



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de chimie

Filière chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie

Option : Chimie Appliquée

THEME

**TRANSFORMATION DE LA CELLULOSE EN CELLULOSE
NANOCRISTALLIN (CNC_s) PAR CATALYSE ACIDE DE FIBRES DE
COTON : CARACTERISATION ET MODIFICATION CHIMIQUE**

Etudiants : Belghit Mohammed Ridha

Lazreg Aicha

Encadrant : Pr. Harrane Amine

Année universitaire 2020/2021

REMERCIEMENTS

*Nous tenons à remercier sincèrement notre encadreur
Monsieur A. HARRANE qui a toujours été à notre
écoute et très disponible tout au long de la réalisation de
ce mémoire, ainsi que pour son aide et le temps qu'il nous
a consacré.*

*À nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur
patience.*

*En préambule à ce mémoire nous remercions M.A.
BENZZEKRAMI qui nous a aidé et nous a donné la
patience et le courage durant la période où on faisait
l'étude.*

*Nous remercions vivement Monsieur, M. BELLAÏA qui
a accepté de nous faire l'honneur de présider notre jury
de soutenance, nous remercions également Madame,
N. DRICI pour avoir accepté de juger notre travail.
Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral
et administratif de la Faculté des Science Exacte Et
L'informatique de L'université Abdelhamid Ibn Badis –*

Mostaganem, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Nos remerciements vont aussi aux ingénieurs de laboratoire de département de chimie, aux ingénieurs de laboratoire de recherche Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaire et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de notre mémoire de fin de cycle

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et toutes.

DEDICACES

Je dédie ce mémoire

*A mes parents qui ont éclairé mon chemin et m'encouragé
et soutenu tout au long de mes études.*

A mes frères (Aboubaker, Abdallah).

A mes sœurs (Fatima Zohra, Hadjer).

*A mes meilleures amies (Naçera, Farida, Kawter et
Lyna).*

A mon meilleur ami (Zakaria. BENSMAIL).

*A tous mes condisciples de la promotion Chimie
Appliquée.*

*A mon binôme BELGHIT Mohammed Ridha qui
m'a supporté et m'a fait confiance tout au long de ce
travail.*

A notre encadreur A. HARRANE.

A nos chers enseignants sans aucune exception.

L.AJCHA

DEDICACE

Je dédie ce mémoire

A ceux qui m'ont donné la vie, le bonheur et la réussite,

Dédicace à mes parents

A mes frères

A mes sœurs

A tous mes amis

A tous condisciples de la promotion Chimie appliquée.

A mon binôme LAZREG Aicha qui m'a supporté et m'a

fait confiance tout au long de ce travail.

A notre encadreur A. HARRANE.

A nos chers enseignants sans aucune exception.

B. MOHAMMED.RIDHA

Résumé :

Au cours des dernières décennies, les chercheurs ont montré un grand intérêt pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites à base de la cellulose aux propriétés innovantes en réponse à la demande des industries (papier, pharmacologique, médicale, etc.). C'est dans cette perspective que s'articule notre projet de recherche en proposant une voie de valorisation de la cellulose dans l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée tels que les matériaux nanocomposites comme renfort. L'objectif de notre projet est de développer des matériaux nanocomposites à base de la cellulose de coton hydrolysée. Tout d'abord, la nanocellulose a été élaboré à partir de fibres de coton en appliquant un procédé simple, peu coûteux et facile à mettre en œuvre. La structure des CNC (nanocristaux de la cellulose), obtenus a été confirmée par de différentes méthodes d'analyses (FTIR, UV). Une étude des propriétés physico-chimique de la CNC a été effectuée concernant leur comportement de dispersion et de solubilité dans l'eau et dans quelques solvants organiques. En dernière partie nous avons étudié la réaction de la modification chimique de la CNC par l'anhydride maléique, pour obtenir le maléate de cellulose, la structure de ce dernier a été confirmée par analyses Infrarouge (FTIR).

Mots clé : cellulose, nanocomposites, dispersion, solubilité.

Abstract :

During the last decades, researchers have shown a great interest in the development of new composite materials based on cellulose with innovative properties in response to the demand of industries (paper, pharmacological, medical, etc.). In this perspective that our research project is articulated by proposing a way of valorisation of cellulose in the elaboration of high added value products such as nanocomposite materials as reinforcement. The objective of our project is to develop nanocomposite materials based on hydrolyzed cotton cellulose. First of all, nanocellulose was elaborated from cotton fibers by applying a simple, inexpensive and easy to applied process. The structure of the obtained NCCs (cellulose nanocrystals) was confirmed by different analytical methods (FTIR, UV). A study of the physico-chemical properties of the CNC was carried out concerning their behavior of dispersion and solubility in water and in some organic solvents. In the last part we studied the reaction of the chemical modification of CNC by maleic anhydride, to obtain cellulose maleate, the structure of the latter was confirmed by analyses Infrared measurement (FTIR).

Key words : cellulose, nanocomposites, dispersion, solubility.

ملخص

خلال العقود الأخيرة، أظهر الباحثون اهتماماً كبيراً بتطوير مواد مركبة جديدة تستند إلى السيلولوز ذي الخصائص الإبداعية استجابة لطلب الصناعات (الورق، والدواء، والطب، وما إلى ذلك). ومن هذا المنظور يتم توضيح مشروعنا البحثي باقتراح طريقة لتثمين السيلولوز عند إعداد منتجات ذات قيمة مضافة عالية مثل المواد النانوية كمادة معززة. والهدف من مشروعنا هو تطوير مواد نانوية مبنية على السيلولوز القطني المائي. أولاً وقبل كل شيء، تم تفصيل النانوكليولوز من ألياف القطن بتطبيق عملية بسيطة وغير مكلفة وسهلة التنفيذ. لقد تم تأكيد بنية السيلولوز المتحصل عليها من خلال طرق تحليلية مختلفة (طيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المرئية)

الكلمات المفتاحية: السيلولوز، المركب النانوي، التشتت، الذوبان.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

Introduction générale	1
Référence bibliographie	3

Chapitre I

I.Introduction	4
I.1. Généralité sur la macromoléculaire.....	4
I.2. Les polymères biodégradables	4
I.3. Définition de la biodégradation	5
I.4. Classification des polymères biodégradables	5
I.4.1. Les polymères d'origine naturelle	5
I.4.1.1. Les polysaccharides	6
Polysaccharides animaux	6
Polysaccharides végétaux	6
Polysaccharides structuraux	6
I.4.2. Les polymères d'origine fossile	7
I.4.3. Les polymères composites	7
I.5. Applications et propriétés des polymères biodégradables	8
Référence bibliographie	9

Chapitre II

II.Introduction.....	11
II.1. La biomasse	11
II.2. Les polymères glucidiques	11
II.2.1. Les pectines	11
II.2.2. Les hémicelluloses	11
II.3. La cellulose	12
II.3.1. Historique	12
II.3.2. Généralités	12
II.4. Caractérisation physico-chimique	13
II.4.1. Les liaisons hydrogènes	13
II.5. Propriété de la cellulose	15
II.6. Dissolution de la cellulose	16
II.6.1. Activation	16
II.6.2. Réactivité	17

TABLE DES MATIERES

II.6.3. Les solvants de la cellulose	17
II.6.3.1. Les solvants non dérivatisants	17
Les solvants aqueux	17
Les solvants non-aqueux	18
II.6.3.2. Les solvants dérivatisants	18
II.7. Modification de la cellulose	18
II.7.1 Modifications le plus courant	19
II.7.2. Estérification par l'anhydride maléique	19
II.8. Utilisation de cellulose	20
II.9. Généralité sur les nanocomposites	21
II.10. La nanocellulose	21
II.10.1 Traitement chimique	21
II.10.2. Traitement enzymatique	23
II.11. Application des nanocomposites	23
Référence bibliographique	24

Chapitre III

III.Introduction	28
III.1. Le Matériel	29
III.1.1. Montage à reflux	29
III.1.2. Banc Kofler	29
III.1.3. Bain ultrasonique	30
III.1.4. Réfractomètre	31
III.1.5. Spectroscopie Infrarouge	31
III.1.6. Spectroscopie UV/Vis	32
III.2. Les Réactifs	32
III.2.1. Coton	32
III.2.2. Acide Sulfurique	33
Propriété chimique et physique	33
III.2.3. Soude caustique	33
Propriété chimique et physique	34
III.2.4. Acétone	34
Propriété chimique et physique	34
III.2.5. Méthanol	34
Propriété chimique et physique	34

TABLE DES MATIERES

III.2.6. Toluène	35
Propriété chimique et physique	35
III.2.7. Chloroforme	35
Propriété chimique et physique	35
III.2.8. Dichlorométhane	35
Propriété chimique et physique	36
III.2.9. Hexane	36
Propriété chimique et physique	36
III.2.10. N, N-Diméthylformamide (DMF)	36
Propriété chimique et physique	36
III.2.12. Urée	37
Propriété chimique et physique	37
III.2.13. Anhydride maléique	37
Propriété chimique et physique	37
III.3. Mode opératoire	37
III.3.1. Hydrolyse acide	37
III.3.2. Température de décomposition	38
III.3.3. La dispersion de CNCs dans H ₂ O et différents solvants organiques	38
III.3.3.1 Dispersité	38
Définition	38
Principe	38
Préparation des échantillons	38
III.3.3.2. La sonication	39
Définition	39
Principe	39
III.3.3.4. Indice de réfraction	39
Définition	39
Détermination de l'indice de réfraction	39
Mesurément de l'indice de réfraction	40
III.3.4. Dissolution de CNCs	40
III.3.4.1. Dissolution de CNCs à solution aqueuses NaOH/Urée	40
III.3.4.2. Influence de la concentration d'urée sur la dissolution de CNCs	41
III.3.5. Synthèse de CNCs	41
Mode opératoire	41

TABLE DES MATIERES

III.2.6. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformation de Fourier (FTRI)	41
Principes de la spectroscopie infra- rouge	42
Préparation d'un échantillon Infra-Rouge	42
III.2.7. Spectroscopie UV/Vis	42
Définition	42
Principe	43
Référence bibliographique	45

Chapitre IV

IV.Introduction	46
IV.1. Hydrolyse acide	46
IV.1.1. La température de décomposition de CNCs	47
IV.1.2. La réaction de l'hydrolyse acide	47
IV.1.3. Caractérisation FTIR de CNCs	48
IV.2. La dispersion de CNCs	50
IV.2.1. L'effet de la sonification sur la dispersion des CNCs	50
IV.2.2. Etude de la dispersion de CNCs	52
IV.3. Solubilité de CNCs	55
IV.3.1 Le rôle de l'urée et la basse température sure la solubilité de CNCs	55
IV.3.2. Influence de la concentration d'urée sur la solubilité de CNCs	56
IV.3.3. Caractérisation UV	57
IV.4. Synthèse de CNCs	57
IV.4.1. La réaction de CNCs avec l'anhydride maléique	48
IV.4.2. Caractérisation FTIR	59
IV. Conclusion	60
Référence bibliographique	61

Conclusion générale

Conclusion générale	63
Reference bibliographie	64

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure I.1 : Récapitulation des polymères biodégradable	7
Figure II.1 structure chimique de la cellulose	13
Figure II.2 Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de la.....	13
Figure II.3 Numérotation du carbone d'une unité d'anhydroglucose (AGU)	14
Figure II.4 Représentation schématique des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires de la cellulose (Lu et al. 2014).....	14
Figure II.5 Réaction d'éthérification générale de la cellulose.	19
Figure II.6 Réaction d'éthérification générale de la cellulose.	19
Figure II.7 Modifications chimiques les plus courantes.	20
Figure II.8 Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose	22
Figure III.1 Montage a reflux.....	29
Figure III.2 Appareille Banc Kofler HEIZBANK type WME.....	30
Figure III.3 Partie mobile de Banc Kofler.	30
Figure III.4 Ultrason Emla Schmid Bauer GmbH Type S40.....	31
Figure III.5 ABBE REFRACTOMETER PRINSETON INSTRUMENT.	31
Figure III.6 Spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTIR) SHIMADZU.....	32
Figure III.7 spectrophotomètre UV/Vis OPTIZEN.	32
Figure III.8 Coton utilisé à l'hydrolyse acide.	33
Figure III.9 Déviation d'un faisceau lumineux par un prisme. n_m , n_p sont les indices de réfraction absolus du milieu environnant et du prisme	40
Figure III.10 Exemples de valeurs des vibrations de valence (C=O ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers	42
Figure III.11 domaine de spectre UV/Vis	43
Figure III.12 Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-Vis	43
Figure IV.1 CNCs de dimensions colloïdales obtenues par hydrolyse acide du coton.....	46

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure IV.2 CNC _s sèche	47
Figure IV.3 Réaction de l'hydrolyse acide de cellulose par dégradation sélective de la matière la plus accessible (coton)	48
Figure IV.4 résultat du FTIR de CNC _s (transmission sur pastille KBr)	49
Figure IV.5 La dispersion avant la sonification t = 0min	51
Figure IV.6 la dispersion avant la sonification à t = 6min.....	51
Figure IV.7 la dispersion après la sonification à t = 0min	51
Figure IV.8 la dispersion après la sonification à t = 24h	51
Figure IV.9 la courbe de dispersion de CNC _s dans l'eau distillée	53
Figure IV.10 les courbes de dispersion de CNC _s dans les solvants polaires.....	53
Figure IV.11 les courbes de dispersion de CNC _s dans les solvants apolaires.....	54
Figure IV.12 les étapes de solubilité de CNC _s	55
Figure IV.13 l'effet de la concentration d'urée sur la solubilité de CNC _s	56
Figure IV.14 spectre UV/Vis de la CNC _s réalisé à 20°C en solvant Urée/NaOH/Eau	57
Figure IV.15 CNC _s modifier	58
Figure IV.16 Synthèse du maléate (a) et du fumarate (b) à partir de la réaction de la cellulose avec l'anhydride maléique	58
Figure IV.17 résultat du FTIR de CNC _s -modifier.....	59
Tableau II.1 Teneur en cellulose de différentes espèces végétales	12
Tableau II.2 Principales propriété de la cellulose	16
Tableau IV.1 L'attribution du spectre FTIR de la cellulose	50
Tableau IV.2 Les indices de réfraction des solvants purs	52

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

BC : Cellulose bactérienne

CeF : Cellulose fumarate

CeM : Cellulose maléate

CNC_s : Cellulose nano cristalline solide

Dp : Degré de polymérisation

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

MFC : Microfibre de cellulose

Mn : Masse molaire moyenne en nombre

Mw : Masse molaire moyenne en poids

NFC : nanofibre de cellulose

UV/Vis : Spectroscopie Ultraviolet - Visible

I. Introduction générale :

Suite aux exigences environnementales actuelles, les scientifiques et les industriels cherchent à développer de nouvelles stratégies pour répondre aux exigences du développement durable. Dans le domaine des matériaux, ces efforts se traduisent par la volonté de proposer à court terme de nouveaux matériaux biosourcés capables de remplacer les matériaux toxiques ou non biodégradables issus de la pétrochimie, tout en offrant des propriétés au moins équivalentes. Dans ce contexte, les biopolymères, et en particulier les polysaccharides, se présente comme une source d'innovation à fort potentiel. En effet, en plus de l'intérêt traditionnel des fibres et polymères naturels dans les industries alimentaires, textiles ou papetières, les nanoparticules de polysaccharides sont devenues des briques de base particulièrement attractives pour la conception de nanomatériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée.

La cellulose est l'un des biopolymères polysaccharides les plus abondants sur terre, produit par photosynthèse à un taux compris entre 10^{11} et 10^{12} tonnes par an [1] et existe dans toutes les espèces végétales de fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie. La cellulose est le constituant majoritaire du bois et celui presque unique du coton. Depuis la découverte de ce biopolymère en 1838 par Anselme Payen, la cellulose a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses multiples aspects physiques et chimiques et de son applicabilité étendue [2]. En 1980, Turbak et al. ont préparé un nanomatériau nommé nano-cellulose à partir de ce polymère renouvelable et biodégradable. En fonction de son traitement préalable, deux types de nano-cellulose extraits du bois et d'autres sources végétales sont disponibles, à savoir les nano/microfibrilles de cellulose (NFC/MFC), qui sont produit principalement par désintégration mécanique de fibres cellulosiques prétraitées ; les nanocristaux de cellulose (CNC), qui sont produits par hydrolyse acide et la cellulose bactérienne (BC), qui est sécrétée par des bactéries [2].

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

Le coton est un matériau cellulosique pratiquement pur utilisé pour produire des polymères fibreux [3]. Il possède une structure formée d'unités monomères de

INTRODUCTION GENERALE

β -D-glucopyranose liées à travers des liaisons 1,4- β -glucoside. Les polymères sélectionnés selon (issues du bois et des végétaux) [4]. Les fibres de transformation (viscose), les fibres synthétiques et les mélanges peuvent recevoir certains traitements ou être associés à des compléments en fonction des qualités recherchées : hydrophilie ou hydrophobie, perméabilité...etc.

La stratégie proposée dans notre mémoire consiste à élaborer des nanocomposites à base de la cellulose du coton puis effectuer la modification chimique de cette dernière par l'introduction de groupement maléates dans sa structure.

Ce travail c'est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre intitulé « étude bibliographique » représente une vue générale sur les polymères biodégradables, leur classification, leurs applications et leur propriété.
- Le deuxième chapitre est divisé en deux parties, la première partie est intitulée « la cellulose » elle représente une vue générale sur la structure de la cellulose, sa morphologie, ses applications et sa modification chimique. La deuxième partie est intitulée « les nanocomposites » cette partie regroupe des généralités sur ces derniers, leur propriété et leurs domaines d'application.
- Le troisième chapitre intitulé « matériels et méthode » représente la partie expérimentale de ce travail il est consacré à la description des équipements et les réactifs utilisés pour la préparation des échantillons les méthodes d'analyses employées pour les différentes caractérisations et les équipements utilisés pour la caractérisation de se derniers.
- Le quatrième chapitre intitulé « résultats et discussions » sera consacré en premier lieu à l'hydrolyse acide des fibres de coton avec la caractérisation de la cellulose solide. En deuxième lieu à l'analyse par des solvants organiques et aqueux. En troisième lieu une modification chimique par l'anhydride maléique a été effectuée sur les fibres de coton obtenues.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale résumant les résultats de ce travail.

