

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université SAAD DAHLAB Blida 1



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

en Chimie

Spécialité : Chimie Appliquée

Thème

**Elaboration des nanocomposites à base de cellulose extraite
de plantes et de déchets**

Présenté par :

MESSIOURI Roumaissa

OUMERICHE Saber Ramdane

Soutenu publiquement le 25 juillet 2019, devant le jury composé de :

Mr M. KARS	M.C.A à U.S.D.B	Président
Mr N. GABOUZE	Directeur de recherche au CRTSE	Examineur
Mme N. CHIBOUB	M.C.B à U.S.D.B	Promotrice

Blida, juillet 2019

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

A nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Nous tenons à remercier sincèrement notre promotrice Madame, N. Chiboub qui a toujours été à notre écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour son aide et le temps qu'elle nous a consacré.

Nous remercions vivement Monsieur, M. Kars qui a accepté de nous faire l'honneur de présider notre jury de soutenance, nous remercions également Monsieur, N. Gabouze pour avoir accepté de juger notre travail.

Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences de l'université Sàad Dahlab Blida 1, Juridiques et sociales, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Nos remerciements vont aussi aux ingénieurs de laboratoire de département de chimie, aux ingénieurs de laboratoire physico-chimie moléculaire et macromoléculaire L.C.P.M.M et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de notre mémoire de fin de cycle.

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

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

Merci à tous et à toutes.

Merci

Walid

DEDICACES

Je dédie ce mémoire

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

A mes frères et leurs femmes

A mes sœurs et leurs maris

A mes chères nièces Kawter et Sarah

A mes chers neveux Ahmed, Mohamed et Mohamed

*A mes meilleures amies (Ismahane, Sabrina, Hayet et
Hassina)*

*A mes chères amies (Amina, Fethia, Maroua et
Roumaïssa)*

A tous mes condisciples de la promotion Chimie Appliquée

*A mon binôme OUMERJHE Saber Ramdane qui m'a
supporté et m'a fait confiance tout au long de ce travail.*

A notre promotrice N. Chiboub

A nos chers enseignants sans aucune exception

Je dédie ce travail !

M. Roumaïssa

M. Roumaïssa

DEDICACES

Je dédie ce mémoire

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

Dédicace à mes parents

A notre promotrice N. Chiboub

A mes frères et leurs femmes

A tous mes amis

*A tous mes condisciples de la promotion Chimie
Appliquée*

*A mon binôme MESSIOURJ Roumaïssa qui m'a
supporté et m'a fait confiance tout au long de ce
travail.*

A nos chers enseignants sans aucune exception

Je dédie ce travail !

O. Saber Ramdane

O. Saber Ramdane

RESUME

Durant les dernières décennies, les chercheurs visent la synthèse de nouveaux matériaux composites aux propriétés innovantes répondant à la demande des industries (papier, pharmacologique, médicale etc.). C'est dans cette optique que s'est articulé notre projet de recherche en mettant en avant une voie de valorisation de la cellulose dans l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée tels que les matériaux composites en tant que renfort. L'objectif de notre projet est de développer des matériaux nanocomposites à base de cellulose extraite de plantes et de déchets, et de particules inorganiques comme le ZnO et le ZnS vu leurs intéressantes propriétés. Dans un premier temps, l'obtention de la cellulose à partir des trois plantes : Alpha (*Stipa tenacissima*), Samar (*Juncus*), les feuilles et les fruits de platane et à partir de déchets de cheval et de vêtement est réalisée avec succès, ceci est confirmé par les différentes analyses effectuées (FTIR et DRX). La caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) montre que la cellulose obtenue se présente sous deux formes : microfibrille de cellulose (MFC) et nanocristaux de cellulose (NCC). La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) montre que le taux de cristallinité change d'une cellulose à une autre. Par ailleurs, des nanoparticules d'oxyde de zinc ont été élaborés par deux méthodes chimiques : la méthode sol-gel et la méthode de précipitation, ce sont des procédés simples, non coûteux et facile à mettre en œuvre. Tandis que les nanoparticules de sulfure de zinc ont été élaborées par deux méthodes : par voie sèche, et par voie humide. La caractérisation DRX montre une structure hexagonale würtzite pour les deux matériaux. Ces derniers présentent une activité antibactérienne. En fin, des nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose ont été élaborés par des méthodes simples dans des milieux aqueux. La caractérisation MEB de ces nanocomposites à base de cellulose extraite d'alpha montre que les nanoparticules de ZnO et ZnS se présentent à la surface des fibres cellulosiques. La caractérisation DRX confirme la présence des deux constituants. Par ailleurs, les nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose montrent des zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne contre les bactéries *E. coli* (Gram négatif) et *S. aureus* (Gram positif).

Mots clé : cellulose, ZnO, ZnS, composite

ABSTRACT

This study was aimed at developing biopolymer-based composite. Therefore, organic–inorganic materials of cellulose/zinc oxide (ZnO) and cellulose/zinc sulfide (ZnS) were prepared in this work. The cellulose was extracted from different plants, industrial and animal wastes. Methods, such as FT-IR, SEM and XRD, were used to characterize the extracted cellulose, ZnO and ZnS nanoparticles and the synthesized nanocomposites. The XRD analysis showed that the cellulose did not have well defined structure whereas the SEM images showed that the extracted cellulose thus obtained had microfibril (MFC) and nanocrystallin (NCC) forms. The infrared spectra showed the presence of specific bands attributed to the cellulose.

On the other hand, the ZnO powder was prepared by sol-gel and precipitation methods, while the ZnS powder was prepared by dried and wet ways. The XRD analysis showed that the both of ZnO and ZnS had the hexagonal würtzite structure. Elsewhere, the both of them had significant antimicrobial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

Finally, the nanocomposites substances were successfully obtained using easy processes in aqueous solutions. The SEM images showed that the well dispersion of ZnO and ZnS nanoparticles was observed at the surface of MFC. The XRD analysis and FT-IR confirmed the impregnation of ZnO and ZnS into cellulose. The composites thus synthesized had significant antimicrobial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

Key words: Cellulose, composite, zinc oxide, zinc sulfide.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES-----i

Liste des figures et tableaux-----v

Liste des symboles et des abréviations-----viii

INTRODUCTION-----1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I. LA CELLULOSE

I.1.La biomasse-----3

I.1.1. Les polymères non glucidiques-----3

I.1.1.1. Les lignines-----3

I.1.1.2. Les tanins-----3

I.1.2. Les polymères glucidiques-----4

I.1.2.1. Les pectines-----4

I.1.2.2. Les hémicelluloses-----4

I.1.2.3. La cellulose-----4

I.2. Matière ligno-cellulosique-----4

I.3. La cellulose-----5

I.3.1. Introduction -----5

I.3.2. Structure chimique de la cellulose-----5

I.3.3. Polymorphisme de la cellulose-----6

I.3.4. Dissolution de la cellulose -----7

I.3.4.1. Activation-----7

I.3.4.2. Réactivité -----7

I.3.4.3. Solvants de la cellulose-----7

I.3.4.4. Modification de la cellulose-----9

I.3.5. L'acétylation de la cellulose-----10

I.3.6. Utilisation de la cellulose-----11

I.3.7. Extraction de la cellulose-----11

I.3.7.1. Procédé de réduction en pâte-----12

TABLE DES MATIERES

I.3.7.2. Blanchiment de la pâte-----	13
CHAPITRE II. OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC	
II.1. L'oxyde de zinc-----	13
II.1.1. Structure cristallographique de l'oxyde de zinc-----	13
II.1.2. Propriétés de l'oxyde de zinc-----	14
II.1.3. Application -----	15
II.1.4. Procédé d'élaboration de l'oxyde de zinc-----	15
II.1.4.1. Sol-gel -----	15
II.1.4.2. Précipitation-----	16
II.2. Le sulfure de zinc-----	16
II.2.1. Structure cristallographique de sulfure de zinc-----	16
II.2.2. Procédé d'élaboration de sulfure de zinc-----	16
II.2.2.1. Voie sèche -----	17
II.2.2.2. Voie humide-----	17
CHAPITRE III. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES	
III.1. Généralité sur les nanocomposites-----	17
III.2. Application des nanocomposites-----	17
III.3. Procédé d'élaboration des nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose-----	17
III.3.1. Elaboration des nanocomposites ZnO/cellulose par précipitation-----	18
III.3.2. Elaboration des nanocomposites ZnS/cellulose par la voie humide-----	18
PARTIE EXPERIMENTALE	
CHAPITRE I. MATERIELS ET METHODES	
I.1. La source de cellulose-----	19
I.1.1. Les plantes-----	19
I.1.2. Les déchets-----	21
I.2. Equipement et réactifs utilisés pour la préparation des échantillons -----	21
I.3. Méthodes utilisées -----	22
I.4. Equipements utilisés pour la caractérisation des échantillons-----	22
I.4.1. Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) -----	22
I.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie de rayons X à énergie dispersive (EDX) -----	23
I.4.3. La diffraction des rayons X (XRD) -----	24

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE II. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA CELLULOSE

II.1. Préparation de la cellulose -----	25
II.1.1. Mode opératoire -----	26
II.1.1.1. Les prétraitements -----	28
II.1.1.2. L'obtention de la cellulose-----	29
II.2. Caractérisation de la cellulose -----	31
II.2.1. Caractérisation par MEB -----	31
II.2.2. Caractérisation par DRX -----	32
II.2.3. Caractérisation par IR -----	34
II.3. Acétylation de la cellulose obtenue -----	36
II.3.1. Mode opératoire -----	36
II.3.2. Caractérisation d'acétate de cellulose -----	37
II.3.2.1. Caractérisation d'acétate de cellulose par DRX-----	37
II.3.2.2. Caractérisation d'acétate de cellulose par IR-----	38

CHAPITRE III. PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC

III.1. L'oxyde de zinc -----	39
III.1.1. Préparation de l'oxyde de zinc -----	39
III.1.1.1. Sol-gel -----	39
III.1.1.2. Précipitation-----	40
III.1.2. Caractérisation de ZnO -----	41
III.1.2.1. Caractérisation DRX-----	41
III.1.2.2. Caractérisation par IR-----	43
III.1.3. Application -----	44
III.2. Sulfure de zinc -----	44
III.2.1. Préparation de sulfure de zinc -----	44
III.2.1.1. Par voie sèche-----	44
III.2.1.2. Par voie humide-----	45
III.2.2. Caractérisation de ZnS -----	48
III.2.2.1. Caractérisation MEB/EDX-----	48
III.2.2.2. Caractérisation par DRX-----	50
III.2.3. Application -----	53

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE IV. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES

IV.1. Elaboration des nanocomposites ZnO/cellulose -----	55
IV.1.1. Mode opératoire -----	55
IV.1.2. Caractérisation -----	55
IV.1.2.1. Caractérisation par MEB/EDX-----	55
IV.1.2.2. Caractérisation par DRX-----	56
IV.1.2.3. Caractérisation par IR-----	57
IV.2. Elaboration des nanocomposites ZnS/cellulose -----	58
IV.2.1. Mode opératoire -----	58
IV.2.2. Caractérisation -----	58
IV.2.2.1. Caractérisation par MEB-----	58
IV.2.2.2. Caractérisation par DRX-----	59
IV.2.2.3. Caractérisation par IR-----	59
IV.3. Application -----	61
CONCLUSION -----	63
REFERENCE -----	65

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

PARTIE THEORIQUE

Figure I.1. Formule développée des trois unités composant la lignine-----	3
Figure I.2. Représentation schématique de la paroi cellulaire-----	5
Figure I.3. Structure chimique de la cellulose-----	6
Figure I.4. Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de cellulose-----	6
Figure I.5. Modifications chimiques les plus rencontrées-----	9
Figure I.6. Représentation schématique des étapes d'acétylation de fibres cellulosiques (a) : solution en suspension, (b) : cellulose avec surface acétylée, (c) : acétylates de cellulose dissoute-----	10
Figure I.7. Réaction d'acétylation de la cellulose-----	10
Figure I.8. Mécanisme d'élimination de la lignine-----	12
Figure II.1. Différentes formes cristallines de ZnO : Rocksalt (a), Blende (b), Würtzite (c)-----	14
Figure II.2. Structure cristallographique de sulfure de zinc : Hexagonale compacte (Würtzite) (a) et Cubique (Blende) (b) -----	16

PARTIE EXPERIMENTALE

Figure I.1. Plante Alpha (<i>Stipa tenacissima</i>) -----	19
Figure I.2. Plante Samar (<i>Juncus</i>) -----	20
Figure I.3. Le platane (<i>Platanus</i>) -----	20
Figure I.4. Crottin de cheval-----	21
Figure I.5. Déchets de vêtement 100% coton-----	21
Figure I.6. FTIR JAS.CO 4100-----	23
Figure I.7. Le MEB/EDX Quanta 650 -----	24
Figure I.8. DRX BRUKER D2 PHASER-----	25
Figure II.1. Schéma global des différentes étapes d'extraction de la cellulose-----	27
Figure II.2. Les échantillons broyés ; (a) : Alpha, (b) : Samar, (c) : Les feuilles de platane, (d) Les fruits de platane, (e) : Le crottin de cheval-----	28
Figure II.3. Montage expérimental de l'extraction soxhlet -----	29
Figure II.4. La cellulose obtenue à partir de différentes source (a) : C1, (b) : C2, (c) : C3, (d) : C4, (e) : C5-----	31
Figure II.5. Image MEB de la cellulose extraite d'Alpha-----	32
Figure II.6. Image MEB de la cellulose extraite des feuilles de platane -----	32

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure II.7. Les spectres DRX de la cellulose obtenue, (a) : C1, (b) : C2, (c) : C3, (d) : C4, (e) : C5, (f) : C6-----	33
Figure II.8. Les spectres infrarouges (a), (b), (c) et (d) de la cellulose obtenue à partir de la plante d'Alpha, Samar, crottin de cheval et des déchets de vêtement respectivement-----	34
Figure II.9. Les spectres infrarouges, (a) : la cellulose obtenue à partir des feuilles de platane, (b) : la cellulose obtenue à partir des fruits de platane-----	35
Figure II.10. Acétate de cellulose-----	37
Figure II.11. Les spectres DRX, (a) : la cellulose extraite d'alpha, (b) : acétate de cellulose-----	37
Figure II.12. Les spectres infrarouges, (a) : la cellulose extraite d'alpha, (b) : acétate de cellulose -----	38
Figure III.1. Montage expérimental de procédé sol-gel -----	39
Figure III.2. Montage expérimental de précipitation-----	40
Figure III.3. Spectre DRX de ZnO synthétisé par le procédé sol-gel-----	41
Figure III.4. Spectre DRX de ZnO synthétisé par le procédé de précipitation-----	41
Figure III.5. Les spectres DRX, (a) : ZnO synthétisé par le procédé de précipitation, (b) : ZnO synthétisé par le procédé sol-gel-----	42
Figure III.6. Spectre IR de ZnO synthétisé par le procédé sol-gel-----	43
Figure III.7. Les zones d'inhibition de ZnO contre (a) : E. coli et (b) : S.aureus-----	44
Figure III.8. (a) : Synthèse de sulfure de zinc (b) sulfure de zinc-----	45
Figure III.9. Sulfure de zinc-----	45
Figure III.10. Sulfure de fer-----	46
Figure III.11. Acétate de zinc dihydraté-----	47
Figure III.12. Spectre IR d'acétate de zinc dihydraté-----	47
Figure III.13. Spectre EDX de ZnS synthétisé par voie humide en présence de ZnSO ₄ -----	49
Figure III.14. Spectre EDX de ZnS synthétisé par voie humide en présence de ZnAC ₂ -----	49
Figure III.15. Spectre DRX de ZnS synthétisé par voie sèche-----	50
Figure III.16. Spectre DRX de ZnS synthétisé par voie humide-----	51
Figure III.17. Spectre DRX de ZnS dopé par le CuCl ₂ -----	51
Figure III.18. Les spectres DRX, (a) : ZnS synthétisé par voie sèche, (b) : ZnS synthétisé par voie humide, (c) : ZnS dopé-----	52
Figure III.19. ZnS synthétisé par voie sèche sous la lampe UV-----	53
Figure III.20. Sulfure de zinc dopé sous la lampe UV-----	53

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure III.21. Les zones d'inhibition, (a) : ZnS synthétisé par voie sèche à différentes concentration, (b) : ZnS synthétisé par voie humide (ZnS non dopé) et ZnS dopé-----	54
Figure IV.1. Image MEB des nanocomposites ZnO/cellulose-----	55
Figure IV.2. Spectre EDX de ZnO/cellulose-----	56
Figure IV.3. Spectre DRX des nanocomposites ZnO/cellulose-----	57
Figure IV.4. Les spectres DRX, (a) : Cellulose C4, (b) : ZnO/cellulose, (c) : ZnO-----	57
Figure IV.5. Les spectres IR, (a) : Cellulose C4, (b) : ZnO/cellulose, (c) : ZnO-----	58
Figure IV.6. Image MEB des nanocomposites ZnS/cellulose-----	59
Figure IV.7. Spectre DRX des nanocomposites ZnS/cellulose-----	60
Figure IV.8. Les spectres DRX, (a) : Cellulose C4, (b) : ZnS/cellulose, (c) : ZnS-----	60
Figure IV.9. Les spectres IR, (a) : Cellulose C4, (b) : ZnS/cellulose, (c) : ZnS-----	61
Figure IV.10. Les zones d'inhibition de ZnO/cellulose et ZnS/cellulose contre (a) : S.aureus et (b) : Serratia avec différentes concentration-----	62
Tableau I.1. Réactifs utilisés-----	22
Tableau II.1. La masse initiale des échantillons traités-----	29
Tableau II.2. Rendement de la cellulose obtenue à partir de différentes source-----	31
Tableau II.3. Valeurs des indices de cristallinité de cellulose obtenue-----	34
Tableau II.4. Interprétation de spectre IR de la cellulose obtenue-----	36
Tableau II.5. Valeurs des indices de cristallinité de cellulose extraite d'alpha avant et après l'acétylation -----	37
Tableau III.1. Les paramètres structuraux de ZnO-----	42
Tableau III.2. Les zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne de ZnO-----	44
Tableau III.3. interpretation de spectre IR d'acétate de zinc dihydraté-----	46
Tableau III.4. Résultats obtenus par analyse EDX de ZnS synthétisé par voie humide----	49
Tableau III.5. Résultats obtenus par analyse EDX de ZnS synthétisé par voie humide6--	48
Tableau III.6. Les paramètres structuraux de ZnS-----	52
Tableau III.7. Les zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne de ZnS synthétisé par voie sèche à différentes concentration-----	54
Tableau III.8. Les zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne de ZnS synthétisé par voie humide et ZnS dopé -----	54
Tableau IV.1. Résultats obtenus par analyse EDX des nanocomposites ZnO/cellulose---	56
Tableau IV.2. Les zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne des nanocomposites de ZnO/cellulose et ZnS/cellulose-----	62

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

- C1** : Cellulose obtenue à partir de la plante d'Alpha
- C2** : Cellulose obtenue à partir de la plante Samar
- C3** : Cellulose obtenue à partir des feuilles de platane
- C4** : Cellulose obtenue à partir des fruits de platane
- C5** : Cellulose obtenue à partir de déchets de cheval
- C6** : Cellulose obtenue à partir de déchets de vêtement 100%
- CrI** : Indice de cristallinité
- CdS** : Chalcogénure de soufre
- CdSe** : Chalcogénure de sélénium
- CdTe** : Chalcogénure de tellure
- DMSO** : Le diméthylsulfoxyde
- DP** : Degré de polymérisation
- L.M.H** : La largeur à mi-hauteur
- NPs** : Les nanoparticules

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION

Suite aux exigences environnementales actuelles, les scientifiques et les industriels cherchent à développer de nouvelles stratégies capables de remplacer les matériaux toxiques ou non-biodégradables issus de la pétrochimie par des nouveaux matériaux biosourcés comme les biopolymères, en particulier les polysaccharides qui présentent une source d'innovation à fort potentiel. La cellulose est l'un de ces biopolymères de type polysaccharide le plus abondant sur terre, produite par la photosynthèse à un taux compris entre 10^{11} et 10^{12} tonnes par an [1] et qui existe dans toutes les espèces végétales des fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie. La cellulose est le constituant majoritaire du bois et celui presque unique du coton. Depuis la découverte de ce biopolymère en 1838 par Anselme Payen, la cellulose a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses multiples aspects physiques et chimiques et de son applicabilité étendue [2]. En 1980, Turbak et al. ont préparé un nanomatériau nommé nanocellulose de ce polymère renouvelable et biodégradable. En fonction de son traitement préalable, deux types de nanocellulose extraites du bois et d'autres sources végétales sont disponibles, à savoir les nano /microfibrilles de cellulose (NFC /MFC), qui sont produit principalement par la désintégration mécanique de fibres cellulosiques prétraitées ; nanocristaux de cellulose (NCC), qui sont produits par l'hydrolyse acide et la cellulose bactérienne (BC), qui est secrétée à partir des bactéries [2].

Par ailleurs, l'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite de 3,37 eV qui possède de nombreuses propriétés telles que la propriété électrique, piézoélectrique, antibactérienne, et dégradation photocatalytique. En plus, l'oxyde de zinc est compatible avec le corps humain et non toxique.

Le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite de 3,68 eV qui possède de nombreuses propriétés telles que la propriété électrique, piézoélectrique, antibactérienne. En raison de sa propriété de luminescence inhabituelle le ZnS est classiquement utilisé comme biocapteur, sonde fluorescente et capteur de la lumière UV (Fang et al. 2011).

La stratégie proposée dans notre mémoire consiste à élaborer des nanocomposites hybrides à base de cellulose et de ces semi-conducteurs ZnO et ZnS qui sont des matériaux écologiques, biocompatibles et fonctionnels utilisés dans les domaines pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires (Klemm et al. 2005) et dans le domaine de biologie comme agents antibactériens.

INTRODUCTION

Ce travail sera composé de deux parties :

- Une partie théorique qui se divise en trois chapitres, le premier chapitre intitulé « Cellulose » dans lequel on présente une vue générale sur la structure de la cellulose, sa morphologie, ses applications, les méthodes de son extraction et sa modification. Le deuxième chapitre intitulé « Oxyde de zinc et sulfure de zinc » dans lequel on présente une vue générale sur la structure cristallographique de ZnO et ZnS, leurs propriétés, les domaines d'application et les différents procédés d'élaboration. Le dernier chapitre intitulé « Elaboration des nanocomposites » dans lequel on présente une vue générale sur les nanocomposites, leurs propriétés, les domaines d'application et les différents procédés d'élaboration des nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose.
- La deuxième partie se divise en quatre chapitres, le premier chapitre intitulé « Matériels et méthodes » dans lequel on présente les équipements et les réactifs utilisés pour la préparation des échantillons ainsi que les méthodes et les équipements utilisés pour la caractérisation de ces derniers. Un deuxième chapitre intitulé « Préparation et caractérisation de la cellulose » qui sera consacré en premier lieu à l'extraction des fibres cellulosiques à partir de trois plantes (Alpha, Samar, les feuilles et les fruits de platane) et à partir des déchets de cheval et de vêtement, avec une caractérisation de ces fibres. En deuxième lieu, une modification par acétylation sera effectuée sur les fibres obtenues à partir de la plante d'alpha, suivie d'une caractérisation des produits obtenus. Le troisième chapitre intitulé « Préparation et caractérisation de l'oxyde de zinc et sulfure de zinc » qui sera consacré en premier lieu à la préparation d'oxyde de zinc par les méthodes sol-gel et précipitation, suivie d'une caractérisation et application. En deuxième lieu, une préparation de sulfure de zinc par la voie sèche et par la voie humide, suivie d'une caractérisation et application. Un dernier chapitre intitulé « Elaboration des nanocomposites » qui sera consacré à l'élaboration des nanocomposites ZnO/cellulose par précipitation ; ainsi que l'élaboration des nanocomposites ZnS/cellulose par voie humide, ce chapitre se termine par une caractérisation et une application antibactérienne.

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

CHAPITRE I

LA CELLULOSE

I.1. La biomasse :

La biomasse est l'ensemble de la matière vivante c'est-à-dire d'origine biologique, à l'exception des matières géologiques ou fossiles, ce qui s'applique à une large variété de produits organiques. Elle est essentiellement composée de carbone (50%), d'oxygène (40%), d'hydrogène (6%), d'une faible part d'azote (0.4 à 1.2 %) et de matières minérales (calcium, silicium, potassium) [3].

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

I.1.1. Les polymères non glucidiques :

I.1.1.1. Les lignines :

Les lignines sont des polymères qui représentent le deuxième constituant le plus abondant dans le bois. Ce sont des substances amorphes de nature partiellement aromatique dont les unités sont composées de trois alcool phénylpropénoïques : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure I.1). Ils sont insolubles dans l'eau, les acides et les solvants organiques communs, mais partiellement solubles dans les solutions alcalines ; leurs rôle consiste à conférer au bois sa résistance et sa compacité [4].

