déclenche le système immunitaire et se trouve présente dans l'air expiré. La réaction de la couche active constituée par des molécules de protoporphyrine de cobalt avec les molécules cibles de NO produit une modification moléculaire de la surface, accompagnée d'une variation du moment dipolaire. La modification du champ électrique induit une variation du courant électronique dans la surface du transducteur, un résisteur MOCSER (« molecular controlled semiconductor resistor »), formé par différentes couches d'arséniure de gallium [10]. Le transducteur convertit ainsi la capture de NO en une variation du courant électronique. Ce capteur peut détecter la présence même de quelques ppb de NO, ce qui suffit pour établir le niveau de l'infection respiratoire. Sa sélectivité, sensitivité ainsi que le temps de réponse dépendent essentiellement des propriétés de reconnaissance chimique de la surface.

Dans l'élaboration des capteurs, la cellulose peut aussi jouer un rôle déterminant. En fait, un film de cellulose permet de recouvrir totalement la surface du semi-conducteur (transducteur) d'une couche active pourvue de résistance chimique et de biocompatibilité. La reconnaissance chimique est réalisée ici par des molécules aux propriétés spécifiques, telles que les porphyrines ou les phtalocyanines. Toutes ces molécules sont essentiellement constituées par une couronne organique, où les liaisons conjuguées rendent les électrons π extrêmement mobiles. En particulier, elles contiennent souvent un atome métallique central qui constitue le site préférentiel pour un ancrage sélectif des molécules à cibler, soit en milieu gazeux, soit en milieu liquide.

Ainsi, comme première approche, un système hybride à base d'un film de cellulose et d'une phtalocyanine d'hydroxygallium (HOGaPc) a été préparé pour concevoir un capteur d'ozone [11]. Le but était de reconnaître les molécules d'ozone par l'interaction avec l'atome de gallium de la phtalocyanine. La cellulose et la phtalocyanine ont été déposées l'une après l'autre par la méthode de la tournette. Les films ont été produits d'une façon reproductible et caractérisés par différentes techniques telles que l'IRTF en mode ATR/MIR, l'UV/vis*, l'XPS, l'AFM et par des mesures de potentiel de surface, en utilisant la sonde vibrante de Kelvin-Zisman[4].

La *figure 6* montre la réponse transitoire du potentiel de surface du capteur mesurée avec une sonde de Kelvin sur de l'ITO couvert d'une couche de HOGaPc (*figure 6a*) et d'un film hybride de HOGaPc dans la cellulose (*figure 6b*) après de brèves expositions alternées à l'azote pur et à l'azote contenant 100 ppb d'ozone. Dans la *figure 6a*, l'interaction peut être considérée comme un processus typique combinant l'adsorption du gaz suivie de sa diffusion dans les cristaux de la phtalocyanine fortement agrégée, puis du transfert de charge ($[Ox^+Pc^-]$). Autrement, quand le film hybride est soumis aux mêmes conditions environnementales (*figure 6b*), la

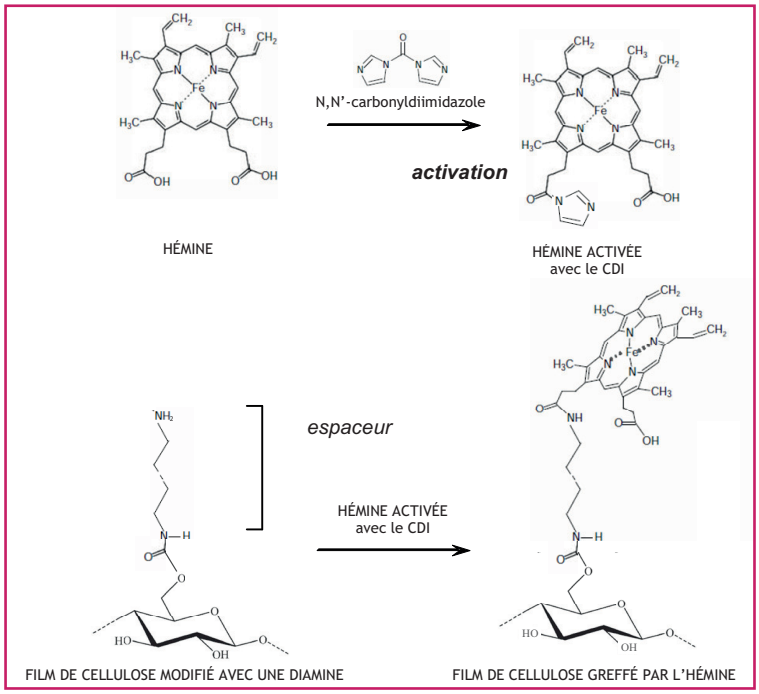


Figure 7 - Exemple d'un film de cellulose greffé par une porphyrine *via* un espaceur de type diamine.

