

HOAREAU Jean-Michel

LEDOUX Valentin

Rapport de veille technologique :

« Un nouveau procédé pour produire des nanofibrilles de cellulose : l'extrudeuse bi-vis »

Introduction :

Au-delà de la production de papier, les fibres de celluloses sont une réserve de nanomatériaux, comme les nanofibrilles, aux propriétés innovantes, que ce soit mécanique ou antimicrobienne. Ces nanofibrilles de cellulose, que l'on appellera NFC dans ce rapport, sont en effet contexte à de nombreux domaines de recherche, en raison de leurs larges champs d'application possibles. Cependant, même si ces matériaux commencent à être produits industriellement, il reste des problèmes à résoudre au niveau de leur production, que ce soit d'un point de vue énergétique ou la nécessité de réaliser le procédé en batch. Ainsi, la reconversion de machines utilisées dans d'autres domaines industriels peut être une réponse durable aux traitements nécessaires à l'élaboration de ces nanofibrilles. Ainsi, le procédé de production de NFC par une extrudeuse bivis peut sembler être une alternative innovante et appropriée à cette nouvelle démarche. Nous répondrons cette problématique et justifierons la légitimité d'utiliser ce procédé pour concurrencer les autres méthodes actuelles, en développant, d'un point de vue technique, la compatibilité entre NFC et extrudeuse bivis, ainsi que le contexte économique présent et futur de l'utilisation des NFC et d'une possible ouverture de ce marché sur le procédé bivis.

Table des matières

A.	Partie technique	7
I.	Méthodes de production et application des NanoFibrille de Cellulose.....	7
1.	Définitions des NFC	7
	<i>Figure 1 : Formule topologique de la cellulose, avec numérotation des carbones</i>	<i>7</i>
	<i>Figure 2: Description des différentes échelles de structures du bois.....</i>	<i>7</i>
	<i>Figure 3 : Description annotée des CNF.....</i>	<i>8</i>
	<i>Figure 4: Mode de production succinct des MFCs.....</i>	<i>9</i>
	<i>Figure 5 : Transformation de la matière végétale en CNF</i>	<i>10</i>
2.	Méthode de production actuelle des CNF.....	10
a.	Les systèmes d'homogénéisation Gaulin ® ou GEA (respectivement de APV et NiroSoavi)	10
	<i>Figure 6 : Traitement mécanique par homogénéisation</i>	<i>11</i>
b.	Le Microfluidizer ® (Microfluidics Inc).....	11
	<i>Figure 7: Traitement par Microfluidizer</i>	<i>11</i>
c.	Le dispositif Moulin ® (Masuko)	11
	<i>Figure 8 : Supermass colloider Masuko.....</i>	<i>12</i>
i.	Cryocrushing.....	12
ii.	Prétraitement chimique	12
	<i>Figure 9: Etapes de production de CNF Tempo</i>	<i>13</i>
	<i>Figure 10 : Réaction enzymatique sur les nanocelluloses</i>	<i>14</i>
3.	Application et contraintes des différents modes de production des NFC	14
	<i>Figure 11:Consommation énergétique en fonction du procédé.....</i>	<i>15</i>
	<i>Figure 12 : Schéma d'une bi-vis</i>	<i>16</i>
	<i>Figure 13: Extrudeuses bi-vis co-rotative (a) et contre-rotative (b) [6].....</i>	<i>17</i>
	<i>Figure 14: Coupes des différentes géométries de vis de pétrissage co-rotatives [10]....</i>	<i>18</i>
	<i>Figure 15: Les différentes géométries de vis à cannelures hélicoïdales [11].....</i>	<i>18</i>
	<i>Figure 18: Caractéristiques des extrudeuses Kerke Extruder [14]</i>	<i>21</i>
	<i>Figure 19: Caractéristiques des extrudeuses hautes performances Useon Extrusion [4]</i>	<i>21</i>
	<i>Figure 20: Rappel des procédés mécaniques de production de NFC</i>	<i>22</i>
	<i>Figure 21 : Utilisation de l'extrudeuse bi-vis pour produire des CNF.....</i>	<i>23</i>
	<i>Figure 22 : Propriétés mécaniques de films NFC préparé par casting ou filtration sous vide (adapté de Lavoine et al. 2012).....</i>	<i>24</i>

	<i>Figure 23: Graphique montrant l'influence sur la taille des particules du nombre de passage dans la bi-vis</i>	25
	<i>Figure 24: Propriétés mécaniques en fonction du nombre de passages dans la bi-vis</i> ..	25
B.	Partie économique.....	26
I.	Etude du marché et analyse concurrentielle des procédés de production des NFC ...	26
1.	Caractérisation du marché des NFC	26
	<i>Figure 25 : Nombre de brevets déposés au sujet des nanocelluloses chaque année</i>	27
	<i>Figure 26 : Poids des nanofibrilles de cellulose sur le volume total de nanocelluloses produites en 2014 [17]</i>	27
	<i>Figure 27 : Evolution du marché mondial de nanocelluloses de 2015 à 2021 [23]</i>	28
	<i>Figure 28 : Répartition par continents de la production mondiale de nanocelluloses [24]</i>	29
	<i>Figure 29 : Diagramme de porteur de l'extrusion de NFC (voir annexe pour plus de lisibilité)</i>	30
3.	Chaîne de valeur.....	32
	<i>Figure 30 : Chaîne de valeurs du procédé bivis dans la production de NFC</i>	32
II.	Perspectives d'évolution du marché des NFC	32
1.	Restrictions législatives et réglementaires.....	32
a.	Réglementation de l'Union européenne sur les nanomatériaux.....	32
b.	Règlementations nationales sur les nanomatériaux.....	33
2.	Variables essentielles et facteurs clés de développement.....	34
	<i>Figure 31 : Variables essentielles caractérisant le procédé bivis dans l'extraction de NFC</i>	34
	<i>Figure 32 : Principaux acteurs dans le marché des NFC à travers le monde</i>	35
	<i>Figure 33 : Facteurs de développement suivant leur importance</i>	35
3.	Matrice SWOT.....	35
	<i>Figure 34 : Schéma de principe d'une matrice SWOT</i>	36
	<i>Figure 35 : Matrice SWOT du procédé de production de NFC par une extrudeuse bivis</i>	36
	<i>Figure 36 : Diagramme de répartition probabiliste de scénario</i>	37
a.	Scénario tendanciel (65%)	37

<i>b. Scénario optimiste (17%)</i>	39
<i>Figure 38 : Répartition de la probabilité des hypothèses du scénario optimiste</i>	39
<i>c. Scénario pessimiste (18%)</i>	40
<i>Figure 39 : Répartition de la probabilité des hypothèses du scénario pessimiste</i>	40
<i>Conclusion</i>	42
<i>Bibliographie :</i>	43
<i>Annexe :</i>	46

Sommaire :

A) *Partie technique*

I) Méthodes de production et application des NanoFibrilles de Cellulose

- 1) Définitions des NFC*
- 2) Méthode de production actuelle des NFC*
- 3) Application et contraintes des différents modes de production des NFC*

II) Principe de fonctionnement et opérations applicables d'une extrudeuse bi-vis

- 1) Extrusion et définition d'une extrudeuse*
- 2) Principe d'une extrudeuse bi-vis*
- 3) Opérations applicables par une extrudeuse bi-vis*
- 4) Caractéristiques d'une extrudeuse bi-vis*

III) Application de la bi-vis à la production de NFC

- 1) Compatibilité de l'extrudeuse bi-vis avec la production de NFC*
- 2) Exemple de protocole expérimental et effet sur les fibres*

B) *Partie économique*

I) Etude du marché et analyse concurrentielle des procédés de production des NFC

- 1) Caractérisation du marché des NFC*
- 2) Diagramme de Porter centré sur l'utilisation d'une extrudeuse pour la production de NFC*
- 3) Chaîne de valeur*

II) Perspectives d'évolution du marché des NFC

- 1) Restriction législative et réglementaire*
- 2) Variables essentielles*
- 3) Matrice SWOT*
- 4) Scénarios sur les évolutions possibles du marché des NFC*

Conclusion

Bibliographie

A. Partie technique

I. Méthodes de production et application des NanoFibrille de Cellulose

1. Définitions des NFC

La cellulose est le biopolymère le plus abondant dans la nature. Sa production annuelle est d'environ 10^{11} tonnes par an. Découverte et isolée par Anselme Payen en 1838, elle a connu depuis de nombreuses applications dans l'industrie.

La cellulose est le composant principal des cellules des plantes. Elle se présente sous la forme d'un polysaccharide $(C_6H_{10}O_5)_n$ composée de chaînes linéaires glycosidique beta 1,4. Le nombre de molécules de glucose correspond au degré de polymérisation DP. Ces molécules de cellulose longues et fines sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes formant ainsi des macrofibrilles.

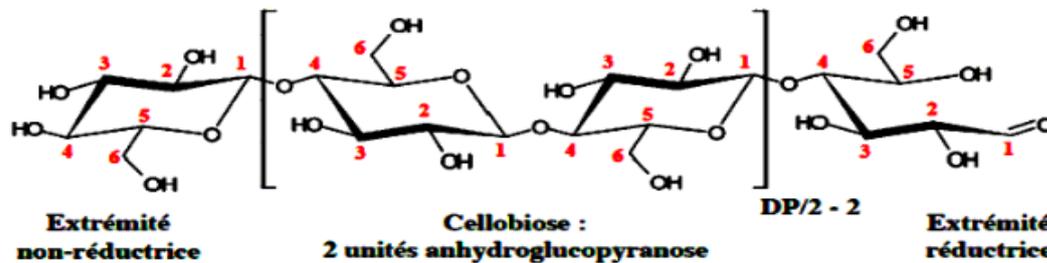


Figure 1 : Formule topologique de la cellulose, avec numérotation des carbones

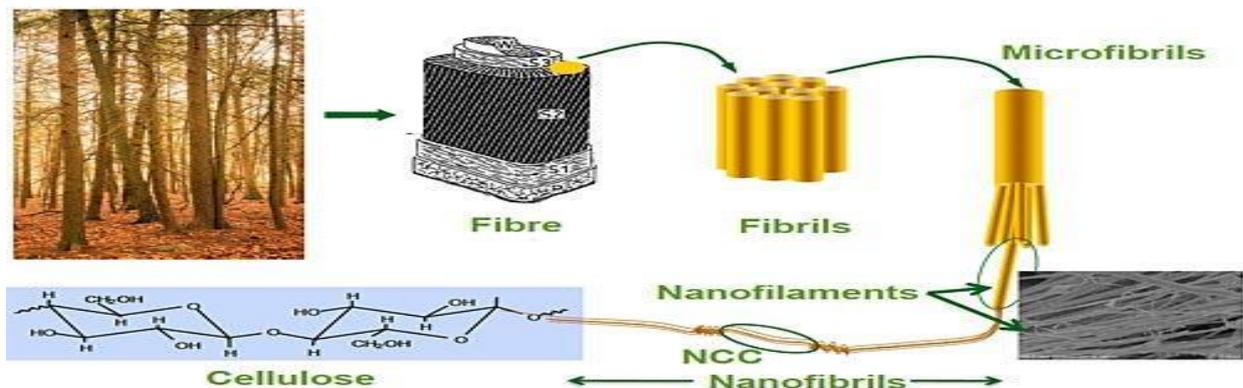
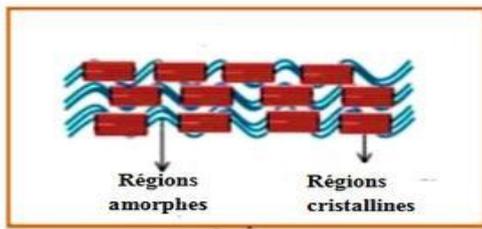


Figure 2: Description des différentes échelles de structures du bois

Le terme « nanofibres » se rapporte à des dimensions situées entre 1 et 100 nm. Les NFC sont des nanoparticules allongées et flexibles qui sont composées de microfibrilles de cellulose individualisées allant de 5 à 50 nm de largeur et quelques microns de longueurs.

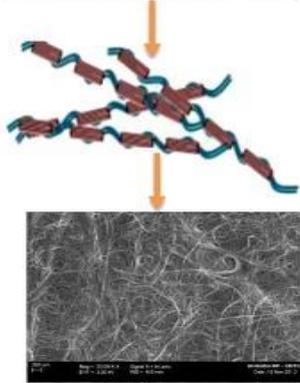
Les Principales revues :

Kalia et al (2014)
Missoum et al (2013)
Lavoine et al (2012)
Isogai et al (2011)
Moon et al (2010)
Siqueira et al (2010)



Traitement mécanique

Nanofibrilles de cellulose (NFC)



Les principaux paramètres :

Prétraitement
Procédé

Dénomination dans la littérature :

Microfibrillated cellulose (MFC)
Microfibrils of cellulose (MFC)
Cellulose microfibrils
Cellulose nanofibers (CNF)
Nanofibrils of cellulose (NFC)
Nanofibrillated cellulose (NFC)
Nanofibrillar cellulose (NFC)
TEMPO oxidated cellulose nanofibrils (TOCN)

Dimensions :

- *Longueur* $\geq 1\mu\text{m}$
- *Diamètre* : 5-50 nm

Figure 3 : Description annotée des CNF

Pour fabriquer des nanocelluloses, il faut d'abord mettre les fibres de cellulose obtenues par traitement physique (broyage mécanique) ou techniques thermo-physico-chimiques (thermo-hydrolyse, explosion à la vapeur, APEX...) en suspension. On élimine d'abord la lignine et les hémicelluloses par :

- traitement alcalin à 80°C et NaOH 4%
- traitement de blanchiment à 80°C, dans une solution tampon à pH=4,8 de NaClO₂.

Ils subissent ensuite un traitement mécanique (il sera décrit par la suite) pour obtenir les microfibrilles..

