

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIER ET DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Laboratoire de recherche Physique Chimie Moléculaire et Macromoléculaire
(LCPMM)



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Chimie Appliquée

THEME

**Isolation de la cellulose à partir de la farine du bois et
préparation des nanocomposites PMMA/Cellulose et
PMMA/Cellulose-g-MMA**

PRESENTE PAR

AIT OUADDOUR Manel et BERDAOUI Amel

Mémoire soutenu le 1 Octobre 2019 devant les membres du jury

M. KARS	Président	MCA	Univ. Blida 1
A.BESSI	Examinatrice	MCB	Univ. Blida 1
S. HAMMANI	Encadreur	MCA	Univ. Blida 1

BLIDA, Octobre 2019.

Résumé

Les résidus lignocellulosiques peuvent être valorisés par l'extraction des nanoparticules de la cellulose par l'utilisation des procédés économiques et environnementaux. Les micro/nanocelluloses sont utilisées comme renforcement des matrices polymériques pour améliorer leurs performances. Dans cette étude, une nouvelle méthode d'extraction de micro/nanocristaux de cellulose (CNC) basée sur le prétraitement au solvant eutectique profond (DES) de la sciure de bois avec le bromure de tetrabutylammonium et d'éthylène glycol. Suivi par un procédé de blanchiment utilisé pour enlever l'hémicellulose et la lignine. Les micro/nanocelluloses ont été traitées en surface avec du méthacrylate de méthyle (MMA) pour une meilleure dispersion dans la matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Des composites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA ont été préparés par mélange en solution et polymérisation ex-situ respectivement. L'extraction et le traitement de surface de la CNC ont été confirmés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et Diffraction des Rayons X (DRX) où la taille des CNC extraites a été déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). La dispersion des particules de la cellulose dans la matrice PMMA et la taille des particules cellulosiques, ont été analysées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'analyse par DRX a montré une diminution de l'indice de cristallinité après greffage. La spectrophotométrie UV-Vis a été utilisé pour déterminer les propriétés optiques des composites préparés. Un changement des propriétés optiques a été observé après l'ajout de la charge cellulosique.

Mots-clés:

DES, cellulose, micro/nanocellulose, micro/nanocomposite, poly méthacrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, modification chimique, agglomération, greffage.

Abstract

Lignocellulosic residues can be valued by the extraction of cellulose nanoparticles by the use of economic and environmental processes. Micro/nanocelluloses are used as reinforcement of polymeric matrices to improve their performance. In this study, a new method of extraction of cellulose micro/nanocrystals (CNC) based on deep eutectic solvent (DES) pretreatment of sawdust with tetrabutylammonium bromide and ethylene glycol. Followed by a bleaching process used to remove hemicellulose and lignin. In order to improve the dispersion of micro/nanocellulose in the matrix PMMA, the methyl methacrylate (MMA) was grafted on the cellulosic surfaces. Composites PMMA/cellulose and PMMA/cellulose-g-MMA were prepared by solution mixing and ex-situ polymerization respectively. The extraction and surface treatment of the CNC were confirmed by Fourier Transform InfraRed (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD) spectroscopy. The size of the extracted CNCs was determined by dynamic light scattering (DLS). The dispersion of the cellulose particles in the PMMA matrix and the size of the cellulosic particles were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the UV–Vis spectrophotometry was used to determine the optical properties of the composites prepared. A change in optical properties was observed after the addition of the cellulosic filler. XRD analysis showed a decrease in the crystallinity index after grafting of MMA on cellulose surface.

Key words: DES, cellulose, micro/nanocellulose, micro/nanocomposites, poly methyl methacrylate, methyl methacrylate, chemical modification, agglomeration, grafting.

ملخص:

يمكن تثمين المخلفات اللينوسليلوزيك عن طريق استخراج جسيمات النانو سليلوز باستخدام عمليات اقتصادية وصديقة للبيئة. يتم استخدام ميكرو/النانو سلولوز كتعزيز للمصفوفات البوليميرية لتحسين أدائها. في هذه الدراسة، تم استخدام طريقة جديدة لاستخراج بلورات ميكرو/نانو السليلوز من نشارة الخشب بالاعتماد على معالجة سابقة باستعمال المذيبات سهلة الانصهار العميق؛ المتكون من كلوريد رباعي بوتيل الأمونيوم وجليكول الإيثيلين. بعد ذلك، تم استخدام عملية التبييض لإزالة الهيميسليلوز والجنين. تمت معالجة سطح ميكرو/نانو سلولوز باستخدام ميثاكريلات الميثيل لتحسين الانتشار في مصفوفة متعدد ميثاكريلات الميثيل.

تم تحضير متعدد ميثاكريلات الميثيل/السليلوز ومركبات متعدد ميثاكريلات الميثيل/السليلوز-م-ميثاكريلات الميثيل عن طريق خلط المحلول والبلورة خارج الموضع. وقد تم التأكيد من بلورات النانو سليلوز المستخرجة ومعالجة السطح بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية-اكس، بينما تم التأكد من حجم بلورات النانو سليلوز باستخدام تشتت الضوء الديناميكي

بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح تم تحليل حجم وتوزيع جزيئات السليلوز في مصفوفة متعدد ميثاكريلات الميثيل، في حين استخدام مقياس الطيف الضوئي لتحديد الخصائص البصرية للمركبات المحضرة. وقد لوحظ تغير في الخصائص البصرية بعد إضافة شحنة السليلوز. أظهر تحليل الأشعة السينية-اكس انخفاض في مؤشر البلورة بعد التطعيم

الكلمات المفتاحية: المذيبات سهلة الانصهار العميق، سليلوز، ميكرو/نانو سليلوز، مركبات الميكرو/ النانومترية، متعدد ميثاكريلات الميثيل، ميثاكريلات الميثيل، التعديل الكيميائي، التكتل، التطعي

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous remercions dieu le tout puissant pour nous avoir éclairé le bon chemin, et pour toute la volonté et le courage qu'il nous a données pour l'achèvement de ce travail.

*En second lieu, nous tenons à saisir cette occasion pour adresser nous vifs remerciements et nous profonde reconnaissance, à monsieur **R. BELAL** directeur de laboratoire de recherche physique chimie moléculaire et macromoléculaire (L.CPMM) de nous avoir accueillies au sein de son laboratoire.*

*Nos vifs remerciements vont également à monsieur **M. KARS** pour avoir bien voulu accepter de présider le jury, et à madame **A. BESSI** pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Notre plus grande gratitude va à monsieur **S. HAMMANI** pour son encadrement, sa disponibilité, son encouragement tout au long de cette recherche et sa confiance qu'il nous a accordée. Nous avons bien apprécié l'autonomie qu'il nous a accordée et ses précieux conseils qui ont contribué à améliorer la qualité de ce travail.*

*Nous remercions également profondément monsieur **A. BOULAHOUACHE** le chef département de chimie, pour sa gentillesse et tout son aide pendant le cursus universitaire. C'est un homme au grand cœur, toujours présent à l'écoute.*

Ainsi, que les enseignants et le corps administratif de la faculté des sciences pour la richesse et la qualité de leurs enseignements et les efforts consentis pour nous assurer une formation de qualité.

Enfin, nous tenons à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de département de chimie pour leur patience et les bons moments passés durant notre cursus universitaire qui ne pourront que rester inoubliables pour nous. Ainsi que, toutes les personnes qui nous ont aidés et guidés pendant cette période de travail.

Dédicace

*Avec l'aide de Dieu, j'ai pu réaliser ce modeste travail que
Je dédie A :*

*À la précieuse personne de ce monde. Ma chère mère, la lanterne qui éclaire
mon chemin, que je ne pourrai pas accomplir correctement, quoi que je lui
donne. A ma chère mère que Dieu la récompense.*

*Mon très cher père l'homme le plus parfait dans le monde. Le signe d'amour et
gratitude pour tous les soutiens et sacrifices dont il a fait preuve à mon égard.
Que Dieu vous protège et vous réserve une longue vie pleine de bonheur et de
santé.*

*Mes chères sœurs « Hannia, Selma et Sarah », mon frère « Mohamed »,
Mes meilleures copines « Imene, Meriem, Nabila, Yousra, F.Zahra, Ryma,
Djaouida ».*

*Ma meilleur Tante « Alia » et sa fille « Fedwa », mes chères cousins
« Khadidja, Abd el Djalil et Nabil »*

Mon Agréable binôme « Manel »

A tous ma 2eme famille « groupe tournage » mes collègues de la promotion.

Amel

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents, qui sans eux, je ne pourrais pas être la personne que je suis aujourd'hui. Je tiens à les remercier pour leur soutien durant toutes mes années d'études, leur réconfort moral et leurs sacrifices illimités que dieu les récompense.

À mon frère, 'Anis' et mes sœurs 'Wissem' et 'Ikram', que je ne remercierai jamais assez pour leur soutien.

À mon adorable binôme 'Amel' pour tous les bons et les difficiles moments passés ensemble et à sa famille.

À mes très chères amies, mes complices de laboratoire et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Manel

Abréviations

Ils	Liquides ioniques
IL	Liquide ionique
DESs	Solvants eutectiques profonds
DES	Solvant eutectique profond
PMMA	Polyméthacrylate de méthyl
MMA	Méthacrylate de méthyl
UV	Ultraviolet
PLA	Poly lactique acide
CNF	Cellulose nanofibrils
TIPS	Séparation de phase induite thermiquement
LCST	Température de solution critique inférieure
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
ATG	Analyse thermogravimétrique
DMA	Analyse mécanique dynamique
T _g	Température de transition vitreuse
MEB	Microscope électronique à balayage
TS	Résistance à la traction
EM	Module élastique
E	Pourcentage d'allongement

HBD	Donneur de liaisons hydrogène
HBA	Accepteur de liaisons hydrogènes
HBDs	Donneurs de liaisons hydrogènes
DLS	Diffusion Dynamique de la Lumière
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier
ATR	Réflectance Totale Atténuée
DRX	Diffraction des rayons X
g	Greffé
ChCl	Chlorure de choline
TBABr	Bromure de Tétrabutylammonium
EG	Ethylène glycol
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EDX	Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Énergie
Vis	Visible
MCNC	Cellulose nanocristalline-g-MMA
CNC	Cellulose nanocristalline

Symboles

%	Pourcentage
°C	Degré Celsius
°	Degré
g/cm ³	Gramme par centimètre cube
Nm	Nanomètre
d (H)	Diamètre hydrodynamique
D	Coefficient de diffusion en translation
K	Constante de Boltzmann
T	Température
η	Viscosité
Cm	Centimètre
G	Gramme
N	Ordre de la réflexion
λ	Longueur d'onde
θ	Angle de Bragg
mA	Milliampère
kV	Kilovolt
>	Supérieur
kHz	Kilohertz
A	Absorbance
E	Coefficient d'absorption molaire
L	Largeur de cuve
C	Concentration
μm	Micromètre
v/v	Volume/volume
ml	Millilitre
g/mol	Gramme par mole
pH	Potentiel hydrogène
H	Heure
w/v	Poids/volume
w/w	Poids/poids

H	Humidité
m	Masse
D	Densité
R	Rendement
GY	Rendement de greffage
GE	Efficacité de greffage
TC	Conversion totale du monomère en polymère
IC	Indice de cristallinité
L	Taille des cristaux
B	Largeur à demi hauteur du pic principal de diffraction

Liste des figures

Figure I.1.	Structures typiques de la cellulose, la lignine et l'hémicellulose dans la biomasse lignocellulosique	2
Figure I.2.	La structure moléculaire de la cellulose	3
Figure I.3.	La structure de MMA et PMMA	7
Figure II.1.	Granulométrie par diffusion dynamique de la lumière HORIBA SZ-100	17
Figure II.2.	a) Spectrophotomètre JASCO FT/IR- 4100, b) Pastilleuse Hydraulique- GS01152	18
Figure II.3.	Diffractomètre de rayon X- D2 PHASER	20
Figure II.4.	Sonicateur ELMA S10 Ultrason	21
Figure II.5.	Microscope électronique à balayage QUANTA 650	22
Figure III.1.	Sciure de bois dans eau/éthanol	26
Figure III.2.	Montage de préparation de solvant eutectique profond	27
Figure III.3.	Montage d'extraction de la cellulose	28
Figure III.4.	Montage de filtration sous vide	29
Figure III.5.	Photographie de a) sciure de bois, b) cellulose blanchit	30
Figure III.6.	Photographie de a) cellulose, b) cellulose après modification de surface modification	31
Figure III.7.	Organigramme montre le protocole de préparation des micro/nanocomposites	33
Figure IV.1.	Spectre infrarouge de DES	37
Figure IV.2.	Histogramme de la taille de la cellulose en suspension	39
Figure IV.3.	Spectre infrarouge a) pin sylvestre et b) cellulose	42
Figure IV.4.	Spectres infrarouges a) cellulose, b) MMA et c) cellulose-g-MMA	44
Figure IV.5.	Diffractogrammes des rayons X de Cellulose et Cellulose-g-MMA	45
Figure IV.6.	Spectroscopie infrarouge a) PMMA film, b) PMMA/cellulose micro/nanocomposite film, c) PMMA/cellulose-g-MMA micro/nanocomposite film	48

Figure IV.7.	Micrographie MEB a) PMMA/cellulose 0,5%, b) PMMA/cellulose-g-MMA 0,5% (5 et 1 μm)	50
Figure IV.8.	Micrographie MEB a) PMMA/cellulose 3% (3 et 1 μm), b) PMMA/cellulose-g-MMA 3% (3 et 2 μm)	51
Figure IV.9.	Micrographie MEB a) PMMA/cellulose 5% (100 et 10 μm), b) PMMA/cellulose-g-MMA 5% (100 et 1 μm)	52
Figure IV.10.	Micrographie MEB a) PMMA/cellulose 7%, b) PMMA/cellulose-g-MMA 7% (10 μm)	53
Figure IV.11.	Micrographie MEB de fibre de cellulose dans la matrice PMMA	54
Figure IV.12.	Spectre EDX du micro/nanocomposite PMMA/cellulose	55
Figure IV.13.	Spectres d'absorbances des nanocomposites a) PMMA/cellulose, b) PMMA/cellulose-g-MMA	57

Liste des tableaux

Tableau III.1. Produit chimique utilisé dans la macération	25
Tableau III.2. Liste des produits chimiques utilisés dans la préparation de DES	27
Tableau III.3. Liste des produits chimiques utilisés pour le blanchiment	29
Tableau III.4. Produits utilisés pour le greffage	31
Tableau III.5. Produit utilisé pour la fabrication des nanocomposites	32
Tableau III.6. Liste de compositions préparées	34
Tableau IV.1. Les bandes caractéristiques de bois	43
Tableau IV.2. Données expérimentales des diffractogrammes de Cellulose et Cellulose-greffée	46
Tableau IV.3. Éléments présents dans le micro/nanocomposite PMMA/cellulose	56
Tableau IV.4. Variation de l'absorbance en fonction de la charge cellulosique CNC et MCNC	58

Table de matières

Résumé

Remerciement

Dédicaces

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Symboles

Abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.	Introduction	1
I.2.	Biomasse.....	1
I.3.	Le bois.....	1
I.3.1.	La cellulose.....	2
I.3.2.	L'hémicellulose.....	3
I.3.3.	La lignine.....	4
I.3.4.	Les extractibles.....	4
I.4.	Extraction de la cellulose.....	5
I.5.	Les polymères	6
I.5.1.	Le poly méthacrylate de méthyle.....	7
I.6.	Modification de la cellulose.....	8

I.7.	Nanocomposite	9
I.7.1.	Mélange Polymère / Cellulose.....	10

Chapitre II : Techniques d'extraction et de caractérisation

II.1.	Introduction	14
II.2.	Méthode d'extraction de la cellulose	14
II.2.1.	Solvant eutectique profond.....	14
II.3	Méthodes de caractérisations	15
II.3.1.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	16
II.3.2.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)...	17
II.3.3.	Spectroscopie à Réflectance Totale Atténuée (ATR).....	18
II.3.4.	Diffraction des Rayons X (DRX).....	19
II.3.5.	Sonication.....	20
II.3.6.	Microscope électronique à balayage (MEB).....	21
II.3.7.	Spectrophotométrie UV-Vis.....	22

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1.	Introduction.....	25
III.2.	Préparation physique de la sciure de bois de pin sylvestre.....	25
III.3.	Extraction des extractibles par macération alcoolique.....	25
III.3.1.	Produits utilisés	25
III.3.2.	Protocole expérimental.....	26
III.4.	Prétraitement chimique de la sciure de bois de Pinus Sylvestris par DES	26

III.4.1.	Préparation de DES.....	26
III.4.2.	Produits utilisés.....	26
III.4.3.	Protocole expérimental.....	27
III.5	Extraction de la cellulose par DES.....	28
III.5.1.	Protocole expérimental.....	28
III.6.	Procédé de blanchiment.....	29
III.6.1.	Produits utilisés.....	29
III.6.2.	Protocole expérimental.....	30
III.7.	Traitement de surface de cellulose avec du méthacrylate de méthyle	30
III.7.1.	Produits utilisés.....	30
III.7.2.	Protocole expérimental	31
III.8.	Fabrication des micro//nanocomposites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA.....	32
III.8.1.	Produit utilisé	32
III.8.2.	Préparation de film PMMA.....	32
III.8.3.	Mélange PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA.....	32

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1.	Introduction.....	36
IV.2.	Caractéristique de DES	36
IV.2.1.	Mesure de pH	36
IV.2.2.	Détermination de la densité.....	36
IV.2.3.	Caractérisation Infrarouge.....	37

IV.3. Détermination de taux d'humidité et perte de masse.....	38
IV.4. Calcul de rendement	38
IV.5. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	39
IV.6. Estimation des paramètres de greffage.....	40
IV.7. Caractérisation de substrat cellulosique.....	41
IV.7.1. Caractérisation Infrarouge.....	41
IV.7.2. Caractérisation par diffraction de rayon X	44
IV.8. Caractérisation des micro/nanocomposites.....	47
IV.8.1. Caractérisation Infrarouge.....	47
IV.8.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	49
IV.8.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	55
IV.8.4. Propriétés optiques anti- UV.....	56

Conclusion générale

Références bibliographiques

Introduction générale

L'utilisation des biomasses lignocellulosiques, source renouvelable et naturelle, issue de déchets forestiers et des résidus agricoles, peut aider à diminuer l'empreinte carbone des plastiques et leur proportion dans les déchets solides municipaux [1,2]. Le bois a attiré l'attention des chercheurs du fait de la prise de conscience croissante de l'environnement mondial, des concepts de durabilité et de l'écologie industrielle, ainsi que la possibilité de l'utiliser comme matière première pour les bioplastiques et les produits biochimiques.

Le bois est un composite naturel composé de trois principaux biopolymères, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Il contient jusqu'à 50% de cellulose semi-cristalline rigide incrustée dans des hémicelluloses amorphes et de la lignine ; la cellulose a été énormément utilisée comme source de matière première. Il existe un certain nombre de méthode pour extraire les fibres de cellulose de la biomasse de bois [3].

Un large éventail d'approches de prétraitement de la biomasse lignocellulosique a été proposé au cours des dix dernières années. Ils peuvent être classés en processus biologiques, chimiques, physiques et thermiques. Le prétraitement chimique est l'option la plus prometteuse, avec le développement de la chimie verte, plusieurs chercheurs sont d'avantage concentrés sur la découverte et l'application de solvants verts (hydrolyse acide diluée, procédé aux organosolv, liquides ioniques ...) [4].

Les liquides ioniques (ILs), ont attiré une grande attention en tant que classe de solvants verts, mais malgré leurs efficacités les liquides ioniques ont des limites, telles que la toxicité, la faible biodégradabilité et le coût élevé. Pour surmonter les limites des liquides ioniques, des solvants eutectiques profonds (DESs) sont apparus comme une nouvelle alternative, les DESs suscitent de plus en plus d'attention dans le domaine de la chimie pour l'extraction et la séparation des composés cibles de divers échantillons [5].