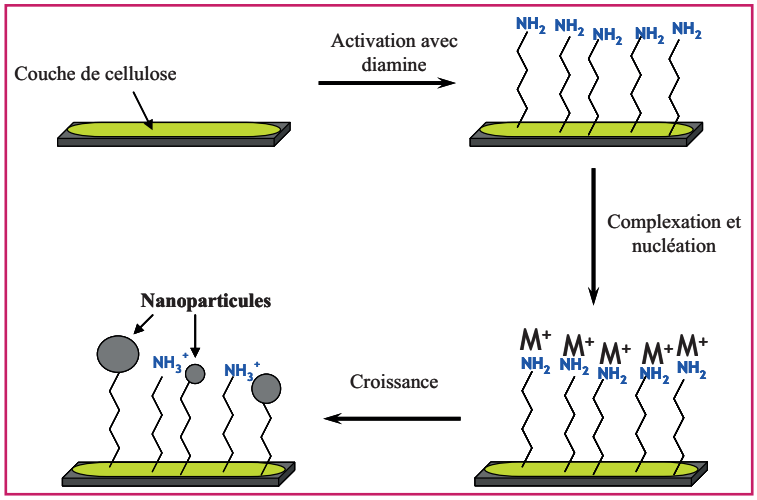


Figure 8 - Méthode de création de nanoparticules (or, argent) greffées sur la cellulose. M^+ : ion métallique.

réponse est plus rapide. En fait, la cellulose induit une dispersion de la phtalocyanine, ce qui a l'avantage d'exalter la sensibilité de détection du capteur par la synergie des deux matériaux. Une modification immédiate et franche du potentiel de surface est vérifiée, après avoir exposé le film à un mélange d'azote contenant des traces d'ozone de l'ordre de 100 ppb (voir *figure 6*).

Dans une deuxième approche, des porphyrines ont été également utilisées. Par ailleurs, dans le but d'accrocher chimiquement la porphyrine à la surface de la cellulose dans des conditions de chimie douce, une stratégie d'activation de la surface de la cellulose/ou de la porphyrine *via* le N,N'-carbonyldiimidazole (CDI) a été développée. Cette modification convertit la fonction OH en acyl-imidazole, ou la fonction carboxylique de la porphyrine en ester-imidazolide [12], capable de subir une condensation avec des agents nucléophiles à température ambiante. Ainsi, on peut contourner la faible réactivité des fonctions OH vis-à-vis des fonctions carboxyliques par une réaction de condensation et étendre les possibilités de modification de la surface dans les conditions normales de pression et température aux molécules non réactives [13].

Les épaisseurs des films estimées par ARXPS étaient d'environ 6 et 9 nm, respectivement avant et après la modification. Toutefois, les mesures XPS montrent que malgré le processus d'activation, le taux d'ancrage de la porphyrine de fer (hémine) demeure faible, ce qui peut être expliqué par des effets d'encombrement stérique de la molécule de porphyrine, produisant moins de possibilités d'accrochage à la surface. Pour contourner cette limitation, un espaceur de type diaminooctane a été utilisé de façon à introduire, au niveau de la surface de la cellulose, des espaceurs pour faciliter l'ancrage des molécules de porphyrine (voir *figure 7*). Suivant cette approche, un taux de recouvrement de la surface de plus de 90 % a pu être atteint.

Greffage de nanoparticules métalliques sur la cellulose

Le développement de matériaux hybrides, associant un polymère à des nanoparticules (NP) métalliques, suscite actuellement un exceptionnel intérêt. En effet, le nombre de publications associant « nanoparticules d'argent » et « cellulose » trouvées en Google Scholar dans la période entre 2000 et 2013 grandit exponentiellement, passant de quelques centaines à plus de 16 000. La majorité de ces travaux se réfère à la formation de nano-objets en solution.

Contrairement aux méthodes de réduction conventionnelles permettant de générer des NP d'argent dans une matrice de cellulose, on peut générer les NP d'or ou d'argent d'une façon sélective et contrôlée sur les zones modifiées de la surface des films de cellulose, tout en excluant la formation des NP en solution. Les NP ainsi générées sont liées chimiquement au substrat cellulosique, ce qui empêche leur détachement et augmente le temps de vie du matériau. Les NP sont obtenues à partir de sels, tels que le nitrate d'argent, un produit relativement peu cher par rapport à l'argent pur. Cette méthode est représentée sur la *figure 8*.

