

MA-540-143-1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie



## Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de  
MASTER EN CHIMIE DES PRODUITS NATURELS

Réalisés par :

M<sup>me</sup> CHARANE SABRINA

M<sup>me</sup> HAMIDANE ILHEM

Intitulé du mémoire

ELABORATION D'UN MATERIAU COMPOSITE  
POLYMERE / CELLULOSE EXTRAITE A PARTIR  
D'ALFA / ARGILE PAR LE PROCEDE SOL- GEL

MA-540-143-1

Président : H. Boutoumi

Examineur : A. Djalab

Promotrice : M<sup>me</sup> Zeffouni

Années universitaire : 2017 / 2018

## **Remerciements**

*Nous exprimons notre profonde gratitude tout d'abord à « ALLAH » de nous avoir donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.*

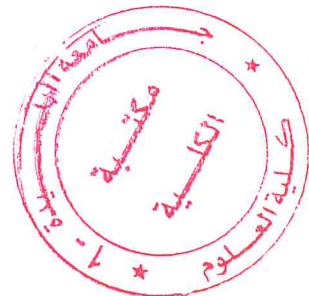
*Notre haute gratitude, nos profonds respects et sincères remerciements et reconnaissances à notre promotrice madame ZEFFOUNI, qui nous a fourni le sujet de ce mémoire et nous à guidé par ses précieux conseils et suggestions, et la confiance qu'elle nous a témoignés tout au long de ce travail.*

*Nos vifs remerciements vont à titre particulier, à tous nos enseignants du département de chimie qui ont donné les meilleurs d'eux-mêmes durant le cycle de notre formation.*

*A cette occasion On n'oublie pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.*

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

*Enfin, Nous tenons à gratifier les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.*



# *Dédicace 1*

*Je veux remercier **mon cher père et ma chère mère** qui m'ont toujours supportés et aidés. j'espère que ma soutenance sera le meilleur cadeau pour eux.*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chères sœurs : Mehdiya et Fatima.*

*Mes chers frères : Hamid et Djamel.*

*Je souhaite particulièrement remercier mon fiancé Monsieur **Kabaz Salim** pour sa précieuse aide à la relecture de mon mémoire.*

*Je remercie toute personne ayant participé de loin ou de près, pour m'aider à réaliser le présent travail. En particulier ma collègue Mme **Hamidane Ilhem** et Mes meilleurs amis : **Amina, Amel, Kenza.***

**SABRINA**

## **Dédicace 2**

*Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude :*

**A ma mère,**

*Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.*

*Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je porte.*

*En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.*

**A mon père,**

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu te préserve et te procure santé et longue vie.*

*A mes chères frères : Hamza et Walid et mes sœurs : Rym et Maria.*

*A ma binôme Sabrina pour ces efforts et son soutien durant tout le travail, je souhaite le bon courage pour le reste de son cursus.*

*A l'ensemble de la promo 2017/2018 des produits naturels.*

*A toute ma famille et spécialement mes cousines : Amina, Marwa, Ferial, Lamis.*

*A mes chères amies : Aicha, Oulfa, Khadija, Sabiha, Kenza, Amel. Que dieu le tout puissant vous préserver tous et vous procure bonheur et santé.*

*A mes enseignants qui m'ont vu apprendre, grandir et m'épanouir au fil de mes années d'études au sein de l'Université de Blida 1.*

**ILHEM**

# *Liste des Abréviations*

**H<sub>2</sub>O** : Eau Distillé.

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**DMF** : Diméthyle formamide.

**LiCl** : Chlorure de lithium.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Eau oxygéné.

**Hcl** : Acide chlorhydrique.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique.

**(N (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)** : Triéthyl amine.

**PVC** : Polychlorure de vinyle.

**HP** : Hématoporphyrine.

**Mont- Na** : Montmorillonite sodique.

**CTAB** : Cétyle Triméthyle Ammonium de Bromure.

**K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>** : Chromate de Potassium.

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** : Carbonate de Sodium.

**Rh (B)** : Rhodamine B.

# *Liste des figures*

- Figure 1** : Représentation de la plante Alfa.
- Figure 2** : Morphologie de la plante.
- Figure 3** : La chaîne de cellulose.
- Figure 4** : Molécule de cellulose.
- Figure 5** : Molécule d'amidon.
- Figure 6** : Structure de la montmorillonite.
- Figure 7** : Structure d'un microcomposite.
- Figure 8** : Structure d'un nanocomposite intercalé.
- Figure 9** : Structure d'un nanocomposite exfolié.
- Figure 10** : Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation in-situ.
- Figure 11** : l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution.
- Figure 12** : l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.
- Figure 13** : Structure d'un nanocomposite.
- Figure 14** : Montage d'extraction solide – liquide de la cellulose par soxhlet.
- Figure 15** : Procédé de photodégradation.
- Figure 16** : Spectre FTIR de la cellulose.
- Figure 17** : Spectre FTIR du produit 1.
- Figure 18** : Spectre FTIR-ATR 2.
- Figure 19** : Images MEB montrant la morphologie de deux adsorbants A: Montm-Na  
B: Montm-CTAB.
- Figure 20** : Résultat DRX de la montm-Na.
- Figure 21** : Résultat DRX de la montm-CTAB.
- Figure 22** : Courbe d'étalonnage.

## *Liste des schémas*

**Schéma 1** : Schéma représentant le complexe  $[\text{Li-DMA}]^+\text{Cl}^-$  / cellulose.

**Schéma 2** : Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO.

**Schéma 3** : Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du périodate de sodium.

**Schéma 4** : Synthèse de carbomates de cellulose selon Willimson et Coll.

**Schéma 5** : une réaction d'échange d'ion par Fischer.

**Schéma 6** : Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace interlamellaire.

**Schéma 7** : Schéma de processus digrammatique de la préparation de la Mont-CTAB.

**Schéma 8** : Réaction d'activation de cellulose avec le DMA/LiCl.

**Schéma 9** : Réaction d'activation de cellulose avec le DMF/LiCl.

**Schéma 10** : la réaction d'activation de cellulose avec le DMSO/LiCl.

## *Liste des tableaux*

**Tableau 1** : Répartition territoriale de la plante alfa.

**Tableau 2** : Produits chimiques utilisés.

**Tableau 3** : Résultats de spectre FTIR.

**Tableau 4** : Résultat de spectre FTIR-ATR.

**Tableau 5** : Valeurs des distances interfoliaires d001 de ces échantillons.

**Tableau 6** : Résultats d'absorbance de Rhodamine B.



# *Liste de matières*

REMERCIEMENT

DEDICACE 1

DEDICACE 2

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SCHEMAS

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE .....1

## **CHAPITRE I DESCRIPTION DE LA PLANTE D'ALFA, EXTRACTION ET SON MODIFICATION.**

I.1. GENERALITES SUR LA PLANTE D'ALFA.....	3
I.1.1. CLASSIFICATION BOTANIQUE.....	4
I.1.2. ETUDE BOTANIQUE.....	4
I.1.3. LES FIBRES VEGETALES.....	5
I.1.4. STRUCTURE CHIMIQUE.....	5
I.1.4.1. LA CELLULOSE.....	5
I.1.4.2. LA LIGNINE.....	6
I.1.4.3. L'HEMICELLULOSE.....	6
I.1.4.4. LA PECTINE.....	7
I.1.5. APPLICATION DE LA CELLULOSE A L'ECHELLE INDUSTRIELLE.....	7
I.2. LES METHODE D'EXTRACTION DES FIBRES D'ALFA.....	7
I.2.1. PROCEDE DE KRAFT.....	7
I.2.2. PROCEDE A LA SOUDE.....	7
I.2.3. PROCEDE ACIDE.....	8
I.2.4. BLANCHIMENT DE LA CELLULOSE.....	8

I.3. MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA CELLULOSE.....	8
I.3.1. ACTIVATION ET DISSOLUTION DE LA CELLULOSE.....	8
I.3.2. MODIFICATION DU SQUELETTE CELLULOSIQUE.....	9
I.3.2.1. OXYDATION PAR LE TEMPO.....	10
I.3.2.2. OXYDATION PAR LE METAPERIODATE DE SODIUM.....	10
I.3.2.3. OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'AZOTE.....	11
I.4. MODIFICATION DES GROUPES HYDROXYLES DE LA CELLULOSE.....	11
I.4.1. ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE.....	11
I.4.1.1. ESTER ORGANIQUE.....	11
I.4.1.2. ESTER INORGANIQUE.....	12
I.4.2. ÉTHERIFICATION DE CELLULOSE.....	12
I.4.3. CARBOMATE DE CELLULOSE.....	12

## **CHAPITRE II ELABORATION D'UN MATERIAU COMPOSITE A PARTIR D'UNE FIBRE NATURELLE.**

II.1. GENERALITES SUR LES ARGILES .....	13
II.1.1. LA MONTMORILLONITE .....	13
II.1.2. MODIFICATION DE L'ARGILE .....	14
II.2. COMPOSITES ET NANOCOMPOSITES .....	14
II.2.1. GENERALITES SUR LES COMPOSITES ET LES NANOCOMPOSITES .....	14
II.2.2. TYPE DES NANOCOMPOSITES .....	15
II.2.2.1. MICROCOMPOSITES .....	15
II.2.2.2. NANOCOMPOSITES INTERCALE.....	16
II.2.2.3. NANOCOMPOSITES EXFOLIE.....	16
II.2.3. CLASSIFICATION DES NANOCOMPOSITES .....	16
II.2.3.1. SUIVANT LES DIFFERENTS TYPES DE RENFORT OU DE CHARGE1	
II.2.3.2. SUIVANT LA MATRICE .....	17
II.3. METHODE D'ELABORATION DES NANOCOMPOSITES .....	17
II.3.1.LA POLYMERISATION IN- SITU.....	17
II.3.2.L'INTERCALATION EN SOLUTION .....	18
II.3.3.PREPARATION EN PHASE FONDUE.....	18
II.3.4.TECHNIQUE SOL- GEL.....	19
II.4. ELABORATION DES COMPOSITES ET DES NANOCOMPOSITES.....	21
II.4.1. POLYMERE / ARGILE.....	21
II.4.2.CELLULOSE ET SES DERIVES / ARGILE.....	23
II.4.3. POLYMERE/ CELLULOSE ET SES DERIVES / ARGILE.....	24
II.5. LES APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES.....	24

<b>CHAPITRE III</b>	<b>MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>25</b>
III.1.	MATERIELS.....	25
III.1.1.	MATIERE VEGETAL.....	25
III.1.2.	PRODUITS CHIMIQUES.....	25
III.2.	METHODES DE CARACTERISATIONS.....	26
III.2.1.	LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR).....	26
III.2.2.	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	26
III.2.3.	OBSERVATION EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	
III.3.	PROTOCOLES EXPERIMENTALE.....	27
III.3.1.	EXTRACTION DE LA CELLULOSE A PARTIR D'ALFA.....	27
III.3.2.	BLANCHIMENT DE LA CELLULOSE .....	28
III.3.3.	ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'HEMATOPORPHYRINE	
III.3.3.1.	MODE OPERATOIRE 1.....	28
III.3.3.2.	MODE OPERATOIRE 2.....	28
III.3.4.	ELABORATION DES MATERIAUX HYBRIDES.....	29
III.3.4.1.	LE TRAITEMENT ORGANOPHILE DE LA MONTMORILLONITE SODIQUE PAR LE CTAB.....	29
III.3.4.2.	PREPARATION DES COMPOSITES A PARTIR DU MONTMORILLONITE- CTAB.....	30
III.3.4.3.	PROCEDES DE PHOTODEGRADATION.....	31

<b>CHAPITRE IV</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>33</b>
IV.1.	L'EXTRACTION DE CELLULOSE.....	33
IV.2.	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	33
IV.3.	ESTERIFICATION DE CELLULOSE.....	34
IV.4.	ELABORATION DU MATERIAU HYBRIDE.....	38
IV.5.	RESULTAT DE LA CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ARGILE.....	38
IV.5.1.	MICROANALYSE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	38
IV.5.2.	ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	39
IV.6.	PROCEDES DE PHOTODEGRADATION.....	40
IV.6.1.	CALCULE DES QUANTITES ABSORBEES.....	41
IV.6.2.	RENDEMENT DE DEGRADATION EST.....	42
	CONCLUSION GENERALE. ....	43

## *Résumé*

Dans le but de réaliser l'élimination et la photodégradation de la Rhodamine B, un colorant cationique, plusieurs membranes de polychlorure de vinyle (PVC)/ cellulose modifiée/ argile organophile ont été élaborées.

L'efficacité de la photodégradation a été prouvée par insertion d'un photosensibilisateur l'hématoporphyrine.

La cellulose a été extraite à partir d'une plante l'ALPHA, puis modifiée par estérification avec l'hématoporphyrine

Les produits obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier coupé par ATR.

Les membranes PVC/ cellulose modifiée/ argile organophile ont été élaborées dans le diméthylformamide DMF comme solvant.