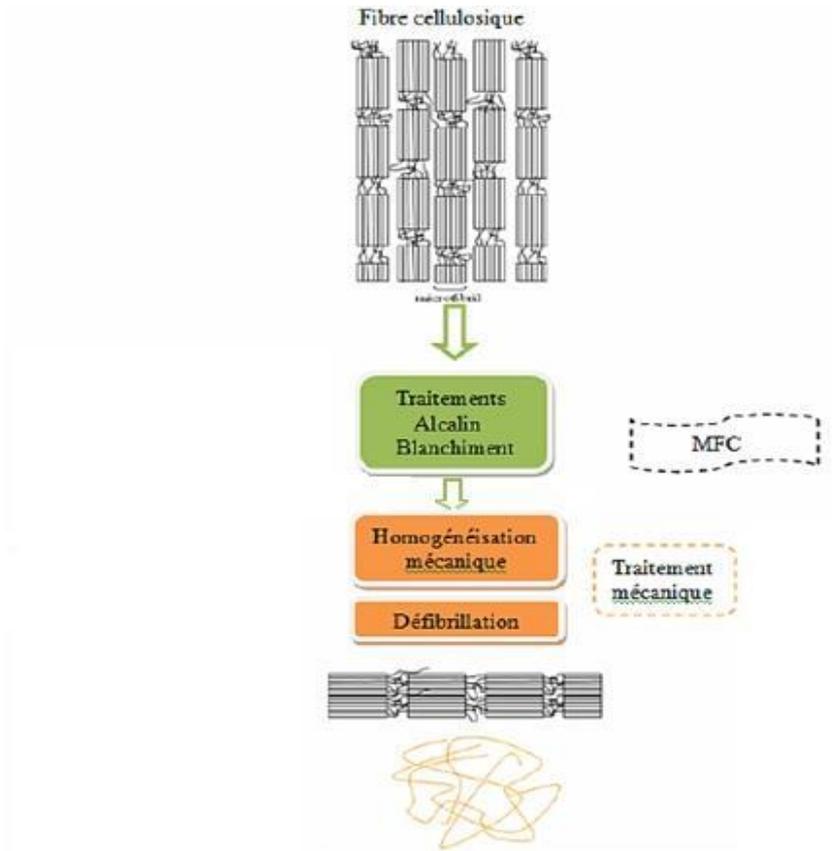


Figure 4: Mode de production succinct des MFCs

Les terminologies présentes dans la littérature scientifique sont : NanoFibrilles de cellulose, nanofibres et agrégats de microfibrilles.

Les microfibrilles de cellulose (MFC) sont constituées de parties amorphes et cristallines. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

- Diamètre : 50-100 nm
- Longueur : 1000-2000 nm
- Module de Young : 70 GPa
- Surface spécifique : 10-100 m²/g

Les NFC peuvent être assimilés à un matériau cellulosique composé de cellulose moyennement dégradées ayant une surface spécifique importante obtenue par homogénéisation : traitement mécanique qui fractionne les particules en suspension).

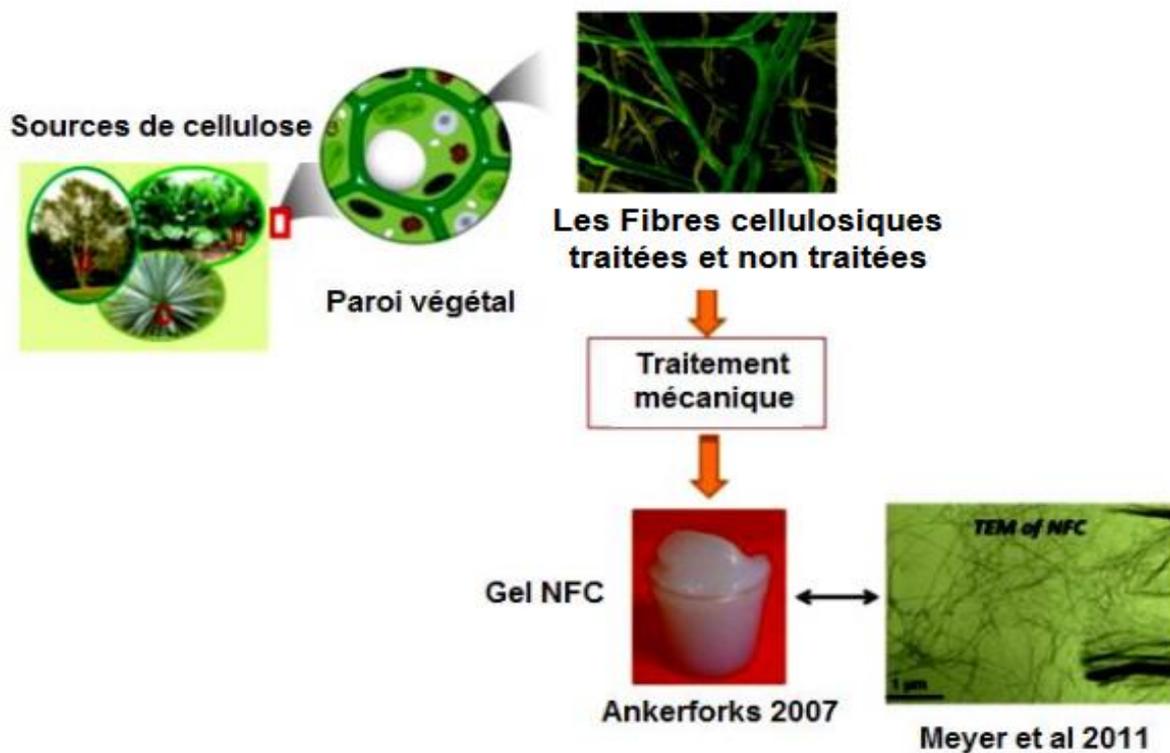


Figure 5 : Transformation de la matière végétale en CNF

2. Méthode de production actuelle des CNF

Pour préparer les nanofibrilles il faut fournir l'énergie mécanique nécessaire pour éclater les fibres en détruisant les liaisons hydrogènes qui permettent la cohésion des fibres (environ 20 MJ).

Traitement Mécanique: actuellement il existe 3 grandes familles de dispositifs permettant la production de NFC :

- a. **Les systèmes d'homogénéisation Gaulin® ou GEA (respectivement de APV et NiroSoavi)**

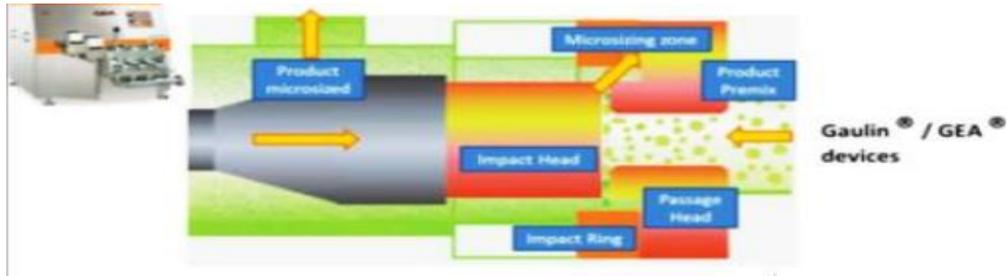


Figure 6 : Traitement mécanique par homogénéisation

La suspension de cellulose est pompée à travers des vannes et est par la suite injectée dans des pistons. L'opération est réalisée plusieurs fois où les fibres subissent un cisaillement élevé et de fortes forces d'impact sur une valve d'homogénéisation et un anneau de choc.

b. Le Microfluidizer® (Microfluidics Inc)

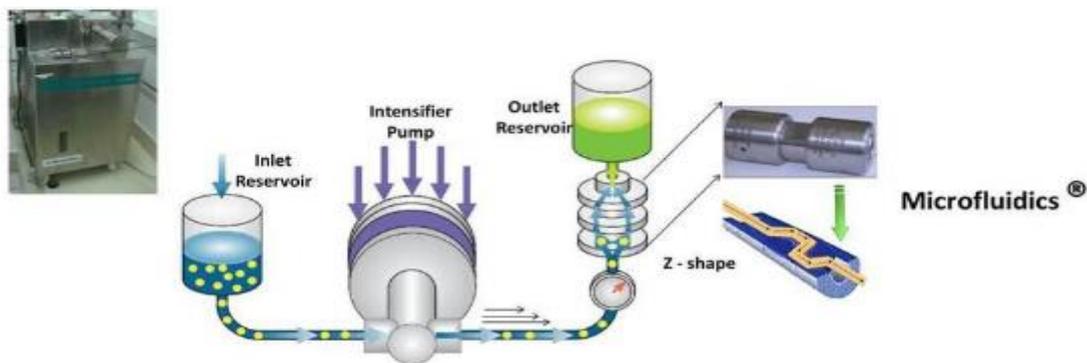


Figure 7: Traitement par Microfluidizer

Dans ce cas-là, les fibres sont injectées sous pression à travers des micro-canaux de géométrie fixe à des vitesses très élevées dans une chambre d'interaction. Plus la chambre sera petite, et plus le degré de fibrillation sera important.

c. Le dispositif Moulin® (Masuko)

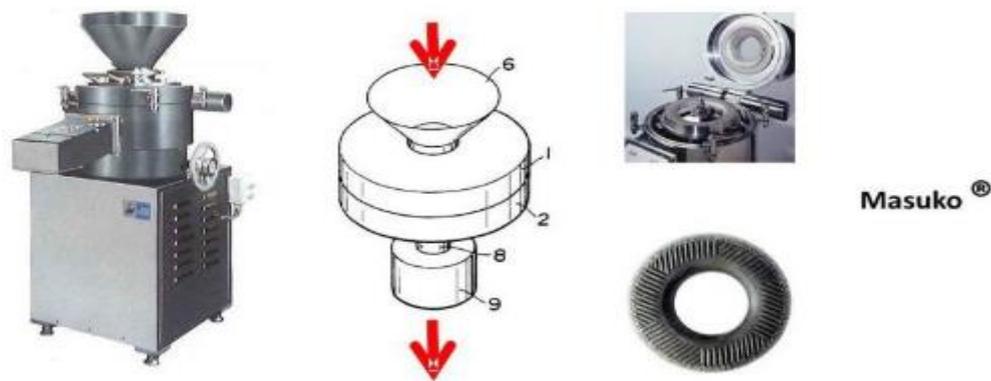


Figure 8 : Supermass colloider Masuko

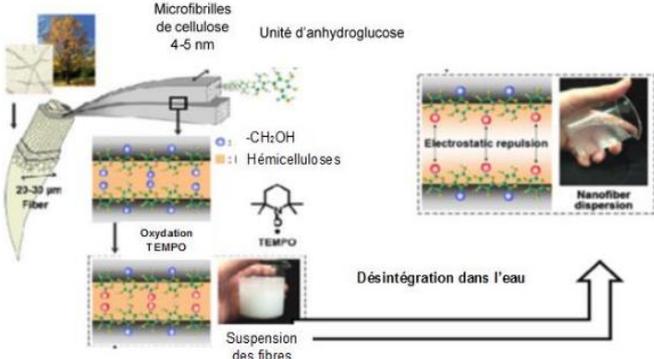
Ce dispositif est développé par Masuko ©, les fibres passent entre deux pierres de meulage, qui conduit à la décomposition de la structure de la paroi cellulaire par la force de cisaillement générée par les deux meules (rotor / stator). On obtient avec cette méthode des NFC avec une large distribution de taille c'est pourquoi il est souvent couplé à des traitements tels le cryobroyage développé par la suite. Pour améliorer le rendement de ces procédés, on peut faire subir à la pâte des prétraitements chimiques/enzymatiques afin de réduire les contraintes à appliquer sur les fibres et donc la consommation énergétique et l'impact négatif sur les fibres.

i. Cryocrushing

On peut parler ici de sorte de prétraitement, en effet les fibres sont congelées dans de l'azote liquide et sont soumises par la suite aux forces de cisaillement dans les désintégrateurs. Le fait d'avoir gelé les fibres permet d'appliquer une pression supplémentaire sur les parois cellulaires qui finissent par se briser, libérant ainsi les microfibrilles de cellulose. Les fibres cryocrush peuvent par la suite être dispersées dans de l'eau afin d'obtenir la solution de NFC.

ii. Prétraitement chimique

Pour rendre plus simple les traitements mécaniques, l'ionisation de la surface des microfibrilles est nécessaire. L'oxydation de la cellulose va conduire à la formation de groupes fonctionnels tels que les aldéhydes, cétones et acides carboxyliques.

Type d'oxydation	Procédé, Avantages et/ou Inconvénients
Périodate de sodium	Ouverture de cycle en C2-C3 avec fonctionnalisation de ces sites pH 2-5
Peroxyde d'azote	Oxyde l'alcool primaire de la cellulose. Conduit à des acides carboxylique Pas totalement sélectif et diminution des propriétés mécaniques (fonction acide et carbonyle trop importante) pH 4-5
Oxygène et Peroxyde d'hydrogène	Agit sur les hydrates de carbone. Formation de fonction peroxyde sur la chaîne cellulosique Réduit le DP de la cellulose et entraîne des réactions parasites pH 3-5
Ozone	Fort pouvoir oxydant. Attaque le C-H en alpha du C=O dans la cellulose. Oxydation en aldéhydes en Acide carboxylique. <ul style="list-style-type: none"> - Si pH basique : dépolymérisation de la cellulose - Si pH acide : diminution de la dégradation de la chaîne
<p style="text-align: center;">Tempo (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl radical)</p>	<p>Peut-être régénéré in situ. Oxydation très sélective, pas de réaction parasite ou dépolymérisation. Diminue l'adhérence entre les microfibrilles sans les séparer. Temps de 10 jours à pH 9-11 Films obtenus très transparents très rigides et de basse densité.</p>  <p style="text-align: center;"><i>Figure 9: Etapes de production de CNF Tempo</i></p>

iii. Pré-traitement enzymatique

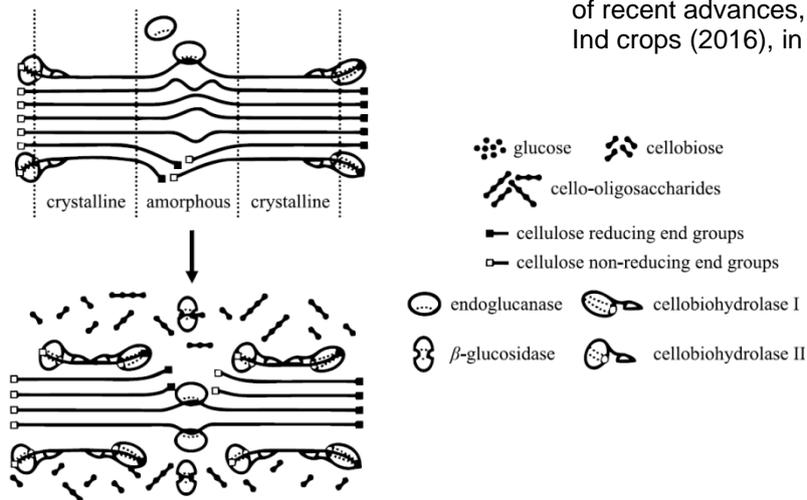


Figure 10 : Réaction enzymatique sur les nanocelluloses

Ce traitement est semblable à une hydrolyse acide. Elle permet de réduire grandement la consommation d'énergie car la cellulose est dégradée par une série de cellulases qui hydrolysent les zones amorphes de la cellulose

Même à faible concentration, les enzymes sont très efficaces, sans diminuer pour autant la masse molaire ni la longueur.