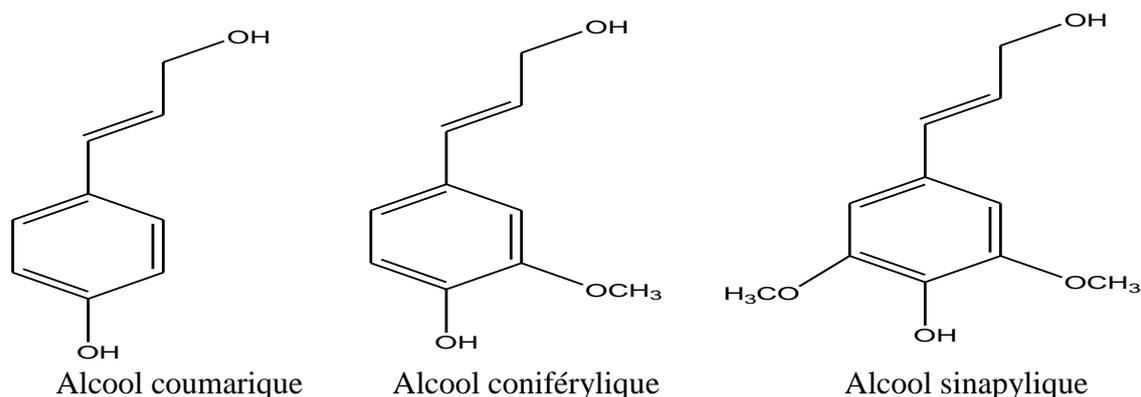


Figure I.1. Formule développée des trois unités composant la lignine (Boerjan et al, 2003)

I.1.1.2. Les tanins :

Les tanins sont des composés phénoliques hydrosolubles avec des poids moléculaires compris entre 500 et 3000 g.mol⁻¹ selon la source végétale. A l'origine, ces composés colorés étaient utilisés dans l'industrie du tannage du cuir. Ils représentent environ 2 à 5 % de la masse du bois [5].

PARTIE THEORIQUE

I.1.2. Les polymères glucidiques :

I.1.2.1. Les pectines :

Les substances pectiques sont des polysaccharides présentent dans des proportions variées dans la plupart des végétaux supérieurs (environ 1% dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire , ces substances contribuent à la cohésion des tissus végétaux [6].Elles sont utilisées comme gélifiants dans l'industrie agroalimentaire.

I.1.2.2. Les hémicelluloses :

Les hémicelluloses ce sont tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce groupe de composés consiste en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés qui représentent environ 20 à 35% de la biomasse lignocellulosique [7].

I.1.2.3. La cellulose :

La cellulose est le constituant majoritaire du bois et celui presque unique du coton et des fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie [8].

I.2. Matière ligno-cellulosique :

Les parois végétales des plantes sont constituées de fibres de cellulose dont le réseau est inséré dans une matrice hémicellulosique. La lignine sert de ciment entre la cellulose et les hémicelluloses, conférant la résistance à la paroi végétale. La cellulose est donc intimement reliée aux deux autres constituants de la biomasse lignocellulosique.

La matière lignocellulosique représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière lignocellulosique contient 40-60% de cellulose, 20-40% d'hémicelluloses et 10-25% de lignine [9].

D'un point de vue cellulaire (Figure I.2), les fibres lignocellulosiques sont entourées par la lamelle moyenne qui assure la cohésion entre les cellules et confère à la fibre ses propriétés de rigidité. On distingue ensuite la paroi primaire très fine et la paroi secondaire beaucoup plus dense et résistante. La paroi secondaire est subdivisée en trois couches notées S1, S2 et S3. Elle est majoritairement constituée de micro-fibrilles de cellulose alignées parallèlement et dispersées en hélices. Les couches S1, S2 et S3 vont fournir à la fibre sa résistance à la traction et à l'écrasement. Enfin, le lumen est la cavité au centre de la fibre qui va permettre la circulation de la sève [10].

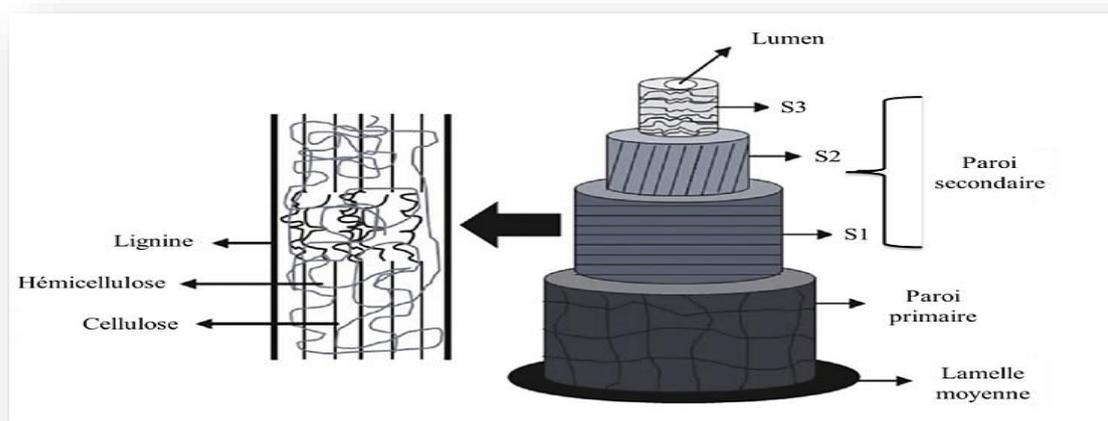


Figure I.2. Représentation schématique de la paroi cellulaire [10]

I. 3. La cellulose :

I.3.1. Introduction :

La cellulose est l'un des premiers polymères naturels connus. C'était découvert au milieu du 19^{ème} siècle et a été traité pour la première fois au début du 20^{ème} siècle. Cette macromolécule renouvelable, biodégradable et non toxique produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. La première description de la cellulose remonte à 1838, par ANSELME PAYEN qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de PAYEN [11]. La macromolécule de la cellulose est présente dans toutes les espèces végétales sous la forme de fibrilles avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillus) contient entre 40 et 50 % en masse sèche de cellulose alors que les fibres de coton entre 85 et 95 % [12].

I.3.2. Structure chimique de la cellulose :

La formule brute exacte de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) a été déterminée par WILLTATTER et ZECHMEISTER (1913) [13,14]. La cellulose est un homopolymère constitué d'unités D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1→4) (Lam and Luong 2014), Les deux extrémités des chaînes de cellulose ne sont pas équivalentes chimiquement. Une extrémité est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C₄. L'autre extrémité est une unité D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre [14,15]. (Figure I.3)

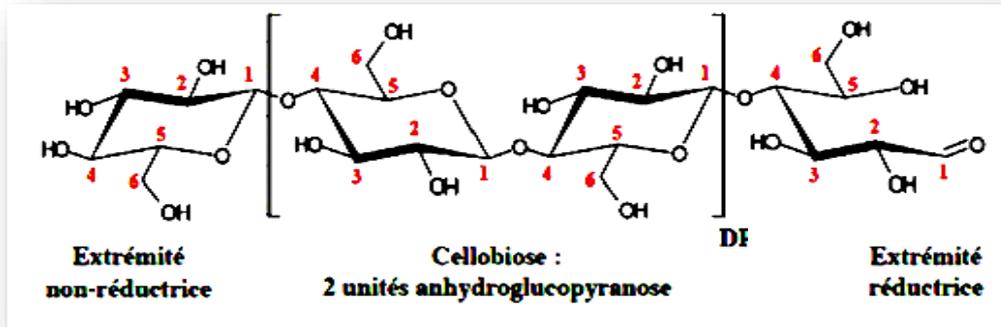


Figure I.3. Structure chimique de la cellulose [7]

I.3.3. Polymorphisme de la cellulose :

La présence de nombreux groupes hydroxyles, le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons van der Waals est établi entre les feuillets de chaînes (FRENCH et al, 1993). Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramolécules se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C₃ d'un cycle et l'oxygène du carbone 5 du cycle adjacent. Il peut également y avoir une interaction entre l'oxygène porté par le groupement OH primaire du carbone C₆ et l'hydrogène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire OH du carbone 6 et l'oxygène du carbone 3 d'un cycle d'une unité voisine [13]. (Figure I.4)

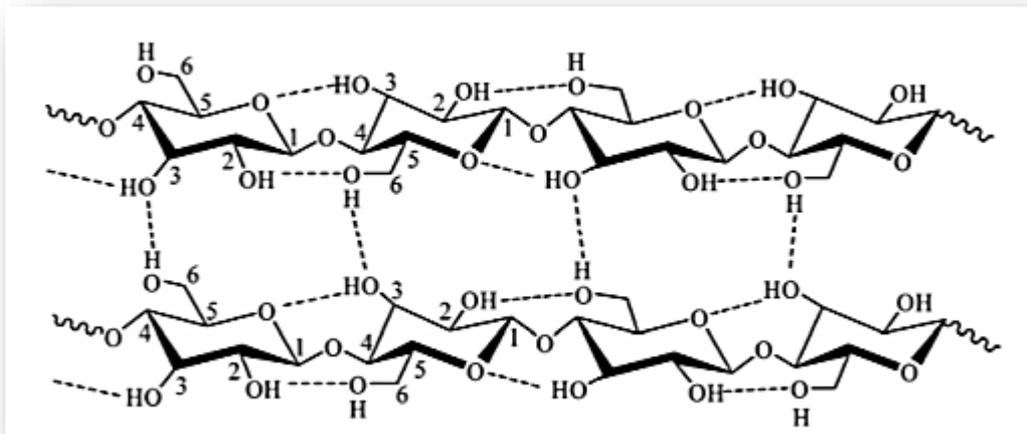


Figure I.4. Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramolécules de cellulose (Lu et al. 2014)

PARTIE THEORIQUE

I.3.4. Dissolution de la cellulose :

I.3.4.1. Activation :

Le traitement le plus classique consiste en l'immersion de la cellulose pendant une minute dans une solution acide suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à l'hydrocellulose de Girard [16] qui est partiellement hydrolysée, l'activation acide permettant de rompre les liaisons hydrogène ainsi qu'une partie des liaisons glycosidiques. La conséquence de cette activation est le gonflement des fibres et la diminution du Degré de Polymérisation.

Elle peut aussi être activée par mercerisage du polymère dans une solution de soude à 18% [17], pour permettre le gonflement de la cellulose. Ensuite des lavages successifs avec des solvants déshydratants, tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stockage au dessiccateur. Vaca-Garcia et coll [18] ont réalisé un échange de solvant en utilisant successivement de l'eau déionisée et de l'éthanol, puis ont imprégné le résidu cellulosique avec les réactifs (anhydrides mixtes d'acides) avant la transformation.

I.3.4.2. Réactivité :

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

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

Cette réactivité est influencée par deux paramètres ; d'une part la cellulose est une macromolécule donc il existe souvent une gêne stérique entre les fonctions hydroxyles et les réactifs ; d'autre part l'existence de zones amorphes facilement accessibles et de zones cristallines peu accessibles affecte grandement la réactivité. En conséquence, il est souvent nécessaire de soumettre la cellulose à un prétraitement afin de modifier sa structure cristalline et la rendre plus réactive [13,14].

I.3.4.3. Solvants de la cellulose :

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

➤ Les solvants non dérivatisants

Les solvants aqueux :

Ce sont principalement des solutions de sels inorganiques ou des complexes de métaux de transitions avec des amines ou NH₃. Les plus connus sont le Cuam

PARTIE THEORIQUE

(Hydroxyde de cuprammonium) et le Cuen (hydroxyde de cupriethylenediamine). Les deux composés permettent de solubiliser la cellulose jusqu'à des concentrations de 10% si son degré de polymérisation ne dépasse pas 1000 [19].

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

Des solutions de soude (NaOH) de concentration comprise entre 6 et 10% en masse permettent la dissolution de la cellulose à faible température [20].

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

Des hydrates de sels inorganiques fondus de formules générales $\text{LiX.H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{I}, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ ou ClO_4^-) ont permis de dissoudre la cellulose avec un DP jusqu'à 1500 (Sen et al. 2013) [7].

Les liquides ioniques sont des sels organiques possédant un point de fusion inférieur à 100°C permettent la dissolution de la cellulose jusqu'à 25% en masse. (Mai and Koo 2015 ; Swatloski et al. 2002 ; Wang et al. 2012) [21].

Les solvants non-aqueux :

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

Le deuxième exemple est le système LiCl/DMAc (chlorure de lithium dans le N,N-diméthylacetamide) (Dupont 2003; McCormick et al. 1985). La concentration optimum 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. Autre exemple est l'un des plus utilisés industriellement, c'est le N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMMO) (Chanzy and Dube 1979 ; Fink et al. 2001) [22].

Un dernier système permettant de dissoudre la cellulose est le mélange DMSO/TBAF (N,N-diméthylformamide/flurorure de tétrabutylammonium trihydraté)[22].

➤ Les solvants dérivatisants

Parmi les exemples relevés dans la littérature nous pouvons citer le système DMF/ N_2O_4 (N, N-diméthylformamide / tétraoxyde de diazote). Le mélange de la cellulose et de ce système conduit à la formation de trinitrine de cellulose. A partir de ce mélange, des synthèses de sulfate de cellulose peuvent être conduites. Le deuxième système conduisant à la formation d'intermédiaire est le mélange de DMSO/paraformaldéhyde. Ce procédé conduit à la formation de méthylol cellulose soluble dans des solvants non-aqueux. Ce système a été utilisé pour la formation d'esters à partir d'anhydrides [22].

PARTIE THEORIQUE

I.3.4.4. Modification de la cellulose :

Les modifications de la cellulose les plus connues sont l'estérification et l'éthérisation des groupements hydroxyles de cellulose (Figure I.5). Des différentes réactions sont classées en deux catégories tout dépend les modifications apportées au polymère :

- ✓ Modifications du squelette lui-même.
- ✓ Modifications des groupements hydroxyles.

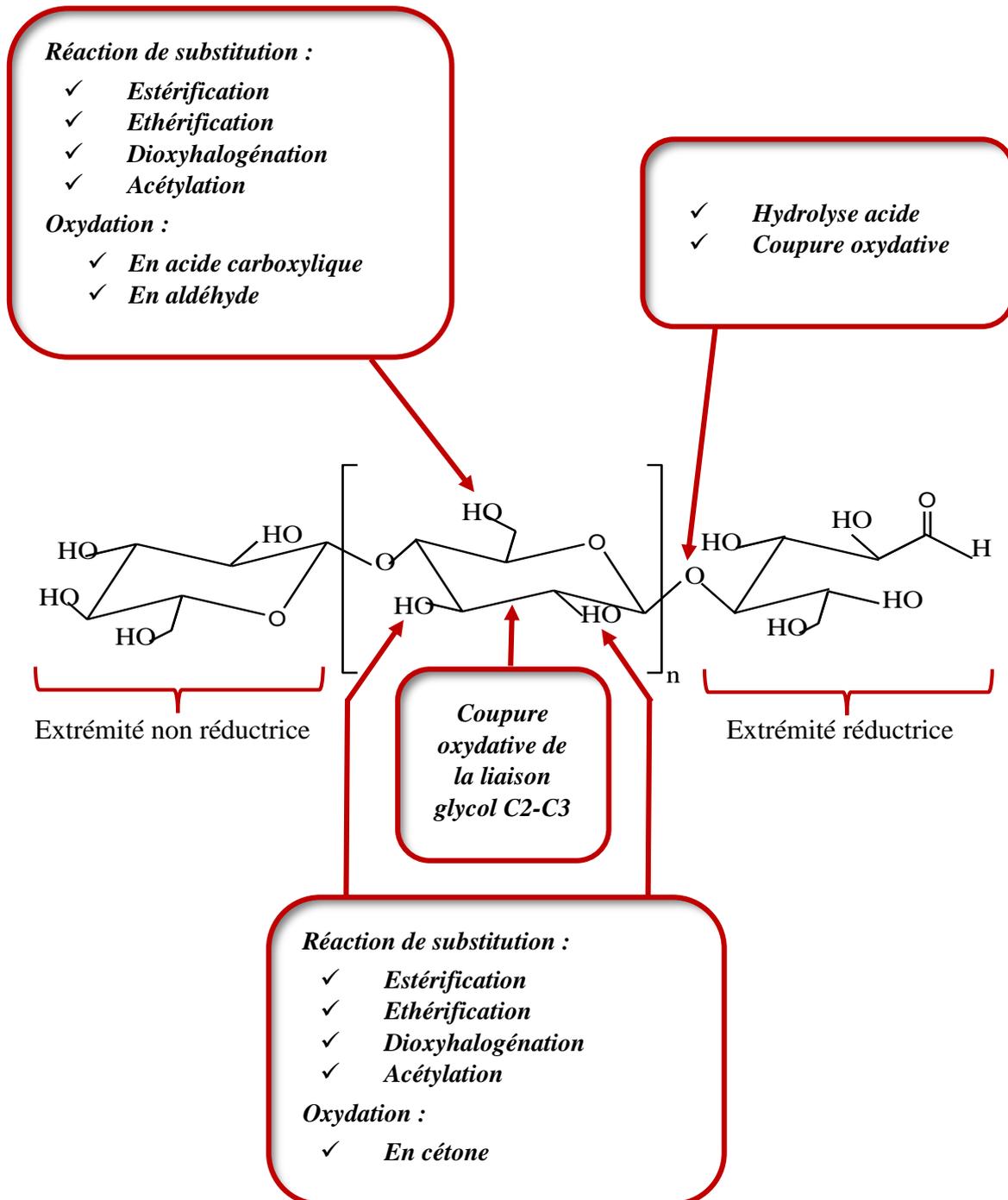


Figure I.5. Modifications chimiques les plus rencontrées

PARTIE THEORIQUE

I.3.5. L'acétylation de la cellulose : [23]

L'acétylation est une méthode efficace pour réduire le nombre de groupement hydroxyle dans la cellulose sous l'action d'un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique en présence d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique (Tanghe et al, 1963 ; Serad, 1985), ce qui augmente d'autant l'hydrophobicité et diminue les liaisons hydrogène. SCHÜTZENBERGER a été le premier à synthétiser de l'acétate de cellulose en 1865 (Raheel, 1993), Produit à grande échelle à partir du début des années 1920. (Figure I.6)

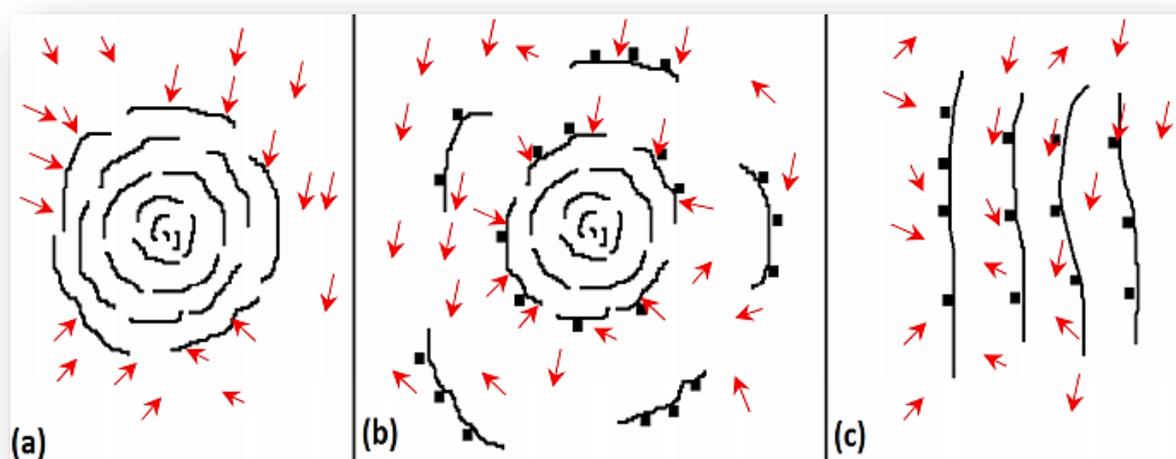


Figure I.6. Représentation schématique des étapes d'acétylation de fibres cellulosiques (a) : solution en suspension, (b) : cellulose avec surface acétylée, (c) : acétylates de cellulose dissoute

➤ Mécanisme de la réaction d'acétylation : (Figure 1.7)

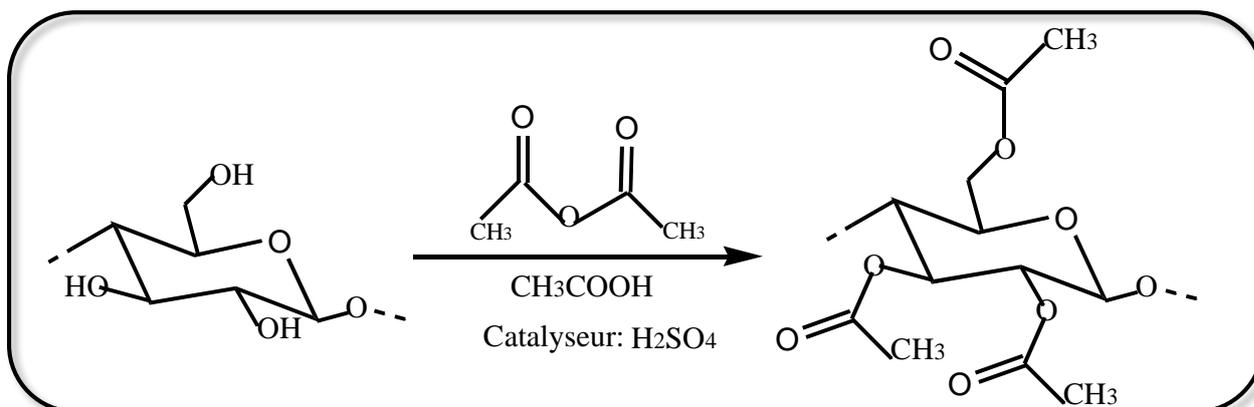


Figure 1.7. Réaction d'acétylation de la cellulose

PARTIE THEORIQUE

- Les applications pratiques de la cellulose acétylée :
 - ✓ Le triacétate de cellulose est largement utilisé en tant que films en photographie, isolants électriques, plastiques optiquement transparents et textiles (Puls et al. 2011).
 - ✓ Le diacétate de cellulose peut être utilisé comme matériau de monture de lunettes, comme fibre synthétique dans la fabrication de filtres de cigarette et de cartes à jouer, dans l'administration des médicaments osmotiques et comme matériau de renforcement dans des dispositifs optoélectroniques (Cortina et al. 2012 ; Shanbhag et al.2007).
 - ✓ L'acétate de cellulose est utilisé comme additif pour améliorer la résistance à la traction et le module de la matrice polymère hôte dans les applications nanocomposites (Jonoobi et al 2012).

I.3.6. Utilisation de la cellulose :

Les matériaux à base de cellulose et de ses dérivés ont été utilisés pour plus de 150 ans [24] dans une grande variété d'applications telles que :

- ✓ Biomatériaux
- ✓ La production de papier
- ✓ L'industrie alimentaire (emballages films alimentaires, emballages films divers, agent de dispersion, anti-agglomérant, émulsifiant, épaississant et stabilisant) [24]
- ✓ L'industrie pharmaceutique (diluant et agent de remplissage dans les comprimés et les gélules) [24]
- ✓ Application médicale (encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse) (Coffey et al ; 1995 ; de Souza Lima et Borsali, 2004)
- ✓ Application cosmétique (agent adsorbant et épaississant) [25]
- ✓ Pour les composites comme agent de renfort (Ahola, Osterberg et Laine, 2008 ; Henriksson et Berglund, 2007)
- ✓ Agent de barrière à l'oxygène (Fukuzumi et al, 2009)

I.3.7. Extraction de la cellulose :

Les plantes sont les principales sources potentielles de cellulose car elles sont abondantes, biodégradables et relativement bon marché. La pulpe de bois (40-50% cellulose) et les fibres de coton (98% cellulose) constituent la principale source de cellulose. Des infrastructures industrielles à grande échelle sont actuellement disponibles pour leur récolte, leur traitement et leur extraction. Une grande variété d'autres matières végétales telles que le jute, la ramie, le sisal, le lin, le chanvre, etc. constituent également des sources bien connues pour la production de cellulose. D'autres plantes productrices de cellulose comprennent les plantes aquatiques, les graminées et certaines parties de plantes telles que les feuilles, tige, fruit, etc. Les

PARTIE THEORIQUE

déchets agricoles tels que la paille de blé et de riz, la bagasse de canne à sucre, la sciure de bois, les étables de coton sont également utilisées pour la production de cellulose [26].

Plusieurs méthodes d'obtention de la cellulose ont été décrites. Toutes ces méthodes consistent en l'appauvrissement progressif des parois cellulaires de la biomasse. Les traitements appliqués aux échantillons traités peuvent être chimiques ou physico-chimiques. Le résidu végétal brut est tout d'abord débarrassé des graisses, des résines et autres constituants extractibles de la partie extracellulaire de la biomasse. L'étape suivante consiste en l'obtention d'holocellulose par extraction ou destruction des premiers composés de la paroi cellulaire des végétaux en passant par les étapes suivantes :

I.3.7.1. Procédé de réduction en pâte (pulping process)

➤ Procédé de Kraft (procédé alcalin) : [27,28]

Le procédé Kraft est le procédé le plus utilisé avec environ 80% de la production mondiale de pâte à papier. Ce procédé fut breveté par Carl Ferdinand Dahl en 1884 ; il consiste en une cuisson chimique alcaline de la biomasse, ayant pour but de libérer les fibres lignocellulosiques des copeaux de bois ou bien de la plante végétale. Le procédé Kraft rompt les liaisons éther C-O-C (par hydrolyse basique) et les liaisons esters C-C(=O)O-C (par saponification) qui existent entre la lignine et les polysaccharides (Figure I.8) et entraîne aussi la rupture de liaisons intramoléculaires qui mène à une dépolymérisation de la lignine.

