CRMR
Centre de recherche sur
les matériaux renouvelables

Electrofilage de la lignine de *Miscanthus x giganteus* dans le diméthylsulfoxyde (DMSO)

Ekila Roland Jacks

Vous pouvez consulter l'article ici [1].

Introduction

L'électrofilage est une technique permettant la transformation des matériaux polymères en fibres de très faible diamètre, allant de l'échelle micrométrique à nanométrique [2,3]. Elle repose sur un procédé de filage électrique, dans lequel une source haute tension est utilisée pour étirer une solution polymère en fibres extrêmement fines [4]. Différents types de polymères peuvent être employés, mais face aux préoccupations environnementales liées à l'exploitation des ressources fossiles, l'attention se tourne de plus en plus vers les ressources lignocellulosiques, notamment la lignine [5-7]. Cette dernière est particulièrement intéressante en raison de sa structure aromatique unique, composée de trois types d'unités : le p-hydroxyphényle (H), le guaïacyl (G) et le syringyle (S) [8,9].

Dans la recherche d'une lignine de haute pureté, adaptée à l'électrofilage, notre étude s'est concentrée sur la transformation du *Miscanthus x giganteus* par procédé organosolv catalytique. Cette plante herbacée, très énergétique, possède une teneur en carbone relativement élevée [10,11]. L'électrofilage de la lignine nécessite sa solubilisation. De nombreux solvants peuvent être utilisés à cet effet, mais très peu sont écoresponsables [10-12].

Le diméthylsulfoxide, liquide organique hautement polaire, inodore et peu toxique, présente des avantages en tant qu'écosolvant pour le développement des produits

UNIVERSITÉ LAVAL | Faculté de foresterie, de géographie et de géomatique

biosourcés et a donc été choisi [12-14]. L'étude se concentre sur l'utilisation conjointe de la lignine et du diméthylsulfoxyde.

Méthodologie

Une approche méthodologique en trois étapes a été abordée pour l'élaboration de ce travail. La première étape a consisté en l'isolement de la lignine par le procédé organosolv, utilisant un solvant eau-éthanol et catalysé par le chlorure de fer (III). Une fois la lignine isolée, nous avons procédé à sa caractérisation à l'aide d'analyses spectroscopiques (FTIR et X-ray Photoelectron) et de chromatographies HPLC 1100 et 1200.

La deuxième étape a porté sur la solubilisation de la lignine dans le diméthylsufoxyde. Quatre concentrations en poids de lignine isolée ont été étudiées (55, 60, 62 et 63 %). Les propriétés rhéologiques des solutions isolées ont été déterminées, à savoir la viscosité, la conductivité et la tension de surface.

Après solubilisation, la dernière étape a consisté en l'électrofilage horizontal des différentes solutions. Pour cela, nous avons utilisé un système d'électrofilage de type Spellman CZE 1000R, équipé d'une alimentation haute tension, d'une pompe et d'une plaque en aluminium servant de collecteur. Une seringue de 1 mL munie d'une aiguille de 0,505 mm de diamètre a été employée pour ces expériences.

Les paramètres de l'électrofilage ont été les suivants : un débit compris entre 0,1 et 0,3 mL/h, une distance aiguille-collecteur variant de 5 à 30 cm et une tension appliquée entre 15 et 30 kV. L'humidité relative et la température n'étaient pas contrôlées et étaient respectivement proches de 40 % et 26 °C.