3. Application et contraintes des différents modes de production des NFC

La production actuelle de NFC connaît de vraies limitations :

- Production uniquement en Batch ne permettant pas de produire en continue et donc augmentant les coûts.
- Grande consommation énergétique (voir graphique qui suit)
- Le procédé mécanique n'a pas un rendement très élevé (A voir)

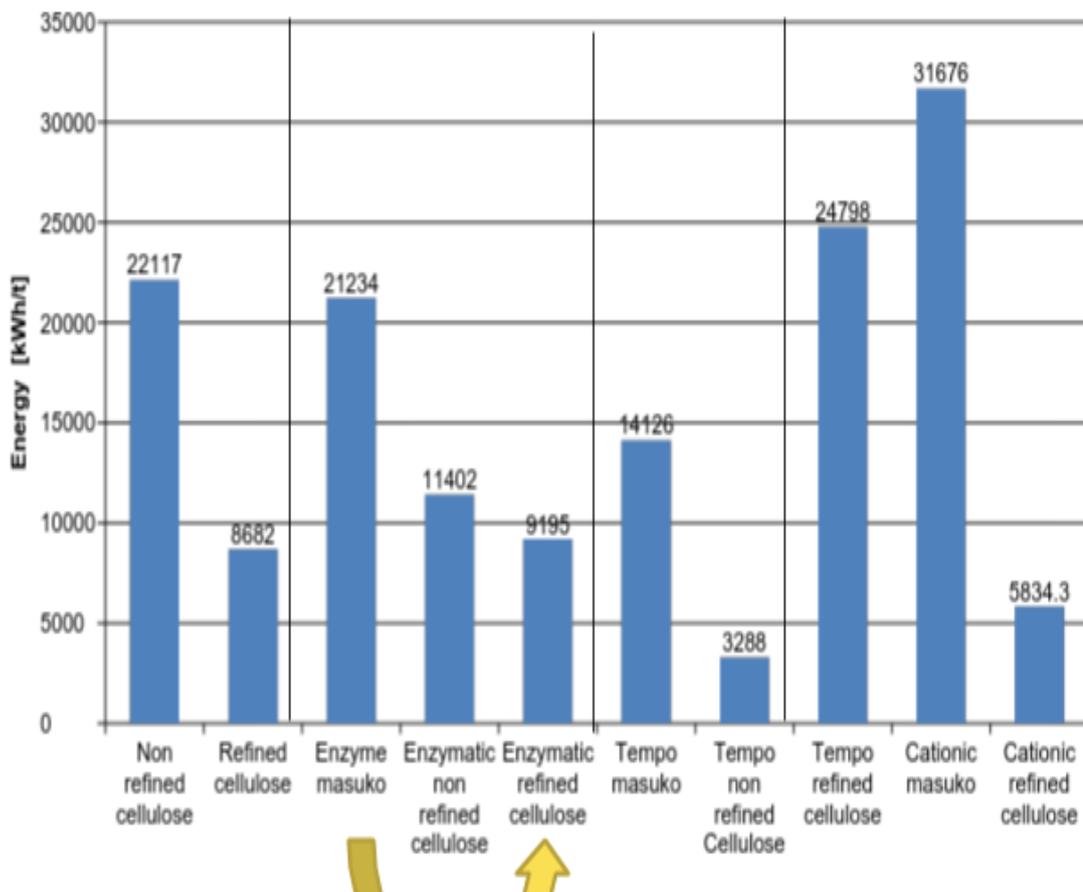


Figure 11: Consommation énergétique en fonction du procédé

Ces différents procédés mécaniques sont de réels gouffres énergivores. Dans une politique actuelle de réduction des dépenses énergétiques, il convient de réduire cette consommation énergétique par de nouveaux procédés de préparation des NFC tels la bi-vis à extrusion.

II. Principe de fonctionnement et opérations applicables d'une extrudeuse bi-vis

1. *Extrusion et définition d'une extrudeuse :*

L'extrusion est un procédé de mise en forme d'une matière visqueuse, généralement plastique, par traitement mécanique, et dans plusieurs cas, également thermique. Un matériau compressé, en le rendant visqueux pendant le processus de transformation, peut être alors formé, à l'aide d'une filière par exemple, en lui appliquant des contraintes précises.

L'extrusion se fait donc avec des machines transportant de la matière, en lui appliquant donc des contraintes et en lui apportant de la chaleur, dans le cas d'un

traitement thermique.

2. Principe d'une extrudeuse bi-vis

L'extrudeuse bi-vis est une machine composée de deux vis parallèles contre ou co-rotatives, à l'intérieur d'un fourreau. Elle comprend une entrée de matière première, et une sortie de la matière extrudée, qui donne souvent sur une filière pour former le matériau, comme c'est le cas pour des polymères ou des pâtes alimentaires. L'extrudeuse bi-vis permet, en continu, le transport, le mélange, la fusion (à l'aide d'éléments chauffant à l'extérieur du fourreau), la compression, le cisaillement, le pompage du ou des matériaux initiaux, en raison des forces exercées sur ceux-ci entre les motifs des vis. [1]

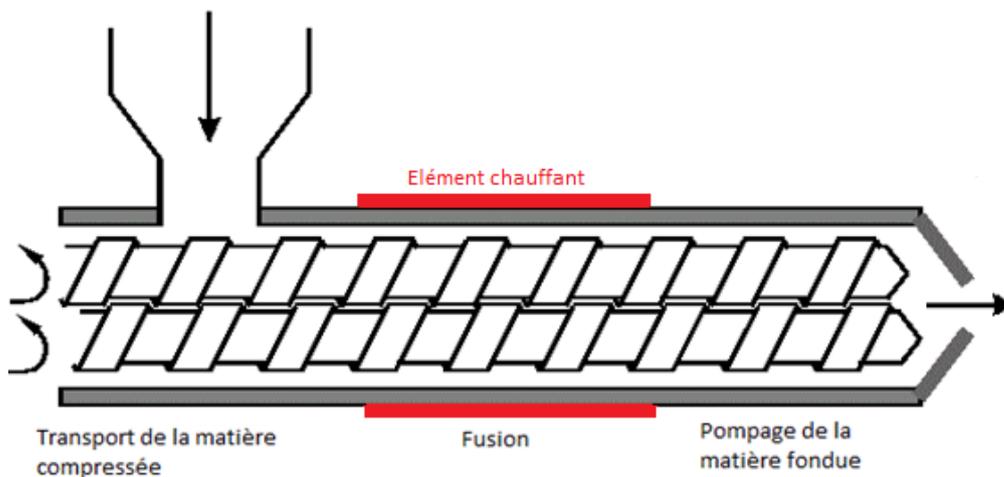


Figure 12 : Schéma d'une bi-vis

Les extrudeuses bi-vis se différencient suivant le sens de rotation de ces vis. Si ses vis tournent dans la même direction, c'est une extrudeuse co-rotative. Si ses vis tournent dans une direction opposée, il s'agit d'une extrudeuse contre-rotative. Le sens de rotation implique des géométries particulières des vis. Les vis d'une extrudeuse co-rotatives sont identiques et décalées l'un de l'autre de 90°. Une extrudeuse bi-vis contre-rotative comprend deux vis d'orientation de cannelure opposée. Ces géométries sont nécessaires à la mise en rotation des vis.

Dans l'industrie, l'extrudeuse bi-vis co-rotative est plus utilisée que

l'extrudeuse contre-rotative. Celle-ci permet un mélange plus efficace, et donc permet de composer plus facilement des mélanges de polymères, réactifs chimiques,... [3]. L'extrudeuse bi-vis contre-rotative permet, quant à elle, d'augmenter plus fortement la pression au sein du fourreau et donc d'exercer des contraintes plus importantes [4]. Il faut également noter que le fluide possède des profils de vitesse différents entre les deux géométries [5]. Pour une extrudeuse co-rotative, la vitesse maximale est atteinte au point de contact entre deux filets des deux vis, alors que pour une extrudeuse contre-rotative, elle est atteinte dans entre les cannelures d'une vis.

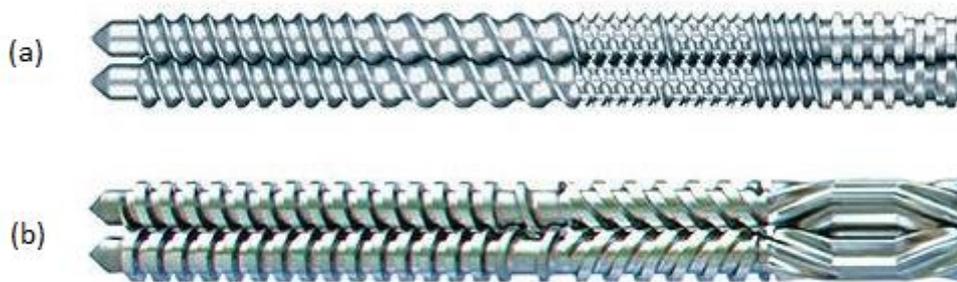


Figure 13: Extrudeuses bi-vis co-rotative (a) et contre-rotative (b) [6]

Il existe également des extrudeuses bi-vis coniques qui présente une contrainte identique tout au long de la machine, à l'inverse d'une extrudeuse à vis parallèles, dont la contrainte varie en fonction des éléments de la vis. De plus, les extrudeuses coniques apportent des contraintes plus faibles que les extrudeuses à vis parallèles. Elles ont donc des applications différentes, comme l'extrusion de PVC.

3. Opérations applicables par une extrudeuse bi-vis

L'extrudeuse bi-vis est une machine modulable et flexible du point de vue des contraintes qu'elle peut appliquer à un matériau. En effet, les vis peuvent être assemblées sur mesure, en choisissant les types de profils nécessaires à la transformation du produit. L'extrudeuse bi-vis permet donc de choisir les contraintes à appliquer au matériau, suivant les différents éléments qui peuvent constituer les vis. Les contraintes mécaniques de compression et de cisaillement se font au rapprochement des extrémités des filets de vis, et dépendent de la densité de couple

exercée par la vis, le débit, la pression et la température. Les différents éléments des extrudeuses bi-vis sont [7][8][9] :

- les éléments de convoyage, qui correspondent aux parties de la vis où les cannelures hélicoïdales sont les plus écartées, enfin de transporter la pâte en lui appliquant un minimum de contraintes mécaniques. Ils sont utilisés tout au long de l'installation, et notamment au niveau de l'alimentation en matière première.
- les éléments de compression, qui correspondent aux parties de la vis où les cannelures sont les plus resserrées, appliquant ainsi des forces de compression et des contraintes de cisaillement au matériau. Les contraintes dépendent de la fréquence des cannelures, et donc de l'écart entre celle-ci.
- les éléments de convoyage inversé, qui permettent d'envoyer le fluide à contre-courant, permettant ainsi de favoriser le mélange et le temps d'extrusion,

Ces trois groupes d'éléments sont composés de vis à filets hélicoïdales, mais dont la géométrie peut varier, impliquant ainsi les effets appliqués au matériau.

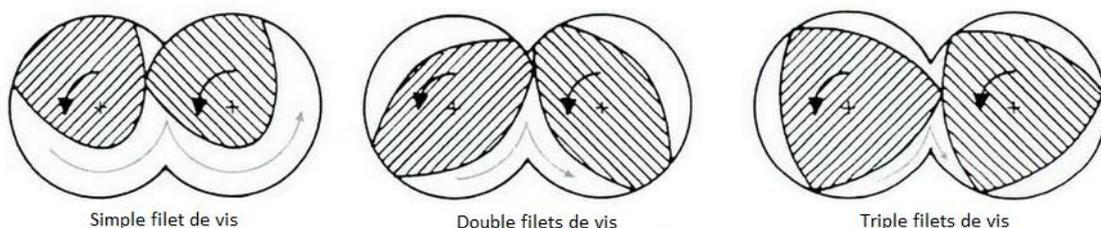


Figure 14: Coupes des différentes géométries de vis de pétrissage co-rotatives [10]



Figure 15: Les différentes géométries de vis à cannelures hélicoïdales [11]

- Les blocs de pétrissage permettent le mélange et/ou le cisaillement du matériau, en fonction de la géométrie de l'élément. Ils présentent généralement la géométrie double filets de vis (cf. figure 2). Le mélange et le cisaillement vont être influencés par l'angle des motifs du bloc de pétrissage. Plus l'angle entre les motifs est grand et moins le mélange est efficace. Ces blocs permettent d'exercer les plus fortes contraintes de cisaillement.



Figure 16: Bloc de pétrissage à angle 60° [12]

- les éléments de mélange, qui correspondent aux parties de la vis rainurées. Ils permettent de mélanger de nouvelles particules entrées au fluide, ou les différents matériaux au sein de l'extrudeuse, en limitant l'énergie consommée.