La lignine est dissoute dans un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium (liqueur blanche), qui après lessivage est éliminé sous la forme d'une liqueur brune.

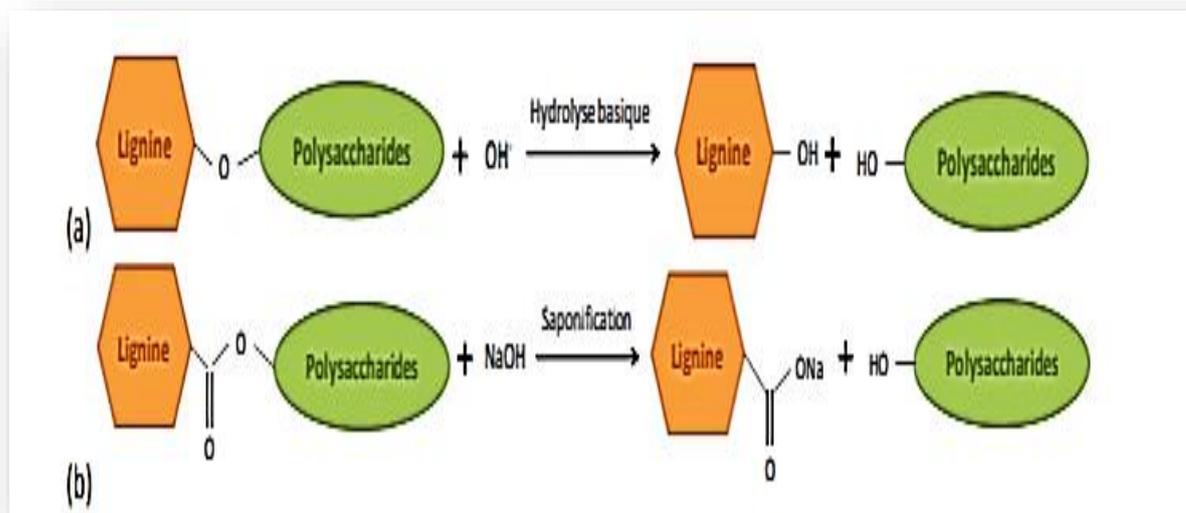


Figure I.8. Mécanisme d'élimination de la lignine

PARTIE THEORIQUE

➤ Procédé sulfite :

Ce procédé est basé sur l'utilisation d'acide sulfureux (H_2SO_3) et d'ion bisulfate pour casser la liaison entre la cellulose et la lignine.

I.3.7.2. Blanchiment de la pâte [27,28]

La cellulose produite contient des petites quantités de la lignine qui cause sa couleur brune, des purifications sont réalisées connues comme opération de blanchiment qui se fait par le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite de sodium.

CHAPITRE II OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC

II.1. L'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) dérivé du zinc, qui possède des propriétés remarquables. C'est un matériau très prometteur, dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement. Il s'est imposé ces dernières années dans les technologies planaires comme oxyde conducteur transparent (TCO) pour les cellules solaires et photoélectrochimiques. Les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique aux plasmas d'hydrogène intervenant dans la fabrication des cellules solaires à base de Si-H. Les couches minces de ZnO peuvent également être employées comme fenêtres optiques, dispositifs photovoltaïques, électrodes transparentes, capteurs de gaz, diodes électroluminescentes et dispositifs laser. La non toxicité supposée de ZnO permet son utilisation également dans des applications en biologie [29].

II.1.1. Structure cristallographique d'oxyde de zinc :

Dans la nature l'oxyde zinc (ZnO) est plus connu sous le nom de zincite ;(Figure II.1) il peut se présenter sous trois différentes formes cristallines selon les conditions d'élaboration :

- Hexagonale compacte (Wurtzite), lorsqu'il est sous sa forme naturelle
- Cubique (Blende), lorsqu'il est synthétisé et déposé sur certains substrats de symétrie cubique
- Cubique (Rocksalt), lorsqu'il est exercé une pression élevée (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite (Hafdallah, 2007)

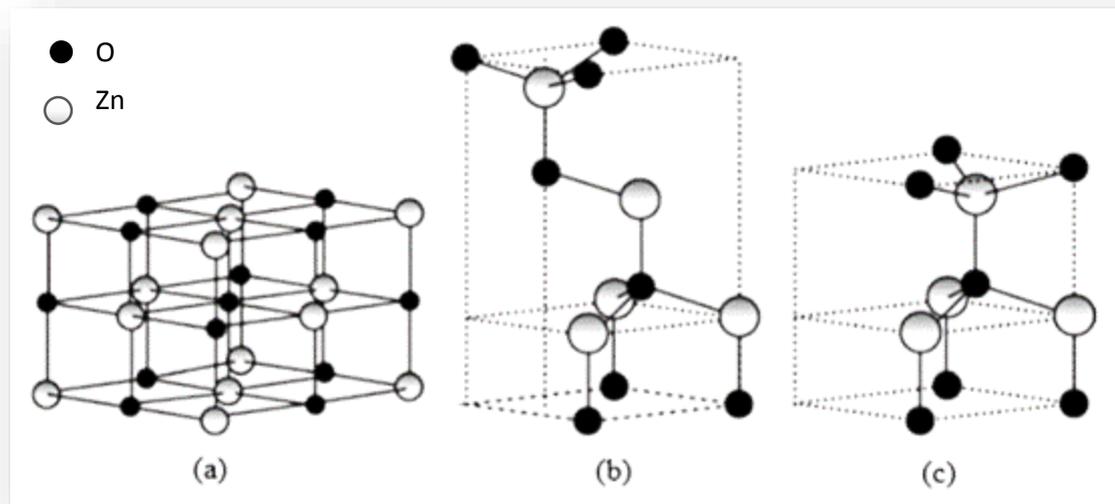


Figure II.1. Différentes formes cristallines de ZnO (a) : Rocksalt, (b) : Blende, (c) : Würtzite [30]

II.1.2. Propriétés de l'oxyde de zinc :

➤ Les diverses conformités apportent de nombreuses propriétés à l'oxyde de zinc :

- Propriétés électriques :

Le ZnO est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite de 3,37 eV de l'ordre 60 MeV dont la variation de la couleur dépend des impuretés qu'il contient (Girard et al, 1997 ; Ozawa et al, 2003). Il présente une conductivité naturelle de type n causée par la présence des atomes de zinc interstitiels (Minami et al, 1986) [31].

- Des propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est transparent dans le domaine du visible. Cette propriété lui permet d'être classé dans les oxydes conducteurs transparents (Ravichandran, Ravikurnar et Sakthivel, 2013).

- Des propriétés électromécaniques : [32]

L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique, cette propriété est directement liée à la structure cristalline de ZnO. En effet, sa structure appartient au groupe de symétrie $P63mc$; cette structure ne possède pas de centre de symétrie d'où la non-superposition des barycentres des charges positives et négatives.

- Des propriétés catalytiques : [32]

Grâce à ses poudres en suspension dans l'eau, il est capable d'oxyder de l'oxygène en ozone, d'oxyder de l'ammoniaque en nitrate, de réduire du bleu de méthylène, de synthétiser du peroxyde d'hydrogène et d'oxyder des phénols (Markham, Hannan et Evans, 1954 ; Rubin et al, 1953).

- Propriété antibactérienne : [33]

Des études récentes ont montrées que le ZnO a une activité antibactérienne contre les micro-organismes tels que *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Escherichia coli* (*E. coli*) et *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*). Ces études montre aussi que cette activité varie en fonction de l'évolution des propriétés physiques et chimiques de ZnO comme la taille des particules, la porosité et la surface spécifique et aussi dépend de la densité de

PARTIE THEORIQUE

bactéries intoxicantes aux aliments, telles que *S. aureus*, *E. coli*, *Salmonella enteritidis* (*S. enteritidis*) et *Salmonella typhimurium* (*S. typhimurium*).

II.1.3. Application :

- ✓ Utilisation dans les matériaux composites comme agent antibactérien
- ✓ Utilisation comme agent de renfort dans des matrices polymériques (Goncalves et al, 2009)
- ✓ Dans les cellules solaires, l'oxyde de zinc sous forme de nanofils est intégré aux cellules photovoltaïques pour améliorer le rendement de ces dernières (Chua et al, 2009 ; Kumar et al, 2012)
- ✓ Dans les générateurs d'électricité par l'intermédiaire de nanofils, on utilise les propriétés piézoélectriques de celui-ci pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique (Cauda et al, 2014)
- ✓ Dans les vitrages intelligents et dans les couches de revêtement anti UV, on utilise sa capacité d'absorption des rayons UV tout en restant transparent à la lumière visible, le ZnO peut être utilisé comme couche de protection UV
- ✓ Utilisation comme stabilisant pour le caoutchouc, la céramique, les aliments, les semi-conducteurs, les pommades et la photocatalyse [34]

II.1.4. Procédé d'élaboration d'oxyde de zinc :

Pour synthétiser l'oxyde de zinc (ZnO), il suffit de mettre en présence une solution contenant des ions Zn^{2+} , une base et un solvant. Goncalves et al ont montré qu'il est possible d'obtenir des structures de particules de zinc différentes selon la solution initiale utilisée et le solvant (Goncalves et al, 2009). Différentes techniques ont été développées pour synthétiser des NPs de ZnO, telles que les hydrothermales, dépôt chimique en phase vapeur (CVD), procédé de polymérisation, précipitation, procédé d'oxydation, combustion assistée par ultrasons, combustion sol-gel et traitement mécano-chimique [35].

Deux méthodes ont été choisies pour la synthèse de l'oxyde de zinc, par voie chimique : le procédé sol-gel et le procédé de précipitation.

II.1.4.1. Sol-gel : [36]

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à la mise au point d'une suspension stable « sol » à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces « sols » vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique sous différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée.

PARTIE THEORIQUE

II.1.4.2. Précipitation :

Le procédé de précipitation est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique comme l'oxyde de zinc, il consiste à la mise au point des précurseurs chimiques en solution. Les interactions entre ces précurseurs chimiques et le solvant lors de l'ajoute d'une base forment un précipité d'hydroxyde de métal. Une étape de filtration et de lavage suivie par une calcination de la poudre en raison de la formation de l'oxyde métallique.

II.2. Le sulfure de zinc :

Le sulfure de zinc (ZnS) est un matériau binaire semi-conducteur de type (II-IV) à large bande interdite de 3,68 eV qui est classiquement utilisé comme biosenseur, sonde fluorescente, capteur de lumière UV et capteur chimique en raison de son inhabituel propriété de luminescence (Fang et al, 2011) [37]. Le semi-conducteur ZnS a été utilisé ainsi comme matériau prometteur dans les dispositifs optoélectroniques en raison de sa large bande interdite, de sa résistance chimique relativement bonne, de sa photostabilité et de sa faible toxicité par rapport aux d'autres chalcogénures tels que CdS, CdSe et CdTe [38].

II.2.1. Structure cristallographique de sulfure de zinc : [39] (Figure II.2)

- Hexagonale compacte (Würtzite)
- Cubique (Blende)

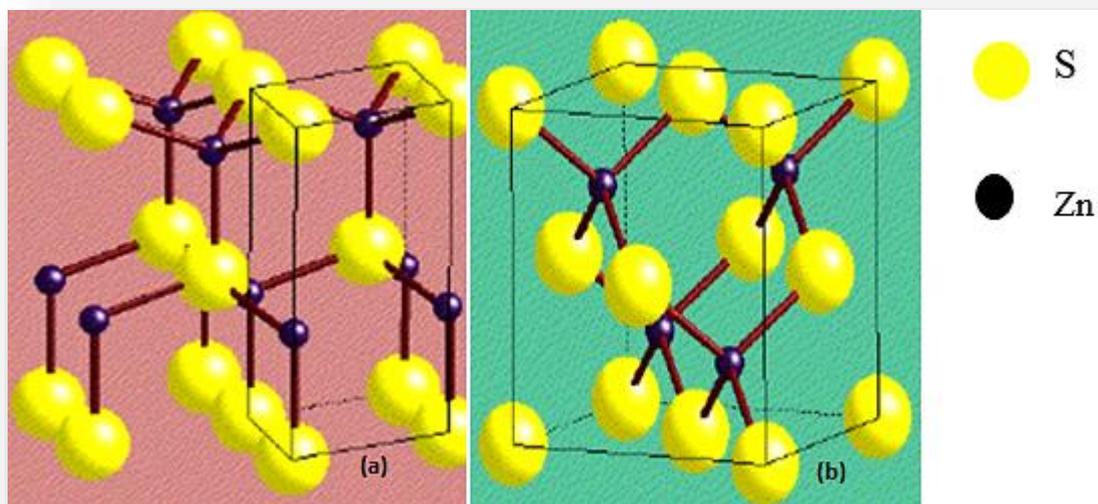


Figure II.2. Structure cristallographique de sulfure de zinc (a) : Hexagonale compacte (Wurtzite), (b) : Cubique (Blende) [40]

II.2.2. Procédé d'élaboration de sulfure de zinc :

Dans notre synthèse des poudres de sulfure de zinc nous avons opté deux méthodes différentes l'une sèche et l'autre humide.

PARTIE THEORIQUE

II.2.2.1. Voie sèche :

L'élaboration de sulfure de zinc par la voie sèche consiste à mélanger le soufre et le zinc pour obtenir une poudre homogène en fusant brûler la poudre à l'aide d'une flamme (briquet).

II.2.2.2. Voie humide :

L'élaboration de sulfure de zinc par la voie humide consiste à la mise au point des précurseurs chimiques en solution chlorure de zinc, acétate de zinc, ou sulfate de zinc ($ZnCl_2$, $ZnAC_2$ ou $ZnSO_4$) en présence du gaz (H_2S) ; ces précurseurs vont réagir avec le gaz incorporé pour former le soufre de zinc.

CHAPITRE III ELABORATION DES NANOCOMPOSITES

III.1. Généralité sur les nanocomposites :

Un nanocomposite est une classe de composites dans lesquels les dimensions du renfort sont de l'ordre du nanomètre. Les nanocomposites possèdent des propriétés supérieures à celles des composites conventionnels et ceci grâce à la maximisation de l'interface d'adhésion [41]. Kamigaito (1994) a défini le nanocomposite comme un matériau solide multiphasé dans lequel l'une des phases a une, deux ou trois dimensions inférieures à 100 nanomètres (nm), ou des structures ayant des distances de répétition à l'échelle nanométrique entre les différentes phases qui composent le matériau [42]. La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [43] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le 1/10 ème de nanomètre et 10 nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire".

III.2. Application des nanocomposites :

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

III.3. Procédé d'élaboration des nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose :

Nous avons élaboré des nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose à base de cellulose extraite des plantes végétales.

III.3.1. Elaboration des nanocomposites ZnO/cellulose par précipitation : [44]

Cette méthode consiste à la précipitation de l'oxyde de zinc en présence de la cellulose.

III.3.2. Elaboration des nanocomposites ZnS/cellulose par voie humide :

Tant que la cellulose soluble dans les solutions ioniques ; on la dissous dans une solution contenant l'un des précurseurs des ions Zn^{+2} ($ZnCl_2$, $ZnAC_2$, $ZnSO_4$) en suivant la même méthode de synthèse de ZnS par voie humide.

PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie concerne la préparation et la caractérisation des échantillons, elle se compose de quatre chapitres. Le premier chapitre présente les matériels et méthodes utilisés dans ce mémoire, le deuxième chapitre décrit la méthode d'obtention des fibres cellulosiques à partir des plantes (Alpha, Samar, les feuilles et les fruits du platane) et à partir des déchets (crottin de cheval, les déchets de vêtement 100% coton). Cette étape est suivie d'une acétylation à froid de la cellulose extraite d'alpha, le troisième chapitre concerne l'élaboration des nanoparticules ZnO et des nanoparticules ZnS et le dernier chapitre est consacré à l'élaboration des nanocomposites ZnO/Cellulose et ZnS/Cellulose.

Nous terminerons cette partie expérimentale par une partie de caractérisation des échantillons obtenus en utilisant différentes techniques d'analyse (MEB, EDX, DRX, FTIR).

CHAPITRE I

MATERIELS ET METHODES

I.1. La source de cellulose :

Nous avons utilisé comme source de cellulose des plantes végétales (alpha, samar, les feuilles de platane et les fruits de platane), des déchets (le crottin de cheval et les déchets de vêtement 100% coton).

I.1.1. Les plantes :

- Alpha : (*Stipa tenacissima*)

Alpha est une plante pérenne comprenant une partie souterraine, capitale pour la régénération, et une partie aérienne, celle qui est récoltée et atteint 1 mètre de hauteur, c'est une plante rhizomateuse qui forme des touffes. Originaires des régions arides et semi-arides de l'Ouest du bassin de la Méditerranée ; l'Alpha a été récolté des steppes de la wilaya de Djelfa/Algérie. (Figure I.1)



Figure I.1. Plante Alpha (*Stipa tenacissima*)

PARTIE EXPERIMENTALE

- Samar : (Juncus)

Juncus est un genre végétal de la famille des Juncacées. C'est le principal genre de joncs, ce sont des plantes herbacées vivaces vivant en milieu aquatique ou humide, la tige est droite et flexible. On la trouve souvent près des fossés où les sols sont très humides. Juncus a été récolté des régions de la wilaya de Blida/Algérie. (Figure I.2)



Figure I.2. Plante Samar (Juncus)

- Le platane :

Platanus est un genre d'arbres, les platanes de la famille des Platanacées qui comprend une dizaine d'espèces. Ses feuilles caduques sont coriaces, grandes, mesurant 20 centimètres. Ses jeunes pousses sont couvertes de poils de couleur marron, qui restent un certain temps sur les feuilles. Ses fruits sphériques (les fruits du platane), se développent à l'extrémité des rameaux, solitaires ou en grappes de deux à cinq. Ils mûrissent en automne et se désagrègent au vent au printemps suivant. (Figure I.3)



Figure I.3. Le platane (Platanus)

PARTIE EXPERIMENTALE

I.1.2. Les déchets :

- Le crottin de cheval :

Le crottin de cheval a été ramené à partir de la ferme de la région de Blida. (Figure I.4)



Figure I.4. Crottin de cheval

- Déchets de vêtement 100% coton :

Nous avons utilisé des déchets de vêtement 100% coton. (Figure I.5)



Figure I.5. Déchets de vêtement 100% coton

I.2. Equipement et réactifs utilisés pour la préparation de la cellulose :

- Broyeur électrique : utilisé pour le broyage des copeaux de la source de cellulose.
- Réactifs chimiques :

Les différents réactifs chimiques utilisés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau I.1. Réactifs utilisés

Réactifs utilisés pour l'extraction de la cellulose
Toluène
Ethanol
Solution de soude (NaOH)
Hypochlorite de sodium (NaClO) à 7± 2% p/p en chlore actif
Peroxyde d'hydrogène de 20 Vol
Réactifs utilisés pour l'acétylation
Acide acétique glacial 98%
Acide sulfurique 98%
Anhydride acétique

I.3. Méthode utilisée :

➤ Calcul du rendement de l'extraction r :

Le rendement calculé représente le rendement global de toutes les étapes d'extraction, depuis le découpage des feuilles jusqu'au séchage et stockage. En considérant que la masse des feuilles découpées utilisées depuis le début est la masse brute. Le rendement r est comme suit :

$$r(\%) = \frac{\text{masse de la cellulose obtenue après séchage}}{\text{masse de la cellulose brute}} \times 100$$

I.4. Equipements utilisés pour la caractérisation des échantillons :

I.4.1. Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

➤ Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

PARTIE EXPERIMENTALE

➤ FTIR utilisé :

Les analyses de spectrométrie infrarouge ont été réalisées par le service d'analyse de département de chimie à l'université Blida 1 sur des pastilles de KBr, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque (JAS.CO FT/IR-4100). (Figure I.6)



Figure I.6. FTIR JAS.CO 4100

I.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie de rayons X à énergie dispersive (EDX) :

a- La microscopie électronique à balayage (MEB) : [36]

➤ Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons secondaires accélérés à des tensions de 200 V à 30 kV qu'ils vont interagir avec la surface de l'échantillon émis après des interactions de la cible.

Le signal émis en chaque point de la surface de l'objet est capté et amplifié par différents types de détecteurs. Le balayage du faisceau est synchronisé avec celui d'un écran vidéo, permettant la formation d'une image composite modulée par l'intensité du signal détecté. Les images contiennent des informations sur la topographie de la surface ainsi que ses variations de composition.

b- La spectrométrie de rayons X à énergie dispersive (EDX) :

➤ Principe :

L'EDX peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau électronique sur l'échantillon génère des photons X, capté par un détecteur. Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon, à rappeler que les photons X de trop basse énergie ne peuvent pas être détectés, l'analyse ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be, B).

PARTIE EXPERIMENTALE

➤ Le MEB-EDX utilisé :

Les analyses MEB-EDX ont été réalisées par le service d'analyse de Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée à l'université Blida 1 sur un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Quanta 650 couplée à un spectromètre de rayons X à énergie dispersive (EDX) de marque BRUKER. (Figure I.7)



Figure I.7. Le MEB/EDX Quanta 650

I.4.4. La diffraction des rayons X (DRX) :

➤ Principe :

La diffraction des rayons X est une technique sans effets destructeur, elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.

➤ Détermination de l'indice de cristallinité :

De nombreuses études citent la méthode de SEGAL afin d'estimer l'indice de cristallinité de cellulose grâce aux mesures par diffraction des rayons X [45]. Cet indice, est déterminé par l'équation suivante :

$$\text{CrI (\%)} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

PARTIE EXPERIMENTALE

L'équation est calculée par l'utilisation des intensités des raies (002) située à ($2\theta = 23,1^\circ$), et I_{am} située à ($2\theta = 18^\circ$).

Où,

I_{002} : l'intensité maximale du pic de diffraction du plan (002)

I_{am} : l'intensité diffusée par la phase amorphe de l'échantillon

➤ DRX utilisé :

Les analyses de diffractions de rayons X ont été réalisées par le service d'analyse de Laboratoire de recherche Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM) à l'université Blida 1 sur un diffractomètre de marque (BRUKER D2 PHASER). (Figure I.8)



Figure I.8. DRX BRUKER D2 PHASER

CHAPITRE II

PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA CELLULOSE

II.1.Préparation de la cellulose :

On trouve dans la littérature plusieurs procédés pour l'extraction de la cellulose et cela suivant son origine, mais l'objectif est toujours le même, c'est l'élimination le plus possible des composants non-cellulosiques : la lignine, les hémicelluloses, les pectines, et autres impuretés : les cires, les résines et les matières minérales.

Nous avons utilisé le procédé alcalin basé sur l'utilisation de la soude qu'on appelle généralement procédé de Kraft pour l'extraction de cellulose à partir de la plante d'Alpha (*Stipa tenacissima*), Samar (*Juncus*), les feuilles et les fruits de platane et le crottin de cheval. En plus nous avons effectué quelques traitements chimiques de blanchiment qu'ils participent à la purification de la cellulose.

L'obtention de la cellulose à partir des déchets de vêtement 100% coton subira un traitement différent.

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1. Mode opératoire :

Le procédé alcalin d'extraction de cellulose est composé de trois étapes principales : les prétraitements, l'extraction et le blanchiment. A la fin ; le séchage et le stockage sont effectués. (Figure II.1).