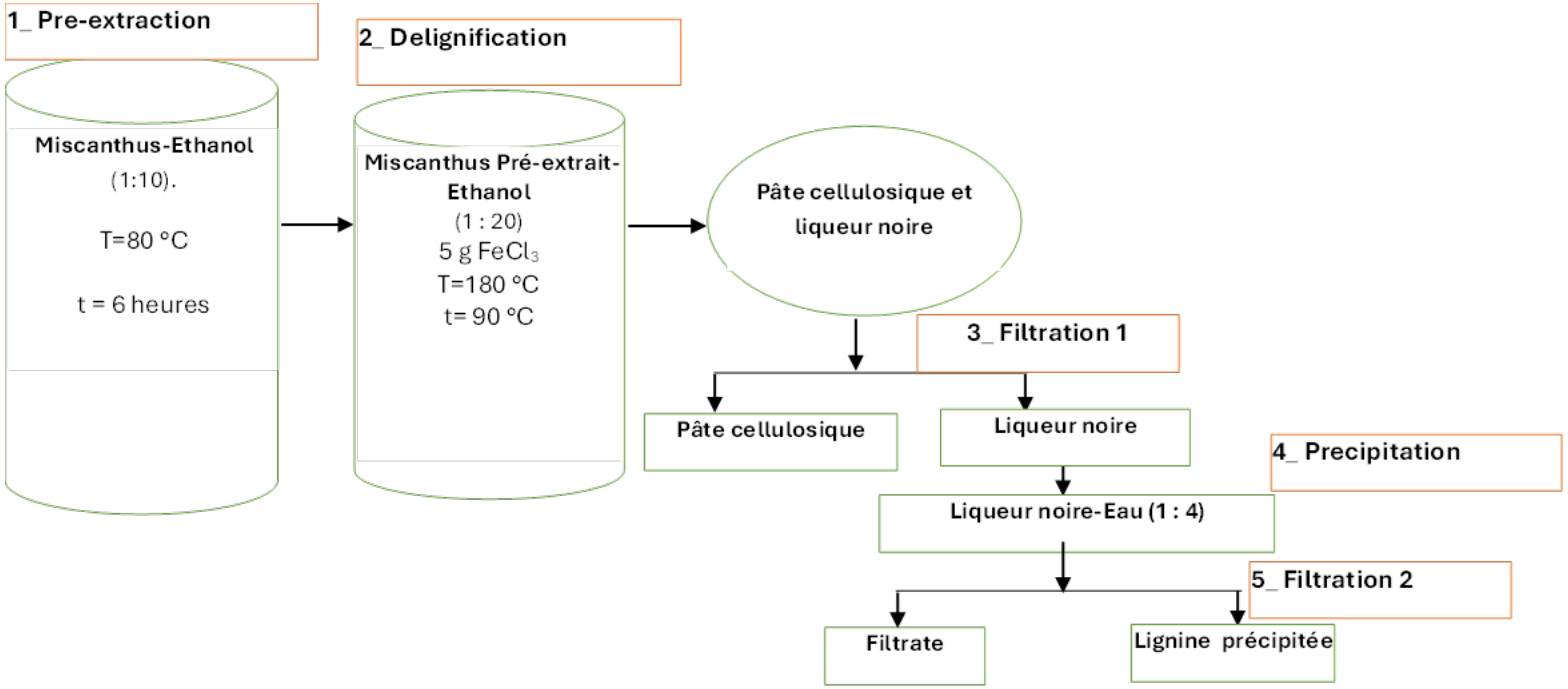

Figure 1. Schéma du procédé organosolv à l'eau-ethanol, catalysé par $FeCl_3$

Résultats et discussions

1. Isolement et caractérisation de la lignine

L'isolement de la lignine a été réalisé avec un taux de récupération de 52,2%, ce qui est supérieur à celui rapporté dans une étude précédente sur la même espèce et un procédé organosolv similaire [14]. Cette différence pourrait être attribuée au catalyseur employé. La pureté de la lignine était de 89,3 %, valeur inférieure à celles obtenues par Koumba et al., et Parot qui ont travaillé sur le même procédé mais avec des essences différentes [3,15]. Comparativement à des espèces et procédés similaires, la pureté de la lignine étudiée ici était toutefois supérieure à celle rapportée par Hamzah et al. [10].

Les impuretés identifiées étaient majoritairement des sucres de type glucose (4,49 %), fructose (1,29 %), rhamnose (0,22 %) et cellobiose (0,62 %). Les impuretés de type polysaccharides, biodégradables, influencent peu l'électrofilage et se solubilisent bien dans le diméthyl sulfoxyde [16, 17]. La matière minérale représentait environ 2 % des impuretés et son impact reste minime en raison de sa faible proposition.

La lignine isolée a présenté un poids moléculaire moyen, en nombre et en masse, respectivement de 1040 et 437 g/mol, avec un indice de polydispersité d'environ 2. Comparativement aux lignines issues du même procédé, ce poids moléculaire est assez faible et la dispersion de cette lignine semble moins importante [3, 15].

Selon l'analyse FTIR, les groupements dominants de cette lignine sont de type -CH_3, -OH, C=O, -C-O. La présence d'un groupement -N-H indique également la présence de composés azotés. L'analyse XPS a montré que cette lignine était composée de 74,2 % de carbone, 28,4 % d'oxygène et environ 1% d'azote, sans détection de soufre. Ces résultats confirment, en accord avec la littérature, l'abondance des liaisons de type C-H, C-C, C-O, ainsi qu'un faible pourcentage de composé N-C [16,17].