Depuis la prise de conscience écologique mondiale, la science et l'industrie s'intéressent au nouveau biomatériau qu'est la cellulose. L'incorporation de la

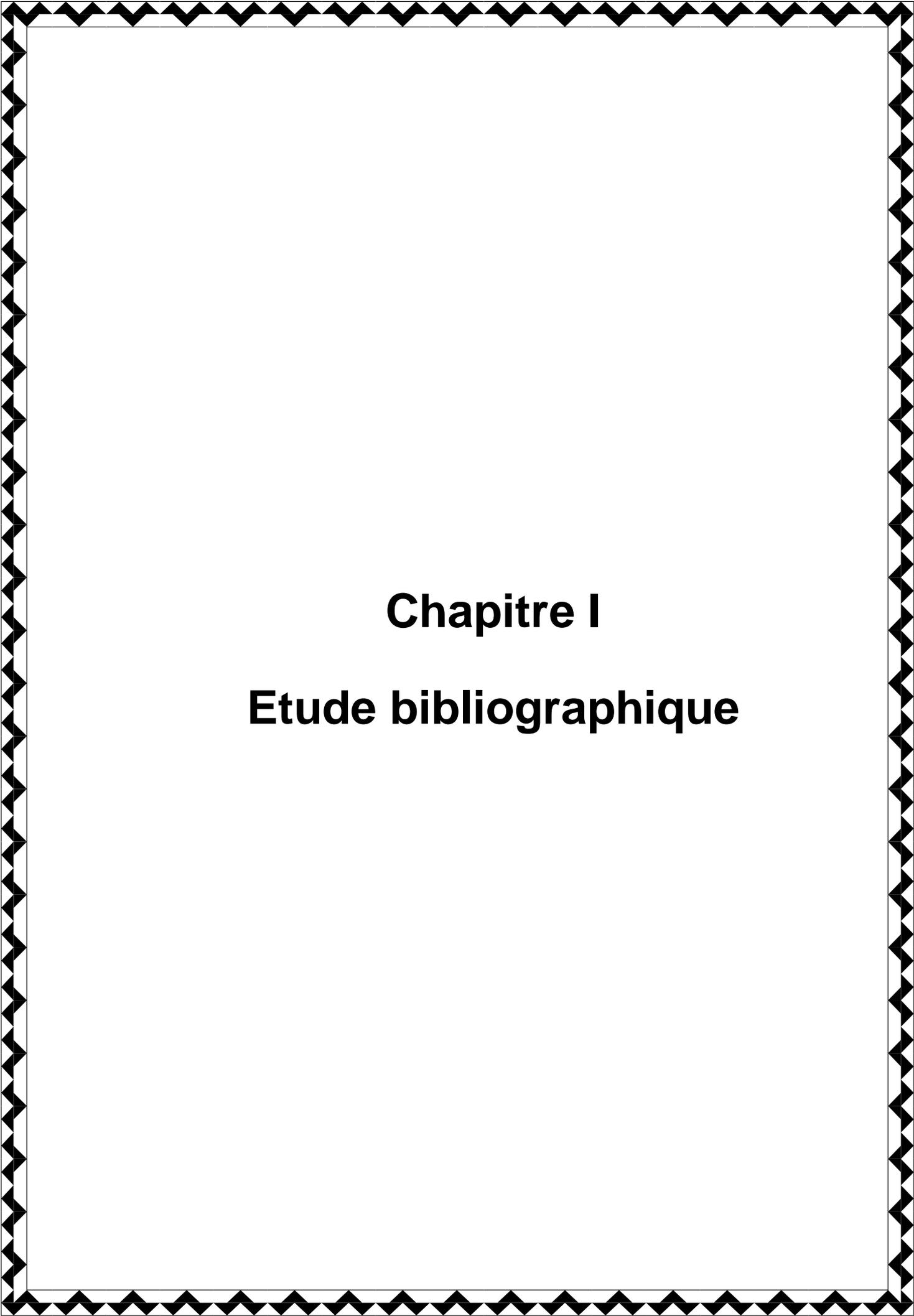
cellulose dans un mélange des polymères améliore les propriétés de la matrice et par la même valoriser les déchets cellulosiques et polymériques [6,7].

Le présent travail a pour objectif d'extraire la cellulose par une méthode écologique, et par la suite renforcer la matrice de PMMA par l'incorporation de la cellulose extraite du déchet du bois. Pour réduire l'agglomération de cette dernière et améliorer les propriétés physiques de la matrice on s'est intéressé à la modification de la cellulose.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

1. Le Premier Chapitre, est consacré à l'étude bibliographique sur la cellulose, ainsi qu'une description des différentes méthodes d'extraction et de modification de la surface. Suivi par l'étude de quelques mélanges Polymère/Cellulose en présentant les résultats bibliographiques.
2. Le Deuxième Chapitre, présente l'approche utilisée pour isoler la cellulose et les différentes techniques de caractérisation utilisées.
3. Le Troisième Chapitre, est dédié à la description des produits et les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.
4. Le Dernier Chapitre, est consacré à la présentation et discussion des différents résultats expérimentaux, extraction et modification de la cellulose, ainsi la préparation de micro/nanocomposites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe un résumé succincte des différents résultats et les perspectives de ce travail.



Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction

Cette étude bibliographique est destinée à la définition de la biomasse lignocellulosique, ainsi que la composition du bois qui est constitué de la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les extractibles. Par la suite nous avons traité les procédés utilisés dans l'extraction de la cellulose, en particulier le procédé chimique suivi par la méthode utilisée pour modifier la surface de la cellulose. Cette modification a un rôle primordial dans la diminution de l'agglomération et présente une bonne dispersion de la charge cellulosique dans la matrice polymérique. Enfin, nous avons présenté quelques travaux de recherches qui s'intéressent plus particulièrement aux mélanges Polymère/Cellulose en discutant leurs résultats.

I.2. Biomasse

La biomasse est le nom donné à toute la matière vivante de la terre, c'est un terme qui désigne toutes matières organiques provenant des arbres et plantes (y compris les algues). La biomasse, principalement sous forme de bois, est la plus ancienne forme d'énergie utilisée par l'homme [1]. La biomasse lignocellulosique constitue une énorme source de substances naturelles renouvelables, son utilisation dans différents secteurs est devenue une alternative aux énergies fossiles. Elle est composée de 3 principaux constituants qui sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, leurs quantités sont variables en fonction des végétaux traités [2].

I.3. Le bois

Le bois est un matériau composite d'origine végétal composé de fibres des structures complexes. Ces fibres sont constituées de micro-fibrilles de cellulose de structures cristallines et fibreuses, enrobées de deux types de polymères amorphes : la lignine et l'hémicellulose. Le bois contient aussi une petite quantité de composés désignés en tant qu'extractibles du bois, ce sont des composés organiques de plus faibles masses moléculaires et de structures très variées [3].

La cellulose est le constituant principal de la paroi cellulaire du bois. La cellulose forme des micro-fibrilles partiellement cristallines qui sont orientées en hélice autour de l'axe de la cellule. Les hémicelluloses sont des

hétéropolysaccharides ramifiés, constitués de différentes unités monosaccharidiques. La lignine est une macromolécule hétérogène complexe [8].

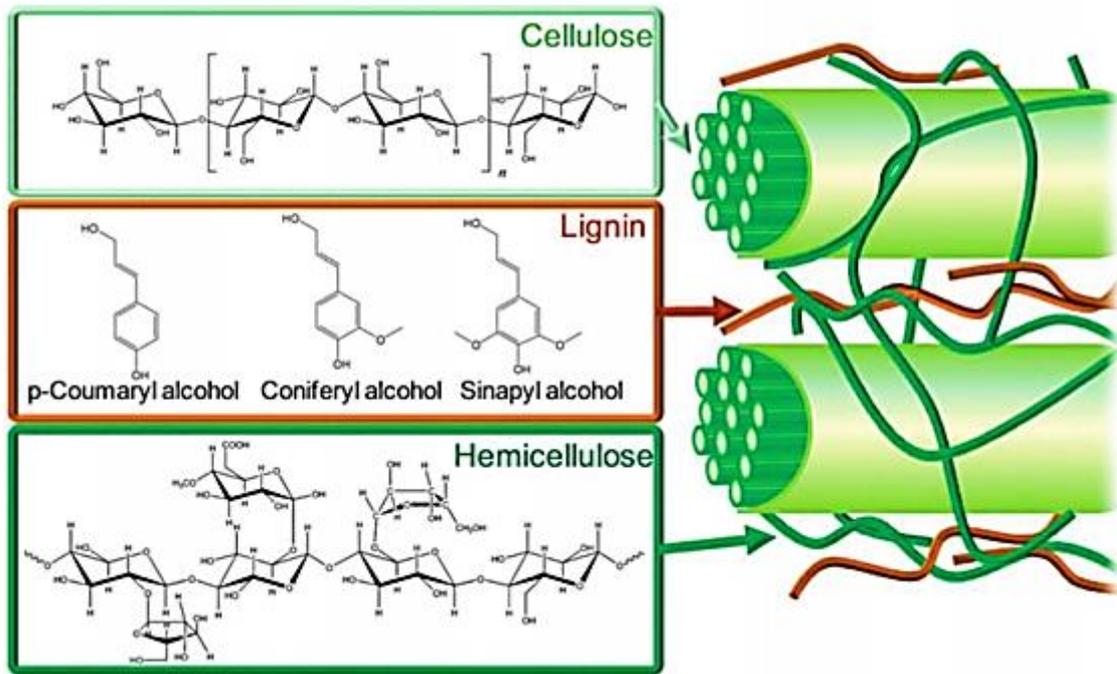


Figure I.1. Structures typiques de la cellulose, la lignine et l'hémicellulose dans la biomasse lignocellulosique [9].

I.3.1. La cellulose

La cellulose est un homopolymère, elle est l'un des biopolymères les plus abondants dans la biomasse, elle se trouve dans le bois, le coton et d'autres matières à base de plantes, elle représente environ 45% du poids sec du bois [10-12]. La cellulose est une substance fibreuse, résistante et insoluble dans l'eau qui joue un rôle primordial dans la tenue mécanique de la structure des parois cellulaires des plantes [5]. En outre de sa résistance mécanique, la cellulose a une biocompatibilité, une biodégradation, une faible toxicité et une durabilité chimique élevée en raison de la forte liaison hydrogène intra et intermoléculaire [13]. Parmi ses propriétés thermiques, sa température de transition vitreuse se situe dans la région de 200 à 230°C, ce qui est proche de sa température de décomposition thermique de 260°C [14].

Ce polymère linéaire est composé de sous-unités D-glucose liées par des liaisons β -1,4 glycosidiques, chaque unité est vrillée à 180° par rapport à ses

voisins, et le segment répété est souvent considéré comme un dimère de glucose, appelé cellobiose [15].

L'existence ou le manque de la réactivité de la cellulose est liée à sa structure. Les sites réactifs sur la cellulose, qui peuvent être transformés en dérivés, sont les trois groupes hydroxyles en position C2, C3 et C6.

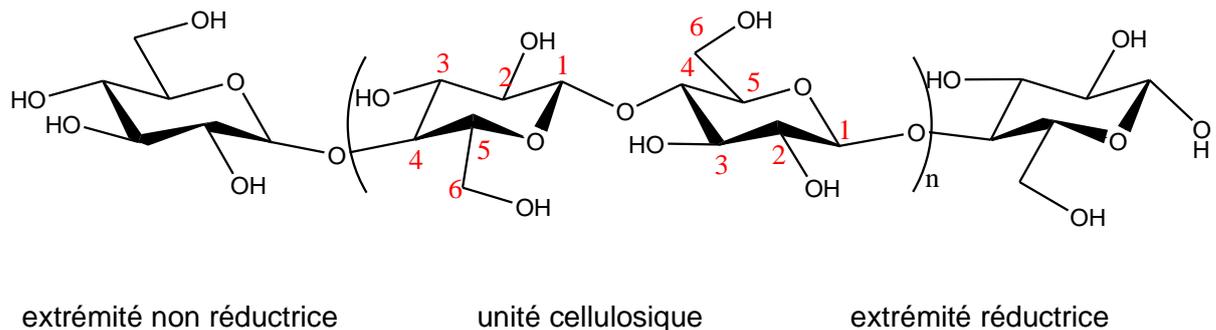


Figure I.2. La structure moléculaire de la cellulose [15].

Le C6 est le groupe hydroxyle primaire, qui est le plus réactif pour les réactions d'estérifications, tandis que C2 est le site le plus acide et le plus réactif pour l'éthérification parmi les deux groupes hydroxyles secondaires.

Sur la base de la prépondérance des groupes hydroxyles fonctionnels, La cellulose a une forte affinité pour elle-même et pour les matériaux contenant des groupes hydroxyles, ce qui la rend très réactive avec l'eau. La cellulose a une grande stabilité dans divers solvants, sa dissolution ne se fait que par l'application d'acides forts, ou des systèmes de solvants à liaisons hydrogènes fortes, généralement à base d'amine [14].

I.3.2. L'hémicellulose

L'hémicellulose est un polymère glucidique complexe, présent dans tous les végétaux, il représente 20 à 30% du poids total du bois. Il est caractérisé par une grande distribution. Son caractère amorphe est dû à la présence des ramifications ce qui rend sa structure moins régulière. L'hémicellulose est un hétéropolysaccharide non cellulosique de plusieurs types d'unités de sucres avec

un degré de polymérisation faible et un poids moléculaire inférieur à celui de la cellulose [10,12,16].

Les hémicelluloses jouent un rôle très important dans la capacité de liaison des fibres, par la formation des liaisons inter-fibres. Ils sont facilement hydrolysés par les acides et ils sont solubles dans les alcalis. Différentes concentrations d'alcalis peut être utilisées pour une fragmentation brute des hémicelluloses à partir de bois [16,17].

I.3.3. La lignine

La lignine est le second principal composé organique renouvelable le plus abondant sur terre après la cellulose. C'est un polymère très complexe, et est dispersée dans toutes les parois cellulaires. Elle est présente dans les plantes vasculaires, ligneuses, herbacées et dans certaines algues [10,16,18].

Les lignines sont des hétéropolymères amorphes insolubles dans l'eau. Comparant à la cellulose, la lignine est un composé hydrophobe, elle ne possède pas qu'un seul motif, mais elle a un arrangement complexe d'unité phénoliques substituées [12,17].

Dans la nature, c'est la lignine qui donne sa couleur au bois, ce polymère est optiquement inactif, il apporte un soutien structurel, une imperméabilité et une résistance à l'attaque microbienne et au stress oxydatif. Elle est associée aux hémicelluloses formant des complexes lignine-glucides résistants à l'hydrolyse. Cette substance a plusieurs activités telles qu'elle rend les parois cellulaires très rigides, ce qui implique une résistance à l'eau et à l'attaque des agents d'altération du bois. Elle est peu sensible à la dégradation biologique. La lignine a une capacité de créer une barrière morphologique à la pénétration et à l'amélioration des agents pathogènes [10,16,18].

I.3.4. Les extractibles

Les substances extractibles sont des molécules de faibles poids moléculaires se trouvant dans la structure poreuse du bois et ne représentent que quelque pourcent de la composition globale, mais ils affectent considérablement la quantité de bois et les produits contenant de bois [19]. On les appelle extractibles parce

qu'elles sont solubles dans les différents solvants organiques usuels (hexane, dichlorométhane, acétone, toluène/éthanol, méthanol ...) ou dans l'eau, et peuvent en conséquence être extraites du bois.

Les extractibles sont responsables de certaines caractéristiques du bois, telles que : la couleur, l'odeur, la durabilité naturelle (résistance aux agents de dégradation biologique) [5], l'acidité et la résistance aux champignons de pourriture et aux insectes; les extractibles confèrent la perméabilité au bois et peuvent augmenter sa masse volumique. Ces substances peuvent être extraites par différentes méthodes telles que l'extraction à chaud à l'aide d'un Soxhlet, la macération ou la distillation à la vapeur [18] .

I.4. Extraction de la cellulose

Un certain nombre d'approches ont été proposées pour le prétraitement de la biomasse lignocellulosique. Une classification généralisée des méthodes de prétraitements les regroupe en :

Prétraitement physique, chimique, biologique et multiple ou combinatoire.

Le prétraitement biologique, consiste à utiliser des microorganismes tels que les champignons et les bactéries, ce système a l'avantage d'une faible utilisation en produits chimiques et en énergie mais il n'est pas vraiment rapide et contrôlable.

Les performances du prétraitement physique tel que le broyage sont relativement médiocres. L'explosion à la vapeur qui consiste à faire passer l'eau chaude dans la biomasse à l'avantage d'être très simple, mais le rendement en cellulose est très faible.

Le prétraitement chimique est l'option la plus prometteuse à ce jour. Certains produits chimiques tels que les acides, les alcalis, les solvants organiques, les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds ont des effets importants sur la structure native de la biomasse lignocellulosique [1].

Différents protocoles ont été étudiés dans la littérature avec des efficacités variées. L'extraction Soxhlet est une des techniques les plus anciennes dans le prétraitement de la matière lignocellulosique. Elle permet d'éliminer les

extractibles en répètent le cycle d'extraction avec des solvants frais. Bien qu'elle soit une technique d'extraction traditionnelle qui présente de nombreux inconvénients, elle donne lieu à des extractions efficaces, ce qui permet de l'utiliser comme méthode de référence [20]. Cependant, le procédé Organosolv consiste à traiter le matériau lignocellulosique dans un solvant organique ou aqueux – organiques en présence de catalyseur pour des températures inférieures à 185°C. Il permet une solubilisation et une extraction de la lignine et les hémicelluloses [21,22]. Enfin les solvants eutectiques profonds qui sont un mélange d'un donneur et un accepteur de liaisons hydrogènes, ils sont utilisés pour dissoudre la lignine et l'hémicellulose présent dans la biomasse, ils offrent plusieurs avantages par rapport aux solvants classiques tout en surmontant un bon nombre de leurs inconvénients [23].

I.5. Les polymères

Un polymère est une macromolécule constituée de la répétition d'un grand nombre de petite molécule structurale de faible masse moléculaire appelée monomère ou motif, liés entre eux par des liaisons covalentes. Si ces monomères sont identiques on obtient un homopolymère, par contre, s'ils sont différents on obtient un copolymère.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Ils peuvent présenter des structures variables : linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être semi-cristallins.

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. Ils sont généralement légers, Ils peuvent être mous, durs, fragiles ou résistants. La structure des macromolécules influencent leurs propriétés mécaniques. On trouve les thermoplastiques, qui ont des chaînes linéaires ou ramifiées, qui par augmentation de la température atteignent une fluidité suffisante pour être transformés sans modification de leurs structures chimiques, ce phénomène est réversible. Les thermodurcissables dont une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Finalement les élastomères, sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important).

Les polymères ont envahi tous les usages de notre vie quotidienne. Leur utilisation est dans de nombreux domaines tel que, les vêtements et textiles, l'industrie électrique et électronique, l'industrie chimique, l'emballage alimentaire ou industriel, transports et en particulier l'automobile [24,25].

I.5.1. Le Poly méthacrylate de méthyle

Les polymères acryliques, dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique sont employés dans différents domaines. Le polymère obtenu est de type linéaire, soluble et fusible [26].

Le poly méthacrylate de méthyle est un polymère synthétique du monomère méthacrylate de méthyle comme illustré dans la figure (I.3), il peut être obtenu à partir de son monomère en utilisant différentes techniques de polymérisation.

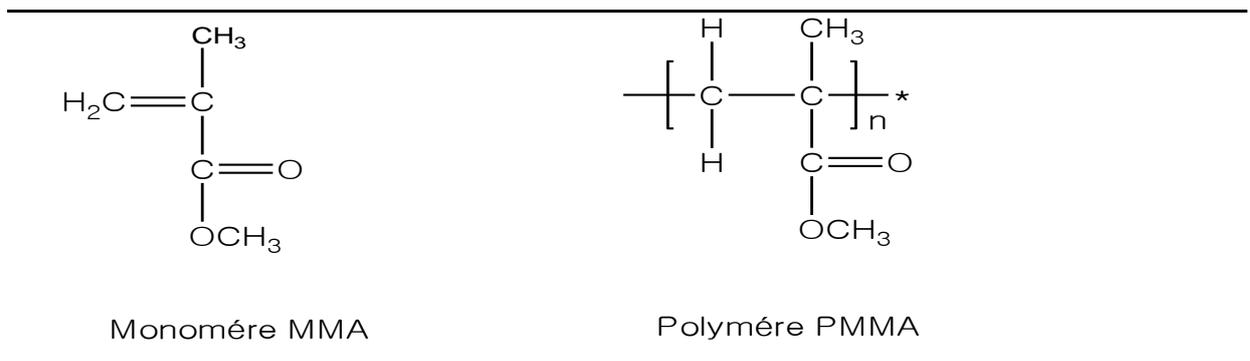


Figure I.3. La structure de MMA et PMMA [27].

Le PMMA est un thermoplastique connu par sa transparence. La présence du groupe méthyle adjacent (CH₃) dans la structure du polymère l'empêche de se tasser de manière cristalline et de tourner librement autour des liaisons C—C. C'est pourquoi le PMMA s'est révélé être un thermoplastique amorphe.

Le PMMA présente une plage de températures de transition vitreuse comprise entre 100 et 130°C, une densité de 1,20 g/cm³ à la température ambiante et il fond à 130°C.

Le PMMA fait partie des polymères ayant une résistance élevée à l'exposition au soleil, car il présente une faible variation sous l'effet des rayons UV. Il possède une très bonne stabilité thermique et est connu pour résister à des températures aussi élevées que 100°C et à basses températures telle que 70°C. Il possède

également de très bonnes propriétés optiques, avec un indice de réfraction de 1,490 et un bon degré de compatibilité avec le tissu humain. Selon une étude d'Evchuk et al.[27] le PMMA peut être solubilisé dans différents solvants organiques.

En raison de ses propriétés physiques, le PMMA a de très nombreuses applications dans les domaines de la science et de la technologie. En outre, il présente une excellente résistance aux intempéries et aux chocs, il est largement utilisé pour les enseignes, le vitrage, l'éclairage, les appareils et articles sanitaires, les panneaux solaires et les lentilles de feux arrière et de feux stop automobiles [27,28].

I.6. Modification de la cellulose

La cellulose possède plusieurs propriétés tels que, la stabilité thermique élevée, la bonne biocompatibilité et le coût relativement bas tout en offrant de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, la cellulose présente certains inconvénients. Ceux-ci inclus, une faible solubilité dans les solvants courants, une faible résistance au froissement, un manque de thermoplasticité et un manque de propriétés antimicrobiennes.

La préparation d'une dispersion homogène de la cellulose dans une matrice polymère hydrophobe est une tâche non triviale, car la cellulose à tendance à flocculer par liaison hydrogène en raison de son fort caractère hydrophile et de sa grande énergie de surface [22].

Pour résoudre ce problème une modification de la structure de la cellulose est nécessaire, plusieurs méthodes ont été proposées, qui impliquaient la modification de la cellulose sans détruire ses nombreuses propriétés.

La synthèse de copolymères greffés de cellulose est l'un des principaux moyens de la modification de propriétés physiques et chimiques de la cellulose, se fait par la création des branches (greffons) de polymères synthétiques qui donnent des propriétés spécifiques au substrat de cellulose, sans détruire ses caractéristiques intrinsèques. Cette modification permet d'améliorer certaines propriétés telles que la stabilité dimensionnelle, la résistance à l'abrasion et à l'usure, la récupération des rides, la résistance à l'huile et à l'eau, l'élasticité, la

capacité d'échange ionique, la sensibilité aux températures, la résistance thermique et la résistance aux attaques microbiologiques.

