



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 appliquée.**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.  
Option : **Chimie appliquée.**

**Présenté par :**

MOKHTAR Leila

GUESSAR Asma

**THEME**

**CMC Cellulose microcristalline synthèse et modification chimique**

Devant le jury composé de :

**Président :** Pr. Amine BENMALTI université de Mostaganem  
**Examineur :** Dr. Abdelkader Kadi université de Mostaganem  
**Encadrant :** Pr. Amine HARRANE Université de Mostaganem  
**Co-Encadreur :** Dr. Leila Nacera BELKHIR Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

# Remerciements

*Au terme de la rédaction de ce mémoire nous remercions **ALLAH** qui nous a guidé et  
Donné la force, le courage et la volonté pour arriver à accomplir ce travail.*

*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.*

*Nous remercions **Mme .LEILA Nacera BELKHIR** qui nous a aidé et nous a donné  
la patience et le courage durant la période où on faisait l'étude.*

*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  
et Laboratoire de recherche et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de notre  
mémoire de fin de cycle.*

*Nous n'oublions pas également de remercier tous les enseignants pour le savoir  
prodigué.*

*Un remerciement pour les membres des jurys d'avoir bien voulu nous faire honneur  
d'évaluer ce travail, et de l'enrichir par leurs propositions et remarques.*

*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*

# *Dédicaces*

**Avant toutes choses, je remercie ALLAH qui m'a donné la santé et la force de faire ce travail.**

**Je me remercie pour l'effort fourni de faire ce travail.**

**Je dédie ce mémoire à mes parents qui ont qui ont éclairé mon chemin et m'encouragé et soutenu tout au long de mes études.**

**A mes frères, a mes sœurs, qui m'ont soutenu durant mon parcours d'étude.**

**A mon professeur Mr .AMINE HARRANE J'ai eu l'honneur d'être parmi vos étudiants et de bénéficier de votre riche enseignement.**

**A DOCTORANTE LEILA NACERA BELKHIR, je vous remercie pour votre temps, vos efforts fournis, qui aidé et nous a donné la patience et le courage durant la période où on faisait l'étude.**

**A tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.**

**Et tous mes collègues de l'université, et je remercie à tous.**

*Leila*

# *Dédicace*

**Je dédie ce modeste travail**

**A mon très cher papa, qui est la source de ma force et de mon inspiration.**

**A mon très cher Mama, quoi je fasse ou que je dise je ne saurai point**

**Te remercier comme il se doit, ta présence à mes côtés a toujours été**

**Ma source de force pour affronter les différents obstacles.**

**A mes sœurs et frères.**

**Sans oublier mon binôme LEILA pour son soutien morale sa patience**

**Et sa compréhension tout au long de ce projet.**

**A tous mes copines IKBAL, MAROUA, FATMA et SENIA.**

***Asma***

## Résumé :

L'objectif principal de notre étude consiste à modifier la cellulose microcristalline dérivée du coton hydrolysé à travers une réaction d'éthérisation, en utilisant un alcool potentiellement catalysé par Maghnite H+, afin de diversifier les éthers résultants par l'éthérisation de ses groupes hydroxyles. Ensuite, la structure de la CMC obtenue a été confirmée à l'aide de différentes méthodes d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie UV, ainsi que la caractérisation de la diffusion dynamique par DLS. Nous avons également réalisé une étude des propriétés physico-chimiques de la CMC dans divers milieux, notamment dans l'eau et dans quelques solvants organiques.

**Mots clé :** Cellulose microcristalline (CMC), hydrolyse acide, dispersion

## Abstract:

The main objective of our study is to modify hydrolyzed cotton-derived microcrystalline cellulose through an etherification reaction, using an alcohol potentially catalyzed by Maghnite H+, in order to diversify the resulting ethers through etherification of its hydroxyl groups. Next, the structure of the CMC obtained was confirmed using various analytical methods such as infrared spectroscopy (IR), UV spectroscopy, as well as dynamic scattering characterization by DLS. We have also investigated the physico-chemical properties of CMC in various media, including water and a number of organic solvents.

**Key words:** Cellulose microcrystalline (CMC), acid hydrolysis, dispersion

## الملخص:

يتمثل الهدف الرئيسي من دراستنا في تعديل السليلوز الجزيئي المشتق من القطن المحلل بالماء من خلال تفاعل الأثير، من أجل تنويع الأثيرات الناتجة عن طريق أثير مجموعة H+ باستخدام كحول يُحتمل أن يكون محلاً بواسطة ماغنييت الذي تم الحصول عليه باستخدام طرق تحليلية مختلفة مثل التحليل الطيفي بالأشعة CMC الهيدروكسيلية. ثم نؤكد ببنية مركب CMC الذي تم تحليله باستخدام DLS، والتحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية ونوصف التشتت الديناميكي بواسطة (IR) تحت الحمراء. في وسائط مختلفة، بما في ذلك الماء وعدد من المذيبات العضوية CMC الخواص النيزية والكيميائية له.

**الكلمات المفتاحية:** السليلوز الجزيئي (CMC)، التحلل المائي الحمضي، التشتت.

# Table des matières

Introduction générale .....	1
Introduction .....	2
La cellulose .....	2
I. 1. Généralités .....	2
I. 2. La source de cellulose.....	3
I. 3. Historique .....	3
I. 4. Structure de cellulose.....	4
I. 5. Caractéristique physico-chimique de la cellulose .....	4
I. 5.1. Cristallinité.....	4
I. 5.2. Liaison hydrogène .....	5
I. 5.3. Différentes morphologies de la cellulose.....	7
I. 5.4. Gonflement de la cellulose.....	8
I. 6. Solubilité.....	9
1. La dissolution de la cellulose .....	9
2. Solvant de cellulose .....	10
II. Modification chimique de la cellulose.....	11
1. Réactivité.....	11
2. Modification la plus courante.....	12
3. L'éthérisation.....	13
III. La cellulose microcristalline.....	14
III. 1. Généralité.....	14
III. 2. Procédé d'obtention .....	15
III. 3. Hydrolyse acide .....	15
III. 4. Utilisation de CMC.....	16
VI. Argile .....	17
VI. 2. La montmorillonite.....	19
VI. 3. La Maghnite.....	19
Conclusion .....	21
Introduction .....	29
A. Méthode.....	29
I. Préparation de cellulose micro cristalline (CMC) .....	29
II. Préparation du catalyseur (Argile) .....	30
II. 2. Activation de la bentonite (Maghnite H+).....	30
III. Modifications de CMC cellulose micro cristalline.....	31
IV. Les tests de caractérisation du CMC et CMC modifié .....	32
IV. 2. Test de décomposition .....	33

IV.	3. Indice de refractomètre .....	33
IV.	4. Spectroscopie UV- Visible.....	35
IV.	5. Spectre infra rouge.....	36
IV.	6. Teste DLS.....	36
B.	Matérielsexpérimentals .....	37
	Conclusion .....	40
	Introduction.....	42
I.	Hydrolyse acide .....	42
I.	1.La réaction de l'hydrolyse acide.....	42
I.	2.La température de décomposition de CMC.....	43
I.	3.Caractérisation FTIR de CMC et CMC modifié .....	44
II.	Synthèse de CMC modifiée .....	45
III.	La dispersion de CMC .....	46
IV.	Solubilité de CMC .....	48
	IV.1. Caractérisation par UV.....	49
V.	Caractérisation de diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	49
VI.	Caractérisation par IR-TF de la Maghnite brut et la Maghnite H <sup>+</sup> .....	50
	Conclusion .....	51
	Conclusion générale.....	55
	Annexe.....	57

## LISTE DE FIGURE

Figure 1: Structure de la cellulose.....	2
Figure 2: Structure chimique de la cellulose .....	4
Figure 3: les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose.....	5
Figure 4: Numérotation des carbones d'une unité cellobiose.....	5
Figure 5: Représentation schématique des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires .....	6
Figure 6: Polymorphisme de la cellulose .....	8
Figure 7: Réaction l'éthérisation générale de la cellulose .....	12
Figure 8: Réaction d'estérification générale de la cellulose .....	12
Figure 9: Modifications chimiques les plus courantes .....	13
Figure 10: Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose .....	15
Figure 11: Photographies au microscope électronique à balayage des argiles.....	17
Figure 12: Tétraèdre.....	18
Figure 13: les octaèdres.....	18
Figure 14: Roche de la montmorillonite.....	19
Figure 15 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite .....	20
Figure 16: photographies de préparation de CMC cellulose microcristalline .....	29
Figure 17: Photographies de l'argile avant (a) et après l'activation (b).....	30
Figure 18: Photographies de préparation de la Maghnite H <sup>+</sup> .....	31
Figure 19: Photographies de modifications de cellulose micro cristalline .....	31
Figure 20: photographies de produit finale de cellulose micro cristalline modifiée.....	32
Figure 21: Photographies de CMC, CMC modifié avant de le mettre dans le bain ultrason ...	33
Figure 22: Réfraction, réflexion d'un rayon lumineux .....	34
Figure 23: domaine de spectre UV/Vis .....	35
Figure 24: photographie d'un appareil d'UV-Visible .....	35
Figure 25: photographie du l'appareil de DLS .....	36
Figure 26: Montage à reflux .....	37
Figure 27: Bain ultrasonique .....	37
Figure 28: Banc kofler.....	38
Figure 29: Réfractomètre.....	38
Figure 30: photographie de la spectroscopie IR .....	39
Figure 31: CMC par hydrolyse acide du coton.....	42
Figure 32: Réaction de l'hydrolyse acide de la cellulose .....	43
Figure 33: Spectre IR-TF de la cellulose micro cristalline (CMC).....	44
Figure 34: Spectre IR-TF de la cellulose micro cristalline modifié.....	45
Figure 35: CMC modifié .....	45
Figure 36: dispersion dans CMC et CMC modifié .....	46
Figure 37: Indice de réfractomètre de la CMC CMC modifié dans différents solvants .....	47
Figure 38: solubilité de CMC .....	48
Figure 39: spectre UV de la CMC .....	49
Figure 40: caractérisation par FTIR de la Maghnite brute et Maghnite H <sup>+</sup> .....	50

## LISTE DE TABLEAU

Tableau 1: Teneur en cellulose de différentes espèces végétales .....	3
Tableau 2: Application de cellulose microcristalline.....	16
Tableau 3: les indices de réfractions des solvants de CMC, CMC modifié.....	46
Tableau 4: La taille des particules de CMC et CMC modifié.....	50

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>AGU</b>	Unité d'anhydroglucose.
<b>CMC</b>	Cellulose microcristalline.
<b>DP</b>	Degré de polymérisation
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide sulfurique
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxyde
<b>DMF</b>	Dimethylformamide
<b>NaOH</b>	hydroxyde de sodium
<b>FTIR</b>	Infra rouge a transformé de fourrier
<b>UV</b>	Ultraviolette
<b>DLS</b>	Diffusion dynamique de la lumière

## Introduction générale

Ces dernières années, d'importantes avancées scientifiques et technologiques ont été réalisées dans le domaine des matériaux biosourcés, mettant en lumière les biopolymères comme une alternative prometteuse aux ressources pétrolières en raison de sa biodégradabilité et de sa disponibilité. Cette popularité a conduit à de nombreuses études, allant de la biosynthèse à la fabrication des produits respectueux de l'environnement. Dans ce contexte, la cellulose microcristalline, un bio polymère naturel dérivé du coton, suscite un intérêt particulier. Notre recherche vise à synthétiser et à modifier chimiquement la cellulose microcristalline pour améliorer sa fonctionnalité et surmonter ses limitations.

Notre étude est structurée en trois chapitres distincts :

- ✓ Le premier chapitre offre une vue d'ensemble de la cellulose et de la cellulose microcristalline, en mettant en évidence leurs propriétés physiques et chimiques ainsi que les méthodes de modification . Des informations sur les argiles sont également incluses pour contextualiser la discussion.
- ✓ Le deuxième chapitre présente le matériel expérimental utilisé dans notre travail, ainsi que les techniques et les méthodes d'analyse employées tout au long de l'étude.
- ✓ Le troisième chapitre expose les résultats obtenus lors de la préparation de la cellulose microcristalline et de l'argile, accompagnés d'une analyse et d'une discussion approfondies.

En conclusion, nous les principaux de recherche, mettant en évidence les perspectives futures dans ce domaine d'étude.

# **Chapitre I :**

# **Étude bibliographique**

## Introduction

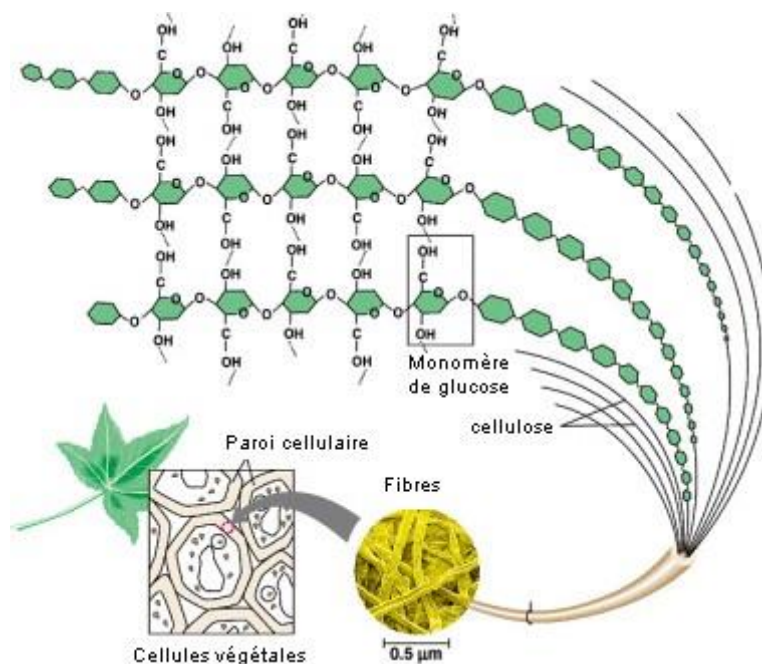
Dans ce chapitre, nous allons exposer un rappel bibliographique sur la cellulose et les dérivés la cellulose microcristalline, nous présenterons les caractéristiques, les propriétés et la dissolution de la cellulose dans les solvants, aussi nous décrivons l'obtention de la CMC et leur modification chimique. Enfin nous évoquerons les argiles et plus particulièrement la Maghnite.