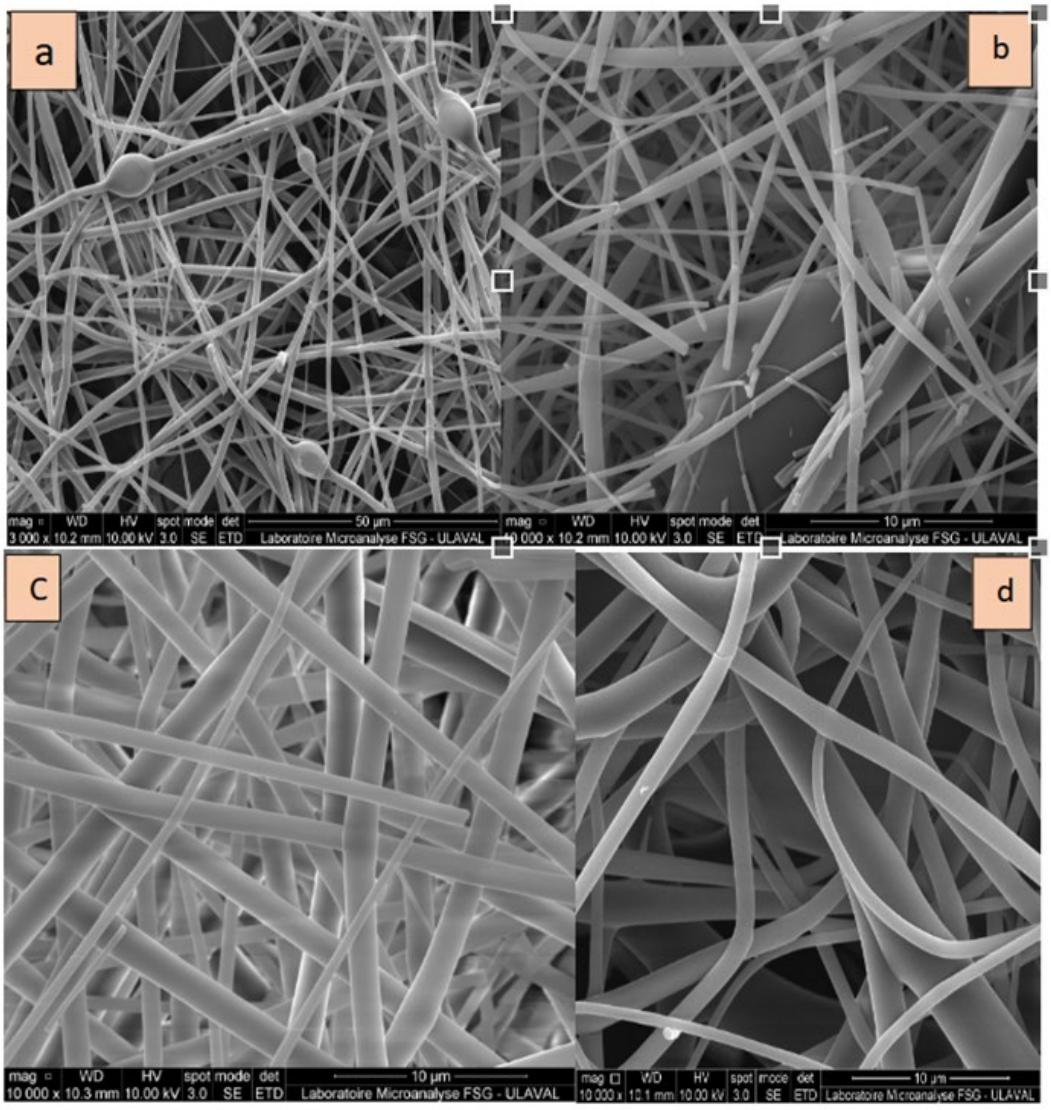

Figure 2. Image MEB des fibres de lignine obtenues à partir de différentes concentrations : a) 55 %, b) 60 %, c) 62 % et d) solution 63 %.

2. Analyse des solutions polymères

Dans le but d'étudier la formation et la qualité des fibres de lignine, nous avons solubilisé de la lignine de Miscanthus dans le diméthyl sulfoxyde pour obtenir quatre solutions de

concentrations, 55, 60, 62 et 63%. La solution à 55 % correspond au seuil minimal à partir duquel les fibres ont pu être obtenues, tandis que les trois solutions plus concentrées ont confirmé la formation des fibres avec des différences morphologiques observables.