PARTIE EXPERIMENTALE

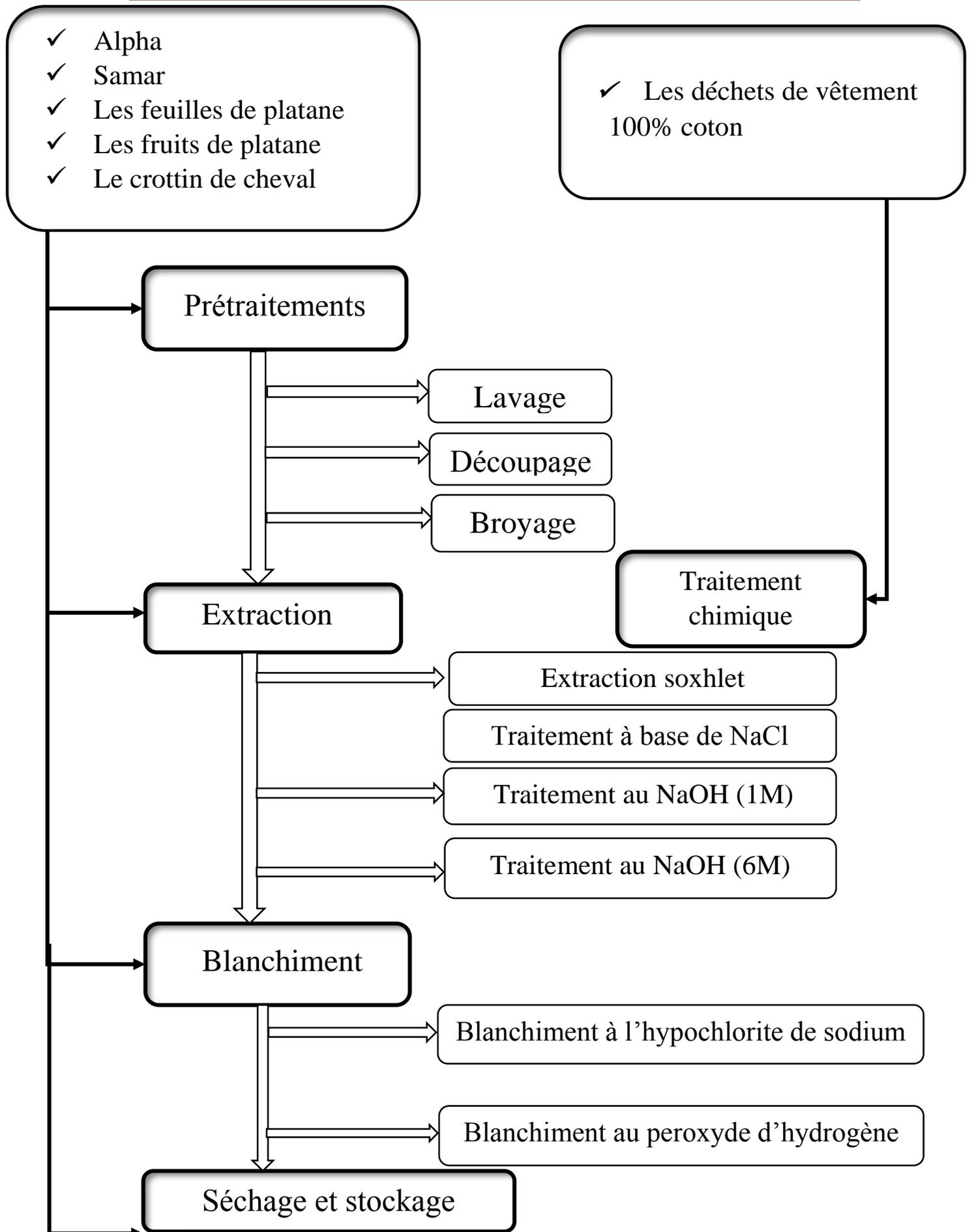


Figure II.1. Schéma global des différentes étapes d'extraction de la cellulose

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1.1. Les prétraitements :

a- Lavage :

Alpha et Samar : Une opération de dépoussiérage et de lavage des feuilles des plantes, ensuite, elles sont étalées sur un papier aluminium et laissées séchées à l'étuve à une température de 50°C pendant 24 h.

Crottin de cheval : L'ébullition des déchets dans l'eau distillée. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que les fibres deviennent peu marron ; à la fin, une filtration simple suivie par un séchage à l'étuve à une température de 50°C 24 h.

b- Découpage :

Alpha et Samar : Le découpage des filaments des plantes a été effectué à l'aide d'une paire de ciseaux sous forme de fragments de longueur approximative de 5-10 mm ; elles sont ensuite étalées sur un papier aluminium et séchées à l'étuve à une température de 50°C pendant 24 h.

Déchets de vêtement : Le découpage des déchets a été effectué à l'aide d'une paire de ciseaux sous forme de fragments de longueur approximative de 1 cm et longueur de côté de 0.5-1 cm.

c- Broyage :

Alpha et Samar : les feuilles découpées et desséchées des plantes sont broyées à sec dans un broyeur électrique à la granulométrie la plus fine possible ; ceci pour permettre l'accès des réactifs chimiques.

Les feuilles de platane : les feuilles de la plante sont broyées à sec dans un broyeur électrique à la granulométrie la plus fine possible.

Crottin de cheval : la masse desséchée est broyée à sec dans un broyeur électrique à la granulométrie la plus fine possible. (Figure II.2)

Déchets de vêtement 100% coton : les déchets sont broyés à sec dans un broyeur électrique.

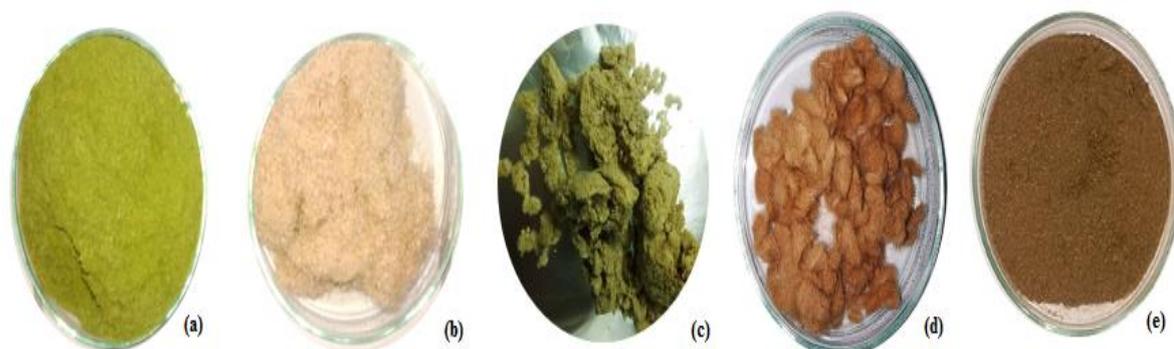


Figure II.2. Les échantillons broyés ; (a) : Alpha, (b) : Samar, (c) : Les feuilles de platane, (d) Les fruits de platane, (e) : Le crottin de cheval

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1.2. L'obtention de la cellulose :

- **L'extraction pour : Alpha, Samar, les feuilles de platane, les fruits de platane et le crottin de cheval**

a- Extraction soxhlet :

Le résidu végétal brut est tout d'abord débarrassé des graisses, des résines et autres extractibles constituant la partie extracellulaire de la biomasse [46]. Cette étape a été réalisée dans un appareillage de Soxhlet par un mélange de toluène/éthanol ou benzène/éthanol (1/2, volume/volume) pendant 6 h.

Cinq échantillons prétraités précédemment (Tableau II.1) sont mis dans cinq cartouches d'extraction. Chaque cartouche est maintenue dans un extracteur, ce dernier est connecté en haut à un réfrigérant et en bas à un ballon contenant un mélange de 200 ml de toluène et de 400 ml d'éthanol ; le montage est maintenu à une température de 80°C. Après la décoloration de l'échantillon une opération de lavage à l'eau distillée et séchage dans l'étuve à une température de 50°C pendant 24 h est effectuée. (Figure II.3)

Tableau II.1. La masse initiale des échantillons traités

La source de cellulose	Alpha	Samar	Les feuilles de platane	Les fruits de platane	Le crottin de cheval
Masse initiale	38 g	12.5 g	11 g	13 g	9.5 g



Figure II.3. Montage expérimental de l'extraction par soxhlet

PARTIE EXPERIMENTALE

b- Traitement à base de chlorure de sodium :

Ce traitement est effectué pour extraire la lignine présente sur la surface de l'échantillon, à l'aide d'une solution de 5% de NaCl et sous agitation à une température de 70°C pendant 3 h. A la fin ; une filtration sous vide et un lavage de l'échantillon à l'eau distillée sont réalisés.

c- Traitement à base de soude :

Le rôle principal du traitement à la lessive de soude est l'élimination de la majorité des hémicelluloses et la lignine collée aux fibrilles de cellulose [46]. Deux solutions de soude (NaOH) avec une concentration 1M et 6M de volume 300 ml pour chacune sont préparées.

L'échantillon dégraissé est mis dans un bécher de 500 ml contenant 300 ml de solution de NaOH (1M) sous agitation à une température de 25°C pendant 24 h. Ensuite ; une filtration sous vide et un lavage de l'échantillon à l'eau distillée a été effectué plusieurs fois jusqu'à un pH neutre ; cet échantillon subit le même traitement avec une solution de NaOH (6M) pendant 6 h.

d- Blanchiment à l'hypochlorite de sodium et au peroxyde d'hydrogène :

L'échantillon obtenu après l'utilisation de la soude est jaunâtre, d'où la nécessité de le blanchir en utilisant deux agents chimiques : l'hypochlorite de sodium et le peroxyde d'hydrogène.

Le blanchiment à l'hypochlorite de sodium est effectué sous agitation dans une solution à 5% de concentration pour 10 g de l'échantillon à une température de 60 à 70°C pendant une heure. A la fin ; une filtration sous vide et un lavage du filtre à l'eau distillée a été répété plusieurs fois [27]. Cette étape est suivie par un traitement au peroxyde d'hydrogène 2 ml dans une solution basique (pH entre 9-10 ajusté à l'aide d'une solution de NaOH 5%) sous agitation à une température de 70°C pendant une heure. à la fin ; une filtration sous vide et un lavage du filtre à l'eau distillée est répété jusqu'à un pH neutre [27].

e- Séchage et stockage :

Le filtre obtenu de chaque résidu après l'opération de blanchiment est séché dans une étuve à une température de 50°C pendant 24 h. Après l'étuvage ; la pâte cellulosique devient plus blanche et sous forme de coton prête à la caractérisation par les différentes techniques d'analyse (Figure II.4). Cette pâte est pesée pour calculer le rendement de l'opération d'extraction suivant la méthode expliquée précédemment. Enfin ; elle est conservée dans le dessiccateur à l'abri de l'humidité.

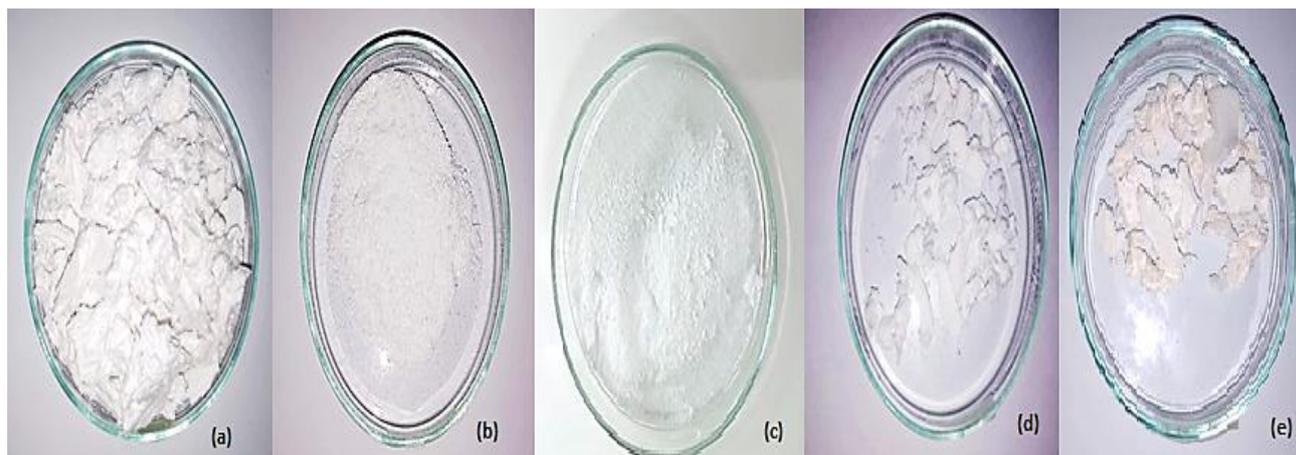


Figure II.4. La cellulose obtenue à partir de différentes sources (a) : C1, (b) : C2, (c) : C3, (d) : C4, (e) : C5

➤ **Traitement chimique pour : les déchets de vêtement**

- Activation au NaOH (1M) :

Les déchets de vêtements (100% coton) prétraités sont mis dans un bécher contenant une solution de NaOH (1M) sous agitation à une température de 60 à 70°C pendant 2 h. Ce traitement est suivi par une filtration avec un lavage à l'eau distillée. À la fin ; un étuvage et stockage comme décrit précédemment au paragraphe II.1.1.2.e.

- Le rendement de la cellulose obtenue à partir de différentes sources est récapitulé dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2. Rendement de la cellulose obtenue

Cellulose	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Rendement	25.7 %	33.36 %	22.7 %	30 %	25.6 %	100 %

II.2. Caractérisation de la cellulose :

II.2.1. Caractérisation par MEB :

La figure II.5 montre la formation des fibres de formes plus ou moins cylindriques d'une épaisseur allant de 3 à 9 μm de cellulose obtenue à partir d' α . Tandis que, la figure II.6 montre une forme sphérique d'un diamètre de 101,4 nm avec la présence des agrégats de cellulose obtenue à partir des feuilles de platane.

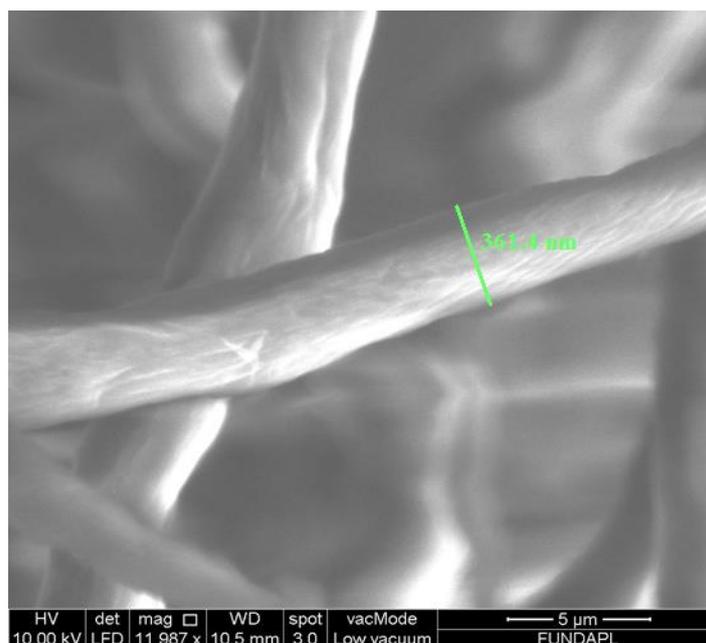


Figure II.5. Image MEB de la cellulose extraite d'Alpha

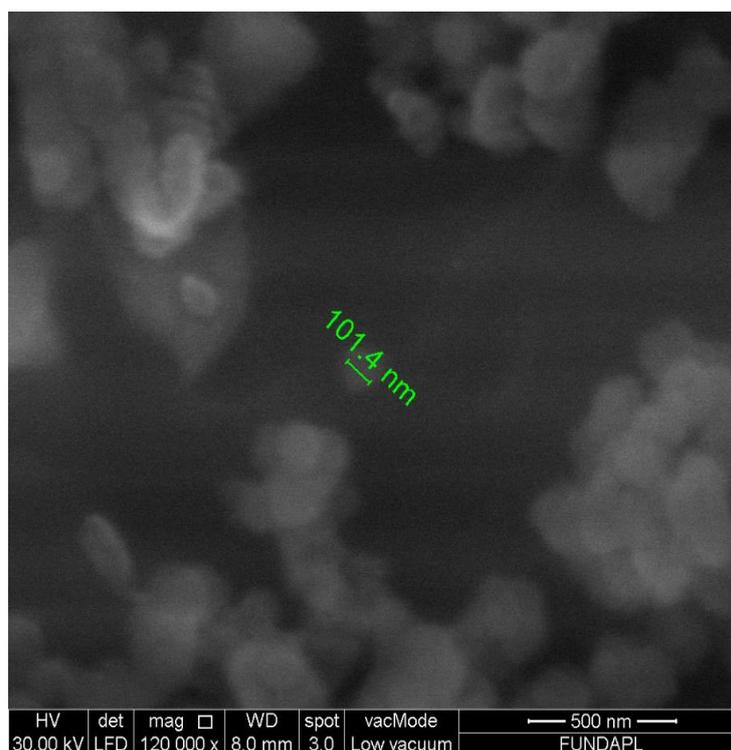


Figure II.6. Image MEB de la cellulose extraite des feuilles de platane

II.2.2. Caractérisation par DRX :

La figure II.7 représente les diffractogrammes DRX des six échantillons de cellulose extraite d'Alpha, de Samar, des feuilles de platane, des fruits de platane, de crottin de cheval et des déchets de vêtement. La bande à 20° confirme la présence de la cellulose. L'indice de cristallinité est calculé par la méthode de SEGAL expliquée précédemment au paragraphe I.4.4, les résultats sont récapitulés dans le tableau II.3.

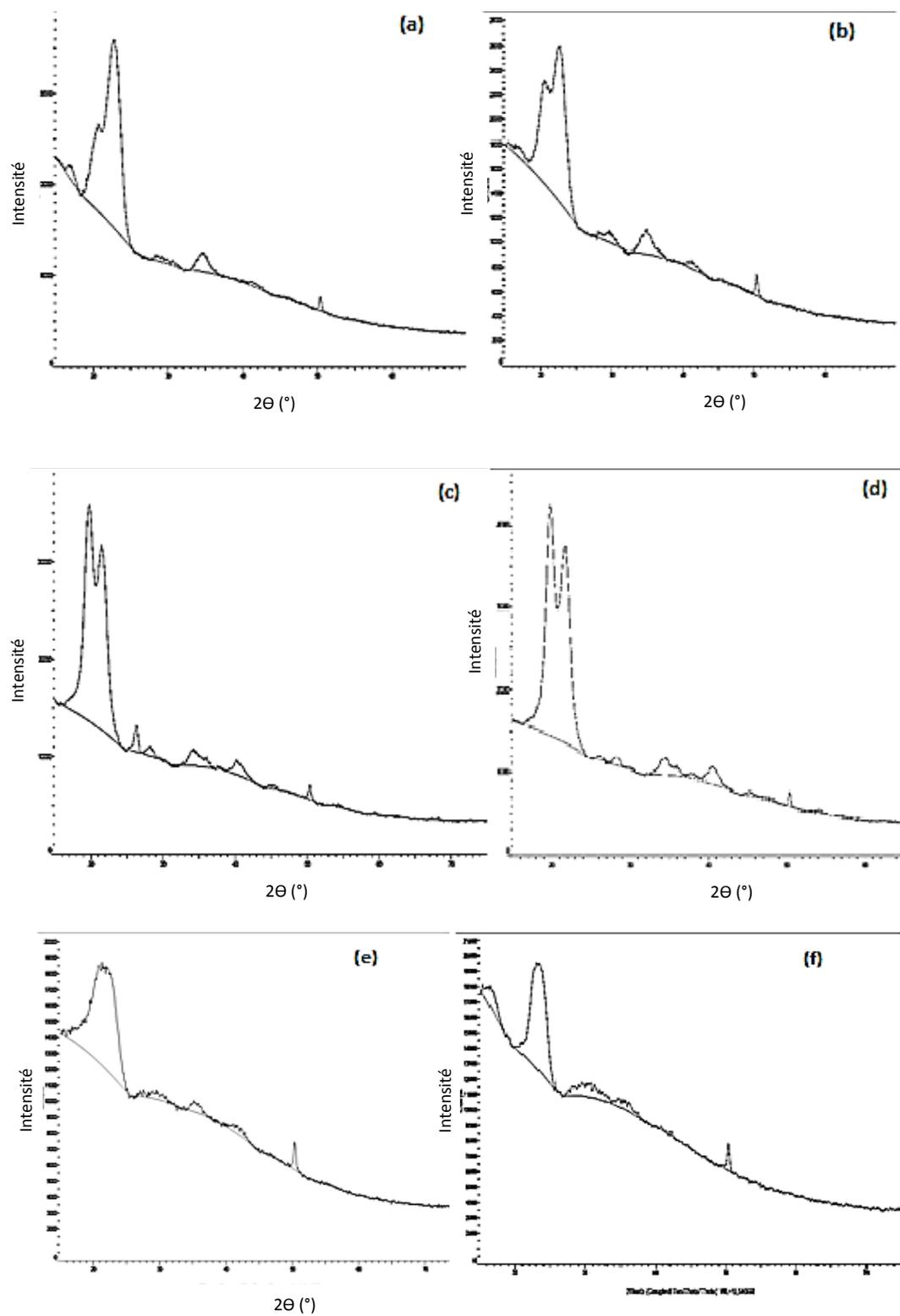


Figure II.7. Les spectres DRX de la cellulose obtenue, (a) : C1, (b) : C2, (c) : C3, (d) : C4, (e) : C5, (f) : C6

PARTIE EXPERIMENTALE

➤ L'indice de cristallinité est calculé et récapitulé dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.3. Valeurs des indices de cristallinité de cellulose obtenue

Cellulose	C1	C2	C3	C4	C5	C6
CrI (%)	88.80 %	82.90 %	86.40 %	88.10 %	66.30 %	64.50 %

II.2.3. Caractérisation par IR :

Les figures II.8 et II.9 représentent les spectres IR des fibres cellulosiques obtenues :

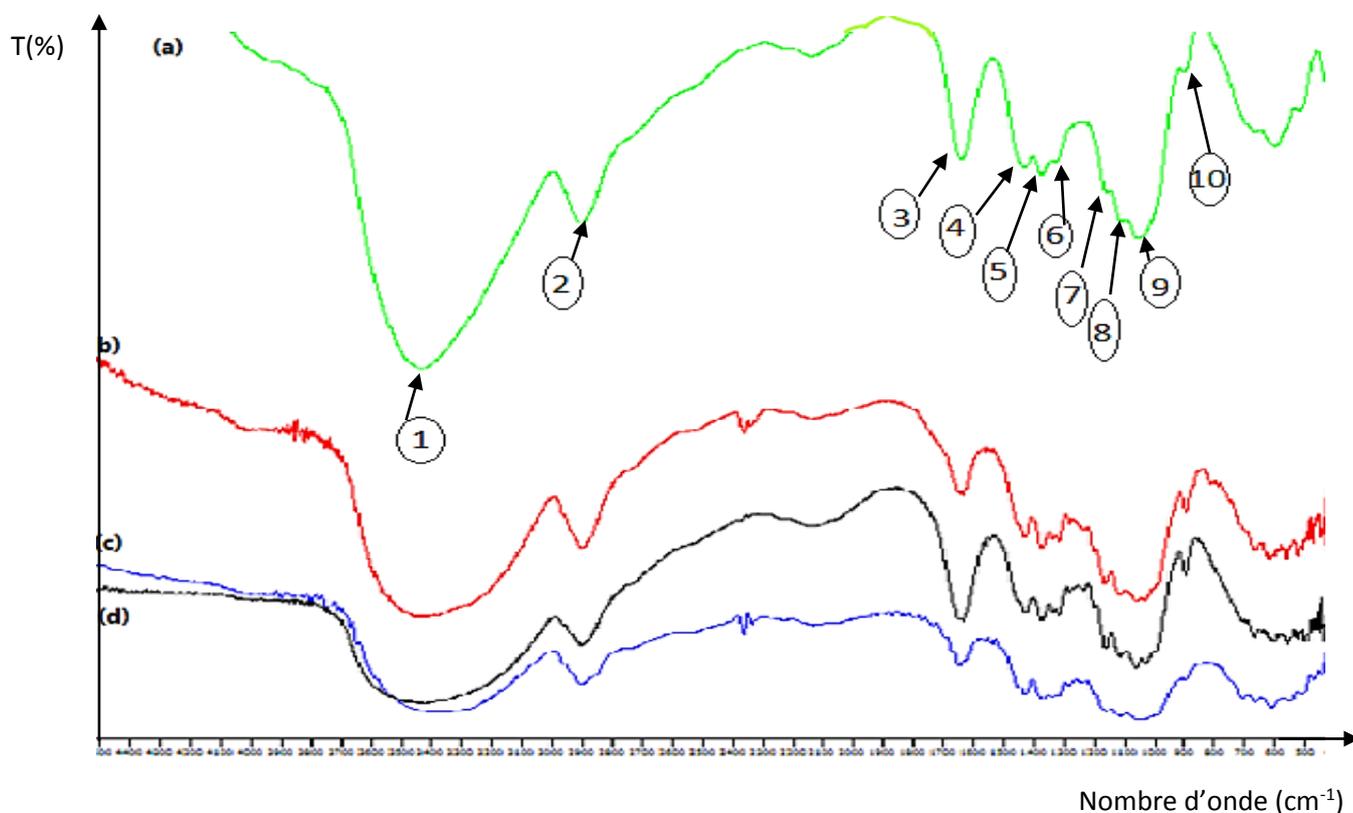


Figure II.8. Les spectres infrarouges (a), (b), (c) et (d) de la cellulose obtenue à partir de la plante d'Alpha, Samar, crottin de cheval et des déchets de vêtement respectivement