Les structures morphologiques des différents produits et membranes ont été caractérisées par le microscope électronique à balayage MEB, diffraction des rayons X et FTIR.

La photodégradation de la Rhodamine B a été réalisée sous les rayons visibles et en présence de l'oxygène à 450nm. Le colorant se décompose par l'action de l'oxygène singulet produit par la réaction du photosensibilisateur avec les photons.

## *Abstract*

In order to realise a removal and photodegradation of Rhodamine B a cationic dye, several membranes of polyvinylchloride (PVC)/ modified cellulose /Hydrophobic- modified clays (Hc) were prepared.

The efficient photodecomposition was investigated by incorporation of hematoporphyrin as photosensitiser into cellulose matrix.

The cellulose was extracted from ALPHA, and esterified with hematoporphyrin. The product was characterised by Fourier Transformed spectroscopy coupled with ATR.

The PVC/cellulose modified/ Hc membranes were elaborated in dimethylformamide (DMF) as solvent

The structural morphology of different materials and membranes were characterised by scanning electron microscope (SEM), X-Ray diffraction and Fourier Transformed Infrared spectroscopy.

The photodegradation capability of Rhodamine B was investigated with visible light irradiation under O<sub>2</sub> atmosphere at 450 nm. The dye decomposed by singulet oxygene produced by a reaction of photosensitiser with photons.

## ملخص

من اجل تحقيق ازالة الرودامين ب، الملون دو الصيغة الكاتيونية عدة اغشية من البولي فينيل كلوريد/السليولوز المعدلة/الطين العضوي تم تصنيعها.

فعالية التطور الضوئي قد ثبتت عن طريق ادراج المتحسس الضوئي هو الاماتوبورفرين.

السليولوز تم استخراجها من نبتة الحلفاء. ثم تم تغييره بواسطة الاسترة بالاماتوبورفرين

المنتجات المتحصل عليها تم تمييزها بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء المتحولة بالفوريي الى جانب الاتغ

الاغشية بولي فينيل كلوريد/السليولوز المعدلة/الطين العضوي تم تصنيعها في الدمثيل فورما اللدهيد كمديب

الهياكل المورفولوجية لمختلف النواتج و الاغشية تم تمييزها بواسطة مسح المجهر الالكتروني و حيود الاشعة السينية و فتغ

التطور الضوئي لرودامين ب تم تصنيعها تحت الاشعة المرئية في وجود الاكسجين 450 نانومتر

يتفكك الملون عن طريق عمل الاكسجين المفرد الناتج عبر ردة فعل المتحسس الضوئي مع الفوتونات .



# *INTRODUCTION GENERALE*

La technologie des membranes est considérée comme une technique prometteuse et polyvalente dans le traitement des eaux, en raison de ses avantages innés par rapport aux techniques traditionnelles telles que l'adsorption, la distillation et l'extraction [1,2]. En effet, en raison de l'évolution et de l'expansion sociale, démographique et industrielle de l'homme, les sources d'eau potable sont devenues un défi majeur. Au cours des dernières années, l'impact des activités humaines sur l'environnement a affecté la qualité de l'eau en le polluant avec de grandes quantités de pesticides, de minéraux, de drogues ou d'autres résidus.

Ainsi, de nouvelles technologies et de matériaux sont investis dans la purification de l'eau. Différents types de membranes de polymères sont des matériaux potentiels utilisés dans la technique de décontamination et de purification [3].

Une membrane, par définition, est une barrière sélective pour certaines espèces de particules, de molécules, d'ions provenant d'un mélange complexe (ou d'une solution). En fonction des dimensions des espèces, il existe plusieurs procédés de membranes connus comprenant la filtration conventionnelle, la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. En termes de purification de l'eau, le rôle principal de chaque processus peut être résumé comme suit:

- ✓ Les membranes de filtration conventionnelles séparent les particules visibles, comme les particules de sable
- ✓ Les membranes de microfiltration séparent les particules de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$ , comme les microorganismes; L'ultrafiltration sépare les membranes des particules de dimensions comprises entre 10 et 1000  $\text{Å}$ , comme les macromolécules ou les colloïdes
- ✓ Les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse séparent les sels et les ions.

En raison de leur propriété unique de séparation sélective, les membranes ont trouvé leur utilisation dans divers domaines comme la biomédecine, l'industrie alimentaire, l'électronique et les capteurs. L'utilisation de polymères dans la préparation de membranes est préférée en raison de la polyvalence des propriétés de ces polymères. Ceux étudiés pour la préparation de la membrane comprennent les polysulfones, les polyéthersulfones, les polyéthylènes, les polyimides, les polyéthercétones, les oxydes de polyphénylène et les polyphénylènes sulfate [4, 5,6].

La Cellulose est le biopolymère le plus abondant sur terre. Il est le principal constituant de toutes les fibres naturelles. C'est un polysaccharide non ramifié composé d'unités d'anhydroglucopyranose. Ces unités sont jointes par des liaisons -1, 4-glycosidiques. Les dérivés cellulosiques et cellulosiques sont parmi les polymères à source naturelle les plus étudiés dans la préparation des membranes.

Nous citons l'exemple des membranes composites à base de polyvinylalcool et de carboxyméthylcellulose sodique qui ont été obtenues par polymérisation interfaciale de l'alcool polyvinylique et la carboxyméthylcellulose [7].

Des membranes d'acéto-méthacrylate de cellulose ont été utilisées dans la dégradation photocatalytique des colorants organiques (méthyle orange) présents dans l'eau sous l'irradiation de la lumière visible [8].

Dans le but d'essayer de développer des applications pour les fibres d'ALPHA dans les matériaux composites, nous avons étudié la composition chimique de la cellulose, les techniques de son extraction, ainsi que sa modification chimique.

Ce travail de thèse est avant tout, une étude exploratoire qui s'inscrit dans le cadre d'un domaine de recherche, les composites à partir de fibres naturelles, dont le développement est assez récent et en pleine expansion. Une matrice est étudiée dans cette thèse : le polychlorure de vinyle qui est utilisé pour les applications nécessitant un matériau avec une longue durée de vie.

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre, consacré à l'étude de la plante d'ALPHA, de la cellulose et ses méthodes d'extractions, ainsi que sa modification chimique.
- Le second chapitre présente des composites à matrice polymère renforcée par des fibres naturelles.
- Le troisième chapitre porte sur les méthodes expérimentales et le matériel utilisé.
- Le dernier chapitre expose les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

## CHAPITRE I

Description de la plante, extraction  
de cellulose et son modification

## I.1. Généralité sur la plante d'alfa

La plante d'Alfa est une graminée spontanée très répandue sur le plateau méditerranéen, elle pousse sur des milliers d'hectares. C'est un membre de la famille des herbes, son nom latin est *Stipa Tenacissima* L. [9]

C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver et qui pousse indépendamment formant des nappes. Grâce à la faible consommation d'eau, l'Alfa est endémique dans la région méditerranéenne d'ouest, une région plutôt sèche. [10]

L'Alfa est l'une des espèces xérophiles, Sa terre d'élection est l'Afrique du Nord, et tout particulièrement les hauts plateaux du Maroc et de l'Algérie. Mais cette espèce est présente aussi en Espagne, au Portugal, et elle s'étend vers l'est jusqu'en Egypte en passant par la Tunisie et la Libye. [11]

La répartition territoriale de la plante alfa connue à ce jour est résumée dans le tableau (1) ci-dessous. [12]

Pays	superficie (ha)
Algérie	4.000.000
Maroc	3.186.000
Tunisie	600.000
Libye	350.000
Espagne	300.000
Portugal	Peu

Cette espèce a un intérêt écologiques, économiques (pâte à papier) et sociales occupe une place très importante dans les pays producteur, plus que ça elle est considérée comme une ressource non négligeable par son utilisation fourragère, car elle a un grand impact sur les ressources pastorales. [13]

### I.1.1. Classification botanique [14]

- Règne : Plantae
- Sous règne : Tracheobionta
- Division : Magnoliophyta
- Classe : Liliopsida
- Ordre : Poales
- Famille : Poaceae
- Genre : Stipa
- Espèce : Stipa tenacissima

### I.1.2. Etude botanique [15]

La plante d'Alfa comprend une partie souterraine et une autre aérienne. La partie souterraine appelée le Rhizome, est formée d'un réseau complexe de racines très ramifiées de 2 mm de diamètre environ et profondes de 30 à 50 cm, qui se terminent par les jeunes pousses.

La partie aérienne est constituée de plusieurs branches portant des emboîtées les unes dans les autres, surmontées de limbes longs de 30 à 120 cm. La face inférieure des limbes est légèrement brillante, la face supérieure porte de fortes nervures. L'une et l'autre sont recouvertes d'une cire isolante qui permet à la plante de résister à la sécheresse.

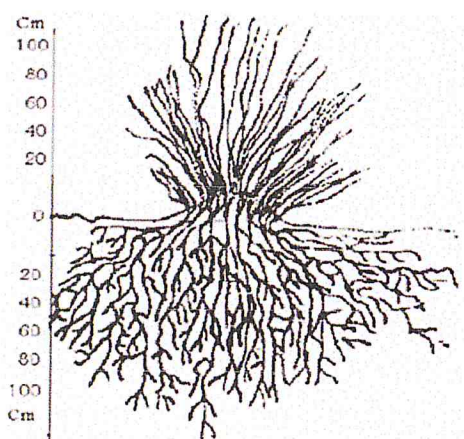


Figure1 : Représentation de la plante Alfa

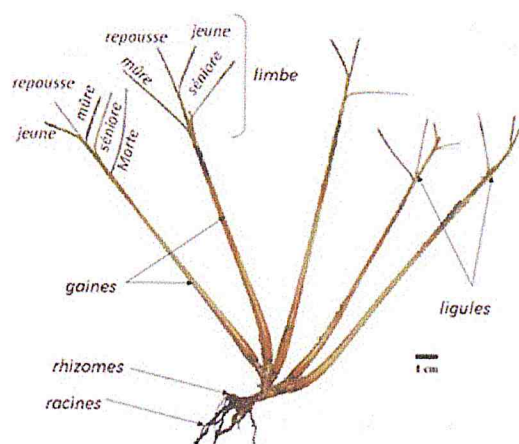


Figure2 : La morphologie de la plante

L'Alfa se récolte après la maturation des graines, c'est-à-dire, à partir de juillet-août. Elle commence par l'enlèvement des feuilles uniquement à la main, par arrachage, soit en enroulant les feuilles autour d'un bâton court, soit en se garnissant la main d'une tige de métal. [16]

### **I.1.3. Les fibres végétales**

Les fibres végétales sont issues de la biomasse, elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou de la feuille d'une plante. Elles sont surtout utilisées pour leurs avantages inégalés : leur faible densité, leur pouvoir d'isolant thermique, leurs propriétés mécaniques, et notamment pour leur biodégradabilité et atouts écologiques [17].

### **I.1.4. Structure chimique**

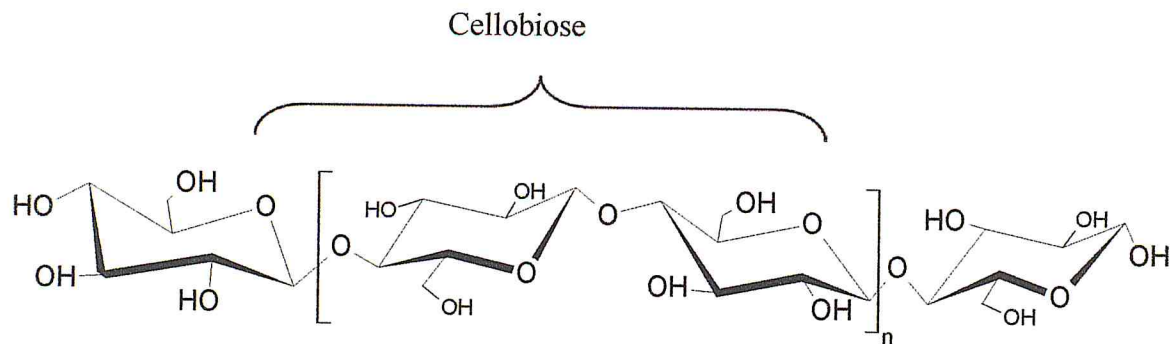
Les cellules végétales se composent principalement de polymères à base de sucre (glucides) qui sont combinés avec de la lignine et de la pectine et des cires et d'autres produits d'extraction en quantités moindres. La composition chimique varie d'une plante à une autre et dépend de l'espèce, de l'âge de la plante, des conditions climatiques, de la composition du sol et de la méthode d'extraction utilisée. [18]

#### **I.1.4.1. La cellulose**

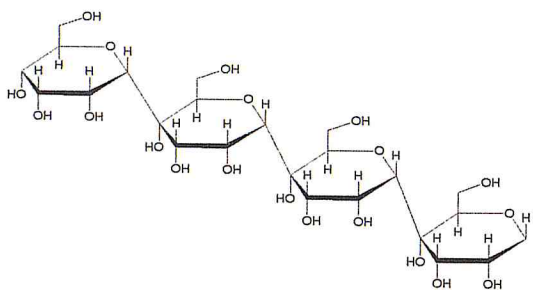
La cellulose est le principal composant dans la quasi-totalité des fibres végétales et représente la matière la plus abondante sur la surface de la terre (plus de 50 % de la biomasse).