Une analyse rhéologique a permis de déterminer les propriétés des solutions préparées. La viscosité a augmenté avec la concentration, passant de 4,3 à 284,3 Pa.s. Comme l'indique la littérature, l'augmentation de la concentration en polymère entraîne une élévation de la viscosité en raison du nombre croissant d'enchevêtrements entre les chaînes polymères [18].

En revanche, la conductivité et la tension de surface ont diminué avec l'augmentation de la concentration, passant de 0,95 à 0,11 µS/cm et de 27,2 à 20,8 mN/m. La conductivité électrique très faible du mélange lignine-DMSO pourrait être améliorée pour permettre l'utilisation de concentrations de polymères plus faibles [19].

Le diméthyldiméthyle sulfoxyde est un solvant peu volatil, la faible tension de surface des solutions ne favorise pas son évaporation complète et peut occasionner des éléments résiduels dans les fibres [5, 20].

Le diméthylsulfoxyde, étant un solvant peu volatil, combiné à la faible tension de surface des solutions, limite l'évaporation complète du solvant et peut entraîner la présence de résidus dans les fibres [5,20].

3. Electrofilage des solutions de lignine

L'électrofilage des quatre solutions de lignine a permis d'obtenir des fibres de lignine en fonction de la concentration utilisée. Ces différentes fibres ont présenté des caractéristiques distinctes, comme illustré à la figure 2. Pour les solutions à 55 et 60%, des fibres présentant des perles ont été observées (Figure 2a et 2b). La formation de ces perles est attribuée à une concentration insuffisante [20]. En revanche, les solutions à 62 et 63% ont donné des fibres bien formées, sans perles.

Le diamètre moyen des fibres était respectivement de 1,14, 0,6, 0,93 et 2,01 µm pour les solutions à 55, 60, 62 et 63 %. Ces résultats confirment les tendances rapportées dans

la littérature, selon lesquelles le diamètre des fibres évolue avec la concentration [21,22]. Les perles observées dans les fibres des solutions à 55 et 60% peuvent introduire des variations locales du diamètre, ce qui explique l'apparente augmentation du diamètre moyen pour la solution à 55 %.

L'analyse EDX couplée à la MEB a permis de déterminer la présence de soufre résiduel dans les fibres de lignine obtenues. Une diminution de la concentration en soufre a été observée avec l'augmentation de la concentration des solutions électrofilées. Les pourcentages de soufre résiduel étaient respectivement de 4,40, 3,20, 3,14 et 1,87% pour les solutions à 55, 60, 62 et 63%. Les paramètres de l'électrofilage ont été les suivants : un débit compris entre 0,1 et 0,3 mL/h, une distance aiguille-collecteur variant de 5 à 30 cm et une tension appliquée entre 15 et 30 kV. L'humidité relative et la température n'étaient pas contrôlées et étaient respectivement proches de 40 % et 26 °C.

La présence du soufre résiduel a été également confirmée par l'analyse FTIR des fibres de lignine électrofilées, qui a relevé un pic autour de 650 cm^{-1}, corroborant sa présence [11].

Conclusions

Dans ce travail, la lignine de *Miscanthus x giganteus* a été isolée par un procédé rentable, avec un taux de récupération de 52,2% et une pureté de 89,3 %. Présentant une teneur en carbone de 72,2 %, cette lignine se révèle particulièrement intéressante pour l'électrofilage.

L'utilisation du diméthyl sulfoxide, employé pour la première fois comme solvant de solubilisation de la lignine, a permis d'atteindre des concentrations suffisamment élevées pour réaliser l'électrofilage. Ce procédé a permis d'obtenir des fibres de lignine présentant différentes caractéristiques morphologiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les concentrations de 62 et 63 %.

La concentration de 63 % apparaît comme la plus favorable pour produire des fibres présentant une faible teneur en soufre résiduel, bien que ces fibres présentent un diamètre moyen légèrement plus élevé.

CRMR
Centre de recherche sur
les matériaux renouvelables

Références

1. **Ekila, R. J., Stevanovic, T., & Rodrigue, D.** (2025). Electrospinning of *Miscanthus x giganteus* Organosolv Lignin in Dimethyl Sulfoxide (DMSO). *Polymers, 17*(12), 1695. https://doi.org/10.3390/polym17121695.

2. **Jin, Y.; Lin, J.; Cheng, Y.; Lu, C.** (2021). Lignin-Based Hight performance by textile spinning technique. *Materials*, 14, 3378.

3. **Parot, M.; Denis, R.; Stevanovic, T.** (2022). Electrospinning of softwood Organosolv Lignin Whithout Polymer. *ACS Sustainable chemistry & Eng*, *11*, 607-613.