PARTIE EXPERIMENTALE

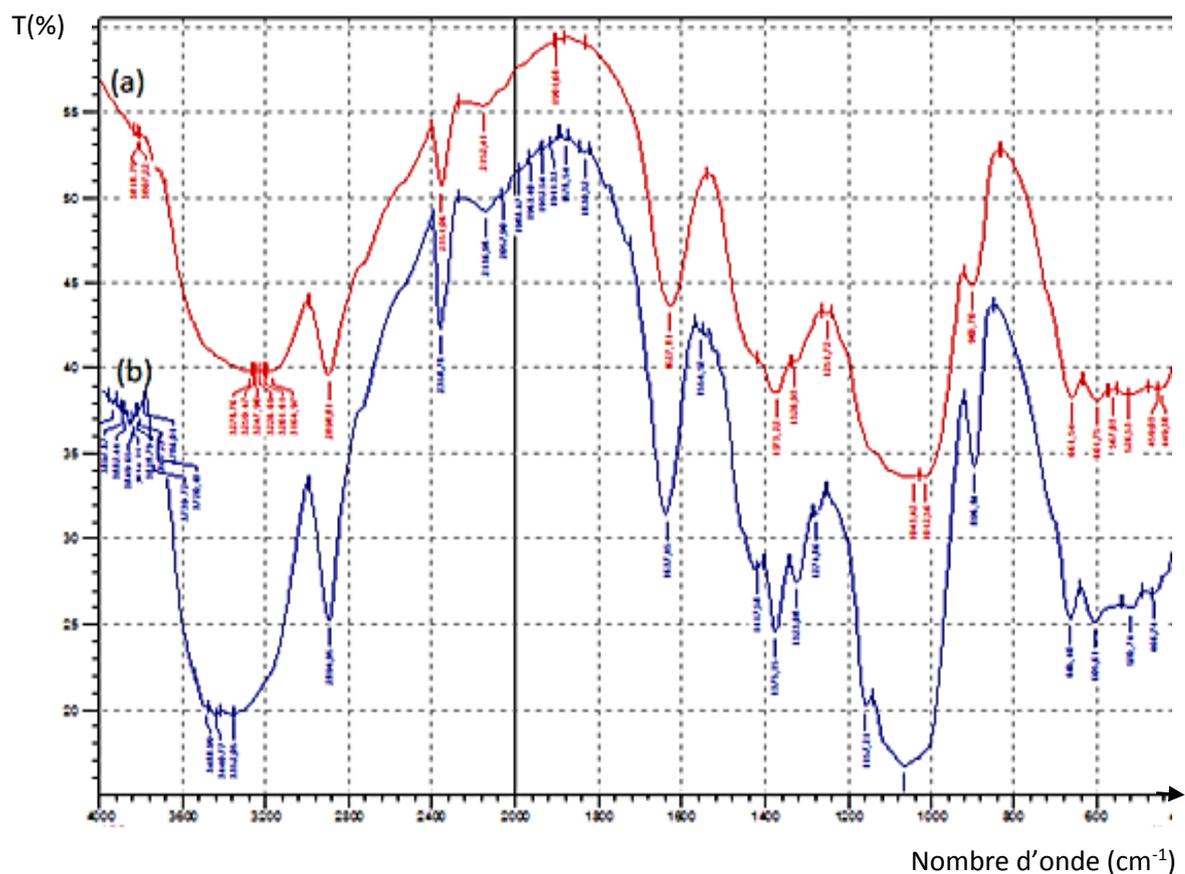


Figure II.9. Les spectres infrarouges, (a) : la cellulose obtenue à partir des feuilles de platane, (b) : la cellulose obtenue à partir des fruits de platane

Nous remarquons que les spectres sont presque identiques. Les bandes caractéristiques observées dans tous les spectres sont récapitulées dans le tableau ci-dessous:

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau II.4. Interprétation de spectre IR de la cellulose obtenue [47]

Nombre d'onde	Les bandes caractéristiques
3413 (1)	vibrations d'élongation des liaisons O-H
2897 (2)	vibrations d'élongation des liaisons C-H
1648 (3)	vibrations de déformation des liaisons O-H de l'eau
1427 (4)	vibrations de déformation des liaisons C-H de la cellulose et la lignine
1376 (5)	vibrations de déformation des liaisons C-H de la cellulose et la lignine et l'hémi cellulose
1320 (6)	vibrations de déformation des liaisons CH ₂ de la cellulose
1268	vibrations d'élongation des liaisons C-O de l'hémi cellulose et la lignine
1202	vibrations de déformation des liaisons O-H de la cellulose
1164 (7)	vibrations d'élongation asymétrique des liaisons C-O-C de l'hémi cellulose et cellulose et lignine
1113 (8)	vibrations d'élongation des liaisons du Glucose de la cellulose. C-H aromatique dont le plan de la lignine
1061 (9)	vibrations d'élongation des liaisons C-O de la cellulose
897 (10)	vibrations de déformation des liaisons C-H du carbone glycosidique

II.3. Acétylation de la cellulose :

L'objectif de l'estérification est de greffer sur les fibres cellulosiques extraites précédemment des chaînes aliphatiques organiques par l'action d'acide carboxylique sur les groupements hydroxyles de la cellulose. Dans notre travail nous avons effectué une acétylation à froid sur la cellulose extraite précédemment de la plante d'alpha.

II.3.1. Mode opératoire :

Dans un ballon de 500 ml nous avons mis 3 g de la cellulose avec 10 ml d'acide acétique anhydre et 16.5 ml acide acétique glacial en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur, le mélange est adapté sur un bain de glace sous agitation à une température de 10 à 15°C pendant 5 h. A la fin ; une filtration et un lavage de l'échantillon à l'eau distillée a été effectué jusqu'à un pH neutre. Le produit est séché dans l'étuve à 70°C pendant 2 h. (Figure II.10)

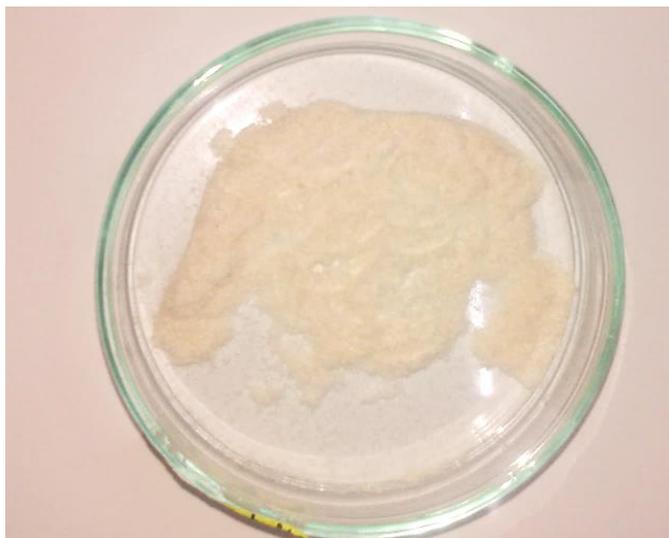


Figure II.10. Acétate de cellulose

II.3.2. Caractérisation d'acétate de cellulose :

II.3.2.1. Caractérisation d'acétate de cellulose par DRX :

La figure II.11 représente le diffractogramme DRX d'acétate de cellulose.

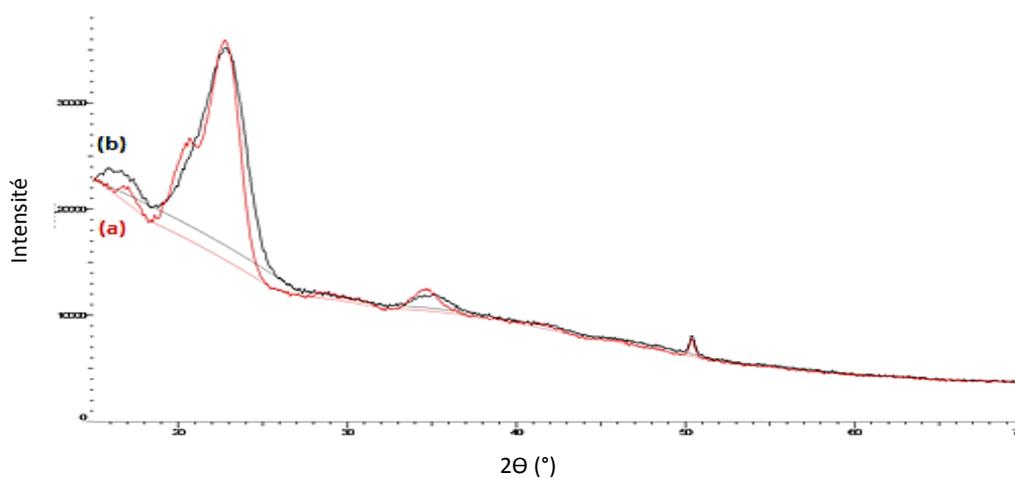


Figure II.11. Les spectres DRX, (a) : la cellulose extraite d'alpha, (b) : acétate de cellulose

➤ L'indice de cristallinité est calculé et récapitulé dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.5. Valeurs des indices de cristallinité de cellulose extraite d'alpha avant et après l'acétylation

Cellulose	C1 avant acétylation	C1 après acétylation
CrI (%)	88.80 %	84.20 %

PARTIE EXPERIMENTALE

II.3.2.2. Caractérisation d'acétate de cellulose par IR :

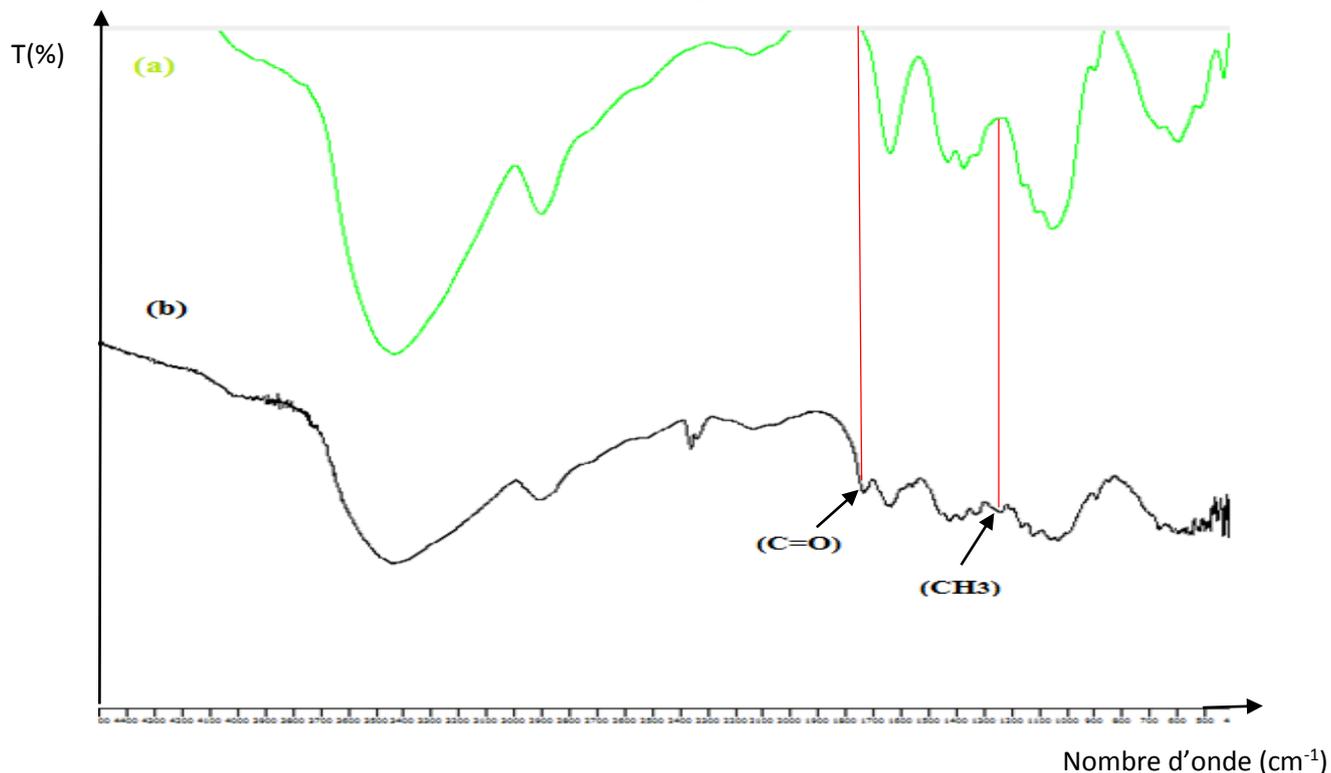


Figure II.12. Les spectres infrarouges, (a) : la cellulose extraite d'alpha, (b) : acétate de cellulose

➤ L'interprétation de spectre IR d'acétate de cellulose :

En comparant les deux spectres, nous constatons une apparition de deux pics à 1727 cm^{-1} (C=O) qui décrit la fonction carbonyle et à 1250 cm^{-1} attribué aux vibrations de déformation du groupement (-CH₃) [48] ce qui confirme l'acétylation.

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC

III.1. L'oxyde de zinc :

III.1.1. Préparation de l'oxyde de zinc :

Nous avons synthétisé des nanoparticules de ZnO par deux méthodes : la méthode sol-gel et la méthode de précipitation.

III.1.1.1. Sol-gel :

➤ Mode opératoire :

Dans deux béchers, nous avons dissous une concentration 0.05M d'acétate de zinc et une concentration 0.83M d'acide citrique dans l'éthylène-glycol sous agitation à température ambiante. Le dispositif expérimental du bain d'huile est placé sous une hotte aspirante, par mesure de sécurité. Après la dissolution totale des précurseurs et la stabilisation de la température du bain à 130°C, les deux solutions ont été mélangées dans un ballon, en ajoutant peu à peu la solution de (l'acide citrique + éthylène glycol) à la solution (acétate de zinc + éthylène glycol). Nous avons obtenu un gel transparent qui est maintenu à la même température jusqu'à l'évaporation totale des gazes dégagés (vapeur d'eau et d'acide acétique) (Figure III.1). Finalement ; le gel soumis à la calcination dans un four à moufle à une température de 500°C pendant 3 h afin d'éliminer toutes fonctions organiques qui peuvent être présentes dans le gel (acide acétique, eau...).

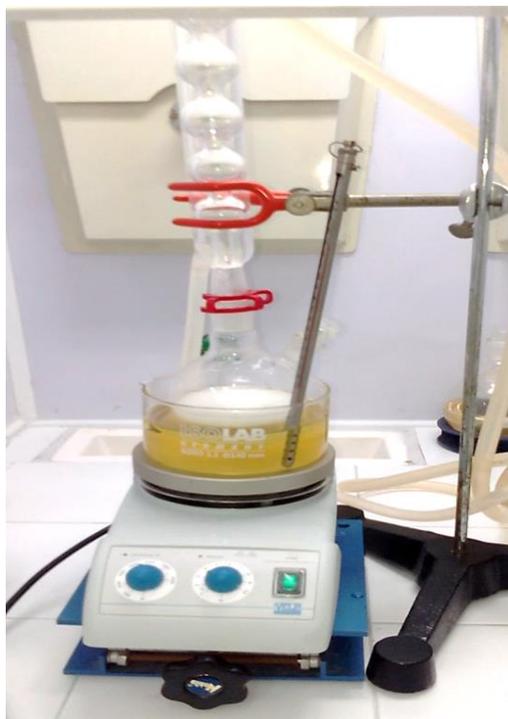


Figure III.1. Montage expérimental de procédé sol-gel

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1.1.2. Précipitation : [49]

➤ Mode opératoire :

Dans 500 ml de l'eau distillée nous avons dissout 0.1 mole d'acétate de zinc dihydraté sous agitation vigoureuse. Ensuite ; 0.05 mole d'hydroxyde de sodium a été ajouté lentement à la solution initiale. Simultanément ; le pH de la solution a été maintenu entre 7 et 8 (cette étape explique que lorsque $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ réagit avec NaOH on obtient un précipité blanc d'hydroxyde de zinc). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 h. Ensuite ; une filtration et un lavage du produit à l'eau distillée a été effectué plusieurs fois. Finalement ; un séchage à la température ambiante suivi d'une calcination à température de 400°C pendant 3 h en raison de la formation de ZnO. (Figure III.2)



Figure III.2. Montage expérimental de précipitation

III.1.2. Caractérisation de ZnO :

III.1.2.1. Caractérisation par DRX :

Les figures III.3 et III.4 représentent les diffractogrammes DRX de la poudre ZnO obtenue par le procédé sol-gel et par le procédé de précipitation respectivement.

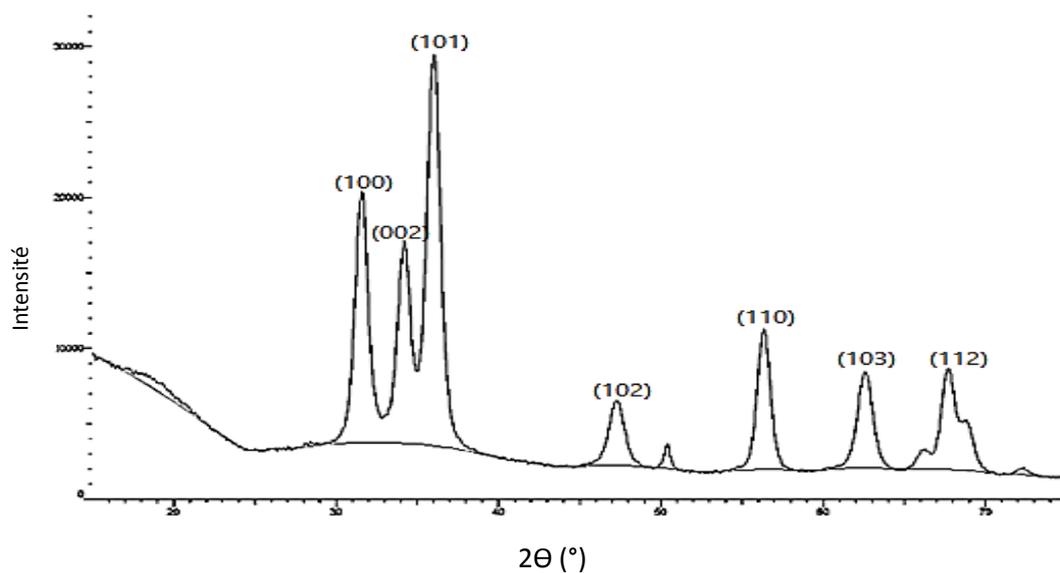


Figure III.3. Spectre DRX de ZnO synthétisé par le procédé sol-gel

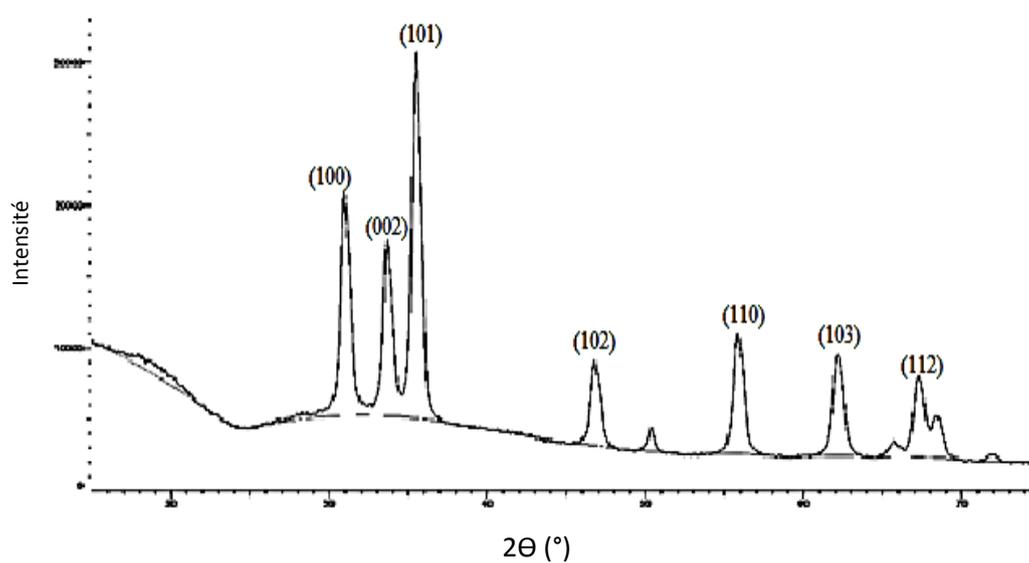


Figure III.4. Spectre DRX de ZnO synthétisé par le procédé de précipitation

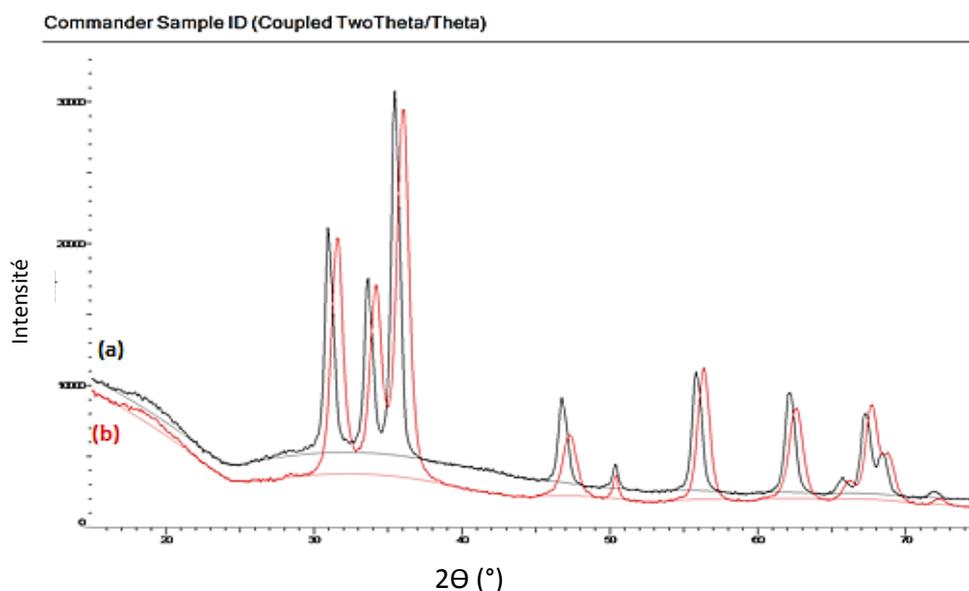


Figure III.5. Les spectres DRX, (a) : ZnO synthétisé par le procédé de précipitation, (b) : ZnO synthétisé par le procédé sol-gel

Nous observons sur les deux spectres DRX (figure III.3 et figure III.4). Dans chaque cas, sept pics prononcés apparaissent à $2\theta = 31.83^\circ, 34.38^\circ, 36.34^\circ, 47.56^\circ, 56.52^\circ, 63.20^\circ$ et 67.88° pour le ZnO synthétisé par sol-gel et $2\theta = 31.83^\circ, 34.38^\circ, 36.34^\circ, 47.56^\circ, 56.52^\circ, 63.20^\circ$ et 67.88° pour le ZnO synthétisé par précipitation. Ils sont attribués respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [50] ce qui permet d'affirmer que la structure de ZnO obtenue est hexagonale Würtzite. Le pic de diffraction (101) est plus fin et aussi plus intense que les pics (002) et (100). Ce petit décalage est du probablement à la présence des impuretés.

- Les paramètres structuraux de la largeur à mi-hauteur et la taille de cristallite de ZnO synthétisé sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1. Les paramètres structuraux de ZnO

ZnO synthétisé	Sol-gel	Précipitation
L.M.H	0.864	0.664
Taille de cristallite (T)	107.40 Å°	139.60 Å°

III.1.2.2. Caractérisation par IR :

La figure III.6 représente le spectre IR de ZnO synthétisé par le procédé sol-gel, la bande d'absorption à 473 cm^{-1} correspondants au ZnO est observée [51].

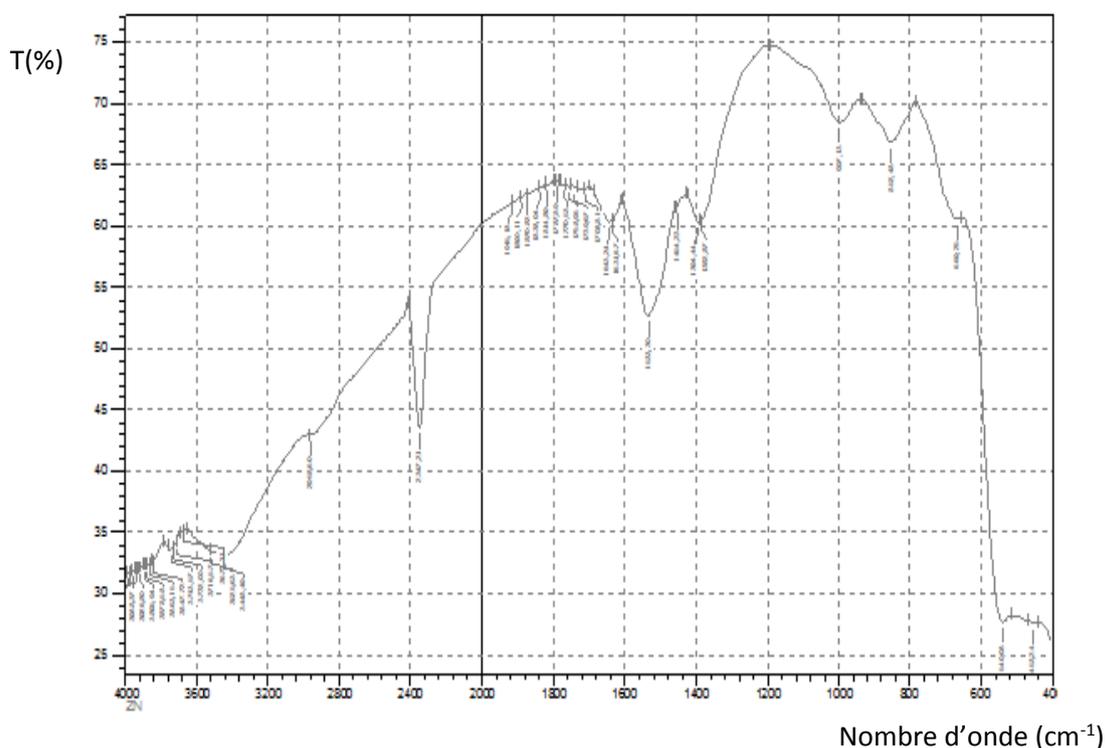


Figure III.6. Spectre IR de ZnO synthétisé par le procédé sol-gel

III.1.3. Application :

➤ Mécanisme d'action de l'activité antibactérienne de ZnO :

Un résumé de mécanisme antibactérien pour le ZnO comme suit : Zn^{2+} se connecte à la membrane bactérienne avec une charge négative, combinant étroitement en raison des forces d'attraction coulombiennes. La protéine sur la membrane se solidifie et la synthétase est détruite, provoquant sur la bactérie une perte de sa capacité de prolifération [52].