Les méthodes de copolymérisation par greffage se basent sur une ou plusieurs des trois approches suivantes: greffer à (*grafting-to*), greffer de (*grafting-from*) et greffer à travers (*grafting-through*) [29].

La technique utilisée dans notre travail est l'approche *grafting-from*. Dans cette méthode les sites actifs anioniques ou radicalaires sont tout d'abord créés à la surface du substrat et utilisés ensuite pour l'amorçage de la polymérisation d'un monomère [30].

I.7. Nanocomposite

Les nanocomposites sont devenus une classe importante de matériaux, car ils permettent de combiner des propriétés de matériaux contradictoires de manière complémentaire dans un matériau.

Un nanocomposite sera défini comme un composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases dont l'une des phases aura une dimension de l'ordre du nanomètre, et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [31].

Une variété de techniques existe pour l'élaboration des nanocomposites. Les deux méthodes utilisées dans ce travail sont les suivantes :

- **Polymérisation ex-situ** : Cette méthode consiste à disperser directement des nanoparticules préfabriquées dans un polymère afin de former des composites [32].
- **Mélange en solution** : Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que la charge dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer par l'évaporation [33].

Pour améliorer la performance des polymères, des nanocomposites à base de polymères ont été établis avec des nanoparticules comme additifs. Divers nanorenforts étant actuellement développés. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux nanocomposites à base de la cellulose comme nanorenfort.

I.7.1. Mélanges Polymère/Cellulose

Les mélanges Polymère/Cellulose sont intéressants et importants. Plusieurs études et travaux de recherche ont été effectués sur les nanocomposites PMMA/cellulose afin d'améliorer leurs propriétés. Ci-dessous, on cite quelques-unes de ces études.

Afin de fabriquer des nanocomposites verts, Abdulkhani et al.[34] ont utilisé un procédé de coulée en solution à base d'acide polylactique (PLA) et cellulose nanofibres (CNF). Avant l'incorporation de CNF dans la matrice polymère, la modification de surface de CNF était accompagnée d'une estérification pour améliorer la dispersion de CNF et son adhésion interfaciale avec le biopolymère. La microstructure, les propriétés barrière, mécaniques et thermiques des nanocomposites ont été étudiées. Dans le but de traiter les eaux usées huileuses contenant des nanoémulsion huile/eau, Hu et al.[35] ont mis au point une membrane de microfiltration en cellulose. Une membrane avec des comportements hydrophiles et lipophobes sous-marins inhérents a été préparée par séparation de phase induite thermiquement (TIPS) en utilisant un système à température de solution critique inférieure (LCST).

Par ailleurs, Banerjee et al.[36] ont préparé des composites PMMA/cellulose par une technique de polymérisation en suspension in-situ. Les nanofibres de cellulose (CNF) ont été traitées en surface avec du méthacrylate de méthyle (MMA) pour une meilleure dispersion dans la matrice de polymère. Les propriétés thermiques ont été analysées en utilisant une calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG). Ben Mabrouk et al.[37] ont utilisé une méthode en une étape pour préparer des dispersions aqueuses stables de nanocomposites à base de fibres de cellulose et de latex d'acrylate par polymérisation en mini-émulsion. Des nanocomposites ont été préparés à partir de ces dispersions en utilisant une méthode de coulée / évaporation. Ils ont étudié les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites en utilisant la calorimétrie à balayage différentiel et l'analyse mécanique dynamique (DMA).

Enfin, Nishioka et al.[38] ont greffé le méthacrylate de méthyle sur la cellulose dans un système de solvant, par la suite, Les produits greffés ont été ajoutés à des mélanges de cellulose/PMMA en tant qu'agents de compatibilité. Ils ont

effectué des mesures mécaniques dynamiques et une calorimétrie à balayage différentiel afin d'estimer les températures de transition vitreuse (T_g) des mélanges.

Les résultats obtenus par ces études sont discutés en dessous ;

Le traitement de la surface cellulosique a conduit à une amélioration de la dispersion de la cellulose dans le monomère, ainsi que, dans le composite PMMA/cellulose et PLA/cellulose [34,36].

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) a révélé une distribution uniforme des nanoparticules dans la matrice polymère pour des pourcentages faibles (1% et 3%) de la cellulose dans la matrice, par contre à 5% une agglomération a été observée ce qui a entraîné une diminution des propriétés mécaniques des nanocomposites. En règle générale, une dispersion relativement bonne a été obtenue dans les composites à faible pourcentage en cellulose (1 et 3%) [34,37].

Abdulkhani et al.[34] ont étudié les propriétés thermiques du mélange PLA/cellulose, la valeur de la température de transition vitreuse (T_g) de la matrice PLA/cellulose a été quasi constante quel que soit la teneur en charge de cellulose, ce qui indique que l'incorporation de nanofibres dans la matrice n'entraîne aucune restriction de la mobilité de la chaîne. En outre, Banerjee et al.[36] ont montré que la T_g du PMMA a augmenté de près de 19°C dans les composites de cellulose par rapport à celle de la matrice PMMA. Cependant, Nishioka et al.[38] ont remarqué une diminution de la T_g des nanocomposites à celle de la température caractéristique déterminée par la mesure de la décomposition thermique.

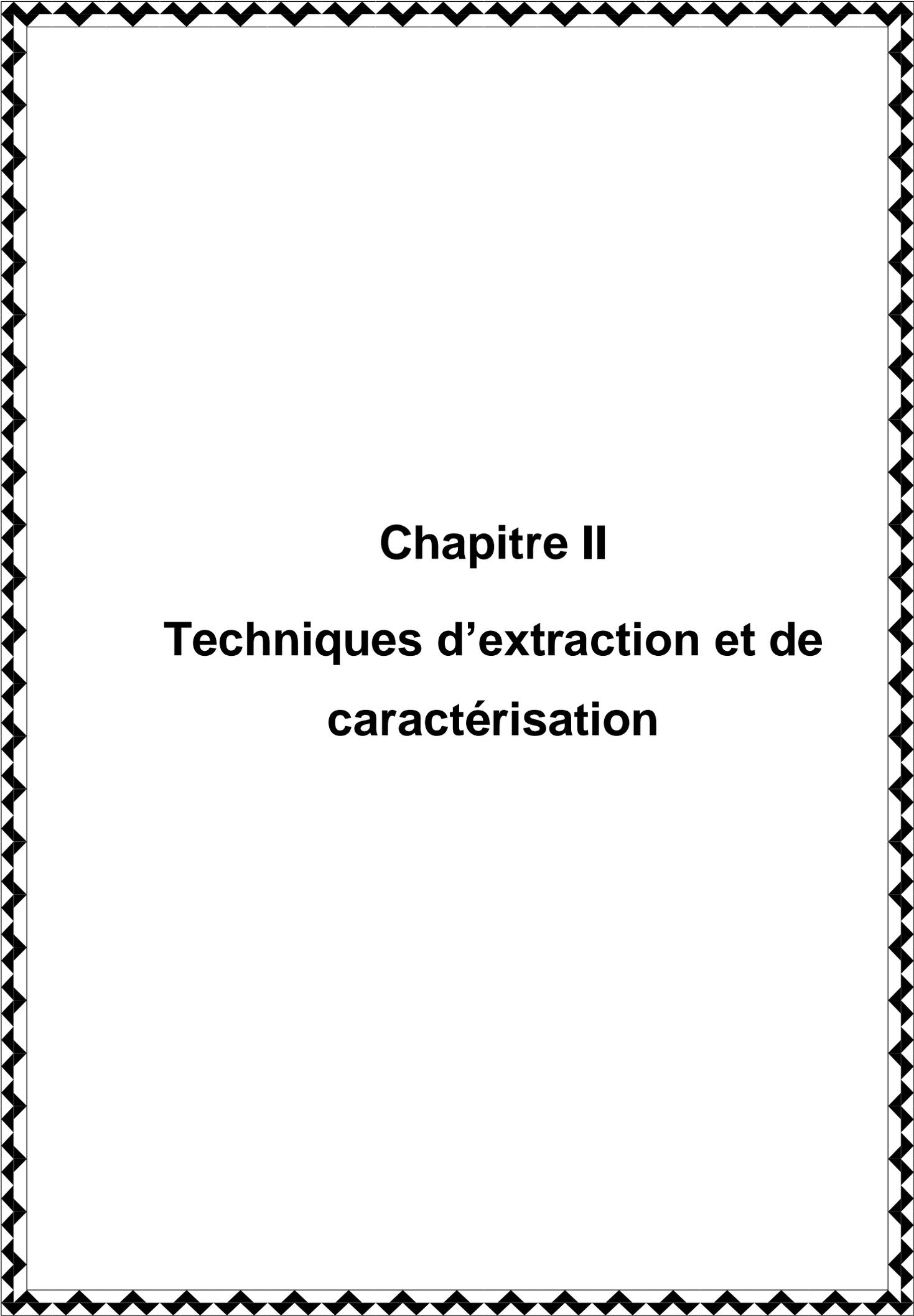
Banerjee et al.[36] ont montré que la dégradation de la chaîne principale du composite PMMA/MCNF a été amélioré d'environ 20 à 25°C par rapport à celle du PMMA non renforcé et aucun pic de dégradation n'est apparu auparavant. De ce fait, Ils ont démontré que les composites PMMA/MCNF avaient une stabilité thermique améliorée par rapport à celle du PMMA pur. Nishioka et al.[38] ont montré que l'augmentation du taux de la cellulose greffé à l'intérieur de la matrice polymérique PMMA diminue la stabilité thermique du composite. Néanmoins, les

films nanocomposites PLA/cellulose présentaient un comportement thermique très similaire à celui d'un film de PLA pur [34].

L'analyse par DMA a montré une amélioration notable du module de stockage dans l'état caoutchouteux de la matrice lors de l'ajout des fibres de cellulose, ce qui est en accord avec l'effet de renforcement bien connu des nanofibres de cellulose [37]. Les valeurs de la résistance à la traction (TS), le module élastique (EM) et le pourcentage d'allongement (E) ont changés de manière significative pour les nanocomposites contenant 3 et 5% en poids de CNF [34].

Les composites PMMA/cellulose préparé par Banerjee et al.[36] ont présenté une amélioration des propriétés de traction ainsi qu'une absorption d'humidité significativement plus faible.

Les membranes de cellulose préparé par Hu et al.[35] ont montré une multiplication par 7, du flux d'eau avec l'augmentation de la température de coagulation de 10°C à 50°C. Le comportement hydrophile et lipophile sous-marin inhérent de la cellulose confère aux membranes de microfiltration, une efficacité élevée dans la séparation des nanoémulsions huile/eau, avec une taille de goutte comprise entre 6 et 60 nm. Ces résultats démontrent que les membranes de microfiltration en cellulose peuvent être utilisées pour la séparation des nanoémulsions huile/eau de manière écologique, économique et efficace.



Chapitre II

**Techniques d'extraction et de
caractérisation**

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la technique utilisée pour l'extraction de la cellulose, ainsi que, l'ensemble des méthodes ayant permis la caractérisation de la cellulose et des différents matériaux préparés.

Les analyses spectroscopiques, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et la Réflectance Totale Atténuée ont été utilisées pour confirmer la composition de la cellulose pure après élimination de la lignine et l'hémicellulose, ainsi le greffage de MMA sur la cellulose, la diffusion dynamique de la lumière a permis d'accéder à la taille des particules en suspension dans le liquide et la spectrophotométrie a été utilisé pour étudier les propriétés optiques des micro/nanocomposites préparés.

En fin les analyses de caractérisation de surface, le Microscope Electronique à Balayage a permis d'avoir des renseignements sur la taille et la distribution des charges dans la matrice. La Diffraction des Rayons X sur la poudre cellulosique a permis de déterminer le taux de cristallinité ainsi que la taille de cristallite de la cellulose pure et modifier.

II.2. Méthode d'extraction de la cellulose

Comme mentionné dans le chapitre (I.4) il existe différents approches pour le prétraitement de la biomasse lignocellulosique. Pour l'extraction de la cellulose nous avons utilisé le solvant eutectique profond.

II.2.1. Solvant eutectique profond

Les solvants eutectiques profonds sont largement reconnus comme une nouvelle classe des analogues des liquides ioniques (ILs) parce qu'ils partagent de nombreuses caractéristiques et propriétés avec eux [39].

Tang et al.[4] ont décrit pour la première fois la préparation de DES en combinant un donneur de liaisons hydrogène (HBD) et un accepteur de liaisons hydrogènes (HBA) à température ambiante.

Les DESs sont généralement composés au minimum de deux espèces capables de s'associer entre elles par des liaisons intermoléculaires non-

covalentes, dans la majorité des cas. Un DES est obtenu en mélangeant un sel d'ammonium quaternaire avec des sels métalliques ou un donneur de liaisons hydrogènes (HBD) capable de former un complexe avec l'anion halogénure du sel d'ammonium quaternaire [40].

Ces liquides ont été appelés solvants eutectiques profonds pour les différencier des liquides ioniques qui ne contiennent que des anions discrets. Le terme DES désigne des liquides proches de la composition eutectique des mélanges, c'est-à-dire le rapport molaire des composants donnant le point de fusion le plus bas. Leurs formule générale peut être décrite par : **Cat⁺ X⁻ zY**

Où Cat⁺ représente en principe tout cation ammonium, phosphonium ou sulfonium et X est une base de Lewis, généralement un anion halogénure. Les espèces anioniques complexes se forment entre X et soit un acide de Lewis ou un acide de Bronsted Y (z désigne le nombre de molécules Y qui interagissent avec l'anion) [39].

Les DESs offrent plusieurs avantages par rapport aux solvants conventionnels et aux liquides ioniques, tout en surmontant un nombre de leurs inconvénients. Ils sont biodégradables, peu coûteux et faciles à préparer sans aucune étape de purification, ils sont caractérisés par un point de fusion inférieur à celui de chaque composant individuel [39,41].

La densité est une propriété importante de DES, et la plupart des DESs ont une densité plus élevée que l'eau. En outre, les densités de DES sont plus élevées que les HBDs pures, et le ratio HBA/HBD a un effet significatif sur les densités de DES [40].

Tang et al.[4] ont testé quatre DESs sur les bactéries et rapporté que ces DESs n'ont aucune toxicité ce qui confirme leurs propriétés vertes.

Notez que le diamètre mesuré en DLS est une valeur qui fait référence à la manière dont une particule diffuse dans un fluide. Le diamètre obtenu par cette technique est le diamètre d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion en translation que la particule [42,43].

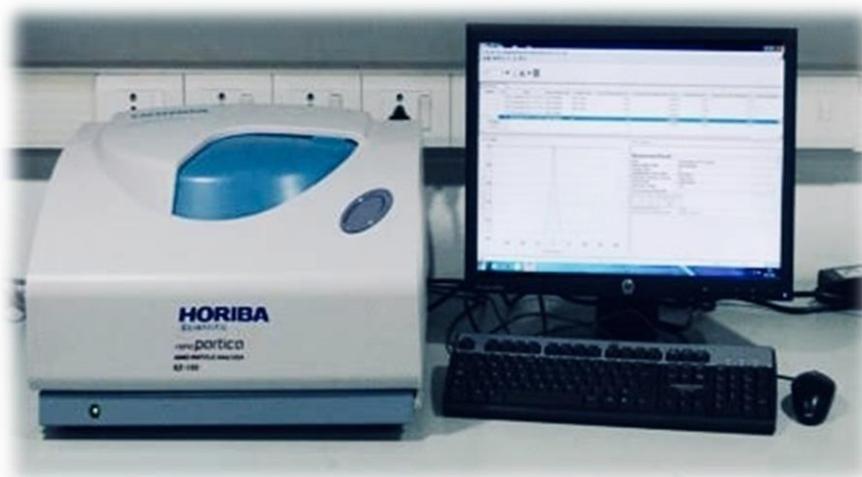


Figure II.1. Granulométrie par diffusion dynamique de la lumière HORIBA SZ-100.

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique dominante, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle est utilisée pour effectuer l'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule, et aussi pour identifier de façon qualitative la structure chimique des composés inconnus.

Cette technique est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par un rayonnement infrarouge de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} , les liaisons de l'échantillon absorbent une partie de l'énergie et entrent en vibration selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation) sous l'action du rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques, l'absorption de ce rayonnement permet d'obtenir des informations sur sa structure.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- infrarouge proche de 12500 à 4000 cm^{-1} ;
- infrarouge moyen de 4000 à 400 cm^{-1} ;
- infrarouge lointain de 400 à 10 cm^{-1} [44,45].

Les analyses IRTF sont effectuées dans le laboratoire de département de chimie, à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO FT/IR- 4100 à mono-faisceau équipé d'un micro-ordinateur représenté dans la figure (II.2). Les échantillons sont analysés sous forme de pastille de 0,0005 g du produit à analyser mélangé à 0,05 g de KBr. Le mélange a été broyé en poudre très fine, la poudre a été mise dans un cylindre qui a été placé par la suite dans la pastilleuse représenté dans la figure (II.2) pendant 1 à 2 minutes, à la pression atmosphérique.

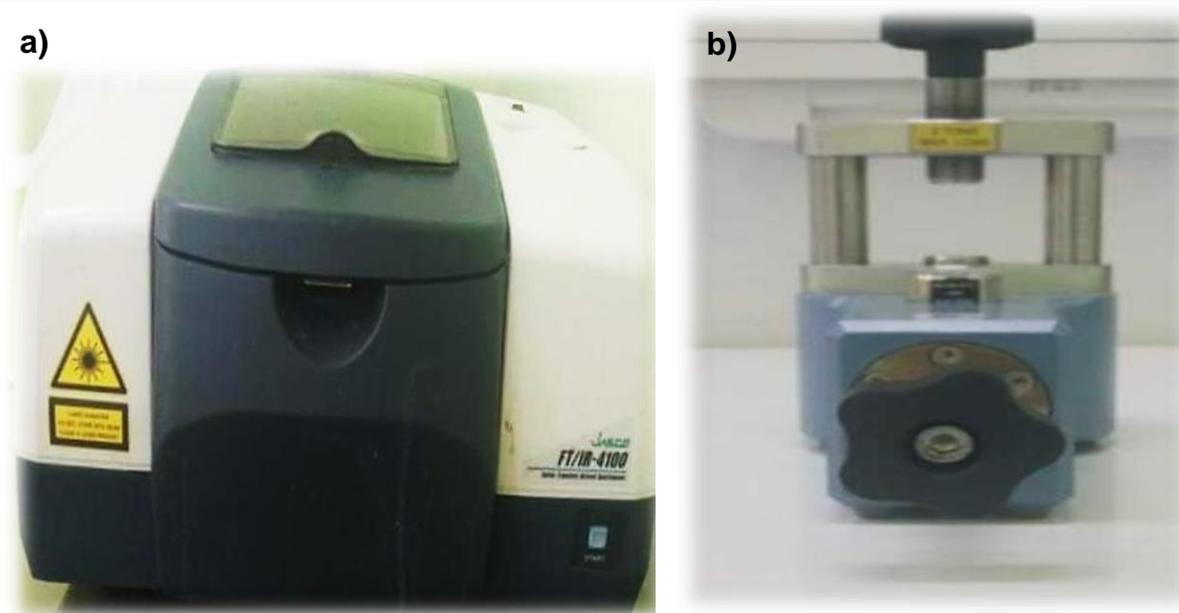


Figure II.2. a) Spectrophotomètre JASCO FT/IR- 4100, b) Pastilleuse Hydraulique- GS01152.

II.3.3. Spectroscopie à Réflectance Totale Atténuée (ATR)

La spectroscopie à réflectance totale atténuée (ATR) est une technique d'identification qualitative de la matière. Elle est utilisée pour donner des informations sur la surface et l'état d'un matériau, ainsi que, la possibilité de mesurer un grand nombre de matériaux soit solides ou liquides sans aucune préparation complexe.

Le principe de cette technique repose sur la réflexion interne totale de la lumière, où le faisceau infrarouge est totalement réfléchi à l'intérieur d'un cristal d'ATR, ce dernier doit avoir un indice de réfraction supérieur à celui de l'échantillon pour obtenir une réflexion totale. Le faisceau infrarouge pénètre dans le cristal ATR selon un angle bien déterminé, et est totalement réfléchi au niveau de l'interface cristal-échantillon. La réflexion totale ne se produit que si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique. À chaque réflexion dans le cristal ATR, une onde évanescente du faisceau infrarouge est créée perpendiculairement à la surface du cristal ATR [45].

II.3.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X est une technique d'analyse physico-chimique, qui permet l'identification des cristaux, la détermination de leurs structures atomiques et l'obtention des informations sur la taille et les dimensions des cristallites, ainsi que, la distribution des atomes au sein de la maille [46].

Cette technique est basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, le faisceau de rayons X est diffracté dans des directions spécifiques au cristal étudié. Ce rayon X est un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ , qui va s'interagir avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires $d(hkl)$ où h , k et l sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon la loi de Bragg. Cette loi montre qu'à chaque famille de plans réticulaires (hkl) est associé à un rayon diffracté tel que : $n\lambda = 2d(hkl) \sin(\theta)$, où n représente l'ordre de la réflexion et θ est l'angle de Bragg.

L'analyse par diffraction X a été réalisée sur un diffractomètre de table portable D2 PHASER avec une intensité de 10 mA et une tension de 30 kV. Les intensités ont été mesurées dans une gamme d'angles 2θ compris entre 10° et 50° . La figure (II.3) représente la photographie du diffractomètre utilisé.