## I. La cellulose

### I.1.Généralités :

La cellulose est un bio polymère considéré comme la ressource naturelle la plus abondante sur Terre [1]. La production de cette macromolécule est principalement assurée par le mécanisme biochimique de la photosynthèse [2].

La production annuelle de pâte de cellulose devrait être de 180 millions de tonnes [1]. Elle constitue environ la moitié de la biomasse et les plantes en produisent entre 50 et 100 milliards de tonnes par an. Elle est le principal élément constitutif de la paroi cellulaire des plantes et du bois (représentant jusqu'à 95% des fibres de coton et de 40 à 55% du bois) [3] (Figure 1).



*Figure 1: Structure de la cellulose*

Les fibres de cellulose proviennent généralement du bois, feuillus ou résineux, mais ce sont aussi des fibres de tige et feuilles comme la paille de céréales, la canne ou le roseau, fibres pré-libérales.

Par exemple : les fibres des feuilles comme le lin, le chanvre ou le kénafe, l'abaca ou le sisal ou les fibres des graines comme le coton ou noix coco[4].

## I.2. La source de cellulose :

On parle de source de cellulose, la première chose qui vient à l'esprit, ce sont les plantes, ce qui est tout à l'esprit, ce sont les plantes, ce qui est tout à fait évident puisqu'elles en sont les principaux contributeurs, en dehors des microbes les animaux y contribuent également [5].

*Tableau 1: Teneur en cellulose de différentes espèces végétales [5].*

Espèces végétales	Teneur en cellulose %
Cotons	90-99
Bois	40-50
chanvre	75-80
bambou	40-50
bagasse	33-45
lin	70-75

## I.3. Historique :

La cellulose a été décrite pour la première fois en 1838 par ANSELME PAYEN, qui a suggéré que les cellules des plantes sont principalement composées d'une substance fibreuse qui résiste aux traitements à l'acide ou à l'ammoniaque. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de PAYEN [6]. Il attendre un peu plus de cinquante ans pour déterminer sa formule chimique ( $C_6H_{10}O_5$ ) par Weill Statter [7].

Le nome indique de la cellulose il s'agit d'un sucre « ose » issu de la cellulose [8].

Et les macromolécules de cellulose sont de 49,4% en oxygène, 44,4% en carbone et de 6,2% hydrogène [8].

## I.4. Structure de cellulose :

La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'unités glucose reliées entre elles par des liaisons  $\beta$ -1,4- glycosidiques [9].

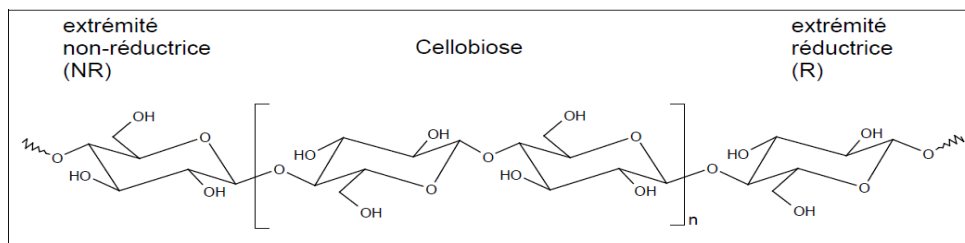
Les macromolécules sont constituées de trois parties fondamentales (**figure 2**) :

Une unité réductrice en fin de chaîne (fonction aldéhyde), et un unité non réductrice située à l'autre fin de la chaîne, et la chaîne centrale qui est linéaire est constituée d'unités d'anhydroglucose (motif élémentaire du polymère) [10].

La cellulose est un polysaccharide de la série des  $\beta$ -D glucanes (**Figure 2**). Son motif répétitif est le cellobiose.

Elle est constituée de deux  $\beta$ -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise et liées par une liaison glycosidique  $\beta(1\rightarrow4)$  ce qui lui confère une structure linéaire contrairement à celle de l'amidon (les monomères glucoses de l'amidon sont liés par des liaisons  $\alpha(1\rightarrow4)$  et  $\alpha(1\rightarrow6)$ ).

L'extrémité réductrice (R) du polymère correspond à l'unité AGU dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique. Il existe donc un équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice (NR) car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique  $\beta(1\rightarrow4)$ . De ce fait, il ne peut pas y avoir d'équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde [3].

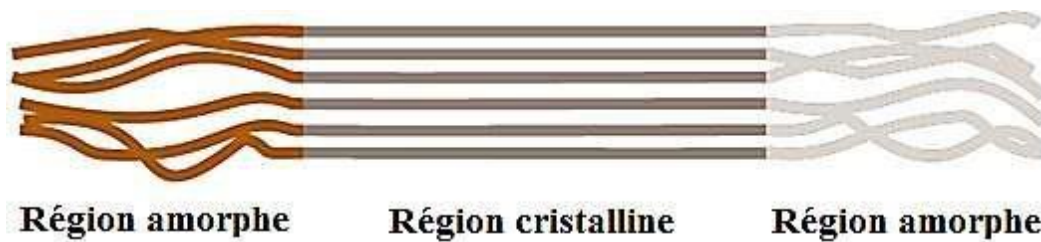


**Figure 2:** Structure chimique de la cellulose [8].

## I.5. Caractéristique physico-chimique de la cellulose

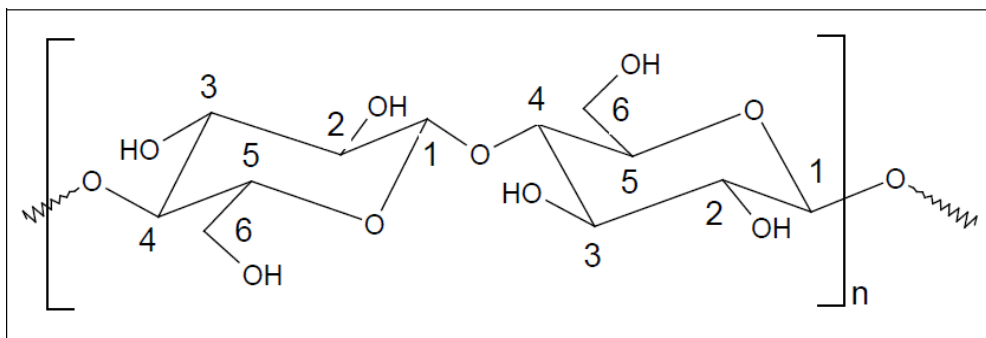
### I.5.1. Cristallinité :

La cellulose présente une structure dite semi-cristalline, elle possède des régions cristallines et des régions amorphes, les liaisons hydrogène étant beaucoup plus nombreuses dans les premières. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et supérieur à 70% pour certaines algues marines [11].



**Figure 3:** les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose  
(navi&heger,2005)[6]

Les AGU possèdent 3 groupes hydroxyles dont 2 fonctions alcools secondaires(en position 2 et 3) et un alcool primaire en position 6, Ces groupes hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, sont situés en position équatoriale par rapport au plan cycle(**Figure.4**).



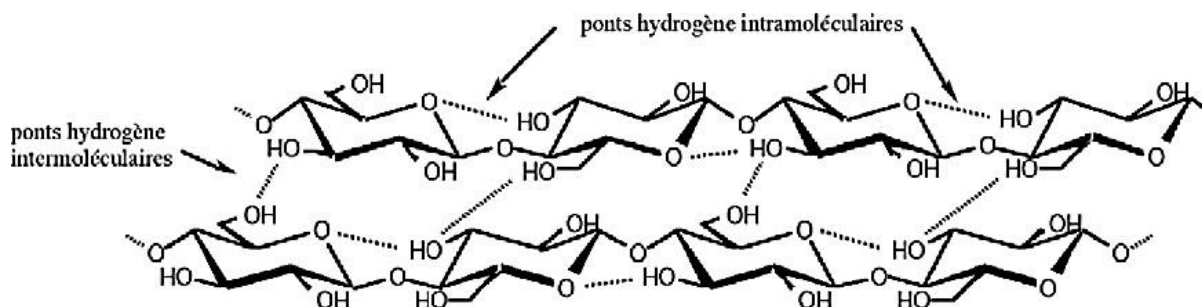
**Figure 4:** Numérotation des carbones d'une unité cellobiose.

Cette conformation est propice à la formation des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

### I.5.2. Liaison hydrogène :

De nombreux groupes hydroxyles (-OH) sont responsables de ce comportement physique et chimique de la cellulose. Ainsi, selon leur position dans l'unité de glucose, il existe deux types de liaisons hydrogène qui peuvent être établies :

- **Des liaisons intramoléculaires :** entre deux fonctions hydroxyles adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose dans son orientation linéaire, ce qui lui confère une certaine rigidité.
- **Des liaisons intermoléculaires :** entre deux fonctions hydroxyles issus de deux chaînes adjacentes, qui relient plusieurs macromolécules et les maintiennent disposées pareillement (**Figure 5**) [12].



**Figure 5:** Représentation schématique des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de la cellulose (lu et al, 2014)

Le réseau de liaisons de van der Waals est établi entre les feuillets de la chaîne (FRENCHÉ et al, 1993). Les deux réseaux de liaisons permettant l'établissement d'édifices cristallins ordonnés), ces liaisons intramoléculaires forment principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5), il peut y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C6 et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent.

Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène d'hydroxyle primaire OH-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine [13].

#### ➤ **Le taux de cristallinité de la cellulose :**

Les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires sont responsables de l'arrangement des chaînes polysaccharidiques de la cellulose, ce qui détermine l'existence des régions amorphes avec peu de liaisons H et des régions cristallines bien organisées avec plus de liaisons H, les fibres du coton sont considérées comme une cellulose cristalline par excellence, alors que la cellulose broyée est considérée comme amorphe. La cristallinité est impliquée directement dans la réactivité de la cellulose[14].

#### ➤ **Le degré de polymérisation « DP » de la cellulose :**

Le DP représente le nombre des monomères et détermine l'abondance relative des liaisons  $\beta$ -glycosidiques internes et des extrémités réductrices dans la cellulose, ainsi que ce facteur affecte considérablement la solubilité de la cellulose.

Les cellodextrines avec un DP compris entre 2 et 6 sont solubles dans l'eau, comme la cellobiose. Alors que les cellodextrines sont solubles dans l'eau chaude uniquement avec un DP plus élevé jusqu'à 13, celles avec un DP supérieur sont insolubles, Donc plus le DP est élevé, plus la solubilité dans l'eau faible [13].

D'autre part, plus d'extrémité libre plus petite engendre un DP plus faible, et donc une réactivité plus élevée de la cellulose [14].

### I.5.3. Différentes morphologies de la cellulose :

La structure cristalline de la cellulose est très complexe et présente des caractéristiques différentes.

Les structures cristallines sont appelées I, II, III, IV, ou encore  $I\alpha$ ,  $I\beta$ ,  $III_I$ ,  $III_{II}$ ,  $IV_I$  et  $IV_{II}$ .

À l'état naturel, la cellulose est en configuration cristalline I. Dans de nombreuses études, un dimorphisme de la cellulose I a été trouvé [15].

En fait, La cellulose I est constituée de deux structures différentes, la cellulose  $I\alpha$  et  $I\beta$  qui seront nécessaires.

En attente de la « rotation de l'angle magique à polarisation croisée » (CP-MAS) pour décrire ces deux états naturels de la cellulose. La cellulose  $I\alpha$  est constituée de la phase triclinique à chaîne unique, alors que la cellulose  $I\beta$  est constituée de la phase Système cristallin monoclinique à deux chaînes parallèles. La cellulose  $I\alpha$  représente la majorité de la cellulose produite par les bactéries et les algues, tandis que la cellulose  $I\beta$  est plus courante trouvée dans la cellulose produite par les plantes.

La cellulose I devient la cellulose II après avoir été traitée avec de la soude concentrée à 18 % (Mercerisage). Ce traitement entraînera des modifications des liaisons hydrogène, modifiant ainsi Polymorphisme cellulosique. Le mercerisage améliore la résistance mécanique des fibres.

La cellulose et la cellulose II retiennent également plus d'eau.

Les autres formes polymorphiques de la cellulose possèdent deux configurations : une Parallèle ( $III_I$  et  $IV_I$ ) et une antiparallèle ( $III_{II}$  et  $IV_{II}$ ) [16]. Le passage d'une polymorphie à une autre n'est pas toujours réversible. Les possibilités et les modes d'obtention sont résumés dans (Figure 6) :



## I.6. Solubilité

### 1. La dissolution de la cellulose :

La dissolution de la cellulose dans le N-méthyl-morpholine-N-oxyde (NMMO) se produit à 85-130°C [21, 22], En chauffant ou en faisant refluer la cellulose dans du N,Ndiméthylacétamide (DMAc) ou dans du DMAc contenant du LiCl à environ 150°C, on peut obtenir une solution de cellulose transparente [23, 24].

#### ➤ 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[25].

Ce processus entraîne une hydrolyse partielle de l'hydrocellulose de Girard, ce qui entraîne une activation acide qui permet de rompre les liaisons hydrogène et une partie des liaisons glycosidiques. Cette activation entraîne un gonflement des fibres et une réduction du taux de polymérisation[26].

Par mercerisation du polymère dans une solution de soude à 18%, on peut également l'activer afin de favoriser le gonflement de la cellulose. Ensuite, il faut effectuer plusieurs lavages avec des solvants déshydratants, comme le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stocker dans un dessiccateur [27].

### 2. Solvant de cellulose :

Même si la cellulose est très structurée, elle peut être dissoute dans certains systèmes. Une étude de la littérature révèle un nombre relativement limité de ces systèmes. On peut les classer en deux catégories : soit la cellulose est dissoute sans aucune modification chimique (on parle de solvants non dérivatisants), soit la cellulose est dissoute grâce à une modification du biopolymère (on parle alors de solvant dérivatisant).

#### 2.1. Solvant no-dérivant :

On peut distinguer deux catégories de solvants non dérivatisants :

##### ➤ Aqueux

Ces solutions sont principalement composées de sels inorganiques ou de métaux de transition complexes avec des amines ou de (NH<sub>3</sub>). Le Cuam (hydroxyde de cuprammonium) et le Cuen

(hydroxyde de cupriethylenediamine) sont les plus connus. Si le degré de polymérisation de la cellulose ne dépasse pas 1000, les deux composés permettent de la solubiliser jusqu'à 10% [28].