Références bibliographiques :

- [1] Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A., et Bras, J., "Recent advances in surface- modified cellulose nanofibrils", Progress in Polymer Science, (2018).
- [2] Ferreira, F. V., Pinheiro, I. F., Gouveia, R. F., Thim, G. P., Lona, L. M. F. "Functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in biodegradable polymer nanocomposites", Polymer Composites, 39, E9-E29, (2017).
- [3] D.Klemm, B.Heublein, HP.Fink, A.Bohn, Angrew.Chem, Int.Edit, 44,3358, 2005.
- [4] E. Fredon, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, pp173, 2001.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction :

I.1. Généralité sur les macromolécules :

La science macromoléculaire est l'un des domaines les plus récents, c'est seulement dans les années 1920 que H.Stdinger a proposé la notion de macromolécule. L'importance économique des matériaux polymères a donné lieu, à partir de la fin des années 1930, à une explosion de la recherche dans ce domaine, aussi bien théorique qu'expérimentale. En effet, les composés macromoléculaires présentent un rôle très important dans tous les domaines de la vie [1].

Les macromolécules artificielles, qui résultent de la modification chimique de macromolécules naturelles, ainsi que les macromolécules artificielles synthétiques, créées à partir de molécules simples généralement appelées monomère.

Les polymères sont constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales, appelées unités répétitives. Ces derniers sont des molécules organiques, inorganiques, artificielles ou synthétiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères de silicone).

Le nombre moyen d'unités monomères dans les molécules du polymère final de polymères est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible on peut dire que le composé est un oligomère [2].

La réactivité chimique des monomères résulte de la présence de groupes fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec les groupes fonctionnels d'autres monomères [3,4].

Trois aspects d'inégale importance sont rattachés au domaine de la chimie macromoléculaire : Le premier est relatif aux processus qui permettent de transformer un ensemble de molécules simples en chaînes macromoléculaires. Le deuxième est basé sur les transformations chimiques d'un composé macromoléculaire lorsqu'il est soumis à une agression chimique ou physique et que l'on appelle dégradation. Le troisième concerne la transformation chimique des polymères naturels ou synthétiques, afin de modifier leurs propriétés [1, 4, 5].

I.2. Les polymères biodégradables :

Les matériaux polymères synthétiques ont aujourd'hui envahi notre quotidien, et sont présent dans tous les domaines d'application : chirurgie, pharmacologie, emballage, agriculture, industrie [6].

Leur grand essor provient de leur grande diversité et de leur nombreuse qualité qui en font des matériaux offrant une palette de propriétés quasi-performante. Ils sont, en effet,

économiques, durables, polyvalents et d'un rapport poids/performance, en général exceptionnel.

Cependant, ces nouveaux matériaux polymères génèrent un volume de déchets considérable qui a un impact négatif important sur l'environnement [7,8]. Cet inconvénient majeur a ainsi favorisé une nouvelle classe de matériaux constituée de polymères biodégradables, qui peuvent être une très bonne alternative aux polymères d'origine fossile non-dégradables et permettent alors de réduire la quantité de déchets solides nocifs à l'environnement.

I.3. Définition de la biodégradation :

Les définitions concernant la biodégradation ne sont pas toujours claires elles dépendent en général, du domaine d'application des biopolymères, notamment le domaine biomédical.

Ainsi, le terme de biodégradation peut être défini comme une fragmentation, sous l'action de microorganismes, entraînant une perte des propriétés mécaniques à la suite d'une modification chimique.

Le matériau ayant subi une biodégradation totale, peut alors se simplifier, pour finalement se convertir en H_2O , CO_2 et/ou CH_4 .

La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des microorganismes celle-ci est différente de la dégradation classique qui ne nécessite pas l'action d'autres facteurs c'est une modification irréversible dans la structure chimique du polymère impliquant des changements dans ses propriétés [9].

I.4. Classification des polymères biodégradables :

Les polymères biodégradables peuvent être classés en trois grandes familles [10] :

- Les polymères d'origine naturelle.
- Les polymères d'origine fossile.
- Les polymères composites (matériaux remplis de fibres naturelles).

I.4.1. Les polymères d'origine naturelle :

Les polymères naturels sont d'origine végétale ou animale, par exemple (le bois et le coton, caoutchouc naturel, glandes végétales, laine, cuir, cheveux et charpie, soie naturelle...), tous les polymères naturels [11]. Ils sont issus directement de ressources renouvelables, ils peuvent être qualifiés de biopolymères ou de bioplastiques.

On peut cependant citer dans cette catégorie la famille des polysaccharides (cellulose, amidon, chitine...).

I.4.1.1. Les polysaccharides :

Les glucides ou saccharides sont les molécules biologiques les plus abondantes. Leur formule brute générale $(CH_2O)_n$ qui donne le nom d'hydrates de carbone ou carbohydrates. Les unités de base des glucides sont appelées monosaccharides ou oses. Ce sont des polyhydroxyaldéhydes ou des polyhydroxycétones contenant entre 3 et 7 atomes de carbone. Les osides sont des polymères d'oses reliés entre eux par des liaisons O glycosidiques. Ils sont classés en deux catégories en fonction de leur degré de polymérisation (DP). Le site polysaccharides (polyholosides ou polyosides ou glycanes) dont le (DP) est supérieur à 10 [12].

Les structures des polysaccharides sont majoritairement constituées d'hexoses et/ou de pentoses liés entre eux par des liaisons O-glycosidiques. Il est distingué les homopolysaccharides constitués d'un seul type d'oses et les hétéropolysaccharides constitués de plusieurs types d'oses [13]. Ces polymères peuvent être linéaires ou ramifiés, avec un poids moléculaire de plusieurs dizaines de milliers voire de millions [14,15].

Les polysaccharides peuvent être obtenus à partir d'un certain nombre de sources, notamment les algues, les plantes, les bactéries, les champignons, les insectes, les crustacés et les animaux. Ils peuvent être adaptés structurellement par génie génétique [16]. Les polysaccharides peuvent être classés sur la base de leur structure, leur solubilité, leurs sources, leurs rôles biologiques et leurs applications [12].

➤ Polysaccharides animaux :

Les glycosaminoglycanes sont une famille de polysaccharides complexes, linéaires, non ramifiées, sulfatés, chargés négativement et leur poids moléculaire varie de 10- 100 KDa [17]. Ils se constituent de la répétition d'unités disaccharidiques qui sont composées d'une hexosamine, D-glucosamine ou D-galactosamine et d'un acide uronique, acide D-glucuronique ou l'acide L'iduronique ou un galactose [17].

➤ Polysaccharides végétaux :

Les polysaccharides se trouvent principalement dans des plantes et les algues qui produisent plus de 90% des polysaccharides totaux existant sur la terre. Sur la base de leur rôle biologique, ils peuvent être classés en polysaccharides structuraux, en polysaccharides de réserves d'énergie et en exsudats et mucilages [18].

➤ Polysaccharides structuraux :

Ils regroupent la cellulose, les hémicelluloses et les pectines.

I.4.2. Les polymères d'origine fossile :

Ce sont les pétro plastiques issus de la synthèse chimique classique. Les polymères synthétiques issus de la pétrochimie comme les polyoléfines ne sont pas biodégradables. Par contre, les polymères comme les esters ou les amides, contenant des liaisons hydrolysables, sont susceptibles d'être biodégradables dans certaines conditions [19,20].

Parmi les principaux polymères d'origine fossile, on a les polycaprolactones (PCL), Les polyesteramides (PEA), polyesters aromatiques.

I.4.3. Les polymères composites :

L'utilisation de fibres naturelles au sein d'un matériau permet d'obtenir une réduction de la quantité de celui-ci tout en conservant ses propriétés. Différentes fibres sont utilisées telles que : (le lin, le chanvre, le coton, le cuir...). Les efforts portent sur la compatibilité entre le matériau et la fibre naturelle [20]. Les composites renforcés de fibres naturelles sont encore peu utilisés et en cours de développement [20].

Les différentes catégories de polymères biodégradables sont récapitulées dans la (Figure I.1).

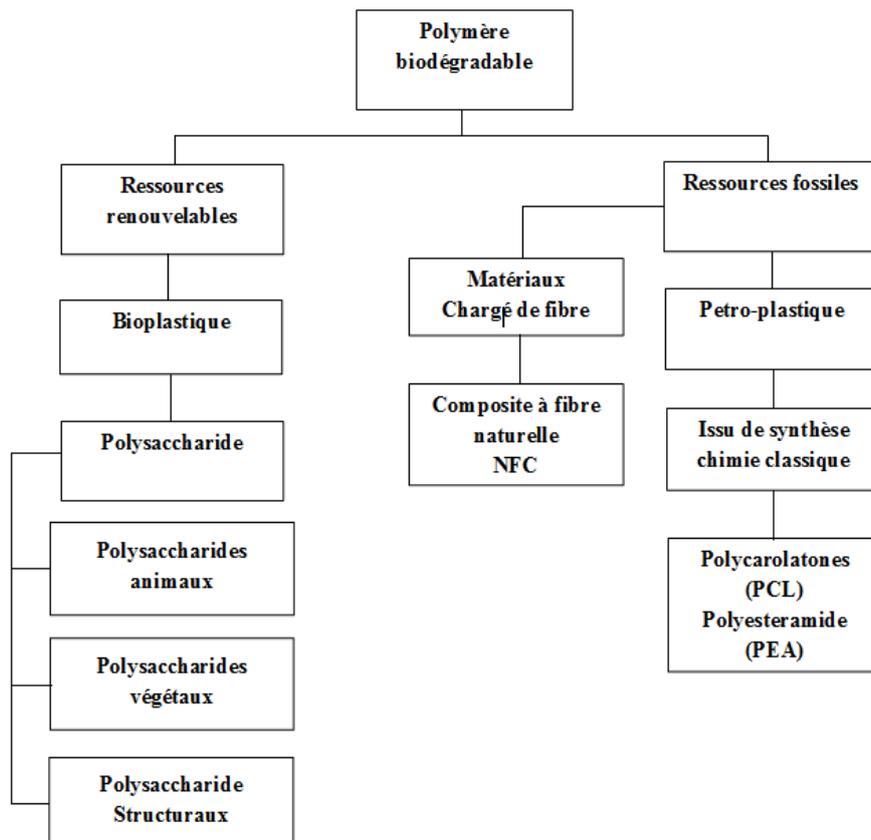


Figure I.1 : Récapitulation des polymères biodégradable.

I.5. Applications et propriétés des polymères biodégradables :

D'après leur structure chimique et leur non-toxicité, les polymères biodégradables représentent des propriétés particulières et intéressantes telles que la biodégradation, ou ils sont capables de garder une bonne intégrité mécanique jusqu'à ce qu'ils soient dégradés. De cela, ils sont utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et les textiles. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, sutures, vis et broches, ligaments artificiels) [21].

Référence bibliographie

- [1] T.W.G.Solomons: organic chemistry; sixth edition, 1996, j. Wiley & sons Inc, P: 855-856.
- [2] Hamadi Fouzia (thèse présentée pour le titre de magister, institut des sciences exactes département chimie spécialité chimie des matériaux O.E.B 2003.
- [3] A.A.Efendiev ; modification des sorbants polymères complexants : institiyte of polymer materials of Azerbaijan ; sumgait ; P : 1, 25,84-99.
- [4] M.madkour, polymère, synthèse macromoléculaire, Tome1, office des publications universitaires, Alger, (1982), P: 2, 12,61-86.
- [5] R.Detter et G.Froyer, Introduction aux matériaux polymères, Lavoisier TEC & DOC, paris (1997) P : 48, 75.
- [6] Sampa Chakrabarti, Smritikana Banerjee, Basab Chaudhuri, Sekhar Bhattacharjee, Binay K.Dutta "Application of biodegradable natural polymers for flocculated sedimentation of clay slurries",J.Bioresource Technology99, p :3313 (2008).
- [7] Liqiong Liao, Chao Zhang, Shaoquin Gong, Preparation of poly(trimethylenecarbonate)-b-poly (ethylene glycol) -b-(trimethylene carbonate)triblock ; Reactive& Functional Polymers J.68, p : 751 (2008).
- [8] C.Gourson, R.Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, L. Saulnier, J.F. Thibault "Preparation of biodegradable plastic in microwave oven and without solvent". Compte Rendus de l'Académie des Sciences.Chemistry. Vol2, P: 75(1999).
- [9] Van der Zee,M. Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials.PhD thesis at the University of Twente. Pays-Bas (1999).
- [10] Razafimahandry M., in April 2015 " Les polymères naturels, étude préliminaire d'obtention de polymère biodégradable à partir de pomme de terre ", Mémoire d'ingénieur en Science des Matériaux de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo.
- [11] Benoît WATREMETZ, "Modèle thermomécanique 3D d'un matériau à propriétés graduelles utilisant des techniques multi grilles. Application aux moules d'injection de polymères". Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [12] CHOUANA.T 2017- Caractérisation structurale et activités biologiques des polysaccharides d'Astragalus gombo bunge. Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah d'Ouargla, 203p.
- [13] BENAOUN.F 2017-Caractérisation structurale et potentiel biologique de Polysaccharides de Plantago notata Lagasca (Plantaginaceae) et Urginea noctiflora. Batt et Trab. (Liliaceae) Thèse de doctorat à l'université Kasdi-Merbah Ouargla 209 p.

CHAPITRE I

- [14] YU.Y 2018-Biological activities and pharmaceutical applications of polysaccharides from natural resources: A review. Carbohydrate Polymers, vol 183: 91-101.
- [15] YUE.Y 2014-Characterization and hepatoprotective effect of polysaccharides from *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex HF cabbage sarcocarp. Food Chem. Toxicol. vol 74:76-84.
- [16] PRAJAPATI.D.V 2014-Carrageenan: A natural algal polysaccharide and its applications. Carbohydrate Polymers, vol.105: 97-112.
- [17] NERÉE.A 2016-caractérisation biophysique et rôles biologiques des interactions entre les hormones peptidiques et les glycosaminoglycanes. Mémoire de magistère, Université du Québec à montréal, 136p.
- [18] DI DONATO.P 2015-Gopal Ramawat, K. G. and Mérillon, J-M. Polysaccharides : Bioactivity and Biotechnology. 604-634.
- [19] Razafimahandry M., in April 2015 " Les polymères naturels, étude préliminaire d'obtention de polymère biodégradable à partir de pomme de terre ", Mémoire d'ingénieur en Science des Matériaux de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo.
- [20] Les polymères biodégradables, magazine de la chambre de commerce, d'industrie et de service.
- [21] Chanoune,S. L.B., " Elaboration et caractérisation d'un produit totalement Biodégradable ". Mémoire de maîtrise, Université A. MIRA - BEJAIA. 2017.

CHAPITRE II

LA CELLULOSE

II. Introduction :

Dans ce chapitre nous rappellerons les connaissances actuelles nécessaires sur la cellulose et les nanocelluloses. Dans une première partie, nous présenterons les caractéristiques, les propriétés, et la modification de la cellulose en décrivant son origine et ses structures. La deuxième partie sera consacrée aux nanocomposites : leur prétraitements (chimique, enzymatique) et leur application.

II. 1. La biomasse :

La biomasse est l'ensemble des matières vivantes, c'est-à-dire d'origine biologique, à l'exception des matières géologiques ou fossiles, qui s'appliquent à une large variété de produits organiques. Elle est essentiellement composée de carbone (50%), d'oxygène (40%), d'hydrogène (6%), d'une petite partie d'azote (0,4 à 1,2%) et de matières minérales (calcium, silicium, potassium) [1].

Les polymères issus de la biomasse peuvent être regroupés en deux familles, les polymères issus directement d'organismes vivants (polymères glucidiques, polymères non glucidiques et protéines) et les polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables comprennent des polymères formés à partir de la polymérisation de monomères d'origine naturelle, tels que l'acide polylactique (PLA).

II. 2. Les polymères glucidiques :

II. 2.1. Les pectines :

Les substances pectiques sont des polysaccharides présents dans des proportions variées dans la plupart des végétaux supérieures (environ 1% dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire, ces substances contribuent à la cohésion des tissus végétaux [2]. Elles sont utilisées comme gélifiants dans l'industrie agroalimentaire.

II. 2.2. Les hémicelluloses :

Les hémicelluloses sont des polysaccharides hydrosolubles qui peuvent être extraits de la paroi cellulaire végétale par des solutions alcalines. Ce groupe de composés constitué en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés qui représentent environ 20 à 35 % de la biomasse lignocellulosique [3].

II.3. La cellulose :

II.3.1. Historique :

La cellulose est l'un des premiers polymères naturels connus. C'était découvert au milieu du 19^{ème} siècle et a été traitée pour la première fois au début du 20^{ème} siècle. Cette macromolécule renouvelable, biodégradable et non toxique produite essentiellement par le processus biochimique de la photosynthèse. La première description de la cellulose remonte à 1838, par ANSELME PAYEN qui a suggéré que les cellules des plantes sont presque toutes composées de la même substance fibreuse. Le terme "cellulose" a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'Académie française sur les travaux de PAYEN [4].

II.3.2. Généralités :

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre. Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de la photosynthèse. Sa production annuelle est estimée entre 10¹¹ et 10¹² tonnes [5].

La macromolécule de la cellulose est présente dans toutes les espèces végétales sous forme de fibrilles avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillu) contient entre 40 et 50 % de cellulose en masse sèche, alors les fibres de coton en contiennent entre 85 et 95 % [6].

Tableau II.1 : Teneur en cellulose de différentes espèces végétales [7].

Espèces végétales	Teneur en cellulose (%)
Coton	95-99
Bois	40-50
Son de maïs	17-20
Paille	50-60

Les fibrilles de cellulose assurent le soutien et la protection des parois cellulaires des plantes. Ce polysaccharide est également biosynthétisé selon un processus différent par une bactérie, et on trouve aussi la cellulose sous une forme très cristalline dans certaines algues [5].

Le nom de cellulose indique qu'il s'agit d'un sucre « ose » issu de cellule. La composition élémentaire en masse des macromolécules de cellulose est de 49,4% d'oxygène, 44,4% de carbone et 6,2% d'hydrogène [11].