➤ Teste de l'activité anti bactérienne de ZnO :

L'activité anti bactérienne de ZnO contre les bactéries Escherichia .coli (Gram négatif) et Staphylococcus .aureus (Gram positif) a été effectuée sur des échantillons qui ont été exposés à des bactéries dans un milieu miller hinton MH ; les plaques de gélose ont été inoculées avec une suspension de bactéries de spores et elles ont été incubées à 37 °C pendant 24 h. La zone d'inhibition pour la croissance bactérienne autour de chaque échantillon a été mesurée et récapitulée dans le tableau III.2 comme étant l'effet antibactérien des nanoparticules de ZnO [52]. (Figure III.7)

PARTIE EXPERIMENTALE

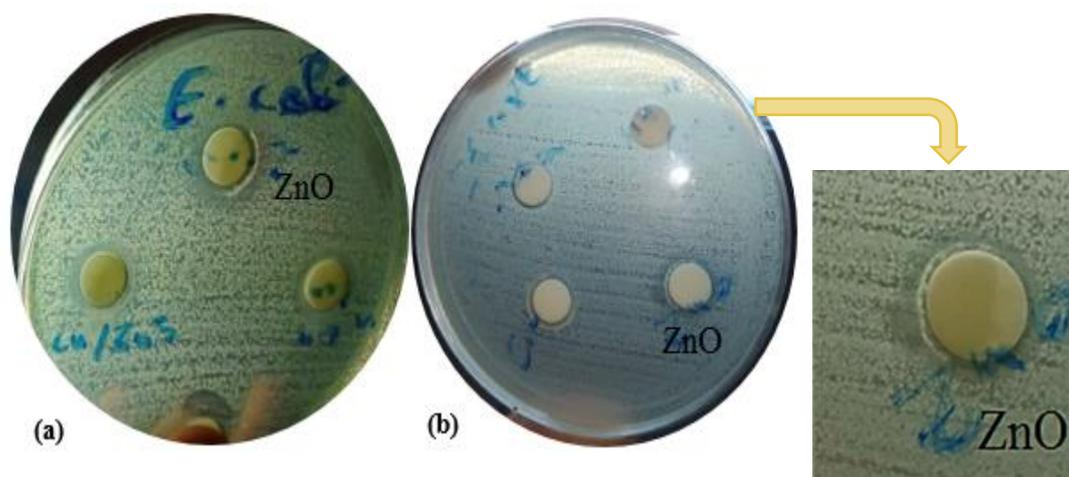


Figure III.7. Les zones d'inhibition de ZnO contre (a) : E. coli et (b) : S.aureus

Tableau III.2. Les zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne de ZnO

	ZnO 50µg	ZnO 50µg
E. coli	11 mm	14 mm
S. aureus	12 mm	12 mm
DMSO	-	-

D'après les résultats du test de l'activité anti bactérienne de ZnO qui montrent des différentes zones d'inhibitions sur les plaques de gélose, en effet, on conclut que l'oxyde de zinc a une activité contre les bactéries E. coli (Gram négatif) et S. aureus (Gram positif).

III.2. Sulfure de zinc :

III.2.1. Préparation de sulfure de zinc :

Nous avons synthétisé des nanoparticules de ZnS par deux voies : la voie sèche et la voie humide.

III.2.1.1. Par voie sèche :

➤ Mode opératoire :

Dans une nacelle nous avons mélangé à l'aide d'une spatule le zinc avec le soufre (mélange équimolaire) jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. En utilisant un briquet pour faire brûler la poudre (zinc + soufre) d'une couleur noire grisâtre, par la suite, une poudre de sulfure de zinc d'une couleur jaunâtre est obtenue. (Figure III.8)

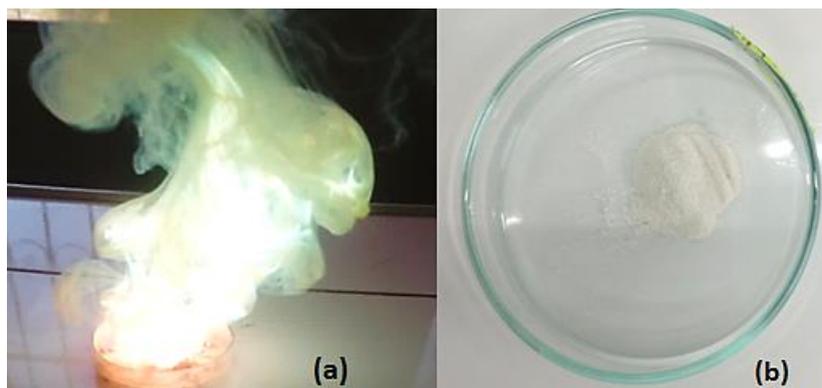


Figure III.8. (a) : Synthèse de sulfure de zinc (b) sulfure de zinc

- Dopage de sulfure de zinc par le cuivre :

En suivant le même mode opératoire nous avons ajouté le cuivre en poudre avec un rapport de 1/4 par rapport au nombre de mole de zinc ou de soufre que nous avons pris précédemment, nous avons obtenu un mélange de (zinc + soufre + cuivre).

III.2.1.2. Par voie humide :

➤ **Mode opératoire :**

Dans un bécher nous avons dissout 8 g de $ZnSO_4$ dans l'eau distillée après la dissolution on verse la solution dans un erlenmeyer de 150 ml. En parallèle et dans un dispositif de piège à gaz nous avons mélangé 6.96 g de FeS avec 13.2 ml de l'acide chlorhydrique (37%) ; cette réaction produit un dégagement de gaz H_2S qu'il va réagir avec la solution de $ZnSO_4$ et donc la formation de ZnS avec une poudre blanche. Une étape de filtration et un lavage à l'eau distillée pour éliminer les traces de l'acide sulfurique présent dans la solution ; à la fin, un séchage de la poudre à température de $100^\circ C$ pendant 2 h est effectué. (Figure III.9)

Dans cette synthèse par voie humide, nous avons utilisé des précurseurs des ions Zn^{2+} tel que $ZnAC_2$ en suivant les mêmes étapes décrites précédemment.

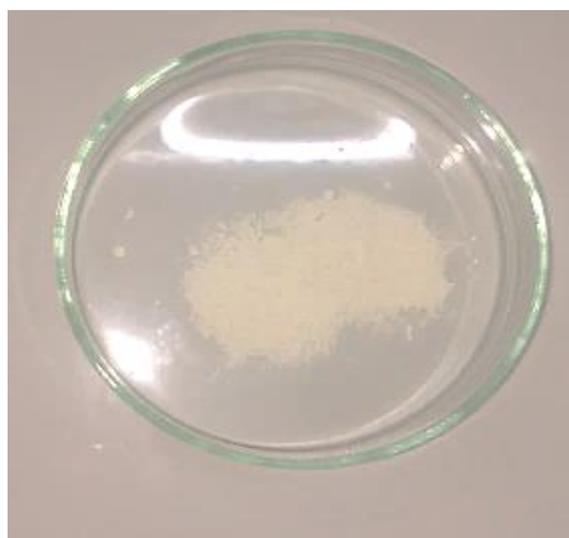


Figure III.9. Sulfure de zinc

PARTIE EXPERIMENTALE

➤ Préparation des précurseurs utilisés :

a- Synthèse de sulfure de fer :

Nous avons mis un mélange équimolaire de fer et de soufre en utilisant un briquet pour faire brûler la poudre (fer + soufre) pour avoir la formation de sulfure de fer. (Figure III.10)

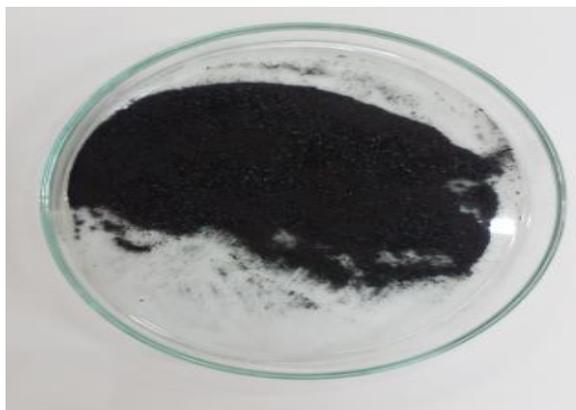


Figure III.10. Sulfure de fer

b- Synthèse de l'acétate de zinc :

Etape 1 : Elaboration de carbonate de zinc (ZnCO_3) à partir d'un mélange équimolaire de chlorure de zinc et de carbonate de sodium.

➤ **Mode opératoire :**

Dans un bécher, nous avons mélangé les deux réactifs ZnCl_2 et Na_2CO_3 (ZnCl_2 synthétisé par un mélange équimolaire de zinc et de HCl), après les avoir dissout dans l'eau (en respectant la solubilité de chaque réactif) en versant l'une des deux solutions dans l'autre sous agitation jusqu'à la formation d'une poudre blanche (ZnCO_3). A la fin ; une filtration sous vide et un lavage de l'échantillon à l'eau distillée suivi d'un séchage à l'étuve à une température de 80°C pendant 4 h ont été effectués.

Etape 2 : Synthèse de l'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn} [\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à partir d'un mélange équimolaire de carbonate de zinc et d'acide acétique glacial.

➤ **Mode opératoire :**

L'acide acétique glacial est versé directement dans le bécher contenant le carbonate de zinc, un dégagement de gaz CO_2 et une formation de l'acétate de zinc dihydraté $\text{Zn} [\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ après l'évaporation de solvant de la solution obtenue à température de 90°C ont été observés. (Figure III.11)



Figure III.11. Acétate de zinc dihydraté

➤ Caractérisation IR d'acétate de zinc dihydraté :

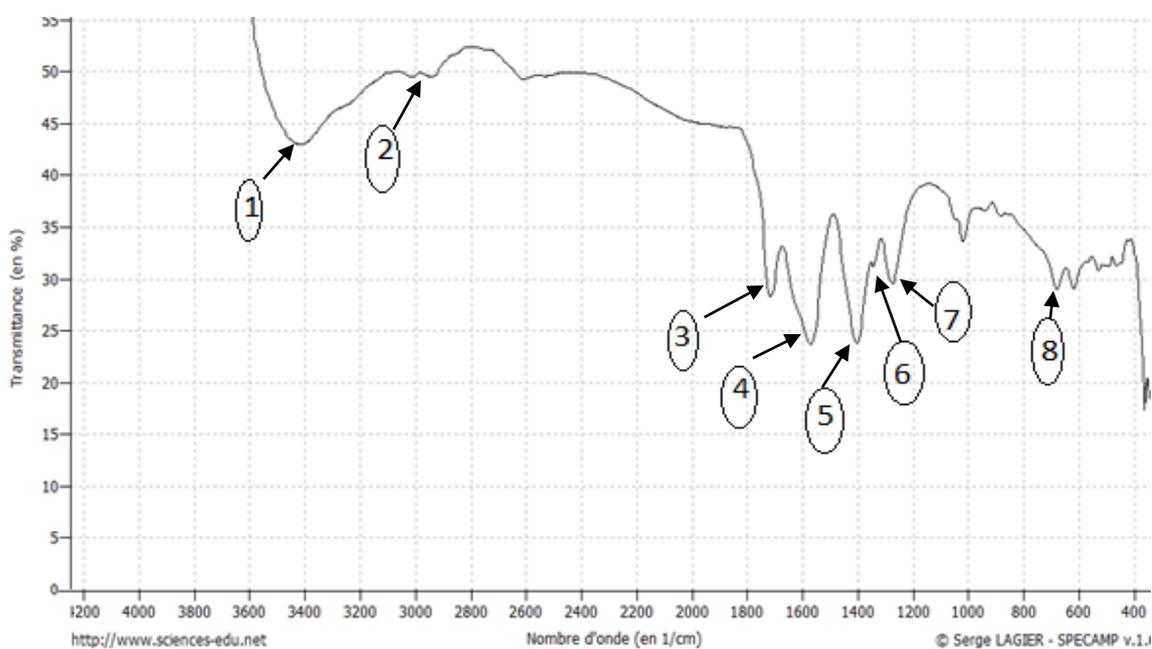


Figure III.12. Spectre IR d'acétate de zinc dihydraté

➤ Les bandes caractéristiques du zinc dihydraté ainsi observées sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau III.3. interpretation de spectre IR d'acétate de zinc dihydraté

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Les bandes caractéristiques
3294-3550 (1)	Vibrations d'élongation des O-H liés
2914 (2)	Vibrations d'élongation des C-H sp ³
1715 (3)	Vibrations d'élongation des C=O bande intense
1613 (4)	Vibrations d'élongation des O-H de l'eau
1417 (5)	Vibrations de déformation des C-H sp ³
1343 (6)	Vibrations de déformation des CH ₃
1210-1320 (7)	Vibrations de déformation des C-O
680 (8)	Vibrations de déformation hors plan des C-H

- Dopage de sulfure de zinc avec le chlorure de cuivre : [37]

➤ Mode opératoire :

Dans un tube à essais, nous avons mis 1 g de ZnS (ZnS synthétisé par voie humide) avec 3ml de solution de CuCl₂ de concentration (0.001 M), cette dernière est ajoutée goutte à goutte, le tout est bien mélangé. Par la suite, l'eau est évaporée par un petit chauffage. Ensuite ; à l'aide d'une flamme, on fait brûler le tube pendant 2 à 3 min jusqu'à l'obtention d'une couleur jaunâtre.

III.2.2. Caractérisation de ZnS :

III.2.2.1. Caractérisation par EDX :

Les figures III.13 et III.14 représentent les spectres EDX de ZnS synthétisé par voie humide en présence des précurseurs ZnSO₄ et ZnAC₂ respectivement.

PARTIE EXPERIMENTALE

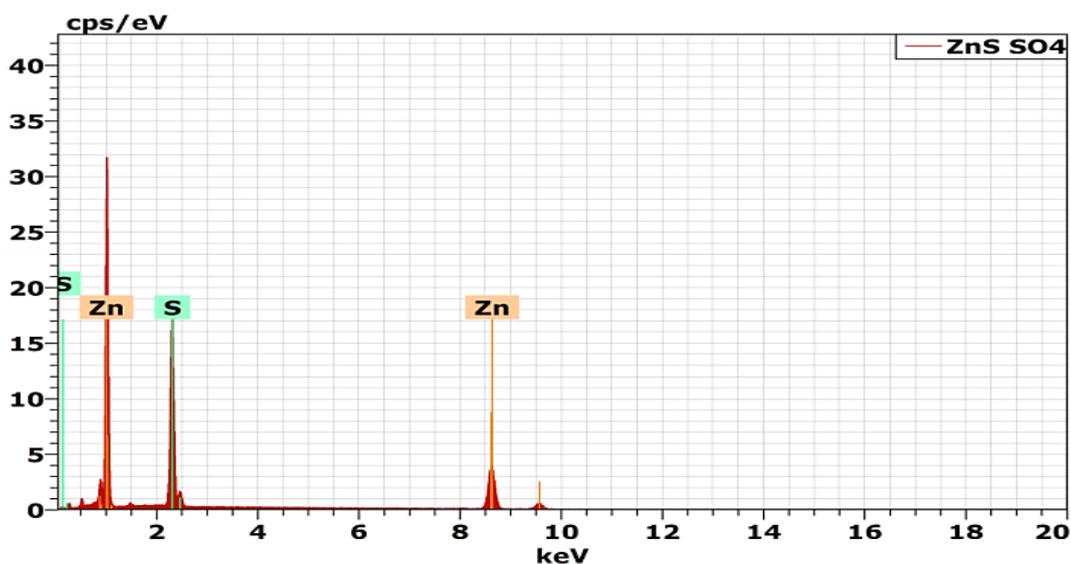


Figure III.13. Spectre EDX de ZnS synthétisé par voie humide en présence de $ZnSO_4$

Le spectre EDX montre clairement la présence du zinc et du soufre dont la composition chimique est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.4. Résultats obtenus par analyse EDX de ZnS synthétisé par voie humide

Elément chimique	[at.%]
Zinc	48.96
Soufre	51.04
Totale	100

Même constatation pour le ZnS synthétisé par voie humide en présence de $ZnAC_2$ comme précurseur. L'analyse élémentaire EDX montre la présence de soufre et de zinc.

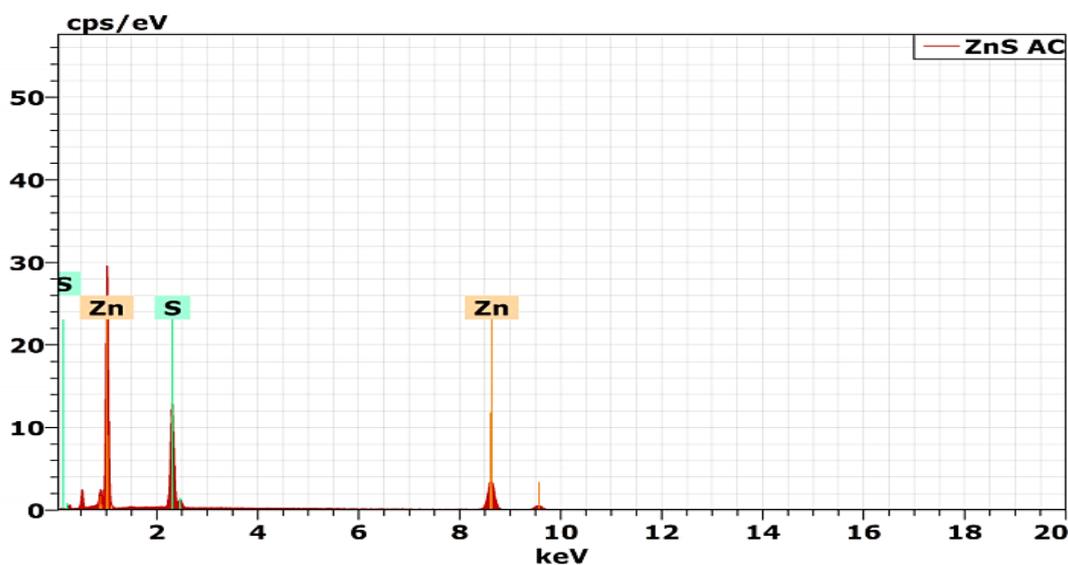


Figure III.14. Spectre EDX de ZnS synthétisé par voie humide en présence de $ZnAC_2$

PARTIE EXPERIMENTALE

Le tableau ci-dessous résume la composition chimique de ZnS synthétisé par voie humide (précurseur utilisé $ZnAC_2$) obtenue par analyse EDX :

Tableau III.5. Résultats obtenus par analyse EDX de ZnS synthétisé par voie humide

Elément chimique	[at.%]
Zinc	53.49
Soufre	46.51
Totale	100

➤ L'analyse élémentaire EDX montre la présence de soufre et de zinc.

III.2.2.2. Caractérisation par DRX :

Les figures III.15 et III.16 représentent les diffractogrammes DRX de la poudre ZnS synthétisée par la voie sèche et par la voie humide respectivement.

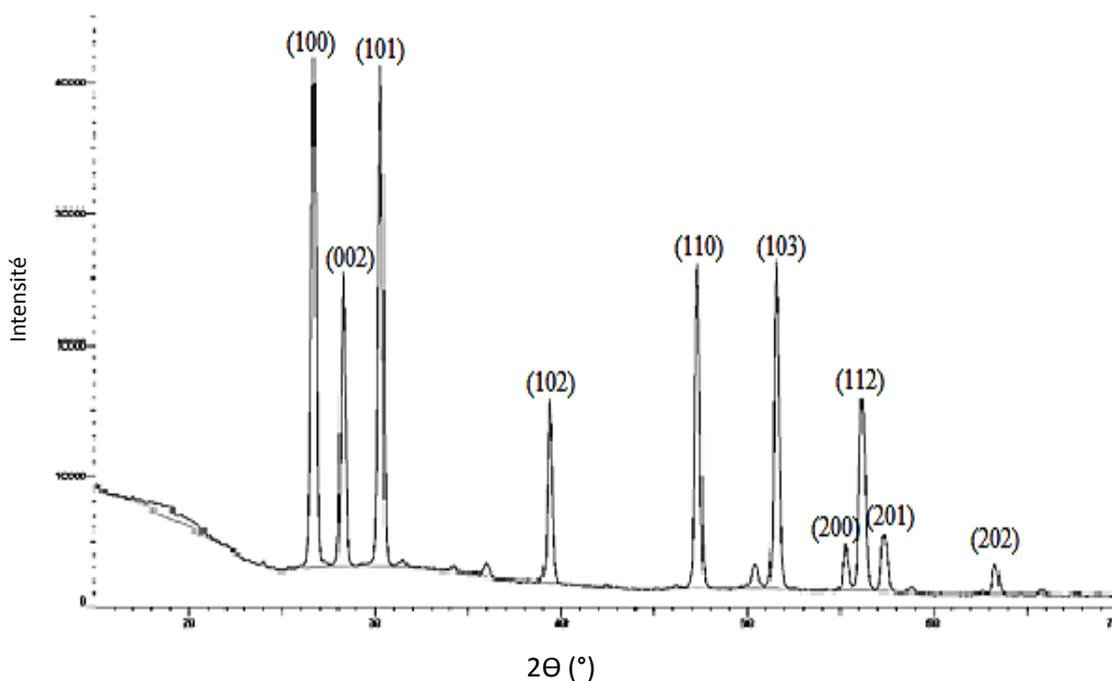


Figure III.15. Spectre DRX de ZnS synthétisé par voie sèche

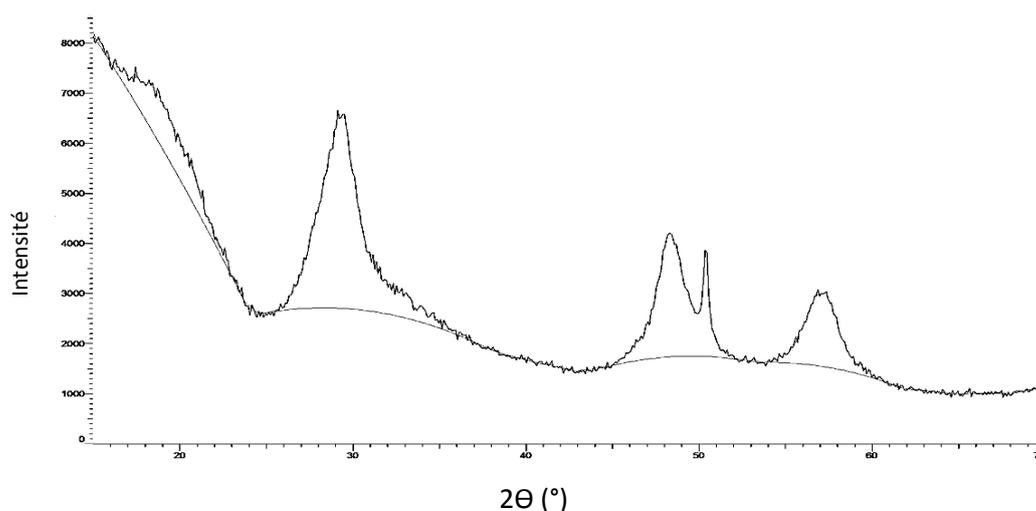


Figure III.16. Spectre DRX de ZnS synthétisé par voie humide

Pour la figure III.15, nous observons dix pics prononcés apparaissant à $2\theta = 26.93^\circ$, 28.54° , 30.54° , 39.68° , 47.50° , 51.83° , 55.51° , 56.31° , 57.51° et 63.56° . Ils sont attribués respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (202). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [39] ce qui permet d'affirmer que la structure de ZnS obtenue est hexagonale Würtzite. Pour la figure III.16 nous observons un spectre déformé bien qu'il s'agit de ZnS.