Les Cuen et Cuam présentent deux désavantages importants : ils ne sont pas stables à la lumière et ils oxydent la cellulose.

Des solutions de soude (NaOH) avec une teneur en masse comprise entre 6 et 10%. Sont utilisées pour dissoudre la cellulose à des températures basses.

En ajoutant de l'urée au système, on peut améliorer la solubilisation (2 à 4 % en masse)[29].

### ➤ Non-aqueux

Des systèmes de sels dans des solvants non aqueux sont très réputés pour dissoudre lacellulose. 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 [30].

Le deuxième exemple est le système LiCl/DMAc (chlorure de lithium dans le N,N-diméthylacetamide) est un solvant très utilisé pour la fonctionnalisation de la cellulose. La concentration optimale pour dissoudre la cellulose est 9% de LiCl dans le DMAc. Des solutions jusqu'à 16% en masse peuvent être réalisées avec des celluloses de faibles degrés de polymérisation. Les solutions de cellulose sont très stables mais il faut activer la cellulose pour les obtenir.

Le dernier exemple est l'un des plus utilisés industriellement : c'est le N-méthylmorpholine-N-oxyle (NMMO). Ce système est connu pour la régénération de lacellulose dans le procédé Lyocell[17].

## 2.2. Solvant dérivants :

Parmi les illustrations présentes dans la littérature, on peut mentionner le système DMF/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, qui correspond au système N, N-diméthylformamide / tétroxyde de diazote. En combinant la cellulose avec ce système, on obtient le trinitrate de cellulose. On peut faire des synthèses de sulfate de cellulose à partir de ce mélange. Le mélange DMSO/paraformaldéhyde est le deuxième système qui conduit à la création d'un intermédiaire. La méthode entraîne la création de méthylolcellulose qui se dissout dans les solvants non aqueux. Ce procédé a été employé afin de créer des esters à partir d'anhydrides[31].

## II. Modification chimique de la cellulose

La modification chimique de la cellulose a commencé il y a plus de 100 ans afin de fournir de nouvelles fonctions lignocellulosiques et surmonter les deux inconvénients associés à cette matière première, à savoir la non-solubilité et l'incapacité à fondre [32].

Cette modification n'est pas un problème nouveau. Elle l'a fait, le sujet de nombreuses recherches se poursuit aujourd'hui, non seulement pour son intérêt pour les matériaux d'origine végétale, tout en élucidant des mécanismes complexes impliquant souvent la cellulose. La nature supramoléculaire de la cellulose rend difficile le transfert des réactions chimiques organiques classiques sur la cellulose [33].

La modification de cellulose avec des composé bi- ou polyfonctionnels pour former une structure réticulée ou en réseau constitue une autre tentative, ces méthodes peuvent apporter de la stabilité à la structure de la cellulose, et ajouter de nouvelles propriétés à la cellulose intrinsèques attrayantes [34].

Et pour augmenter l'interaction entre la cellulose et les polymères, des modifications chimiques peuvent être effectuées à la surface de la cellulose pour la rendre moins polaire (plus hydrophobe) et augmenter son affinité pour les matrices polymères non polaires ou généralement faiblement polaires. La cellulose microcristalline est insoluble dans la plupart des solvants organiques, donc les réactions sont effectuées à la surface de celle-ci.

La cellulose est en suspension dans le milieu réactionnel. Les Réactifs utilisés, outre la cellulose, doivent être solubles dans le milieu réactionnel pour augmenter l'efficacité de la réaction [35].

### II. 1.Réactivité :

Trois groupes hydroxyles libres sont présents dans chaque unité d'anhydroglucose : deux fonctions d'alcools secondaires sur les carbones 2 et 3 et un alcool simple sur le carbone 6.

Ces fonctions ont une réactivité variable en fonction de la nature de la réaction envisagée. Par exemple, lors d'une réaction d'éthérisation, le carbone C2 présente la plus grande réactivité, suivi de l'O-H du carbone C3. L'activité de l'hydroxyle primaire sur le carbone C6 est la plus élevée lors d'une réaction d'estérisation [36].

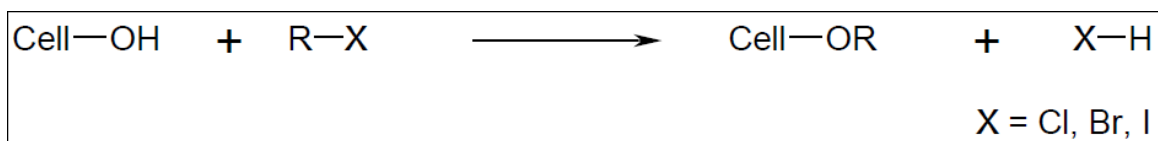
Deux facteurs influencent cette réactivité : d'une part, la cellulose étant une macromolécule,

Il y a souvent une gêne stérique entre les fonctions hydroxyles et les réactifs ; d'autre part,

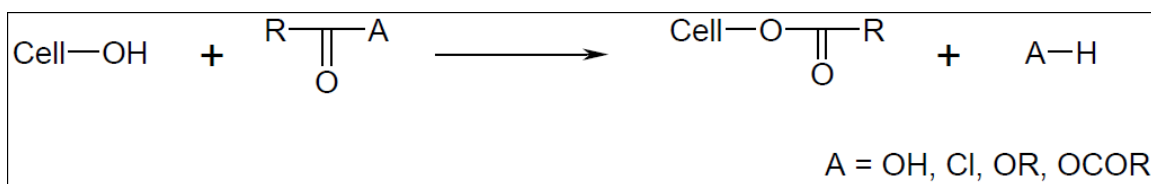
La présence de zones amorphes facilement accessibles et de zones cristallines peu accessibles à un impact significatif sur la réactivité. Il est donc fréquent de procéder à un prétraitement de la cellulose pour modifier sa structure cristalline et la rendre plus réactive [37].

## II.2. Modification la plus courante :

Les modifications de cellulose les plus connues sont l'éthérisation et l'estérification des groupements hydroxyles de la cellulose [38].



*Figure 7: Réaction l'éthérisation générale de la cellulose.*

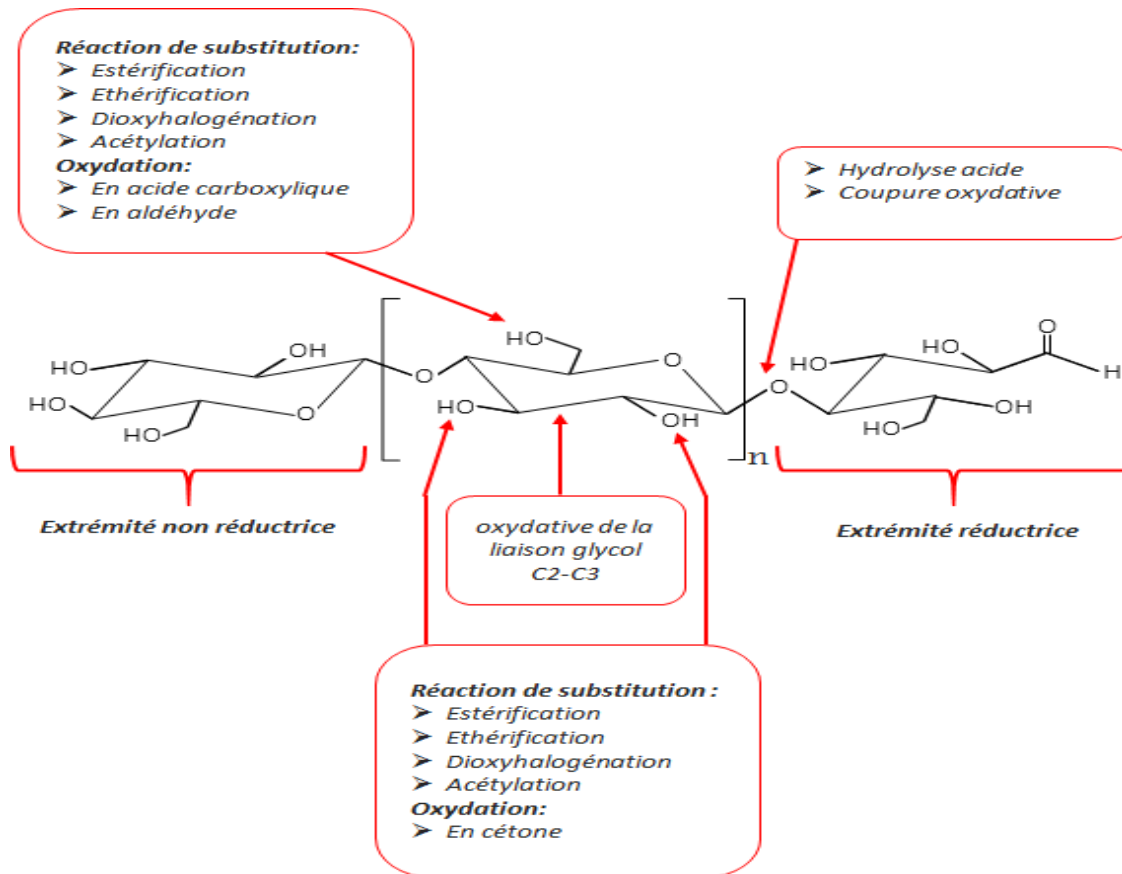


*Figure 8: Réaction d'estérification générale de la cellulose.*

Il y a plusieurs types de modifications de la cellulose qui sont répertoriés sur la (Figure 9)

Les différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère :

- ✓ Modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la Fonction alcool primaire).
- ✓ Modifications des groupements hydroxyles.



**Figure 9:** Modifications chimiques les plus courantes [39]

Les types de réactions chimiques auxquelles se prêtent les fonctions alcool comme l'oxydation, cette réaction convertit les alcools primaires en aldéhydes eux même sont facilement oxydés en groupes fonctionnels acide 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'hydrophile de la cellulose.

Les modifications des alcools, sont effectuées sur la cellulose. Toutes les modifications sont appliquées aux liaisons cétales (C2- C3), aux liaisons glycosidiques (liaison  $\beta(1-4)$ ), et a un moindre niveau , aux fonctions aldéhyde ( extrémité réductrice du polymère ).

### II.3. L'éthérification :

La cellulose, par éthérification de ses groupes hydroxyles, peut conduire à différents types d'éther-oxydes. La réaction peut être partielle ou totale. L'utilisation d'une réaction d'éthérification est également un autre moyen important de modifier la structure chimique de la cellulose. Les éthers de cellulose les plus importants sont : la carboxyméthylcellulose et l'hydroxyalkylcellulose. Ces esters et éther de cellulose ont des applications potentielles dans les revêtements, les stratifiés et

les films optiques, les supports de sorption, les produits pharmaceutiques, alimentaires et cosmétiques [40].

Certains systèmes peuvent être utilisés pour l'éthérisation de la cellulose. Par exemple les systèmes décrits précédemment, certains peuvent être utilisés pour l'éthérisation de la cellulose. Par exemple, le NMNO est un solvant utilisés pour l'hydroxyméthylation, la mercaptoalylation, la cyanoéthylation et la carboxyméthylation de la cellulose [41], et le système LiCl/DMAC réaliser par l'éthérisation de la cellulose, mais cela nécessite l'utilisation de grandes quantités excessives de réactifs et de long temps de réaction (pendant 48 heures pour obtenir un DS d'environ 1,13 de carboxyméthylation[42]. Parmi tous les éthers de cellulose pouvant être obtenus, le carboxyméthylcellulose est le composé le plus étudié dans l'industrie exploitée (production mondiale 300000 Tonnes par an.

Industriellement, la cellulose est mise en suspension dans un mélange d'alcool (isopropylique/ eau) ou (éthanol / acétone), activé avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. La conversion en carboxyméthylcellulose se fait grâce à l'acide monochloroacétique ou à son sel de sodium [43]. Le carboxyméthylcellulose est très employé dans l'industrie alimentaire comme agent texturant (E466) et dans l'industrie cosmétique comme épaississant.

### III. La cellulose microcristalline

#### III.1. Généralité :

La cellulose microcristalline est un important produit cellulosique obtenu à partir de cellulose ou de pâte dérivée de la biomasse, Il s'agit d'un cristal blanc, inodore, en forme de bâtonnet ou granuleux. (Elle peut être extraite de cellulose désintégrée, avec un diamètre de 10-50  $\mu\text{m}$  et une longueur de 100-1000  $\mu\text{m}$ .

La CMC devient de plus en plus importante en raison de la demande croissante d'alternatives aux matériaux fossiles non renouvelables et rares [44]. Cela est un certain nombre de caractéristiques et de propriétés uniques de la CMC, notamment la capacité de renouvellement et la biodégradabilité, la non toxicité, les propriétés mécaniques de surface, la faible densité, la biocompatibilité, La rigidité, la cristallinité, la légèreté, l'insolubilité dans l'eau [44, 45].

La cellulose microcristalline la base de les bio composite apparaissent aujourd'hui comme une alternative réaliste aux autres composites polymères, les bio composites respectueux de l'environnement ont le potentiel d'être de nouveaux produits du siècle actuel et de remédier en partie à plusieurs problèmes environnementaux [46].

### III.2. Procédé d'obtention :

La cellulose microcristalline provient d'un prétraitement chimique contrôlé qui détruit les liaisons moléculaires dans la région amorphe. Il s'agit d'une dégradation complètement catalytique par les acides dans la région amorphe de la cellulose « par exemple :HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,110°C, 15min » [47].

La structure fibreuse est ainsi détruite pour restaurer une structure spécifique, ce qui fait que l'hydrolyse préférentielle des chaînes provoque des changements morphologiques dans les régions amorphes de cellulose. Ainsi, la CMC possède un haut degré de cristallinité et un DP plus faible.

Les conditions d'obtention de la cellulose microcristalline sont généralement encore affectées grandement la pureté du produit final [48].