La formule brute exacte de la cellulose (C₆H₁₀O₅) a été déterminée par WILLTATTER et ZECHMEISTER (1913) [8,9]. La cellulose est un homopolymère constitué d'unités

CHAPITRE II

D-anhydroglucopyranose reliées entre elles par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) glycosidiques (Lam et Luong 2014), Les deux extrémités des chaînes de cellulose ne sont pas équivalentes chimiquement. Une extrémité est constituée d'un D- glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C₄. L'autre extrémité est une unité de D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre [9,10]. (Figure II.1)

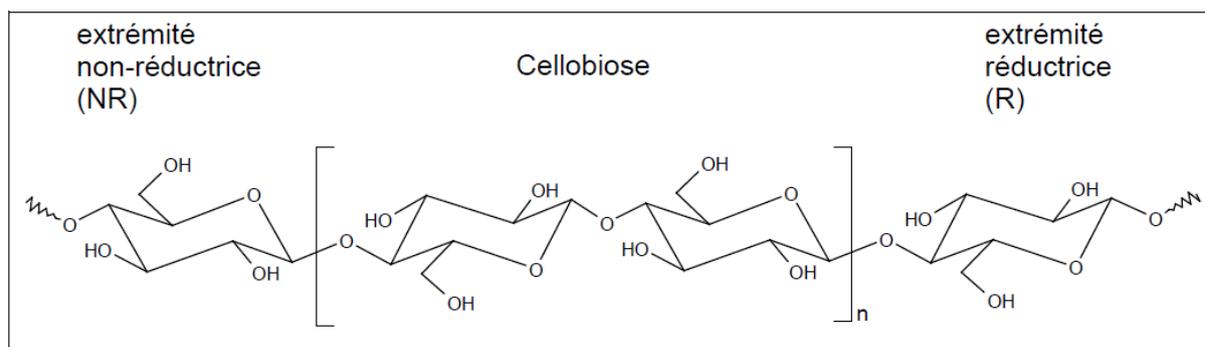


Figure II.1 : structure chimique de la cellulose [11].

II.4. Caractérisation physico-chimique :

La cellulose possède des régions cristallines et amorphes. Les liaisons hydrogène étant beaucoup plus nombreuses dans la première. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et plus de 70% pour certaines algues marines [12] (Figure II.2).

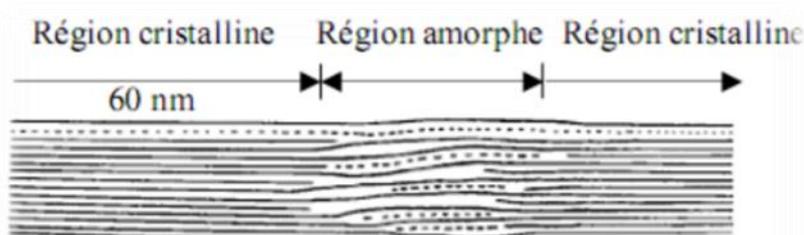


Figure II.2 : Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de la cellulose.

II.4.1. Les liaisons hydrogènes :

Les UAG (unités d'anhydroglucose) possèdent 3 groupes hydroxyle dont 2 fonctions alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces groupes hydroxyle, ainsi que les liaisons glycosidiques, sont situés en position équatoriale par rapport au plan du cycle (Figure II.3).

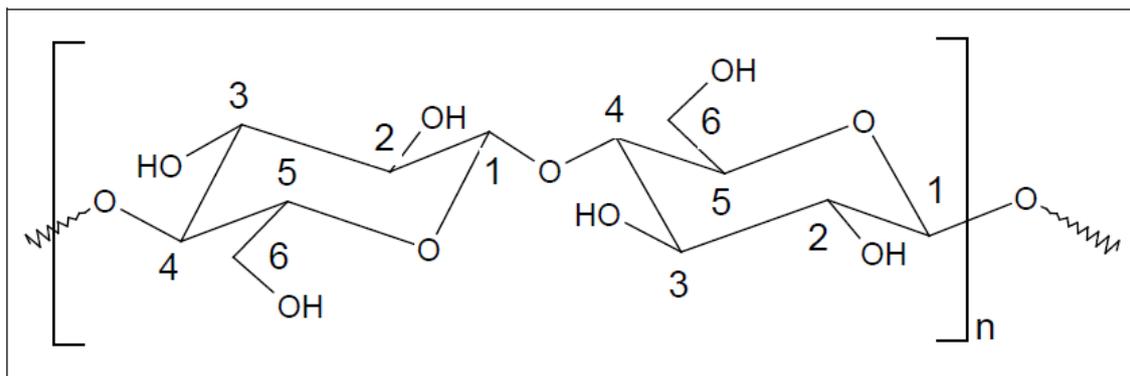


Figure II.3 : Numérotation du carbone d'une unité d'anhydroglucose (AGU)

La présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons de van der Waals est établi entre les feuilletts de la chaîne (FRENCH et al, 1993). Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C₃ d'un cycle et l'oxygène du carbone 5 du cycle adjacent. Il peut également y avoir une interaction entre l'oxygène porté par le groupement OH primaire du carbone C₆ et l'hydrogène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire OH du carbone 6 et l'oxygène du carbone 3 d'un cycle d'une unité adjacente [8]. (Figure II.4)

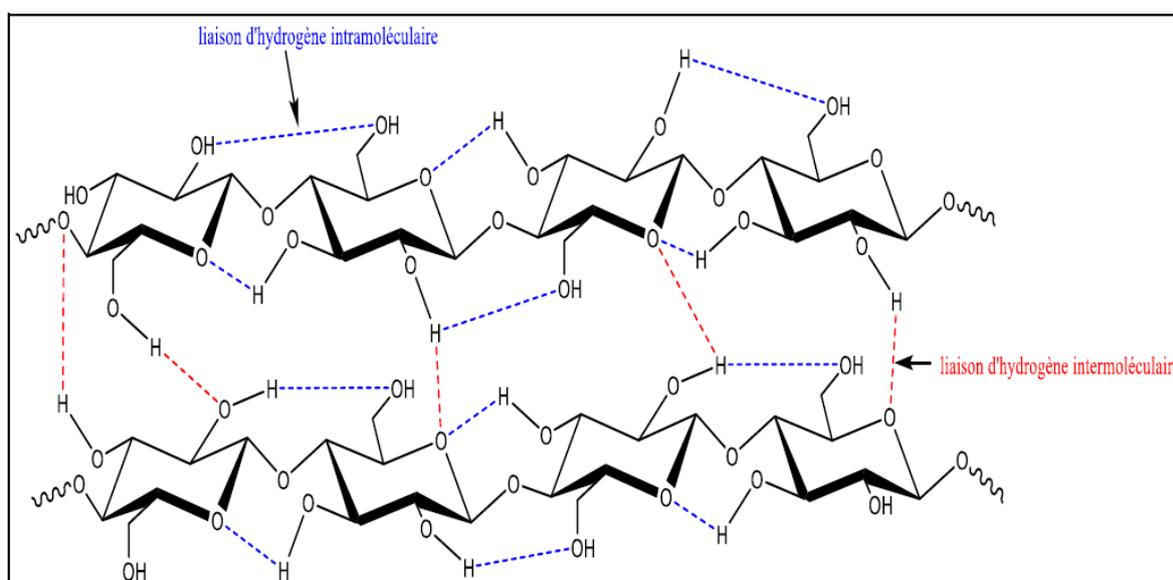


Figure II.4 : Représentation schématique des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires de la cellulose (Lu et al. 2014).

II.5. Propriété de la cellulose :

La cellulose possède des propriétés inhabituelles par rapport aux autres polysaccharides en raison de sa structure et de la forte densité d'interactions moléculaires qui se développent entre les chaînes de la macromolécule.

En effet, l'orientation équatoriale des trois groupes hydroxyles du cycle glucopyranose confère à la cellulose un caractère hydrophile [13], elle est donc sensible à l'eau (absorbe l'eau sans être soluble) ; elle est également insoluble à l'état natif dans la plupart des solvants [14], chimiquement stable, et relativement insensible ou résistante à la dégradation chimique et enzymatique [15], tout cela est dû à l'établissement d'un grand nombre de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires au sein de la cellulose.

La cellulose est donc un polymère de structure composé d'un assemblage de microfibrilles de type semi-cristallin. De plus, les zones cristallines vont conférer à la cellulose son importante résistance mécanique, alors que la zone amorphe provoque un gonflement du matériau en présence de solvant [16], et une plastification en présence d'eau

Les propriétés mentionnées précédemment sont résumées dans le tableau 2 ci-dessous :

CHAPITRE II

Tableau II.1 : principale propriété de la cellulose.

Propriété	Description
Physique	<p>Masse molaire : 162.1406 g/mol ;</p> <p>Masse volumique : 1.48-1.55 g/cm³ ;</p> <p>Formule brute : (C₆H₁₀O₅)_n ;</p> <p>Solide blanc ;</p> <p>Polymère : biodégradable, homo-polysaccharide, renouvelable, non toxique, thermoplastique ;</p> <p>Structure fibrillaire ;</p> <p>Polymère semi-cristallin ;</p> <p>Porosité faible, surface spécifique basse [13]</p> <p>Grande stabilité structurelle en raison de nombreux liaisons d'hydrogènes ;</p> <p>Une résistance mécanique très élevée.</p>
Chimique	<p>DP=8000-10000</p> <p>Caractère polaire, surface hydrophile [13] ;</p> <p>Insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organique ;</p> <p>Insensible aux attaques chimiques et enzymatiques sa synthèse est assurée par des protéines complexes de grandes tailles [17] ;</p> <p>Une très faible conductivité et une résistivité électrique élevée.</p>

II. 6. Dissolution de la cellulose :

II. 6.1. Activation :

Le traitement le plus classique consiste en l'immersion de la cellulose pendant une minute dans une solution acide suivie d'une filtration et d'un séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à l'hydrocellulose de Girard [11] qui est partiellement hydrolysée, l'activation acide permettant de rompre les liaisons hydrogène ainsi qu'une partie des liaisons glycosidiques. La conséquence de cette activation est le gonflement des fibres et la diminution du degré de polymérisation.

Elle peut aussi être activée par mercerisage du polymère dans une solution de soude à 18% [12], pour permettre le gonflement de la cellulose. Puis des lavages successifs avec des solvants déshydratants, tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, suivis d'un stockage dans un dessiccateur. Vaca-Garcia et coll [18] ont effectué un échange de solvants en utilisant successivement de l'eau désionisée et de l'éthanol, puis ont imprégné le résidu cellulosique avec les réactifs (anhydrides d'acides mixtes) avant traitement

II.6.2. Réactivité :

Chaque unité anhydroglucose porte trois groupes hydroxyles libres : deux fonctions alcools secondaires sur les carbones 2 et 3 et un alcool primaire sur le carbone 6.

La réactivité de ces fonctions diffère selon la nature de la réaction envisagée. Par exemple, dans le cas d'une réaction d'éthérification, l'O-H du carbone C₂ est le plus réactif, suivi de l'O-H du carbone C₃. Pour une réaction d'estérification, l'hydroxyle primaire sur le carbone C₆ présente la plus forte activité.

Cette réactivité est influencée par deux paramètres : d'une part, la cellulose étant une macromolécule donc il existe souvent une gêne stérique entre les fonctions hydroxyle et les réactifs ; d'autre part, l'existence de zones amorphes facilement accessibles et de zones cristallines peu accessibles affecte grandement la réactivité. En conséquent, il est souvent nécessaire de soumettre la cellulose à un prétraitement afin de modifier sa structure cristalline et de la rendre plus réactive [8,9].

II.6.3. Les solvants de la cellulose :

La cellulose peut être dissoute dans certains systèmes ; une analyse de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de ces systèmes. Ils peuvent être classés en deux catégories : soit la dissolution de la cellulose se fait sans aucune modification chimique de celle-ci, les solvants sont dits non dérivatisants, soit la dissolution est réalisée grâce à une modification du biopolymère on dit que les solvants sont dits dérivatisants.

II.6.3.1. Les solvants non dérivatisants :

➤ Les solvants aqueux :

Ce sont principalement des solutions des sels inorganiques ou des complexes des métaux de transition avec des amines ou du (NH₃). Les plus connus sont le Cuam (hydroxyde de cuprammonium) et le Cuen (hydroxyde de cupriethylenediamine). Les deux composés permettent de solubiliser la cellulose jusqu'à des concentrations de 10% si son degré de polymérisation ne dépasse pas 1000 [19].

Il y a deux inconvénients majeurs à l'utilisation des Cuen et Cuam : ils ne sont pas stables à la lumière et ils dégradent la cellulose par oxydation.

Des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) avec une concentration comprise entre 6 et 10% en masse permettent la dissolution de la cellulose à basse température [20].

Des solutions d'acides inorganiques mais celles-ci dégradent fortement la cellulose (dépolymérisation de la cellulose).

➤ **Les solvants non-aqueux :**

Des systèmes de sels dans des solvants non aqueux sont très répondus pour dissoudre la cellulose. Le premier exemple est un mélange de 72,1% de thiocyanate d'ammonium (Degroot et al. 1986) avec 26,5% d'ammonium et 1,4% d'eau, il permet de dissoudre jusqu'à 14% de cellulose en masse [20].

Le deuxième exemple est le système LiCl/DMAc (chlorure de lithium dans le (N, Ndiméthylacétamide) (Dupont 2003 ; McCormick et al. 1985). La concentration optimale pour dissoudre la cellulose est de 9% de LiCl dans le DMAc. Des solutions jusqu'à 16% en masse peuvent être réalisées avec des celluloses de faible degré de polymérisation. Les solutions de cellulose sont très stables mais la cellulose doit être activée pour les obtenir. Autre exemple est l'un des plus utilisés industriellement. C'est Nméthylmorpholine- N-oxyde (NMMO) les plus utilisés industriellement (Chanzy et Dube 1979 ; Fink et al. 2001) [21].

Un dernier système permettant de dissolution de la cellulose est le mélange DMSO/TBAF (N, Ndiméthylformamide/fluorure de tétrabutylammonium trihydraté) [21].

II.6.3.2. Les solvants dérivatisants :

Parmi les exemples trouvés dans la littérature, nous pouvons citer le système DMF/N₂O₄, (N, N-diméthylformamide / tétroxyde de diazote). Le mélange de la cellulose et de ce système conduit à la formation de trinitrate de cellulose. A partir de ce mélange, des synthèses de sulfate de cellulose peuvent être réalisées. Le deuxième système conduisant à la formation d'un intermédiaire est le mélange DMSO/paraformaldéhyde. Ce procédé conduit à la formation de méthylolcellulose soluble dans les solvants non aqueux. Ce système a été utilisé pour la formation d'esters à partir d'anhydrides [21].

II.7. Modification de la cellulose :

La modification chimique de la cellulose fait l'objet de nombreuses études qui se poursuivent toujours non seulement pour l'intérêt que présentent les matériaux d'origine végétale mais également pour élucider des mécanismes souvent complexes qui sont mis en jeu

avec la cellulose. La structure supramoléculaire de la cellulose rend délicat le transfert de réactions de chimie organique classique sur la cellulose [22].

II.7.1 Modifications le plus courant :

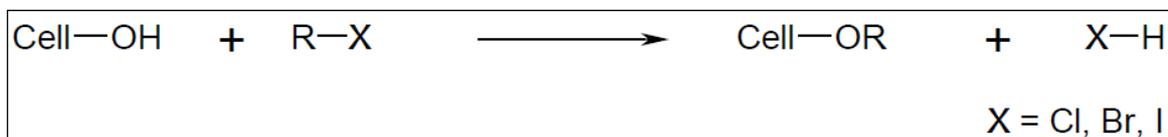


Figure II.5 : Réaction d'éthérisation générale de la cellulose.

Les modifications les plus connues de la cellulose sont l'estérification et l'éthérisation des groupes hydroxyle de la cellulose (figure II.5, figure II.6).

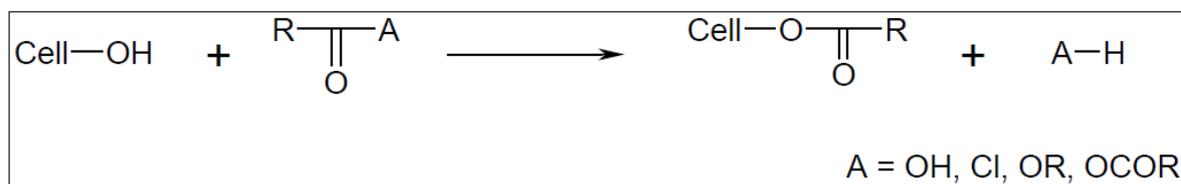


Figure II.6 : Réaction d'éthérisation générale de la cellulose.

II.7.2. Estérification par les'anhydride acides :

L'estérification est une méthode efficace pour réduire le nombre de groupes hydroxyle dans la cellulose sous l'action d'un mélange de cellulose et l'anhydride maléique en présence d'un catalyseur tel que l'acétone ce qui augmente l'hydrophobie et diminue les liaisons hydrogène.

Les différentes réactions sont divisées en deux catégories en fonction des modifications apportées au polymère :

- Les modifications du squelette lui-même.
- Modifications des groupes hydroxyle.

On peut envisager à priori tous les types de réactions chimiques auxquelles se prêtent les fonctions l'alcool comme l'oxydation. Cette réaction transforme les alcools primaires en aldéhydes, eux-mêmes très facilement oxydés en fonctions acides hydrophile. Les alcools secondaires sont oxydés en cétones ou, en cas de coupure entre C2 et C3, en dialdéhydes, puis en diacides. Les réactions d'oxydation n'ont pas pour but de diminuer l'hydrophilie de la cellulose. Afin de satisfaire ce dernier point.

En plus des modifications des alcools, il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux liaisons cétales (C2-C3), aux liaisons glycosidiques (liaisons β (1-4)) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhyde (extrémité réductrice du polymère). Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés dans la (Figure II.7).