Dans le but de créer des sites de nucléation, une procédure de greffage chimique de diamines sur la surface de la cellulose a été utilisée. Pour cela, la surface de ces films est d'abord activée chimiquement par le CDI, ce qui permet de générer des groupements ester acyl-imidazole [14], où des diamines peuvent être greffées. Celles-ci constitueront les sites de nucléation privilégiés à partir desquels les NP d'argent vont croître par la réduction des ions Ag^+ (ou un autre ion métallique) induite par la cellulose. En outre, grâce à la complexation des groupements Ag^+ par les amines en surface, un ancrage chimique des NP à la surface est obtenu. La liaison chimique établie entre les amines libres à la surface du film et l'argent a été confirmée par IRTF en ATR/MIR. Ces analyses montrent que le spectre ATR/MIR d'un film de cellulose préalablement modifié avec des diamines (1,6-diaminohexanes), suivi d'une interaction de 2 secondes avec une suspension d'alkylcarboxylate d'argent, présente une bande centrée à 1 519 cm^{-1} qui correspond au complexe intermédiaire d'aminocarboxylate d'argent formé lors de la nucléation des NP d'argent. La croissance des NP sur les groupements amines est réalisée par la réduction des ions Ag^+, où la

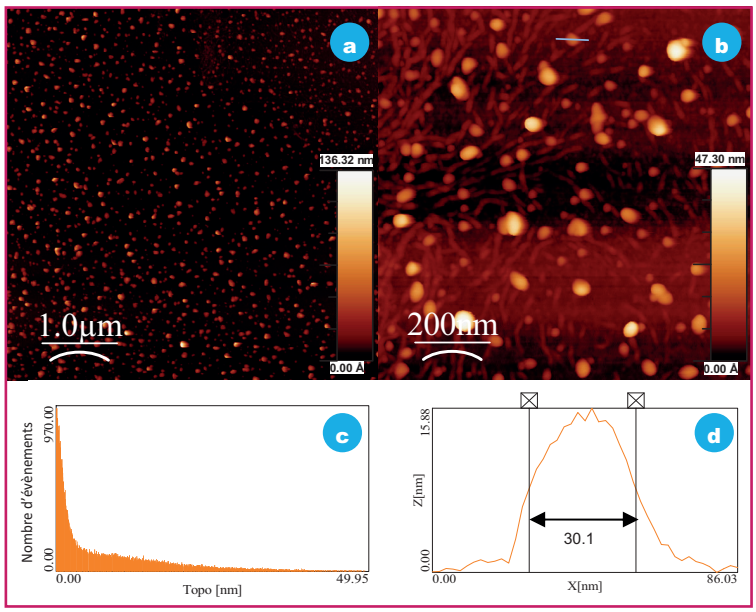


Figure 9 - GaAs/cellulose/diamine/$CH_3(CH_2)_{10}COOAg$. Images AFM (a) 5 x 5 µm^2 et (b) 1 x 1 µm^2 ; (c) histogramme des tailles des nanoparticules ; (d) section d'une nanoparticule signalée sur l'image (b).

cellulose est l'agent réducteur [15]. Par ailleurs, on a pu identifier par XPS la présence d'argent et mesurer sa concentration à la surface du film et, en plus, conclure qu'il se trouve dans un état métallique [13]. Finalement, la présence des NP sur la surface a été observée par AFM comme le montre la *figure 9*.

La méthode décrite ci-dessus a pu être appliquée à la cellulose sous la forme de films minces, fibres ou MFC. Les applications potentielles des systèmes hybrides cellulose/NP (Ag ou Au) sont multiples, en plus des tissus bactéricides déjà utilisés dans le domaine médical ou hospitalier (notamment pour des pansements stériles). On pourrait imaginer, entre autres, l'impression de circuits électroniques sur du papier, notamment pour la fabrication d'emballages intelligents qui interagissent avec leur environnement proche par reconnaissance chimique, ou comme récepteurs résistant à la prolifération bactérienne, ou encore son application dans la vectorisation de médicaments (nanomédecine).

Conclusions et perspectives

La possibilité d'étaler des films de cellulose permet de suivre en finesse la chimie de surface et apporte de nouvelles perspectives à sa fonctionnalisation, conduisant à des applications nouvelles et inattendues, entre autres le développement de nouveaux capteurs. Le greffage direct de nanoparticules en surface des fibres ouvre aussi de nouveaux essors technologiques. L'apparition de la nanocellulose a permis l'élaboration de matériaux innovateurs, créés à partir de microfibrilles ou de nanocristaux de cellulose. Tous les deux peuvent être fonctionnalisés avant d'être incorporés dans d'autres matériaux, en particulier dans des polymères pour constituer des composites aux propriétés spécifiques. Dans ce travail, les techniques d'analyse spectroscopiques de surface photonique et électronique alliées à la microscopie en différentes échelles et à la diffraction de rayons X ont permis d'approfondir, suivre et maîtriser la modification chimique des chaînes cellulosiques, en apportant un nouveau regard à l'utilisation de ce matériau millénaire.