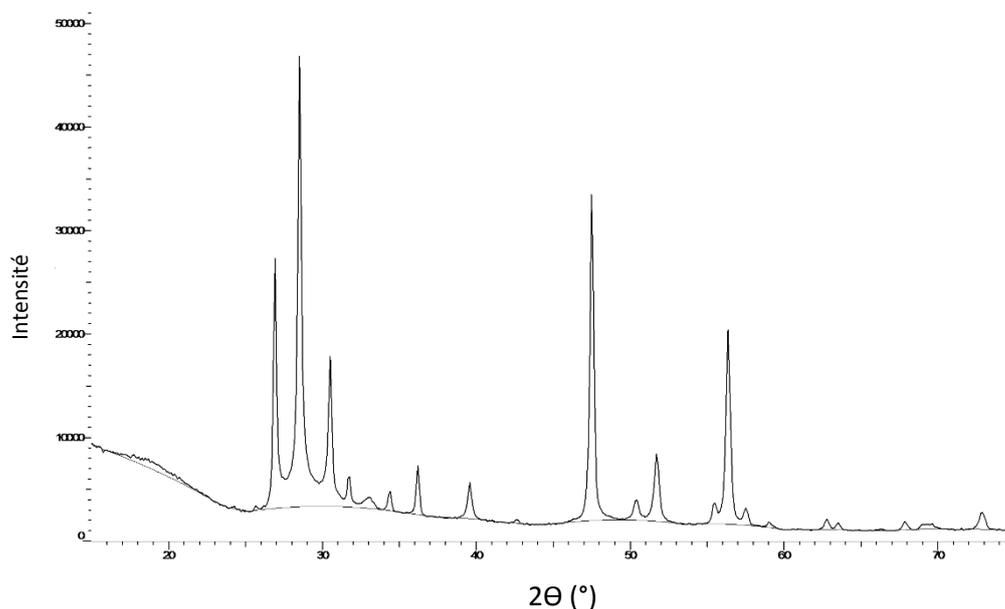


Figure III.17. Spectre DRX de ZnS dopé par le CuCl_2

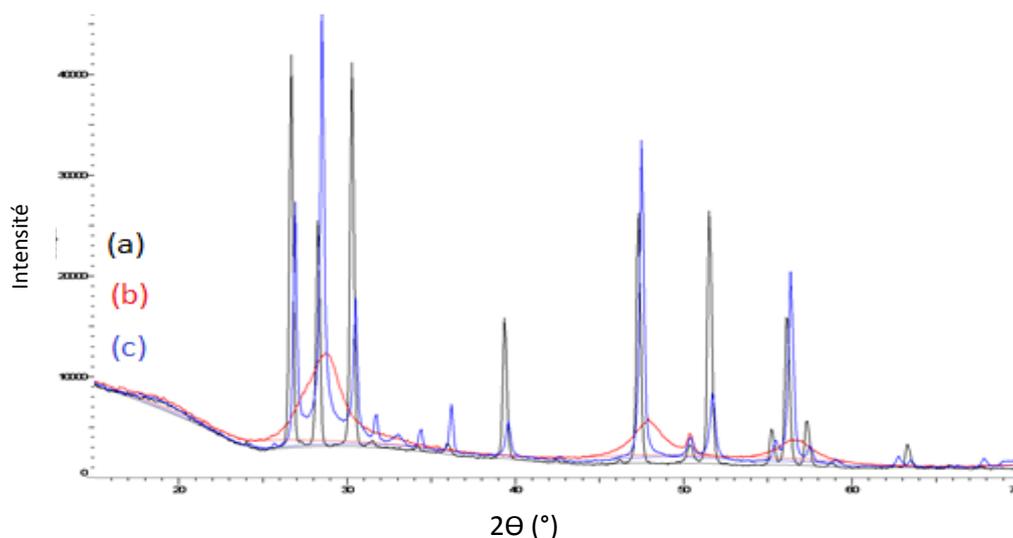


Figure III.18. Les spectres DRX, (a) : ZnS synthétisé par voie sèche, (b) : ZnS synthétisé par voie humide, (c) : ZnS dopé

On superposant les spectres, nous constatons une similarité entre les deux spectres III.18. (a) et III.18. (c) ce qui confirme la même structure cristalline hexagonale Würtzite de ZnS sèche et dopé.

Les paramètres structuraux de la largeur à mi-hauteur et la taille de cristallite de ZnS synthétisé sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.6. Les paramètres structuraux de ZnS

ZnS synthétisé	Sèche	Humide	dopé
L.M.H	0.253	2.28	0.257
Taille de cristallite (T)	300.59 Å°	40 Å°	354.20 Å°

Par ailleurs, afin de montrer la caractéristique de photoluminescence, nous avons mis nos échantillons sous une lampe UV. D'après les figures III.19, III.20 présentées ci-dessous, nous constatons que le ZnS synthétisé par voie sèche et ZnS synthétisé par voie humide dopé sont photoluminescents.

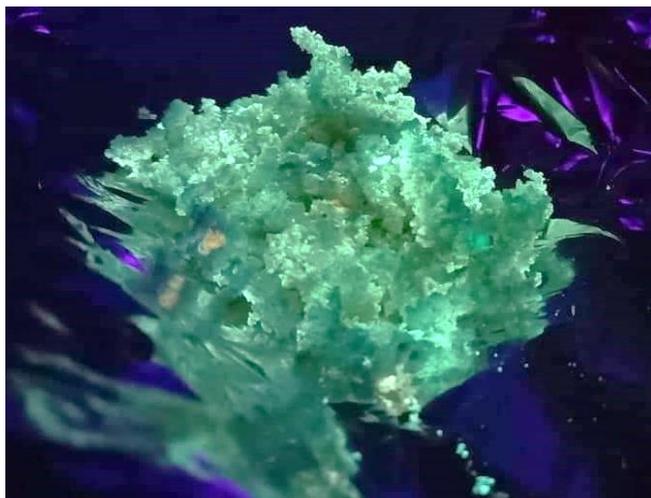


Figure III.19. ZnS synthétisé par voie sèche sous la lampe UV

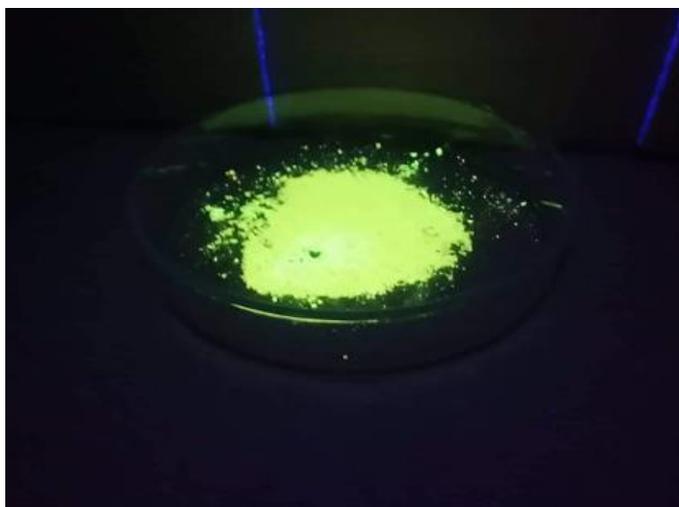


Figure III.20. Sulfure de zinc dopé par le CuCl_2 sous la lampe UV

III.2.3. Application :

➤ Teste de l'activité anti bactérienne de ZnS :

En suivant les mêmes étapes décrites précédemment dans le teste d'activité antibactérienne de ZnO, nous avons obtenu les résultats récapitulés dans le tableau III.7 qui montre les zones d'inhibition autour de chaque échantillon comme étant l'effet antibactérien des nanoparticules de ZnS. (Figure III.21)

PARTIE EXPERIMENTALE

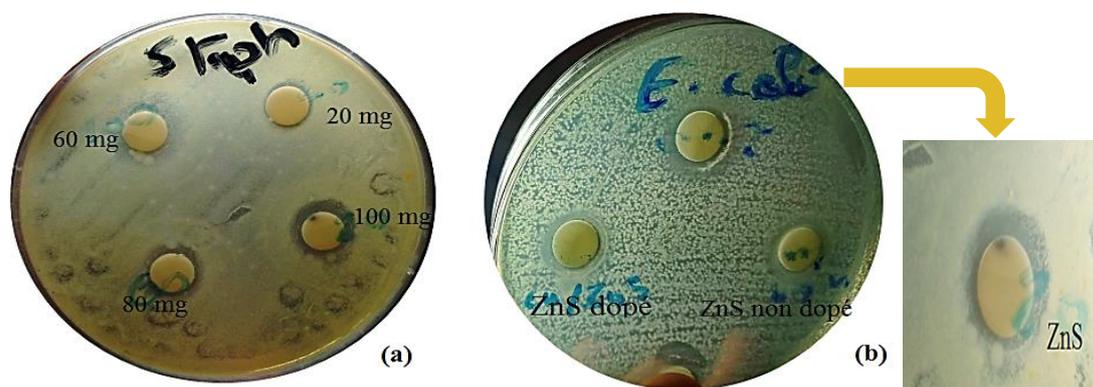


Figure III.21. Les zones d'inhibition, (a) : ZnS synthétisé par voie sèche à différentes concentration, (b) : ZnS synthétisé par voie humide (ZnS non dopé) et ZnS dopé

Tableau III.7. Les zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne de ZnS synthétisé par voie sèche à différentes concentration

ZnS synthétisé par voie sèche	ZnS 20 mg	ZnS 60 mg	ZnS 80 mg	ZnS 100 mg
E. coli	10 mm	12 mm	12 mm	12 mm
S.aureus	10 mm	13 mm	15 mm	20 mm
Serratia	10 mm	10 mm	11 mm	13 mm
DMSO	-	-	-	-

Tableau III.8. Les zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne de ZnS synthétisé par voie humide et ZnS dopé

	ZnS synthétisé par voie humide 50 mg	ZnS dopé 50 mg
E. coli	13 mm	14 mm
S.aureus	11 mm	12 mm
DMSO	-	-

Les résultats du test de l'activité anti bactérienne de ZnS montrent des zones d'inhibition sur les plaques de gélose donc, on conclut que le sulfure de zinc a une activité contre les bactéries E. coli (Gram négatif), S. aureus (Gram positif) et Serratia.

CHAPITRE IV ELABORATION DES NANOCOMPOSITES

IV.1. Elaboration des nanocomposites ZnO/cellulose :

IV.1.1. Mode opératoire :

Dans un bécher contenant de l'eau distillée, nous avons dissout la cellulose nanocristalline d'une part et l'acétate de zinc dihydraté dans l'éthanol d'autre part avec un rapport de 1/2 de $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /cellulose. Après la dissolution ; à l'aide d'une seringue en ajoutant goutte à goutte une solution de NaOH à 5M sous agitation et à température de 80°C. La séparation des nanocomposites ZnO/cellulose de la suspension est effectuée par centrifugation avec un lavage de la solution après chaque séparation. A la fin ; un séchage à l'étuve à une température de 100°C pendant 1 h pour compléter la transformation de l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc est effectué.

IV.1.2. Caractérisation :

IV.1.2.1. Caractérisation par MEB/EDX :

La figure IV.1 montre la dispersion de zinc à la surface des fibres de cellulose ; l'image MEB et les résultats EDX confirment la présence de nanoparticules de ZnO sur la surface des fibres cellulosiques.

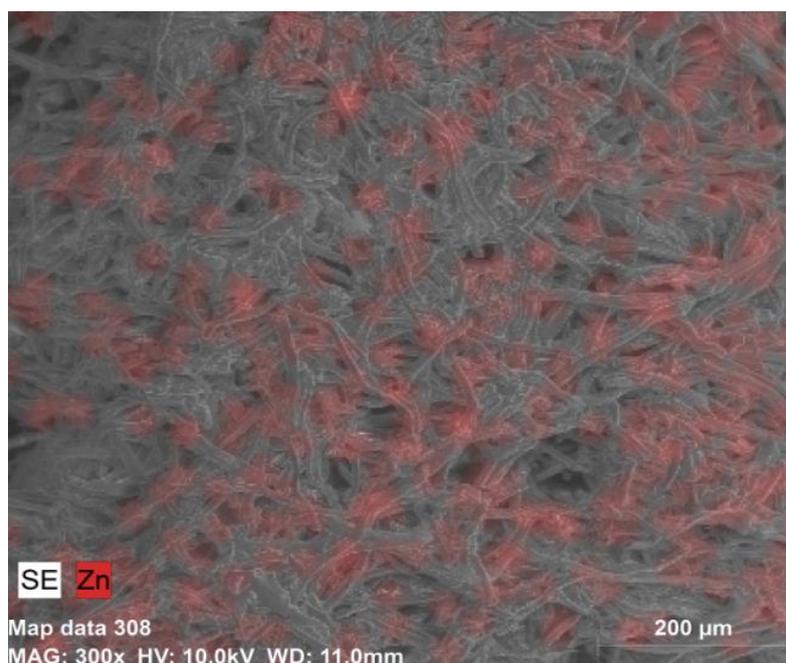


Figure IV.1. Image MEB des nanocomposites ZnO/cellulose

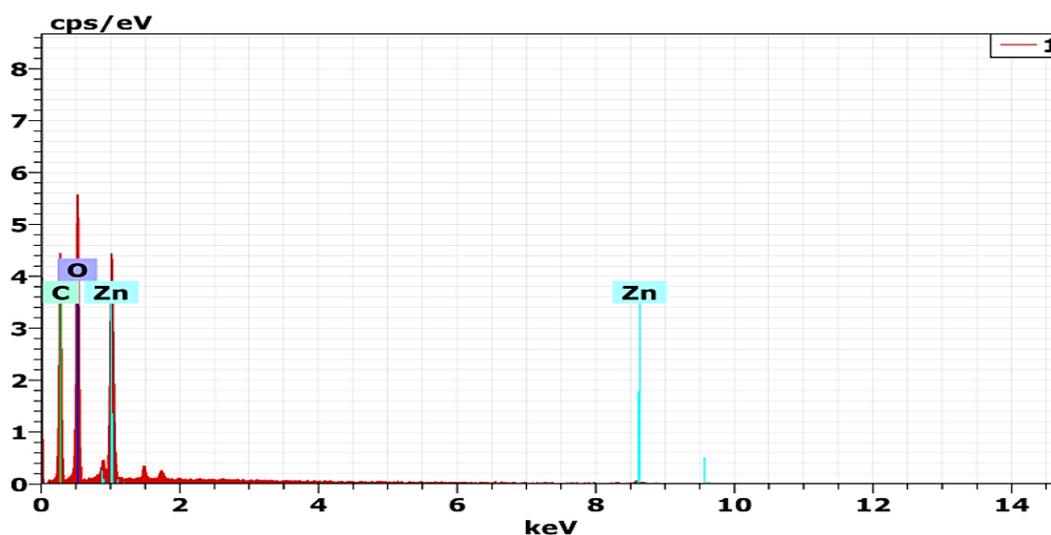


Figure IV.2. Spectre EDX de ZnO/cellulose

L'analyse élémentaire confirme la présence des éléments : Zn, O, C. Le tableau ci-dessous résume la composition chimique des nanocomposites ZnO/cellulose obtenue par analyse EDX :

Tableau IV.1. Résultats obtenus par analyse EDX des nanocomposites ZnO/cellulose

Elément chimique	[at.%]
Carbone	47.00
Oxygène	51.95
Zinc	1.05
Totale	100

IV.1.2.2. Caractérisation par DRX :

La figure IV.3 représente le spectre DRX des nanocomposites ZnO/cellulose.

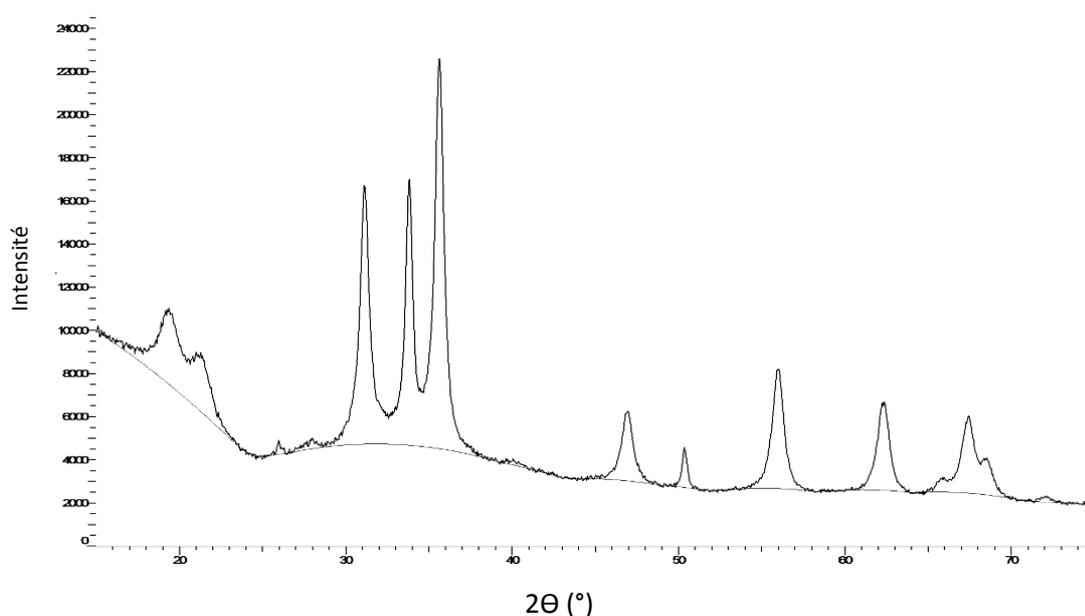


Figure IV.3. Spectre DRX des nanocomposites ZnO/cellulose

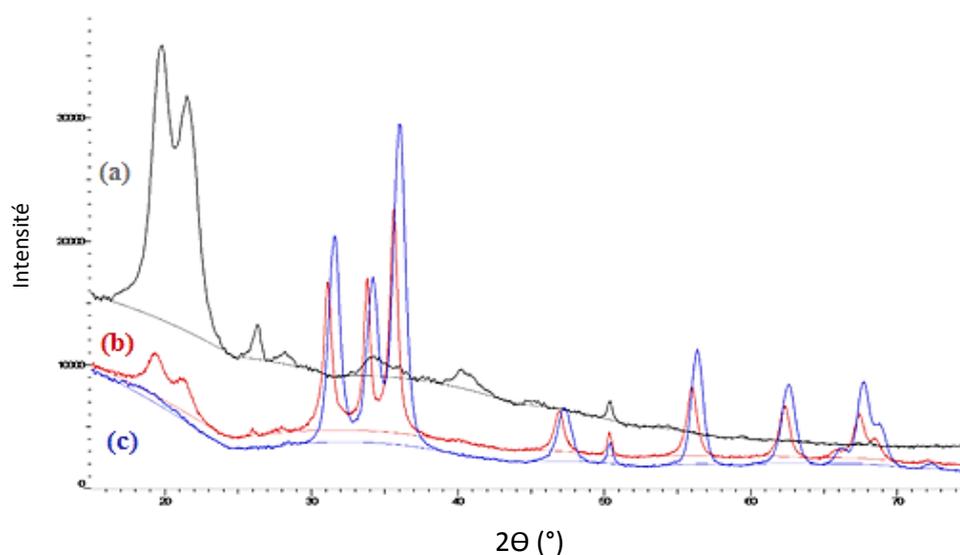


Figure IV.4. Les spectres DRX, (a) : Cellulose C4, (b) : ZnO/cellulose, (c) : ZnO

En comparant les diffractogrammes des nanocomposites avec ceux de ZnO et de la cellulose (Figure IV.4), nous confirmons ainsi la présence de ZnO à la surface des fibres cellulosiques et cela est mis en évidence par le pic caractéristique à $2\theta = 20.03^\circ$ attribué au plan (002) [51].

IV.1.2.3. Caractérisation par IR :

Par ailleurs, une analyse IR des nanocomposites est réalisée. La figure IV.5 représente les spectres IR de cellulose (C4), ZnO/cellulose et ZnO.

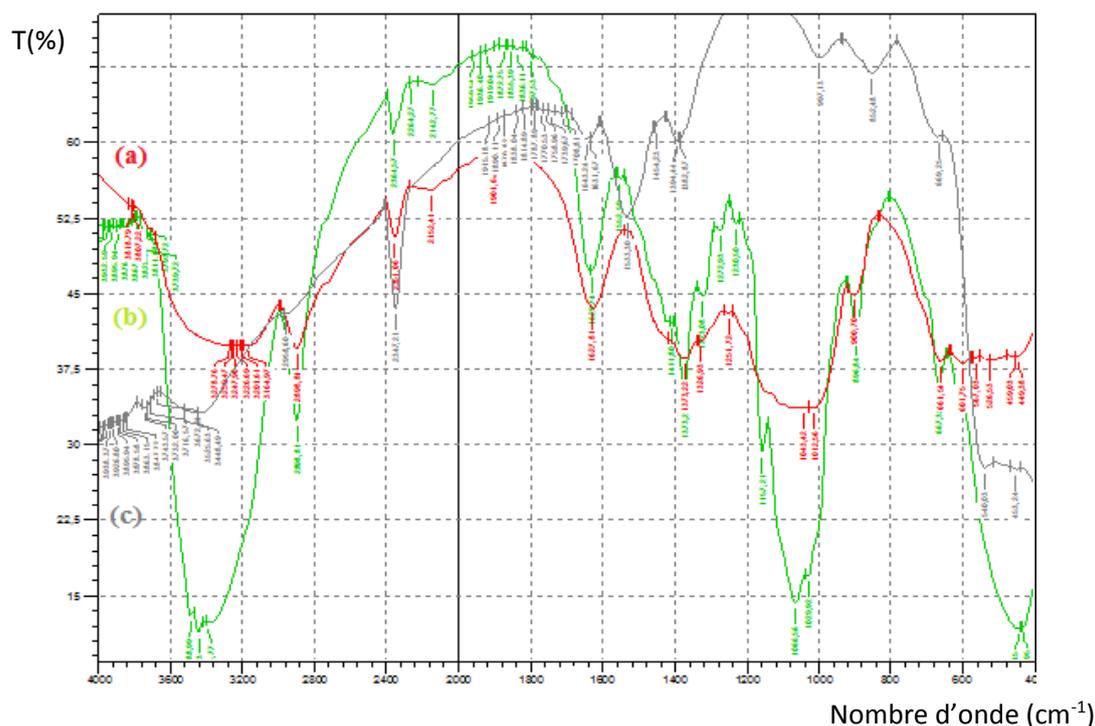


Figure IV.5. Les spectres IR, (a) : Cellulose C4, (b) : ZnO/cellulose, (c) : ZnO

➤ La bande à 473 cm^{-1} dans le spectre (b) confirme la présence de ZnO.

IV.2. Elaboration des nanocomposites ZnS/cellulose :

IV.2.1. Mode opératoire :

Nous avons dissout la cellulose nanocristalline dans une solution de ZnSO_4 pendant 2 h en suivant la même méthode de synthèse de ZnS par voie humide avec un rapport de 2/1 cellulose/ZnS.

➤ Dopage par CuCl_2 :

Nous avons effectué un dopage des nanocomposites ZnS/cellulose par CuCl_2 en suivant le même mode opératoire pour le dopage de ZnS. Nous avons observé une dégradation de l'échantillon car la cellulose se dégrade à une température élevée.

IV.2.2. Caractérisation :

IV.2.2.1. Caractérisation par MEB :

Les figures IV.6. (a) et IV.6. (b) représentent les photos MEB des composites ainsi synthétisés, elles montrent la bonne dispersion de sulfure de zinc à la surface des fibres de cellulose ; les figures IV.6. (c) et IV.6. (d) confirment la présence de zinc et de soufre respectivement sur la surface des fibres cellulosiques.

