

Polysaccharide and lignin modification using reactive extrusion (REX)

MILOTSKYI Roman, BLIARD Christophe

¹ ICMR CNRS UMR 7312 URCA B18 UFR SEN BP 1039 F_51687 Reims cedex 2

Résumé Le projet présenté concerne le développement de nouvelles méthodologies de modification chimique utilisant les caractéristiques intensives de l'extrusion réactive [1-3] appliquées aux polymères de la biomasse. Les modifications chimiques couramment réalisées au niveau de la production industrielle sont réalisées en solution ou en grands batches [4] sont souvent complexes à conduire et parfois difficile à maîtriser. De plus elles ont des coûts énergétiques et environnementaux parfois importants (co-produits ou réactifs posant problèmes). Le projet consiste à étudier les paramètres de composition (polymères, plastifiants réactifs.) et d'analyser les conditions opérationnelles de la modification chimique conduit en milieu fondu dans l'extrudeur : taux d'hydratation, pression, température et cinétique et autres paramètres. Trois familles de biopolymères d'intérêt pour les grands secteurs de la bioraffinerie sont étudiées : amidon, cellulose et lignine. Dans un premier temps des échantillons de carboxyméthyl amidons avec différents degrés de substitution (DS) et de fortes efficacités réactionnelles (RE) ont été synthétisés en une étape par extrusion réactive. L'influence des paramètres de la réaction d'esterification ainsi que la géométrie des vis de the extrudeur sur le DS, la RE, la cristallinité ainsi que la viscosité a été déterminée. La cinétique réactionnelle a pu être étudiée à l'aide du mode de recirculation qui permet de moduler à façon le temps de résidence dans l'extrudeur. La mesure de la distribution des fonctions carboxyliques greffées sur le polymère a été déterminée par NMR et plusieurs autres techniques d'analyse.

Abstract The presented project involves developing new chemical modification methodologies using the intensive characteristics of reactive extrusion [1-3] applied to polymers from biomass. Chemical modifications commonly performed at industrial-level production in solution or in batches [4] are often laborious to implement and control, and in addition, suffer from energy and environmental cost problems (co-products, use of reagents posing problems). The project aims at studying the composition parameters (polymers, plasticizers, reagents), and secondly, examining the operating conditions of the chemical modification carried out in an extruder: hydration rate, pressure, temperature, kinetics and other parameters. Three families of biopolymers of interest to large sectors of biorefineries are analysed: starch, lignin and cellulose. In the first part the carboxymethyl starch (CMS) samples with a different degree of substitution (DS) and high levels of reaction efficiency (RE) were synthesized in one step using reactive extrusion. The influence of esterification reaction parameters and the screw geometry of the extruder on DS, RE, crystallinity as well as the viscosity was determined. The kinetics of the reaction were studied using a recirculating mode in the extruder, which provides different residence time of the extrudates. Using NMR spectroscopy and other techniques allowed to evaluate the distribution of the grafted functions in the polymer.

Références

- 1 - A. Ayoub, C. Bliard, *Starch/Stärke*, **2004**, 56, 513-519.
- 2 - S. Senturk-Ozer et al. *Bioresource Technology*, **2011**, 102 9068–9075
- 3 - P.N. Bhandari, D.D. Jones and M.A. Hanna, *Carbohydrate Polymer*, **2012**, 87, 2246-2254
- 4 - B. Xiao, X.F. Sun, R. Sun, *Polymer degradation and stability*, **2001**, 71, pp.223-231