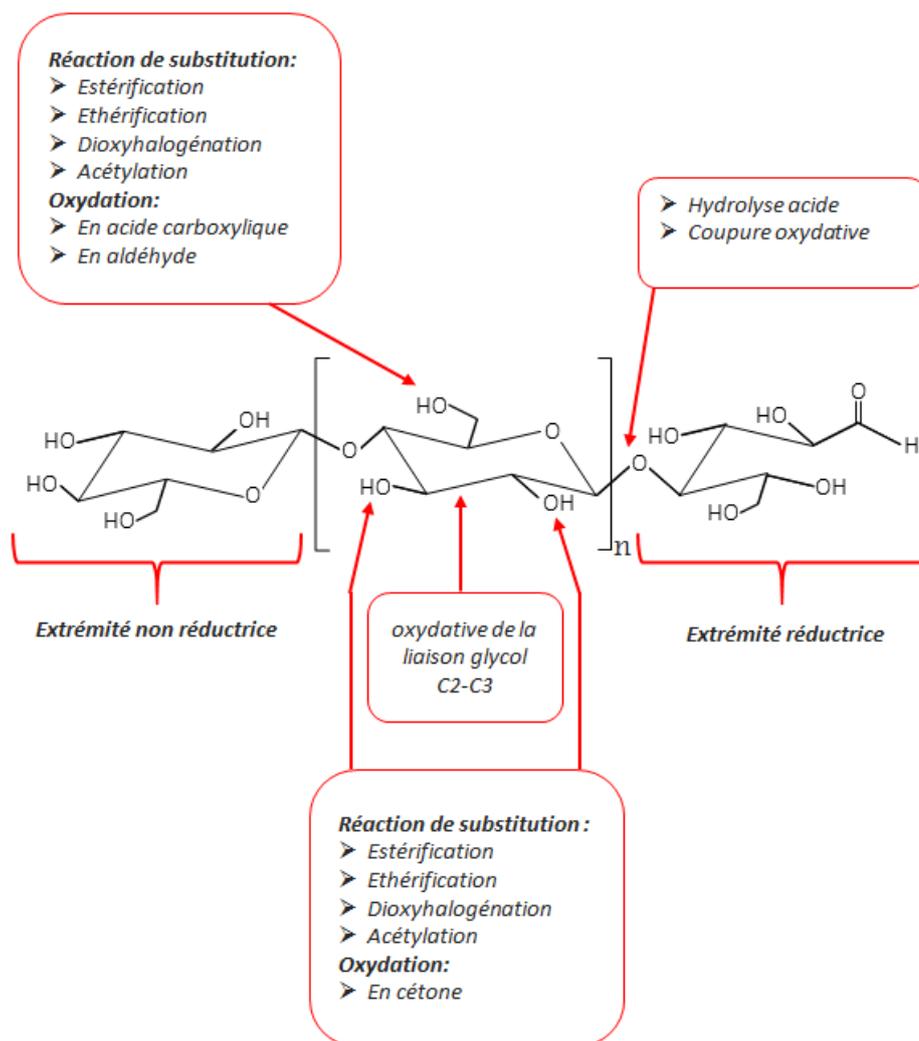


Figure II.7 : Modifications chimiques les plus courantes.

II. 8. Utilisation de cellulose :

Les matériaux à base de cellulose et de ses dérivés sont utilisés depuis plus de 150 ans [23] dans une grande variété d'applications telles que :

- Biomatériaux.
- Production de papier.
- Industrie alimentaire (emballage sous film alimentaire, emballage sous film divers, agent de dispersion, agent anti-agglomérant, émulsifiant, épaississant et stabilisant) [23].
- Industrie pharmaceutique (diluant et agent de remplissage dans les comprimés et les capsules) [23].
- Application médicale (encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse) (Coffey et al ; 1995 ; de Souza Lima et Borsali, 2004).

- Application cosmétique (agent adsorbant et épaississant) [24].
- Pour les composites comme agent de renfort (Ahola, Osterberg et Laine, 2008 ; Henriksson et Berglund, 2007).
- Agent de barrière à l'oxygène (Fukuzumi et al, 2009).

II.9. Généralité sur les nanocomposites :

Un nanocomposite est une classe de composites dans lesquels les dimensions du renfort sont de l'ordre du nanomètre. Les nanocomposites possèdent des propriétés supérieures à celles des composites conventionnels et ceci grâce à la maximisation de l'interface de liaison d'adhésion [25]. Kamigaito (1994) a défini un nanocomposite comme un matériau solide multiphase dans lequel l'une des phases a une, deux ou trois dimensions inférieures à 100 nanomètres (nm), ou des structures ayant des distances de répétition à l'échelle nanométrique entre les différentes phases qui composent le matériau [26]. La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [27] qui définit les matériaux hybrides comme suit : " Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dont au moins un des composants, organique ou inorganique, se situe dans une gamme de taille comprise entre 1/10ème de nanomètre et 10 nanomètres.

Ces différents composants peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats ou encore des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire.

II.10. La nanocellulose :

La cellulose semi-cristalline pure, communément appelée pâte de cellulose, peut alors être traitée pour obtenir de la cellulose nanométrique. La nomenclature utilisée pour la cellulose nanocristalline reste cependant vague sur les termes utilisés [28]. De plus, dépendamment de la technique utilisée et de la dureté du traitement employé, différentes morphologies peuvent être obtenues. Des particules sous forme de sphères (nanosphères de cellulose : NSC), de bâtonnets (whiskers ou nanocristaux de cellulose : CNC) ou de filaments (nanofibrilles de cellulose : NFC) ont ainsi déjà été observées. Un récapitulatif des différentes techniques qui peuvent être utilisées est présenté par la suite :

II.10.1. Traitement chimique :

L'hydrolyse acide est le procédé chimique le plus connu d'obtenir et isoler les CNC. Dans ce cas, Les protons fournis par l'acide sont diffusés à l'intérieur des fibres et réagissent préférentiellement avec les parties désordonnées des fibrilles de cellulose, plus accessibles pour détruire les liaisons glycosidiques. Les zones cristallines sont plus résistantes et leur

CHAPITRE II

dégradation est retardée, ce qui permet d'isoler des CNC constitués uniquement des parties cristallines. La (figure II.8) montre le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide. L'acide scinde les chaînes de cellulose au niveau de la liaison glycosidique, réduisant le degré de polymérisation de la cellulose jusqu'à l'obtention des CNC [29,30].

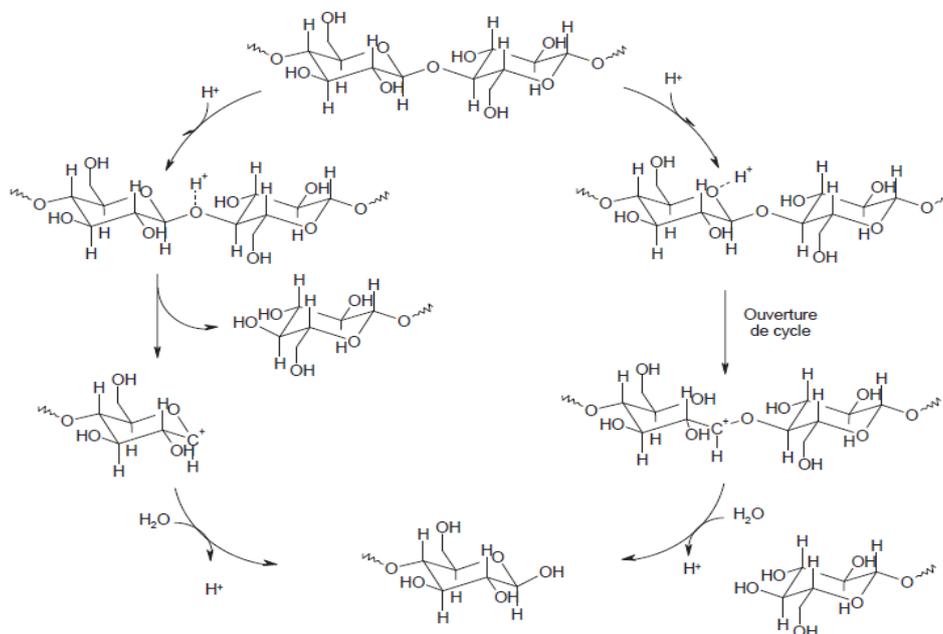


Figure II.8 : Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose [31].

Les paramètres de l'hydrolyse acide ainsi que la source de cellulose ont un lien direct avec les propriétés des CNC. Ainsi, la nature de l'acide, sa concentration, la température du mélange ou la durée de la réaction sont autant de paramètres influençant la morphologie des nanocristaux, leur rendement, mais aussi leur dispersion en solution. De plus, certaines études ont démontré que plus la température et le temps de réaction sont longs, plus les particules ne sont petites tailles et le rendement sera faible. La nature de l'acide est également importante : l'acide sulfurique (H_2SO_4) est généralement l'acide le plus utilisé, car il présente les meilleures propriétés pour disperser les nanocristaux formés en solution aqueuse [32,33]. En effet, l'adsorption de groupements sulfates (SO_3^- , SO_4^{2-}) à la surface des CNC permet d'avoir des interactions suffisamment importantes avec l'eau pour garder les CNC dispersés en solution aqueuse [34,35]. De plus, il a été montré que les CNC formées à l'aide d'acide sulfurique présentent une meilleure stabilité thermique par rapport aux CNC formées à l'aide d'acide chlorhydrique [36].

II. 10.2. Traitement enzymatique :

L'hydrolyse enzymatique est une alternative de plus en plus étudiée, notamment pour son faible impact environnemental. Cependant, ce procédé est principalement axé sur la production de bioéthanol [37,38]. Dans ce cas, un cocktail bien défini d'enzymes est utilisé pour dégrader les fibrilles afin d'obtenir des oligomères conduisant au glucose. Certaines études ont néanmoins montré le potentiel de l'endoglucanase pour obtenir des microfibrilles et nanofibrilles de cellulose [39,40]. Des NFC ont également été obtenus par hydrolyse enzymatique sur de la cellulose bactérienne [41]. Cependant, ces procédés doivent encore être optimisés, notamment pour inhiber l'activité des enzymes après un temps donné pour éviter une conversion totale en glucose.

II. 11. Application des nanocomposites :

Les nanocomposites peuvent offrir de nombreux avantages tels que des applications prometteuses comprennent à la fois la génération de nouveaux matériaux et l'amélioration des performances de dispositifs connus, comme les piles à combustible, les capteurs et les revêtements, l'amélioration du module, la résistance à la flexion, la déformation à la chaleur et les propriétés de barrière et de température [42]. Autres applications industrielles des nanocomposites hybrides organiques/inorganiques telles que l'optoélectronique, le développement de systèmes catalytiques, les produits pharmaceutiques, le biomédical pour la vectorisation de médicaments et le médical pour l'élaboration de revêtements antimicrobiens [42].

Référence bibliographie

- [1] Zimmermann, T., Bordeanu, N., Strub, E., "Properties of Nanofibrillated Cellulose from Different Raw Materials and Its Reinforcement Potential", *Carbohydrate Polymers*, 79, (2010), 1086-1093.
- [2] J., Suttangkakul, A., Vibe Scheller, H., "Biosynthesis of Pectin", *Plant Physiology*, 153(2), (2010), 384-395.
- [3] Chen, H., " Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose " *Biotechnology of Lignocellulose*, Springer, Dordrecht, (2014), 25-71.
- [4] Haddadou Imane, "Etude des propriétés des membranes celluloses issues de différentes espèces de bois algériens", université de BOUMERDES, (2014-2015).
- [5] M. Loo, R.Hashim, C,Peng Leh Cellulose acetate fm paper dust . *BioResources* 7(1) 1068-1083. 2012.
- [6] Peculyte, A., Karlström, K., Larsson, P. T., Olsson, L., " Impact of the supramolecular structure of cellulose on the efficiency of enzymatic hydrolysis ", *Biotechnology for Biofuels*, 8(1), (2015).
- [7] A.Isogai and N.Shiraishi, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded. Chapter 14, pp599-625. 2000.
- [8] Berlioz, Sophie, " Étude de l'estérification de la cellulose par synthèse sans solvant : Application aux nano-composites", (avril 2008).
- [9] Florent, Fischer, "Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour des applications énergétiques", (mai 2007).
- [10] Privas Edwige, "Matériaux lignocellulosiques : Élaboration et caractérisation ", (jan 2014).
- [11] Chen, H., " Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose " *Biotechnology of Lignocellulose*, Springer, Dordrecht, (2014), 25-71.
- [12] LIN, J.S., TANG, M.Y. et FELLERS, J.F., *The structures of cellulose*. ACS Symposium Series. 340 :233-254 (1987).
- [13] Rebiere, J., *Nouvelle méthodologie pour la caractérisation des distributions de masse molaire d'échantillons celluloses complexes d'échantillons celluloses complexes*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique (Toulouse), 2017.
- [14] Ragoubi, M., *Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibre naturelle/matrice thermoplastique fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge corona*. Thèse de Doctorat, Nancy 1, 2010.

CHAPITRE II

- [15] Mogni, A., Fractionnement des complexes lignine-polysaccharide de différentes biomasses lignocellulosiques par extrusion à double vis et séparation chromatographique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2015.
- [16] Lepetit, A., Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène. Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, 2017.
- [17] Ruelle, J., Analyse de la diversité du bois de tension de 3 espèces d'angiospermes provenant de la forêt tropicale humide de Guyane française, UAG ,2006.
- [18] Peydecastaing, J., Vaca-Garcia, C., & Borredon, E., "Bi-acylation of cellulose : determining the relative reactivities of the acetyl and fatty-acyl moieties", *Cellulose*, 18(4), (2011), 1015-1021.
- [19] Budtova, T., Navard, P., "Cellulose in NaOH-water solvents: a review. *Cellulose*," 23(1), (2015), 5-55.
- [20] Yan, L., Gao, Z., "Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution", *Cellulose*, 15(6), (2008), 789-796.
- [21] Rebière, J., Heuls, M., Castignolles, P., Gaborieau, M., Rouilly, A., Violleau, F., Durrieu, V., " Structural modifications of cellulose samples after dissolution into various solvent systems ", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, w<408(29), (2016), 8403-8414.
- [22] B.Philipp, T.Heinze, "Comprehensive Chimie de la cellulose, volume 1". Wiley, New York. 1998.
- [23] Zheng Tan, Ewing, NJ (US), Maurice Gerard Lynch, Waterloo (BE) ..., Michael Sestrick, Yardley, PA (US), Nadia Yaranossian, Bruxells (BE) ..., "Stabilizing composition of microcrystalline cellulose and carboxymethyl cellulose, method of manufacture, and uses", (2018).
- [24] Raymond, C., "Handbook of pharmaceutical excipients", sixième édition, pharmaceutical press, (2009), p 130.
- [25] A. Ebringerová, " Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses ", *Macromol. Symp.*, vol. 232, no. 1, pp. 1-12, déc. 2005.
- [26] A. Abe, K. Dušek, S. Kobayashi et S. Błazewicz, Eds, *Biopolymers : lignin, proteins, bioactive nanocomposites*. Berlin : Springer, 2010.
- [27] S. R. Yearla et K. Padmasree, " Preparation and characterisation of lignin nanoparticles : evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants ", *J. Exp. Nanosci*, vol. 11, no. 4, pp. 289-302, mars 2016.
- [28] Y. Habibi, L. A. Lucia, et O. J. Rojas, "Cellulose Nanocrystals : Chemistry, Self-Assembly, and Applications", *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 3479-3500, Jun. 2010.

CHAPITRE II

- [29] M. Matos Ruiz, J. Y. Cavail , A. Dufresne, J. F. G rard, et C. Graillat, "Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers," *Compos. Interfaces*, vol. 7, no. 2, pp. 117-131, Jan. 2000.
- [30] M. N. Angl s et A. Dufresne, "Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis," *Macromolecules*, vol. 33, no. 22, pp. 8344-8353, Oct. 2000.
- [31] L.T. Fan, Gharpuray M.M, Lee Y.H, *Cellulose hydrolysis*, Springer-Verlag Berlin, 1987.
- [32] I. Oke, "Nanoscience in nature : cellulose nanocrystals", *Stud. Undergrad. Res. Guelph*, vol. 3, no. 2, pp. 77-80, 2010.
- [33] D. Bondeson, A. Mathew, et K. Oksman, "Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis," *Cellulose*, vol. 13, no. 2, pp. 171-180, Apr. 2006.
- [34] L. N. Ludue a, A. Vecchio, P. M. Stefani et V. A. Alvarez, "Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts," *Fibers Polym.*, vol. 14, no. 7, pp. 1118-1127, Jul. 2013.
- [35] V. Favier, G. R. Canova, J. Y. Cavail , H. Chanzy, A. Dufresne, et C. Gauthier, "Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers," *Polym. Adv. Technol.* vol. 6, no. 5, pp. 351-355, 1995.
- [36] J. Araki, M. Wada, S. Kuga, et T. Okano, "Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 142, no. 1, pp. 75-82, Nov. 1998.
- [37] W. E. Kaar, C. V. Gutierrez, et C. M. Kinoshita, "Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol," p. 11.
- [38] N. Jacquet et al, " Influence of steam explosion on the thermal stability of cellulose fibres ", *Polym. Degrad. Stab.* vol. 96, no. 9, pp. 1582-1588, sept. 2011.
- [39] M. P akk  et al, " Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels ", *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 6, pp. 1934-1941, Jun. 2007.
- [40] M. Henriksson, G. Henriksson, L. A. Berglund et T. Lindstr m, " An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers ", *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 8, pp. 3434-3441, Aug. 2007.
- [41] M. Samejima, J. Sugiyama, K. Igarashi et K.-E. L. Eriksson. L. Eriksson, " Enzymatic hydrolysis of bacterial cellulose ", *Carbohydr. Res.*, vol. 305, no. 2, pp. 281-288, d c. 1997.

CHAPITRE II

[42] Charles Chikwendu Okpala, "Nanocomposite-An Overview", Department of Industrial/Production Engineering, Nnamdi Azikiwe University, P.M.B.5025 Awka, Anambra State, Nigeria. Volume 8, numéro 11 (octobre 2013), PP. 17-23

Chapitre III

Matériel et méthodes

III. Introduction :

Dans ce troisième chapitre nous allons présenter le matériel et les méthodes utilisés dans ce mémoire. Au début nous allons introduire la méthode d'obtention des fibres cellulosique à partir des fibres de coton. Cette étape est suivie d'une étude de caractérisation des échantillons obtenus par l'étude de point de décomposition, suivie d'une étude de dispersion dans de différents solvants.

Ensuite, une partie concerne la modification de CNC. Nous allons proposer la méthode de dissolution d'échantillons obtenus dans une solution aqueuse (NaOH/Urée). Puis, on synthétise le CNC modifié chimiquement par l'anhydride maléique.

Nous terminerons cette partie par une étude de caractérisation des échantillons obtenus en utilisant la technique d'analyse infrarouge FTIR et la spectroscopie ultra-violet UV/Vis.

III.1. Le Matériel :

III.1.1. Montage à reflux :

Le reflux est une technique impliquant la condensation des vapeurs et le retour de ce condensat dans le système d'où il provient. Il est utilisé dans les distillations industrielles et de laboratoire. Il est également utilisé en chimie pour fournir de l'énergie aux réactions sur une longue période de temps. (Figure III.1)

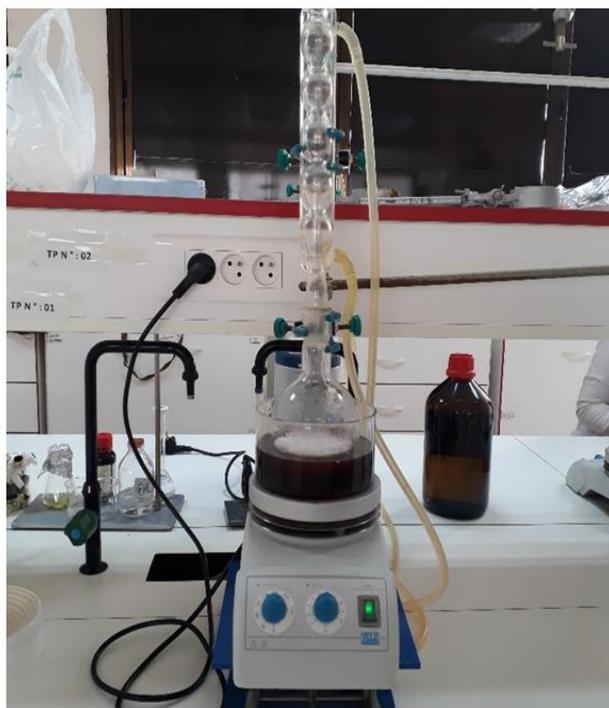


Figure III.1 : Montage a reflux.