### III.3. Hydrolyse acide :

L'hydrolyse acide est le procédé le plus connu pour obtenir le CMC, c'est une des réactions les plus courantes lors de la transformation des polysaccharides. Il s'agit d'un pont glycosidique brisé entre deux monomères de sucre tels que le glucose (cellulose : polymère constitué d'unités glucose) en milieu aqueux. La réaction d'hydrolyse se produit généralement dans des conditions acides ou basiques, à des températures de 100 à 300°C, la cellulose est la plus difficile à hydrolyser car elle structure cristalline rigide,

Il est dégradé la cellulose en oligomères de cellulose et ce processus peut s'accompagner de la formation de sous-produits furaniques en raison de la déshydratation acide, hydrolyse acide à lieu principalement à la surface des cristaux de cellulose dans le cas de réaction hétérogènes [49]. La figure suivante représente le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la cellulose

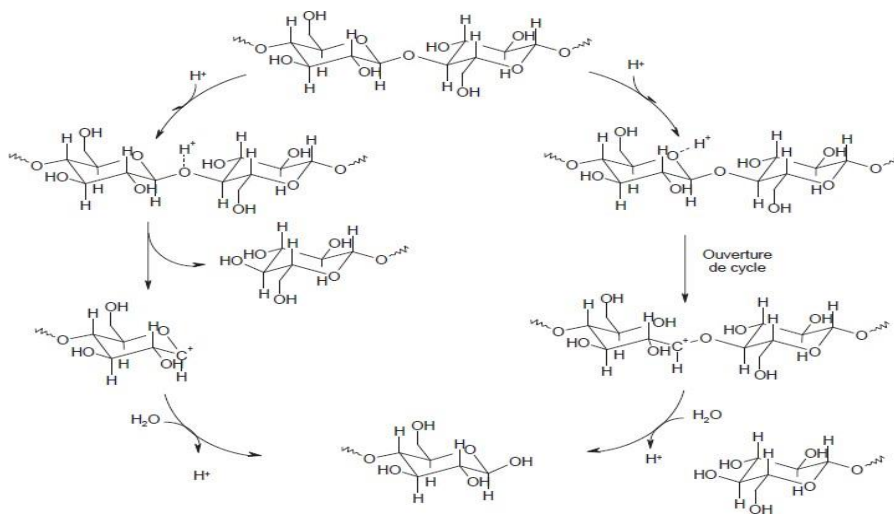


Figure 10: Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose.

Les paramètres d'hydrolyse acide de la cellulose, ainsi que les types d'acide, la concentration d'acide, le temps d'hydrolyse et la température d'hydrolyse sont des facteurs qui régissent les produits du processus d'hydrolyse [50], on pense que l'acide interagit principalement avec les régions amorphes de la cellulose [51], Car elles sont les plus facilement accessibles et ont le plus grand pouvoir d'action, superficielle. Par conséquent les régions amorphes sont les premières ciblées par l'acide fort, suivies par les régions de cristallinité [52].

### III.4. Utilisation de CMC :

La cellulose microcristalline est de plus en plus considérée comme un dérivé important de la cellulose dans le contexte de ses applications potentielles dans les industries pharmaceutiques, alimentaires et cosmétiques

Le tableau suivant résume les applications de CMC et son rôle sur les propriétés dans le produit finale [47] (Tableau 3)

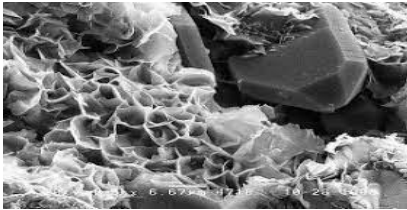
*Tableau 2: Application de cellulose microcristalline.*

<b>Application</b>	<b>Fonction de CMC</b>
Comprimés	Liant inerte, diluant, lubrifiant, additifs pour l'enrobage sucré.
Suspension	Agent de suspension, stabilisant, agent épaississant.
Emulsions	Emulsifiant, stabilisant
Dérivés	Control de la grandeur de particule des dérivés
Alimentation	Matière de remplissage non nutritive pour la réduction de la valeur calorique.
Cosmétiques	Rétention de principe volatil.

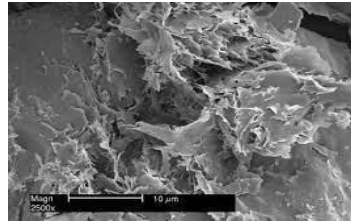
## VI. Argile

Les argiles sont formées par la décomposition physique et mécanique, puis chimique des roches siliceuses. Elles représentent 82% des roches sédimentaires qui proviennent de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que : feldspath, micas, amphiboles, pyroxène et constituent donc l'essentiel du complexe d'altération [53]

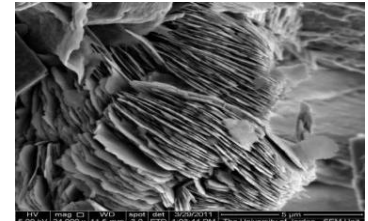
Les particules d'argile sont généralement très petites ( $< 2 \mu\text{m}$ ), et sont composées de silicates hydratés L'aluminium et de certains magnésiums [54].



Montmorillonite



Illite



Kaolinite

**Figure 11:** Photographies au microscope électronique à balayage des argiles [55].

Les argiles sont divisées en 3 grandes familles en fonction de la disposition des couches et de la distance entre elles, appelée inter-foliaire :

- ❖ La Kaolinite.
- ❖ Le chlorite.
- ❖ Montmorillonite (Smectite) est composée de silicates lamellaires ou phyllo silicates qui résultent de l'empilement de deux formes minéralogiques de base, les feuillets tétraédriques et les feuillets octaédriques.

### VI.1. Structure générale:

Les argiles sont des phyllosilicates dont l'unité de base est un feuillet. La petite taille des argiles leur confère des propriétés colloïdales. Cette petite taille et la forme en feuillets font que les argiles développent une très grande surface spécifique [56].

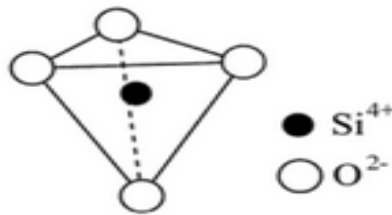
Les particules d'argile sont composées de plusieurs couches composées de :

La combinaison de deux unités structurales de base, ces couches, est formée par la juxtaposition de ces unités. La couche structurale est composée d'unités structurales de base empilées, Ions ou hydroxydes hexagonaux ou disposés de manière compacte [57].

➤ **Couches tétraédriques :**

Les tétraèdres se regroupent pour donner une « couche tétraédrique » (**Figure12**).

Couches tétraédriques principalement siliceuses  $SiO_4$ , L'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé par Si ou Al.

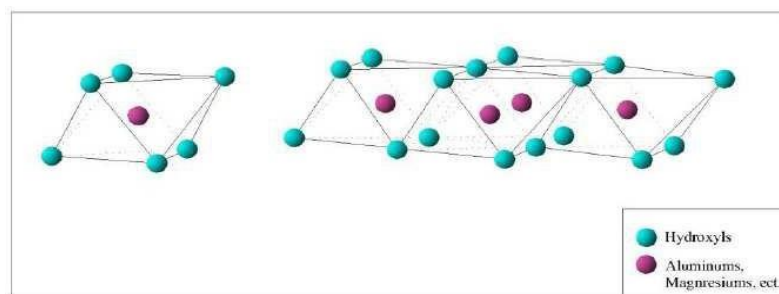


*Figure 12: Tétraèdre*

➤ **Couches octaédriques :**

Couches octaédriques principalement alumineuses  $Al(OH)_6$ , les octaèdres ont leurs sommets occupés par des O ou des OH et leur centre est occupé par un atome d'Al ou bien par le Mg.

- ❖ Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$  ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée di octaédrique
- ❖ Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri octaédrique.



*Figure 13: les octaèdres.*

## VI.2. La montmorillonite :

La montmorillonite minérale est un phyllosilicate que l'on trouve généralement dans des cristaux microscopiques. Elle a été baptisée en 1947 par DAMMOUR et SEVETAT en l'honneur du nom de la montagne "mont morillon" près de Vienne, où cette argile a été découverte pour la première fois et son nom technique et commercial est bentonite.

La montmorillonite est une roche de couleur blanche, grise ou légèrement teintée de jaune.

Le poids de montmorillonite est composé de 80 à 90% de bentonite, et le reste est un mélange d'impuretés minérales, comme le quartz, la cristobalite et le feldspath [58].

La composition de la montmorillonite varie d'une bentonite à l'autre en fonction du type d'ions échangeables ou de la composition des couches [59].

Quelle que soit son origine, la bentonite présente des propriétés telles que le gonflement, la plasticité et des propriétés colloïdales [60].



*Figure 14.: Roche de la montmorillonite*

## VI.3. La Maghnite :

"Maghnite" est le nom de la bentonite de Maghnia (une petite ville de la Wilaya de Tlemcen, au nord-ouest de l'Algérie).

Cette étude sur la bentonite a été réalisée par M. BELBACHIR et al [61, 62]. Effectué Ont montré qu'elle est essentiellement composée de matériaux de type montmorillonite.

### VI.3.1. L'activation de la Maghnite :

La Maghnite-H + est la bentonite de Maghnia activée par une solution d'acide sulfurique.

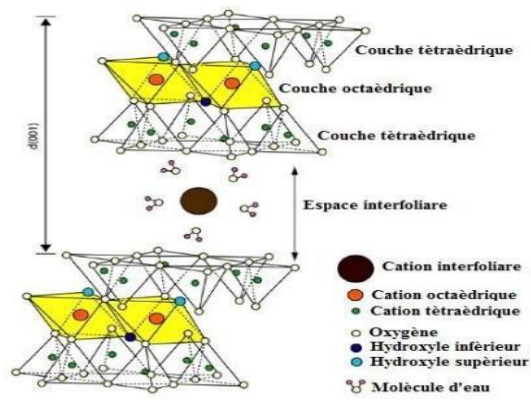


Figure 15 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous offrons un aperçu détaillé de la cellulose et de la cellulose microcristalline, ainsi que des techniques de synthèse de cette dernière. Nous explorerons également les méthodes de modification de la cellulose, suivies d'une introduction aux propriétés des argiles.

**Référence bibliographie :**

- [1] Hanaé Dupont. Valorisation des nanocristaux de cellulose : synthèse de matériaux hybrides à partir d'émulsions de Pickering polymérisées. Polymères. Université de Bordeaux, 2021.
- [2] D. Alfred, R. Bertoniere, R. M. Brown, H. Chanzy Gray, K. Hattori, W. Glasse Cellulose, Encyclopedia Of Polymer Science And Technology, Wiley 2003.
- [3] Perez, S. And Mazeau, K., "Conformations, Structures, And Morphologies Of Celluloses", In Polysaccharides (2nd Edition), Ed. Severian, D. 2005, Marcel Dekker, Inc, New York. P., 41-68.
- [4] J. REGUANT & M. RINAUDO, Etude bibliographique sur les matériaux issus de la Biomasse végétale. Revue. Centre national de la recherche scientifique centre de recherches sur les macromolécules végétales. 1/09/98 - 31/05/99.
- [5] A. Isogai and N. Shiraishi, Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded. Chapter 14, 599-625. 2000
- [6] Haddadou Imane, "Etude des propriétés des membranes cellulosiques issues de différentes espèces de bois algériens", université de BOUMERDES, (2014-2015).
- [7] Willstätter, R., Zechmeister, L.; For the knowledge of the hydrolysis of cellulose I, B; European Journal of Inorganic Chemistry; 1913; 46; 2401–2412.
- [8] Chen, H., " Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulos Biotechnology of Lignocellulose, Springer, Dordrecht, (2014), 25-71.
- [9] Flora Chambon. Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- [10] Florent, Fischer, Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour des applications énergétiques, (mai 2007).
- [11] Baali Messaoud, contribution à la caractérisation et à l'exploration de la microstructure et des propriétés des constituants du palmier, Université Mohammed khider Biskra, 2012
- [12] Krassig H., Schurz J, Cellulose, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, Wiley. 2002
- [13] Amar Dandach. Transformation de la cellulose en bioproduits : une approche intégrée couplant la catalyse enzymatique et la catalyse hétérogène. Catalyse. Université de Lyon; École Doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2018
- [14] R. C. Detns et al., "Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008," Bioresour. Technol., vol. 66, no. 3, pp. 506–577, 2002
- [15] Rebiere, J., Nouvelle méthodologie pour la caractérisation des distributions de masse molaire d'échantillons cellulosiques complexes d'échantillons cellulosiques complexes. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique (Toulouse), 2017.

- [16] Hiroyuki Kono,†Shunji Yunoki, Tamio Shikano, Masashi Fujiwara, Tomoki Erata, and Mitsuo Takai, CP/MAS <sup>13</sup>C NMR Study of Cellulose and Cellulose Derivatives. 1. Complete Assignment of the CP/MAS <sup>13</sup>C NMR Spectrum of the Native Cellulose, 2002, 124, 7506-7511
- [17] L. Valentine, Sorption of moisture by polymers. I. Effect of crystallinity. *Journal of Polymer Science*. 27 : 313-333, 1958.
- [18] A.A. Robertson, Cellulose-liquid interactions. *Pulp & Paper Magazine of Canada*. 1964.
- [19] S.H. Zeronian, "Intercrystalline swelling of cellulose", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Horwood, Chichester. p. 138-158, 1985,
- [20] Philipp, B., Organic Solvents for Cellulose. *Polymer News*. 6: 170-175 (1990).
- [21] Heinze T, Liebert T (2001) Unconventional methods in cellulose functionalization. *Prog Polym Sci* (2001) 26:1689–1762.
- [22] Michael M, Ibbett RN, Howarth OW (2000) Interaction of cellulose with amine oxide solvents. *Cellulose* 2000 ,21–33.
- [23] Tosh B, Saikia CN, Dass NN Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride- N, N-dimethylacetamide solvent system: effect of temperature and catalyst. *Carbohydr Res* 327:345–352,(2000)
- [24] Potthast A, Rosenau T, Sixta H, Kosma P (2002) Degradation of cellulosic materials by heating in DMAc/LiCl. *Tetrahedron Lett* 2002 43:7757–7759
- [25]. 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. 2020
- [26] Kunze, J., Fink, H.-P., Structural changes and activation of Cellulose by Caustic Soda Solution with Urea, *Macromolecular Symposia*, (2005), 175-188.
- [27] Luciana Di Giorgio, Lucía Martín, Pablo R. Salgado, Adriana N. Mauri. Synthesis and conservation of cellulose nanocrystals. 2020
- [28] Júlio C.P. de Melo, Edson C. da Silva Filho, Sirlane A.A. Santanac, Claudio Airolia. 2009. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. 2009.
- [29] EGAL, M., BUDTOVA, T. and NAVARD, P., The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions. *Cellulose*. 15: 361-370 (2008).
- [30] Yuan Li • Huining Xiao • Mindong Chen • Zhaoping Song • Yi Zhao (2014) Absorbents based on maleic anhydride-modified cellulose fibers/diatomite for dye removal
- [31] 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*. 2018 ,13(3), 4986-4997.