Figure 17: Eléments de mélange [13]

- les éléments de pompage correspondent à une augmentation du diamètre de la vis, réduisant ainsi la section de passage du fluide dans le fourreau. Il faut noter que l'ensemble des opérations d'une extrudeuse bi-vis implique une augmentation de la pression du fluide, ainsi que le convoyage du matériau.

Chaque élément doit correspondre au diamètre et à la géométrie de l'arbre du moteur qui entraîne la vis. Il en existe 3 géométries : hexagonale, rond avec une clavette et en forme d'engrenage à 24 dents.

4. Caractéristiques d'une extrudeuse bi-vis

Les caractéristiques des extrudeuses varient suivant leur utilisation. Elles peuvent être utilisées pour :

- Une grande production, nécessitant un important débit. Ce sont les extrudeuses avec de longueurs et diamètres les plus imposants sur le marché.
- Une production de taille moyenne, ces extrudeuses sont utilisées industriellement mais présentes des débits et des tailles significativement moindres que les plus grandes extrudeuses.
- Une production à échelle laboratoire, l'extrudeuse bi-vis fait encore office de sujet de recherche et développement, il existe donc un marché spécialisé dans les extrudeuses de petite taille.

Une extrudeuse bi-vis est caractérisée par :

Propriétés	Ordre de grandeur
Diamètre de la vis	10 à 100 mm
Longueur du fourreau	1 à 5 m
Rapport L/D	25 à 70
Vitesse de rotation	Entre 400-600 rpm généralement, et jusqu'à 800 rpm dans certains cas
Puissance à vide du moteur	30 à 1200 kW
Densité de couple	Généralement de 5 à 10 Nm/cm ³ , et jusqu'à 15 Nm/cm ³ pour les plus performantes
Débit de matière	100 kg/h à 6000 kg/h

On retrouve ses caractéristiques dans des exemples de données constructeurs, montrant les différences de traitements entre les gammes de bivis :

KTE SERIES SAME-DIRECTION PARALLEL TWIN-SCREW EXTRUDER PARAMETERS

设备型号 Model	螺杆直径 D (mm)	螺杆长径比 L/D	螺杆转速 N (r/min)	主电机功率 P (KW)	螺杆扭矩 T (N. m)	扭矩等级 T/A³	典型作业产能 Q (kg/h)
KTE-16A	15.6	28~40	600	1.1/2.2	17	5.0	2~10
KTE-20A	21.7	28~40	600	4/5.5	86	5.2	3~15
KTE-36A	35.6	28~52	500	11/15	138	5.1	20~60
KTE-36B	35.6	28~60	500/600	18.5/22	141	5.2	20~100
KTE-36D	35.6	28~60	800	22/37	212	7.9	110~200
KTE-50A	50.5	28~60	500	45/55/75	413	5.2	80~150
KTE-50B	50.5	28~60	400/500/600	45/55/75	420	5.3	120~280
KTE-52B	51.4	28~60	400/500/600	45/55/75	420	5.3	120~280
KTE-52D	51.4	28~60	800	55/75	430	5.4	225~375
KTE-65A	62.4	28~60	500/600	55/75/90	860	6.1	150~380
KTE-65B	62.4	28~60	400/500/600	90/110	825	5.9	200~500
KTE-65D	62.4	28~60	800	110/132	1432	10.3	350~600
KTE-75A	71	28~60	500/600	90/110/132	1210	5.6	300~550
KTE-75B	71	28~60	400/500/600	110/132/160	1222	5.7	300~800
KTE-75D	71	28~60	800	160/220	2292	10.6	500~1000
KTE-85B	81	28~60	400/500/600	160/220/280	2567	8.2	480~1000
KTE-95B	93	28~60	400/500/600	250 /280/ 315	4202	8.9	750~1400

Figure 18: Caractéristiques des extrudeuses Kerke Extruder [14]

Model	SAT40	SAT52	SAT65	SAT75	SAT95	SAT110	SAT130
Dia.mm	41	51.4	62.4	71	93	110	130
rpm	800	800	800	600	600	600	600
L/D	32-64	32-64	32-64	32-64	32-64	32-64	32-70
Motor kw	90	132	220	280	500	750	1200
Torque NM	438	875	1432	2228	4000	8953	14325
Output kg/hr	150-300	350-500	500-1100	700-1500	1500-2600	2000-4500	3000-6000

Figure 19: Caractéristiques des extrudeuses hautes performances Useon Extrusion [4]

III. Application de la bi-vis à la production de NFC

Dans les deux premières parties nous avons développé indépendamment les NFC et la bi-vis. Nous avons vu que la production actuelle de NFC est limitée de par sa grande consommation énergétique, l'extrudeuse bi-vis semble être une alternative mécanique possible aux homogénéisateurs et autres procédés gourmands.

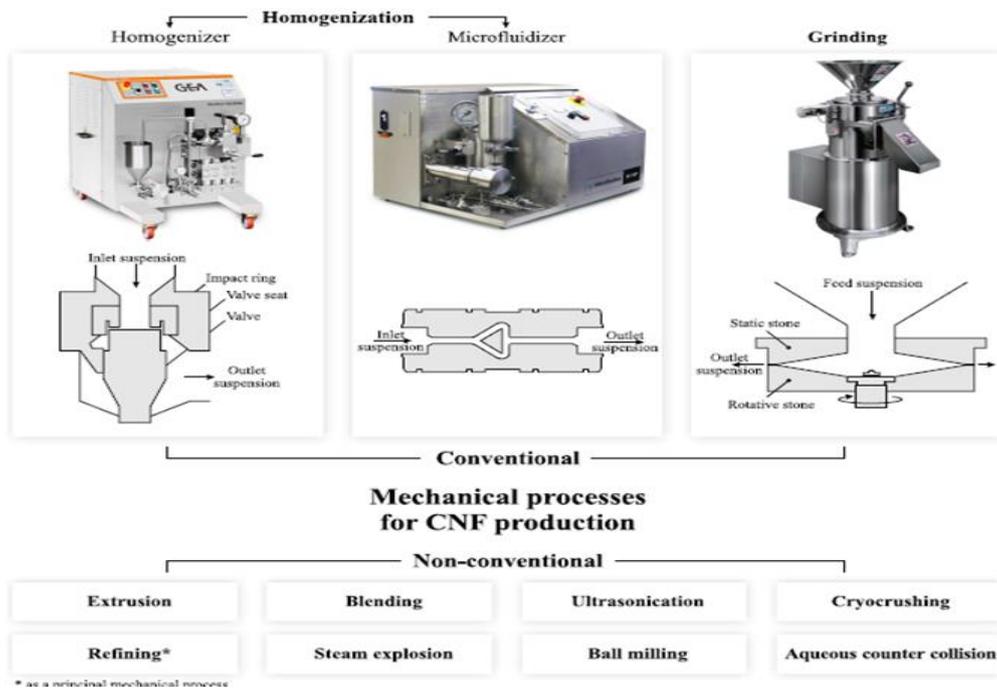


Figure 20: Rappel des procédés mécaniques de production de NFC

1. Compatibilité de l'extrudeuse bi-vis avec la production de CNF

L'extrudeuse bi-vis permet d'associer traitement physique et chimique. En effet, elle possède des éléments de mélange et de cisaillement. Cela lui permet de répondre aux attentes d'une machine de production de NFC.

Cependant, il est obligatoire de vérifier la compatibilité des opérations appliquées par une extrudeuse bi-vis sur un matériau avec celles nécessaires à la production de NFC à partir de fibres.

Une extrudeuse bi-vis peut posséder plusieurs entrées. Cela permet de d'ajouter à un endroit précis du convoyage des fibres les réactifs souhaités. Un temps de contact avec les réactifs fixés est alors possible, tout en connaissant le débit de sortie de l'extrudeuse. De plus, une extrudeuse bi-vis est généralement utilisée pour mélanger deux polymères lors de leur extrusion. Ainsi, on peut supposer qu'une extrudeuse bi-vis est suffisamment dimensionnée pour mélanger des réactifs à une suspension fibreuse. Par un bref calcul du nombre de Reynolds, à partir des ordres de grandeurs des caractéristiques des extrudeuses bi-vis, on remarque que le régime d'écoulement de la suspension fibreuse est turbulent.

Les traitements mécaniques lors de la production de NFC nécessitent des contraintes de cisaillement de l'ordre de la centaine de MPa. En comparant les

contraintes de cisaillement nécessaires avec la densité de couple, on remarque que l'ordre de grandeur est proche mais est légèrement en dessous de ce qui est prévu normalement pour produire des NFC. Cependant, il faut prendre en compte la viscosité de la suspension, si l'on souhaite calculer le taux de cisaillement. Or la viscosité de la suspension augmentant avec le taux de cisaillement, il est difficile de prévoir le bon rendement de l'extrudeuse bi-vis d'un point de vue mécanique. Cette comparaison reste juste un simple indicateur qui permet de regarder des grandeurs homogènes.

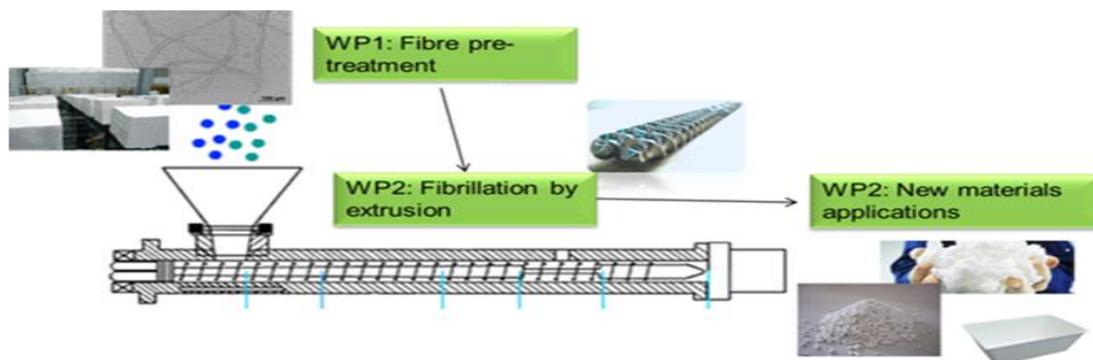


Figure 21 : Utilisation de l'extrudeuse bi-vis pour produire des CNF

2. Exemple de protocole expérimental

- Dans le but de réduire les dépenses énergétiques, on applique comme vu dans la partie prétraitement, une oxydation TEMPO aux fibres. Le prétraitement peut avoir lieu en amont ou pendant le passage dans la bi-vis. Pour pouvoir fonctionner correctement, à l'instar d'un raffineur double disque la pâte doit être introduite à concentration élevée 23,9% (*Ho et al*) et ayant été triturée au préalable ou découpée.
- On introduit les fibres dans la bi-vis afin qu'elles subissent les gradients de cisaillement nécessaire à l'obtention de NFC. La vitesse de la bi-vis étant de 400 rpm, il faut alors refroidir celle-ci avec circulation d'un liquide de refroidissement autour du fourreau afin de pas faire élever la température de la pâte qui pourrait alors subir évaporation de l'eau et induire un passage de pâte sèche (extrusion impossible) (*Ho et al*).

- c) Soit, l'on récupère les NFC en sortie de bi-vis au bout du premier passage, soit l'on boucle en faisant passer de nouveau les fibres dans l'extrudeuse le nombre de fois nécessaires à l'obtention de NFC ayant les caractéristiques attendues cette fois sans réappliquer le prétraitement *in situ* si cette méthode a été choisie.

L'extrudeuse bi-vis présente certains avantages comparés aux autres procédés actuels de production :

- Elle permet de d'associer directement réaction chimique avec le traitement mécanique.
- Elle produit en continu, à la différence des autres procédés qui tournent en mode batch, et qui ne sont pas idéals d'un point de vue industriel.

Effet sur la fibre: Les résultats expérimentaux ci-dessous ont été obtenus pour une pâte kraft blanchie

Matières premières	Procédé	Contrainte maximale (MPa)	Module d'Young (GPa)	La déformation à la rupture (%)
Pulpe de betterave		/	2.5-3.2	-
Pulpe du résineux préparé par le procédé sulfite	Casting	80-100	6	1 mm
Pulpe du résineux blanchie sulfite		180	13	2.1
Pulpe du résineux blanchie préparé par procédé sulfite		129-214	10.4-13.7	3.3-10.1
Pâte holocellulose		213-240	12.8-15.1	3.2-4.4
pâte blanchie préparé par procédé kraft	Filtration sous vide	222-233	6.2-6.9	7.0-7.6

Figure 22 : Propriétés mécaniques de films NFC préparé par casting ou filtration sous vide (adapté de Lavoine et al. 2012)

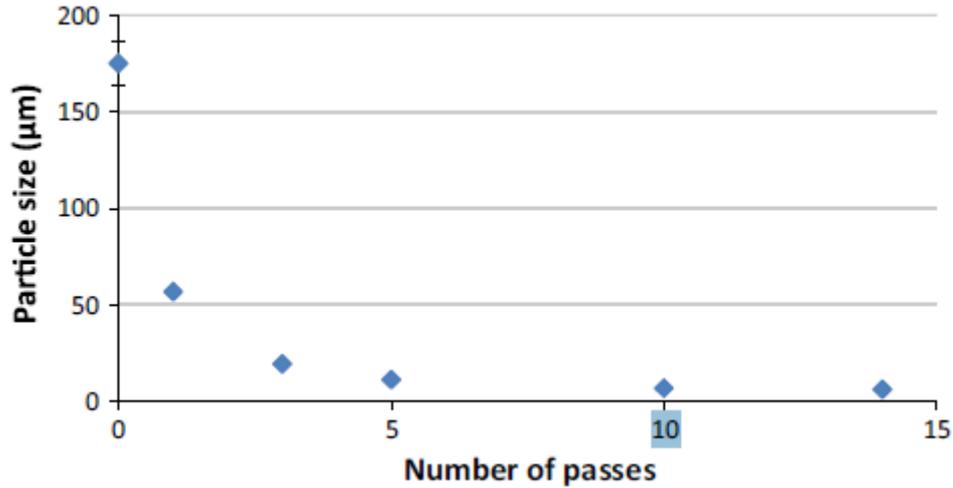


Figure 23: Graphique montrant l'influence sur la taille des particules du nombre de passage dans la bi-vis

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que la taille des particules diminue avec le nombre de passage dans la bi-vis. Après 10 passages on se rapproche des 6 micromètres. Selon les données de la première partie, les NFC se situent plutôt autour des 1 micromètre-50 nanomètre. Il faudrait donc plus de 10 passages dans la bi-vis pour obtenir des NFC exploitable directement.