La cellulose est un glucide de formule moléculaire  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , où  $n$  représente le degré de polymérisation et diffère énormément selon l'origine de la cellulose ; sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers. [19] Cette homopolymère naturel est un polysaccharide de la série des  $\beta$ -D-glucanes, son motif répétitif est la cellobiose elle est constituée de deux  $\beta$ -D-glucoopyranoses dans leur conformation chaise unies par une liaison glycosidique.

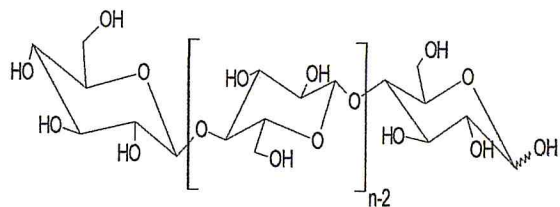
La polymérisation de  $\beta$ -glucose, par polycondensation des groupes d'hydroxyde (-OH) des atomes de carbone numéro 1 et 4 avec la production d'eau, donne le polymère cellulose dont la structure est donnée par la (Figure 4). Par contre, la polymérisation de  $\alpha$ -glucose, de nouveau par les groupes fonctionnels des atomes de carbone 1 et 4, donne le polymère amidon (Figure 5).



**Figure 3 :** Représentation de la chaîne de cellulose



**Figure 4 :** La molécule de cellulose



**Figure 5 :** La molécule d' amidon

La structure chimique de la cellulose dans les fibres naturelles ne change pas, par contre, les dimensions de cellules peuvent varier selon le type et l'espèce, ceci est un paramètre parmi d'autres qui pourrait influencer les propriétés mécaniques des fibres.

#### I.1.4.2 La lignine

La lignine est le deuxième biopolymère renouvelable le plus abondant sur la terre, C'est le composant liant dans les tiges d'Alfa, ses principales fonctions sont d'apporter de la rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition (barrière de protection biologique). En plus, la lignine serait une sorte de stockage des déchets du végétal. [20]

#### I.1.4.3. L'hémicellulose

Les hémicelluloses représente le 3ème composant principal juste après la cellulose et la lignine, avec une proportion en poids d'à peu près 25% de la biomasse. Elles établissent des liaisons hydrogène avec les microfibrilles de cellulose et sont probablement engagées dans les liaisons covalentes avec les pectines. [21]

#### **I.1.4.4. La pectine**

La pectine est structurellement et fonctionnellement le polysaccharide le plus complexe dans les parois cellulaires végétales. La pectine a des fonctions dans la croissance, la morphologie, le développement et la défense des plantes et sert également de polymère gélifiant et stabilisant dans divers produits alimentaires et de spécialité et a des effets positifs sur la santé humaine et de multiples utilisations biomédicales. [22]

#### **I.1.5. Application de la cellulose à l'échelle industrielle [23]**

La cellulose, qui est le principal constituant des végétaux et du bois, est une matière très utilisée dans l'industrie, sous forme de fibres brutes ou de dérivés divers. Cette matière première renouvelable intéresse notamment les chercheurs en tant que source de carburant, sous forme d'éthanol cellulosique.

Ce polymère végétal a donc une importante matière Première industrielle, utilisée sous forme de fibres brutes, pour La fabrication du papier par exemple, ou bien après transformation par l'industrie chimique.

Elle sert notamment à fabriquer des fibres textiles synthétiques comme l'acétate de cellulose, la viscose ou la rayonne mais aussi des fibres de carbone thermiquement isolantes, des explosifs et des matériaux divers (cellophane et celluloid).

La ouate de cellulose est employée dans l'industrie du bâtiment comme isolant thermique et phonique, sous forme de panneaux ou en vrac. Par ailleurs, la cellulose et ses dérivés sont utilisés dans l'industrie alimentaire en tant qu'additifs alimentaires (de E460 à E466).

### **I.2. Les Méthode d'extraction des fibres d'Alfa [24]**

Plusieurs méthodes basées sur la séparation chimique de la cellulose à des autres composants non cellulosiques permettent d'éviter les inconvénients de l'extraction mécanique, et surtout un gain de temps et d'énergie considérables. Dans cette section, nous présentons les principales méthodes d'extraction chimique des fibres végétales.

#### **I.2.1. Procédé de Kraft**

Ce procédé alcalin visant à éliminer la lignine, les pectines et les hémicelluloses sous l'action d'une solution d'Hydroxyde de Sodium (NaOH) et de Sulfure de Sodium (Na<sub>2</sub>S), ce dernier est un réducteur, il protège la cellulose et évite son oxydation.

#### **I.2.2. Procédé à la soude**

Ce procédé n'utilise que la soude NaOH pour dissoudre les substances non cellulosiques telles que la lignine, la pectine et l'hémicellulose, ainsi que les différents constituants formant la réserve et la paroi extérieure de la tige de plante. Des réducteurs peuvent être rajoutés pour empêcher l'oxydation de la cellulose.



### **I.2.3. Procédé acide**

Les composants non cellulosiques sont éliminés par l'action d'un acide de préférence fort tel que l'acide sulfurique qui transforme la lignine en acide lignosulfonique soluble, ou l'acide chlorhydrique qui, grâce à ses ions chlorates, forme des chlorolignines solubles dans l'hydroxyde de sodium.

### **I.2.4. Blanchiment de la cellulose**

Le blanchiment de la cellulose s'effectue en plusieurs étapes. Dans les usines modernes, le blanchiment commence par une délignification à l'oxygène afin de réduire la consommation d'agents chimiques de blanchiment plus coûteux ainsi que la quantité d'effluents rejetés. Le blanchiment a pour objet d'éliminer les impuretés de lignine résiduelle de couleur foncée afin de répondre ainsi à certains critères de qualité de la cellulose.

Pour les produits chimiques peuvent être utilisés : oxygène, peroxyde d'hydrogène, ozone et peracides. [25]

## **I.3. Modifications chimiques de la cellulose**

La modification chimique de la cellulose a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs. La structure supramoléculaire de la cellulose rend délicat le transfert des réactions de chimie organique classique sur la cellulose.

Selon les modifications apportées au polymère, les réactions peuvent être classées en deux catégories :

- modifications des groupements hydroxyles.
- modifications du squelette en lui-même.

Les modifications de cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles, comme il existe d'autres types de transformation tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation. [26]

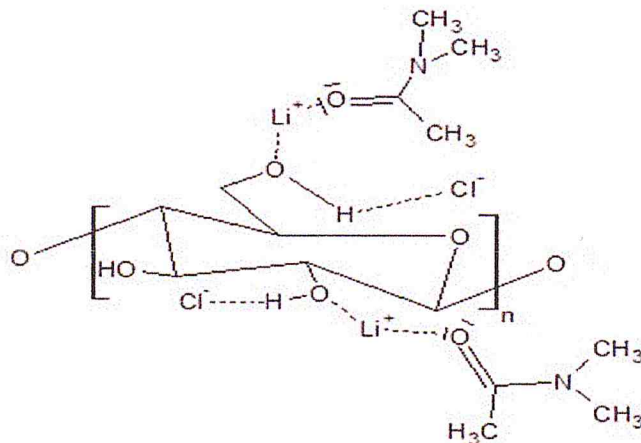
### **I.3.1. Activation et dissolution de la cellulose**

De par sa structure, la cellulose n'est pas aisément modifiable elle est insoluble dans les solvants organiques classiques et dans l'eau en raison de sa nature riche en oxygène et de ses régions hautement cristallines. La dissolution de la cellulose est donc un problème complexe puisque la pénétration d'un solvant ne peut se faire que par la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires, Il est donc nécessaire de procéder à l'activation de la cellulose avant sa modification.

Un des traitements les plus classiques consiste en l'immersion de la cellulose pendant une minute dans une solution acide diluée, suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à « l'hydrocellulose de Girard », [27] une cellulose partiellement hydrolysée. Les réactions chimiques se font ensuite en phase hétérogène, ce qui peut entraver

le contrôle de la modification. Cependant, pour éviter cette hydrolyse partielle, conserver la structure originelle du polymère, des systèmes de solvants non dérivatisants ont été mis au point, notamment le mélange chlorure de lithium/ N,N diméthylacétamide (LiCl/DMAC)[28].

Mc Cormick et coll ont été les premiers à adapter ce système à la cellulose, permettant l'obtention d'une solution homogène du polysaccharide [29]. Il s'agit en fait d'un solvant complexant : le lithium rompt les liaisons hydrogène, qui rigidifient la structure de la cellulose et empêchent sa dissolution, en complexant des groupements hydroxyles du polysaccharide. Le DMAC permet quant à lui la solvatisation du complexe LiCl/cellulose (Figure 6). [30]



**Schéma 1** : représentant le complexe  $[Li-DMA]^+ Cl^- / cellulose$  [38].

Afin de faciliter la dissolution de la cellulose, qui contient 5 à 10% d'eau, On l'immerge dans du méthanol comme solvant intermédiaire entre l'eau et le DMAc. Ce prétraitement (eau/méthanol/DMAc), appelé « échange de solvant », permet une dissolution rapide de la cellulose dans des conditions relativement douces : une température inférieure à 100°C et un temps de dissolution n'excédant pas un jour. [31]

### I.3.2. Modification du squelette cellulosique

#### Oxydation

Les réactions d'oxydation ont pour but d'oxyder les fonctions alcools présentes à la surface de la cellulose en groupements carboxyles et carbonyles. Suivant les conditions, la réaction peut porter sur :

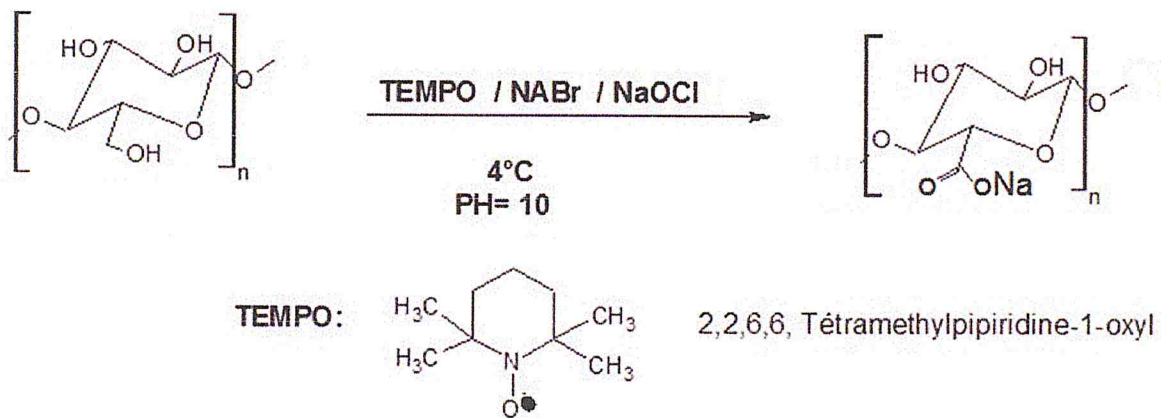
- Les fonctions alcools primaires (préférentiellement) en les transformant en fonction Aldéhydes, puis éventuellement en fonctions acides carboxyliques, sans qu'il y ait coupure de la chaîne moléculaire.
- Les fonctions alcools secondaires, donnant des fonctions cétones.

c) Les fonctions alcools secondaires, avec ouverture des cycles et formation de fonction aldéhyde, puis parfois des fonctions acides [32].

### I.3.2.1. Oxydation par le TEMPO

La cellulose contient des fonctions alcools primaires et alcools secondaires et, il est très difficile de réaliser des réactions sélectivement sur l'une ou l'autre de ces fonctions.

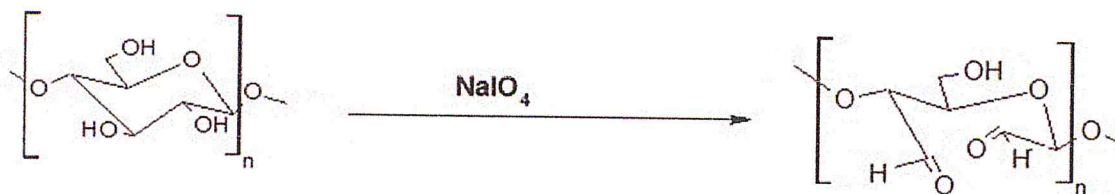
L'utilisation de radicaux nitroxydes a récemment été introduite dans la chimie de la cellulose pour effectuer des oxydations sélectives d'alcools primaires en présence d'alcools secondaires. L'étude de l'oxydation par l'hypochlorite de sodium, catalysée par le radical 2,2,6,6-tétraméthyléthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) [33] a fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années. Il a été démontré que l'optimisation des conditions opératoires de la réaction, peut permettre le contrôle du degré d'oxydation des alcools primaires en acide carboxylique avec le rendement voulu.