Figure II.3. Diffractomètre de rayon X- D2 PHASER.

II.3.5. Sonication

La sonication applique une énergie sonore pour agiter les particules de l'échantillon. La fréquence ultrasonore utilisée est généralement supérieure à > 20 kHz, cette opération est habituellement effectuée à l'aide d'un bain à ultrasons.

Elle est réalisée grâce à un appareil appelé sonicateur qui permet de transformer l'énergie électrique en vibration mécanique horizontale le long du bain. Dans le bain à ultrasons les ondes sonores doivent traverser à la fois le liquide du bain et la paroi du récipient à échantillon avant d'atteindre la suspension.

Le phénomène principal durant la sonication est la création de cavités (plus particulièrement la création et l'effondrement de ces cavités), la friction et l'accroissement des débits de diffusion [47,48].



Figure II.4. Sonicateur ELMA S10 Ultrason.

II.3.6. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image topologique de la surface. Dans le domaine des nanocomposites et composites, cette technique peut nous renseigner sur la taille et la distribution des charges dans la matrice [33].

C'est une technique basée sur la détection des électrons récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, les électrons pénètrent dans l'échantillon et interagissent avec la matière de façon à réémettre des électrons. Ces interactions sont de deux types : élastiques, c'est-à-dire sans perte d'énergie; et inélastiques avec perte d'énergie.

Ces différentes interactions conduisent les électrons sur des trajectoires aléatoires qui sont comprises dans un volume limité appelé poire d'interaction.

Les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons [45,49].

L'analyses microscopiques des nanocomposites ont été réalisés avec un MEB QUANTA 650 muni d'un canon à effet de champ de type Schottky. Ces analyses ont été effectuées sous vide et à basse pression. La figure (II.5) montre la photographie de MEB utilisé.



Figure II.5. Microscope électronique à balayage QUANTA 650.

II.3.7. Spectrophotométrie UV-Vis

C'est une méthode d'analyse qualitative basée sur la mesure de la capacité de l'échantillon d'absorber la lumière. Cette technique de spectroscopie, met en jeu les photons dont les longueurs d'ondes sont dans le domaine des ultraviolets (200 nm – 400 nm), du visible et jusqu'au proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique.

Son principe est d'absorbé la lumière donnée au niveau des électrons de valences et les excités. Les électrons de valence sont promus de leurs niveaux fondamentaux vers des états énergétiques élevés. Les énergies des orbitales impliquées dans les transitions électroniques ont des valeurs fixes.

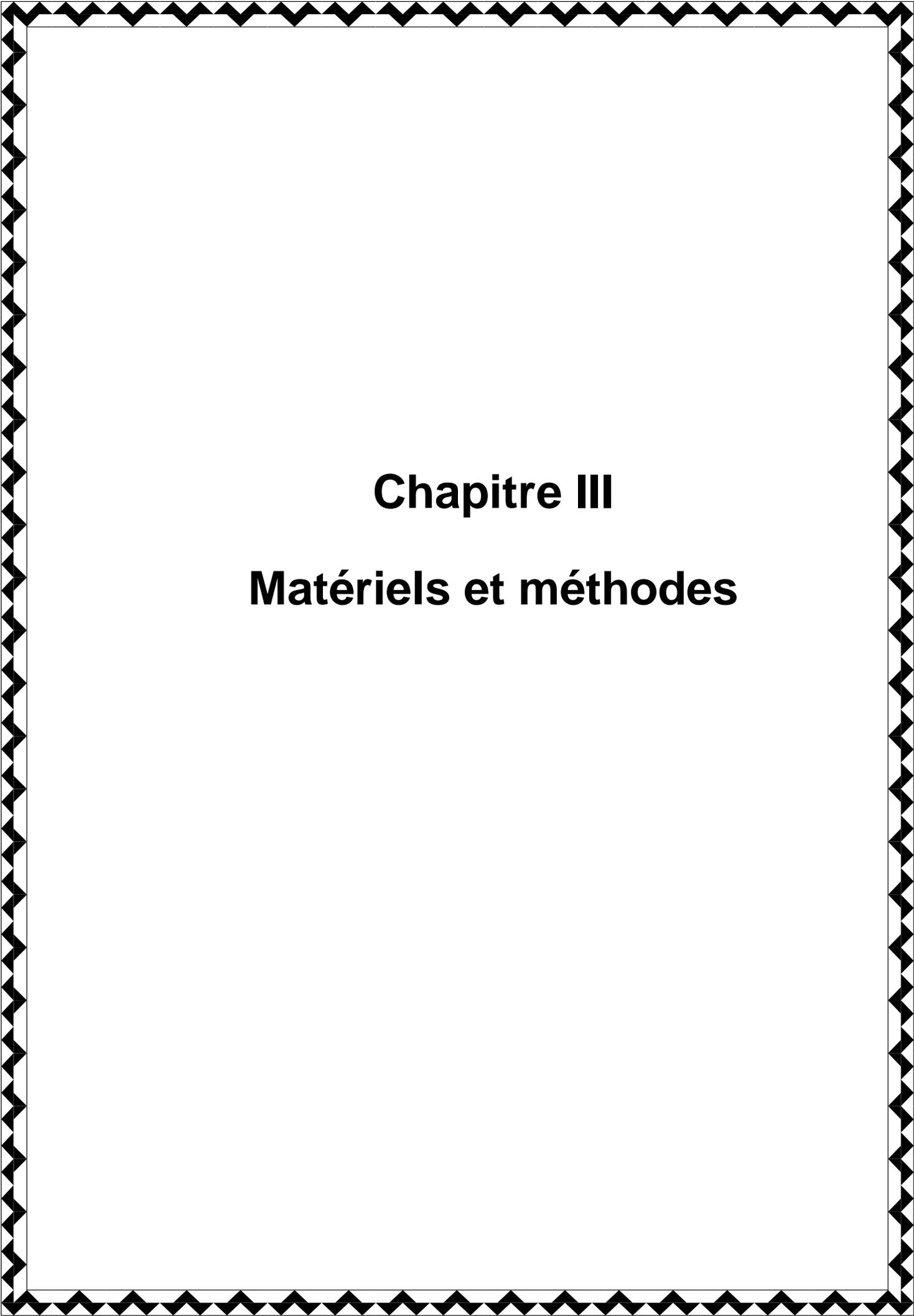
La relation de Beer-Lambert peut être obtenue à partir du spectre. Cette loi permet de relier la concentration de la matière dans une solution et l'absorbance par l'intermédiaire de la longueur du chemin optique et du coefficient d'absorption molaire.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \dots \dots \dots (II. 2)$$

Avec :

- A : absorbance;
- ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$;
- l : la largeur de cuve en cm;
- c : la concentration de la solution en mol/L.

Dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère, cette technique peut permettre de déterminer les caractéristiques de la dispersion des charges au sein de la matrice. La formation des agglomérats influencent les propriétés optiques des composites puisqu'elles dispersent et absorbent la lumière ce qui réduit la transmission de la lumière et la clarté optique de ce dernier [45,50].



Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Dans cette partie de travail, nous allons décrire la méthode suivie pour extraire, blanchir et modifier la surface de la cellulose, ainsi que, le procédé suivi pour préparer les micro/nanocomposites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA en citant les produits, matériels et protocoles expérimentales utilisés.

III.2. Préparation physique de la sciure de bois de pin sylvestre

L'étude a été effectuée sur des échantillons de sciure de bois de l'espèce pin sylvestre (*Pinus Sylvestris*), disponible chez les distributeurs de bois de construction. La sciure de bois a été tamisée en raison de diminuer la taille des particules, nous avons pris la sciure de bois de taille 100 μm [22].

III.3. Extraction des extractibles par macération alcoolique

Comme mentionné préalablement dans le chapitre (I.3.4), les extractibles sont solubles dans les différents solvants organiques usuels ou dans l'eau, et peuvent en conséquence être extraites du bois.

Ces substances peuvent être extraites par différentes méthodes. La méthode utilisée dans ce travail est la macération, nous avons traité la sciure de bois par l'éthanol.

III.3.1. Produits utilisés

Le tableau (III.1) représente le produit utilisé pour réaliser la macération.

Tableau III.1. Produit chimique utilisé dans la macération.

Produit	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Producteur
Ethanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	99,9	SIGMA-ALDRICH

III.3.2. Protocole expérimental

Les extractibles forment la seule fraction qui peut être isolée sans dégrader ni modifier les autres principaux constituants du bois [49]. Pour extraire les extractibles, 2 g de la sciure de bois a été introduite dans un bécher qui contient un mélange eau/éthanol (70 :30) v/v d'un volume de 100 ml pendant quelques jours. Enfin, après filtration sous vide et lavage avec eau/éthanol (70 :30), la sciure de bois a été séchée dans une étuve à $(60 \pm 0,5)$ °C jusqu'à ce que le poids se stabilise [50].

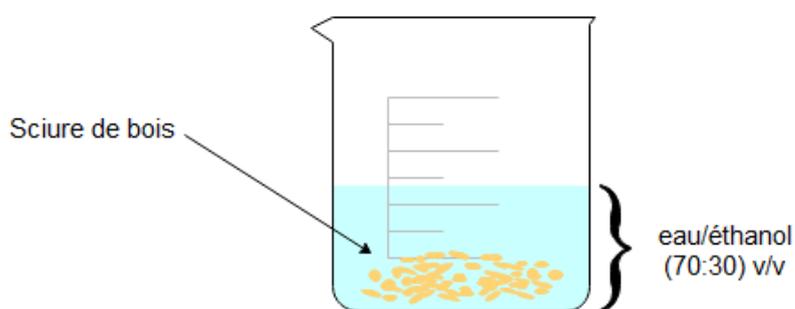


Figure III.1. Sciure de bois dans eau/éthanol.

III.4. Prétraitement chimique de la sciure de bois de *Pinus Sylvestris* par DES

III.4.1. Préparation de DES

Jusqu'à présent, la plupart des études sur le DES concernent principalement le sel d'ammonium quaternaire chlorure de choline (ChCl) [41]. Dans ce travail nous avons utilisé le bromure de tétrabutylammonium (TBABr), il est respectueux de l'environnement, offre une plus grande sélectivité, et simple sur le plan opérationnel, non corrosif et facilement recyclable.

III.4.2. Produits utilisés

Le tableau (III.2) représente les produits chimiques utilisés dans la préparation de DES.

Tableau III.2. Liste des produits chimiques utilisés dans la préparation de DES.

Produits	Formules chimiques	Masse molaire g/mol	Pureté (%)	Densité à 20-25 °C	Producteur
Tetrabutylammonium bromure (TBABr)	$C_{16}H_{36}NBr$	322,37	98	/	Panreac
Ethylène glycol (EG)	$C_2H_6O_2$	62,07	/	1,113-1,117	Prolabo

III.4.3. Protocole expérimental

Pour le traitement de la sciure de bois, le système DES a été préparé en mélangeant 5 g de TBABr et 2 ml d'EG, dans un ballon de 100 ml, à 60°C et sous agitation, pendant 2 heures dans un bain d'huile pour obtenir un liquide homogène incolore [41].

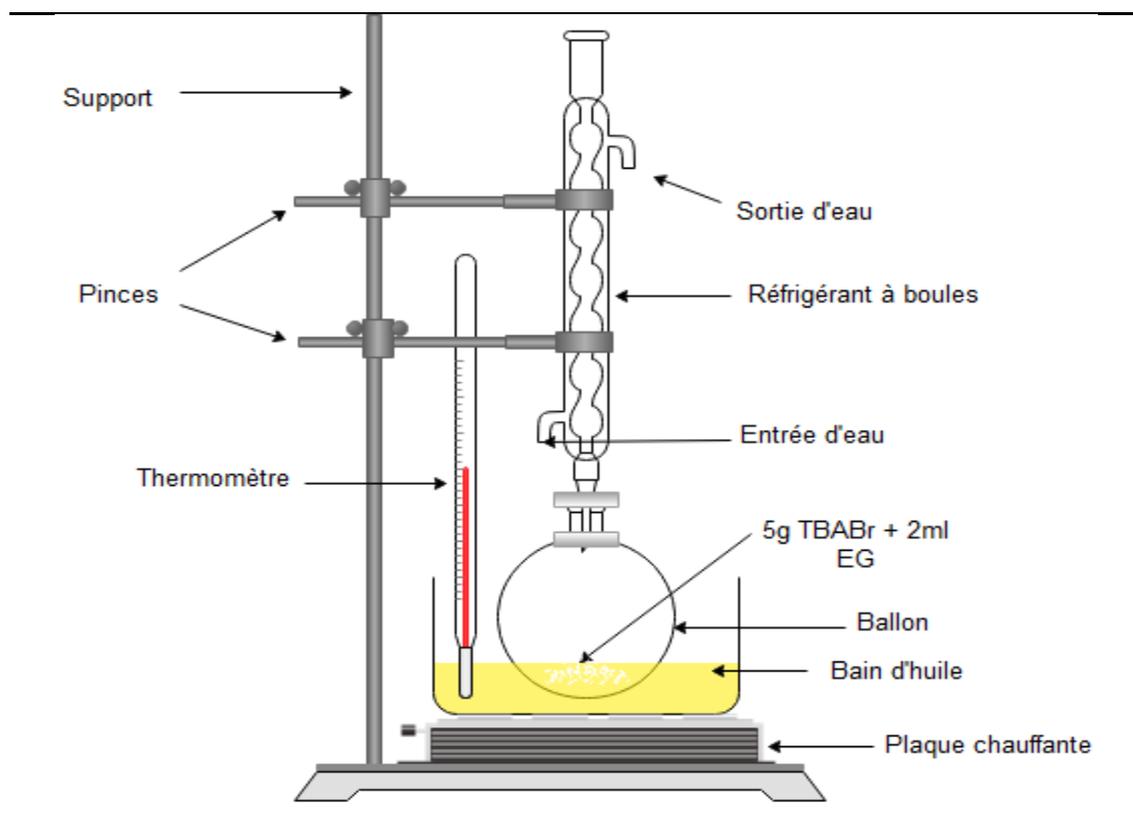


Figure III.2. Montage de préparation de solvant eutectique profond.

III.5. Extraction de la cellulose par DES

III.5.1. Protocole expérimental

Le prétraitement de la sciure de bois par DES a été réalisé par l'ajout de 0,062 g de la sciure de bois (préalablement traité par macération alcoolique) à 6,2 g de DES dans un ballon pendant 4 heures à une température prédéterminer (60 - 120°C) dans un bain d'huile et sous agitation douce [50].

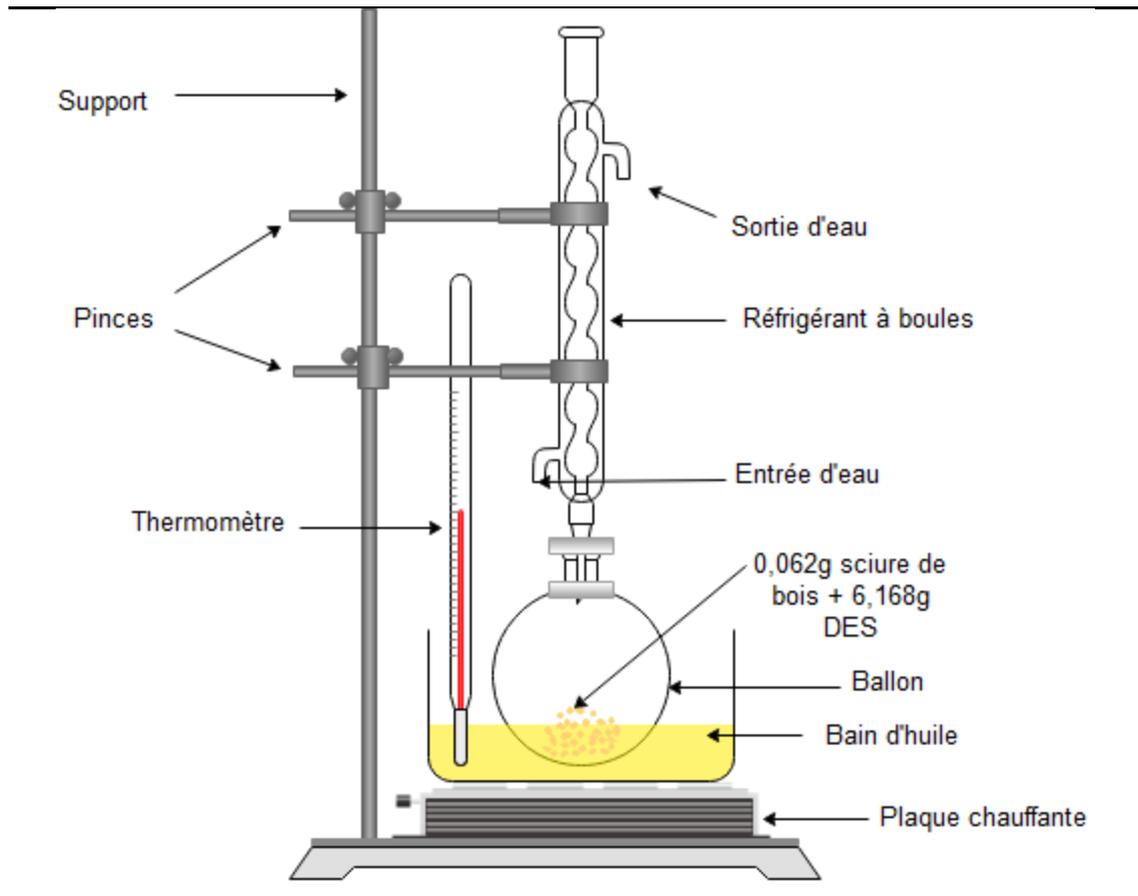


Figure III.3. Montage d'extraction de la cellulose.

Après, le mélange réactionnel a été retiré de la source de chauffage (bain d'huile) et 5 ml d'eau distillée ont été ajoutés. La sciure de bois prétraitée a été filtrée sous vide et lavée avec 20,8 ml d'eau distillée puis séchée [51].

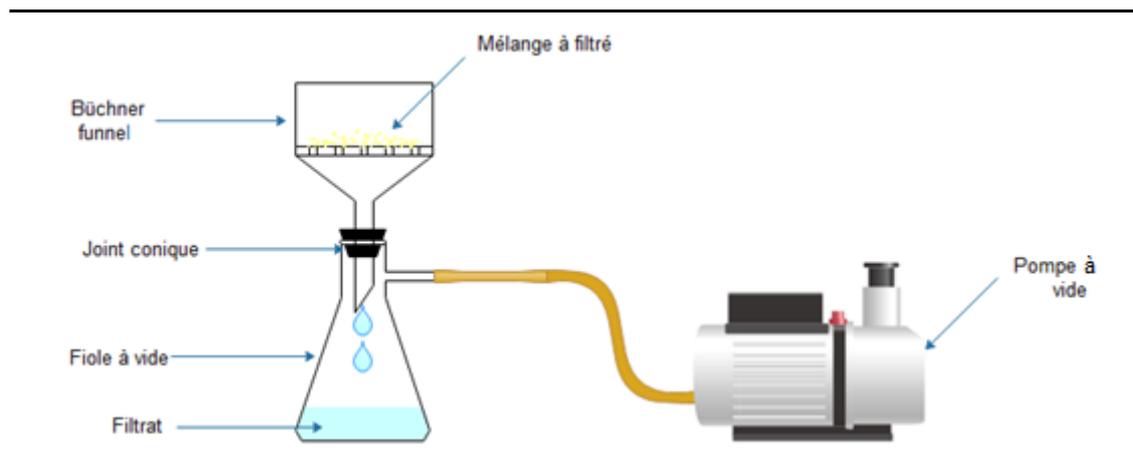


Figure III.4. Montage de filtration sous vide.

Après le séchage la sciure de bois récupérée a été d'une couleur jaunâtre ce qui signifie l'existence de la lignine et l'hémicellulose.

III.6. Procédé de blanchiment

III.6.1. Produits utilisés

Le tableau (III.3) représente les produits chimiques utilisés dans le procédé de blanchiment.

Tableau III.3. Liste des produits chimiques utilisés pour le blanchiment.

Produits	Formules chimiques	Masse molaire g/mol	Pureté (%)	Densité à 20-25 °C	Producteur
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	98	2,13	Honeywell Fluka
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34,01	33 (m/v) (110 vol.)	1,11	SIGMA- ALDRICH
Hypochlorite de sodium	NaClO	74,44	/	1,11	Panreac

III.6.2. Protocole expérimental

Dans un bécher de 250 ml contenant une solution de NaOH 18% et H₂O₂ (2:1, v/v), nous avons mis la sciure de bois traité par DES à température de 40°C sous agitation pendant un jour. Puis nous avons filtré et rincé avec l'eau distillée jusqu'à avoir un pH=7. Nous avons observé une diminution de l'intensité de la couleur du bois. Après nous avons mis l'échantillon dans une solution diluée d'hypochlorite de sodium (eau de javel). Le blanchiment a été effectué pendant une journée à 75°C et sous agitation, pour aboutir à un produit complètement blanchit [11,52].



Figure III.5. Photographie de : a) sciure de bois, b) cellulose blanchit.

III.7. Traitement de surface de cellulose avec du méthacrylate de méthyle

III.7.1. Produits utilisés

Le tableau (III.4) représente les produits utilisés pour le traitement de surface de la cellulose avec du méthacrylate de méthyle par l'approche *grafting - from*.

Tableau III.4. Produits utilisés pour le greffage.