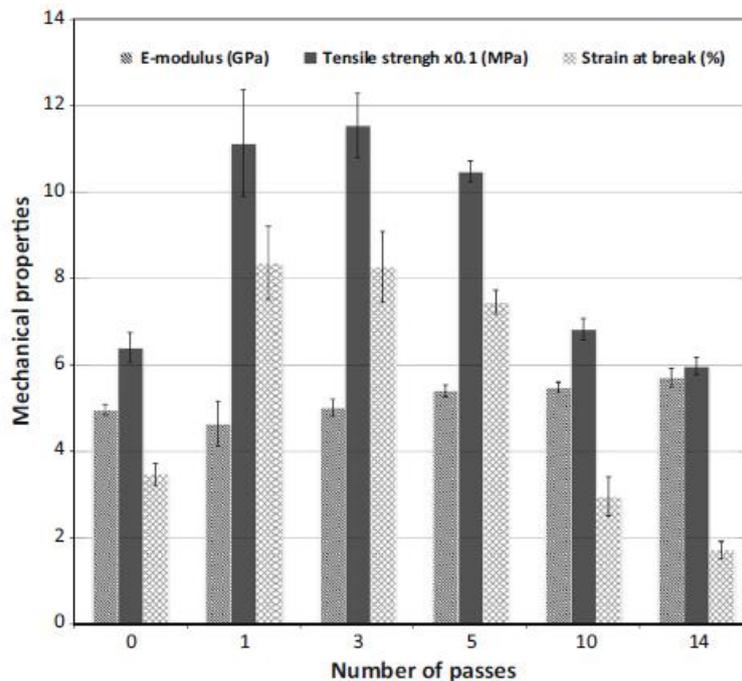


Figure 24: Propriétés mécaniques en fonction du nombre de passages dans la bi-vis

Pour 10 passages dans la bi vis on obtient expérimentalement:

- Un module d'Young compris entre 5-6 GPa
- Une déformation à la rupture d'environ 6%
- Une contrainte maximale de 65 MPa

Si l'on se réfère à la *figure 22* pour la ligne pâte kraft blanchi, l'on voit que les résultats se corrélaient avec ceux obtenus par procédé commercial (Masuko, Homogénéisation) ce qui montre que cette technique est viable pour la production de NFC dans l'industrie. Le seul inconvénient concerne la contrainte maximale qui diminue fortement (plus du double entre 3 et 10 passages).

L'Extrusion à double vis permet le traitement et la fibrillation des fibres de cellulose à haute teneur en solides. Pour des raisons pratiques, la cellulose fibrillée à haute teneur en solides traitée avec la nouvelle méthode de fibrillation introduite sera d'un grand intérêt pour l'industrie, en effet avec des matériaux à forte teneur en solides, moins d'eau est transportée. La poudre de cellulose obtenue après extrusion est nécessaire pour son utilisation dans l'industrie, notamment dans le domaine du traitement thermoplastique, car les nanocomposites pourraient être produits beaucoup plus facilement. En outre, l'extrusion est déjà une méthode commune utilisée dans de nombreuses industries qui est facilement transposable à la fabrication de NFC.

B. Partie économique

I. Etude du marché et analyse concurrentielle des procédés de production des NFC

1. Caractérisation du marché des NFC

La production des nanofibrilles de cellulose est encore globalement au début de sa phase de commercialisation. En effet, la plupart des usines qui se lancent dans ce domaine ne les produisent encore que de manière pré-commerciale, comme pour StoraEnso en Finlande ou Seiko PMC au Japon. Cependant, depuis ces dernières années, la commercialisation de ces nanofibrilles de cellulose a commencé à prendre de l'ampleur, notamment par des acteurs de l'industrie papetière. Par exemple, les groupes American Process aux Etats-Unis et Nippon Paper au Japon ont réussi la commercialisation de leur produit.

Pour montrer l'engouement que suscitent les nanofibrilles de celluloses ainsi que leurs propriétés, on peut s'intéresser aux nombres de brevets déposés au fil des années traitant des NFC. [16]

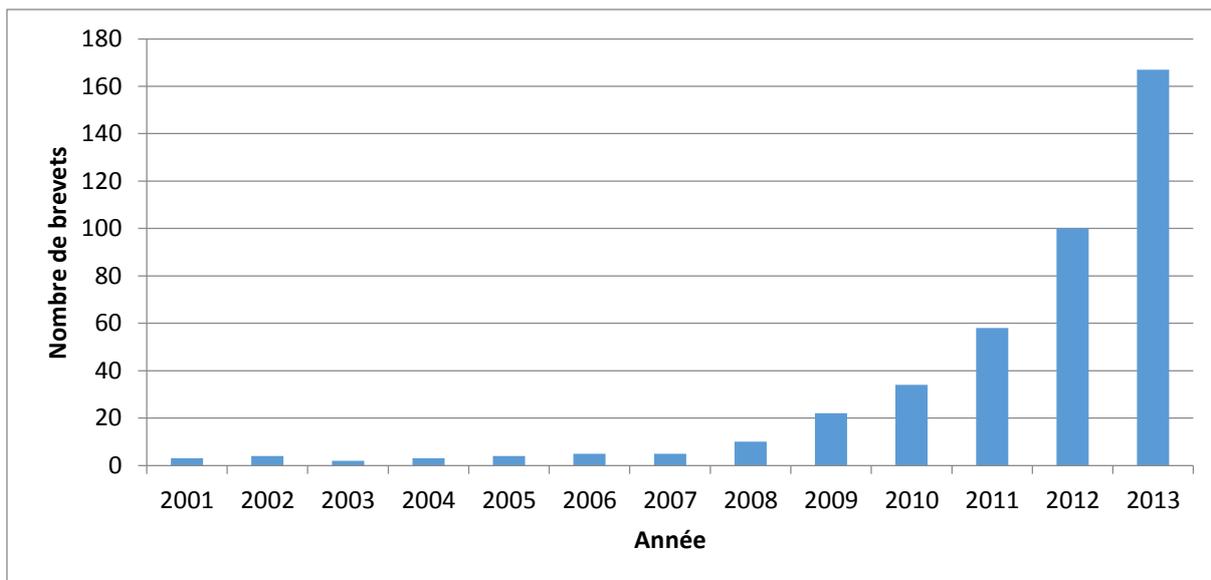


Figure 25 : Nombre de brevets déposés au sujet des nanocelluloses chaque année

Les NFC rassemblent le plus grand nombre de brevets, puisque les nanofibrilles cumulaient 190 brevets et les macrofibrilles étaient représentées dans 125 brevets en tout, en 2013.

Les nanofibrilles représentent actuellement plus de la moitié du volume de nanoparticules de cellulose, soit environ 55%. Les industriels papetiers se penchent plutôt vers ces dernières, d'un point de vue innovation, puisqu'elles sont facilement incorporables dans un procédé papetier. Il faut noter que les nanocristaux de cellulose sont plutôt développés par les bioraffineries.

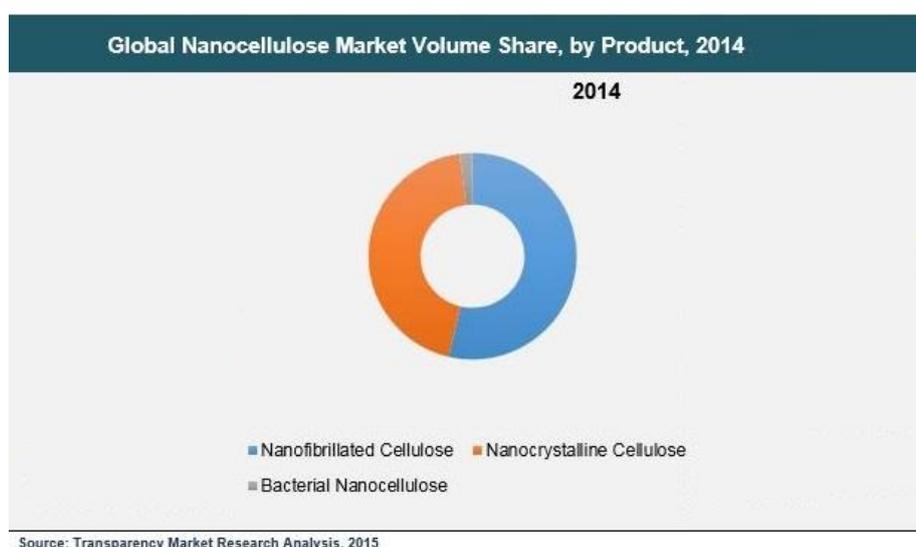


Figure 26 : Poids des nanofibrilles de cellulose sur le volume total de nanocelluloses produites en 2014 [17]

Le prix des NFC varie suivant les producteurs, mais tend à s'équilibrer. Il se trouve actuellement à environ 100€ par kg. [18]

Au total, en 2015, le marché total des nanocelluloses s'élevait à 65 millions d'USD, soit environ 60 millions d'euros, pour un volume total d'environ 14 000 tonnes, ce qui représente environ 7 700 tonnes de NFC, en se basant sur les proportions de 2014.

En 2013, environ 2200 tonnes de NFC avaient été produites par machines pilotes et 3500 tonnes de manière commerciale. En 2 ans, la production annuelle mondiale de NFC a progressé de 2000 tonnes, soit une augmentation de 36 %. [19] De plus, si on s'intéresse à la production de microfibrilles de cellulose, c'est-à-dire des NFC ayant un plus faible degré de raffinage et donc une taille plus importante, celle-ci s'élève à plus de 50 000 tonnes par an. La compagnie canadienne GreenCore Composites a produit 40 000 tonnes de MFC en 2013 et Imerys, l'entreprise française en a produit 10 000 tonnes.

Le marché des NFC, en s'intéressant uniquement aux particules nanométriques, est en forte croissance. Cette croissance a d'ailleurs un avenir proche considéré comme optimiste. Il est prévu que le poids de ce marché devrait doubler chaque année, d'après différentes estimations. Ainsi, d'ici 2019, le marché des nanocelluloses devrait représenter 250 millions d'USD [20]. Il devrait continuer de s'étendre jusqu'à atteindre 530 millions puis 700 millions d'USD en 2021 et 2023. [21][22]

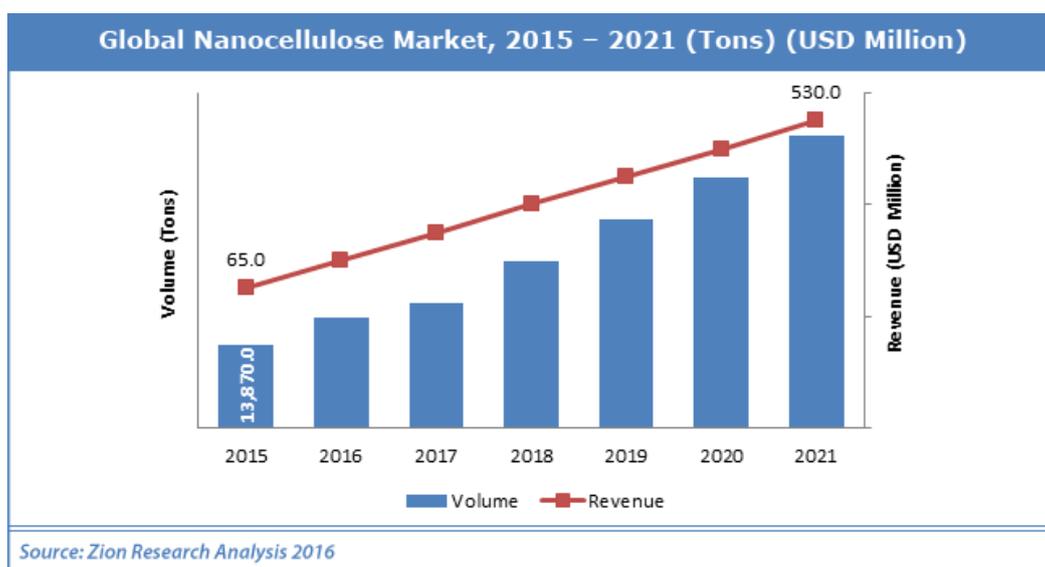


Figure 27 : Evolution du marché mondial de nanocelluloses de 2015 à 2021 [23]

La répartition des pays producteurs de NFC, et de nanocelluloses en général, est assez disparate, puisque la majorité des NFC sont produits en Asie, et notamment au Japon.