**Schéma 2 :** Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO.

### I.3.2.2. Oxydation par le métapériodate de sodium

L'oxydation de la cellulose par le métapériodate de sodium introduit principalement des groupements aldéhydes avec ouverture du cycle en position C2 et C3. Théoriquement les oxycelluloses au métapériodate ont la possibilité de former des liens covalents interfibrés et intrafibrés [34]. Le principal verrou de l'utilisation de cette méthode à l'échelle industrielle vient de la difficulté de récupérer l'iode en fin de réaction sans occasionner d'opérations coûteuses.



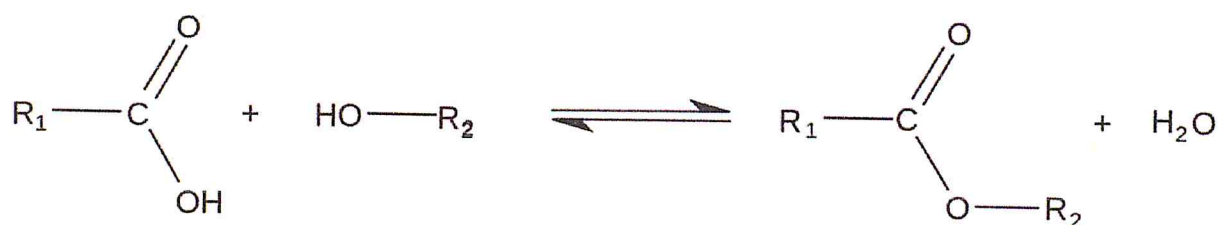
**Schéma 3 :** Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du périodate de sodium.

### I.3.2.3 Oxydation par le peroxyde d'azote

L'oxydation avec le peroxyde d'azote ( $N_2O_4$ ) permet de convertir sélectivement l'alcool primaire de la cellulose en acide carboxylique. Cependant, les réactions secondaires sont inévitables pendant cette oxydation. En effet, le clivage de la liaison C2-C3 du cycle cellulosique permet la formation des aldéhydes et provoque la fragilisation de la fibre [35]. L'oxydation poussée de l'aldéhyde provoque une dépolymérisation de la chaîne ce qui se traduit par une diminution plus au moins importante du degré de polymérisation et par conséquent de la longueur des fibres.

## I.4. Modification des groupes hydroxyles de la cellulose

### I.4.1. Estérification de la cellulose



#### Réaction générale de l'estérification

Un ester de cellulose est un polymère artificiel dérivé de la cellulose. Il appartient à la famille des polymères cellulosiques. Les groupements hydroxyle (-OH) de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner les esters de cellulose (-C(=O)R par exemple). Selon le type d'ester de cellulose recherché, les réactifs sont des acides organiques ou inorganiques. [36]

#### I.4.1.1. Ester organique

L'acétate de cellulose est l'ester le plus largement produit dans le monde. Il est présent dans les filtres à cigarette, les textiles, les plastiques... Sa facilité d'obtention est en grande partie

responsable de sa forte industrialisation. Des conditions de réaction douces permettent d'obtenir l'acétate de cellulose à partir de l'anhydride acétique sous catalyse acide. L'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique diminue le rendement de la réaction.

#### I.4.1.2. Ester inorganique

Les esters non organiques de cellulose se présentent une grande famille de dérivés de cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation ou de sulfatation. Les obtenus sont des agents potentiellement anticoagulants Ou ayant de bonnes propriétés filmogène (ex : tosylcelluloses).

#### I.4.2. Éthérification de cellulose

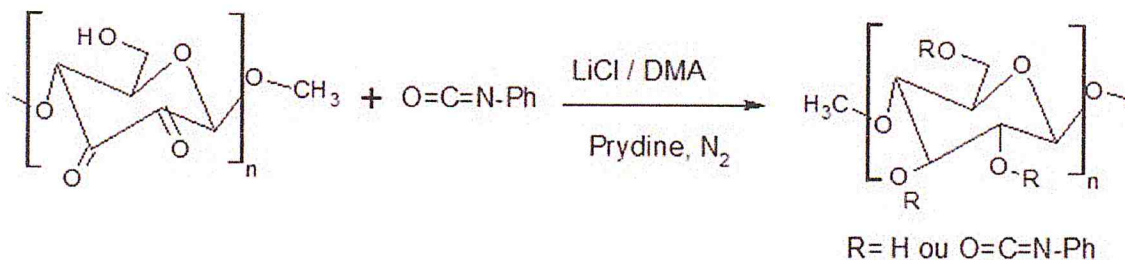
Un éther de cellulose est un polymère artificiel dérivé de la cellulose. Il appartient à la famille des polymères cellulosiques. Les groupements hydroxyles (-OH) de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner les éthers de cellulose (-OR). Selon le type d'éther de cellulose recherché, les réactifs sont des halogénoalcanes, des époxydes ou des acides carboxyliques halogénés.

La cellulose peut être éthérifiée par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques ou des groupements hydroxyles exemples : hydroxypropyl cellulose HPC, hydroxyéthylcellulose HEC).

La carboxyméthylation de cellulose est réalisée par action de l'acide monochloro-acétique sur la cellulose en présence d'une base (la soude par exemple) [37]. Le produit ainsi obtenu est un polymère ayant des propriétés hydroxyles.

#### I.4.3. Carbomate de cellulose

La synthèse de carbomates tient aussi une part importante dans le cadre des modifications de cellulose. Williamson et Coll [38]. Ont synthétisé des carbomate aromatiques de cellulose par action d'un isocyanates de cellulose sont le plus souvent utilisés comme phase stationnaire chirale pour la séparation d'énantiomères en chromatographie liquide [39].



**Schéma 4 :** Synthèse de carbomates de cellulose selon Williamson et Coll.

## CHAPITRE II

Elaboration d'un matériau composite à  
partir d'une fibre naturelle

## II.1.Généralites sur les Argiles

Généralement l'argile désigne tout matériau naturel, composé de grain fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage ; la plasticité étant l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. Les particules d'argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés dont la structure est constituée d'un empilement de feuillets. Ces minéraux argileux appartiennent en majorité au groupe des phyllosilicates [40].

C. Miranda-Trevino et al. [41] ont noté que Les argiles utilisées pour la synthèse des nanocomposites sont des minéraux naturels ou synthétiques qui consistent en des couches très fines liées entre elles par des contre-ions.

M. Gloaguen et ses élaborateurs. [42] Leur bloc de construction de base consiste en couches tétraédriques dans lesquelles le silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène et des couches octaédriques dans lesquelles un métal comme l'aluminium est entouré par huit atomes d'oxygène. Il est ainsi possible de classer les argiles en trois différents types selon le rapport de ses deux couches :

-Une feuille d'aluminium octaédrique et un feuillet tétraédrique de silicium sont condensés dans un rapport 1:1 de telle manière que les atomes d'oxygène soient partagés.

-Dans ce type de réseau cristallin, le feuillet octaédrique d'aluminium est pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques de silicium.

-C'est une structure tétramorphique de quatre feuilles d'argile, elle est formée par la condensation alternée de couche de silicium tétraédrique et de Couches octaédrique d'aluminium ou de magnésium.

### II.1.1.La Montmorillonite

Parmi les différents types de minéraux argileux, la montmorillonite est de loin la plus couramment utilisée pour la préparation de nanocomposites à base de polymères et ce, surtout depuis le succès des travaux des chercheurs de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite [43].

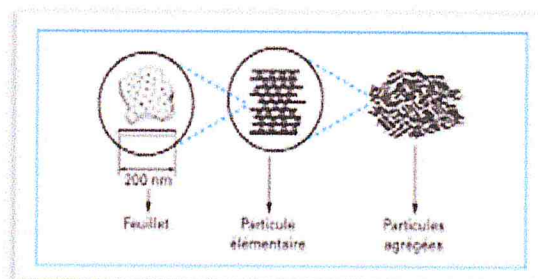


Figure 6 : Structure de la montmorillonite [43].

## II.1.2. Modification des Argiles

Les silicates, dans leur état naturel, sont hydrophiles et ne sont miscibles qu'avec des polymères hydrophiles tels que le poly (oxyde d'éthylène), le poly (vinylalcool). Afin de les rendre miscibles avec d'autres polymères organophiles et améliorer leur compatibilité, [44] et de la même manière permettre l'intercalation des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries de l'argile, il est nécessaire de procéder à une réaction d'échange des contre ions compensateurs alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...) par des tensioactifs organiques cationiques et ce, en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. L'échange de ces cations va avoir pour conséquence l'augmentation de la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles [45].

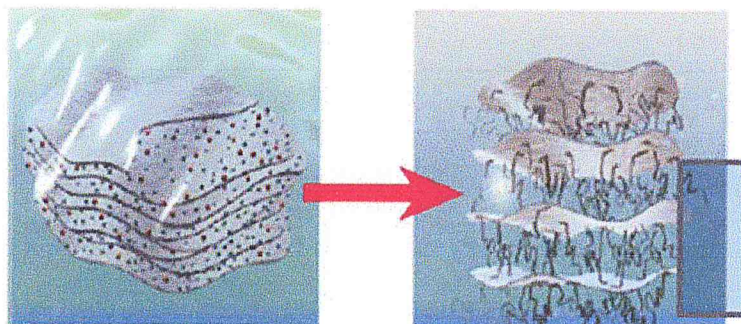


Schéma 5 : une réaction d'échange d'ion par Fischer [46].

## II.2. Composites et Nanocomposites

### II.2.1. Généralistes Sur Composites Et Nanocomposites

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de plusieurs matériaux de natures différentes. Les composites sont le plus souvent constitués d'une matrice dans laquelle nous dispersons de façon contrôlée ou non des renforts (fibres). La matrice maintient les renforts et assure les transferts de charge, tandis que les renforts apportent principalement leurs caractéristiques mécaniques élevées (modules et limites d'élasticité, résistance mécanique...) [47]. Cette association a pour but d'obtenir un matériau dont les propriétés spécifiques sont supérieures à celles des composants pris séparément. Le concept de matériau composite, par le choix des constituants et de leurs proportions respectives, ainsi que par le choix de la forme, des dimensions et de la disposition des renforts, permet donc de concevoir un matériau présentant les caractéristiques spécifiques recherchées.

Ilona Plesa [48]. Est défini Un composite à matrice polymère comme un matériau consistant en une matrice de polymère combinée avec une ou plusieurs autres phases dispersées. Ces phases peuvent avoir des propriétés physiques et ou chimiques significativement différentes.



Grâce à la combinaison contrôlée des composants, de nouveaux matériaux sont obtenus avec des propriétés distinctes des composants individuels.

Sandali A, Rabhi N [49]. Définir les nanocomposites comme une simple incorporation de particules, lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllosilicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelés « agrégat primaire » ou « amas » ayant des dimensions micrométriques. Afin d'obtenir un nanocomposite proprement dit, il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façons individuelles [49].

On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants, il propose deux grandes classes :

La classe I : correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique.

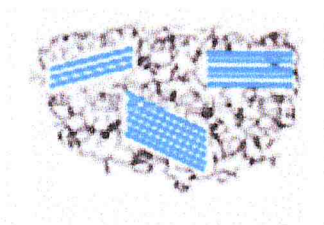
La classe II : correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou ion-covalentes.

## II.2.2. Type Des Nanocomposites

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles ou autres renforts dans une matrice polymère, dépendant de la nature des constituants utilisés [50].

### II.2.2.1. Microcomposites

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice pour l'argile. Les phases sont séparées, non miscibles ; le polymère et l'argile présentent une incompatibilité ou une très faible compatibilité ; cette catégorie ne présente pas de propriétés intéressantes par rapport à celles du polymère de départ.



**Figure 7** : Structure d'un microcomposite.

### II.2.2.2. Nanocomposite Intercalé

La chaîne polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure relativement ordonnée et dilatée avec une alternance de couches polymères et inorganiques.

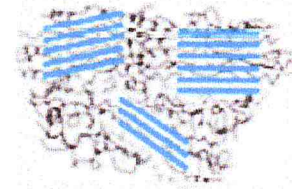


Figure 8 : Structure d'un nanocomposite intercalé.

### II.2.2.3. Nanocomposite Exfolié

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nano-composites.