- [32] Karim Missoum. Modification chimique de surface de NanoFibrilles de Cellulose (NFC). Autre. Université de Grenoble, 2012.
- [33] 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.
- [34] Abdulraheim M. A. Hasan and Manar El-Sayed Abdel-Raouf, Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels, Polymers and Polymeric Composites, 2018.
- [35] Ariane. CHARTRAND, La modification chimique en surface de la cellulose microcristalline et son application dans les composites de polyéthylène, UNIVERSITE DE SHERBROOKE (Canada), 2016.
- [36] 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, Sukarno-Hatta, KM 9 No 32, Central Sulawesi, 94118, Indonesia. (2015)
- [37] Youlu Chu a, Yan Sun a, Weibing Wu a,b,\* , Huining Xiao , Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review. 2020 ,
- [38] DA. KHALFAOUI, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat. Université de CONSTANTINE. 2012.
- [39] KHENNAOUI, Etude, synthèse et obtention de matériaux composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène. Mémoire de magister. Université de CONSTANTINE. 2009.
- [40] Abdelhaqbenkaddour, production de nanocellulose et modification chimique de sa surface par des agents hydrophobes, thèse présentée à l'université du québec à trois-rivières, 2014.
- [41] Mathieu Mazza, Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO supercritique, L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE Délivré par Institut Nationale Polytechnique de Toulouse , 20/02/2009
- [42] Olaru, N., Olaru, L., Stoleriu, A. et Timpu, D., Carboxymethyl cellulose synthesis in organic media containing ethanol and/or acetone. Journal of Applied Polymer Science. 67: 481-486, (1998).
- [43] Brandt, L., Cellulose ethers. Industrial Polymers Handbook. 3: 1569-1613, (2001).
- [44] D. Trache et al, Microcristalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review, D. Trache et al. / International Journal of Biological Macromolecules 93 (2016) 789–804. 2
- [45] Ranjan Dutta Kalita, Yutika Natha, Martins E. Ochubiojo Alak Kumar Buragohain , Extraction and characterization of microcristalline cellulose from fodder grass; *Setaria glauca* (L) P. Beauv, and

its potential as a drug delivery vehicle for isoniazid, a first line antituberculosis drug, colloids and surface bionterfaces, 01/08/2013 , p85-89

[46] Ming Li, Beihai He, Junrong Li, and Lihong Zhao , Physico-chemical Characterization and Comparison of Microcrystalline Cellulose from Several Lignocellulosic Sources , Microcrystalline cellulose sources, (2019). 14(4), 7886-7900.

[47] REGUANT & M. RINAUDO, Etude bibliographique sur les matériaux issus de la Biomasse végétale. Revue. Centre national de la recherche scientifique centre de recherches sur les macromolécules végétales. 1/09/98 - 31/05/99.

[48] Lucie Crepy, Conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles, université d'Artois laboratoire : unité de catalyse et de chimie du solide (UCCS Artois), 25/11/2010

[49] Wei Li, Preparation of cellulose oligomers by acid hydrolysis, DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, 26/07/2021.

[50] Amandine Cabiac, Emmanuelle Guillon, Flora Chambon, Catherine Pinel, Applied Catalysis A: Général , cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations, 31/07/2011.

[51] Daniel Bondeson, Aji Mathew and Kristiina Oksman, Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis , 2006.

[52] Isdin Oke, Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals, Studies by Undergraduate Researchers at Guelph , 2010, 77-80

[53] Melle : Safi Saliha Etude du comportement de la bentonite et caractérisation physico-Chimique par FTIR au niveau de la société BENTAL – unité de Mostaganem 23/06/2014.

[54] Melle TIZAOUI Khadija, Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des Argiles algériennes, ABOU BEKER BELKAID-TLEMCEM , 27/10/2013.

[55] James K. Mitchell, Kenichisoga, John Wiley & Sons, Inc : Fundamentals of soil Behavior, Third Edition, 2005, p (58-70)

[56] CHEBLAOUI Rachida, fixation du chrome sur une bentonite algérienne, Ecole Nationale Polytechnique, Le 06/05/2012.

[57] MEZIANI AMINA, Synthèse et propriétés de polymères renforcés à matrice polyacrylate et polyépoxyde, université Hadj-Lakhdar de Batna faculté des sciences, 23/10/2012

[58] : W.C. Kinght. Eng. Mining J. 66, P 491. (1898).

[59] : U. Hofman, K. Endell, Wilm ; Kristallstruktur and quelling von Montmorillonit ; Z. Krist. 86, 340-348. (1933).

- [60] :C.E.Marshall&quot;Layerlattices and Base Exchange clays&quot; Z.Krist. 91, 433-449. (1935).
- [61] :A.Driouch. &quot;Polymérisation du THF par la Maghnite- H &quot;,, Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran, (1999).
- [62] :M.Makhloufia.&quot; Utilisation des spectrsopes DRX, RMN, du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie, Mémoire de Magister, Université Es- senia, Oran. (1999)

# **Chapitre II :**

## **Matériel et méthode**

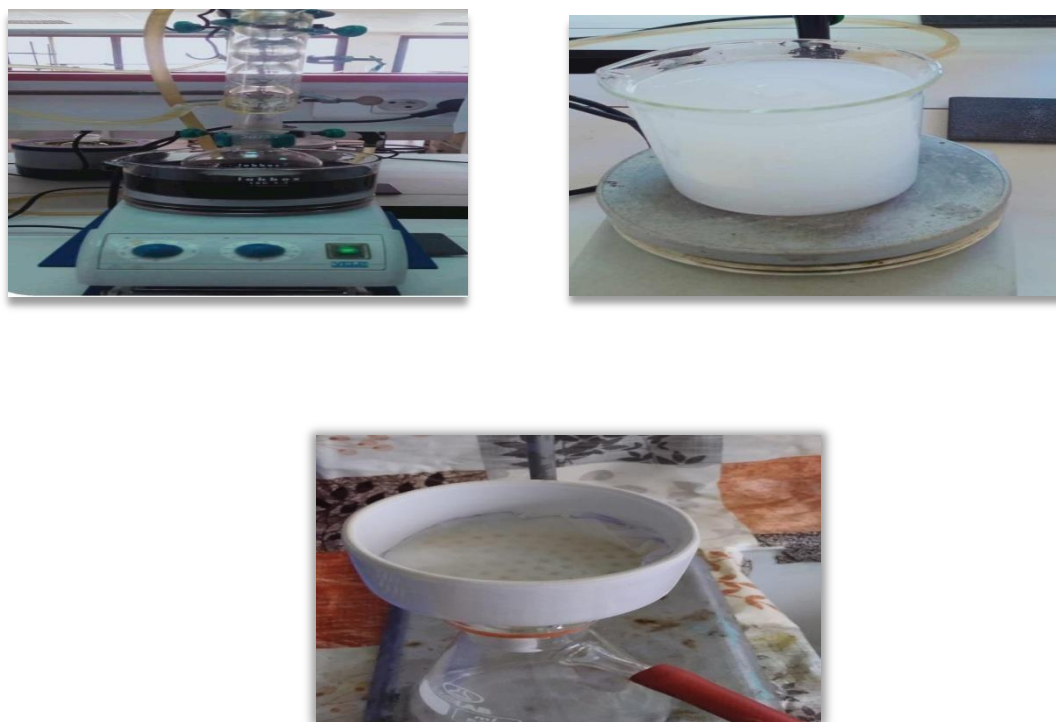
## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits et composants utilisés, ainsi qu'un aperçu bibliographique des idées fondamentales qui sous-tendent les différentes techniques de caractérisation appliquées dans cette étude.

### A. Méthode

#### I. Préparation de cellulose micro cristalline (CMC) :

5g de coton ont été mis en suspension dans 150ml de  $H_2SO_4$  3 M pendant 3 jours à  $40^\circ C$  au bain-marie, conformément à la référence [2]. Après l'hydrolyse, la suspension (Coton) a été lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. La cellulose microcristalline (CMC) a ensuite été neutralisée avec 1 N de NaOH jusqu'à ce que le  $pH = 7$ , filtrée, après sécher au four à  $50^\circ C$  pendant 24 heures, pour obtenir le produit finale (CMC) (**figure 16**) :



*Figure 16: photographies de préparation de CMC cellulose microcristalline*

## II. Préparation du catalyseur (Argile) :

### II.1. Argile (Maghnite) :

La bentonite ou « Maghnite » de Maghnia (petite ville de la Wilaya de Tlemcen, nord-ouest de l'Algérie) a été décrite par M. Belbachir et al. Nous l'avons examinée en détail [2,3].

Maghnite-H<sup>+</sup>, un nouveau catalyseur à base de montmorillonite développé au Laboratoire de Chimie des Polymères, a démontré une capacité catalytique remarquable pour les réactions de polymérisation de plusieurs monomères vinyliques (styrène, isobutylène, etc.) et hétérocycles. (THF,) [4]. (Figure 17).



*Figure 17: Photographies de l'argile avant (a) et après l'activation (b) .*

### II. 2. Activation de la bentonite (Maghnite H<sup>+</sup>) :

Le Maghnite a été activé par des acides forts tels que l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[3].

Dans un cristalliseur, 40g d'argile verte broyée, tamisée et séchée sont mélangés avec 100 ml d'une solution diluée d'acide sulfurique (0,25M), le mélange est laissé à température ambiante pendant 48 heures sous agitation magnétique. L'argile traitée est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une solution dont le pH correspond à celui de l'eau distillée. Le catalyseur est ensuite séché dans une étuve à une température de 110 °C pendant 24h (MaghniteH<sup>+</sup>) (Figure 18).

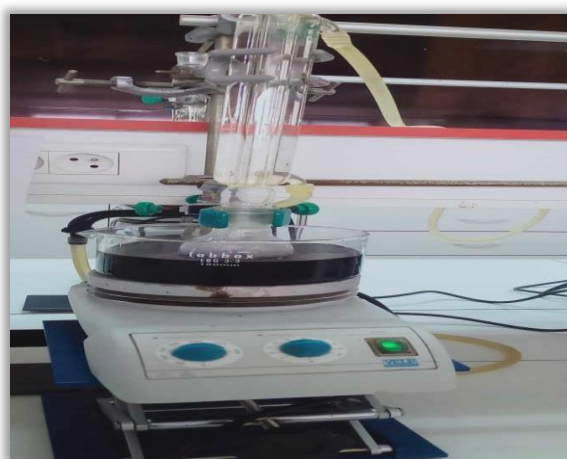


*Figure 18: Photographies de préparation de la Maghnite H<sup>+</sup>*

### III. Modifications de CMC cellulose microcristalline :

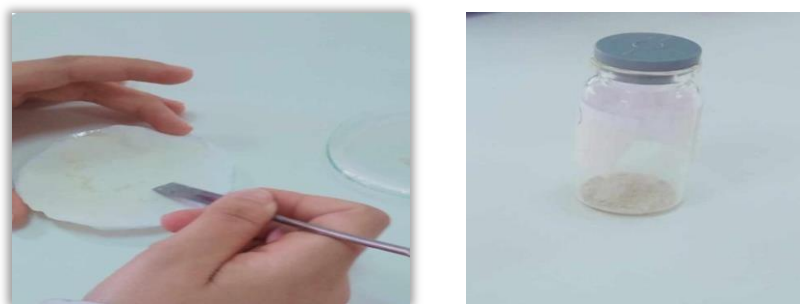
Parmi les méthodes de modification de la cellulose microcristalline, l'éthérisation. [5]

Dans un ballon, versez 0,1 g de cellulose microcristalline (CMC) préalablement préparée avec 2 ml d'alcool. Ajoutez-y 0,2 g d'argile (préalablement séchée dans une étuve à 50 °C pendant 24 heures). Placez le ballon dans le montage à reflux à 90 °C pendant (**Figure 19**).



*Figure 19: Photographies de modifications de cellulose microcristalline.*

Après la fin de l'expérience, le méthanol a été ajouté pour la précipitation du CMC modifié, puis lavé avec du dichlorométhane pour enlever l'excès de l'alcool qui n'a pas réagi, enfin séché et stocké dans une boîte (**Figure 20**).



*Figure 20: Photographies de produit finale de cellulose microcristalline modifiée*

## IV. Les tests de caractérisation du CMC et CMC modifié

### IV. 1. Test de dispersion

#### Généralité :

La dispersité est fermement établie comme mesure standard de la dispersion dans les distributions de poids moléculaire. Cependant, cela peut être trompeur, en particulier lorsqu'il est appliqué aux distributions de poids moléculaires relativement étroites obtenues via des polymérisations de désactivation vivantes ou réversibles. L'utilisation de l'écart type est recommandée comme alternative. Dans les structures complexes, un échantillon représentatif de chaînes fournit une meilleure illustration de la variation structurelle qu'un simple nombre. [6].

#### 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, osmomètre, 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 purs et mesurer la dispersion par diffusion de la lumière à l'aide d'un réfractomètre. [6]

### Mode opératoire :

Placer 0,02 g de CMC dans 5 tubes, remplir chaque tube avec 5ml d'un des solvants suivants (DMF, DMSO, toluène, éthanol, eau distillée), puis placer dans le bain ultrason pendant 15 minutes.

On répétant les même étapes avec la CMC modifiée (**Figure 21**).