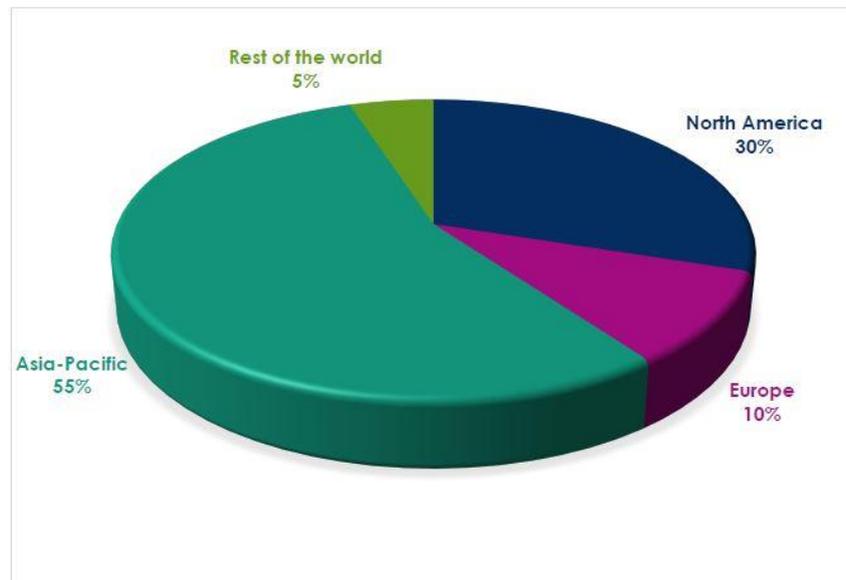


Figure 28 : Répartition par continents de la production mondiale de nanocelluloses [24]

Le marché japonais des NFC est le plus prometteur. En effet, le Japon possède le plus grand nombre d'entreprise qui se lancent dans les nanocelluloses, que ce soit dans la production de ces dernières ou dans l'incorporation de celles-ci dans un produit. Ce marché attire donc les investisseurs et pourrait atteindre, d'ici 2030, 1 000 milliards de yens, soit 7,5 milliards d'€. [25]

Pour l'instant, seule l'entreprise Stora Enso, en Finlande, a publié un brevet de production de NFC par une extrudeuse, qu'elle soit monovis, bivio ou conique, en 2011. Ce brevet est numéroté WO2011051882. Stora Enso possède une installation pilote d'extrudeuse qui produit des NFC, dans l'attente d'une commercialisation. [26]

2. Diagramme de Porter centré sur l'utilisation d'une extrudeuse pour la production de NFC

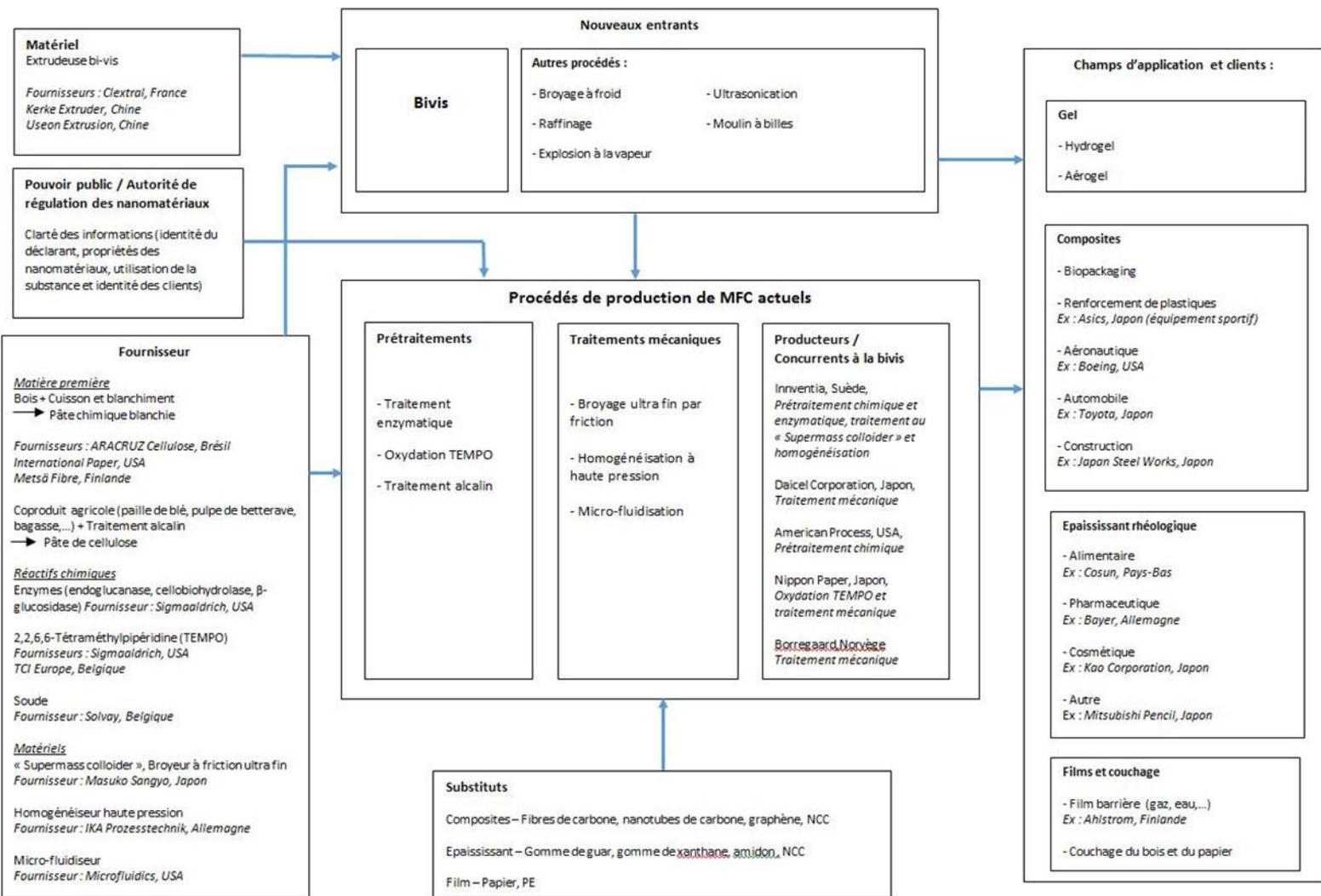


Figure 29 : Diagramme de Porter de l'extrusion de NFC (voir annexe pour plus de lisibilité)

Ce diagramme de Porter relie les procédés majoritaires actuellement de production de NFC, qui sont le broyage par un « Supermass colloider », l'homogénéisation à haute pression et la micro-fluidisation, aux procédés alternatifs, comme l'extrusion par une bivis. En effet, dans ce domaine d'innovation, les nouveaux entrants, comme l'extrusion par une bivis, concurrencent grandement les techniques développées, qui restent fragiles sur un tout jeune marché. Ainsi, ces deux entités, procédés concurrents à l'extrusion par une bivis et nouveaux entrants, sont en soit au centre d'un marché compétitif qui est menacé par de nombreux acteurs, en raison de son jeune âge.

La matière première nécessaire à la production de NFC est donc la cellulose. La cellulose utilisée doit posséder un assez bon degré de pureté. Il est donc nécessaire d'utiliser de la pâte chimique blanchie, qui ne contient quasiment plus que de la cellulose. Il est d'ailleurs préférable d'utiliser de la pâte de résineux, car le

pourcentage d'hémicelluloses dans cette pâte blanchie est plus faible que pour un feuillu. Il est donc nécessaire de s'approvisionner à partir d'une usine de pâte chimique, une bioraffinerie, possédant une séquence de blanchiment, comme Aracruz cellulose au Brésil ou FibresExcellence, pour les usines de pâte en France. Le choix du fournisseur dépend surtout de la localisation de l'usine de production de NFC. Les NFC peuvent également être produite à partir de co-produits agricoles, à condition d'être traitées pour éliminer la lignine, les hémicelluloses, les extractibles et la matière organique des restes des plantes, par un traitement alcalin par exemple. Il est possible de trouver une source de matière première assez facilement pour une usine, en passant un accord avec une autre usine ou une coopérative agricole, en raison de la variété de matière première possible : comme la bagasse de la canne à sucre ou la pulpe des betteraves sucrières. Il faut donc étudier les possibilités d'une coopération ainsi que la rentabilité de celle-ci vis-à-vis d'une usine de pâte chimique et la qualité des produits

Les bivis représentent quant à elles un marché plus fermé, qui possèdent un fabricant français Clextral, et quelques fabricants chinois. Le choix de la bivis dépend de la stratégie adoptée, marketing de masse ou à haute valeur ajoutée, choisissant une bivis avec une plus ou moins forte capacité de production. Ce choix est régi par le capital initial de l'entreprise.

Les NFC peuvent être utilisées dans de nombreux champs d'application, suivant différentes formes :

- Les composites (Aéronautique, automobile, bâtiment)
- Les gels (aérogels, gels à base aqueuse)
- Le médical (implant médical, fabrication de tissu organique)
- L'industrie papetière (packaging, couchage et traitement antimicrobien)
- La filtration (à l'air, à l'eau et aux virus)
- La rhéologie (industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique)
- L'impression 3D

3. Chaîne de valeur

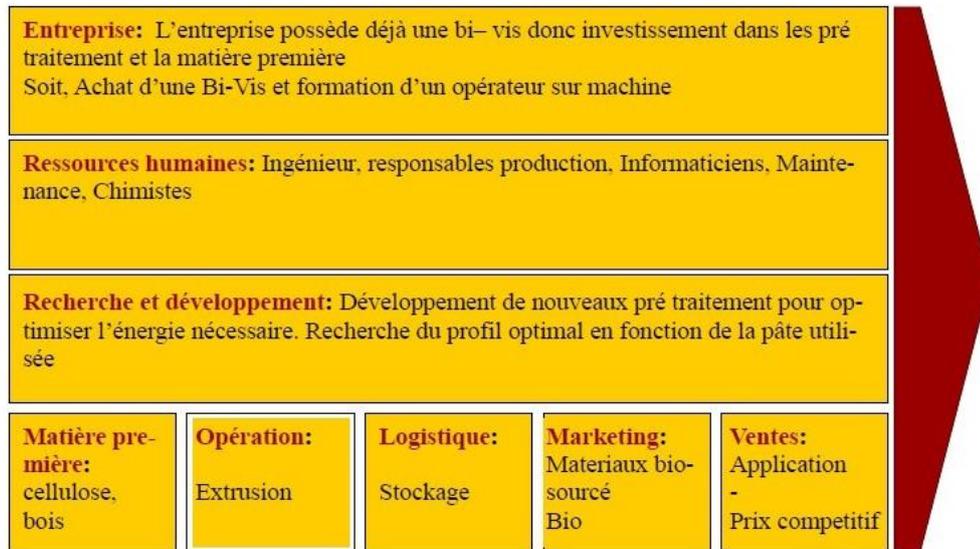


Figure 30 : Chaîne de valeurs du procédé bivi dans la production de NFC

II. Perspectives d'évolution du marché des NFC

1. Restrictions législatives et réglementaires

Les nanomatériaux, du fait de leurs caractères innovants et techniques ne font pas l'objet de lois mais de règlements. Ils sont issus du pouvoir exécutif et non législatif. Ainsi, dans cette partie, nous aborderons dans un premier temps la réglementation de l'Union européenne. Puis dans un deuxième temps, nous évoquerons la réglementation nationale des nanomatériaux.

a. Réglementation de l'Union européenne sur les nanomatériaux

A ce jour, il n'existe pas de réglementation spécifique concernant les nanofibrilles de celluloses. L'on se conformera à la législation en vigueur pour les nanomatériaux.

En Europe, les nanomatériaux sont soumis au règlement REACH adopté en décembre 2006. Il comporte une obligation d'enregistrement ; une évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques. A plus large échelle, il permet de conditionner l'accès au marché de toutes les substances chimiques produites ou importées sur le territoire de l'Union. Il est nécessaire de préciser que la Commission

Européenne, organe exécutif de l'Union européenne décidant de l'orientation de la politique européenne n'a pas autorisé la création d'un registre portant sur l'utilisation des nanomatériaux. A la place, elle a chargé l'Agence européenne des produits chimiques de développer un observatoire des nanomatériaux.

En 2011, un certain nombre de recommandations concernant la définition des nanomatériaux ont été réalisées. Ainsi, les nanomatériaux sont considérés comme des « *des matériaux naturels, fortuits, manufacturés, dans état non relié ou agrégé, ou des agglomérés ; et où 50% ou plus des particules sont comprise dans l'ordre de grandeur de 1 nm – 100 nm.* »

Cependant, un certain nombre de débats concernant les mesures et les techniques d'expérimentations liés aux différents types de nanomatériaux font encore rage. La Commission Européenne a lancé une consultation afin de collecter des recommandations dans le but de modifier les annexes de REACH sur les nanomatériaux.

De ces débats, sont nées des exceptions justifiées par une volonté de protéger l'environnement et la santé publique. Dans ces cas spécifiques, le pourcentage de nanoparticules composant le matériau limité à 50% peut être réduit à un seuil compris entre 1% et 50%. De manière toute aussi exceptionnelle, les nanotubes de carbones, le graphène ou les fullerènes ayant une dimension inférieure à 1 nm doivent être considérés comme des nanomatériaux.

b. Règlementations nationales sur les nanomatériaux

La réglementation nationale peut varier d'un pays à un autre. Nous concentrerons notre étude sur les réglementations française et suédoise.

En France, un certain nombre d'informations sont obligatoires. Elles devront porter sur l'identité du déclarant, la propriété des nanomatériaux, les utilisations faites de la substance et l'identité des utilisateurs professionnels. Ce sont des renseignements confidentiels qui feront l'objet d'une protection toute particulière de la part des autorités de contrôle.

En Suède, l'agence suédoise de gestion des produits chimiques fournit des informations sur nanomatériaux contenus dans les produits chimiques. Ces

informations se trouvent dans le Registre suédois des produits. [27]

2. Variables essentielles et facteurs clés de développement

On se propose d'identifier les variables essentielles de notre nouvelle technologie et de l'environnement dans lequel elle pourrait se développer pour mieux appréhender ses forces, ses faiblesses et sa potentielle insertion dans la production de Nanofibrilles de cellulose.