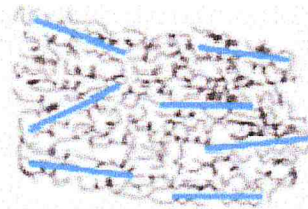


Figure 9 : Structure d'un nanocomposite exfolié

## II.2.3. Classification Des Nanocomposites

### II.2.3.1. Suivant Les Différents Types De Renforts Ou Charges

En général, divers nanocomposites existent en différentes tailles et formes et peuvent être classés principalement en trois catégories selon la géométrie de charge (renfort) utilisée [51] :

a-nanocharges lamellaires / nanoargile (1D) sont des matériaux en couche généralement avec une épaisseur de l'ordre de 1 nm, mais avec un rapport d'aspect suivant leurs deux dimensions restantes d'au moins 25. Les charges 1D les plus populaires sont des silicates lamellaires, des argiles smectiques, hydroxydes doubles couches ainsi que des feuilles de graphène.

b- nanofibres ou des whiskers (2D) ont un diamètre inférieur à 100 nm et caractérisé par un rapport d'aspect d'au moins 100. Les nanotubes de carbone, des substrats nanocellulose, et ainsi de suite toutes entrent dans cette catégorie.

c- Les nanoparticules (3D) présentent des dimensions inférieures à 100 nm. Les nano 3D les plus connus sont des particules de silice, et d'oxydes métalliques.

### II.2.3.2. Suivant La Matrice

a- Les composites à matrice métallique, qui sont utilisés jusqu'à 600°C.

b- Les composites à matrice céramique, utilisés jusqu'à 1000°C, sont réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire.

c- Les composites à matrice organique, utilisés entre 200 et 300°C ; ils sont aussi appelés nanocomposites à matrice polymère, qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle [51].

## II.3. Méthodes D'élaborations Des Nanocomposites

### II.3.1. La Polymérisation In-Situ

La méthode consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets d'argile thermiquement ou chimiquement.

Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un amino acide ( $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}_2$ ) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de  $n$  les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du polycaprolactane.

A. Loiseau et al ont modifiées la Montmorillonite organophiles grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS [52].

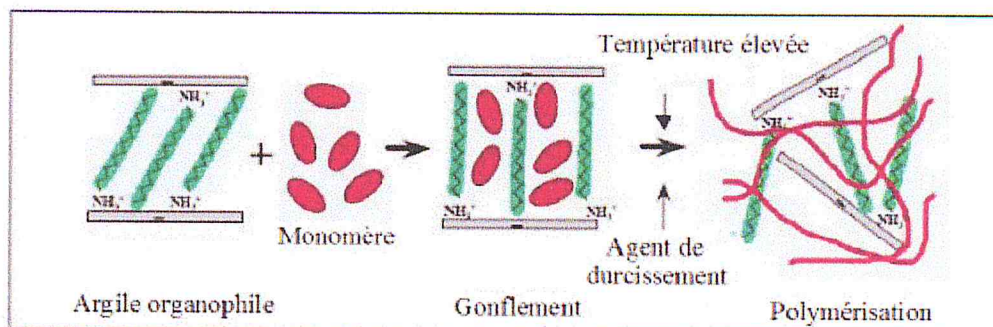


Figure 10 : Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation in-situ [53].

### II.3.2. L'intercalation En Solution

La méthode consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère.

A. Panwar et col. [54] ont noté que le mélange en solution, étant une technique plus destinée à la préparation de nanocomposites faiblement polaires, est moins adapté pour la préparation de composites à base de PS.

F. Abdelli [55]. Est utilisée cette méthode dans le cas du poly (oxyde d'éthylène) en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères. Le désavantage majeur de cette méthode est la grande quantité de solvant qui doit être utilisée.

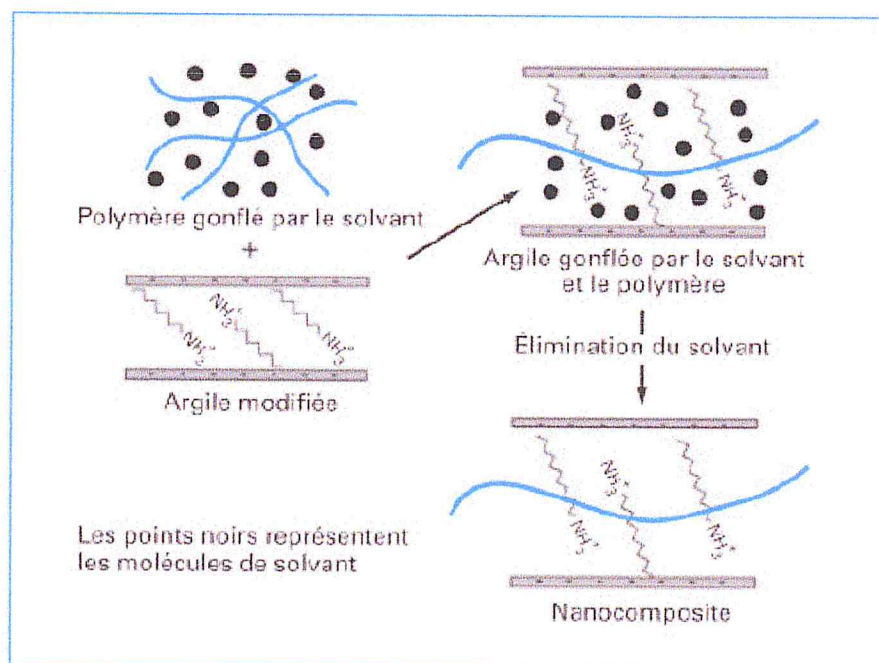


Figure 11 : l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution [56].

### II.3.3. Préparation En Phase Fondue

C'est une méthode utilisée à l'échelle industrielle parce qu'elle nécessite des températures très élevées.

A. Loiseau. [57] note que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser.

Fedullo et col. [58] ont utilisé un autre procédé de mélange à l'état fondu, conduisant à l'exfoliation de la montmorillonite non modifiée dans une matrice de polyamide 6.

Ce procédé consiste à injecter de la vapeur l'eau directement à l'état fondu, l'argile naturelle est introduite avec les granulés de polyamide 6. Le nanocomposite obtenu présente une structure exfoliée similaire aux nanocomposites préparés avec des argiles organo-modifiées.

D.J. Frankowski et al. [59] sont aussi utilisés la méthode à l'état fondu car Elle présente l'avantage de ne pas utiliser de solvants et est la méthode la plus compatible avec les procédés industriels. Les températures de traitement varient de 140°C à 220°C. La morphologie des nanocomposites PS obtenus est dans la majorité des cas intercalé.

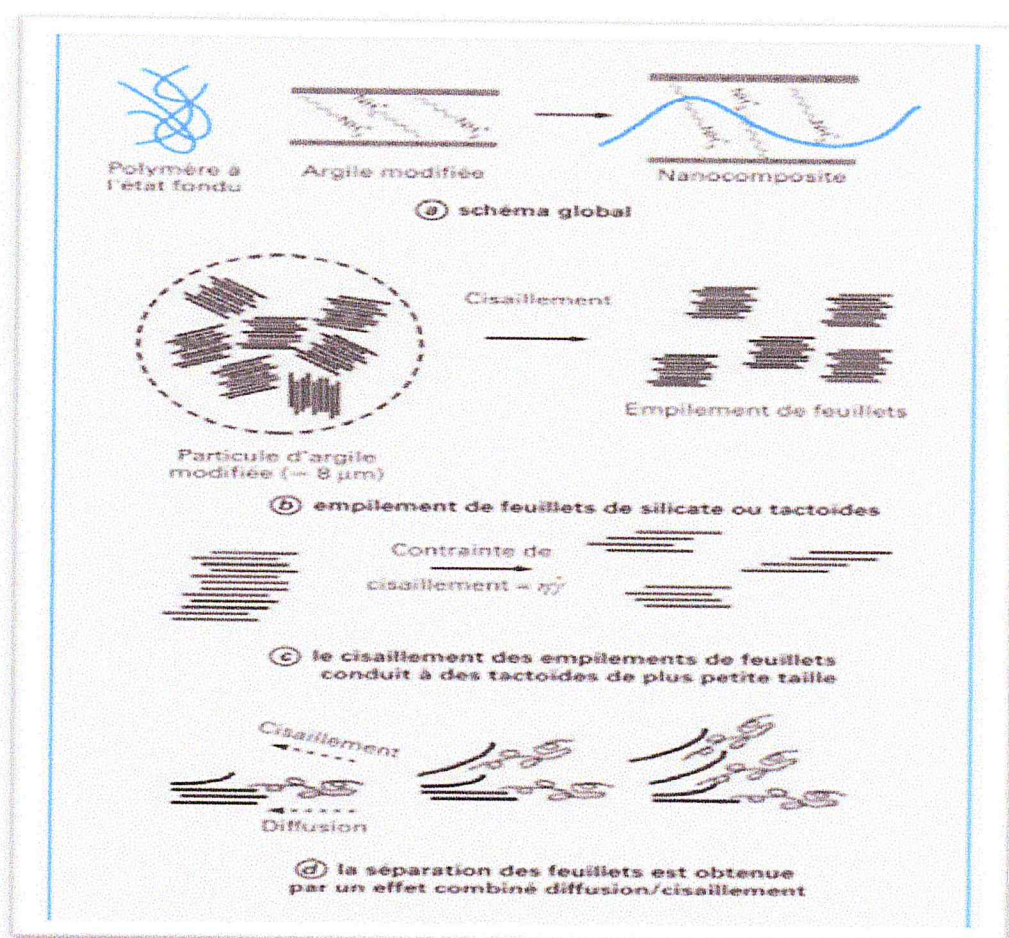


Figure 12 : l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [60].

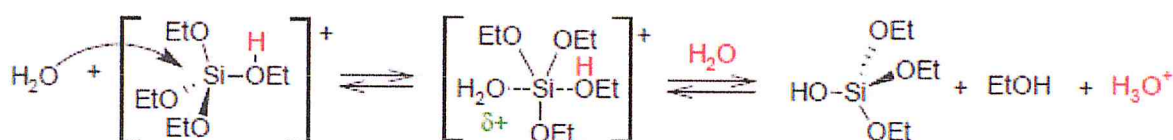
### II.3.4. Technique Sol-Gel

D'après Gommaes C.J. et al et Appaw C et al. [61,62] Cette méthode consiste à l'élaboration des matériaux organiques-inorganiques par voie sol-gel, des mécanismes de séparation de phases induits par la polymérisation des précurseurs inorganiques (RIPS : Reaction Induced Phase Separation) ont lieu du fait de la variation importante des paramètres de solubilité du précurseur inorganique par rapport à la phase riche en composés organiques (polymères, solvants).

D'après Belmares, M et all [63] Les différentes espèces du système réactionnel initial doivent être miscibles ce qui peut être approché par des valeurs proches en termes de paramètres de solubilité entre le précurseur inorganique et les composantes organiques.

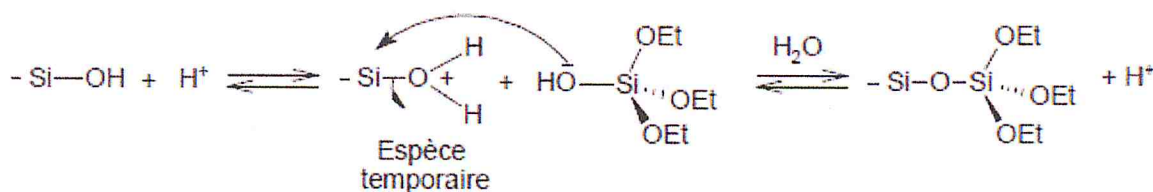
Lors des réactions de condensation, le paramètre de solubilité de la phase riche en composés inorganiques augmente de manière significative par rapport à celui de la phase riche en composés organiques conduisant à une démixtion qui apporte la morphologie finale.

D'après Asif, A et Shi, w. [64] Les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de silicium sont favorisées en présence de catalyseurs acides ou basiques. En milieu acide, les groupements alcoxyde, de type -SiOEt dans le cas par exemple du tétraéthoxysilane (TEOS), sont rapidement protonés ce qui rend l'atome de silicium plus électrophile. Par conséquent, ce dernier est apte à subir l'attaque nucléophile par l'eau entraînant le départ d'alcool (d'éthanol pour l'hydrolyse du TEOS).



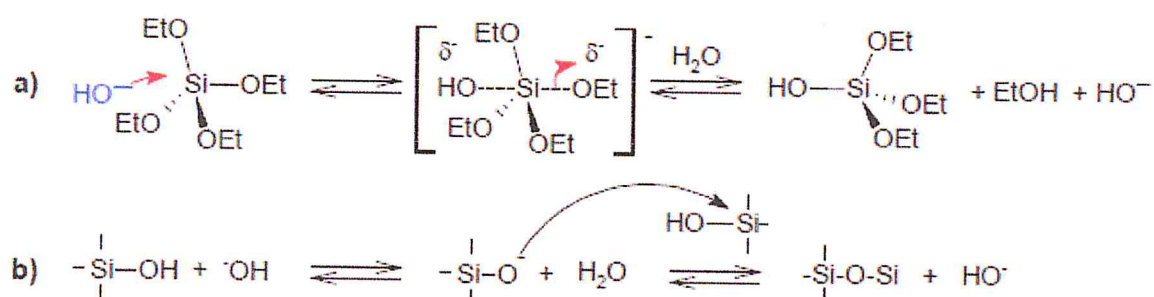
Le proton de l'espèce intermédiaire peut être capté par une autre molécule d'eau, ainsi la réaction se propage et explique l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse en présence d'un catalyseur acide.