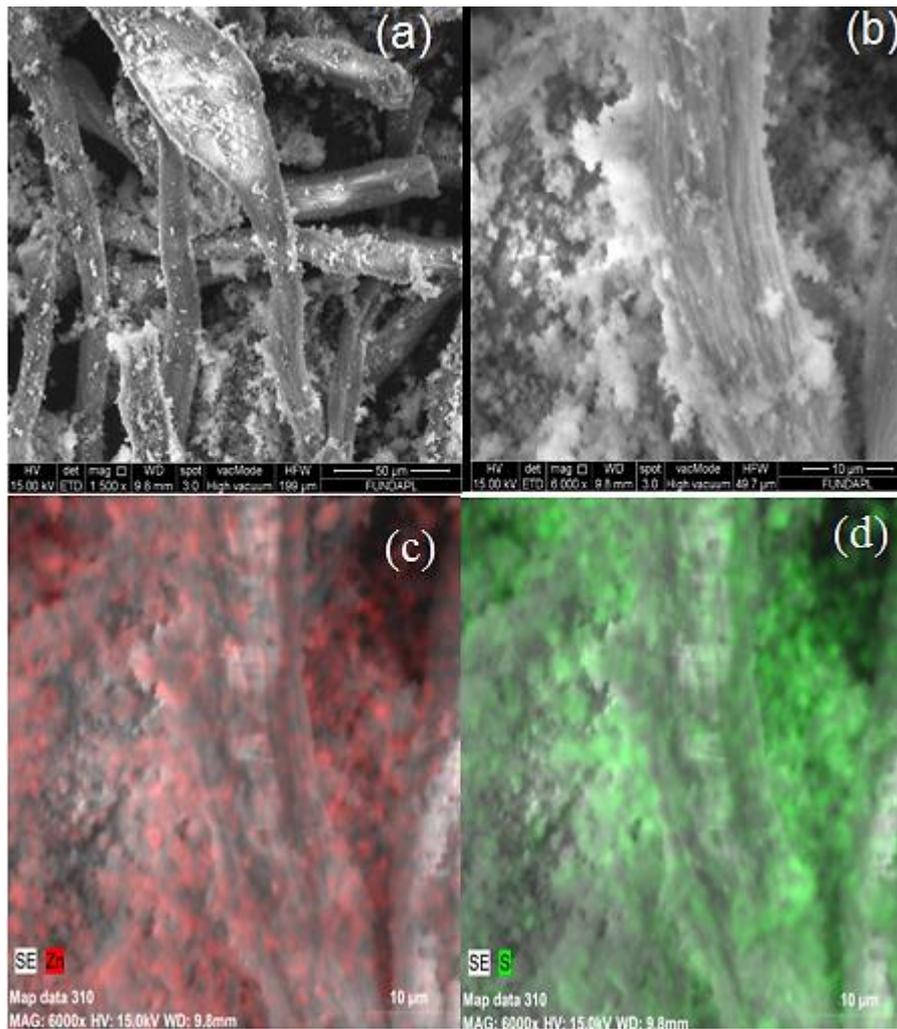


Figure IV.6. Image MEB des nanocomposites ZnS/cellulose

IV.2.2.2. Caractérisation par DRX :

En comparant les diffractogrammes des nanocomposites avec ceux de ZnS et de la cellulose (Figure IV.4), nous confirmons ainsi la présence de ZnS à la surface des fibres cellulosiques [39].

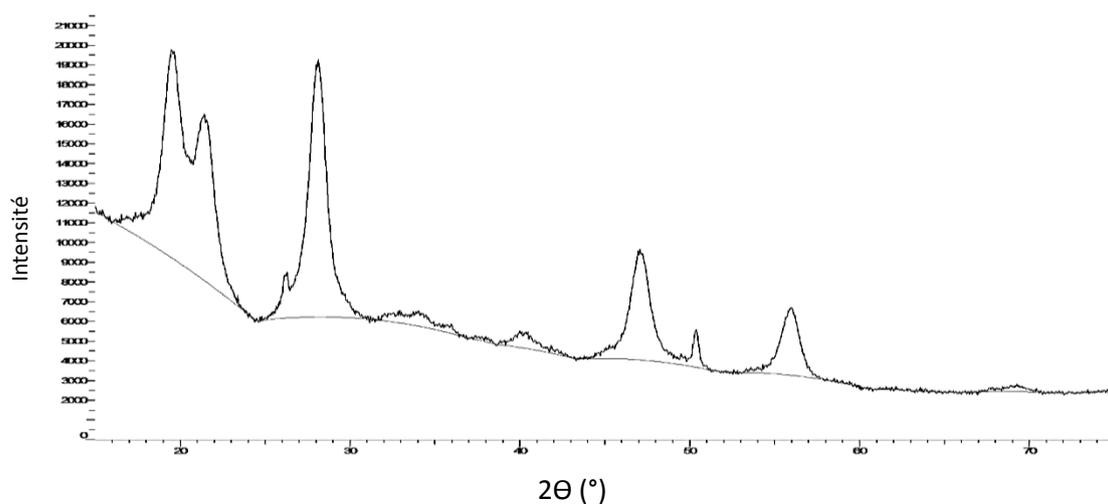


Figure IV.7. Spectre DRX des nanocomposites ZnS/cellulose

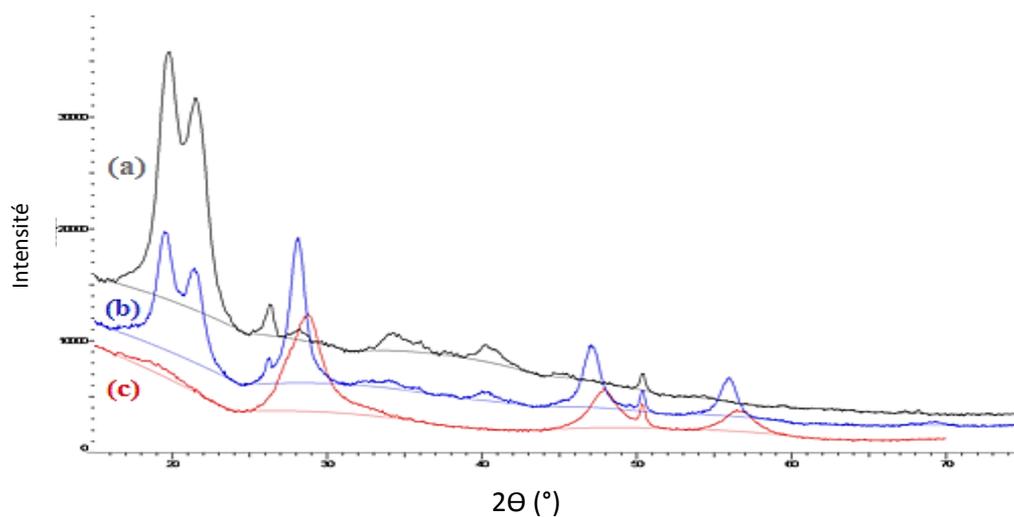


Figure IV.8. Les spectres DRX, (a) : Cellulose C4, (b) : ZnS/cellulose, (c) : ZnS

L'analyse DRX confirme la présence de ZnS à la surface des fibres cellulosiques

IV.2.2.3. Caractérisation par IR :

La figure IV.9 représente les spectres IR de cellulose (C4), ZnS/cellulose et ZnS

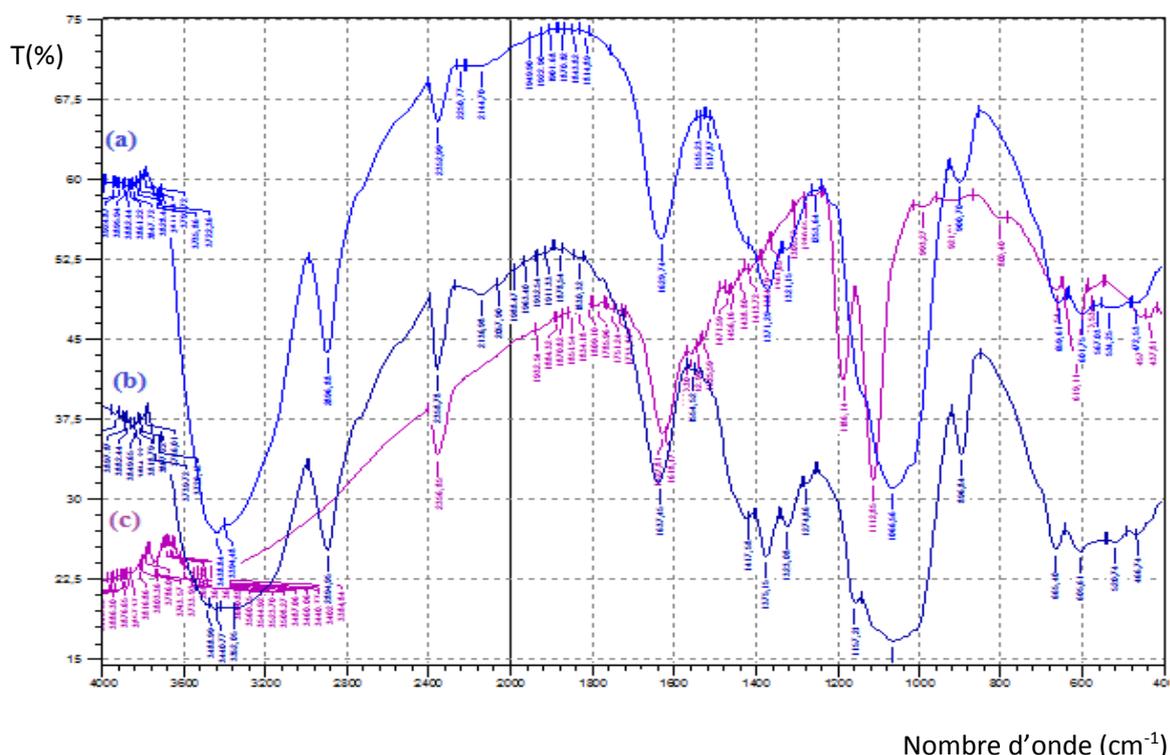


Figure IV.9. Les spectres IR, (a) : Cellulose C4, (b) : ZnS/cellulose, (c) : ZnS

➤ La similarité entre les deux spectres IR (a) et (b) montre que les bandes caractéristiques de ZnS appartiennent au même domaine de vibration de la cellulose.

IV.3. Application :

➤ **Teste de l'activité anti bactérienne des nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose :**

Les mêmes étapes décrites précédemment dans le teste d'activité antibactérienne de ZnO ont été suivies, les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.2 qui montre les zones d'inhibition autour de chaque échantillon comme étant l'effet antibactérien des nanocomposites de ZnO/cellulose et ZnS/cellulose. (Figure IV.10)

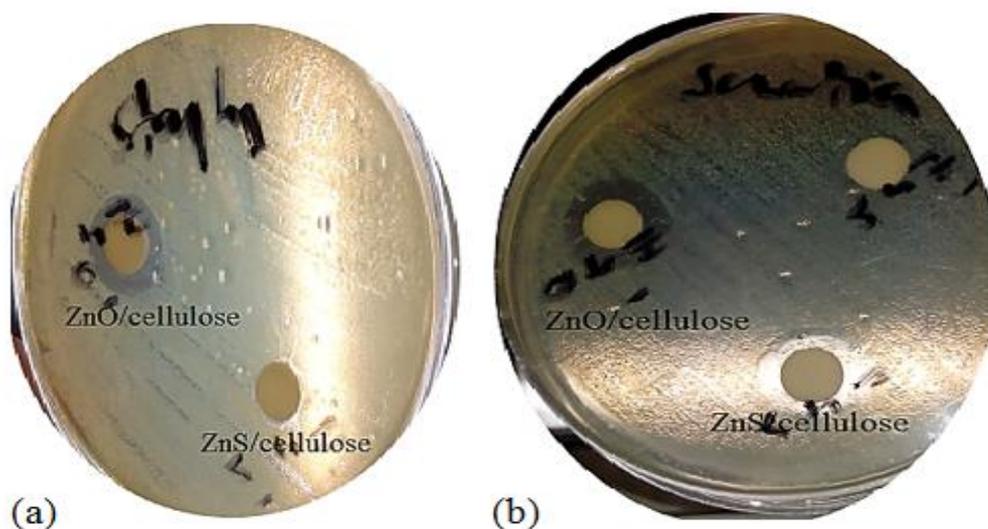


Figure IV.10. Les zones d'inhibition de ZnO/cellulose et ZnS/cellulose contre (a) : *S.aureus* et (b) : *Serratia* avec différentes concentration

Tableau IV.2. Les zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne des nanocomposites de ZnO/cellulose et ZnS/cellulose

	ZnO/cellulose	ZnS/cellulose
E. coli	11 mm	10 mm
S.aureus	12 mm	13 mm
Serratia	13 mm	15 mm
DMSO	-	-

Les résultats du tableau de test de l'activité anti bactérienne de ZnO montrent des différentes zones d'inhibitions sur les plaques de gélose. En effet, on conclut que les nanocomposites de ZnO/cellulose et ZnS/cellulose ont une activité contre les bactéries *E. coli* (Gram négatif) et *S. aureus* (Gram positif) et *Serratia*.

CONCLUSION

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose à base de cellulose extraite de plantes végétales et de déchets.

Dans la première partie de ce mémoire qui concerne l'extraction de la cellulose, l'obtention de la cellulose à partir des trois plantes : Alpha (*Stipa tenacissima*), Samar (*Juncus*), les feuilles et les fruits de platane et à partir de déchets de cheval et de vêtement est réalisée avec succès, ceci est confirmé par les différentes analyses effectuées (FTIR et DRX). En effet, le procédé alcalin se fait en deux étapes de blanchiment par l'hypochlorite de sodium et par le peroxyde d'hydrogène. Par ailleurs, l'obtention de la cellulose à partir de déchets de vêtement est simple à réaliser et dans un temps réduit, très économique et recyclable. La caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) montre que la cellulose obtenue se présente sous deux formes : microfibrille de cellulose (MFC) et nanocristaux de cellulose (NCC). La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) montre que le taux de cristallinité change d'une cellulose à une autre, les zones cristallines dans la cellulose extraite des plantes végétales et majoritaires que les zones amorphes, d'autre part, la caractérisation par DRX d'acétate de cellulose obtenue par acétylation montre la diminution du taux de cristallinité. La modification de la cellulose est confirmée par les différentes analyses effectuées (FTIR et DRX).

Dans la deuxième partie de ce mémoire, des nanoparticules d'oxyde de zinc ont été élaborés par deux méthodes chimiques : la méthode sol-gel et la méthode de précipitation, ce sont des procédés simples, non coûteux et facile à mettre en œuvre. La diffraction des rayons X montre la similarité entre les deux spectres des poudres de ZnO synthétisées par les deux méthodes avec une même structure cristalline hexagonale würtzite. Par ailleurs, les nanoparticules de ZnO montrent des zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne contre les bactéries *E. coli* (Gram négatif) et *S. aureus* (Gram positif). En ce qui concerne les nanoparticules de sulfure de zinc, elles ont été élaborées par deux méthodes : par voie sèche qui donne une structure hexagonale würtzite par contre la voie humide ne donne aucune structure, ces résultats sont confirmés par le DRX. Par conséquent, nous avons constaté que la méthode de préparation des nanoparticules de ZnS influe sur les propriétés de photoluminescence de ce dernier, les nanoparticules de ZnS synthétisées par voie sèche sont photoluminescentes. Par contre, celles qui sont synthétisées par voie humide ne le sont pas mais avec un dopage par CuCl_2 la structure et les propriétés de photoluminescence changent. Ceci est confirmé par l'analyse DRX.

Par ailleurs, les nanoparticules de ZnS synthétisé par voie sèche, par voie humide et ZnS dopé montrent des zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne contre les bactéries *E. coli* (Gram négatif) et *S. aureus* (Gram positif) et *Serratia* comme il a été constaté pour le ZnO.

La troisième partie de ce mémoire consiste à élaborer des nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose. Ceci est réalisé par des méthodes simples dans des milieux aqueux. La caractérisation par MEB de ces nanocomposites à base de cellulose extraite d'alpha montre que les nanoparticules de ZnO et ZnS se présentent à la surface des fibres cellulosiques. La caractérisation DRX confirme la présence des deux constituants. Par ailleurs, les nanocomposites ZnO/cellulose et ZnS/cellulose montrent des zones d'inhibition de l'activité anti bactérienne contre les bactéries *E. coli* (Gram négatif) et *S. aureus* (Gram positif).

CONCLUSION

Cette étude a montré la facilité de mise en œuvre de ces nanocomposites qui présentent des propriétés très intéressantes pour des applications en optoélectronique, en biologie, en médecine ...etc. Des films sous forme de couches minces de ces nanocomposites ont été déposés sur du verre ouvrant ainsi un large domaine d'application.

REFERENCE

- [1] Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A., & Bras, J., "Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils", *Progress in Polymer Science*, (2018).
- [2] Ferreira, F. V., Pinheiro, I. F., Gouveia, R. F., Thim, G. P., Lona, L. M. F. "Functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in biodegradable polymer nanocomposites", *Polymer Composites*, 39, E9–E29, (2017).
- [3] Zimmermann, T., Bordeanu, N., Strub, E., "Properties of Nanofibrillated Cellulose from Different Raw Materials and Its Reinforcement Potential", *Carbohydrate Polymers*, 79, (2010), 1086-1093.
- [4] Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F., Wyman, C.E., "Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery", *Science*, 344(6185), (2014), 1246843-1246843.
- [5] Arbenz, A., Avérous, L., "Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures", *Green Chemistry*, 17(5), (2015), 2626-2646.
- [6] Harholt, J., Suttangkakul, A., Vibe Scheller, H., "Biosynthesis of Pectin", *Plant Physiology*, 153(2), (2010), 384-395.
- [7] Chen, H., "Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose" *Biotechnology of Lignocellulose*, Springer, Dordrecht, (2014), 25-71.
- [8] Borysiak, S., & Grzabka-Zasadzińska, A. "Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystals and their application in chitosan/nanocellulose composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 133(3), (2015).
- [9] Jonoobi, M., Aitomäki, Y., Mathew, A.P., Oksman, K., "Thermoplastic Polymer Impregnation of Cellulose Nanofibre Networks: Morphology, Mechanical and Optical Properties", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 58, (2014), 30-35.
- [10] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P., Bohn, A., "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material", *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), (2005), 3358-3393.
- [11] Haddadou Imane., "Etude des propriétés des membranes cellulosiques issues de différentes espèces de bois algériens", université de BOUMERDES, (2014-2015).
- [12] Peciulyte, A., Karlström, K., Larsson, P. T., Olsson, L., "Impact of the supramolecular structure of cellulose on the efficiency of enzymatic hydrolysis", *Biotechnology for Biofuels*, 8(1), (2015).
- [13] Berlioz., Sophie., "Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant : Application aux matériaux nano composites" , (Avril 2008).
- [14] Florent., Fischer., "Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques", (Mai 2007).
- [15] Privas Edwige., "Matériaux ligno-cellulosiques : Elaboration et caractérisation", (Jan 2014).

REFERENCE

- [16] Maximilian Carl Ludwig Althausse., “process of obtaining hydrocellulose”, Specification forming part of Letters Patent, No. (679),(203), (Juin 1901).
- [17] Kunze, J., Fink, H.-P., “Structural Changes and Activation of Cellulose by Caustic Soda Solution with Urea”, *Macromolecular Symposia*, 223(1), (2005), 175-188
- [18] Peydecastaing, J., Vaca-Garcia, C., & Borredon, E., “Bi-acylation of cellulose: determining the relative reactivities of the acetyl and fatty-acyl moieties”, *Cellulose*, 18(4), (2011), 1015-1021.
- [19] Budtova, T., Navard, P., “Cellulose in NaOH-water based solvents: a review. *Cellulose*”, 23(1), (2015), 5-55.
- [20] Yan, L., Gao, Z., “Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution”, *Cellulose*, 15(6), (2008), 789-796.
- [21] Wei, W., Meng, F., Cui, Y., Jiang, M., Zhou, Z., “Room temperature dissolution of cellulose in tetra-butylammonium hydroxide aqueous solvent through adjustment of solvent amphiphilicity”, *Cellulose*, 24(1), (2016), 49-59.
- [22] Rebière, J., Heuls, M., Castignolles, P., Gaborieau, M., Rouilly, A., Violleau, F., Durrieu, V., “Structural modifications of cellulose samples after dissolution into various solvent systems”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, w<408(29), (2016), 8403-8414.
- [23] Zhou, X., Lin, X., White, K. L., Lin, S., Wu, H., Cao, S., Chen, L., “Effect of the degree of substitution on the hydrophobicity of acetylated cellulose for production of liquid marbles”, *Cellulose*, 23(1), (2016), 811-821.
- [24] Zheng Tan, Ewing, NJ (US) ., Maurice Gerard Lynch, Waterloo (BE) ., Michael Sestrick, Yardley, PA (US) ., Nadia Yaranossian, Bruxells (BE)., “stabilizer composition of microcrystalline cellulose and carboxymethylcellulose , method for making , and uses”, (2018).
- [25] Raymond, C., “Handbook of pharmaceutical excipients”, sixth edition, pharmaceutical press, (2009), p 130.
- [26] George, J., & S N, S., “Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications”, *Nanotechnology, Science and Applications*, 45, (2015).
- [27] Salameh Yusra., “Methods Of Extracting Cellulosic Material From Olive Pulp”, An-Najah National University Faculty of Graduate Studies, Palestine, (2009).
- [28] Kopania, E., WIETECHEA, J., CIECHANSKA D., “Studies on Isolation of Cellulose fibres from Waste Plant Biomass”, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, Vol. 20, No.6B (96), (2012), 167-172.
- [29] Chen, J. T., Wang, J., Zhuo, R. F., Yan, D., Feng, J. J., Zhang, F., Yan, P. X., “The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process”, *Applied Surface Science*, 255(7), (2009), 3959-3964.

REFERENCE

- [30] Alioune Aidara Diouf., “Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de zno épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l’aide du modèle d’ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de zno dopés par des impuretés magnétiques“, (Juin 2018).
- [31] T. Jannanea , M. Manoua a , A. Liba, N. Fazouan a , A. El Hichou b , A. Almaggoussi b , A. Outzourhit c , M. Chaik c., “Sol-gel Aluminum-doped ZnO thin films: synthesis and characterization”, 8 (1) (2017) 160-168.
- [32] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., Juan, J. C., “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review“, Water Research, 88, (2016), 428-448.
- [33] Bae, J. Y., Park, S. N., “Evaluation of anti-microbial activities of ZnO, citric acid and a mixture of both against Propionibacterium acnes”, International Journal of Cosmetic Science, 38(6), (2016), 550-557.
- [34] Negin, C., Ali, S., Xie, Q., “Application of nanotechnology for enhancing oil recovery: A review”, Petroleum, 2(4), (2016), 324-333.
- [35] N’konou, K., Haris, M., Lare, Y., Baneto, M., Napo, K., “Effect of barium doping on the physical properties of zinc oxide nanoparticles elaborated via sonochemical synthesis method”, Pramana, 87(1), (2016).
- [36] Arab Louiza., “Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes“, (Novembre 2012).
- [37] Chaliha, C., Nath, B. K., Verma, P. K., & Kalita, E., “Synthesis of functionalized Cu:ZnS nanosystems and its antibacterial potential”, Arabian Journal of Chemistry, (May 2016).
- [38] Pathania, D., Kumari, M., & Gupta, V. K., “Fabrication of ZnS-cellulose nanocomposite for drug delivery, antibacterial and photocatalytic activity”, Materials and Design, 87, (2015), 1056-1064.
- [39] Yin, L.-W., Bando, Y., Zhan, J.-H., Li, M.-S., Golberg, D., “Self-Assembled Highly Faceted Wurtzite-Type ZnS Single-Crystalline Nanotubes with Hexagonal Cross-Sections”, Advanced Materials, 17(16), (2005), 1972-1977.
- [40] Dong, M., Zhang, J., Yu, J., “Effect of effective mass and spontaneous polarization on photocatalytic activity of wurtzite and zinc blende ZnS“, APL Materials, 3(10), (2015), 104404.
- [41] Samson, O. Adeosun., Lawal, G. I., Sambo, A. Balogun., Emmanuel, I. Akpan., “Review of Green Polymer Nanocomposites” Vol. 11, No.4, (2012), pp.385-416.

REFERENCE

- [42] Charles Chikwendu Okpala., “Nanocomposite-An Overview”, Department of Industrial/Production Engineering, Nnamdi Azikiwe University, P.M.B.5025 Awka, Anambra State, Nigeria. Volume 8, Issue 11 (October 2013), PP. 17-23
- [43] Saliha CHAOUI., “Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale“, (Juin 2018).
- [44] Susan Azizi, Mansor Ahmad, Mahnaz Mahdavi, Sanaz Abdolmohammadi., “Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activities of ZnO Nanoparticles/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites”, Vol 8, No 2, (2013).
- [45] Aizi Djamel Eddine., “Extraction, caractérisation morphologique, physico-chimique et mécanique des fibres caulinaires de *Retama monosperma* L.Boiss“, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed Boudiaf, (2016 / 2017).
- [46] Privas Edwige., “Matériaux ligno-cellulosiques : Elaboration et caractérisation“, (Juin 2014).
- [47] Hongzhang, Liying ., Sun, Lawther, Banks ., “Comparative study of water-soluble and alkali-soluble hemicelluloses from perennial ryegrass leaves (*Lolium persee*)”, Carbohydrate Polymers, 67(1), (2007), 56-65.
- [48] Lin, N., Huang, J., Chang, P. R., Feng, J., & Yu, J., “Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in polylactic acid”, Carbohydrate Polymers, 83(4), (2011), 1834–1842.
- [49] Saravanan, R., Sacari, E., Gracia, F., Khan, M. M., Mosquera, E., & Gupta, V. K., “Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes”, Journal of Molecular Liquids, 221, (2016), 1029–1033.
- [50] Ko, H.U., John, A., Mun, S., Im, J., Kim, J., “Preparation and characterization of Cellulose-ZnO nanolayer film by blending method. Macromolecular Research”, 23(9), (2015), 814-818.
- [51] Minghao Jiaa., Xiaogang Zhanga., Jiajia Wenga., Jie Zhanga., Meifang Zhang., “Protective coating of paper works: ZnO/cellulose nanocrystal composites and analytical characterization”, Elsevier Masson SAS, (2019)
- [52] Linlin Zhong., Kyusik Yun., “Graphene oxide-modified ZnO particles: synthesis, characterization, and antibacterial properties”, International journal of nanomedicine, (2015).