*Figure 21: Photographies de CMC, CMC modifié avant de le mettre dans le bain ultrason.*

## IV.2. Test de décomposition

La températures de décomposition a été mesurée à l'aide d'un système Kofler WME. Placez la pointe d'une spatule CMC stable sur la partie froide du banc (à droite)et déplacez-la avec une micro spatule vers la température la plus élevée (à gauche) jusqu'à ce que les cristaux se décomposent partiellement. Poussez le chariot jusqu'à ce que le curseur indique un démontage complet. Lire la température indiquée par l'index glissant. La précision est d'environ 1. [7]

## IV. 3. Indice de réfraction

### Généralité :

L'indice de réfraction est une constante fondamentale qui décrit l'interaction entre la lumière et la matière. Par exemple, il montre la vitesse à laquelle la lumière traverse un matériau ou la quantité de lumière réfléchi au niveau d'une interface. L'indice de réfraction est un constant utile, car elle est directement liée à des quantités mesurables telles que la réflexion et l'absorption [8]. L'indice de réfraction est l'une des propriétés optiques importantes sur lesquelles se concentre actuellement la recherche sur les nanocomposites. L'indice de réfraction de la plupart des polymères conventionnels est compris entre 1,3 et 1,7 [9].

## Principe :

Les réfractomètres les plus largement répandus d'Abbe et de Pulfrich mesurent l'angle de réfraction  $i_2$  d'un rayon lumineux qui est relié à l'angle d'incidence  $i_1$  selon les lois de Snell-Descartes. Le dioptre considéré ici est l'interface formée par la substance S dont on veut déterminer son indice de réfraction  $n_S$  et le prisme P qui a un indice de réfraction élevé  $n_P$ . [10](Figure22).

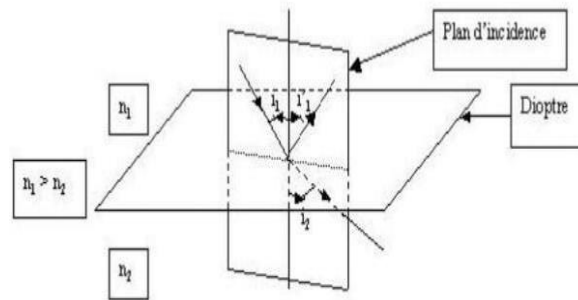


Figure 22: Réfraction, réflexion d'un rayon lumineux.

## Mesure de l'indice de réfraction :

Réfractomètre pour mesurer l'indice de réfraction d'un échantillon, qui comprend un prisme ayant une interface en contact avec l'échantillon, une source de lumière qui émet de la lumière depuis la surface d'entrée du prisme vers l'interface, et un dispositif photoélectrique qui reçoit la lumière réfléchie à l'interface. Réfractomètre avec capteur. Il atteint l'interface et est dirigé vers l'extérieur depuis la face de sortie du prisme. Une source de lumière et un capteur photoélectrique sont fixés au prisme. Le réfractomètre contient une platine d'échantillonnage placée autour de l'interface. Cette table d'échantillons à un revêtement antiadhésif sur sa surface. Le réfractomètre comprend des moyens de filtrage placés entre l'interface et la photocellule. Le moyen de filtre comprend un filtre de longueur d'onde qui transmet sélectivement la lumière ayant une longueur d'onde comprise dans une plage prédéterminée comprenant la longueur d'onde de la lumière provenant de la source de lumière.

#### IV.4. Spectroscopie UV- Visible

##### Définition :

Le spectrophotomètre UV/Visible a été utilisé au laboratoire Structure, élaboration et application des matériaux moléculaires (SEA2M), Mostaganem, avec un appareil Specord 210 plus. La gamme de longueurs d'onde s'étend de 185 à 1200 nm, couvrant à la fois la région UV et la région visible. Différents accessoires ont été utilisés pour l'analyse des échantillons liquides, gazeux, pulvérulents et solides, permettant ainsi l'analyse spectroscopique UV/Vis d'une variété de molécules et de composés. (Figure 23,24).

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

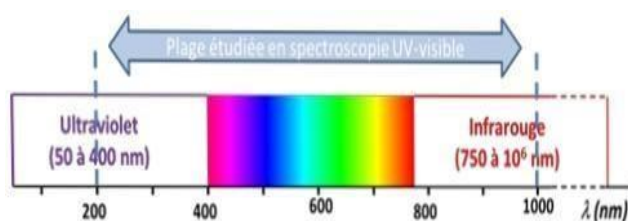


Figure 23: domaine de spectre UV/Vis.



Figure 24: photographie d'un appareil d'UV-Visible

##### Préparation d'échantillon NaOH / Urée :

Une solution de cellulose a été préparée en mélangeant NaOH/urée/H<sub>2</sub>O dans une proportion de 7 % en poids chacun, pré-refroidie en dessous de  $-10$  °C [11].

## IV.5. Spectre infra rouge

### Principe

Dans les molécules, les liaisons vibrent à des fréquences spécifiques. Cela dépend non seulement des atomes de la liaison, mais également de l'environnement autour de la liaison. À certaines fréquences, ces connexions résonnent. L'énergie fournie est consommée. Les molécules absorbent et la transmission diminue. Si nous traçons le changement de transmission dans un diagramme en fonction de la fréquence, ou plus communément (pour des questions pratiques) du nombre d'ondes (fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), nous observons le changement. Par conséquent, chaque pic (chaque absorption) est caractéristique d'un type de liaison spécifique [12].

### Préparation d'échantillon

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

## IV.6. Teste DLS

La série SZ-100V2 (**Figure 25**) mesure la taille et la distribution de la taille des particules par diffusion dynamique de la lumière (DLS), avec une plage de mesure de la taille des particules allant de 0,3 nm à 10  $\mu\text{m}$ . Cette technique permet d'analyser une large gamme de concentrations d'échantillons, de l'ordre des ppm à des concentrations à deux chiffres en pourcentage.

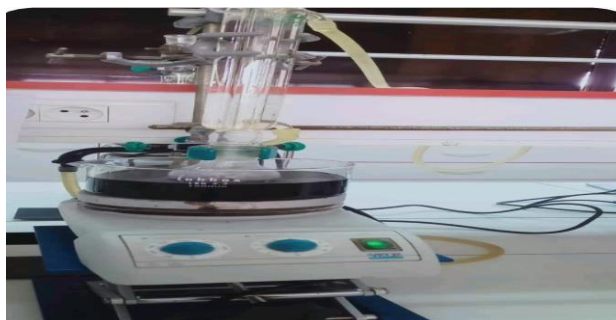


*Figure 25: Photographie de l'appareil de DLS*

## B. Matériels

### 1) Montage à reflux :

Le reflux est une technique qui condense la vapeur et renvoie ce condensat vers le système d'origine. Utilisé pour la distillation industrielle et en laboratoire. Il est également utilisé en chimie pour fournir de l'énergie nécessaire à des réactions à long terme.



*Figure 26: Montage à reflux.*

### 2) Bain ultrasonique :

Le signicateur utilisé est de la marque Emla Schmid Bauer GmbH type S40 de U : 220240 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 sono rode), dont la fréquence est supérieure à 20 000 Hz. (**Figure 27**)



*Figure 27: Bain ultrasonique.*

### 3) Banc kofler :

Un banc Kofler est un appareille de mesure qui permet de mesurer la température de fusion d'une matière. C'est en effet une plaque chauffante avec un gradient de température uniforme. (**Figure 28**) .



*Figure 28: Banc kofler*

### 4) Réfractomètre :

L'appareil utilisé est de la marque ABBE REFRACTOMETER PRINSETON INSTRUMENT 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 29: Réfractomètre.*

## 5) Spectroscopie IR :

L'appareil utilisé est de type VIEW IR de marque SHIMADZU IR Prestige-21. La spectroscopie IR est une technique essentielle permettant aux scientifiques d'analyser, d'identifier et de caractériser les espèces chimiques. Les structures moléculaires peuvent être déterminées avec une grande précision. Il s'agit d'une technique courante dans l'industrie et également utilisée dans les enquêtes policières pour détecter des explosifs. [13] (Figure 30)



*Figure 30: Photographie de la spectroscopie I*



**Référence :**

- [1]-Samuel Eyley, Win Thielemans, surface modification of cellulose nanocrystals, *nanoscale*, 2014, 6, 7764.
- [2]-A. Bendjama- « Etude de la bentonite algérienne : Application à la décoration des huiles », E.N.P, Alger, Thèse de Magister. (1981)
- [3] - M. Makhloufia - « Utilisation des spectroscopes DRX, RMN du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie », Mémoire de Magister, Université Essential, Oran. (1999).
- [4]-Belbachir M., Ben saoula A, Composition and Méthode for Catalysis using Bentonite, US Patent 7,094,823 B2. (2006).
- [5]- S. Kamel, N. Ali, K. Jahangir, S. M. Shah, A. A. El-Gendy ; Pharmaceutical signification of cellulose : A review ; 16 jaily 2008, 12622
- [6]-Simon Harrison, The downside of dispersity: why the standard deviation is a better measure of dispersion in precision polymerisations, université paulsabatie .France ,26 february 2018.
- [7]- Discipline : Physique – Chimie Date de mise en service : septembre 2005.
- [8]- W. Park, in *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, 2010.
- [9]- J. Grothe, ... A. Leuteritz, in *Polymer Science : A Comprehensive Reference*, 2012
- [10]- Gabrielle Bonnet , le Réfractomètre Ressources scientifiques pour l'engi , culture sciences-chimie.
- [11]-Zhwi Jiany, Yan Fang, intermolecular Interaction and 3D structure in cellulose - NaOH-Urea Aqueous system *Phy, chem*, 2014, 118, 10250-10257
- [12]-Yuan Li • Huining Xiao • Mindong Chen • Zhaoping Song • Yi Zhao (2014) Absorbents based on maleic anhydride-modified cellulose fibers/diatomite for dye removal
- [13]-Cristina Da Cruz 1er générale – enseignement de spécialité. Constitution et transformation de la matière Dossier 5 Utilisation de la spectroscopie I.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussion**

## Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons présenter tous les résultats obtenus en laboratoire, notamment la préparation de la Maghnite-H + , la synthèse de cellulose microcristalline (CMC) et leur modification ainsi que les caractérisation physico-chimiques par IRTF, UV, DLS (taille des particules).

### I. Hydrolyse acide :

L'hydrolyse acide des fibres de cellulose permet d'obtenir des particules cristallines en forme de bâtonnets par la dégradation sélective des matériaux les plus accessibles [1].

Des microcristaux de cellulose, et de leurs suspensions colloïdes obtenues par traitement acide de la cellulose native ont été étudiés [2], le résultat a été présenté dans la (**Figure 31**).



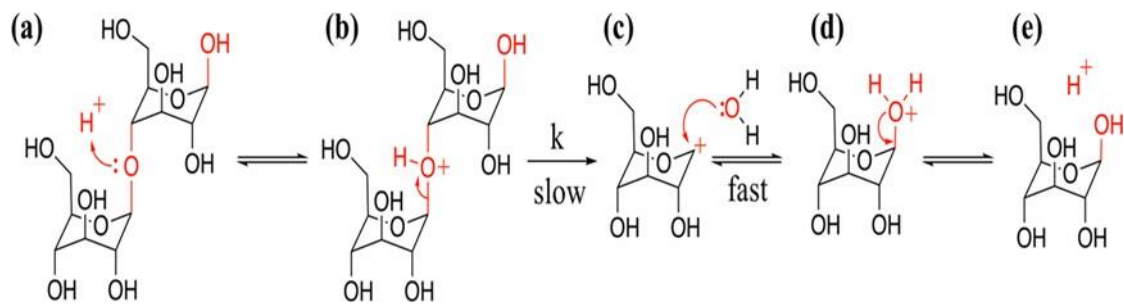
*Figure 31: CMC par hydrolyse acide du coton*

#### I. 1. La réaction de l'hydrolyse acide

La dépolymérisation de la cellulose en glucose est l'une des transformations les plus courantes, l'utilisation de la cellulose est difficile et économiquement la plus importante.

Hydrolyse les liaisons glycosidiques entre unités de sucre de cellulose constituent sa principale limitation, c'est exploitateur, en raison de sa cristallinité élevée et de sa densité de liaison hydrogène [3].

La réaction de l'hydrolyse acide de la cellulose est représentée dans la (**Figure 32**) :



**Figure 32:** Réaction de l'hydrolyse acide de la cellulose

Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la cellulose se déroule en trois étapes :

Les liaisons glycosidiques sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse, donc :

- La première étape est la protonation, qui provoque le clivage du pont glycosidique par un hydronium ( $H_3O^+$ ) pour effectuer une attaque électrophile sur l'atome d'oxygène de la liaison (C-O-C) pour former un acide conjugué, la liaison est alors rompue (C-O) provoquant une dépolymérisation, produisant des cations carbonium acycliques intermédiaires.
- La deuxième étape, 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 la nouvelle extrémité réductrice pour former une seconde molécule de glucose [4,5].

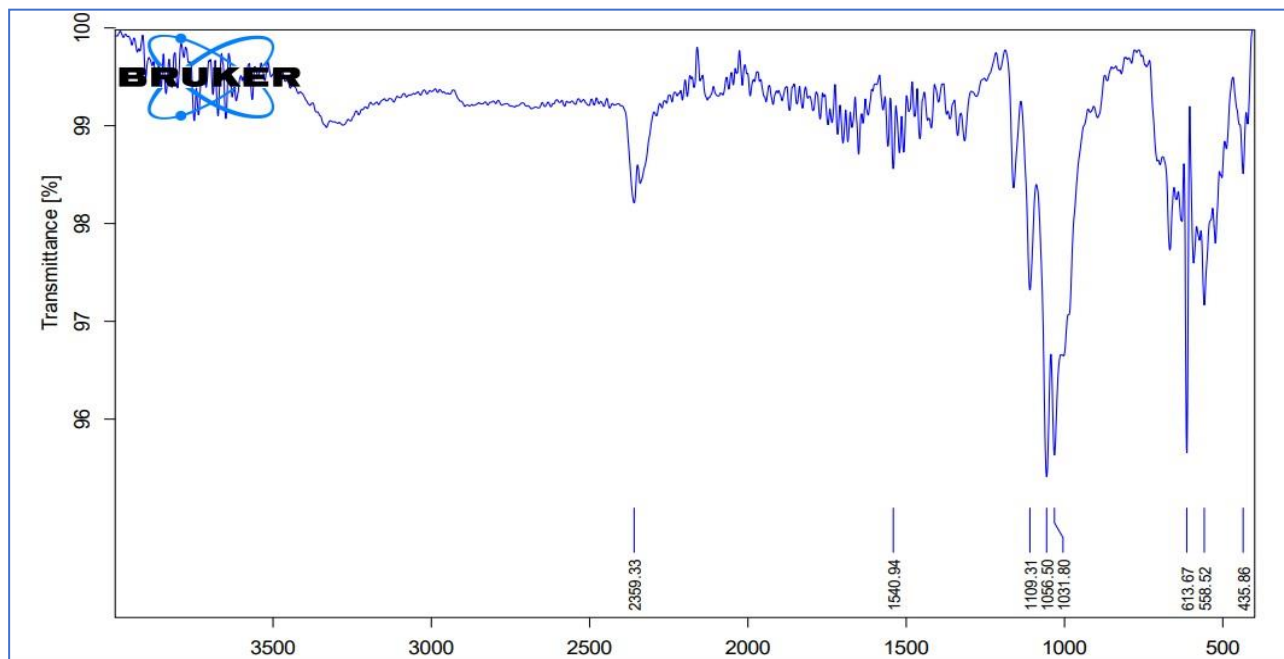
## I. 2. La température de décomposition de CMC :

La température de décomposition de la cellulose microcristalline est de  $220^\circ C$ .