Produit	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Producteur
MMA	$C_5H_8O_2$	100,12	/	/
Hydroquinone	$C_6H_4(OH)_2$	110,11	99-100,5	Panreac

III.7.2. Protocole expérimental

La cellulose a été traitée en surface avec du MMA. Le MMA a été purifié avec de NaOH 3% afin d'éliminer l'inhibiteur. La cellulose a été immergée dans du MMA (1:7 w/v) sous agitation constante à 50°C pendant 2 h. De l'hydroquinone a été ajouté afin de minimiser l'effet de la réaction radicalaire à l'extrémité non saturée des molécules de MMA. Par la suite la cellulose traitée en surface a été séparée par filtration sous vide, lavée avec l'eau et l'éthanol puis immergée dans l'acétone sous agitation pendant 24h et séchée à température ambiante puis à 60°C [36].

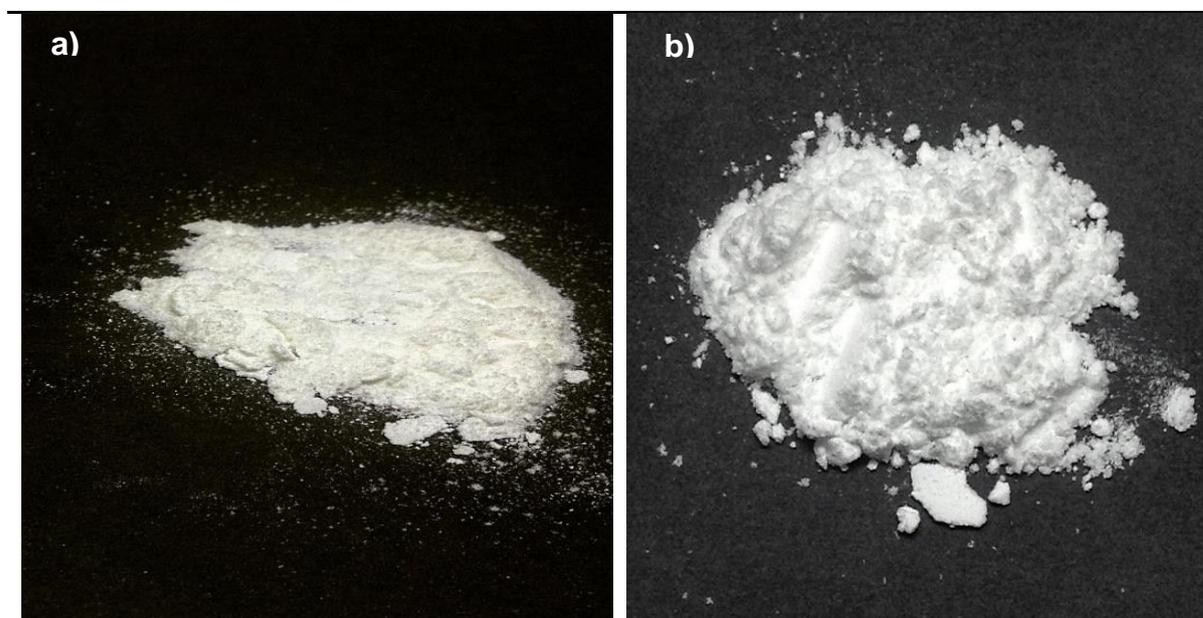


Figure III.6. Photographie de : a) cellulose, b) cellulose après modification de surface.

III.8. Fabrication des micro//nanocomposites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA

III.8.1. Produit utilisé

Le tableau (III.5) représente les produits utilisés pour la fabrication des nanocomposites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA.

Tableau III.5. Produit utilisé pour la fabrication des nanocomposites.

Produit	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Producteur
Chloroforme	CHCl ₃	119,38	99,8	BIOCHEM Chemopharma

III.8.2. Préparation de film PMMA

Le film de PMMA a été fabriqué en utilisant la méthode d'Olabarrieta et al.[6]. Nous avons solubilisé 0,2 g de PMMA dans 10 ml de chloroforme sous agitation ultrason avec une température d'environ 25°C. Les films obtenus du PMMA sont plus transparents que ceux préparés avec d'autres solvants.

III.8.3. Mélange PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA

Pour réaliser les mélanges de PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA, nous avons utilisé le chloroforme. Différentes formulations PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA (w/w) ont été préparés (tableau III.6). Le processus de préparation est présenté dans la figure (III.7). Le mélangeage de l'ensemble des solutions de cellulose et de PMMA est effectué à l'aide d'un Ultrason [36].

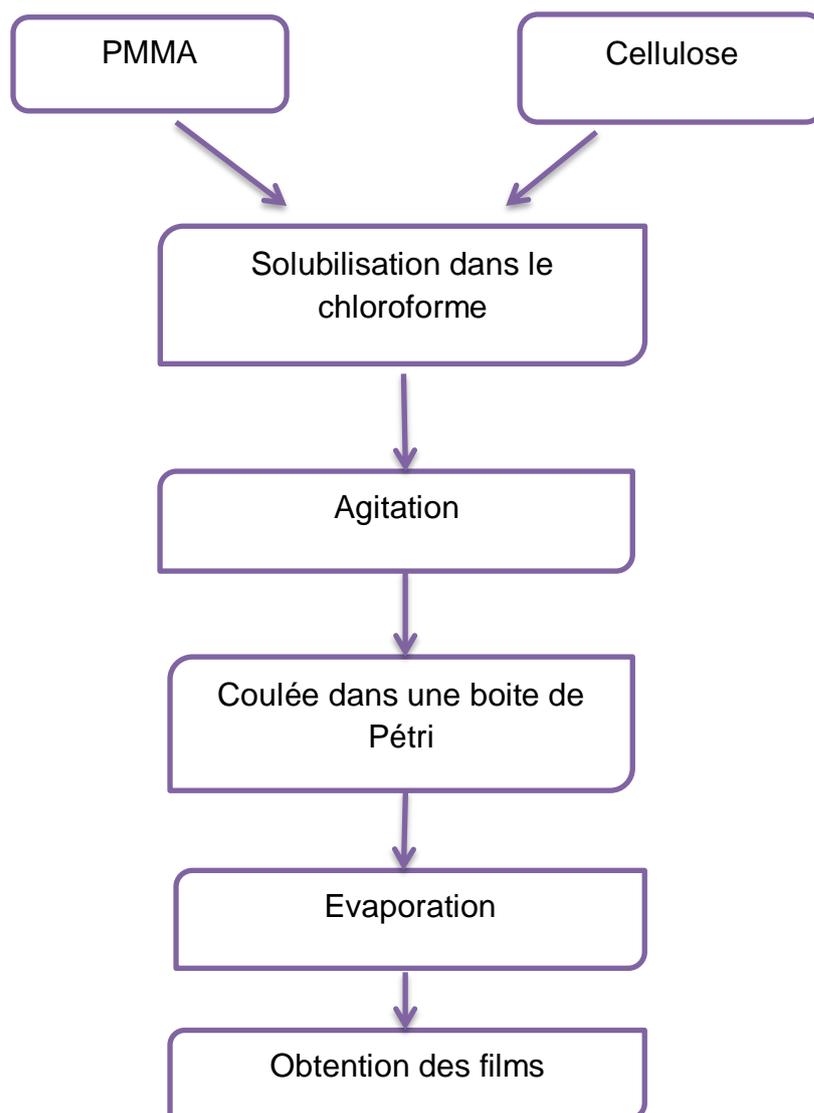
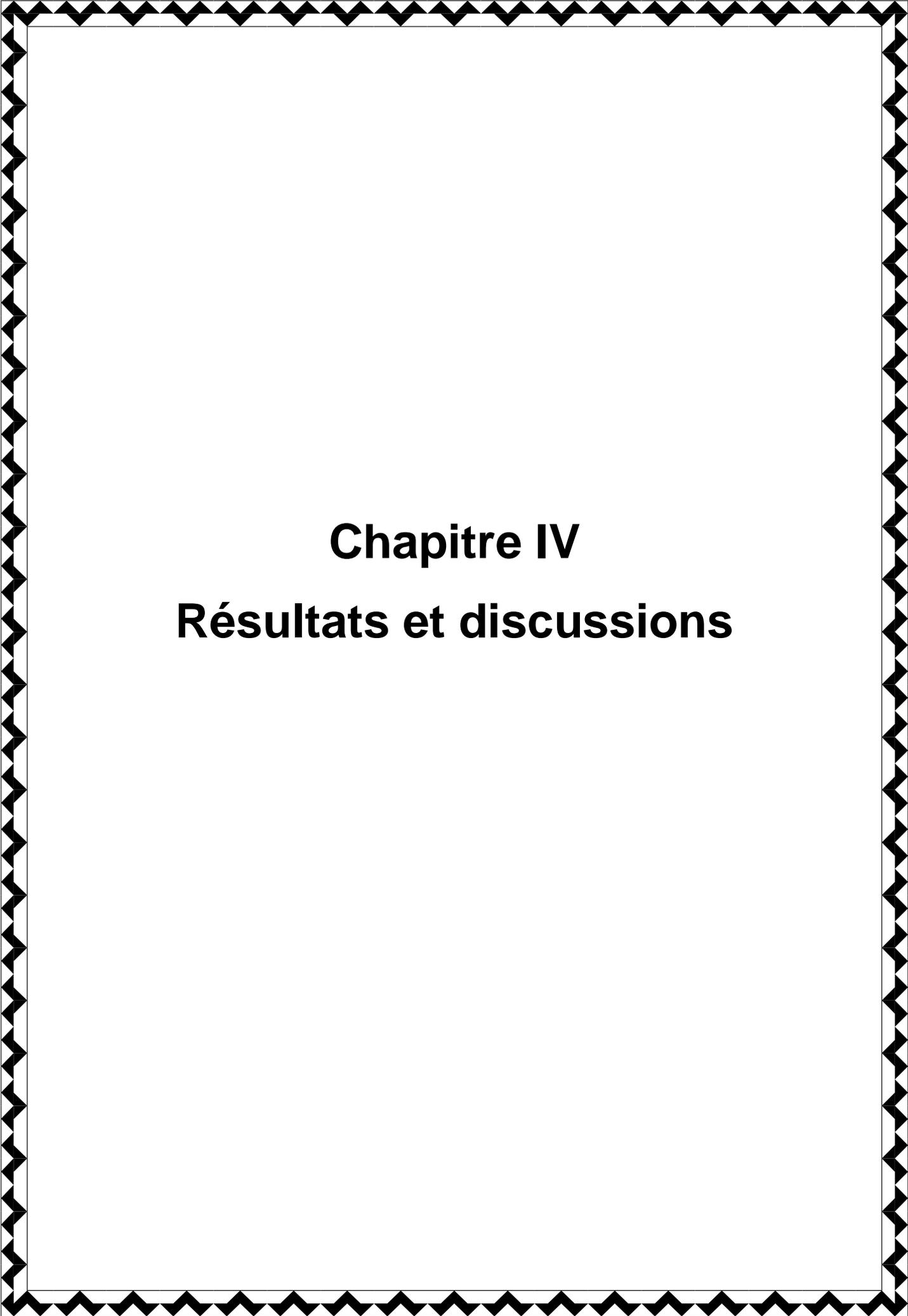


Figure III.7. Organigramme montre le protocole de préparation des micro/nanocomposites.

Les compositions préparées sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.6. Liste de compositions préparées.

Echantillons	Non greffé (pt%)		Greffé (pt%)		Solvant
	PMMA	Cellulose	PMMA	Cellulose-g-MMA	Chloroforme (ml)
1	99,5	0,5	99,5	0,5	10
2	99	1	99	1	10
3	97	3	97	3	10
4	95	5	95	5	10
5	93	7	93	7	10



Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

L'essentielle de notre travail est d'améliorer la dispersion des nanoparticules celluloses dans la matrice polymérique PMMA. Afin d'atteindre cette étape il faut : extraire la cellulose en choisissant un bon solvant (écologique), puis passer à l'étape de modification de la surface des charges celluloses, pour minimiser l'agglomération pendant la dispersion de ces charges dans la matrice. De ce fait, cette partie est destinée à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus de la préparation de DES, l'extraction et le greffage de la cellulose, ainsi que la préparation des micro/nanocomposites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA.

IV.2. Caractéristique de DES

IV.2.1. Mesure de pH

Afin de vérifier l'acidité ou la basicité du DES, nous avons opté pour la mesure du pH. La mesure de pH a été réalisée par un papier pH. Le résultat de la mesure est d'environ 5, ce qu'est dans les normes (sel).

IV.2.2. Détermination de la densité

La densité du DES a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre. Nous avons pesé la masse (m_0) du pycnomètre vide d'un volume de 5 ml, elle est de 14,28 g, la masse (m_1) du pycnomètre rempli de l'eau distillée est de 19,68 g et la masse (m_2) du pycnomètre contenant le DES est de 20,07 g.

Le calcul de la densité se fait par l'équation suivante :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \dots \dots \dots (IV. 1)$$

Avec,

m_0 : la masse de pycnomètre vide (g);

m_1 : la masse de pycnomètre contient d'eau (g);

m_2 : la masse de pycnomètre contient le DES (g).

D'après nos résultats la densité de DES est de 1,07 à 16°C. La plupart des DESs ont une densité supérieure à celle de l'eau [40]. La densité trouvée par Y. Rizana et al.[41] varie de 1,077 à 1,035 dans une plage de température de 27 à 59°C. Ce qui montre une fois de plus que nos résultats sont dans les normes trouvées par les autres chercheurs.

IV.2.3. Caractérisation Infrarouge

Le spectre obtenu par l'analyse IRTF de DES préparé à partir de TBABr/EG, est illustré dans la figure (IV.1).

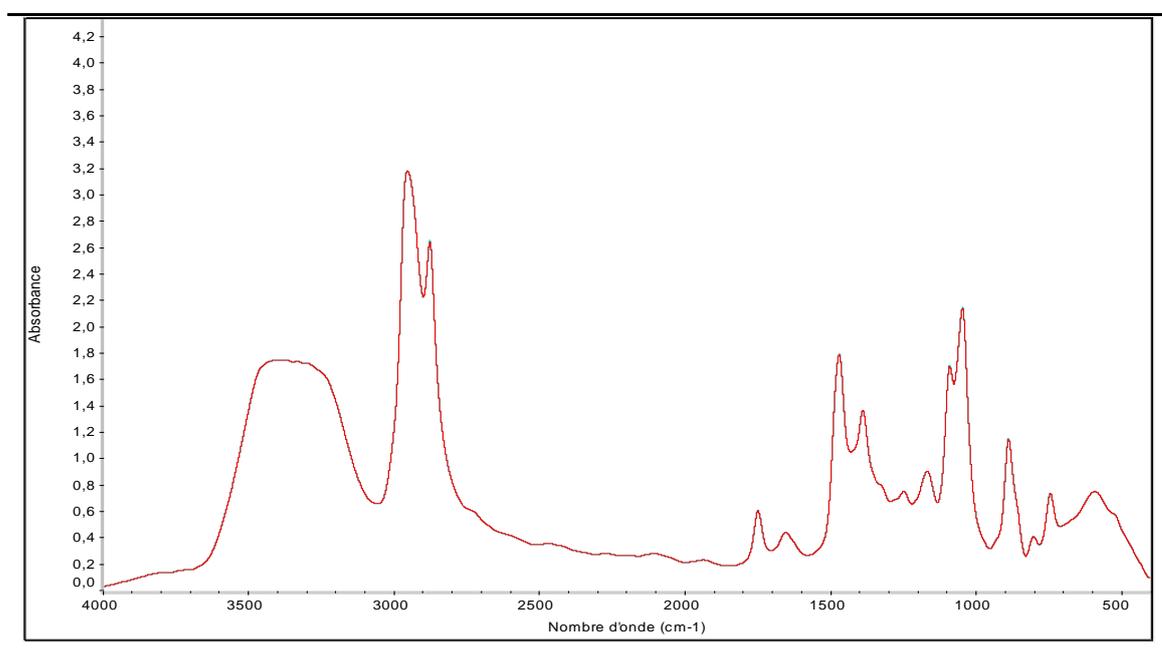


Figure IV.1. Spectre infrarouge de DES.

Une large bande à 3365 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongations de groupement –OH. La bande à 2912 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongations de liaisons C–H de groupement –CH₃ et –CH₂. A 1738 cm⁻¹ une bande caractéristique de groupements carbonyles (C=O). L'effet de sel d'ammonium sur la structure de DES étudié peut être marqué par la présence d'étirement de C–N, qui peut être observé à 1165 cm⁻¹. Les deux bandes à 1466 et 1384 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de déformations de CH₂ et CH₃, tandis que la bande à 1045 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de liaison C–O d'éther. Une bande caractéristique apparaît à 870 cm⁻¹ indique la présence de l'ion bromure, c'est une

preuve de la contribution de sel à la structure de DES, alors que à 590 cm⁻¹ une bande correspond aux vibrations des liaisons C–H [53].

IV.3. Détermination de taux d'humidité et perte de masse

Afin de déterminer le taux d'humidité, nous avons pris 2 g de la sciure de bois, après macération cette quantité est devenue 6,45 g, ensuite la sciure de bois a été séchée dans l'étuve jusqu'à stabilisation du poids. La masse sèche obtenue est de 1,8 g. Le taux d'humidité est déterminé par l'équation suivante [10] :

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \dots \dots \dots (IV. 2)$$

La perte de masse est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Perte de masse} = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100 \dots \dots \dots (IV. 3)$$

Avec,

m_0 : masse initial de l'échantillon (g);

m_1 : masse d'échantillon après macération (g);

m_2 : masse d'échantillon séché (g).

D'après nos calculs, le taux d'humidité est de 72,08%. C'est-à-dire que la sciure de bois contenue 72,08% de l'eau après macération.

La perte de masse enregistrée est de l'ordre de 10%. Nous pouvons dire que cette valeur de perte de masse représente le pourcentage des extractibles qui ont été solubilisés au cours de la macération.

IV.4. Calcul de rendement

Afin de déterminer la quantité extraite de la cellulose à partir du résidu de pin sylvestre (bois). Nous avons calculé le rendement de l'opération de l'extraction par l'équation suivante [53]:

$$R (\%) = \frac{mc}{mb} \times 100 \dots \dots \dots (IV. 4)$$

Avec,

m_c : masse de la cellulose extraite (g);

m_b : masse de la biomasse utilisé (g).

Après l'extraction de la cellulose à partir d'une masse de 0.062 g du résidu de bois, nous avons obtenu 0,037 g de la cellulose pure. Le pourcentage de la cellulose obtenu est de 61,59% donc le procédé d'extraction utilisé nous a permis de récupérer une bonne quantité de la cellulose. Ce rendement élevé est un facteur très encourageant pour l'utilisation de ce type de solution pour l'extraction de la cellulose.

IV.5. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La figure ci-dessous montre un histogramme qui représente la variation de la taille de la CNC suspendu dans l'eau. Cette analyse a été effectuée pour déterminer le diamètre des particules de la cellulose extraite de la sciure de bois (pin sylvestre).

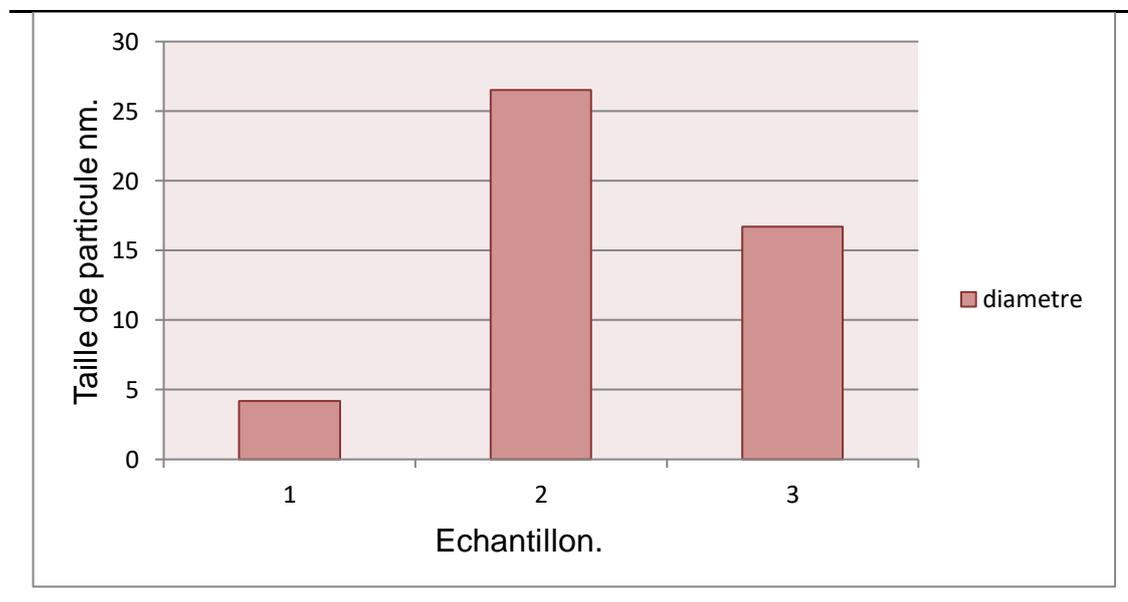


Figure IV.2. Histogramme de la taille de la cellulose en suspension.

L'analyse spectroscopique par diffusion dynamique de la lumière a été réalisée par la suspension des particules de la cellulose dans l'eau. Comme le montre l'histogramme la taille des particules est de 4,2 ; 16,7 et 26,5 nm. La DLS est une

analyse sensible aux bruits ce qui explique la différence de diamètre enregistrée entre les échantillons sous forme de suspension. D'après ces valeurs, nous concluons que la taille des particules de la cellulose extraite est de l'ordre de nanomètre.