Pour la réaction de condensation, l'oxygène du groupement silanol (-SiOH) attaque l'atome de silicium d'une espèce protonée (-Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) et entraîne le départ des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ce qui conduit à un pont oxo -SiOSi.



Le nucléophile attaque préférentiellement le silicium le plus électropositif rattaché à un silanol (-SiOH) à caractère plus basique, or le caractère électropositif du silicium augmente lorsque les autres groupements terminaux ne sont pas condensés.

Khimich, N. et all. [65] En milieu basique, l'anion (OH<sup>-</sup>) et le silanol déprotoné (-SiO<sup>-</sup>) sont de meilleurs nucléophiles que l'eau et que les espèces silanol, et attaquent donc rapidement l'atome de silicium. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont favorisées et ont lieu de façon concomitante.



## II.4. Elaboration des Composites et des Nanocomposites

### II.4.1. Polymère / Argile

Gaboune A. et col. [66] ont noté que l'intercalation des chaînes de polymère dans les galeries de silicate peut se faire en employant une des deux approches suivantes: insertion des monomères appropriés dans les galeries de silicate suivi d'une polymérisation [66], ou l'insertion directe des chaînes de polymère dans les galeries de silicate en solution.

Fu et Qutubuddin. [67] ont synthétisé des tensioactifs cationiques de chlorure de vinylbenzyl diméthylodécylammonium (VDAC) pour modifier la surface d'argile. Des structures exfoliées PS-argile ont été obtenues après polymérisation radicalaire en masse.

Zeng et Lee. [68] ont aussi obtenu des nanocomposites PS exfoliés lors de l'utilisation de surfmer de type bromure de 2 méthacryloyloxyéthylhexadécylammonium (MHAB). Le travail décrit par Wilkie et coll. [69] permet d'aboutir à la même conclusion. En effet l'utilisation d'une MMT modifiée avec un surfmer portant une fonction acrylique ou deux fonctions acryliques de part et d'autre de la structure permet d'accéder aux nanocomposites PS correspondants de morphologie exfoliée et ce à l'inverse des nanocomposites à base de poly méthyl méthacrylate qui ne sont exfoliés que lors de l'utilisation du second monomère (diacrylique).

Zang et ses coll. [70] ont décrit la synthèse de trois tensioactifs de type ammonium quaternaires de polystyryle pour la modification de montmorillonite. L'argile modifiée par réaction avec le chlorométhyl polystyrène donne les nanocomposites les plus stables thermiquement.

Essawy et ses coll. [71] ont observé que les nanocomposites PS-argile modifiés avec le chlorure de cétypyridinium étaient stables au-delà de 400°C comparativement au PS et aux nanocomposites à base de PS- argile modifiée par le CTAB.

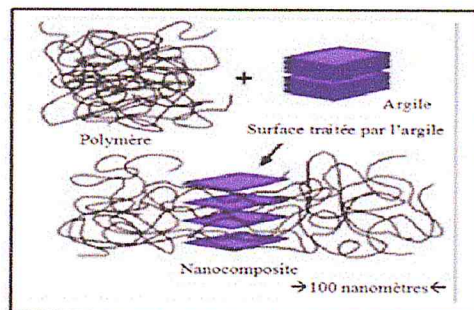
Di Gianni and coll. [72] ont décrit des sels d'ammonium quaternaires contenant des chaînes fluoroalkyles ou des polyéthers destinés à la préparation de nanocomposites par photopolymérisation. L'argile modifiée par un tensioactif fluoroalkylé a montré un meilleur degré d'intercalation qui permet d'accéder à des films photodurcis transparents possédant les meilleures propriétés mécaniques.

Kim et col. [73] ont étudié l'effet du rapport PP-g-MA/montmorillonite organophile sur la morphologie des nanocomposites de polypropylène. Le compatibilisant utilisé présente 1% pds d'anhydride maléique. Ils ont observé que le degré de la dispersion et le taux d'exfoliation augmentent avec l'augmentation du rapport PP-g-MA/montmorillonite organophile.

Dazhu et al. [74] ont étudié en détail les propriétés rhéologiques des nanocomposites PS-Argile préparés avec des argiles modifiées organiquement. Il a été noté que plus la quantité d'argile n'augmentait plus l'indice d'écoulement diminuait.

Ha Thuc. [75] Il est également possible de modifier la MMT par une intercalation directe de molécules non ioniques comme par exemple le PVA (poly (vinyle alcool)), le PEG (poly (éthylène glycol)) qui viennent solvater le cation interfoliaire ou encore des monoglycérides.

Certains auteurs ont également étudié l'effet du mode de préparation des nanocomposites PS sur leurs propriétés thermiques. Chigwada et coll. [76] ont observé que la stabilité thermique du PS était améliorée lorsque l'argile modifiée était ajoutée au cours d'une polymérisation en masse comparativement à la méthode de mélange à l'état fondu.



**Figure 13** : Structure d'un nanocomposite.



## II.4.2. Celluloses Et Ses Dérives / Argile

Klemm D et ses coll. [77] ont noté que La cellulose est une substance très abondante sur terre et représente plus de 50% de la biomasse. Elle est caractérisée par son caractère hydrophile, sa chiralité, sa biodégradabilité et sa large capacité d'être modifiée chimiquement [77].

Maria Alice Martins et ses collaborateurs [78, 79,80] on notés que Pour les fibres non traitées on constate une perte de masse d'environ 90% entre 200 et 250°C. Les nombreuses études de la littérature s'accordent pour dire que la cellulose se dégraderait entre 300 et 420°C, alors que les pectines et les hémicelluloses seraient dégradées entre 250 et 320 C°.

Rosa et al. [81] ainsi que Ezekiel et al. [82] indiquent également que des ruptures de liaisons glycosidiques de la cellulose se produisent également à partir de 200°C.

D. Delhom et coll. [83] ont étudié la synthèse d'un nanocomposite cellulose à base de coton/argile montmorillonite pour son utilisation comme matériaux retardateur de flamme.

Bao Yong-zhong et coll. ont étudié la stabilité thermique, l'émission de flamme et les propriétés mécaniques du nanocomposite poly (chlorure de vinyle)/Hydrotalcite modifié avec un phosphate d'alkyle (AP) [84].

Erwan GÉRAUD, lors de la synthèse de l'Hydrotalcite  $MgAlCO_3$  par la méthode d'urée [49]. Par cette méthode, il a été montré que les espèces de décomposition de l'urée (carbonates et hydroxyles) conduisent à l'obtention de solide poreux bien cristallisé avec des particules de grande taille [85].

Park et al. [86] sont les premiers à rapporter la préparation d'un nanocomposite biodégradable et plastique à base de l'acétate de cellulose et d'une montmorillonite organophile vendu sous l'appellation Cloisite. La préparation est faite par plastification de l'acétate de cellulose avec le citrate triéthyle et de l'argile organophile.

Park et al. [87] évalue l'effet de l'acétate de cellulose butyrate greffé avec de l'anhydride maléique sur la structure du nanocomposite biodégradable acétate de cellulose/argile organophile. Ils rapportent qu'à un taux massique de 5%, le nanocomposite présente la meilleure exfoliation de l'argile.

### **II.4.3. Polymère / Cellulose Et Ses Dérives / Argile**

Hadi et al. [88] expliquent que les groupes hydroxyles de la MMT peuvent former des liaisons hydrogènes fortes avec les groupes hydroxyles de l'amidon, ce qui améliore ainsi les interactions entre les molécules et donc la cohésion de la matrice tout en diminuant la sensibilité à l'eau. Grâce à sa capacité d'intercalation dans la MMT, Ning et al. [89] ainsi que Zhang et al. [90] ont utilisé le glycérol pour modifier l'argile avant d'élaborer les composites.

Selon Viviana et al. [91], le glycérol et/ou les chaînes de polymères pénètrent entre les feuillets de MMT, formant des états d'intercalation dans l'argile grâce aux fortes interactions polaires entre les groupes hydroxyle présents à la fois dans la chaîne polymère, dans le glycérol et dans les couches de silicate [92]. De la même façon, les autres auteurs [93, 94] ont conclu que les plastifiants (l'eau et le glycérol) peuvent s'intercaler efficacement dans la MMT grâce à leur petite taille.

Torres et al. [95], Il est difficile d'obtenir une bonne dispersion des fibres naturelles dans les composites à matrice amidon lorsque la teneur en fibres dépasse 10% en poids, il se produit une agglomération des fibres et il apparaît des porosités dans les échantillons.

Les travaux de Zhang et al. [96] ont montré que l'ajout de fibres de cellulose dans une matrice PVA améliore nettement la biodégradabilité du composite, car la cellulose est plus facilement dégradable que le PVA. L'influence positive ou négative des fibres végétales sur la biodégradation dépend donc logiquement de la différence de biodégradabilité entre les fibres et la matrice. En ce qui concerne l'ajout de renfort argileux.

Spiridon et al. [97] ont observé que l'influence de ce renfort sur la biodégradation du polymère dépend de la capacité d'adsorption d'eau de cette argile (et parmi ces argiles, seule la MMT diminue la vitesse de biodégradabilité).

### **II.5. Les Applications Des Nanocomposites**

(Zeng et al; Paul et Robeson.). [98] ont notés que l'usage large des nanocomposites dans l'automobile est aussi avantageux pour la protection de l'environnement En effet, la réduction de poids de l'automobile par l'utilisation des nanocomposites aide à la réduction de la consommation en carburant mais aussi réduit la part des produits non biodégradables. (Weiss et al.). [99] justifient son usage large dans le domaine du traitement des blessures, production des peaux artificielles, les cosmétiques, la préservation des aliments et le traitement des eaux.

CHAPITRE III  
Matériels et Méthodes

### III. Matériels et méthodes

Ce travail a pour objectif d'élaborer un matériau composite à partir d'une fibre naturelle qui est la cellulose.

Pour réaliser cet objectif, nous avons opté pour les étapes suivantes :

- ✓ L'Extraction de la cellulose à partir d'alfa en utilisant l'extraction par soxhlet.
- ✓ Modification de la cellulose par un photosensibilisateur qui est l'hématoporphyrine (HP).
- ✓ Elaboration d'un matériau composite.
- ✓ Application de ce composite dans la dépollution des eaux.

#### III.1. Matériels

##### III.1.1. Matière végétale

Alfa (*Stipa Tenacissima*) a été acheté dans un magasin d'herboristerie à Ain Wasara, Wilaya de Djelfa à 2015.

##### III.1.2. Produits chimiques

Les réactifs utilisés dans notre étude sont :

**Tableau 2 : Les produits chimiques utilisés.**

Produits	Masse molaire (g/mol)	Puretés (%)	Origines
Ethanol absolu	46.07	99.9	SIGMA- ALDRICH
Toluène	92.14	99.5	SIGMA- ALDRICH
Hydroxyde de sodium (NaOH)	39.99	98.8	SIGMA- ALDRICH
Eau oxygénés (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	34.01		SIGMA- ALDRICH
Diméthyle formamide (DMF)	73.09	99.9	SIGMA- ALDRICH
Chlorure de lithium (LiCl)	42.39	99.9	PANREAC
Acide chlorhydrique(HCl)	36.46	37	SIGMA- ALDRICH
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	98.07	37	SIGMA- ALDRICH
Triéthylamine (N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	101.19	99	SIGMA- ALDRICH
Hémato porphyrine	598.689		SIGMA- ALDRICH
Polychlorure de vinyle (PVC)	Varier selon n		PANREAC

## **III.2. Méthodes de caractérisation**

Les produits synthétisés ont été caractérisés par les moyennes suivantes :

### **III.2.1. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

Les spectres FTIR ont été réalisés sur un appareil de type **JASCO FT/ IR- 4100cm<sup>-1</sup>**, la résolution est de 16 cm<sup>-1</sup>, le nombre de scan est de 15, le type de détecteur est le TGS, le domaine d'absorption est entre (400- 4000 cm<sup>-1</sup>).

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles en KBr.

Le FTIR couplé avec ATR est une autre méthode de caractérisation des échantillons solides utilisé dans notre étude.

### **III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [100,101] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques permettant d'identifier la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

Où  $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ).

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

$d$  : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

### **III.2.3. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir des grossissements pouvant aller jusqu'à 30 000 fois. Chaque échantillon à analyser est déposé préalablement sur une pastille de contenant de la laque d'argent puis métallisé au carbone.