La température de décomposition de cellulose microcristalline modifiée est de  $>300^\circ C$ .

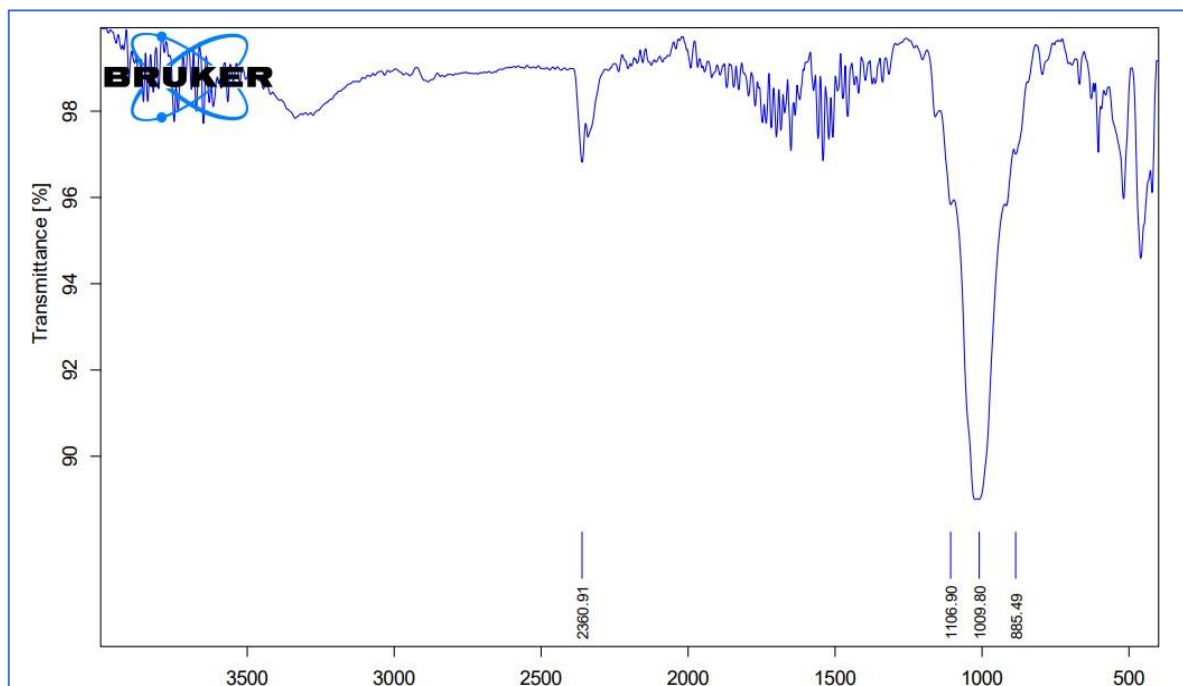
### I.3. Caractérisation FTIR de CMC, CMC modifié :

Les celluloses microcristallines obtenues par hydrolyse acide de coton ont été caractérisées par analyse FTIR. (**Figure 33**).



*Figure 33: Spectre IR-TF de la cellulose micro cristalline (CMC).*

- On observe une bande d'absorption de  $3345\text{ cm}^{-1}$ , ce sont principalement les vibrations d'élongation des liaisons (O-H) des fonctions alcool. Le pic à  $2900\text{ cm}^{-1}$  est lié à la vibration d'élongations des liaisons (C-H) du groupement CH<sub>2</sub>.
- Entre  $1032$  à  $1205\text{ cm}^{-1}$  apparaissent les bandes de vibration des liaisons (C-O), de façon plus précise, les bandes à  $1110$ ,  $1060$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées respectivement aux vibrations de la liaison (C-O) du carbone 2, 3 et 6.
- La bande à  $1164\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison glycosidique (C-O-C). Les bandes situées à  $1315$  à  $1430\text{ cm}^{-1}$  représentent les vibrations de déformation dans le plan des fonctions O-H. La bande à  $1643\text{ cm}^{-1}$  ainsi que les bandes larges dans la région de  $500$ - $700\text{ cm}^{-1}$  sont dues à de l'eau résiduelle dans la cellulose.



*Figure 34 : Spectre IR-TF de la cellulose micro cristalline modifié.*

En comparaison avec le spectre de la cellulose microcristalline (CMC), le spectre de la cellulose modifiée présente une augmentation significative de la bande de la liaison C-O-C de l'éther (autour de 1030-1050  $\text{cm}^{-1}$ ), ce qui confirme la réaction d'éthérisation.

## II. Synthèse de CMC modifiée :

Cette étude explore la modification chimique de la cellulose microcristalline, par réaction d'éthérisation avec un alcool, qui peut être catalysée par Maghnite  $\text{H}^+$ , peut conduire à différents types d'éther. Le produit résultant sous forme de poudre est présenté dans la (**Figure 35**)



**Figure 35:** CMC modifié

### III. La dispersion de CMC

La dispersion de cellulose microcristalline dans les solvants est un processus qui dépend de plusieurs facteurs, tels que la nature du solvant, la structure de la cellulose et les conditions de dispersion. La dispersion de la cellulose dans les solvants organiques peut être facilitée par l'utilisation de solvants plus efficaces [6,7].

Dans cette étude, nous avons étudié la dispersion du CMC et du CMC modifié dans des solvants polaires tels que l'eau, l'éthanol, la DMF et le DMSO et dans un solvant apolaire, Le Toluène.

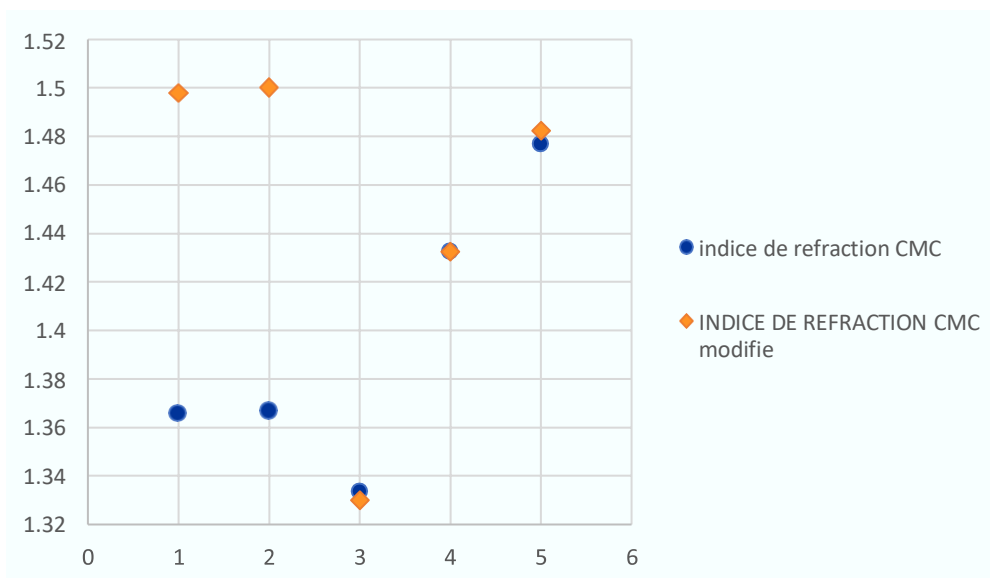
Les résultats sont présentés dans la (**Figure 36**).



**Figure36** : dispersion dans CMC et CMC modifié.

**Tableau 3**: les indices de réfraction des solvants de CMC, CMC modifié.

Solvant	Toluène	Éthanol	Eau distillé	DMF	DMSO
Indice de réfraction CMC	1,3656	1,3666	1,3333	1,4323	1,4767
Indice de réfraction CMC modifié	1,4978	1,4999	1,33	1,4323	1,4823



**Figure 37** : indice de refraction de la CMC, CMC modifié dans les différents solvants.

D'après les graphes, on observe que :

Dans des solvants polaires tels que l'eau, où les interactions hydrogène sont importantes, la cellulose présente un indice de réfraction plus élevé en raison de l'interaction hydrogène entre les groupes hydroxyles de la cellulose et les molécules d'eau. De même, dans des solvants polaires organiques comme l'éthanol, le DMSO et le DMF, qui ont des groupes fonctionnels polaires, la cellulose modifiée peut également montrer un indice de réfraction plus élevé en raison des interactions dipôle-dipôle entre la cellulose et les molécules de solvant.

En revanche, dans des solvants non polaires tels que le toluène, où les interactions dipôle-dipôle sont faibles ou inexistantes, la cellulose présente un indice de réfraction plus bas en raison de la moindre interaction entre la cellulose et le solvant non polaire après modification. Il a été observé que l'indice de réfraction de la cellulose augmente dans les solvants apolaires.

La dispersion de la cellulose dépend fortement de sa modification chimique, qui peut la rendre plus soluble.

La modification chimique peut rendre la cellulose plus hydrophobe et faciliter sa dispersion dans les solvants apolaires.

Ainsi, l'indice de réfraction de la cellulose dans ces différents solvants peut fournir des informations sur la polarité de la cellulose ainsi que sur ses interactions avec les solvants, ce qui peut être utile pour comprendre ses propriétés et son comportement dans des environnements variés.

#### IV. Solubilité de CMC

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/CMC est insoluble à température ambiante.

Observation de la solubilité de cette solution à température de -10°C, la solubilité est rapide, complète et facile.

La solution obtenue est transparente, homogène et visqueuse dans la (**Figure 38**).



*Figure38 : solubilité de CMC*

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 obtenues sont plus stables que celles dans le NaOH/urée [8].

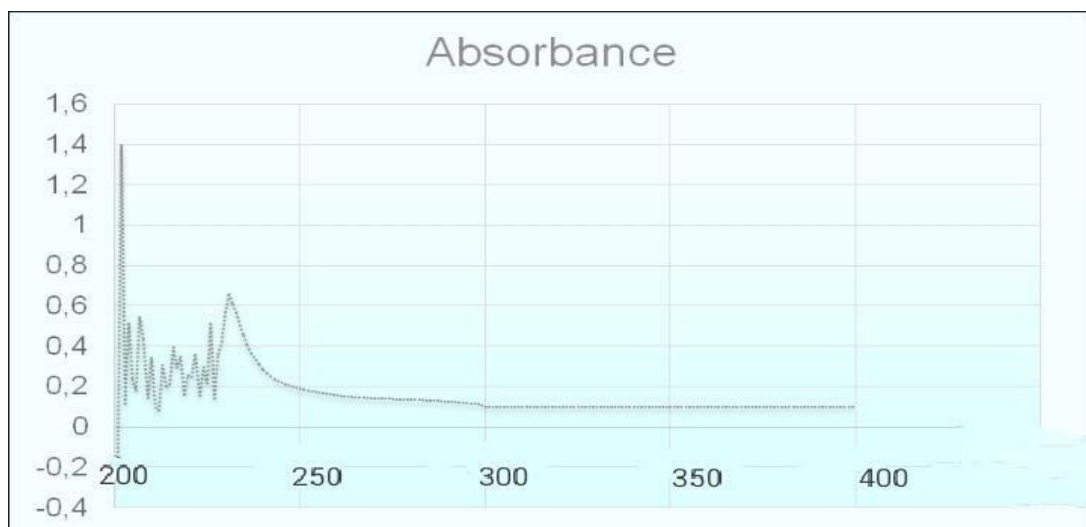
La formation de clusters urée-OH peut augmenter efficacement les ions  $\text{Na}^+$  attirés par les chaînes de cellulose. Les basses températures peuvent améliorer les interactions liaisons hydrogène entre les OH et l'urée et améliorent la capacité de liaison des grappes NaOH/urée /H<sub>2</sub>O attachées aux chaînes de cellulose [9].

#### IV. 1. Caractérisation par UV

L'absorbance de la lumière ultraviolette et de la lumière visible pour la solution de CMC, est représentée dans la (**figure 39**).

Le CMC soluble du système NaOH/urée dans rapport de poids dans l'eau.

Observez l'absorbance pour CMC dans la gamme 200 à 260 nm, qui reflète l'interférence des structures furanoïdes [10], et l'épaulement maximal autour de 201nm, l'absorbance maximale (1,3996).



*Figure 39: spectre UV de la CMC*

#### V. Caractérisation de diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Pour le test de dispersion de la lumière (DLS), les échantillons (CMC, CMC modifiée) ont été soigneusement dilués dans de l'eau distillée afin de garantir une dispersion uniforme et stable des particules. Une fois dilués, ces échantillons ont été placés dans l'appareil de mesure spécifique utilisé pour effectuer les analyses DLS.

Ce dispositif permet de mesurer la taille des particules en suspension dans le liquide en évaluant la diffusion de la lumière à des angles spécifiques.

Le tableau suivant représente le résultat de DLS sur CMC, CMC modifié.