IV.6. Estimation des paramètres de greffage

Afin de déterminer la quantité de la cellulose greffée par le MMA. Nous avons calculé le rendement de greffage. Le rendement de greffage, GY, est le rapport en poids du polymère greffé à la cellulose d'origine [54]:

$$GY(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots(IV.5)$$

L'efficacité du greffage, GE, est la fraction du polymère synthétique total greffée à la cellulose.

$$GE(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_2} \times 100 \dots\dots\dots(IV.6)$$

Avec,

W_0 : masse de la cellulose extraite (g) ;

W_1 : masse de la cellulose greffée (g) ;

W_2 : masse de monomère (g).

Après la réaction de greffage de 1 g de la cellulose à 50°C pendant 2h et avec l'ajout d'hydroquinone comme inhibiteur, nous avons obtenu 1,26 g de la cellulose greffée, donc on remarque une augmentation du poids de la cellulose. Le rendement de greffage (GY), obtenu basant sur l'équation (IV.5) est de 26,32%, à partir de ce résultat, on peut dire que la quantité de la cellulose greffée est faible, ce qui va être confirmé par IRTF. Le rendement de greffage trouvé par Tosh et al.[55] après deux heures de réaction de PMMA et acétate de cellulose à 50°C dans le DMSO, est de 28% ce qui est proche de nos résultats. Tosh et al.[55] ont montré que le rendement de greffage augmente en prolongeant le temps de réaction. La température a une influence importante sur le rendement. Le meilleur rendement est de 52% après 6h de réaction à 30 et 40°C.

L'efficacité de greffage (GE) est de 26,32%, ce qui est plus élevé par rapport au pourcentage déterminé par Tosh et al.[56] et qui est de 20,1%. Il montre aussi une valeur maximale de GE de 68,7% à 70°C et 6h de réaction.

IV.7. Caractérisation de substrat cellulosique

IV.7.1. Caractérisation Infrarouge

Les spectres obtenus par analyse IRTF des échantillons sciure de bois non traité et après traitement, sont illustrés dans la figure (IV.3).

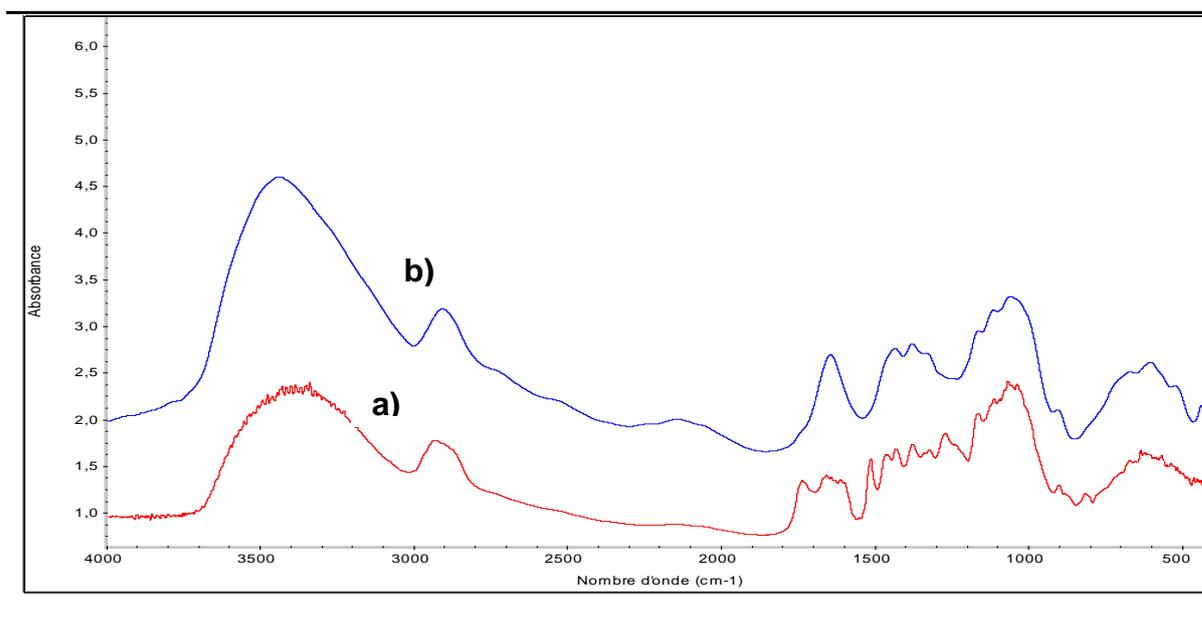


Figure IV.3. Spectre infrarouge a) pin sylvestre et b) cellulose.

Sur les deux spectres, on observe la présence d'une large bande à 3433 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongations des liaisons -OH des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et la cellulose ainsi que les liaisons inter et intramoléculaires d'hydrogènes.

La bande d'absorption qui apparaît à 2902 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de liaison C-H . La bande située à 1733 cm^{-1} est caractéristique aux vibrations de groupement carbonyle (C=O) présents dans la lignine et l'hémicellulose, cette bande a complètement disparue dans le spectre de la sciure de bois traité (cellulose).

La bande à 1640 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydroxydes (OH) de la molécule de l'eau. La bande d'absorption à 1508 cm^{-1} correspond à la déformation de liaison C=C de cycle aromatique de la lignine. On observe la disparition totale de cette bande dans le spectre de la sciure de bois traité (cellulose). La bande à 1428 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformations de groupements CH_3 et CH_2 .

La bande observé à 1054 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valences des liaisons C–O et C–O–C de la cellulose. Le pic à 897 cm^{-1} est caractéristique des liaisons β -glycosidique entre les unités de sucre. La bande à 597 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de groupement OH.

Ces résultats confirment l'élimination totale de la lignine et l'hémicellulose après traitement de la sciure de bois et donc l'obtention de la cellulose pure [56,57].

Le tableau (IV.1) représente les bandes caractéristiques de bois.

Tableau IV.1. Les bandes caractéristiques de bois.

Fréquences/bandes	Bois			
	Cellulose	Lignine	Hémicellulose	
3433	–OH	✓	✓	–
2902	C–H	✓	✓	✓
1733	C=O	–	✓	✓
1508	C=C	–	✓	–
1428	CH_3, CH_2	✓	✓	✓
1054	C–O, C–O–C	✓	–	–

Pour confirmer le traitement de surface de la cellulose par MMA, nous avons effectué une analyse infrarouge. Les spectres infrarouges de la cellulose, MMA et cellulose-g-MMA sont présentés dans la figure (IV.4).

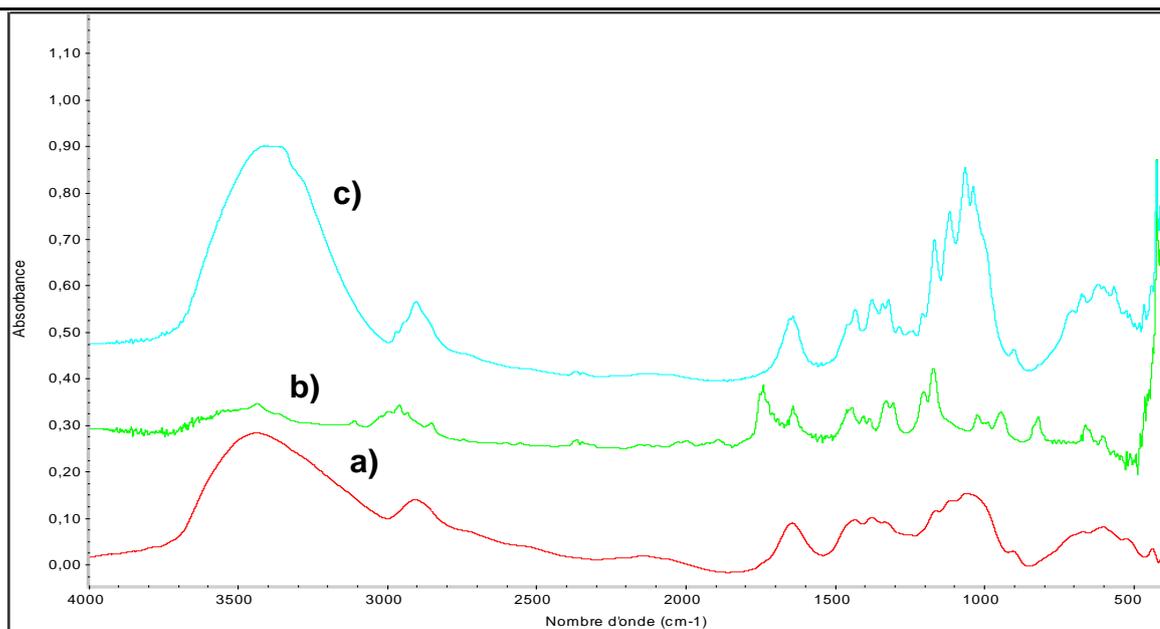


Figure IV.4. Spectres infrarouges a) cellulose, b) MMA et c) cellulose-g-MMA.

La cellulose non modifiée a montré des bandes caractéristiques de groupement OH à 3387 cm^{-1} , l'élongation de groupement OH de l'eau adsorbée à 1649 cm^{-1} , le CH s'étendant à 2904 cm^{-1} , les vibrations de déformations de liaisons CH sont comprises entre $1433 - 1377\text{ cm}^{-1}$ et les vibrations de déformations C–O à 1076 cm^{-1} [36].

Dans le cas de spectre de la cellulose-g-MMA, ainsi que les bandes caractéristiques susmentionnées de la cellulose, il existe une bande qui est attribuée aux vibrations d'élongations de liaisons C=C à 1637 cm^{-1} , ainsi que, la bande de déformation CH est à 670 cm^{-1} [55]. On remarque l'absence du pic à 1733 cm^{-1} qui correspond à la fonction carbonyle d'ester présent dans le MMA, et peut être dû au faible pourcentage de MMA greffé, ainsi qu'à l'utilisation d'acétone pour la filtration dans lequel le PMMA est soluble.

IV.7.2. Caractérisation par diffraction de rayon X

La variation de la structure cristalline de la cellulose et sa modification de surface par MMA ont été réalisées en utilisant l'analyse diffraction de rayon X (DRX). La figure (IV.5) montre les diffractogrammes des rayons X de la cellulose et de la cellulose greffée.

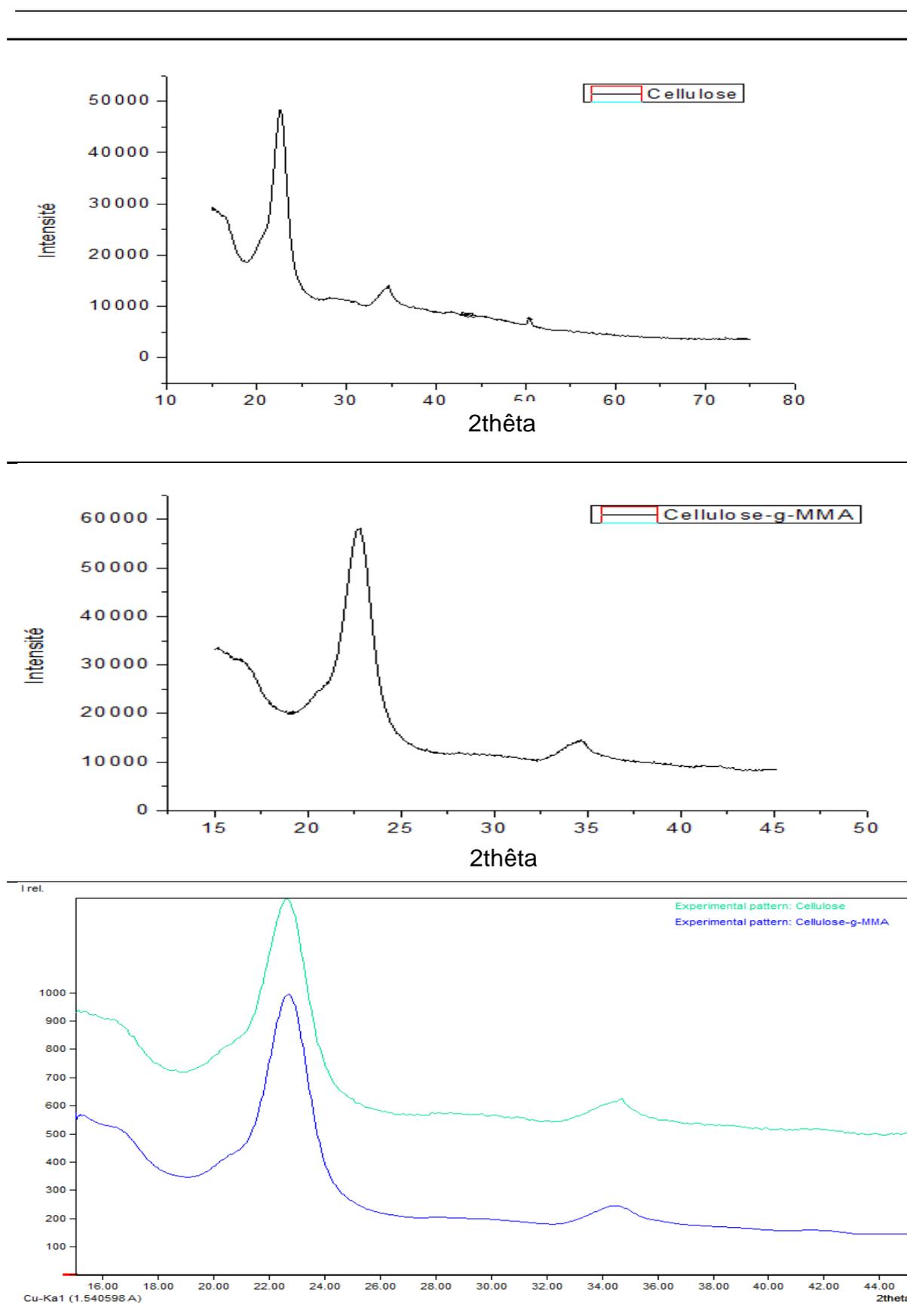


Figure IV.5. Diffractogrammes des rayons X de Cellulose et Cellulose-g-MMA.

Le diffractogramme de cellulose présente des pics caractéristiques à $2\theta = 15^\circ$; $22,66^\circ$; $34,67^\circ$ et $50,25^\circ$ et celui de la cellulose-g-MMA présente des pics caractéristiques à $2\theta = 15,18^\circ$; $22,78^\circ$; $34,49^\circ$ et $41,87^\circ$. En se basant sur des données de la littérature [56], les pics identifiés à $2\theta = 15^\circ$ et $15,18^\circ$ ne peuvent pas être dissociés en raison de la présence des parties amorphes dans les deux matériaux, l'intensité de ce pic a considérablement augmenté avec la cellulose greffée. Les pics qui apparaissent à $2\theta = 22,66^\circ$; $22,78^\circ$; $34,67^\circ$; $34,49^\circ$; $41,87^\circ$ et $50,25^\circ$ correspondents aux diffractions des plans (001), (101) et (110) indiquent la présence de la phase cristalline des deux nanocomposites.

En se basant sur l'intensité des deux diffractogrammes, on remarque une différence importante de l'intensité entre les deux échantillons greffé et non greffé, ce qui montre que l'effet du greffage a diminué la cristallinité de la cellulose. Le tableau ci-dessous montre les données expérimentales.

Tableau IV.2. Données expérimentales des diffractogrammes de Cellulose et Cellulose-g-MMA.

Cellulose		Cellulose-g-MMA	
Angle 2θ	Intensité	Angle 2θ	Intensité
15	29218	15,18	33667
22,67	48390	22,78	57839
34,69	13494	34,49	14143
50,26	7767	41,87	9184

➤ **Indice de cristallinité**

Le but essentiel de l'opération de greffage du MMA sur la cellulose est d'augmenter l'hydrophobicité de la cellulose, de ce fait, diminuer la quantité d'eau absorbée [56]. Afin d'évaluer l'indice de cristallinité de la cellulose avant et après greffage, Les échantillons greffés et non greffés ont été caractérisés par DRX. L'indice de cristallinité (IC) est obtenu par l'équation suivante [48]:

$$IC (\%) = \frac{A_t - A_{amp}}{A_t} \times 100 \dots \dots \dots (IV.7)$$

Avec,

A_t : aire totale;

A_{amp} : aire partie amorphe.

Les résultats obtenus de l'IC pour les deux échantillons, de la cellulose greffée et non greffée sont respectivement 75,019% et 87,9%. Une diminution remarquable de la cristallinité de la cellulose après greffage, c'est-à-dire, que la cristallinité a pratiquement diminuée de 14,6%. Ces résultats confirment le changement de surface de la cellulose. Wan et al.[53] ont expliqué cette diminution par le fait que le caractère aléatoire de la phase amorphe dans les copolymères greffés a été renforcé par le greffage avec du MMA, ce qui a provoqué une perturbation de l'espacement long entre les chaînes.

➤ **Taille de cristallite**

On peut déterminer la taille des cristaux à partir de la loi de Scherrer [55]:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (IV.8)$$

Avec,

L : taille des cristaux;

K : constante;

λ : longueur d'onde du rayon diffractant;

β : largeur à demi hauteur du pic principal de diffraction;

θ : angle de Bragg.

Les tailles des cristallites de la cellulose greffée et non greffée sont respectivement 42,75 et 5,64 nm, d'après ces résultats la taille des cristallites a augmentée après le traitement de surface de la cellulose.

IV.8. Caractérisation des micro/nanocomposites

IV.8.1. Caractérisation Infrarouge

Les spectres infrarouges de PMMA, PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA présentés dans la figure (IV. 6).

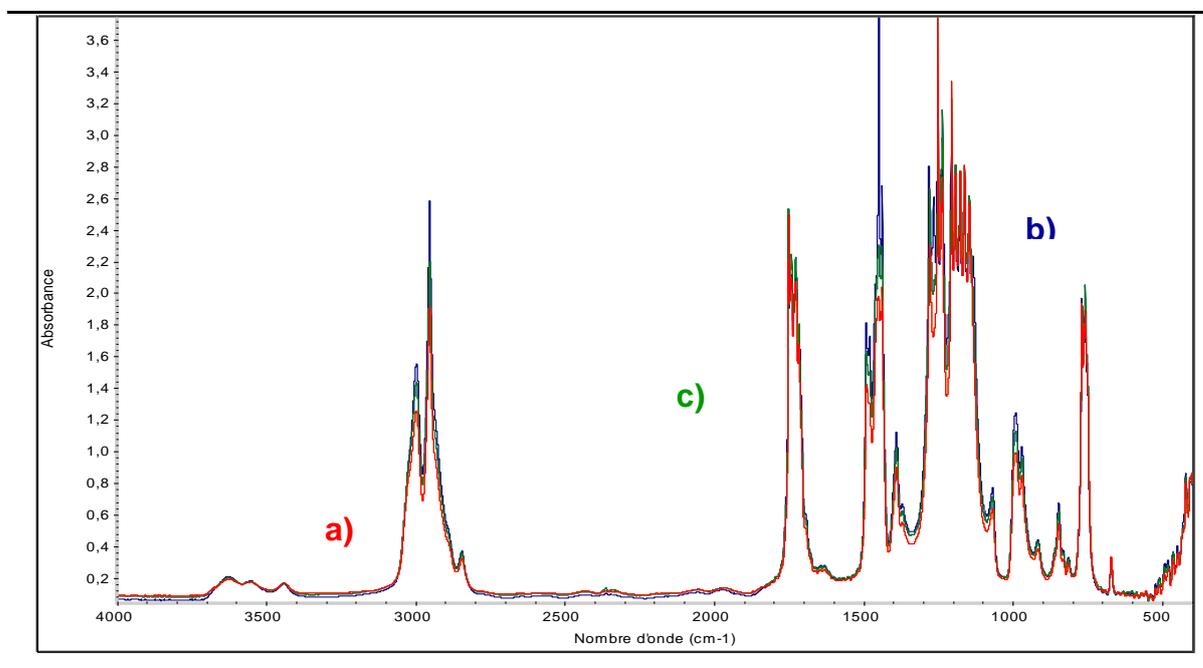


Figure IV.6. Spectroscopie infrarouge a) PMMA film, b) PMMA/cellulose micro/nanocomposite film, c) PMMA/cellulose-g-MMA micro/nanocomposite film.

Aucune différence significative n'a été observée entre les spectres de PMMA, PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA. Ce résultat a été déjà soulevé par Sain et al.[56]. Les principales bandes caractéristiques du spectre de PMMA sont les suivantes :

La bande qui apparaisse à $2993 - 2844 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongations des liaisons C-H. La bande située à 1736 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons C=O, et celle à 1631 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations des liaisons C=C. Les bandes à $1489 - 1368 \text{ cm}^{-1}$ sont associées aux vibrations de déformations des liaisons CH et la bande à 1386 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations de groupement C-O d'ester. Les bandes observées à 1274 et 1244 cm^{-1} sont caractéristiques aux élongations C-C-O et la

bande à 1152 cm^{-1} correspond aux liaisons C–C tandis que les bandes de déformations C–H sont à 845 et 751 cm^{-1} .

L'absence de bandes supplémentaires est due peut être au fait que la présence de nanomatériaux cellulosiques autres que ceux du PMMA dans le spectre du PMMA indiquent la formation des micro/nanocomposites et que aucune interaction chimique ou formation de liaison chimique entre le PMMA et les nanomatériaux de cellulose s'est produite [58,59].

IV.8.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les changements morphologiques de surface des micro/nanocomposites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA ont été observés par microscope électronique à balayage (MEB), Les micrographes de (0.5, 3, 5 et 7)% en poids de la cellulose dans la matrice PMMA greffées et non greffées sont illustrées sur les figures suivantes à différents agrandissement.

Il ressort de la micrographie de micro/nanocomposite PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA que certains nanomatériaux cellulosiques présentent des agglomérats et une distribution non uniforme à l'état microscopique.