III.1.2. Banc Kofler :

L'appareille utilisée est de la marque HEIZBANK type WME. Le système de banc chauffant de Kofler peut être utilisé pour une large gamme d'applications et permet d'identifier rapidement les substances organiques dans de 50 °C à 260°C. Outre la détermination du point de fusion, les tests et investigations [1]. (Figure III.2, Figure III.3)



Figure III.2 : Appareille Banc Kofler HEIZBANK type WME

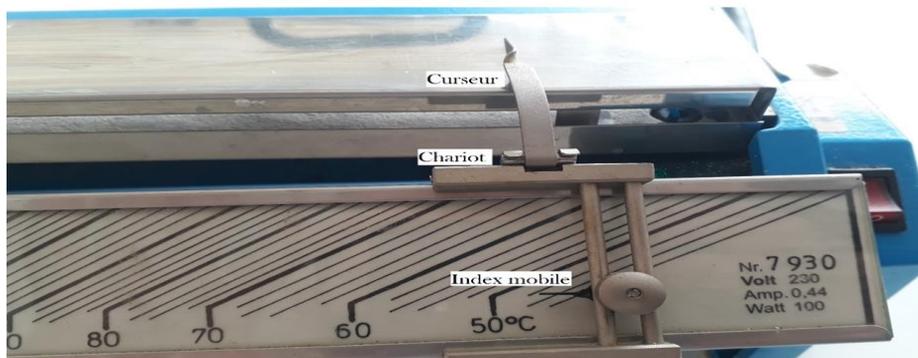


Figure III.3 : Partie mobile de Banc Kofler.

III. 1.3. Bain ultrasonique :

Le sonificateur utilisé est de la marque Emla Schmid Bauer GmbH type S40 de U : 220-240 VP : 140 W, F : 50/60 Hz et IP : 20.

L'ultrason est un son, c'est-à-dire une onde mécanique et élastique, diffusée par les gaz, les liquides, les tissus mous (chair, organes) ou les solides (partie métallique comme la sonotrode), dont la fréquence est supérieure à 20 000 Hz. (Figure III.4)



Figure III.4 : Ultrason Emla Schmid Bauer GmbH Type S40.

III.1.4. Réfractomètre :

L'appareille utilisée est de la marque ABBE REFRACTOMETER PRINSETON INSTURMENT précision Shanghai. Un réfractomètre à fibre optique est présenté pour une utilisation dans la mesure en ligne de l'indice de réfraction d'un fluide de traitement. (Figure III.5)



Figure III.5: ABBE REFRACTOMETER PRINSETON INSTURMENT

III.1.5. Spectroscopie Infrarouge :

L'appareille utilisée est de marque SHIMADZU IR Prestige-21 de type VIEW IR. La spectroscopie I.R. est une technique indispensable aux scientifiques pour analyser, identifier et caractériser les espèces chimiques. Elle permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires. Technique courante dans l'industrie, elle est même utilisée dans les investigations policières pour la détection d'explosifs par exemple [2]. (Figure III.6)



Figure III.6 : Spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTIR)
SHIMADZU.

III.1.6. Spectroscopie UV/Vis :

L'appareille utilisée est de la marque OPTIZEN 3220CH8. Le spectrophotomètre UV-Vis OPTIZEN 3220UV Double Beam est idéal pour l'analyse de composants qui nécessitent effectués en mode absorbance ou transmittance. Des opérations en temps réel et l'obtention de fiches techniques stables [3]. (Figure III.7)



Figure III.7 : spectrophotomètre UV/Vis OPTIZEN.

III.2. Les Réactifs :

III.2.1. Coton :

Les fibres de Coton utilisés sont de la marque commercialisée SAFFEC Z.I. de Chetouane de Tlemcen. Le Coton hydrophile COTIFLEX est réalisé avec une sélection de

matières premières 100% pur coton. Est un type commercial du fait de son haut pouvoir absorbant, il contient parfaitement tous les soins d'hygiène [4]. (Figure III.8)



Figure III.8 : Coton utilisé à l'hydrolyse acide

III.2.2. Acide Sulfurique :

L'acide sulfurique est un oxoacide de soufre composé de deux groupes oxo et de deux groupes hydroxy reliés par covalence à un atome de soufre central. Il joue un rôle de catalyseur. C'est un acide conjugué d'un hydrogénosulfate [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : H_2SO_4 ou H_2O_4S
- Masse moléculaire : 98.08 g/mol
- La pureté : 95-97%
- La densité : 1.840 g/ml (25°C)
- Température d'ébullition : 290 °C

III.2.3. Soude caustique :

L'hydroxyde de sodium est également connu sous le nom de lessive ou soude, ou encore soude caustique. À température ambiante, l'hydroxyde de sodium est un solide blanc, cristallin et inodore qui absorbe l'humidité de l'air. Il s'agit d'une substance fabriquée synthétiquement. Lorsqu'il est dissous dans l'eau ou neutralisé par un acide, il dégage une quantité importante de chaleur, qui peut s'avérer suffisante pour enflammer des matériaux combustibles. L'hydroxyde de sodium est très corrosif [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : NaOH
- Masse moléculaire : 40 g/mol
- La pureté : 98-100%
- Densité : 2.13 g/ml
- Température de fusion : 318°C

III.2.4. Acétone

L'acétone est un produit chimique manufacturé que l'on trouve également à l'état naturel dans l'environnement. C'est un liquide incolore avec une odeur et un goût distinct. Il s'évapore facilement, est inflammable et se dissout dans l'eau. Elle est également appelée diméthylcétone, 2-propanone et bêta-cétopropane. Il est présente à l'état naturel dans les plantes, les arbres, les feux de forêt, les gaz d'échappement des véhicules. L'acétone est toxique à haute dose [5].

Propriété chimique et physique

- Formule moléculaire : C₃H₆O
- Masse moléculaire : 58,08 g/mol
- La pureté : 99%
- La densité : 0,791g/ml (25°C)
- Température d'ébullition : 56°C

III.2.5. Méthanol

Le méthanol est un alcool primaire qui est l'alcool aliphatique le plus simple, comprenant un groupe méthyle et un groupe alcool. Il joue un rôle en tant que solvant amphiprotique, carburant. C'est un alcool alkylique, un composé monocarboné et organique volatil. C'est un acide conjugué d'un méthoxyde [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : CH₃OH
- Masse moléculaire : 32,04 g/mol
- La pureté : 99,9%
- La densité : 0,972 g/ml
- Température d'ébullition : 64,7°C

III.2.6. Toluène :

Le toluène se présente sous la forme d'un liquide clair et incolore avec une odeur aromatique caractéristique. Est un hydrocarbure aromatique composé d'un noyau benzénique lié à un groupe méthyle. Le toluène est utilisé comme solvant ou comme intermédiaire chimique dans diverses applications industrielles. L'inhalation rapide de fortes concentrations de toluène peut entraîner de graves complications neurologiques [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : $C_6H_5CH_3$ ou C_7H_8
- Masse moléculaire : 98,14 g/mol
- La pureté : 99,5%
- La densité : 0,865 g/ml
- Température d'ébullition : 110-111°C

III.2.7. Chloroforme :

Le chloroforme est un dérivé liquide incolore et volatil du trichlorométhane, à l'odeur d'éther, soluble dans l'eau. Ininflammable dans la plupart des conditions, mais brûle dans des conditions extrêmes. Le chloroforme est aujourd'hui principalement utilisé dans l'industrie, où il sert de solvant et dans la production du réfrigérant fréon [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : $CHCl_3$
- Masse moléculaire : 119,38 g/mol
- La pureté : 99,0-99,4%
- La densité : 1,476-1,483 g/ml (20°C), 1,492 g/ml (25°C)
- Température d'ébullition : 60,5-61,5°C

III.2.8. Dichlorométhane :

Le chlorure de méthylène est un hydrocarbure chloré liquide clair, incolore, ininflammable et volatil, à l'odeur douce et agréable, qui émet des fumées hautement toxiques de phosgène lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition. Le chlorure de méthylène est principalement utilisé comme solvant dans les décapants pour peinture [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : CH_2Cl_2
- Masse moléculaire : 84,93 g/mol
- La pureté : 99%
- La densité : 1,33 g/ml
- Température d'ébullition : 39,6°C

III.2.9. Hexane :

L'hexane est un alcane non ramifié contenant six atomes de carbone. Il joue un rôle de solvant non polaire et de neurotoxine. C'est un alcane et un composé organique volatil. Est un produit chimique fabriqué à partir de pétrole brut. Le n-Hexane pur est un liquide incolore à l'odeur légèrement désagréable. Il est hautement inflammable et ses vapeurs peuvent être explosives [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : C_6H_{14}
- Masse moléculaire : 86,18 g/mol
- La densité : 0,655 g/ml
- Température d'ébullition : 63-69°C

III.2.10. N, N-Diméthylformamide (DMF) :

Le N, N-Diméthylformamide est un membre de la classe des formamides qui est le formamide dans lequel les hydrogènes aminés sont remplacés par des groupes méthyles. Il joue un rôle de solvant polaire aprotique et d'agent hépatotoxique. C'est un composé organique volatil et un membre des formamides. Il dérive d'un formamide [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ou $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
- Masse moléculaire : 73,09 g/mol
- La pureté : 99%
- La densité : 0,944 g/ml (20°C)
- Température d'ébullition : 153°C

III.2.1.1. Tétrahydrofurane (THF) :

L'oxolane est un éther cyclique qui est du butane dans lequel un hydrogène de chaque groupe méthyle est substitué par un oxygène. Il joue un rôle de solvant polaire aprotique. Il fait

partie des oxolanes, un parent organique saturé hétéromonocyclique, un éther cyclique et un composé organique volatil [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : C_4H_8O ou $(CH_2)_3CH_2O$
- Masse moléculaire : 72,11 g/mol
- La pureté : 99,5%
- La densité : 0,886-0,888 g/ml
- Température d'ébullition : 65-67°C

III.2.1.2. Urée :

L'urée est un groupe carbonyle avec deux groupes amine liés à un atome de carbone, se présente sous la forme de cristaux ou de granules blancs solides et inodores. Il s'agit d'un amide d'acide monocarboxylique et d'un composé monocarboné. Il dérive d'un acide carbonique [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : CH_4N_2O ou NH_2CONH_2
- Masse moléculaire : 60,06 g/mol
- La pureté : 99,5%
- La densité : 1,32 g/ml
- Température de fusion : 132-133°C

III.2.13. Anhydride maléique :

L'anhydride maléique est un anhydride dicarboxylique cyclique qui est l'anhydride cyclique de l'acide maléique. Il joue un rôle d'allergène. C'est un anhydride dicarboxylique cyclique et un membre des furanes [5].

Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire : $C_4H_2O_3$
- Masse moléculaire : 98,06 g/mol
- La pureté : 99%
- La densité : 1,48 g/ml
- Température de fusion : 51-56°C

III.3. Mode opératoire :

III.3.1. Hydrolyse acide :

Pour la préparation du CNC. Dans ce cas, on découpe les fibres de coton en petites boulettes. Dans un ballon de 250 ml, on mélange les fibres (5g) avec de l'acide sulfurique

(150ml de 4,82M). On relie le ballon avec un réfrigérant, l'ensemble est soumis avec agitation à 50° C pendant 48H [5]. On filtre le liquide obtenu avec filtration sous vide et on lave avec solution aqueuse NaOH (1M) et on complète le processus avec de l'eau distillée. Le produit est ensuite filtré et séché à l'étuve à 80°C pendant 24H [6]. Avec un mortier et pilon on Broye le CNC obtenu.

III.3.2. Température de décomposition :

On mesure la température de décomposition par le système Kofler WME. On dépose sur la partie froide du banc (à droit) une pointe de spatule CNC solide que l'on fait glisser à l'aide de la micro spatule, les cristaux vers la température les plus élevées (à gauche) jusqu'à ce que l'on observe sa décomposition partielle. On glisse le chariot jusqu'à ce que le curseur indique la décomposition totale. On lit la température indiquée par index mobile. La précision est de l'ordre de 1°C [7].

III.3.3. La dispersion de CNC dans H₂O et différents solvants organiques :

III.3.3.1 Dispersité :

Définition :

La dispersité est fermement établie comme la mesure standard de la dispersion dans les distributions de poids moléculaires. Cependant, elle peut être trompeuse, en particulier lorsqu'elle est appliquée aux distributions de poids moléculaires relativement étroites obtenues par polymérisation vivante ou par désactivation réversible [8].

Principe :

La dispersion a été établie parce que les principales techniques utilisées historiquement pour mesurer la masse moléculaire donnaient soit la M_n (par exemple, osmométrie, élévation du point d'ébullition, dépression du point de congélation), soit la M_w (ultracentrifugation, diffusion de la lumière [8]).

Cette étude présente une méthode facile pour disperser la cellulose dans l'eau distillée et différents solvants organiques pure et mesurer la dispersion par diffusion de la lumière à l'aide d'un réfractomètre.

Préparation des échantillons :

On met une quantité suffisante de cellulose dans (5ml) des solvants polaires suivants : (L'eau distillée, Acétone, Méthanol, DMF, THF), et les solvants apolaires suivants : (Toluène, Chloroforme, Dichlorométhane et l'hexane). On met les solutions dans un ultrason pendant 30 min et on mesure l'indice de réfraction en fonction du temps, le prélèvement d'échantillons depuis la surface à l'aide d'une pipette pasteur. Pour chaque solvant des graphiques sont

réalisées. Les courbes obtenues pour une température de (19,2 °C), chaque graphe représente la même expérience.

III.3.3.2. La sonification :

Définition :

La sonication de puissance est un moyen efficace et économe en énergie à appliquer le cisaillement élevé et stress mécanique intense à des liquides, des mélanges de poudre/liquide et des suspensions visqueuses. Cela en fait une alternative forte à mélangeurs à haut cisaillement, homogénéisateurs haute pression et broyeur à bille d'agitation [9].

Utilisés dans le monde entier comme des mélangeurs de laboratoire, de haut équipement de mélange par cisaillement, en mode plein écran homogénéisateurs en ligne ou des broyeurs à particules. Les applications comprennent mélange, dispersion, réduction de taille de particules, extraction et réactions chimiques [9].

Principe :

Les ultrasonateurs à haute performance créent des forces de cisaillement intenses qui brisent et font éclater les agrégats, les agglomérats et les particules primaires à une taille microscopique ou nanométrique. Le traitement uniforme des particules dans le champ de cavitation acoustique permet d'obtenir une distribution étroite des particules et une surface uniforme des particules [10].

III.3.3.4. Indice de réfraction :

Définition :

L'indice de réfraction est une constante fondamentale qui décrit l'interaction entre la lumière et le matériau. Il indique, par exemple, la vitesse à laquelle la lumière se déplace dans un matériau ou la quantité de lumière réfléchi à une interface. L'indice de réfraction est une constante utile car elle est directement liée à des quantités mesurables telles que la réflectance et l'absorption [10].

L'indice de réfraction est l'une des propriétés optiques importantes sur laquelle se concentre actuellement la recherche sur les nanocomposites. La plupart des polymères conventionnels présentent des indices de réfraction compris entre 1,3 et 1,7 [11].

Détermination de l'indice de réfraction :

L'indice de réfraction est généralement déterminé à partir de l'angle de déviation δ des raies spectrales provoquées par un prisme triangulaire avec un angle de prisme γ en fonction de l'angle d'incidence α_1 [12]. (Figure III.9)

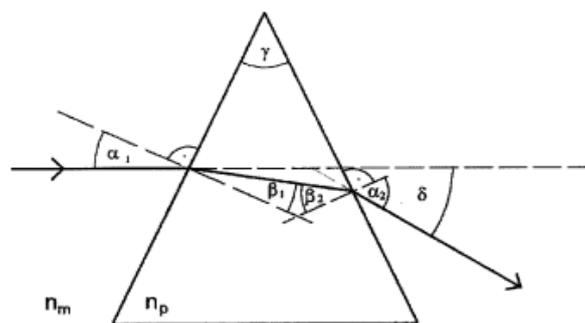


Figure III.9 : Déviation d'un faisceau lumineux par un prisme. n_m , n_p sont les indices de réfraction absolus du milieu environnant et du prisme [12].

α_1 , β_2 angles d'incidence.

α_2 , β_1 angles de réfraction.

γ l'angle du prisme.

δ l'angle de déviation.

Mesure de l'indice de réfraction :

Réfractomètre pour mesurer l'indice de réfraction d'un échantillon, comprenant un prisme ayant une interface en contact avec l'échantillon, une source de lumière qui rayonne de la lumière vers l'interface depuis une face d'entrée du prisme, et un capteur photoélectrique pour recevoir la lumière réfléchiée à l'interface et dirigée vers l'extérieur depuis une face de sortie du prisme. La source de lumière et le capteur photoélectrique sont fixés au prisme. Le réfractomètre comprend une platine d'échantillonnage disposée autour de la surface d'interface. Cette platine d'échantillonnage fournit un revêtement non adhésif formé sur sa surface. Le réfractomètre comprend des moyens de filtrage disposés entre la surface d'interface et la cellule photoélectrique. Ce moyen de filtrage comprend un filtre de longueur d'onde qui permet sélectivement la transmission de la lumière ayant une longueur d'onde dans une région prescrite, y compris une longueur d'onde de la lumière de la source lumineuse.

III.3.4. Dissolution de CNCs :

La cellulose n'est pas soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques mais peut être dissoute dans certains systèmes. Ce sont principalement des solutions de sels inorganiques sous des complexes de métaux de transitions avec des amines ou NH_3 . Dans notre cas on dissout de la cellulose dans le système NaOH/Urée solution aqueuse à faible température [13].

III.3.4.1. Dissolution de CNCs dans la solution aqueuses NaOH/Urée :

Une solution de cellulose a été préparée en mélangeant le NaOH/Urée/ H_2O dans le rapport 7%12%81% respectivement en poids préalablement refroidie à moins de -10°C , a été

utilisée comme solvant de la cellulose [14]. On laisse le mélange dans un congélateur jusqu'à ce que la température diminue au degré de la congélation. On agite jusqu'à ce que l'on arrive à la température ambiante.