### III.3. Protocoles expérimentales

#### III.3.1. Extraction de la cellulose à partir d'Alfa

Nous avons rincé l'échantillon de la matière végétale (*Stipa tenacissima*) avec de l'eau distillée, puis nous l'avons découpé en petits morceaux, dans le but de faciliter l'opération d'extraction. Nous avons pris 16g de *stipa tenacissima* et on procède ensuite à l'extraction par Soxhlet en utilisant comme solvant d'extraction un mélange de toluène -éthanol 2:1 (v:v) pendant 6 heures. [102, 103]

La matière végétale est mise dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1M pendant 8 heures. Le produit est récupéré par filtration, puis lavé avec de l'eau distillée et séché dans une étuve à 40 °C pendant une nuit.

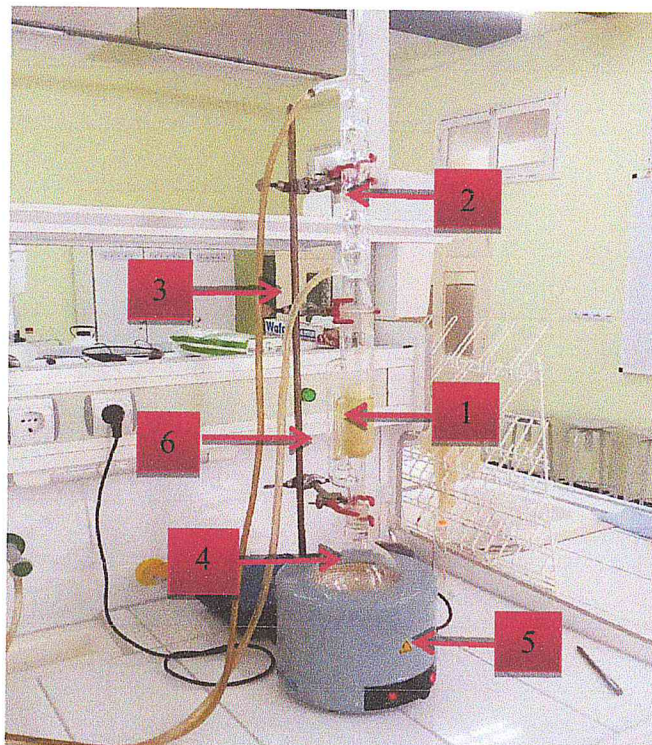


Figure 14 : Montage d'extraction solide – liquide de la cellulose par soxhlet.

- 1- Cartouche contenant la matière végétale.
- 2- Réfrigérant.
- 3- support+ pince.
- 4- ballon contenant le mélange toluène + éthanol.
- 5- Chauffe ballon.
- 6- Soxhlet.

### III.3.2. Blanchiment de la cellulose [104]

Dans un cristallisateur de 500 ml contenant une solution de NaOH 18% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2/1, v/v), nous avons mis la cellulose extraite à une température de 40°C pendant 24 heures. Nous avons observé un changement de la couleur du jaune vers le beige.

Après filtration et rinçage plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à un PH=7, la cellulose est placée dans un cristallisateur contenant une solution d'hypochlorite de sodium (eau de javel 12°) pendant 24 heures. Le produit prend la couleur blanche.

La cellulose est filtrée, séchée à 40°C pendant 2 jours et puis caractérisée par FITR.

### III.3.3. Estérification de la cellulose par l'hématoporphyrine

#### III.3.3.1. Mode opératoire 1

Dans un ballon Bicol de 250ml muni d'un réfrigérant, on met 1g de cellulose avec 30 ml de diméthyle formamide (DMF) et 2g de chlorure de lithium (LiCl), on chauffe à 120°C avec agitation, On laisse le montage à reflux pendant 2h.

Après 2h on ajoute doucement 5ml d'acide sulfurique, et 5.10<sup>-4</sup>g de Hématoporphyrine, on laisse le montage sous reflux à 120°C pendant 3 heures.

A la fin de la réaction, le filtrat est précipité dans l'acétone. La cellulose modifiée est précipitée et récupérée par filtration, lavée avec l'eau distillé plusieurs fois, puis séchée à 40°C pendant une journée, après caractérisée avec FTIR.

Le produit obtenu à un couleur beige. Sa masse est  $m = 0.5g$

#### III.3.3.2. Mode opératoire 2

Dans un ballon Bicol de 250 ml muni d'un réfrigérant, on met 2g de cellulose avec 50 ml de diméthyle formamide (DMF), on chauffe à 120°C sous agitation, Puis on ajoute 2 g de chlorure de lithium (LiCl). On laisse le montage à reflux pendant 2h.

Après 2h on ajoute doucement une solution de HCl et triéthylamine (6.10<sup>-3</sup> ml/ 0.45ml) avec 5.10<sup>-4</sup> g d' Hématoporphyrine.

A la fin de la réaction, le filtrat est précipité dans l'acétone. La cellulose modifiée est précipitée et récupérée par filtration, lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois, puis séchée à 40°C pendant une journée, après caractérisée par FTIR.

Le produit obtenu a un couleur marron claire et sa masse = 2.7 g

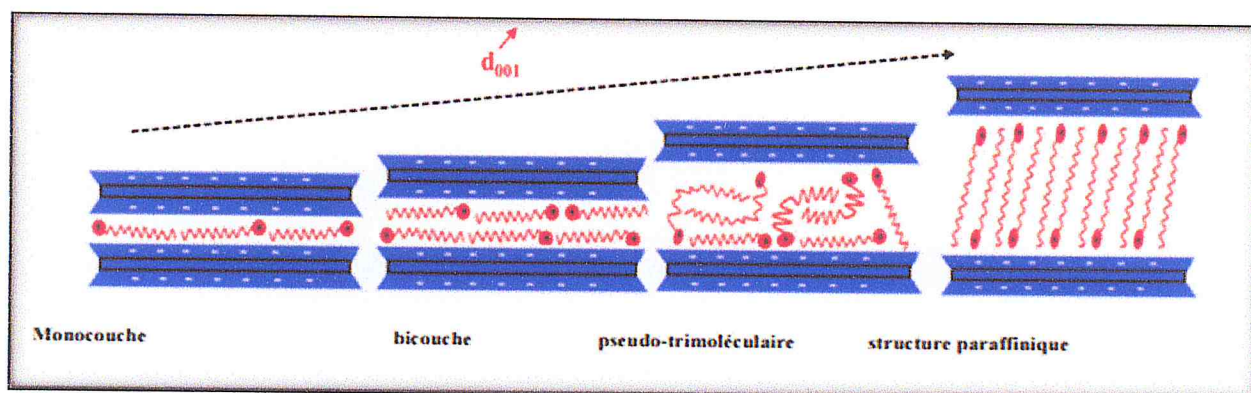
### III.3.4. Elaboration des matériaux Hybrides

#### III.3.4.1. Le traitement organophile de la Montmorillonite sodique par le CTAB

La méthode utilisée pour rendre l'argile organophile est l'échange cationique au niveau de l'espace interfoliaire de la montm-Na obtenue par purification de l'argile brute selon le protocole de Bouras [105].

Cette méthode permet d'augmenter l'espace interfoliaires, cet écartement va cependant dépendre de la conformation de la chaîne alkyle (horizontale, verticale ou de biais) qui se range en fonction de la taille et la concentration de molécules de surfactant soit en structure monocouche, bicouche, couche pseudo-trimoléculaire ou en structure paraffinique inclinée.

L'arrangement moléculaire détermine la distance interfoliaire  $d_{001}$ .



**Schéma 6 :** Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace interlamellaire.

La procédure suivie dans le traitement organophile de la montmorillonite sodique (CEC=89 meq/g) est basée sur l'intercalation des molécules du tensioactif cationique cétyl triméthyl ammonium de bromure (CTAB) dans les espaces interfoliaires de la montm-Na selon les conditions opératoires de Bhattachar ya S.S. and M andot Aadhar [106].

La manipulation consiste à préparer une suspension de 5 g de la montm- Na dans 500 ml d'eau distillée, sous agitations pendant 24 h à température ambiante.

D'autre part on prépare une solution de CTAB de concentration de 0.03M (1.09 g dans 100 ml), cette dernière est ajoutée progressivement à la solution précédente sous agitation pendant 12 h, à température ambiante.

Après, on filtre en utilisant une pompe sous vide. Le précipité obtenu est ensuite ajouté à 50 ml d'eau distillée sous agitations pendant 4 h.



La montmorillonite organophile est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau bidistillée afin d'éliminer le chlorure et pour vérifier ça, on fait un test avec l'AgNO<sub>3</sub>.

Le support obtenue notée montm-CTAB est ensuite séchée dans l'étuve à 60 °C pendant 24 h. Enfin, la poudre est broyée et tamisée sur un tamis de 50 µm.

Afin de mieux illustrer le protocole, nous présentons le schéma suivant :

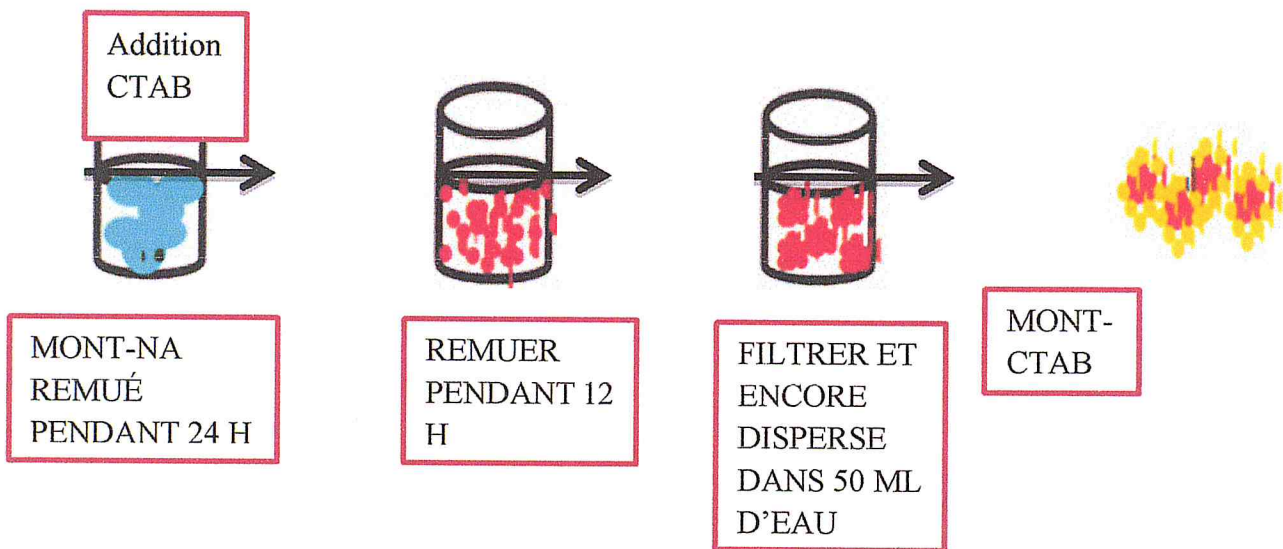


Schéma 7 : processus digrammatique de la préparation de la Mont-CTAB.

### III.3.4.2. préparation des composites à partir du montmorillonite-CTAB

On prépare deux matériaux contenant des quantités différentes :

#### Matériau 1

- ✓ dans un bécher de 50 mL (1), on dissout 0.1g de cellulose modifiée dans 5 ml DMF et 0.1g de chlorure de lithium (LiCl), on laisse sous reflux pendant 2 heures.
- ✓ dans un bécher de 50 mL(2), on dissout 0.1g de polychlorure de vinyle dans 5 ml de diméthyle formamide (DMF), et on laisse sous agitation jusqu'à dissolution totale du PVC.
- ✓ dans un bécher de 50 mL (3), on mélange 0.005g de Montmorillonite-CTAB dans 5 ml de diméthyle formamide (DMF), et laissé sous agitation pendant 2 heures.
- ✓ Après, on mélange doucement le bécher (2) avec le bécher (3), puis on ajoute doucement et lentement le bécher (1). Une fois qu'on a un mélange homogène, on verse le tout sur un verre de montre et on laisse sécher dans une étuve à une température de 60°C.

## Matériau 2

- ✓ dans un bécher de 50 mL (1), on dissout 0.1g de cellulose modifiée dans 5 ml DMF et 0.1g de chlorure de lithium (LiCl), on laisse sous reflux pendant 2 heures.
- ✓ dans un bécher de 50 mL(2), on dissout 0.1g de polychlorure de vinyle dans 5 ml de diméthyle formamide (DMF), et on laisse sous agitation jusqu'à dissolution totale du PVC.
- ✓ dans un bécher de 50 mL (3), on mélange 0.001g de Montmorillonite-CTAB dans 5 ml de diméthyle formamide (DMF), et laissé sous agitation pendant 2 heures.
- ✓ Après, on mélange doucement le bécher (2) avec le bécher (3), puis on ajoute doucement et lentement le bécher (1). Une fois qu'on a un mélange homogène, on verse le tout sur un verre de montre et on laisse sécher dans une étuve à une température de 60°C.