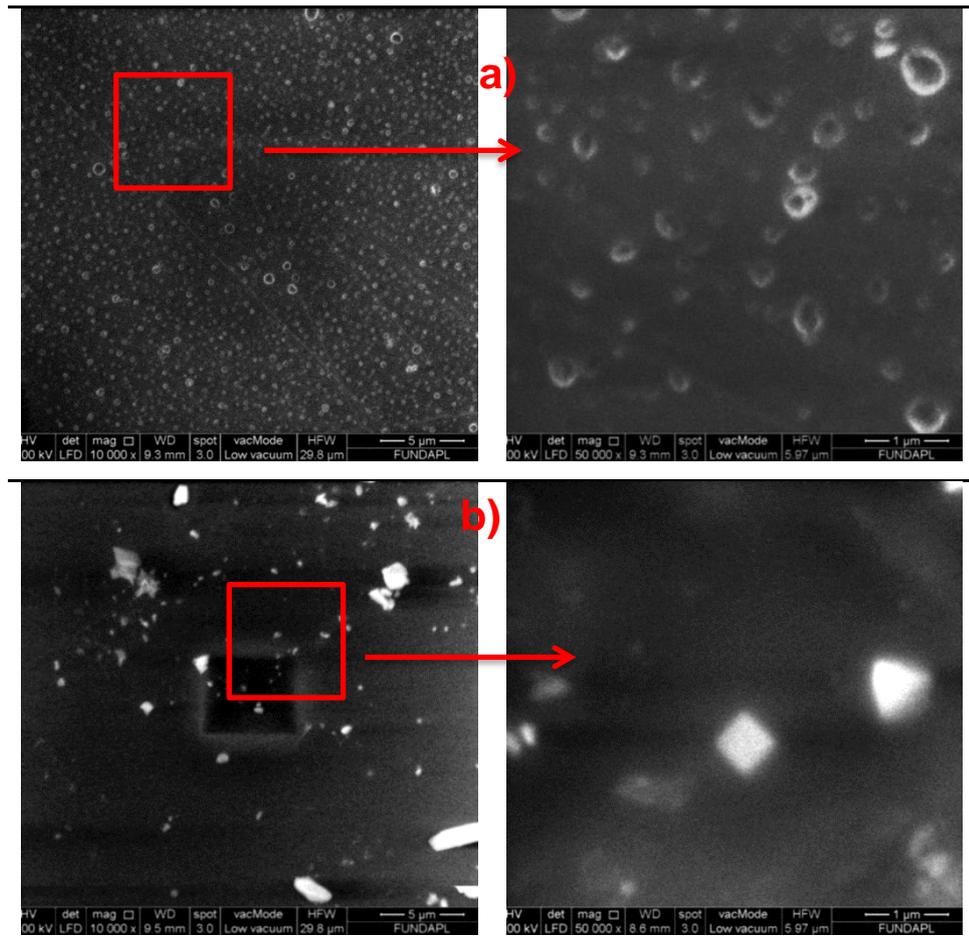


Figure IV.7. Micrographie MEB a) PMMA/cellulose 0,5%, b) PMMA/cellulose-g-MMA 0,5% (5 et 1 μm).

La figure (IV.7) montre les micrographies de micro/nanocomposite PMMA/cellulose (0.5% en poids) greffé et non greffé à différents agrandissements. On constate une bonne dispersion des particules cellulose non greffées dans la matrice de PMMA avec l'absence totale des agrégats. Cette constatation a été déjà remarqué par d'autres travaux antérieurs [60]. La taille des particules varie de 0,1 à 0,4 μm . D'autre part, une meilleure dispersion dans la matrice de PMMA est observée pour les micro/nanocomposites greffés avec la présence de quelques agrégats. La taille des particules dispersées varie de 0,1 à 1,09 μm .

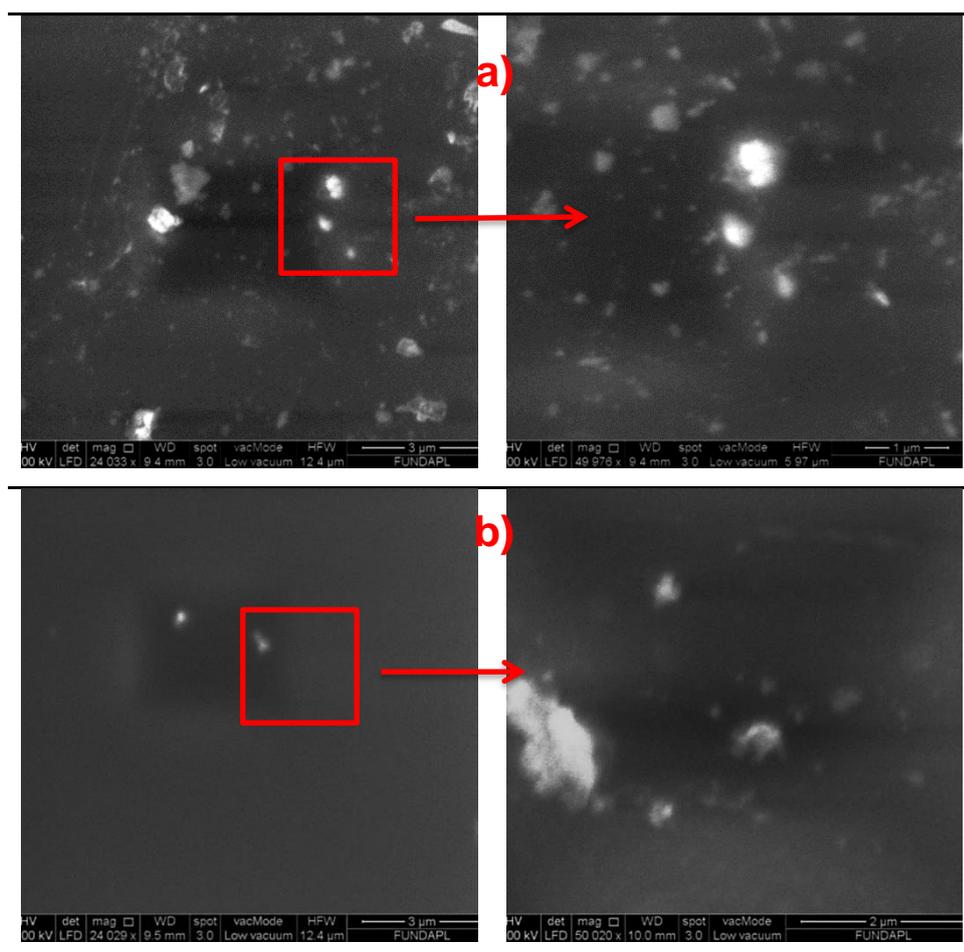


Figure IV.8. Micrographie MEB a) PMMA/cellulose 3% (3 et 1 μ m), b) PMMA/cellulose-g-MMA 3% (3 et 2 μ m).

Dans les micrographies du micro/nanocomposite greffé (3% en poids de la cellulose), on peut clairement observer que les micro/nanoparticules du micro/nanocomposite greffé sont dispersées de manière homogène dans la matrice PMMA, ainsi qu'une, diminution remarquable de nombre et taille des agglomérats par rapport à ceux de micro/nanocomposite non greffé. Les agglomérats de micro/nanocomposite non greffé sont plus volumineux et nombreux. Leur taille varie de 0,09 à 1,22 μ m, tandis que ceux du micro/nanocomposite greffé varie de 0,08 à 0,57 μ m.

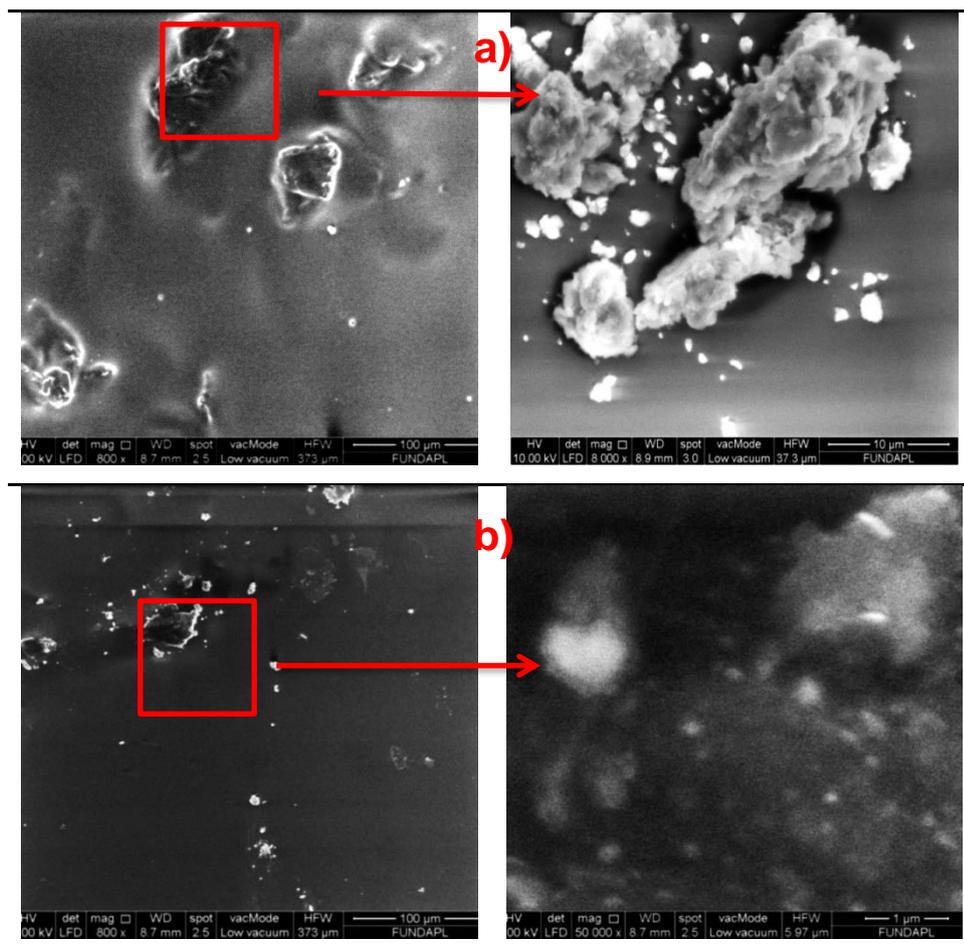


Figure IV.9. Micrographie MEB a) PMMA/cellulose 5% (100 et 10 μm), b) PMMA/cellulose-g-MMA 5% (100 et 1 μm).

Une dispersion plus au moins homogène a été observée pour les micro/nanocomposites greffés et non greffés (5% en poids de la cellulose) dans la matrice PMMA. La dispersion de la charge cellulosique augmente très significativement par rapport aux micro/nanocomposites à 3% de cellulose dans les deux cas (greffé et non greffé). On remarque la présence des agglomérats dans les deux cas, sauf que dans le cas des micro/nanocomposites greffés, la taille des particules et des agglomérats est très faible en comparaison à ceux des micro/nanocomposites non-greffés. La taille des particules du micro/nanocomposite greffé varie de 0,3 à 46,3 μm et du micro/nanocomposite non greffée varie de 1,2 à 89,2 μm ce qui nous montre l'efficacité du greffage.

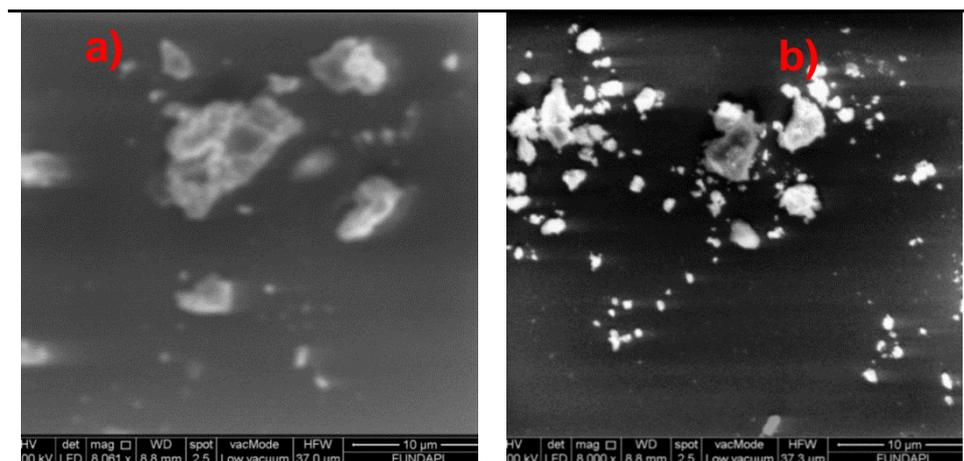


Figure IV.10. Micrographie MEB a) PMMA/cellulose 7%, b) PMMA/cellulose-g-MMA 7% (10 μm).

Les micrographies de micro/nanocomposites greffés et non greffés (7% en poids de la cellulose) indiquent la présence des agglomérats dans les deux cas. Les agglomérats du micro/nanocomposites non greffé sont plus volumineux que ceux du micro/nanocomposite greffé. La taille des particules varie de 0,19 à 5,99 μm pour le micro/nanocomposite greffé et de 0,5 à 11,295 μm pour le micro/nanocomposite non greffé.

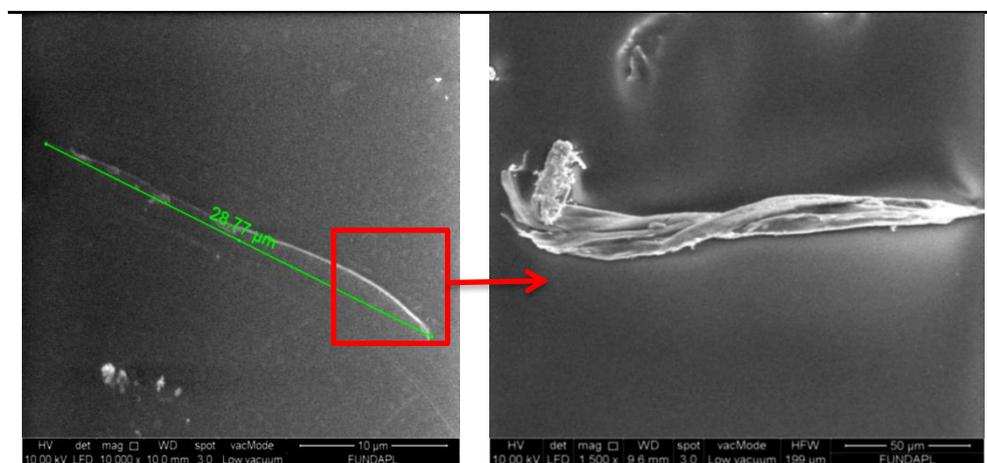


Figure IV.11. Micrographie MEB de fibre de cellulose dans la matrice PMMA.

La figure (IV.11) montre une fibre cellulosique de longueur de 28,77 μm et d'un diamètre moyen de 17,1 μm dans le micro/nanocomposite PMMA/cellulose-g-MMA (3% en poids de cellulose). Ce type de fibre a un rôle significatif dans les propriétés mécaniques et rhéologiques finales du produit fini.

Les micrographies des figures précédentes montrent que les micro/nanocomposites greffés (PMMA/cellulose-g-MMA) présentent une meilleure dispersion que ceux de PMMA/cellulose. Cela indique que le traitement de surface de la cellulose a eu un effet sur la diminution de l'énergie de surface des nanoparticules celluloses, ce qui nous ramène à diminuer l'agglomération dans la matrice polymérique (PMMA).

Au-delà de 3% de la matière cellulosique, le nombre d'agglomérats a augmenté, c'est-à-dire que, en augmentant le pourcentage de la cellulose greffée et non greffée au sein de la matrice PMMA, la taille d'agglomérats augmente. Par conséquent, nous concluons que la concentration de la charge cellulosique a un rôle important sur l'agglomération.

L'agglomération des nanoparticules de la cellulose peut être expliquée comme suivant :

Au cours de la réaction, les nanomatériaux de cellulose hydrophiles ont migré vers l'interface polymère-eau, ce qui pourrait être dû à l'attraction de Van der Waal ou à la forte interaction entre eux. L'agglomération est due aussi à l'incompatibilité entre la surface de la cellulose hydrophile et la nature hydrophobe du PMMA [56].

Dans le cas des micro/nanocomposites greffés une diminution remarquable de l'agglomération par rapport aux micro/nanocomposites non greffés sans qu'elle soit totalement supprimée. Cela peut être expliqué par le faible greffage du MMA sur la cellulose.

IV.8.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse élémentaire par spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée pour déterminer la composition chimique des micro/nanocomposites PMMA/cellulose. La figure (IV.12) présente les résultats EDX du micro/nanocomposite PMMA/cellulose.

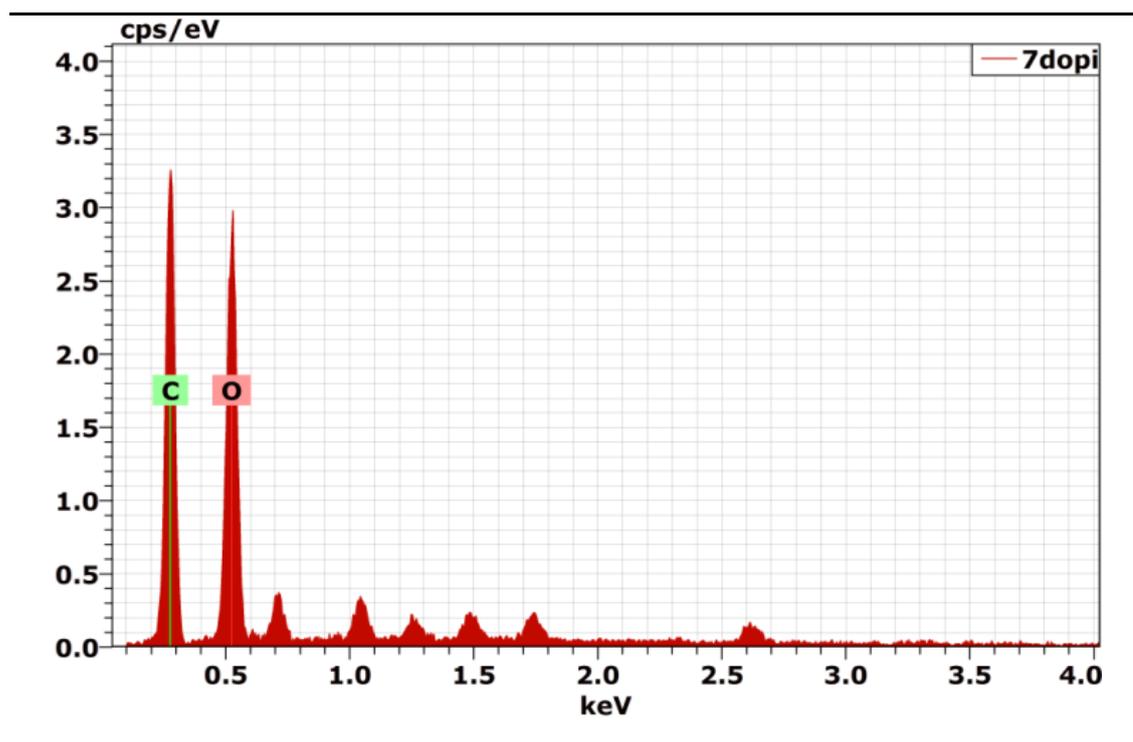


Figure IV.12. Spectre EDX du micro/nanocomposite PMMA/cellulose.

L'analyse EDX de micro/nanocomposite PMMA/cellulose indique la présence de carbone et d'oxygène seulement. D'après le tableau (IV.3) le micro/nanocomposite PMMA/cellulose contient 43,3% de carbone et 56,77% d'oxygène. Ces résultats justifient la bonne composition et la pureté de ces films.

Le tableau (IV.3) montre les éléments existant dans le micro/nanocomposite PMMA/cellulose.

Tableau IV.3. Éléments présents dans le micro/nanocomposite PMMA/cellulose.

Élément	Séries	C norme.	C Atome.
Oxygène	K-séries	56,77	49,64
Carbone	K-séries	43,23	50,36
Total		100	100

IV.8.4. Propriétés optiques anti- UV

La spectroscopie UV-Vis a été utilisée pour déterminer les propriétés optiques des micro/nanocomposites préparés. La figure (IV.13) montre les spectres d'absorptions du micro/nanocomposites en solution avec différents pourcentages de la matière cellulosique greffée (MCNC) et non greffée (CNC), dans la plage de longueurs d'onde ultraviolette de 260 à 400 nm.