III.3.4.2. Influence de la concentration d'urée sur la dissolution de CNC_S :

L'influence d'addition de l'urée sur la dissolution de CNC_S a été étudiée. On prépare cinq solutions de 1%, 2%, 3%, 5% et 10% en masse d'urée avec 4%NaOH avec 1% de CNC_S dans 4ml d'eau distillée, on note respectivement 1,2,3,4 et 5. On mesure l'indice de réfraction pour chaque solution. Les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions à -10°C.

III.3.5. Synthèse de CNC_S :

La cellulose obtenue par l'hydrolyse acide de coton, a été synthétisée par estérification avec l'anhydride maléique. L'anhydride maléique a été utilisé comme agent de compatibilité pour modifier les polysaccharides [15].

Mode opératoire :

Le CNC_S (0,5 g) a été traité avec l'anhydride maléique (1 g) dissous dans l'acétone (dans 20 ml d'acétone) d'acétone à température ambiante pendant 3H. Après le traitement, l'acétone a été éliminée par évaporation à 50 ° pendant 1 h. Ensuite, le Produit résultant a été lavé avec l'eau distillée, d'éthanol et d'acétone. Puis, il est séché dans une étuve à 50 °C pendant 24 h [16].

III.2.6. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformation de Fourier (FTRI) :

Définition :

C'est une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou de tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques. Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (entre 10 et 1500 cm⁻¹) : la méthode est donc peu sensible mais il existe aujourd'hui des appareils dits " à transformée de Fourier " qui permettent d'accumuler et de moyenniser des spectres successifs d'un même échantillon.

En augmentant le temps d'accumulation, on peut alors obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, à l'état liquide (pures ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl₄, CHCl₃, CS₂ ou huile de kérosène Nujol®), ou à l'état solide (granulés dans du KBr) [17]. (Figure III.10)

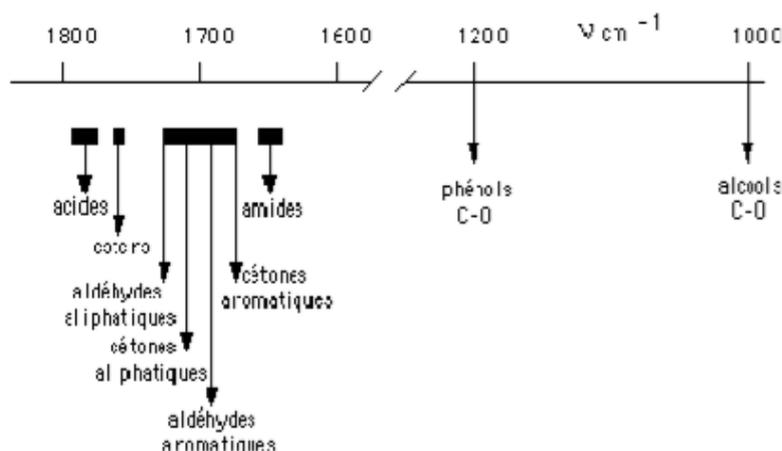


Figure III.10 : Exemples de valeurs des vibrations de valence (C=O ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers [16].

Principes de la spectroscopie infra-rouge :

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée ; les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison [16].

Il existe différents types de vibrations :

- Les vibrations d'élongation, généralement intenses
- Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

Préparation d'un échantillon Infra-Rouge :

Pour la préparation, l'échantillon solide, sera broyé avec un mortier et pilon en présence de Bromure de potassium (qui est transparent jusqu'à 400 cm^{-1}) puis comprimé sous pression réduite pour former une fine pastille.

2.7. Spectroscopie UV/Vis :

Définition :

La spectroscopie d'absorption dans le domaine des UV et du visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

CHAPITRE III

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région ultraviolette et visible [18]. (Figure III.11)

Le domaine UV-visible s'étend d'environ 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm -800 nm.
- UV proche : 200 nm -400 nm.
- UV lointain : 10 nm- 200 nm.

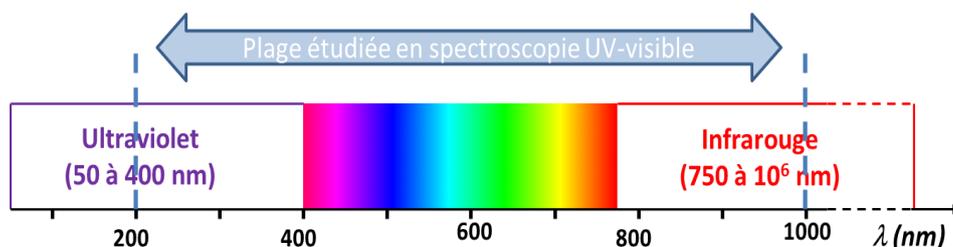


Figure III.11 : domaine de spectre UV/Vis [17].

Principe :

Le principe de la spectrophotométrie UV-Visible est basé sur la transition d'un état fondamental à un état excité d'un électron d'une molécule excitée par une onde électromagnétique. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis [19]. (Figure III.12)

L'analyse par spectrométrie UV/Vis se repose sur la loi de Beer-Lambert-Bouguer (équation 1) comme suit [18] :

$$A = \xi \times l \times C \dots\dots\dots \text{éq. (1)}$$

A : Absorbance

ξ : Coefficient d'absorption ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l : Longueur de la cellule (cm)

C : concentration de l'échantillon (mol. L^{-1})

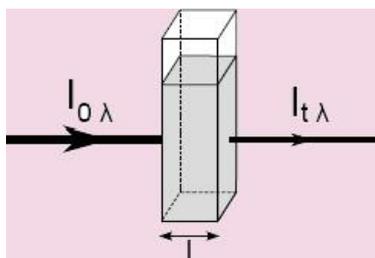


Figure III.12 : schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV/Vis [19]

Référence bibliographie

- [1] Wagner & Munz Manuel Kofler Heating Bench System
- [2] Cristina Da Cruz 1er générale – enseignement de spécialité. Constitution et transformation de la matière Dossier 5 Utilisation de la spectroscopie I.R
- [3] rosescientific. Spectrophotometers, the Optizen 3220UV Double Beam UV and Vis and the Optizen POP.
- [4] Eurl SAFFEC Z.I. de Chetouane Desserte N°9 Tlemcen
- [5] Computed by LexiChem 2.6.6 (PubChem release 2019.06.18)
- [6] Bo Sun. Min Zhang .QingxiHou .Rui Liu . Tao Wu .Chuanling Si Furthercharacterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparationfromsulfuricacidhydrolysis of cottonfibers
- [7] Discipline : Physique – Chimie Date de mise en service : septembre 2005
- [8] The Downside of Dispersion:Why the Standard Deviationis a BetterMeasure of Dispersion in PrecisionPolymerization Simon Harrissona ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY
- [9] 1999-2021 HielscherUltronics GmbH, UltrasonicDisintegration:Wet, Dissolve, Disperse - HielscherUltrasonicTechnology
- [10] W. Park, in Encyclopedia of Materials : Science and Technology, 2010
- [11] J. Grothe, ... A. Leuteritz, in Polymer Science : A Comprehensive Reference, 2012
- [12] H.-J. Hoffmann, in Encyclopedia of Materials : Science and Technology, 2001
- [13] Mathieu Mazza 20 février 2009 Modification chimique de la cellulose en milieu liqu ide ionique et CO 2 supercritique DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
- [14] Jie Cai† and Lina Zhang*, †, ‡ Biomacromolecules 2006, 7, 183-189 Unique GelationBehavior of Cellulose in NaOH/UreaAqueous Solution
- [15] Bátori, V., Jabbari, M., Srivastava, R. K., Åkesson, D., Lennartsson, P. R., Zamani, A., and Taherzadeh, M. J. (2018). "Synthesis and characterization of maleic anhydride-grafted orange waste for potential use in biocomposites,"
- [16] Yuan Li • Huining Xiao • Mindong Chen •Zhaoping Song • Yi Zhao (2014) Absorbentsbased on maleic anhydride-modified cellulose fibers/diatomite for dyeremoval
- [17] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, Polymers and characterization, p.99, (1998).
- [18] Université Ferhat Abbas Sétif -1. Faculté des sciences de la nature et de la vie Module : Analyse instrumentale. Département de Biologie et Ecologie végétales Biotechnologie végétale et Amélioration (L3). Année Universitaire : 2019-2020.

CHAPITRE III

[19] Mémoire Online. Biologie et Médecine. L'hachemi AZOUZ Université A/Mira-Bejaia - Magister 2010. Etude des interactions de mélanges (polymères biodégradables/principe actif) obtenus par différentes méthodes de préparations.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV. Introduction :

Ce chapitre représente les principaux résultats de notre recherche. Nous allons mettre en œuvre la méthode qui déjà a été présentée dans le troisième chapitre concernant le matériel et les méthodes. Ensuite, nous abordons les résultats obtenus lors de l'étude de dispersion et les différentes modifications appliquées à la CNC, puis les caractérisations des échantillons.

IV.1. Hydrolyse acide :

L'hydrolyse acide des fibres de cellulose produit des particules hautement cristallines en forme de bâtonnets par dégradation sélective de la matière la plus accessible (coton). Les nanocristaux de cellulose qui résultent de cette dégradation sont de dimensions colloïdales et, lorsqu'ils sont stabilisés, ils forment des suspensions aqueuses [1]. Le résultat a été présenté dans la (Figure IV.1).



Figure IV.1 : CNC de dimensions colloïdales obtenues par hydrolyse acide du coton

Après la filtration et le séchage à l'étuve puis le broyage, on obtient le CNC_s de la couleur passée du blanc au jaune clair [2]. La CNC_s s'est agglomérée sous forme de poudre, ce qui indique la formation d'une liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle des sites qui n'ont pas réagi [2]. Les résultats obtenus sont représentés dans la (Figure IV.2).



Figure IV.2 : CNCs sèche

Pendant le séchage, les nanocristaux subissent une agrégation irréversible et une perte de leurs dimensions originales dans un phénomène connu sous le nom de hornification [3]. Ce phénomène se produit en raison de la formation de liaisons hydrogène entre les nanocristaux. En effet, d'importantes forces d'attraction sont impliquées à cause de la surface élevée des nanocelluloses [4].

Calcul de rendement de l'hydrolyse acide :

Les CNCs secs d'une masse de 3,64 g sont obtenus à partir de 5 g de fibres de coton. Le rendement d'hydrolyse est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$Rendement (r) = \frac{masse\ de\ l'\text{echantillon}\ \text{après}\ l'\text{hydrolyse}}{masse\ de\ l'\text{echantillon}\ \text{avant}\ l'\text{hydrolyse}} \times 100 \dots\dots\dots Eq.1.$$

Le rendement de la réaction est de 72,8%.

IV.1.1. La température de décomposition de CNC_s :

La température de décomposition de cellulose est de 220 °C.

IV.1.2. La réaction de l'hydrolyse acide :

La dépolymérisation de la cellulose en glucose est l'une des transformations les plus difficiles et les plus importantes économiquement dans l'utilisation de la cellulose. L'hydrolyse des liaisons glycosidiques entre les unités de sucre de la cellulose est une limitation majeure de son exploitation. En raison de sa haute cristallinité et de la densité des liaisons hydrogène [5].

La (Figure IV.3) représente la réaction de l'hydrolyse acide ou bien la dépolymérisation de la cellulose.

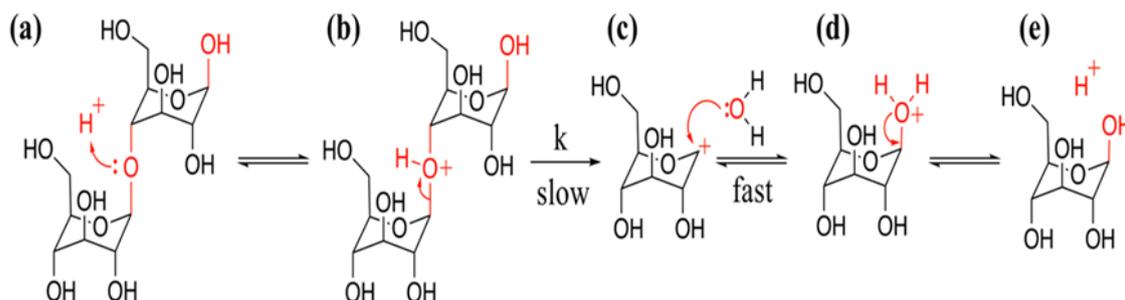


Figure IV.3 : Réaction de l'hydrolyse acide de cellulose par dégradation sélective de la matière la plus accessible (coton) [6,7].

Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de cellulose est réalisé en trois étapes. La liaison glycosidique est particulièrement sensible à l'hydrolyse. Donc, La première étape est la scission des ponts glycosidique par protonation. L'ion hydronium (H_3O^+) effectue une attaque électrophile sur l'atome d'oxygène de la liaison (C-O-C) formant un acide conjugué, ensuite la coupure de liaison (C-O) qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium non cyclique intermédiaire [6,7].

La deuxième étape, subir une hydratation par des molécules d'eau. Une addition rapide d'eau à l'ion carbonium stabilisé par résonance. La dernière étape est la régénération (H^+) et donc une nouvelle extrémité réductrice pour former une seconde molécule de glucose [6,7].

IV.1.3. Caractérisation FTIR de CNCs :

Les nanocristaux de cellulose obtenue par hydrolyse acide de coton ont été caractérisés par analyse FTIR. Cette méthode permet de révéler la présence de certains groupements caractéristiques.

La (Figure IV.4) représente l'attribution du spectre FTIR de CNCs non modifiées chimiquement (transmission sur pastille KBr).

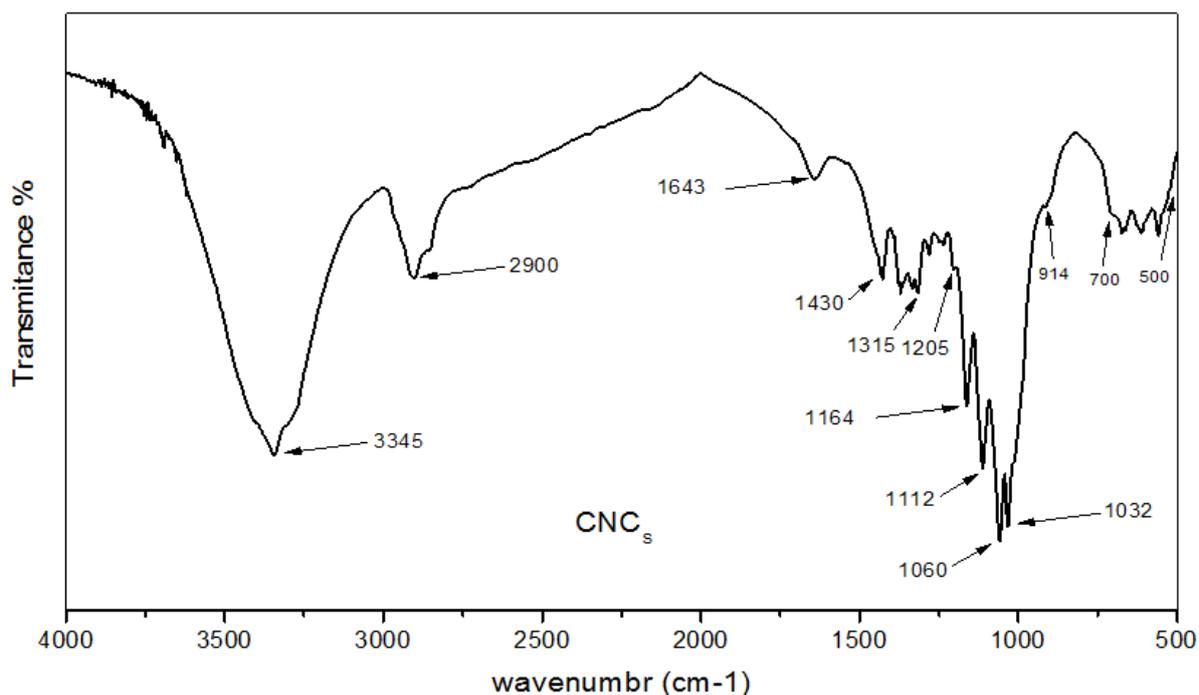


Figure IV.4 : résultat du FTIR de CNC_s (transmission sur pastille KBr)

Le spectre peut être décomposé suivant les fonctions qui le constituent :

On observe une absorption de 3345 cm^{-1} ce sont principalement les vibrations élongation des liaisons (O-H) des fonctions alcool. Le pic à 2900 cm^{-1} est lié à la vibration d'élongations des liaisons (C-H) du groupement CH_2 [7,8].

Entre 1032 à 1205 cm^{-1} apparaissant les bandes de vibration des liaisons (C-O), de façon plus précise, les bandes à $1110, 1060$ et 1035 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrations de la liaison (C-O) du carbone 2, 3 et 6. la bande à 1164 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison glycosidique (C-O-C) [7,8].

Les bandes situées à 1315 à 1430 cm^{-1} représentent les vibrations de déformation dans le plan des fonctions O-H.

La bande à 1643 cm^{-1} ainsi que les bandes larges dans la région de $500-700\text{ cm}^{-1}$ sont dues à de l'eau résiduelle dans la cellulose [7,8].

Les travaux de Maréchal et Chanzy (2000) décrivent en détail les différentes bandes composant un spectre de cellulose non chimiquement modifiée [7].

Tableau IV.1 : L'attribution du spectre FTIR de cellulose [7]

Nombre d'onde ν (cm-1)	La nature de liaison	La nature de vibration
3000 à 3600	Liaison O-H	Elongation
1315 à 1450	O-H dans le plan	Déformation
950 à 1200	Liaison C-O	Elongation
2900	Liaison C-H	Elongation
1636	H ₂ O résiduel	Elongation
500 à 700	H ₂ O résiduel	Déformation

IV.2. La dispersion de CNC_s :

Les propriétés de surface et la compatibilité interfaciale de la CNC_s sont des clés de ses performances d'application. Cette revue résume principalement les surfaces des CNC_s et leurs effets sur la dispersion dans divers solvants et matrices polymères, et se concentre particulièrement sur l'impact de l'hydrophilie/hydrophobie de la surface, la répulsion de la charge et l'encombrement stérique sur les propriétés de dispersion [9].