Variables Internes Technologiques	Variables Externes Technologiques
<ul style="list-style-type: none"> - Trouver le Prétraitement le plus efficace afin de réduire l'énergie consommé - Trouver le meilleur profil pour la bi vis afin de favoriser l'extrusion - Propriétés mécaniques en comparaison des technologies existantes - Energie nette massique du raffinage. - Optimisation du procédé 	<ul style="list-style-type: none"> - Concurrence des procédés steam explosion et organo-solvant qui sont en développement et l'implantation assez forte des microfluidifieur et homogénéiseur - Développement de composites à base de NFCs par les sociétés de production de polymère
Variables Internes Economiques:	Variables Externes Economiques:
<ul style="list-style-type: none"> - Prix de fabrication des NFC (rapport qualité/prix de production) - Obtention des NFC - Coût énergétique 	<ul style="list-style-type: none"> - Écart entre le prix des NFCs produite par extrusion et ceux produite par des procédés existant - Demande en polymère biosourcé pour remplacer ceux issu de la pétrochimie - Demande en NFC

Figure 31 : Variables essentielles caractérisant le procédé bivis dans l'extraction de NFC

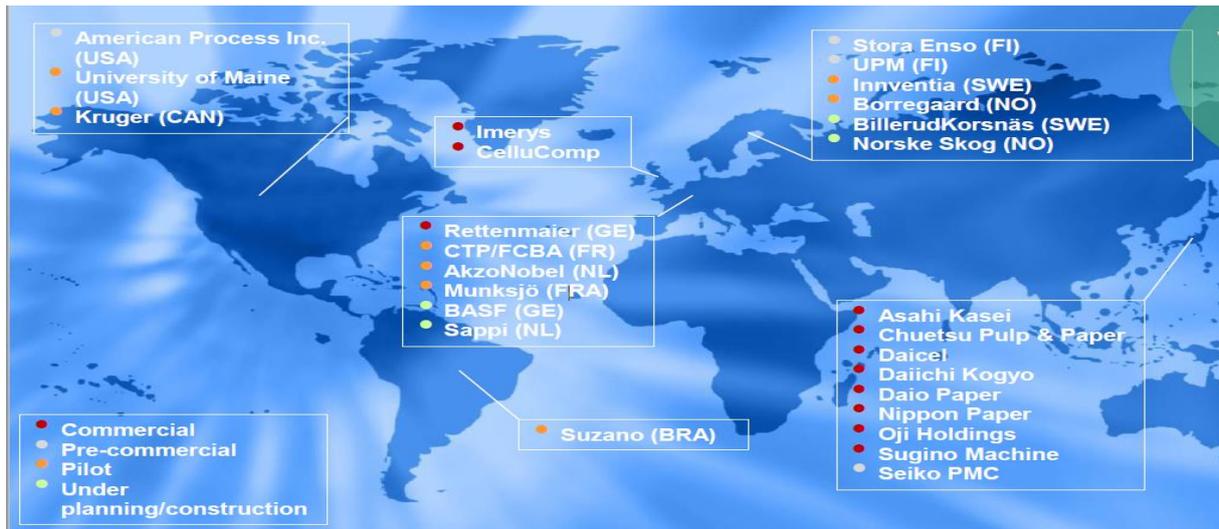


Figure 32 : Principaux acteurs dans le marché des NFC à travers le monde

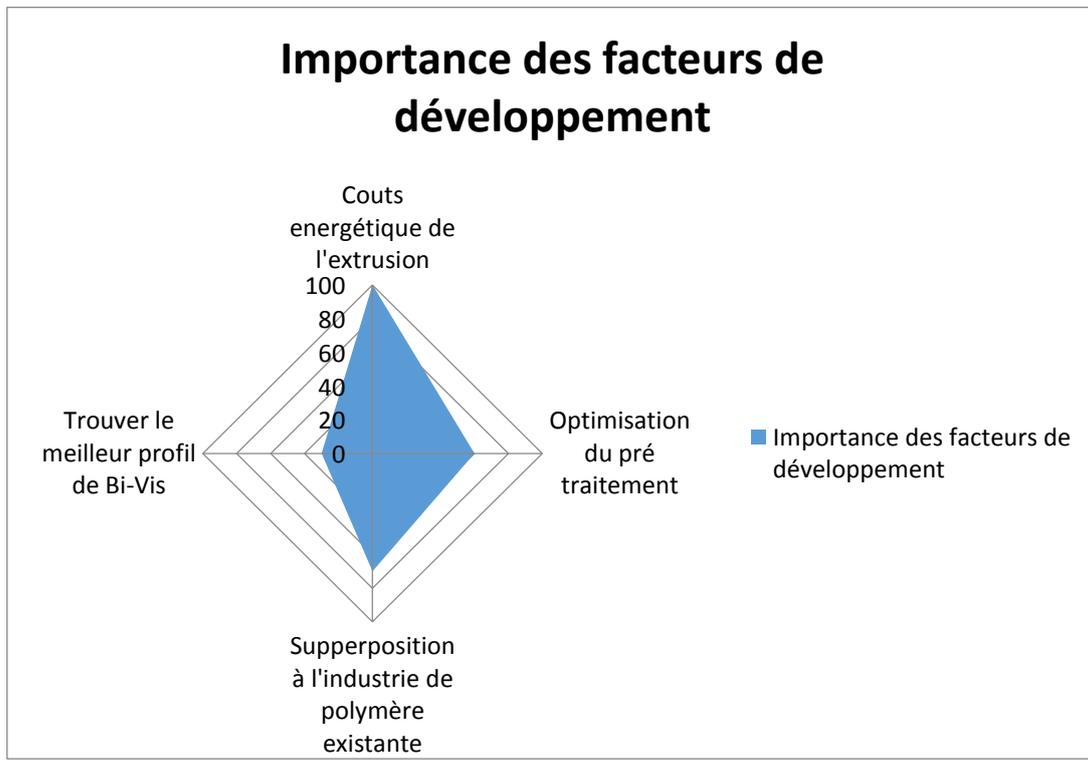


Figure 33 : Facteurs de développement suivant leur importance

3. Matrice SWOT

Le principe d'une matrice SWOT est d'établir un diagramme rassemblant :

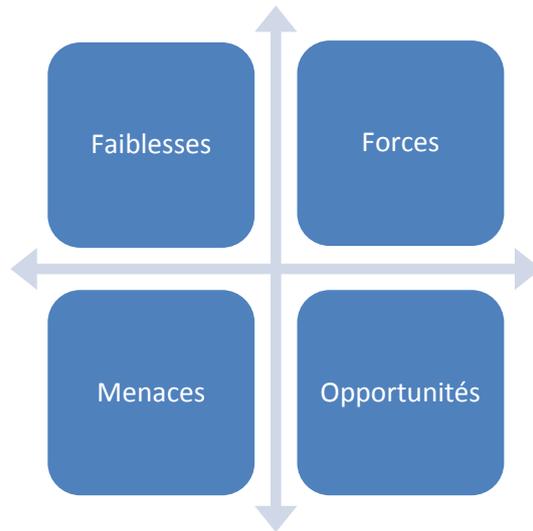


Figure 34 : Schéma de principe d'une matrice SWOT

Dans le cas des NFC obtenues par extrudeuse bivis, la matrice donne :

Faiblesses	Forces
<ul style="list-style-type: none"> - Consommation énergétique importante - Application non réellement définies (pas de réel marché existant) - Encore en stade laboratoire - Grande variabilité des résultats. - Procédés non mature - De nombreuses technologies concurrentes 	<ul style="list-style-type: none"> - Produit à forte valeur ajoutée (50000\$-5000\$/T contre 800\$/T pour la pâte à papier). - Permet une mise en forme immédiate en sorti bi-vis - Réduction des coûts énergétiques si pré traitement efficace - Procédés en continu - Matériels (Bi-vis) existant déjà en industrie (pas de nouveaux investissements)
Menaces	Opportunités
<ul style="list-style-type: none"> - Peu d'applications existantes - Secteur très concurrentiel (ruée vers la production) - Concurrence avec d'autres procédés (microfluidifieur, steam explosion, organo-solvants). 	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de développer de nouveaux brevets en production et en application. - Diversification de l'activité des usines de production de polymères à la production de NFC - Remplacer les produits issus du pétrole par des matériaux biosourcés. (plastique ⇔ cellulose)

Figure 35 : Matrice SWOT du procédé de production de NFC par une extrudeuse bivis

4. Scénarios sur les évolutions possibles du marché des NFC

Répartition probabiliste des scénarios

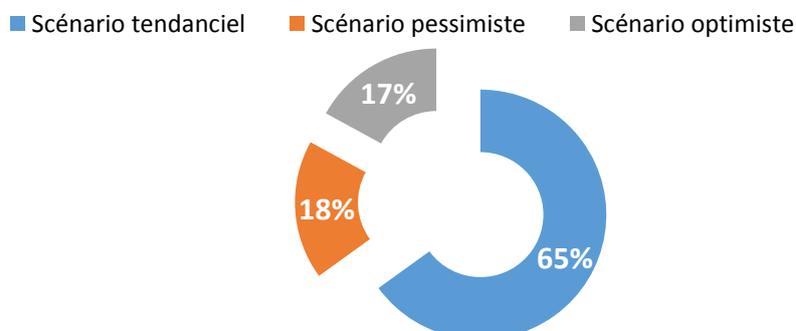


Figure 36 : Diagramme de répartition probabiliste de scénario

a. Scénario tendanciel (65%)

A l'aube 2025 – Les nanofibrilles de cellulose s'imposent comme un remplaçant viable dans les composites (65%)

Hypothèses :

- 1) Les plastiques issus de la pétrochimie doivent être limités (50% maximum du matériau final)
- 2) Le procédé de bi vis a réussi s'imposer comme le meilleur moyen de production de NFC en concurrence direct avec le steam explosion
- 3) Un contrat avec Citroën est signé pour développer des carrosseries composé de plastique et de NFCs

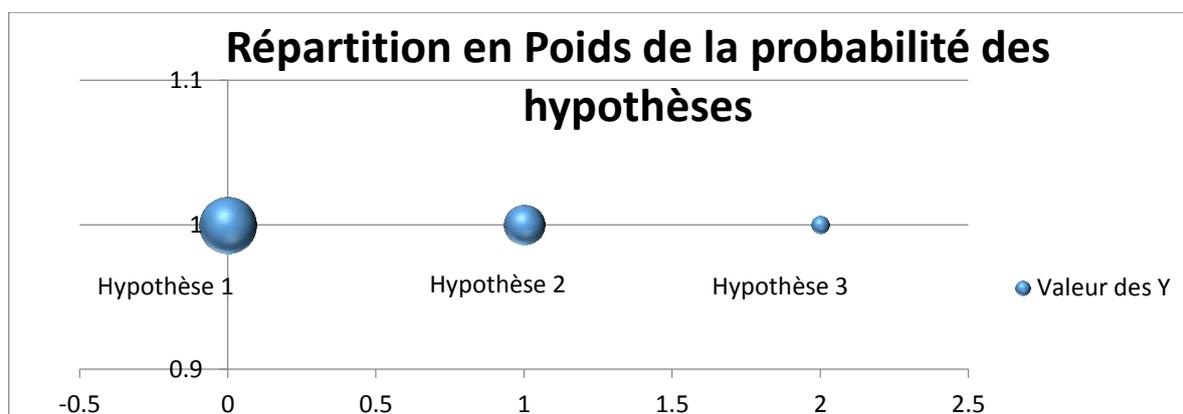


Figure 37 : Répartition de la probabilité des hypothèses du scénario tendanciel

En 2019, lors du sommet international, la communauté prend conscience de l'impact des plastiques pétrochimiques sur l'environnement. Il sera décidé de limiter la

quantité de plastique non biodégradable/biosourcé à 50% en poids d'un produit fini.

En 2020, le procédé de production par la bi-vis sera complètement connu et optimisé. Le géant Plastifibre connaît un chiffre d'affaire qui explose.

En 2021, les NFCs entrera dans la composition de 60% des composites notamment due à un partenariat Citroën/Plastifibre pour l'ensemble de leur nouvelle gamme *"Roulez-Bio"*

Les NFCs produites par bi-vis sont les plus compétitifs d'un point de vue propriétés physiques et économiques du fait de sa production à basse énergie et un prétraitement permettant de garder la longueur des fibres.

Présent dans les emballages intelligents, l'industrie automobile et aéronautique, les NFCs connaissent en 2025 la même expansion que les plastiques dans les années 1990 et ont un grand avenir devant eux étant biodégradable et issu de la ressource naturelle la plus abondante sur terre.

Les bio-nanocomposites basés sur la nanocellulose rendent l'emballage entièrement biodégradable à 100%.

Les produits d'emballage à base de pétrole ne seront plus. La recherche est en train d'émerger aujourd'hui, axée sur l'utilisation de bio-nanocomposites et de nanocellulose pour l'emballage. En 2025, ces matériaux seront des produits de première nécessité dans l'industrie de l'emballage.

Les progrès dans l'utilisation de ces éléments fourniront, en 2025, des matériaux d'emballage entièrement biodégradables.

Les emballages toxiques en plastique et pétrole qui détruisent les villes, les champs, les plages et les océans, et qui ne sont pas biodégradables, seront en voie de disparition dans une décennie. Grâce aux progrès de la technologie liés à ces matériaux bio-nano et de leur utilisation, les produits d'emballage à base de pétrole seront une histoire ancienne.

Que ce soit pour la nourriture, la médecine, l'électronique, les textiles ou les produits de consommation, tous les emballages seront fabriqués à partir de produits dérivés de la cellulose.

b. Scénario optimiste (17%)

Juin 2030 – le leader mondial Plastifibrefusionne avec Airbus

Hypothèses :

- 1) *Airbus et tout le secteur automobile utilise des NFC dans la production de leurs fuselages et carrosseries.*
- 2) *La bivis par son aspect continue et économe en électricité grâce à un prétraitement révolutionnaire détrône tous les autres process*
- 3) *La législation interdit 100% des plastique obligeant les fabricants d'utiliser uniquement des matières biosourcées*

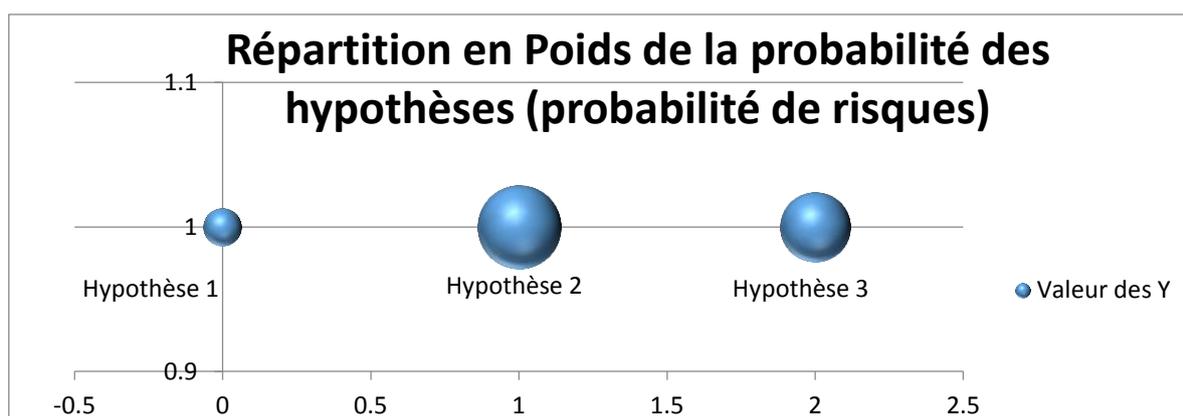


Figure 38 : Répartition de la probabilité des hypothèses du scénario optimiste

En 2023, l'ensemble de la production de plastiques pétrochimiques sera interdite suite à un rapport rendu par l'ONU sur la pollution des mers due aux déchets plastiques.