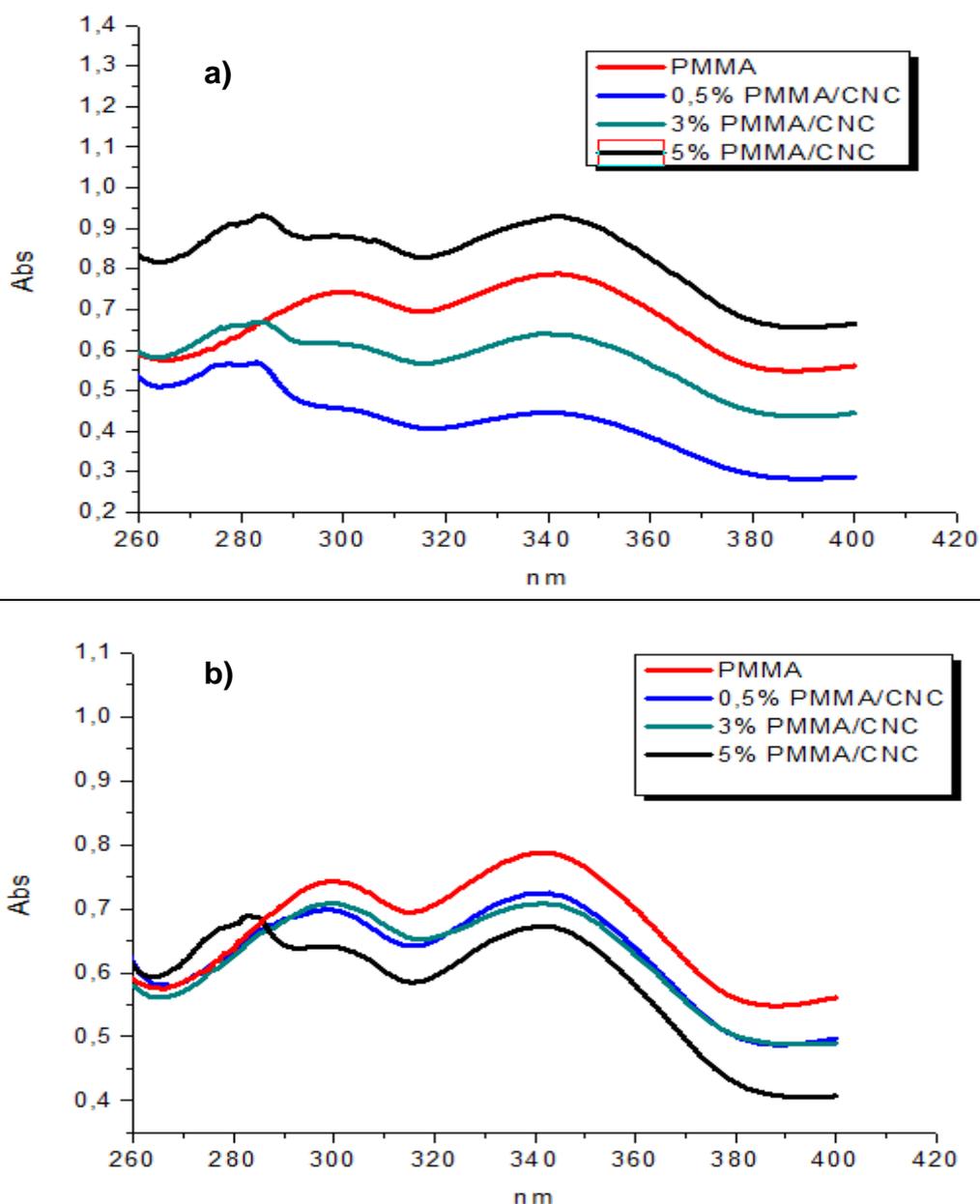


Figure IV.13. Spectres d'absorbances des nanocomposites a) PMMA/cellulose, b) PMMA/cellulose-g-MMA.

D'après les deux figures (IV.13 a et b), on remarque les charges cellulosiques de la CNC et de la MCNC ont eu une influence significative sur les propriétés optiques du PMMA. Dans le cas de la CNC l'absorbance a augmentée avec l'augmentation de la charge CNC, en raison de l'agglomération de ces dernières. Par contre, avec MCNC le cas été différent.

Selon la figure ci-dessus l'influence de la charge cellulosique sur l'absorbance du PMMA est remarquable. L'absorbance de PMMA à $\lambda_{max} = 341$ nm et $\lambda = 300$ nm, sont respectivement 78,20% et 74,72%. Lorsque nous avons ajouté la charge cellulosique une variation de l'absorbance a été observée. La variation de l'absorbance est présentée dans le tableau suivant :

Tableau IV.4. Variation de l'absorbance en fonction de la charge cellulosique CNC et MCNC.

Echantillons	Absorbance (%)			
	$\lambda = 300$ nm		$\lambda_{max} = 343$ nm	
	CNC	MCNC	CNC	MCNC
0,5	44,88	69,26	43,83	72,38
3	60,79	70,61	63,27	70,82
5	87,15	64,25	92,14	67,07

L'absorbance de PMMA à $\lambda_{max} = 343$ nm et $\lambda = 300$ nm, a été de 78,72% et 74,72% respectivement, après l'ajout de CNC une diminution a été observé lorsque la concentration de la CNC été de 0,5 et 3%, ensuite une augmentation significative a été observé à 5%. Dans le cas de MCNC une diminution remarquable de l'absorbance a été observé pour 0,5; 3 et 5%.

Une nouvelle bande à $\lambda = 282$ nm, a apparue lors de l'ajout de la charge cellulosique. Cette bande a été observée pour tous les pourcentages de la CNC. Dans le cas de la MCNC, cette bande n'a été observée qu'à 5%.

L'absorbance de PMMA après l'ajout de la charge cellulosique a connu une valeur maximale de 87,5% à 5% de charge de CNC et 75,34% à 0,5% de la charge de MCNC, et une valeur minimale de 62% à 0,5% de charge de CNC et 72,5% à 5% de charge de MCNC.

L'absorbance lors de l'ajout de MCNC a été plus élevée par rapport à celle de CNC sauf qu'à 5%, elle a connu une diminution.

Ces résultats suggèrent qu'une agglomération est présente au sein des solutions préparées de CNC, lorsque la concentration de la charge cellulosique augmente, l'agglomération augmente de ce fait l'absorbance augmente et ces résultats sont prévisibles. Dans le cas de la MCNC, lorsque la concentration de la charge cellulosique augmente, l'absorbance diminue et c'est peut-être dû à la diminution de la taille d'agglomération.

D'après ces valeurs, la CNC présente des meilleurs résultats en ce qui concerne l'amélioration des propriétés optiques de PMMA, par rapport, à la MCNC pour les faibles concentrations et pour la concentration au-delà de 5% la MCNC présente des meilleurs résultats en ce qui concerne l'amélioration des propriétés optiques de PMMA. Ces composites peuvent être utilisés comme des agents de protection UV pour les produits cosmétiques.

Conclusion générale

Le but principal de ce travail est la préparation des nanocomposites à base de la biomasse lignocellulosique. En premier lieu, la charge cellulosique extraite du déchet du bois est utilisée comme renfort dans la matrice polymérique PMMA. Pour minimiser le phénomène d'agglomération au sein de la matrice polymérique, une modification de la surface de la cellulose a été établie. Un solvant eutectique profond (DES) a été préparé à partir d'éthylène glycol et de bromure de tétrabutylammonium, tout en mesurant ces propriétés physiques (pH et densité). Ce dernier a été utilisé comme solvant pour extraire la cellulose. Le solvant préparé (DES) a été analysé par IRTF. La bande 3365 cm^{-1} correspond aux groupements -OH , la bande de C-N à 1165 cm^{-1} et à 870 cm^{-1} la bande caractéristique de l'ion bromure.

Ensuite, une macération alcoolique a été réalisée pour éliminer les extractibles et faciliter l'extraction de la cellulose. Afin d'isoler les nanoparticules de la cellulose, la sciure de bois a été prétraitée par le solvant eutectique profond (DES), suivi par un procédé de blanchiment au peroxyde d'oxygène, hydroxyde de sodium et l'hypochlorite de sodium pour éliminer la lignine et l'hémicellulose. Le rendement obtenu par ce procédé est de l'ordre de 61,59%. Ce résultat est très encourageant pour l'utilisation de ce type de procédé pour l'extraction de la cellulose.

Les spectres IRTF du bois avant et après traitement confirment la réussite de l'extraction de la cellulose pure. Cela peut être expliqué par la disparition des bandes caractéristiques de la lignine et l'hémicellulose, tel que la bande située en 1712 cm^{-1} , attribuée aux groupements carbonyle C=O de l'hémicellulose et les bandes à 1508 cm^{-1} , attribuée à C=C des cycles aromatiques, de la lignine et les bandes à 1317 cm^{-1} et à 1262 cm^{-1} attribuées aux groupements (C-O) de méthoxy de la lignine.

Une modification de surface de la cellulose a été établie par le greffage du MMA. Cette opération a été effectuée en présence de l'hydroquinone comme inhibiteur de réaction. Le greffage du MMA sur la cellulose a pour but de minimiser l'agglomération et améliorer la dispersion des micro/nanoparticules dans la matrice PMMA. Les micro/nanoparticules de la cellulose modifiée ont été caractérisées par IRTF. Les résultats montrent la présence des bandes

caractéristiques de la cellulose ainsi que les bandes caractéristiques de méthacrylate de méthyle. L'absence de la bande caractéristique à 1733 cm^{-1} qui correspond à la fonction carbonyle d'ester présent dans le MMA, est due au faible pourcentage de MMA greffé ainsi qu'à l'utilisation d'acétone pour la filtration dans lequel le PMMA est soluble.

La cellulose modifiée et non modifiée ont été utilisées comme renfort de la matrice polymérique afin d'améliorer ces propriétés barrières.

Le diffractogramme de la cellulose présente quatre pics situés à $2\theta = 16^\circ$; $22,66^\circ$; $34,67^\circ$ et $50,25^\circ$ et la cellulose-g-MMA présentent quatre pics situés à $2\theta = 15,18^\circ$; $22,78^\circ$; $34,49^\circ$ et $41,87^\circ$. Les indices de cristallinités obtenus pour la cellulose (CNC) et la cellulose-g-MMA (MCNC) sont respectivement de 87,9% et 75,02%. La taille des cristallites est passée de 5,64 à 42,75 nm après greffage. L'opération de greffage nous a permis de diminuer le pourcentage de cristallinité de 14,6% ce qui est un bon signe pour minimiser l'agglomération.

L'analyse microscopique à balayage (MEB) révèle une dispersion plus homogène de la charge cellulosique dans le micro/nanocomposite PMMA/cellulose-g-MMA par rapport à celle du micro/nanocomposite PMMA/cellulose. La taille et le nombre des agrégats ont augmentés au fur et à mesure avec l'augmentation du pourcentage de la charge cellulosique pour les deux systèmes, ce qui montre le rôle important de la concentration de la charge cellulosique sur l'agglomération. Les échantillons greffés montrent une meilleure dispersion des agglomérats par rapport aux échantillons non-greffés. Les analyses élémentaires de l'échantillon PMMA/cellulose montrent les éléments : C et O dans le spectre EDX. Ces éléments prouvent la pureté de la composition de l'échantillon.

L'analyse spectrophotométrie UV-Vis pour les composites greffés et non greffés dopés par différents pourcentages de la charge cellulosique a montré que la capacité d'absorption de la lumière de PMMA a connu une diminution après l'ajout de la charge cellulosique. Ces composites peuvent être utilisés comme des agents de protection UV pour les produits cosmétiques.

Références bibliographiques

- [1] D. Fu, G. Mazza and Y. Tamaki, "Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 58, n° 5, (2010), 2915 - 2922.
- [2] M. Valente, F. Sarasini, F. Marra, J. Tirillò and G. Pulci, "Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, n° 6, (June 2011), 649 - 657.
- [3] M. Moniruzzaman and T. Ono, "Ionic liquid assisted enzymatic delignification of wood biomass : A new 'green' and efficient approach for isolating of cellulose fibers", *Biochemical Engineering Journal*, vol. 60, (2012), 156 - 160.
- [4] B. Tang, H. Zhang and K. H. Row, "Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples", *Journal of Separation Science*, vol. 38, n° 6, (2015), 1053 - 1064.
- [5] A. Demirbaş, "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals", *Energy Conversion and Management*, vol. 42, n° 11, (2011), 1357 - 1378.
- [6] B. Khennaoui, "Etude, synthèse et obtention de matériaux Composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène", Thèse de magister, Chimie des surfaces, Université Mentouri, Constantine, (2009), 118 p.
- [7] J. E. Puig and G. Canche, "Preparation and Characterization of Henequen Cellulose Grafted with Methyl Methacrylate and Its Application in Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, (1997), 339 - 346.
- [8] S. Andersson, H. Wikberg, E. Pesonen, S. L. Maunu and R. Serimaa, "Studies of crystallinity of Scots pine and Norway spruce cellulose", *Trees – Structure and Function*, vol. 18, n° 3, (2014), 346 - 353.

- [9] J. Zhu, C. Yan, X. Zhang, C. Yang, M. Jiang and X. Zhang, "A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 76, (2019), 1 - 24.
- [10] J. B. Saha Tchinda, "Caractérisation et valorisation des substances extractibles de cinq essences camerounaises majeures de l'industrie du bois: Ayous, Moabi, Movingui, Padouk et Tali", Thèse de doctorat, Université De Lorraine, Ecole doctorale Sciences, Technologies et Géosciences, France, (2015), 161 p.
- [11] I. Siró and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review", *Cellulose*, vol. 17, n° 3, (2010), 459 - 494.
- [12] J. Pérez, J. Muñoz-Dorado, T. De La Rubia and J. Martínez, "Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview", *International Microbiology*, vol. 5, n° 2, (2002), 53 - 63.
- [13] N. Jia, S. M. Li, M. G. Ma, J. F. Zhu and R. C. Sun, "Synthesis and characterization of cellulose-silica composite fiber in ethanol/water mixed solvents", *BioResources*, vol. 6, n° 2, (2011), 1186 - 1195.
- [14] D. J. Gardner, G. S. Oporto, R. Mills and M. A. S. A. Samir, "Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose", *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, n° 5 - 6, (2008), 545 - 567.
- [15] Y. Habibi, L. A. Lucia and O. J. Rojas, "Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications", *Chemical Reviews*, vol. 110, n° 6, (2010), 3479 - 3500.
- [16] R. M. Rowell, R. Pettersen, J. S. Han, J. S. Rowe and M. A. Tshabalala, "Cell Wall Chemistry", In *Handbook Of Wood Chemistry And Wood Composites*, Boca Raton, (2013).
- [17] C. Pokhrel, "Determination of Strength Properties of Pine and Its Comparison With Birch and Eucalyptus", Thèse de bachelor, Saimaa University of Applied Sciences, Imatra, (2010), 53 p.
- [18] A. Meullemiestre, "Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes: Isolation des molécules extractibles puis Fabrication de charbon actif. Cas du pin maritime", Thèse de doctorat, Université De La Rochelle, SI-MMEA, LaSIE, (Juin 2014), 223 p.

- [19] Y. Chen, M. A. Tshabalala, J. Gao, N. M. Stark, Y. Fan, R. E. Ibach, "Thermal behavior of extracted and delignified pine wood flour", *Thermochimica Acta*, vol. 591, (2014), 40 - 44.
- [20] M. D. Luque de Castro and L. E. GarceHa Ayuso, "Principles of Conventional Soxhlet Use of Conventional Soxhlet", University of Cordoba, Spain, Academic Press, n° 1995, (1997), 2701 - 2709.
- [21] X. Zhao, K. Cheng and D. Liu, "Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis", *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 82, n° 5, (2009), 815 - 827.
- [22] F. Boudali and S. Guerziz, "L'extraction de la cellulose à partir de résidus de bois et l'élaboration de nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG", Mémoire de master, Université Blida 1, Chimie Appliquée, (Octobre 2018), 54 p.
- [23] A. Satlewal, R. Agrawal, S. Bhagia and A. J. Ragauskas, "Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities", *Biotechnology Advances*, vol. 36, (2018), 2032 - 2050.
- [24] H. Arcostanzo and D. Loeuillet, "Chimie PC/PC*", Vuibert, (2016), 912 p.
- [25] G. Odian, "Principles of Polymerization", 4th ed, John Wiley and Sons, Inc, (2004), 812 p.
- [26] M. O. Bensaid, "Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire", Thèse de doctorat, Traitement de Surfaces et Sciences des matériaux, Université d'Oran,(2017), 176p.
- [27] U. Ali, K. Juhanni, B. Abd and N. A. Buang, "A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)", *Polymer Reviews*, vol. 55, n° 4, (2015), 678 - 705.
- [28] M. Chanda and S. K. Roy, "Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications", *Plastic Engineering Book*, 1st ed, CRC Press, (2008), 432 p.
- [29] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthriea and S. Perrier, "Cellulose modification by polymer grafting : a review", *Chemical Society Reviews*, vol. 38, n° 7, (2009), 2046 - 2064.

- [30] A. Dhahri, "Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de 'graphène' et de polysaccharides", Thèse de doctorat, Matériaux, Université de Lyon, (2017), 178 p.
- [31] S. Chaoui, "Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale", Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas, Setif, 152 p.
- [32] Q. Guo, R. Ghadiri, T. Weigel, A. Aumann, E. L. Gurevich, C. Esen, O. Medenbach, W. Cheng, B. Chichkov and A. Ostendorf, "Comparison of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites", *Polymers*, vol. 6, n° 7, (2014), 2037 - 2050.
- [33] W. Fermas and M. khennache, " Etude des nanocomposites binaires PBAT/Nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboration et caractérisation", Mémoire de master, Génie des Procédés, Université A. Mira, Bejaia, (2013), 95 p.
- [34] A. Abdulkhani, J. Hosseinzadeh, A. Ashori and S. Dadashi, "Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite", *Polymer Testing*, vol. 35, (2014), 73 - 79.
- [35] M. Hu, H. Niu, X. Chen and H. Zhan, "Natural cellulose microfiltration membranes for oil / water nanoemulsions separation", *Colloids Surfaces A*, vol. 564, (2019), 142 - 151.
- [36] M. Banerjee, S. Sain, A. Mukhopadhyay, S. Sengupta, T. Kar and D. Ray, "Surface Treatment of Cellulose Fibers with Methylmethacrylate for Enhanced Properties of in situ Polymerized PMMA / Cellulose Composites", *Applied Polymer Science*, vol. 39808, (2014), 1 - 9.
- [37] A. Ben Mabrouk, H. Kaddami, A. Magnin, M. N. Belgacem, A. Dufresne and S. Boufi, "Preparation of Nanocomposite Dispersions Based on Cellulose Whiskers and Acrylic Copolymer by Miniemulsion Polymerization : Effect of the Silane Content", *Polymer Engineering and Science*, (2011), 62 - 70.
- [38] N. Nishioka, H. Haneda, K. Kawakami and M. Uno, "Thermal Decomposition of Cellulose/Synthetic Polymer Blends Containing Grafted Products.1.Cellulose/Poly(methyl methacrylate) Blends", *Macromolecules*, vol. 26, (1993), 4694 - 4699.

- [39] E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications", *Chemical Reviews*, vol. 114, n° 21, (2014), 11060 - 11082.
- [40] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer and F. Jérôme, "Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications", *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n° 21, (2012), 7108 - 7146.
- [41] R. Yusof, E. Abdulmalek, K. Sirat and M. B. A. Rahman, "Tetrabutylammonium bromide (TBABr)-Based deep eutectic solvents (DESs) and their physical properties", *Molecules*, vol. 19, n° 6, (2014), 8011-8026.
- [42] B. Motion, "Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes", Technical note, 1 - 8.
- [43] Y. Boluk and C. Danumah, "Analysis of cellulose nanocrystal rod lengths by dynamic light scattering and electron microscopy", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 16, n° 1, (2013), 1 - 7.
- [44] N. Harfouche, "Electrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion", Thèse de doctorat, Electrochimie des matériaux, Université de Toulon, Université Ferhat Abbas Sétif, (2016), 155 p.
- [45] M. El Achaby, "Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques", Thèse de doctorat, Physique des matériaux, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat, (2012), 275 p.
- [46] A. Juhin, " Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique", Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie, (2008), 240 p.
- [47] H. Benabdallah, "Techniques d'extraction, de purification et de conservation", Université Ferhat Abbas, Sétif, (2016), 83 p.
- [48] J. S. Taurozzi, V. A. Hackley and M. R. Wiesner, "Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment –issues and recommendations", *Nanotoxicology*, vol. 5, n° 4, (2010), 1 - 19.
- [49] Q. Le Trequesser, "Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects

- toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire", Thèse de doctorat, Matériaux, Université de Bordeaux, (2015), 249 p.
- [50] K. Ben Hamou, "Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites", Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, (2016), 240 p.
- [51] H. Mellouk, "Extraction des volatils à partir du bois par détente instantanée contrôlée : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides", Thèse doctorat, Génie des Procédés, Université la Rochelle, V. 22, n° 1, (2007), 53 - 78.
- [52] R. K. Ibrahim, M. Hayyan, M. A. AlSaadi, S. Ibrahim, A. Hayyan and M. A. Hashim, "Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 276, (2018), 794 - 800.
- [53] J. A. Sirviö, M. Visanko and H. Liimatainen, "Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose", *Green Chemistry*, vol. 17, n° 6, (2015), 3401 - 3406.
- [54] Z. Wan, Z. Xiong, H. Ren, Y. Huang and H. Liu, "Graft copolymerization of methyl methacrylate onto bamboo cellulose under microwave irradiation", *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, n° 1, (2011), 264 - 269.
- [55] C. Routray and B. Tosh, "Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate (MMA) Onto Cellulose Acetate in Homogeneous Medium : Effect of Solvent , initiator and Homopolymer Inhibitor", *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 47, n° 5-6, (2013), 171 - 190.
- [56] S. Benyoucef and D. Harrache, "Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre, *Pinus sylvestris*", *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 6, n° 3, (2015), 765 - 772.
- [57] P. Penjumras, R. B. A. Rahman, R. A. Talib and K. Abdan, "Extraction and Characterization of Cellulose from Durian Rind", *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, vol. 2, (2014), 237 - 243.
- [58] B. Tosh and C. R. Routray, "Homogeneous grafting of PMMA onto cellulose in presence of Ce 4 + as initiator", *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 18, (2011), 234 - 243.

- [59] A. Esra, E. Kiziltas, A. Kiziltas, S. C. Bollin and D. J. Gardner, "Preparation and characterization of transparent PMMA-cellulose-based nanocomposites", *Carbohydrate Polymers*, vol. 127, (2015), 381 - 389.
- [60] S. Sain, D. Ray and A. Mukhopadhyay, "Improved Mechanical and Moisture Resistance Property of In Situ Polymerized Transparent PMMA / Cellulose Composites", *Polymer Composites*, vol. 36, n° 9, (2014), 1748 - 1758.