Notes et références

(1) L'alfa tenacissima (de l'arabe *halfa*), stipe tenace ou sparte, est une plante herbacée vivace de la famille des poacées, originaire des régions arides de l'ouest du bassin de la Méditerranée (en Afrique du Nord, du Maroc à la Libye, et en Europe du Sud, surtout en Espagne et en Italie). Elle sert notamment à fabriquer des espadrilles ainsi que du papier d'impression de qualité.

(2) L'ITO (« indium tin oxide ») est un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2), dans la proportion massique typique de 90 % du premier et 10 % du second. Ce composé est incolore et transparent en couches minces, de jaunâtre à gris sous forme massique. La caractéristique principale de l'oxyde d'indium-étain est sa combinaison de conductivité électrique et de transparence optique.

(3) Un paramètre typique pour quantifier la qualité d'une surface est sa rugosité, souvent représentée par une moyenne quadratique R_q.

(4) La méthode du condensateur vibrant de Kelvin-Zisman est une technique qui permet de mesurer la différence de potentiel de contact entre deux surfaces. Ici, on relie la variation du travail de sortie à l'adsorption d'un gaz sur la surface modifiée du film de cellulose.

[1] de Butts E.H., Hudy J.A., Elliott J.H., Rheology of sodium carboxymethylcellulose solutions, *Ind. Eng. Chem.*, **1957**, *49*, p. 94.
[2] Voir l'article de revue : Kamel S., Ali N., Jahangir K., Shah S.M., El-Gendy A.A., Pharmaceutical significance of cellulose: a review, *Express Polym. Lett.*, **2008**, *2(11)*, p. 758.
[3] Voir : Thomas W., The practical application of microcrystalline cellulose in foods, *Gums and stabilisers for the food industry: interactions of hydrocolloids, Proceedings of an international conference* (Clwyd, Wales, juil. 1981), Pergamon, **1982**, p. 341.
[4] Payen A., Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux, *Compt. Rend.*, **1838**, *7*, p. 1052.
[5] Willstätter R., Zechmeister L., Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose, *I. Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1913**, *46*, p. 2401.
[6] Mabrouk A.B., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Boufi S., Highly transparent nanocomposite films based on polybutylmethacrylate and functionalized cellulose nanocrystals, *Cellulose*, **2013**, *20*, p. 1711.
[7] Schaub M., Wenz G., Wegner G., Stein A., Klemm D., Ultrathin films of cellulose on silicon-wafers, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, p. 919.
[8] Kontturi E., Thüne P.C., Niemantsverdriet J.W., Novel method for preparing cellulose model surfaces by spin coating, *Polymer*, **2003**, *44*, p. 3621.
[9] Rei Vilar M., Boufi S., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Chemical modification of semiconductor surfaces by means of nanometric cellulose films, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, p. 12792.
[10] Gartsman K., Cahen D., Kadyshevitch A., Libman J., Moav T., Naaman R., Shanzer A., Umansky V., Vilan A., Molecular control of a GaAs transistor, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *283*, p. 301.
[11] Parra V., Rei Vilar M., Battaglini N., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Boufi S., Rodríguez-Méndez M.L., Fonavs E., Muzikante I., Bouvet M., New hybrid films based on cellulose and hydroxygallium phthalocyanine: synergetic effects in the structure and properties, *Langmuir*, **2007**, *23*, p. 3712.
[12] Paul R., Anderson G.W., N,N'-carbonyldiimidazole, a new peptide-forming reagent, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, p. 4596.
[13] Boufi S., Rei Vilar M., Parra V., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Grafting of porphyrins on cellulose nanometric films, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 7309.
[14] Liebert T.F., Heinze T., Tailored cellulose esters: synthesis and structure determination, *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, p. 333.
[15] He J., Toyoki K., Aiko N., Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibres, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 4401 et réf. citées.

M. Rei Vilar

A.M. Ferraria

A.M. Botelho do Rego

S. Boufi

Manuel Rei Vilar (*auteur correspondant*) est ingénieur de recherche CNRS à l'ITODYS, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité[1].
Ana Maria Ferraria est postdoctorante et **Ana Maria Botelho do Rego**, professeure associée, au Centro de Química-Física Molecular (CQFM - IN) de l'Instituto Superior Técnico (IST), à l'Université de Lisbonne au Portugal[2].
Sami Boufi est professeur au Département de Chimie, LSME, à la Faculté des Sciences de Sfax en Tunisie[3].

1 ITODYS - UMR 7086 CNRS, Sorbonne Paris Cité, 15 Jean de Baif, F-75205 Paris. Courriel : manuel.rei-vilar@univ-paris-diderot.fr
2 Courriels : ana.ferraria@tecnico.ulisboa.pt ; amrego@tecnico.ulisboa.pt
3 Courriel : sami_boufi@yahoo.com