Pris de panique, les industriels se renseigneront sur une alternative viable pour remplacer les plastiques. Ils se tourneront vers le PLA et les composites à base de NFCs, surtout ceux produit grâce à l'extrusion car facile à mettre en place avec les installations existantes.

Les NFCs issues de l'extrusion, ont les meilleures propriétés mécaniques et l'entreprise Plastifibre qui est l'unique détenteur du brevet se fera racheter par Airbus

avant de rendre public son brevet.

c. Scénario pessimiste (18%)

Janvier 2030 – Le PLA et les matériaux biosourcés prennent le flambeau des matériaux plastiques

Hypothèses:

- 1) Le procédé steam et ultrasonication se sont révélés plus efficace que l'extrusion
- 2) Le PLA remplace tous les plastiques et les emballages
- 3) Le marché des NFCs (prix) s'effondre due à une surproduction mettant fin à sa production par manque de rentabilité production/coûts
- 4) Une extrudeuse produisant des NFCs explose faisant 10 morts au Japon
- 5) Les Nano-matériaux sont interdits

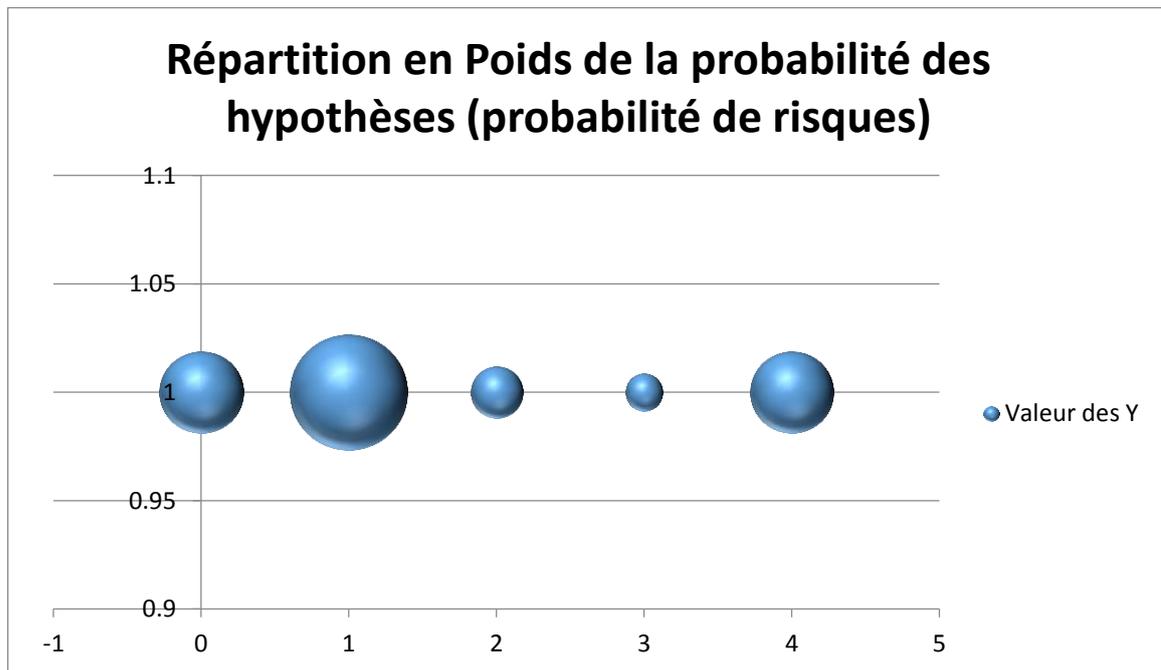


Figure 39 : Répartition de la probabilité des hypothèses du scénario pessimiste

En 2019, le PLA aura envahi nos supermarchés. Les sachets pour les légumes, les bouteilles en plastique, tout est en PLA. Une bataille effrénée aura lieu entre le PE biosourcé et le PLA pour s'emparer des parts de marché.

En 2025, l'abandon des NFCs aura lieu par le débranchement de la dernière unité de production par extrusion au Japon. Ce matériel sera alors recyclé pour produire du PLA.

En 2026, suite à la reprise sur d'ancienne machine de la production de NFCs, le matériel étant vieillissant, une extrudeuse explose. L'ONU interdira formellement l'utilisation de NFCs dans l'industrie

En 2030, le gouvernement américain interdit toute utilisation de nanomatériaux suite à une étude prouvant qu'ils sont nocifs pour la vie de l'homme. Tout type de NFCs et MFCs sont retirées du marché et doivent être brûlés.

Conclusion

L'extrusion à double vis permet le traitement et la fibrillation des fibres de cellulose en nanomatériau, les NFCs. L'extrudeuse bavis rassemble plusieurs atouts techniques qui font de ce procédé un concurrent sérieux de ceux déjà exploités : elle permet de mélanger des réactifs chimiques à la cellulose, d'effectuer des traitements mécaniques choisis au préalable en raison de la personnalisation facile de la bavis, de produire en continu,... C'est donc une alternative de choix, mais dont il faut continuer les essais pilotes pour connaître les réglages et les performances de l'extrudeuse bavis dans le milieu des nanocelluloses.

Ce domaine des nanocelluloses semble par contre être un marché florissant, dont les ventes ne cessent de croître d'année en année, même s'il reste un marché appartenant plutôt à l'innovation pour l'instant. En effet, même si la tendance change, les plus gros consommateurs de NFC sont des pôles R&D de grands groupes papetiers. Il est cependant nécessaire de prévoir les évolutions de ce marché encore fébrile, et subissant la compétition entre les différentes techniques de production de NFC, avant de faire de lourds investissements.

Bibliographie :

BEN HAMOU K. Extraction de nanofibrille de cellulose à structure et propriétés contrôlées: caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites. Autre. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. <NNT:2015GREAI073> <tel-01260323>

TURBAK A.F., SNYDER F.W., SANDBERG K.R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, vol.37 (Conference: 9. Cellulose Conference, Syracuse, NY, USA, 24 May 1982), p.815-92

HERRICK F.W., CASEBIER R.L., HAMILTON J.K., SANDBERG K.R. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, vol.37 (Conference: 9. Cellulose Conférence, Syracuse, NY, USA, 24 May 1982), p.797-813

LEGAY M. et SOURANG N. Des nanocelluloses dans l'emballage de dispositifs médicaux stériles ?
<http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2015/nanocellulose-emballage-medical.htm>

EUDES M et ZANETTE M. Nanocelluloses et emballages alimentaires.
http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2012/nanocellulose-emballage-alimentaire.htm#map-emballage-nanocellulose_technique

CROTOGINO R. The economic impact of nanocellulose. International Symposium on Assessing the Economic Impact of Nanotechnology, March 27-28, 2012

BAJPAI Pratima Pulp and Paper Industry: Nanotechnology in Forest Industry
27 septembre 2016 Edition Elsevier

Cleextral, Technologie d'extrusion bivis, <http://www.cleextral.com/fr/technologies-and-lines/>
[1]

Polymer Processing web site, Schéma Extrudeuse bivis
<http://www.polymerprocessing.com/operations/tscrew/big.html>, 2001 [2]

RICHARD KRETZ, *Performances de compoundage améliorées par une technologie d'extrusion double-vis corotatives*, Leistriz France Extrusion, 2010 [3]
http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/456/Summary_CRITT_Alsace_JT_Leistriz_30sept2010.pdf

Useon Extrusion, Co-rotating and Counter Twin Screw Extruders,
<http://www.useongroup.com/product/> [4]

A.SHAD & M.GUPTA, *Comparision of the flow in co-rotating and counter-cotating twin-screw extruders*, Michigan Technological University, 2004 [5]

BERT ELLIOTT, *Get Better at Swapping Out Your Twin-Screw Elements*, 2016
<http://www.ptonline.com/articles/get-better-at-swapping-out-your-twin-screw-elements>
[6]

DEJAN DJURIC, *Continuous Granulation with a Twin-Screw Extruder*, 2008, Cuvillier Verlag Göttingen [7]

Xtrutech Ltd, Screw Elements & Shafts, Overview and Details <http://www.xtrutech.com/products/screw-elements-shafts/>, 2017 [8]

Leistritz, Co-rotating twin screw extruders ZSE MAXXSERIES, 2016 https://extruders.leistritz.com/fileadmin/user_upload/LEX/Rest_of_World/Download/Leistritz_ZSE_MAXX_ENG.pdf [9]

YEH WANG, *Compounding in Co-Rotating Twin-Screw Extruders*, volume 10 numéro 8, p16 Rapra technology LTD, 2000. [10]

Seekpart.com, Twin screw extruder screw segment <http://www.seekpart.com/product/twin-screw-extruder-screw-segment-3349869.html>

[11]

JiangSu JinWo Machinery, Kneading block

<http://www.jinwomach.com/en/productDetail.aspx?ClassId=193&Id=163>, 2013 [13]

SAMANTHA LEENHEER, *Plastic Compounding in a Twin Screw Extruder – Part 3*

<http://www.4spe.myindustrytracker.com/en/article/100246/plastic-compounding-in-a-twin-screw-extruder-part-3?referer=left-div> [14]

Kerke Extrusion Equipment, Twin Screw Extruder,

<https://www.kerkeextruder.com/twin-screw-extruder-for-sale/>, 2017 [15]

3)

COBUT, A., Sehaqui, H., and Berglund, L. A. (2014). "Cellulose nanocomposites by melt compounding of TEMPO-treated wood fibers in thermoplastic starch matrix," *BioRes.* 9(2), 3276-3289.

Ho et Al, "Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion" *Cellulose* 2014

NECHYPORCKUK O. "Nanofibres de cellulose pour la production de bionanocomposites" 2016

BRAS J. 2016, *Diapo du projet Cerise*

4) [16] Future Markets, *The Global Market for Nanocellulose*, Edition 14, 2014, p 120

<http://www.futuremarketsinc.com/nanocellulosemarket/>

[17] Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, *Nanocellulose Market for Composites, Paper Processing, Food & Beverages, Paints & Coatings, Oil & Gas, Personal Care, and Other End-users – 2015-2023*, 2015

<http://www.transparencymarketresearch.com/nanocellulose-market.html>

[18] Future Markets, *The Global Market for Nanocellulose*, Edition 14, 2014, p 119

<http://www.futuremarketsinc.com/nanocellulosemarket/>

[19] Future Markets, *The Global Market for Nanocellulose*, Edition 14, 2014, p 116

<http://www.futuremarketsinc.com/nanocellulosemarket/>

[20] Markets and Markets, Nanocellulose Market by Type, Application (Composites and Packaging, Paper and Paper Board, Biomedicine, Rheology Modifier, Flexible Electronics and Sensors, and Others), and Geography - Regional Trends & Forecast to 2019, 2015
<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/nanocellulose.asp>

[21] Joel John, Nanocellulose (Nano-crystalline Cellulose, Nano-fibrillated Cellulose and Bacterial Nanocellulose) Market for Composites, Oil & Gas, Paper Processing, Paints & Coatings, and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, Size, Share, Growth, Segment, Trends and Forecast, 2015 – 2021
https://issuu.com/karakirkland/docs/nanocellulose_market

[22] Miller Strentford, *Nanocellulose Market is expected to exceed more than US\$ 700 million by 2023*, FinancesWire, 2017
<http://www.financeswire.com/nanocellulose-market-is-expected-to-exceed-more-than-us-700-million-by-2023/>

[23] Zion Research, *Nanocellulose (Nano-crystalline Cellulose, Nano-fibrillated Cellulose and Bacterial Nanocellulose) Market for Composites, Oil & Gas, Paper Processing, Paints & Coatings, and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, Size, Share, Growth, Segment, Trends and Forecast, 2015 – 2021*
<http://www.marketresearchstore.com/report/nanocellulose-market-z53869>

[24] Future Markets, *The Global Market for Nanocellulose*, Edition 14, 2014, p 116
<http://www.futuremarketsinc.com/nanocellulosemarket/>

[25] Kazuaki Nagata, Japan pins tech hopes on game-changing nanofiber, The Japan Times, 2016
<http://www.japantimes.co.jp/news/2016/04/11/business/tech/japan-pins-tech-hopes-game-changing-nanofiber/#.WSLR1DVA5c9>

[26] Stora Enso Oyj, Process for production of microfibrillated cellulose in an extruder and microfibrillated cellulose produced according to the process, 2010
<https://www.google.com/patents/WO2011051882A1?cl=en>

5)

[27] Future Markets, *The Global Market for Nanocellulose*, Edition 14, 2014, p 58-67 et p103-108

<http://www.futuremarketsinc.com/nanocellulosemarket/>

« Régulation juridique et nanosciences », Technique s de l'Ingénieur, automne 2009, ref. nm8020

<https://echa.europa.eu/fr/regulations/nanomaterials>

Future Markets

Annexe :