**Tableau 4:** la taille des particules de CMC et CMC modifié

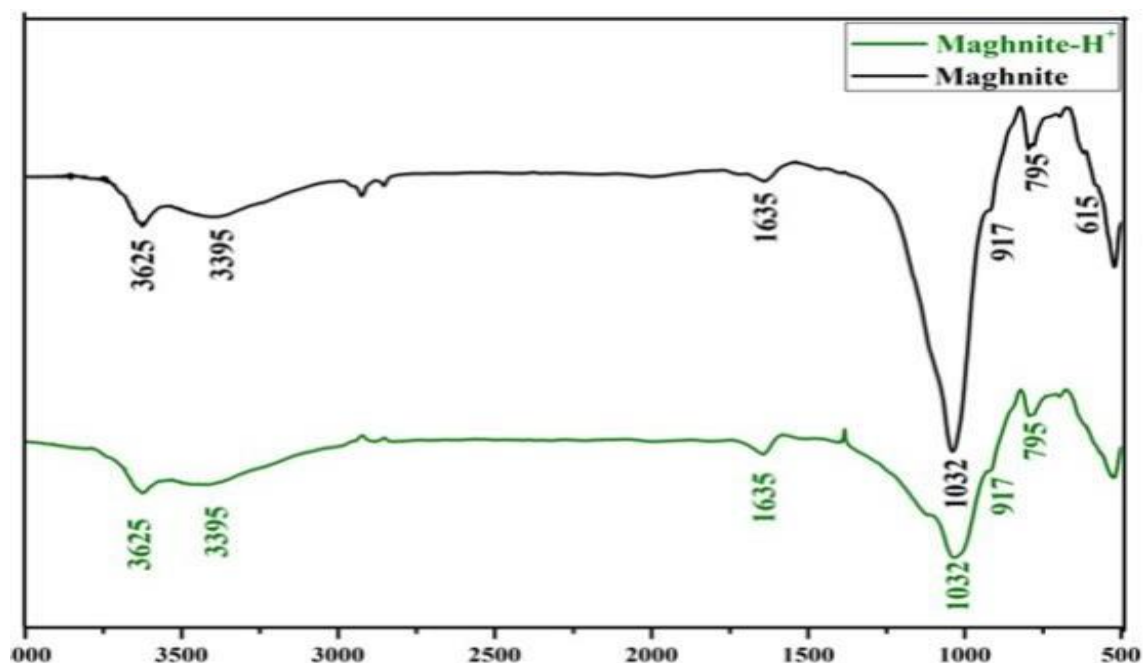
Échantillons	La taille des particules en ( $\mu\text{m}$ )	L'indice de polydispersité
CMC	4.5	0.86
CMC modifié	5.2	0.91

## VI. Caractérisation par IR-TF de la Maghnite brut et la Maghnite H<sup>+</sup>

Le spectre IRTF de Maghnite-H<sup>+</sup> comparé à celui de la Maghnite brute **Figure40** montre que la structure hydratée de Maghnite-H<sup>+</sup> engendre des vibrations du groupe hydroxyle aux environs de  $3395\text{ cm}^{-1}$  et  $3625\text{ cm}^{-1}$ .

La vibration d'étirement de Si-O dans la couche tétraédrique est représentée par la forte bande à  $1032\text{ cm}^{-1}$ . La structure de l'argile montmorillonite est responsable d'un certain nombre de bandes d'absorption supplémentaires à  $917$ ,  $795$  et  $615\text{ cm}^{-1}$ .

Toutes ces bandes d'absorption caractéristiques démontrent que la structure du composé est en accord remarquable avec les valeurs de vibration trouvées dans la littérature [11,12].

**Figure40 :**caractérisation par FTIR de la Maghnite brute et Maghnite H<sup>+</sup>.

## Conclusion

En conclusion, les résultats obtenus démontrent le succès de la synthèse de la cellulose ainsi que l'efficacité de sa modification chimique, notamment par l'utilisation d'un alcool catalysé par la Maghnite. Cette modification a conduit à une augmentation significative de l'hydrophobicité de la cellulose, comme en témoigne l'indice de réfractomètre. Ces observations suggèrent des opportunités prometteuses pour l'application de ces matériaux modifiés dans des domaines où une meilleure résistance à l'eau est nécessaire. Les méthodes d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie UV et la caractérisation de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont permis de confirmer ces transformations chimiques et de fournir une compréhension approfondie des changements structurels induits par la modification de la cellulose.

## Référence

- [1] David Viet, Stephanie Beck-Candanedo and Derek G. Gray, Dispersion of cellulose nanocrystals in polar organic solvents, 2006; 14:109 –113.
- [2] Jun Araki \*, Masahisa Wada, Shigenori Kuga, Takeshi Okano, Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose, 24/03/1998.
- [3] Flora Chambon. Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- [4] 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 <sup>13</sup>C NMR Experiments.
- [5] 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.
- [6] Coei-1-celmic, cellulose microcristalline, codex œnologique international, 2002.
- [7] Ariane CHARTRAND, La modification chimique en surface de la cellulose microcristalline et son application dans les composites de polyéthylène, 2016
- [8] Zhiwei Jiang, Yan Fang, Junfeng Xiang, and Al, Intermolecular Interactions and 3D Structure in Cellulose–NaOH–Urea Aqueous System, 2014 American Chemical Society
- [9] 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 ;
- [10] 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.
- [11] D. Monomers, H. Amine, R. Meghabar, and M. Belbachir, "Polymerization of  $\epsilon$  - caprolactone using a montmorillonite clay as catalyst Polymerization of  $\epsilon$  -caprolactone using a montmorillonite clay as catalyst," no. March 2019, pp. 10–24, 2005, doi: 10.1163/1568555053084203.

[12] Z. Cherifi, B. Boukoussa, A. Zaoui, M. Belbachir, and R. Meghabar, “Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly (GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 48, pp. 188–198, 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.05.027

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

En conclusion, notre étude a apporté sur la synthèse de cellulose microcristalline à partir de coton par hydrolyse acide, suivie d'une modification chimique du produit obtenu. Ce polymère a été caractérisé en profondeur à l'aide de plusieurs techniques d'analyse telles que l'IR-TF, le DLS et l'UV. De plus, les propriétés de dispersion de la cellulose ont été étudiées en utilisant l'indice de réfractométrie. Ces analyses ont permis de mettre en lumière les propriétés et les structures de la cellulose microcristalline modifiée. Il est à noter que ce polymère présente des propriétés remarquables, ce qui ouvre la voie à de nombreuses applications potentielles dans divers domaines. Ce travail constitue ainsi une avancée significative dans la valorisation de la cellulose naturelle et dans l'exploration de ses applications prometteuses.

# **Annexe**

## I. Les réactifs

### 1) Coton :

Les fibres de coton utilisées sont de la marque commercialisée SAFFEC Z.I. de Chetouane à Tlemcen. Le Coton hydrophile COTIFLEX est réalisé avec une sélection de matières premières 100% pur coton. C'est un type commercial du fait de son haut pouvoir absorbant. Il contient parfaitement tous les soins d'hygiène. [1]



### 2) Argile :

En Algérie, les gisements de bentonite (magnésite) les plus importants économiquement se trouvent dans le nord-ouest du pays, à Maghnia (Hammam Bouhlara), d'où dérive le nom de Maghnite [2]



### 3) Acide sulfurique :

L'acide sulfurique est un oxo-acide 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 hydrogène-sulfate. [3]

#### Propriétés physiques et chimiques :

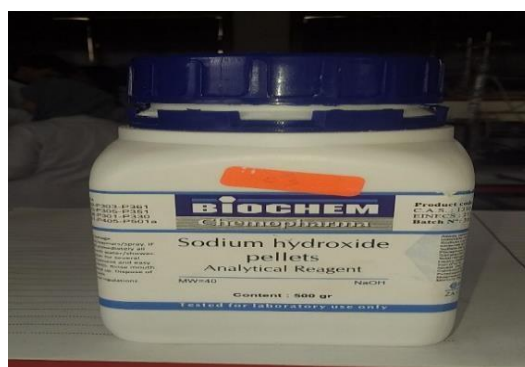
- Formule moléculaire :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{O}_4\text{S}$
- Masse moléculaire : 98.08 g/mol
- La pureté : 95-97%
- La densité : 1.840 g/ml (25°C)
- Température d'ébullition : 290 °C

### 4) Sodium :

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.[3]

#### 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

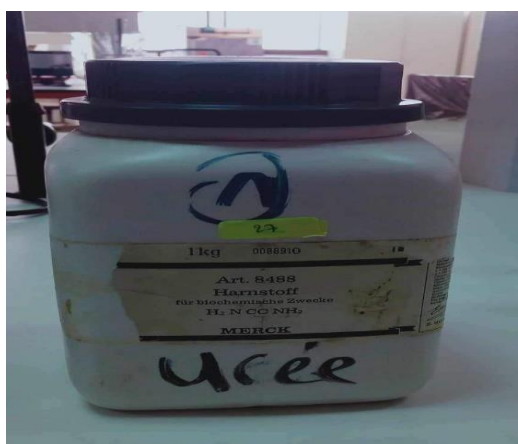


## 5) Urée :

L'urée est un groupe carbonyle avec deux groupes amines 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 mono carboxylique et d'un composé mono carboné. Il dérive d'un acide carbonique [3].

### Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire :  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ou  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$
- Masse moléculaire : 60,06 g/mol
- La pureté : 99,5%
- La densité : 1,32 g/ml
- Température de fusion : 132-133°C



## II. Solvants

### 1) N, N-diméthyl formamide (DMF) :

Le N, N-diméthyl formamide appartient à la classe des formamides dans laquelle l'hydrogène aminé est remplacé par un groupe méthyle. Agit comme un solvant aprotique polaire et une substance hépatotoxique. C'est un composé organique volatil et appartient à la famille des formamides. Il est dérivé du formamide [3].

#### Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire :  $C_3H_7NO$  ou  $HCON(CH_3)_2$
- Masse moléculaire : 73,09 g/mol
- La pureté : 99% ➤ La densité : 0,944 g/ml (20°C)
- Température d'ébullition : 153°C



### 2) 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 [3].

#### Propriété chimique et physique :

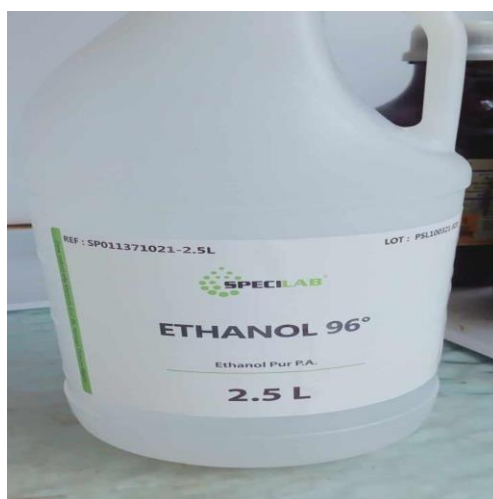
- Formule moléculaire :  $C_6H_5CH_3$  ou  $C_7H_8$
- Masse moléculaire : 98,14 g/mol
- La pureté : 99,5%
- La densité : 0,865 g/ml
- Température d'ébullition : 110-111°C

### 3) Éthanol :

L'éthanol est un alcool présent dans les boissons alcoolisées et qui est utilisé dans l'industrie comme solvant ou désinfectant concentré et hydraté. L'éthanol devient le bioéthanol, biocarburant qu'on mélange à l'essence ou au diesel pour la consommation des moteurs. [3]

#### Propriétés physiques et chimiques :

- Moléculaire :  $C_2H_5OH$
- Masse moléculaire :  $789 \text{ kg/m}^3$
- La pureté : 96%
- La densité :  $0.789 \text{ g/ml}$
- Température d'ébullition :  $78-78.5^\circ\text{C}$



### 4) Diméthyle sulfoxyde (DMSO) :

Le diméthyle sulfoxyde ou DMSO est un solvant polaire organo sulfuré, aprotique. Il se présente comme un liquide incolore, qui dissout à la fois des composés polaires et non-polaires, et qui est miscible dans une large gamme de solvants organiques, ainsi que dans l'eau. [3]

#### Propriétés physiques et chimiques :

- Moléculaire :  $C_2H_6OS$
- Masse moléculaire :  $78.133 \text{ g/mol}$
- Solubilité à 20% :  $100 \text{ g/l}$
- La densité : Liquide : 1,1 Vapeur : 2,7
- Température d'ébullition :  $190.85^\circ\text{C}$
- Température de fusion :  $18,5^\circ\text{C}$

## 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 amphipromique, carburant. C'est un alcool alkylique, un composé monocarboné et organique volatil. C'est un acide conjugué d'un méthoxyde [3].

### Propriété chimique et physique :

- Formule moléculaire :  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Masse moléculaire : 32,04 g/mol
- La pureté : 99,9%
- La densité : 0,972 g/ml
- Température d'ébullition : 64,7°C



Tableau : propriétés principales de la cellulose.

Propriété	Description
Physique	<p>Masse molaire : <b>162.1406 g /mol.</b></p> <p>Masse volumique : <b>1.48 -1.55g /cm</b></p> <p>Formule brute : <math>(C_6H_{10}O_5)_n</math></p> <p>Polysaccharide, [4]</p> <p>Polymère biodégradable [5, 6]</p> <p>Renouvelable. [7]</p> <p>Polymère semi cristallin [8],</p> <p>Une résistance mécanique très élevée.</p>
Chimique	<p>DP= 8000-10000</p> <p>Il y a un caractère polaire, surface hydrophile</p> <p>Insoluble dans la plupart des solvants organique et l'eau.</p> <p>Une faible conductivité et la résistivité électrique élevée</p>

**Référence :**

- [1] Eurl SAFFEC Z.I. de Chetouane Desserte N°9 Tlemcen.
- [2] A.Driouch. "Polymérisation du THF par la Maghnite- H ", Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran, (1999).
- [3] Computed by LexiChem 2.6.6 (PubChem release 2019.06.18)
- [4] Chuanwei Miao & Wadood Y. Hamad, Cellulose, Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, v20/4, 2013.
- [5] B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu and K. C. Tam, Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: a Nanotechnology Perspective, vol 9999, 2011.
- [6] Yefei Liua,, Haisong Wang, Guang Yua, Qingxue Yua, Bin Li a, Xindong Mua, A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid, Carbohydrate Polymers, April 2014.
- [7] Thibaud Sauvageon. Optimisation d'une hydrolyse enzymatique dans le processus de transformation de matériel ligno-cellulosique en bioéthanol. Sciences de l'ingénieur [physics]. 2012.
- [8] Amina Hachaichi, Benalia Kouini, Lau Kia Kian, Mohammad Asim, Hassan Fouad, Mohammad Jawaid, and Mohini Sain, Nanocrystalline Cellulose from Microcrystalline Cellulose of Date Palm Fibers as a Promising Candidate for Bio-Nanocomposites: Isolation and Characterization, 2021, 14, 5313