Dans ces tests nous étudions l'état de dispersion maximale du CNCs dans l'eau et les solvants organiques qui a déjà été présenté au chapitre trois. La largeur et la forme des distributions de poids moléculaire peuvent affecter de manière significative les propriétés des matériaux polymères et sont donc des paramètres clés à contrôler.

IV.2.1. L'effet de la sonification sur la dispersion des CNCs :

Les (Figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8) montrent l'effet des ondes ultrasoniques sur la dispersion des CNCs. La dispersion est difficile avant la sonification. On observe que le CNCs se reprecipite rapidement au fond du flacon 6min après agitation. La dispersion devient facile après sonification.

CHAPITRE IV

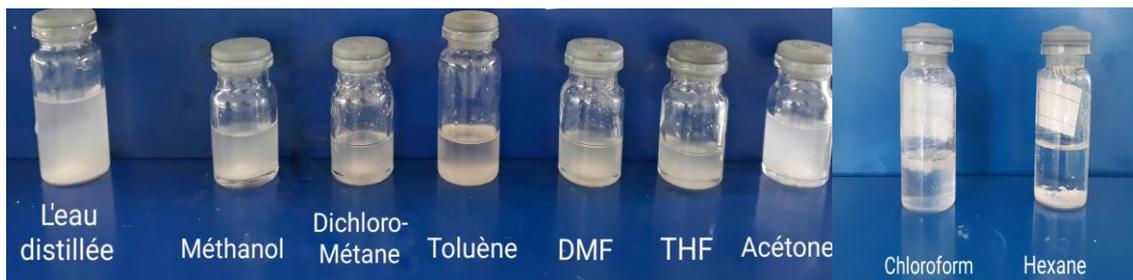


Figure IV.5 : La dispersion avant la sonification $t = 0\text{min}$

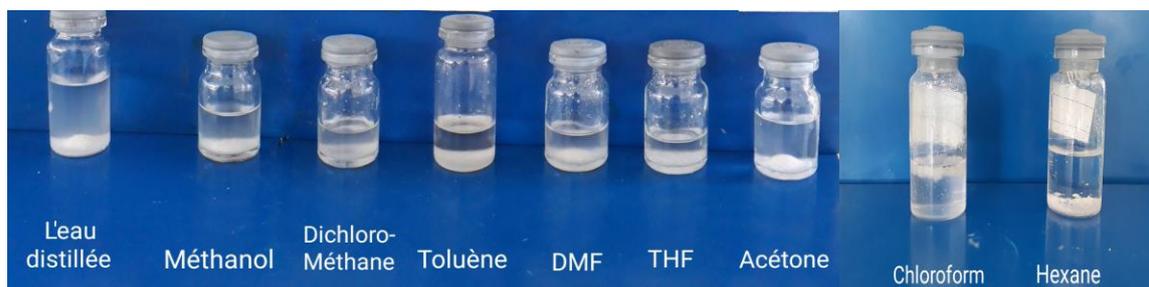


Figure IV.6 : la dispersion avant la sonification à $t = 6\text{min}$

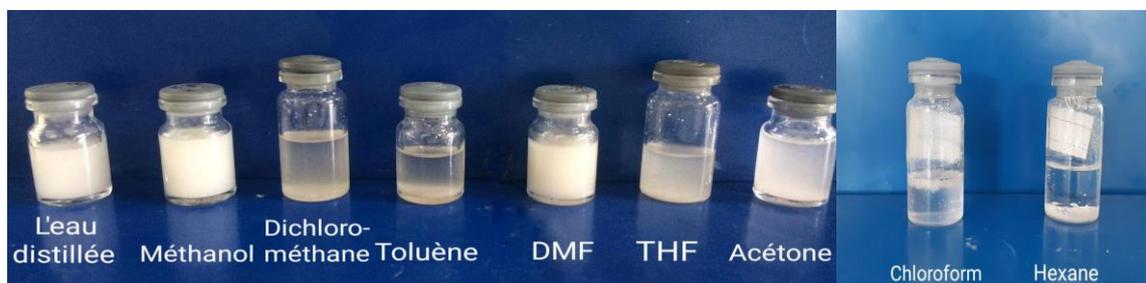


Figure IV.7 : la dispersion après la sonification à $t = 0\text{min}$

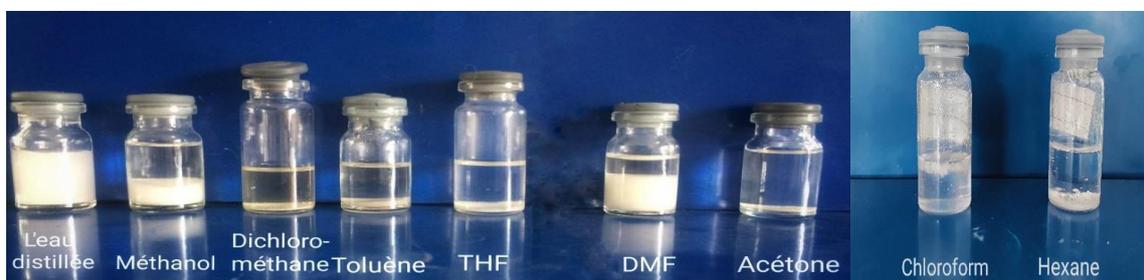


Figure IV.8 : la dispersion après la sonification à $t = 24\text{h}$

CHAPITRE IV

La dispersion par ultrasons et l'homogénéisation à haute pression, qui sont capables d'affaiblir la liaison hydrogène, ont été utilisées pour faciliter la dispersion de la CNCs [9].

La puissance de l'énergie des ultrasons entraîne la rupture des agglomérats en particules individuelles. Pour une même énergie totale, la fragmentation des agglomérats est nettement plus efficace pour une puissance de $P = 50 \text{ W}$ [10].

IV.2.2. Etude de la dispersion de CNCs :

Les résultats obtenus en mesurant l'indice de réfraction en fonction du temps sont présentés dans des graphiques rassemblés dans les (Figures IV.9, IV.10 et IV.11). Cette étude a été réalisée à 19°C .

Des échantillons sont prélevés à la surface et l'indice de réfraction est mesuré à $t = 0\text{min}$ et après chaque 5min jusqu'à ce que l'indice de réfraction se stabilise à la valeur du solvant pur utilisé. La mesure de l'indice de réfraction permet de suivre la durée de dispersion en fonction du solvant et le temps de dispersion des CNCs.

Tableau IV.2 : Les indices de réfraction des solvants purs

Solvant	L'eau distillée	Acétone	Méthanol	DMF	THF
Indice de réfraction	1,330	1,359	1,329	1,430	1,409
Solvant	Dichlorométhane	Chloroforme	Toluène	Hexane	
Indice de réfraction	1,424	1,337	1,494	1,446	

CHAPITRE IV

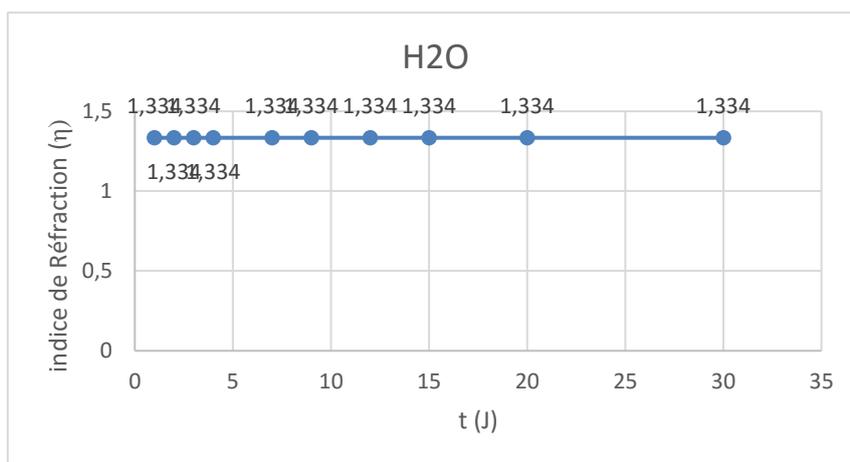


Figure IV.9 : La courbe de dispersion de CNCs dans l'eau distillée

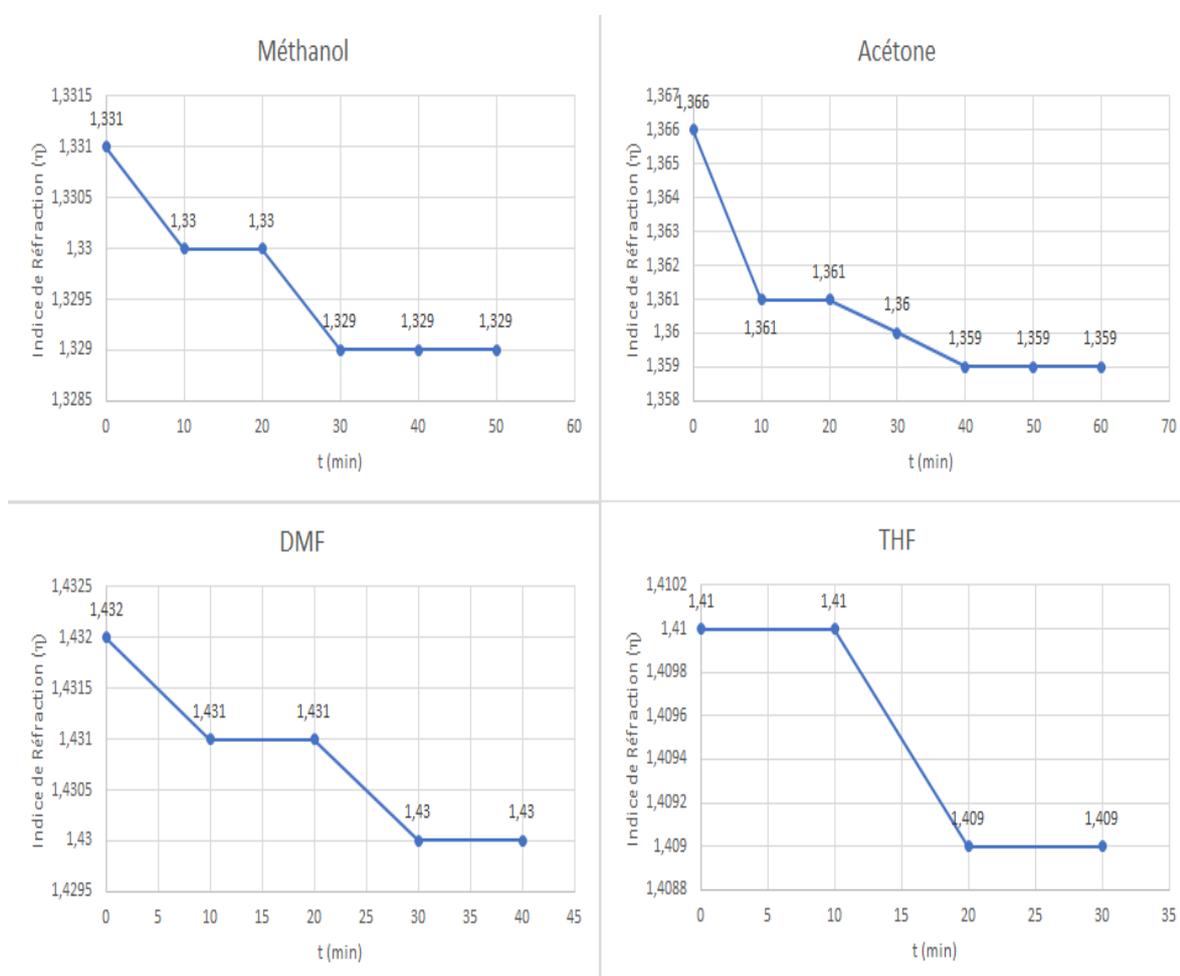


Figure IV.10 : Les courbes de dispersion de CNCs dans les solvants polaires

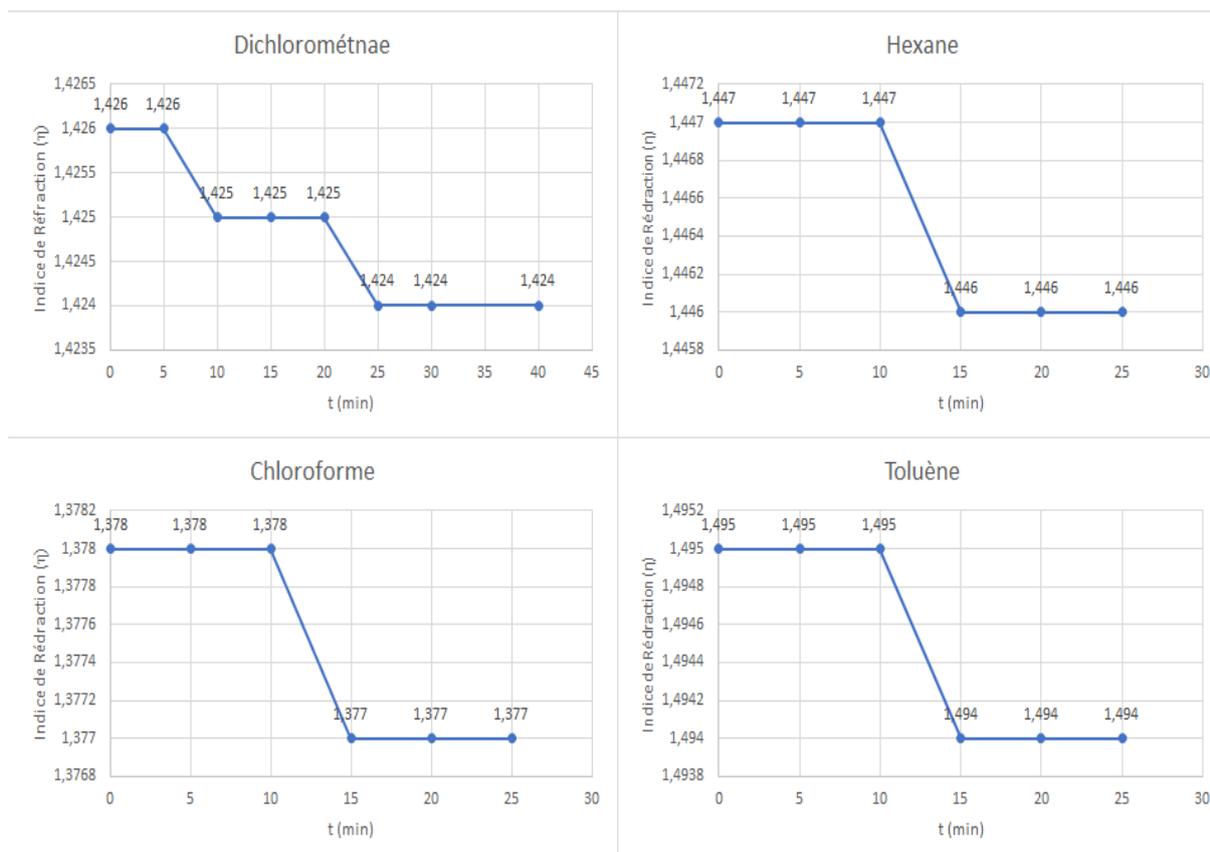


Figure IV.11 : les courbes de dispersion de CNCs dans les solvants apolaires.

D'après les graphes on observe que :

La dispersion des CNCs dans un solvant organique apolaire n'a pas permis de maintenir les CNCs dispersés secs pendant plus d'une demi-heure. Les CNCs se maintiennent en dispersion (15 à 25 min) après traitement par ultrasons [11].

Les CNCs se maintiennent en dispersion dans des solvants organiques polaires (30 à 40 min). Il y a eu des signes de sédimentation, ceux-ci étant plus importants pour les échantillons plus polaires [11].

On observe également que les CNCs séchés peuvent être facilement dispersés dans l'eau [11,12]. Parce que l'indice de réfraction est stable pendant 30 jours après le traitement aux ultrasons. Une légère sédimentation est visible, une suspension plus homogène est observée [11,12].

Tous ces résultats confirment le fait que les CNCs étaient bien dispersées dans les systèmes aqueux mais que leur dispersion était plus difficile dans un solvant organique [11,12].

Cette dispersion est approuvée par les groupes ioniques de surface et une polarité élevée favorisent la dispersion des CNCs à l'échelle nanométrique dans l'eau [11]. Puisque la charge négative serait un facteur important dans la stabilité colloïdale des CNCs dans les dispersions aqueuses [12].

Dans un solvant organique apolaire, la répulsion électrostatique est inefficace.

IV.3. Solubilité de CNC_s :

La solubilité de la cellulose dans une solution aqueuse de NaOH/urée à basse température est une découverte clé dans la science et la technologie de la cellulose.

La solution NaOH/urée/CNC_s est insoluble à température ambiante, la solubilité a été observée à -10°C, la solubilité est rapide, complète et facile.

La solution obtenue est transparente, homogène et visqueuse [13]. Cependant, la solution de cellulose est restée à l'état liquide pendant une longue période de temps de 0 à -10°C. En outre, il y avait une gélification irréversible dans le système de solution de cellulose [14].

Les effets de l'ajout d'urée et de la basse température sur le système de solubilité du CNC_s ont été observés. La (Figure IV.12) montre les différentes étapes de solubilité de CNC_s.

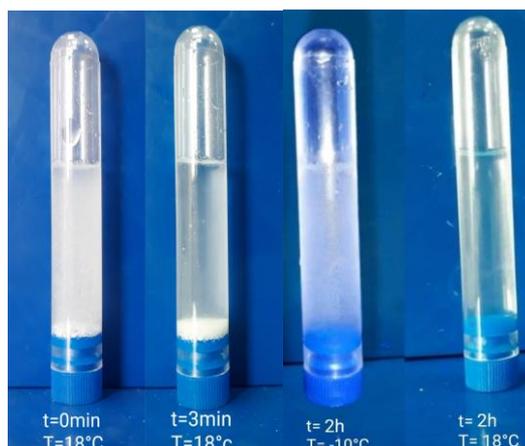


Figure IV.12 :III les étapes de solubilité de CNC_s.

IV.3.1 Le rôle de l'urée et la basse température dans la solubilité de CNC_s :

La solution aqueuse d'urée s'est révélée être un solvant aqueux non-divisant pour la cellulose [15]. Les interactions conduisent à la formation de complexes d'inclusion cellulose-NaOH-urée-H₂O [16]. La structure précise du complexe solvant impliqué n'est pas tout jours clairement compris. La liaison hydrogène est un facteur critique dans les structures condensées et la dissolution de la cellulose.

La cellulose a une faible solubilité dans une solution aqueuse de NaOH sans urée, et les solutions résultantes sont moins stables. Cependant, la cellulose peut être facilement dissoute dans une solution aqueuse de NaOH/urée à une solubilité relativement élevée, et les solutions de cellulose sont plus stables que celles du système aqueux de NaOH [16].