4. **Zang, Chaofeng et Wang, Feng.** (2022). *Lignin conversion catalysis: Transformation to aromatic chemicals.* Weinheim: Wiley-VCH

5. **Facchi, D P, Souzza, P.R, Almeida, V.C.; Bonaté, E.G.; Martins, A.F.** (2021). Optimizing the Ecovio and Ecovio/Zein soolution parameters to achieve electrospinnability and provide thin fibers. *J Mol. Liq.* **2021**, 321, 114476.

6. **Cho, M.; Ji,L.; Johson, A.M.; Potter, S.; Mansfield, S.D.; Renneckar, S.** (2020). High performance electrospun carbon nanofiber mats derived from flax ligninin. Ind. crops Prod, 155, 112833.

7. **Khan, I.; Hararat, B.; Fernando, G.F.** (2021). Improved procedure for electro-spinning and carbonization of neat of neat-solvent fractionated softwod Kraft lignin. Sci Resp, 11, 16237.

8. **Stevanovic, Tatjana et Perrin, Dominique.** (2009). *Chimie du bois.* 1 ere. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes.

9. **Roman, J.; Neri, W.; Derré, A.; Poulin, P.** (2019). Electrospun lignin-based twisted carbon nanofibers for potentiel microelectrodes applications. Carbon 2019, 145, 556-564.

10. **El Hage, R.** (2010). Prétraitement du Miscanthus x giganteus/ Vers une valorisation optimale de la biomasse Lignocellulosique, Université de Lorraine: Nancy, France; Availalable online: https//www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php (acessed on March 2025).

11. **Huang, C.; Thomas, N.L.** (2018). *Fabricating porous poly(lactic acid) fibres via electrospinning. Eur. Polym. J.* 2018, 99, 464-476.

12. **Grote, T.; Storck, J. L.; Dotter, M.; Ehrmann, A.** (2020). Impact of Solid Content in the Electrosinning Solution on the physical and chemical properties of Polyacrylonitrile (PAN) nanofibrous. Mat. Tesktilec, 63, 225-232.

13. **Corporation, Gaylord Chemical.** *Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Physical Properties.* 2005. 101.

14. **Hamzah, M.H.; Bowra, S; Cox, P.** (2020). Effects of Ethanol Concentration on Organosolv Lignin Precipitation and Aggregation from Miscanthus x giganteus. Processes, 8, 845.

15. **Koumba-Yoya, G.; Stevanovic, T.**(2T. (2016). New biorefinery strategy for High purity lignin Production. Chem Sel, 1, 6562-6570. https://doi.org/10.1002/slct.201601476

16. **Dehnad, D.; Ghorani, B.; Emadzadeh, B.; Zhang, F.; Yang, N.; Jafari, S.M.** (2023). Electrospinning of legumes proteines: Fondamentals, fiber production, characterization and applications with a focus on soy proteins. Food Hydrocall, 151, 109795.
17. **Kumar, Y.; Chaunan, D. K.** (2016). An Efficient Approch of Fourier Transform infrared Spectroscopy for Analysis of Lignin Derivates in the Vertebraria indica Royle. *Natl. Acad. Lett.* 39, 291-294.
18. **Dodero, A.; Brunengo, E.; Allosioi, M.; Sionkowska, A.; Vicini, S.; Castellano, M.** (2020). Chitosan-based electrospun membranes: Effects of solution, coagulant and crosslinker. Carbohydr. Polym, 2035, 115976.
19. **Gregory, W.P., Thomas, H.E. (2020).** Impact of zinc salt counterion on poly(ethylene oxide) solution viscosity, conductivity, and ability to generate electrospun MOF/nanofiber composites. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386122003032.
1427Da5460d8a00f3172a03484620044
20. **Tampau, A.; Gonzàlez-Martinez, C.; Chiralt, A.** (2020). Polylatic acid-based materiels encapulating carvacrol obtained by solvent casting and electrospinning. *Food Sci, 85, 1177-1184.*
21. **Koshe, S.; Grabow, N.; Schmitz, K.P.; Eickner , T. (2017).** *Electrospinning of polyimide nanofibers-effects of working parameters on morphology. Curr. Dir Bio,med .* ***2017,*** *687-690.*
22. **Xie, W.; Fu, X.; Wang, Y.D.; Wang, G.; Chen, X.** (2019). Fabrication of bioactive glass containing nanocomposite fibers by combinaison of electrospinning and phase separation. Mater, Lett, 248, 185-188.