La formation de clusters urée- OH^- peut efficacement améliorer la stabilité des ions (Na^+) qui sont attirés par les chaînes de cellulose. La basse température peut renforcer l'interaction de liaison hydrogène entre les ions (OH^-) et l'urée et améliorer la capacité de liaison des clusters NaOH /urée/ H_2O qui sont attachés aux chaînes de cellulose [16].

IV.3.2. Influence de la concentration d'urée sur la solubilité de CNCs :

La solubilité de la cellulose dans le système NaOH /Urée de la concentration de CNCs de 1% en poids, en utilisant 7% de NaOH en poids dans tous les flacons et une proportion entre 1 à 12% en poids d'urée. L'effet de la concentration d'urée sur la dissolution de la cellulose a été étudiée.

On observe que les CNCs ne sont pas solubles dans les flacons 1, 2, 3 et 4, et la solubilité est totale dans le flacon 5. La (Figure IV.13) représente la solubilité de CNCs dans différentes concentrations d'urée.



Figure IV.13 : l'effet de la concentration d'urée sur la solubilité de CNCS

La solubilité optimale a été observée pour une composition de 7% NaOH 12%d'urée.

IV.3.3. Caractérisation UV :

L'absorbance de la lumière ultraviolette et de la lumière visible pour de la solution de CNC sont représentées dans la (Figure IV.14). La CNC a été solubilisé dans un système NaOH/Urée dans un rapport en poids dans l'eau : CNC_S/NaOH/Urée de 1/7/12 respectivement.

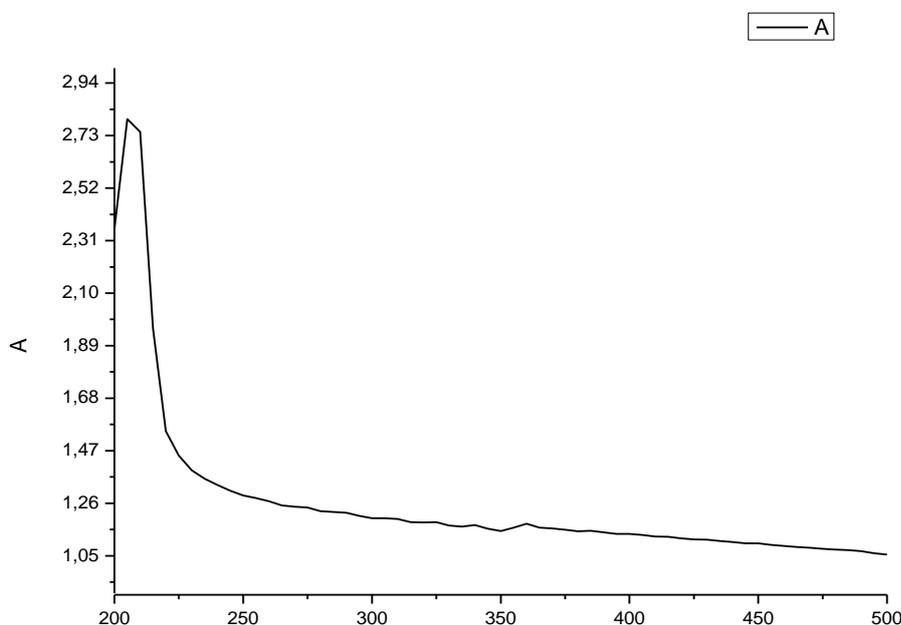


Figure IV.14 : spectre UV/Vis de la CNC_S réalisé à 20°C en solvant Urée/NaOH/Eau

L'absorbance observée pour le CNC_S dans la gamme 200 à 260 nm qui reflète l'interférence des structures furanoïdes [18], qui a un épaulement maximal autour de 205 nm.

IV.4. Synthèse de CNC_s :

Cette étude explore la modification chimique de la cellulose en utilisant une procédure quasi sans solvant, dans laquelle le biopolymère a été ajouté à de l'anhydride maléique fondu [19]. L'anhydride maléique a été utilisé comme agent de compatibilité pour modifier les polysaccharides. On observe principalement des modifications de surface. Ce nouveau matériau est insoluble dans l'eau [19]. Ce matériau chimiquement modifié a été caractérisés par analyse FTIR. Le produit résultent est représenté dans la (Figure IV.15).



Figure IV.15 : CNCs modifier

IV.4.1. La réaction de CNC_s avec l'anhydride maléique :

Le schéma de réaction proposé avec les structures du réactif et produit montrés dans la (Figure IV.16). Comme indiqué précédemment, dans le cas présent, on utilise des conditions hétérogènes pour toutes les procédures de modification chimique. La fonction du solvant (acétone) est de dissoudre l'anhydride maléique pour favoriser le contact des centres réactifs [19]. Les molécules d'anhydride étaient liées de manière covalente préférentiellement à C6 [19].

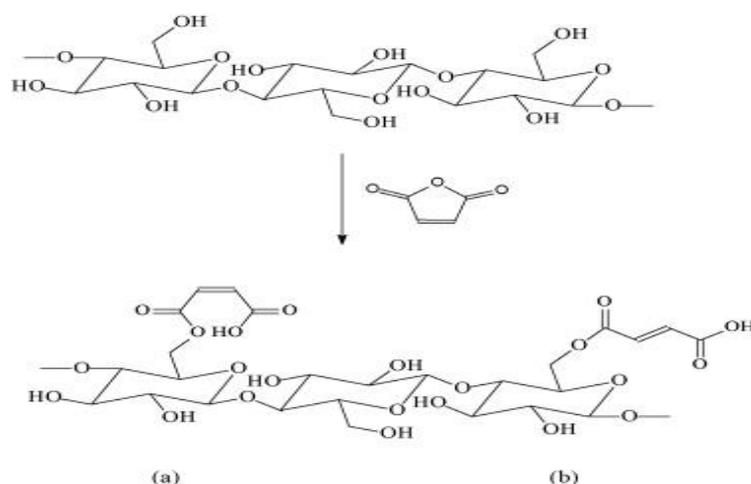


Figure IV.16 : Synthèse du maléate (a) et du fumarate (b) à partir de la réaction de la cellulose avec l'anhydride maléique [19].

La réaction d'acylation de la cellulose par utilisation d'anhydride maléique a produit le polysaccharide chimiquement modifié. La quantité d'anhydride maléique liée de manière covalente à la structure du squelette produit des liaisons ester stables et des groupements terminaux d'acide carboxylique réactifs [19].

L'agent modificateur possède une instauration qui, après ouverture de cycle, apparaît sous la forme de deux isomères du biopolymère : la cellulose maléate (CelM) et la cellulose fumarate (CelF) qui ont été identifiées [19].

IV.4.2. Caractérisation FTIR :

La cellulose obtenue à l'aide de l'hydrolyse acide de coton a été greffée par l'anhydride maléique (MA). Les MA-CNC_S ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats sont représentés dans la (Figure IV.17)

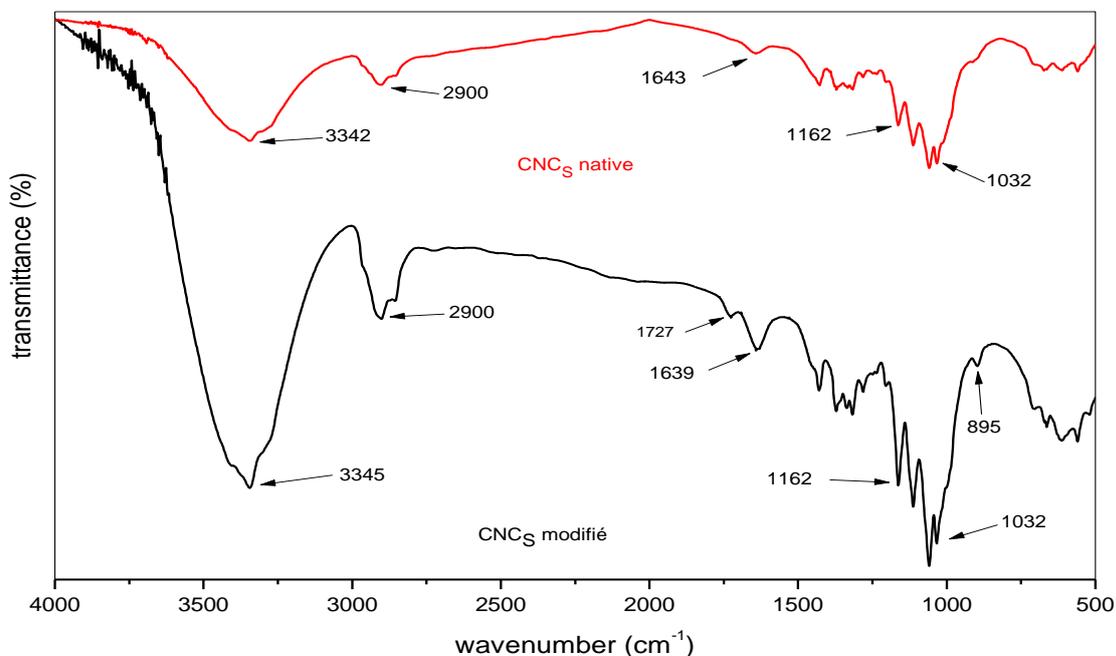


Figure IV.17 : résultat du FTIR de CNC_S-modifier.

Le changement le plus pertinent observé dans les spectres FTIR du CNC_S-modifier par rapport au CNC_S-native est l'apparition de bandes à 1727 et 1639 cm^{-1} .

Un large pic d'absorption à 3345 cm^{-1} est dû à l'étirement du groupe hydroxyle (-OH) tandis que le pic à 2900 cm^{-1} est lié à la vibration (C-H) des groupes (CH₂). La bande à 1727 cm^{-1} est due à l'étirement du groupe carboxyle (C=O) [20]. L'augmentation des bandes à 895 cm^{-1} est liée à la déformation hors plan des groupes carboxyle (-COOH) [21].

La bande à 1639 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des groupes vinyle (C=C) [20]. Les bandes de 1032 à 1162 cm^{-1} sont attribuées à l'augmentation de la liaison (C-O) [22].

La réaction de cellulose avec l'anhydride maléique a été confirmée, la présence de pics d'adsorption des groupes carboxyle et vinyle correspondants aux groupement maléates greffées à la surface de la cellulose.

IV. Conclusion :

Les nanocristaux de cellulose (CNC_s) constituent une classe de matériaux intéressante en raison de leur combinaison de propriétés intéressantes telles que la légèreté, la biodégradabilité, l'origine d'une source renouvelable et de grande efficacité [23].

La faible réactivité de la cellulose provient de sa nature récalcitrante, due à de fortes interactions hydrophobes et à des liaisons hydrogènes inter - et intramoléculaires en chaînes. Cette structure limite la dissolution dans les solvants courants [5].

Hydrophobicité rend la nano cellulose difficile à disperser dans les milieux hydrophobes, tels que les solvants organiques faiblement polaires et non polaires, et la plupart des matrices polymères dans la préparation des composites [20].

La nano-cellulose est capable de se disperser dans certains solvants fortement polaires (notamment l'eau) en raison de la forte interaction entre les hydroxyles de surface et les molécules de solvant. Cependant, L'augmentation de la répulsion des charges et de l'encombrement stérique est les principaux moyens d'ajuster les propriétés de surface de la CNC_s pour améliorer sa dispersion. [10].

La solution de cellulose s'est avérée être un système complexe, La dissolution rapide de la cellulose dans une solution aqueuse (-10°C) de NaOH à 7 % en poids et d'urée à 12 % en poids pourrait être associée à la formation d'une nouvelle structure de réseau à liaisons hydrogène dans le système, qui était dans un état très stable à basse température [24].

Référence bibliographie

- [1] David Viet, Stephanie Beck-Candanedo and Derek G. Gray*Department of Chemistry, Pulp and Paper Research Centre, McGill University, Montréal, Québec, Canada.
- [2] Nanang Masruchin¹, Arif Nuryawan², Wida Banar Kusumaningrum¹, Sudarmanto¹, Lilik Astari¹, Putri Amanda¹, Resti Marlina¹ and Lisman Suryanegara¹ 2019. SURFACE MODIFICATION OF TEMPO-MEDIATED CELLULOSE NANOFIBRIL WITH OCTADECYLAMINE.
- [3] Karim Missoum¹, Julien Bras, Mohamed Naceur Belgacem 2012. Water redispersible dried nanofibrillated cellulose by adding sodium chloride.
- [4] Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., ... Youngblood, J. (2018). Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 47(8), 2609–2679.
- [5] Flora Chambon. Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- [6] Natalia Rodriguez Quiroz, † Arul M. D. Padmanathan, ‡ Samir H. Mushrif, ‡ and Dionisios G. Vlachos : Understanding Acidity of Molten Salt Hydrate Media for Cellulose Hydrolysis by Combining Kinetic Studies, Electrolyte Solution Modeling, Molecular Dynamics Simulations, and ¹³C NMR Experiments.
- [7] Sophie Berlioz. Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites.. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- [8] Gatot S Hutomo*, Abdul Rahim and Syahraeni Kadir. The Effect of Sulfuric and Hydrochloric Acid on Cellulose Degradation from Pod Husk Cacao. Department of Food Science, Faculty of Agricultural, Tadulako University Jl, Sukarno-Hatta, KM 9 No 32 Palu, Central Sulawesi, 94118, Indonesia. 4 Number 10 (2015).
- [9] Youlu Chu a, Yan Sun a, Weibing Wu a,b,* , Huining Xiao c 2020. Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review.
- [10] Quentin Beuguel, Jason R. Tavares, Pierre J. Carreau, Marie-Claude Heuzey 2018. Ultrasonication of spray- and freeze-dried cellulose nanocrystals in water.
- [11] Manon Le Gars. Philippe Roger. Naceur Belgacem. Julien Bras 2020. Role of solvent exchange in dispersion of cellulose nanocrystals and their esterification using fatty acids as solvents.

CHAPITRE IV

- [12] Luciana Di Giorgio, Lucía Martín, Pablo R. Salgado, Adriana N. Mauri* 2020. Synthesis and conservation of cellulose nanocrystals.
- [13] Jie Cai† and Lina Zhang*,†,‡ Biomacromolecules 2006, 7, 183-189 Unique Gelation Behavior of Cellulose in NaOH/UreaAqueous Solution.
- [14] Quanling Yang • Xingzhen Qin • Lina Zhang (2011). Properties of cellulose films prepared from NaOH/urea/zincate aqueous solution at low temperature.
- [15] Qi Zhou (✉), Lina Zhang (✉), Ming Li, Xiaojun Wu, Gongzhen Cheng 2005. Homogeneous hydroxyethylation of cellulose in NaOH/urea aqueous solution.
- [16] Zhiwei Jiang,†,‡ Yan Fang,‡ Junfeng Xiang,† Yanping Ma,† Ang Lu,‡ Hongliang Kang,† Yong Huang,† Hongxia Guo,† Ruigang Liu,*,† and Lina Zhang*,‡2014. Intermolecular Interactions and 3D Structure in Cellulose–NaOH– Urea Aqueous System.
- [17] Shuai Zhanga,b, Fa-Xue Lia, Jian-yong Yuc, You-Lo Hsiehb 2010. Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution.
- [18] Wei Yan Chang Chen Ling Wang Dan Zhang Ai-Jun Li Zheng Yao Li-Yi Shi 2015. Facile and Green Synthesis of Cellulose Nanocrystal Supported Gold Nanoparticles with Superior Catalytic Activity.
- [19] Júlio C.P. de Melo^a, Edson^c. da Silva Filho^b, Sirlane A.A. Santana^c, Claudio Airoidi^{a*}. 2009. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface.
- [20] Yuan Li • Huining Xiao • Mindong Chen • Zhaoping Song • Yi Zhao Absorbents based on maleic anhydride-modified cellulose fibers/diatomite for dye removal.
- [21] Bátori, V., Jabbari, M., Srivastava, R. K., Åkesson, D., Lennartsson, P. R., Zamani, A., and Taherzadeh, M. J. (2018). "Synthesis and characterization of maleic anhydride-grafted orange waste for potential use in biocomposites," BioRes. 13(3), 4986-4997.
- [22] Yanmei Zhou • Qiang Jin • Xiaoyi Hu • Qingyou Zhang • Tongsen Ma Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride
- [23] Karin Sahlin . Lilian Forsgren . Tobias Moberg . Diana Bernin. Mikael Rigdahl. Gunnar Westman 2017. Surface treatment of cellulose nanocrystals (CNC): effect on dispersion rheology.
- [24] Jie Cai,† Lina Zhang,*,† Shilin Liu,† Yating Liu,† Xiaojuan Xu,† Xuming Chen,‡ Benjamin Chu,‡ Xinglin Guo,§ Jian Xu,§ He Cheng,§ Charles C. Han,§ and Shigenori Kuga| 2008. Dynamic Self-Assembly Induced Rapid Dissolution of Cellulose at Low Temperature

Conclusion générale :

L'objectif général de ce mémoire est de s'initier à la recherche autour d'un thème de recherche scientifique. L'hydrolyse de la cellulose à partir du coton et sa caractérisation et modification était le thème choisi. Cette étude permet de découvrir la réalité de recherche scientifique.

L'objectif scientifique de ce mémoire est de valoriser la cellulose de fibres d'origine coton, en vue d'en extraire un matériau naturel non-toxique qui est le nanocristaux de la cellulose (CNCs), de le caractériser le dissoudre et le modifier pour obtenir un matériau moins hydrophile et donc plus utile.

La cellulose nanocristalline a été obtenue par l'hydrolyse acide par H_2SO_4 . La CNCs a été caractérisée par étude de dispersion dans différents solvant et une analyse FTIR.

La dissolution de la cellulose est une découverte clé dans la science et la technologie de la cellulose. La cellulose soluble a été préparé dans la solution aqueuse de NaOH/urée, a été caractérisé par l'analyse UV/Vis. Ce travail a permis de clarifier les interactions intermoléculaires dans la solution aqueuse de cellulose/NaOH/urée, ce qui est particulièrement important pour promouvoir les applications de ce système de solvant vers la cellulose dans la production commerciale de produits en cellulose régénérée [1].

Reference bibliographie

[1] Zhiwei Jiang, †,‡ Yan Fang,‡ Junfeng Xiang,† Yanping Ma,† Ang Lu,‡ Hongliang Kang,† Yong Huang,† Hongxia Guo,† Ruigang Liu,* ,† and Lina Zhang*,‡ 2014. Intermolecular Interactions and 3D Structure in Cellulose–NaOH–Urea Aqueous System.