### III.3.4.3. Procédés de photodégradation

La photodégradation du Rhodamine B est effectuée dans un bécher de 250 ml. L'émission du rayonnement visible est assurée par une lampe à travers une solution filtrant (1 mm de chromate de potassium  $K_2CrO_4$  dans une solution aqueuse de carbonate de sodium  $Na_2CO_3$  de concentration 0.22 M).

La solution est mise sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel. L'alimentation de la solution en  $O_2$  est assurée par une pompe à injection d'air.



Figure 15 : Procédé de photodégradation.

La Rhodamine B est un colorant fréquemment utilisé dans les industries textiles. Cependant, ce type de colorant est très toxique. Dans cette partie, nous allons tester l'efficacité de notre matériau sur la photodégradation du Rhodamine B présente dans les rejets industriels.

La procédure utilisée pour l'étude de la photodégradation consiste à irradier un volume de 50ml de Rhodamine B en présence du matériau hybride avec une lampe émettant une lumière poly chromatique visible ( $\lambda > 400$  nm).

La dégradation du composé étudié a été suivie en mesurant l'absorbance du mélange réactionnel qui est effectuée à l'aide du spectrophotomètre UV-visible.

Pour cela, nous avons préparé 50 mL une solution 4 mg/ L du Rhodamine B dans H<sub>2</sub>O qu'on met dans un réacteur en verre avec 0.1 g de matériau hybride, on laisse le montage en obscurité pendant 2 heures, après l'écoulement du temps, on prélève une quantité de la solution, et on calcul son absorbance par UV- visible à la longueur d'onde égale 554 nm.

Après, on place le mélange exposé à la lampe de sodium, pendant 2 heures, après on récupère la solution, et on calcul son absorbance par la technique UV/visible.

CHAPITRE IV  
Résultats et Discussion

## IV. Résultats et discussion

Notre travail se porte sur la modification chimique de la cellulose extraite à partir de l'Alfa par l'hématoporphyrine, et l'élaboration d'un matériau composite pour l'application dans la dépollution des eaux.

### IV.1. L'extraction de cellulose

Dans cette extraction, on a choisi comme solvant d'extraction le mélange éthanol- toluène qui permet d'éliminer d'autres composés tel que : les cires, les pectines et l'hémicellulose ....

Après les étapes de traitement avec la soude et le blanchiment, nous avons obtenu un produit solide qui ressemble au coton, qui est la cellulose.

### IV.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

La cellulose obtenu se forme de pastille KBr a été analysée par spectroscopie infrarouge (Figure 16), les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

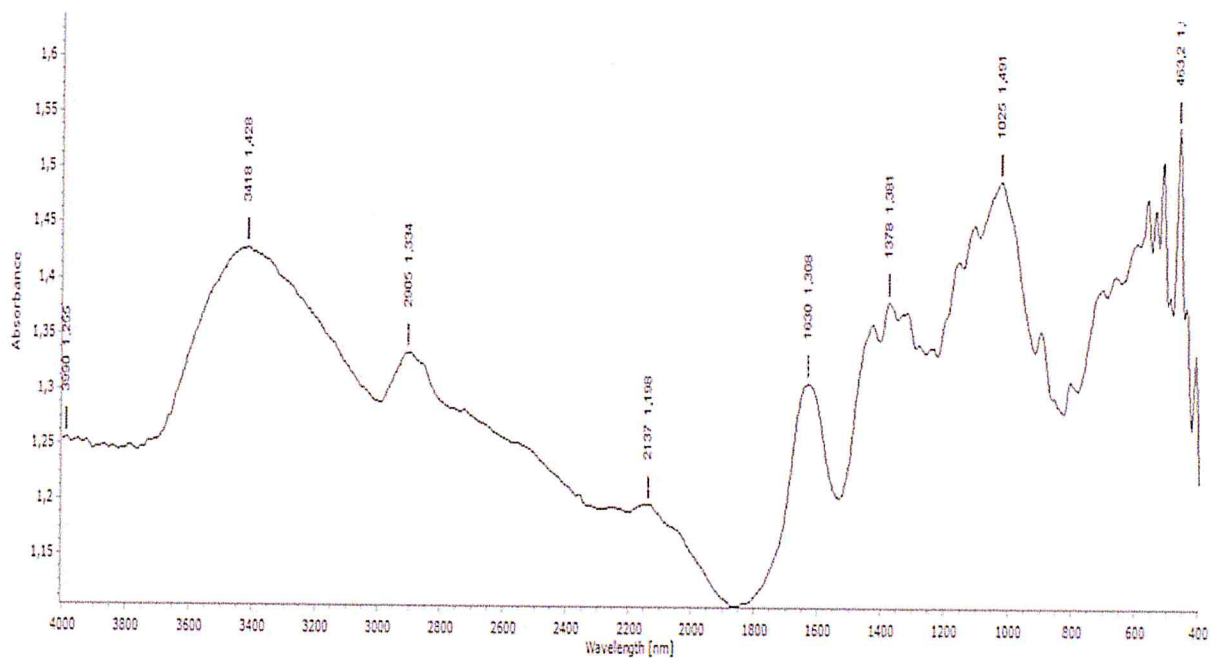


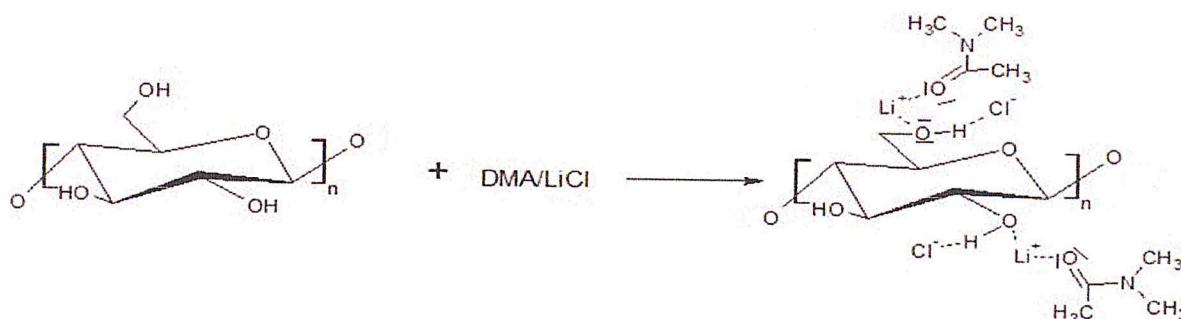
Figure 16 : Spectre FTIR de la cellulose.

**Tableau 3** : Résultats de spectre FTIR.

Groupement fonctionnelle	Absorbance $\text{Cm}^{-1}$	Interprétation
C-O-C	1035	Un pic du aux vibrations d'élongation de la liaison C-O-C.
-O-H	3410	Une bande large du aux vibrations d'élongation des OH libre.
$\text{CH}_2$	2900	Un pic moyennement intense dû aux vibrations d'élongation de C-H.

### IV.3. Estérification de cellulose

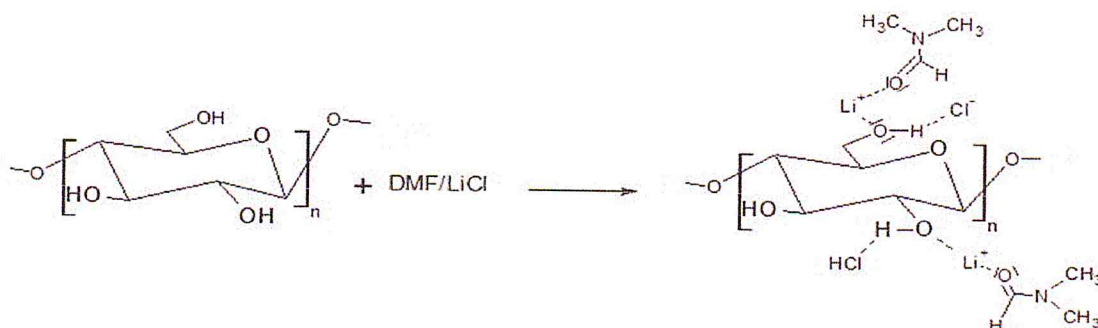
La cellulose est un solide blanc, elle n'est pas soluble dans la plupart des solvants organique à cause de la formation des liaisons d'hydrogène inter et intramoléculaire. Cependant, la cellulose est soluble dans des systèmes ioniques tels que le DMA/LiCl. Ce système active la cellulose selon la réaction suivante :



**Schéma 8** : Réaction d'activation de cellulose avec le DMA/LiCl

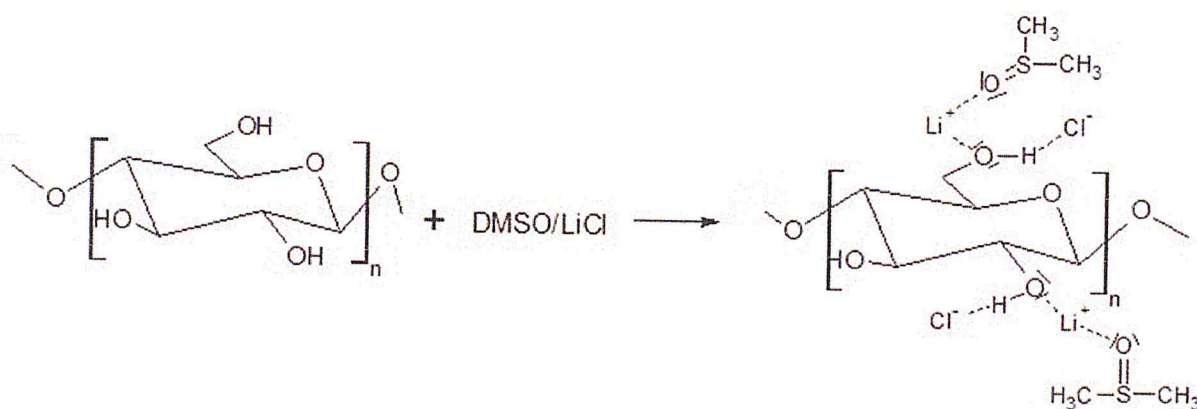
A cause de la toxicité du DMA, et le non disponibilité de ce produit au niveau de notre laboratoire, il a fallu donc trouver une alternative avec d'autres systèmes tels que le DMF/LiCl ou le DMSO/LiCl. Leurs réactions d'activation sont décrites ci-dessous :

Avec le DMF/LiCl :



**Schéma 9** : Réaction d'activation de cellulose avec le DMF/LiCl.

Avec le DMSO/LiCl :

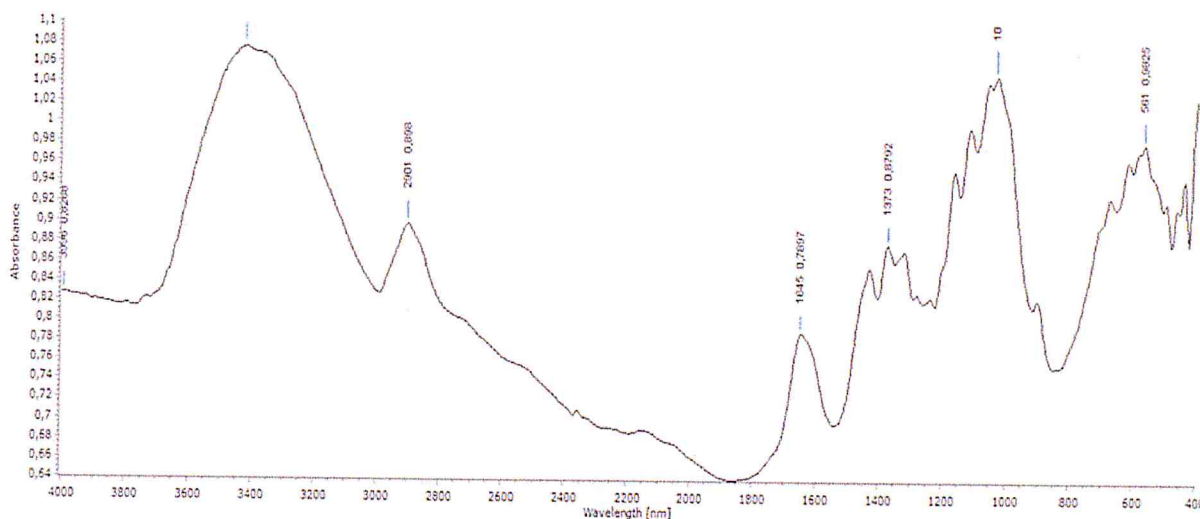


**Schéma 10 :** la réaction d'activation de cellulose avec le DMSO/LiCl

### Premier protocole (cellulose modifiée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

La cellulose modifiée a une couleur beige, de masse 0.5g. On remarque la diminution de la masse qui est due probablement à la coupure de chaîne de la cellulose.

Ce produit est caractérisé par FTIR (Figure 17).



**Figure 17 :** Spectre FTIR du produit 1.

D'après ce spectre, on constate que la modification n'a pas eu lieu, la cause est probablement due au système H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est trop nocif pour la cellulose. Ceci explique les coupures de chaînes de la cellulose et sa perte de poids.

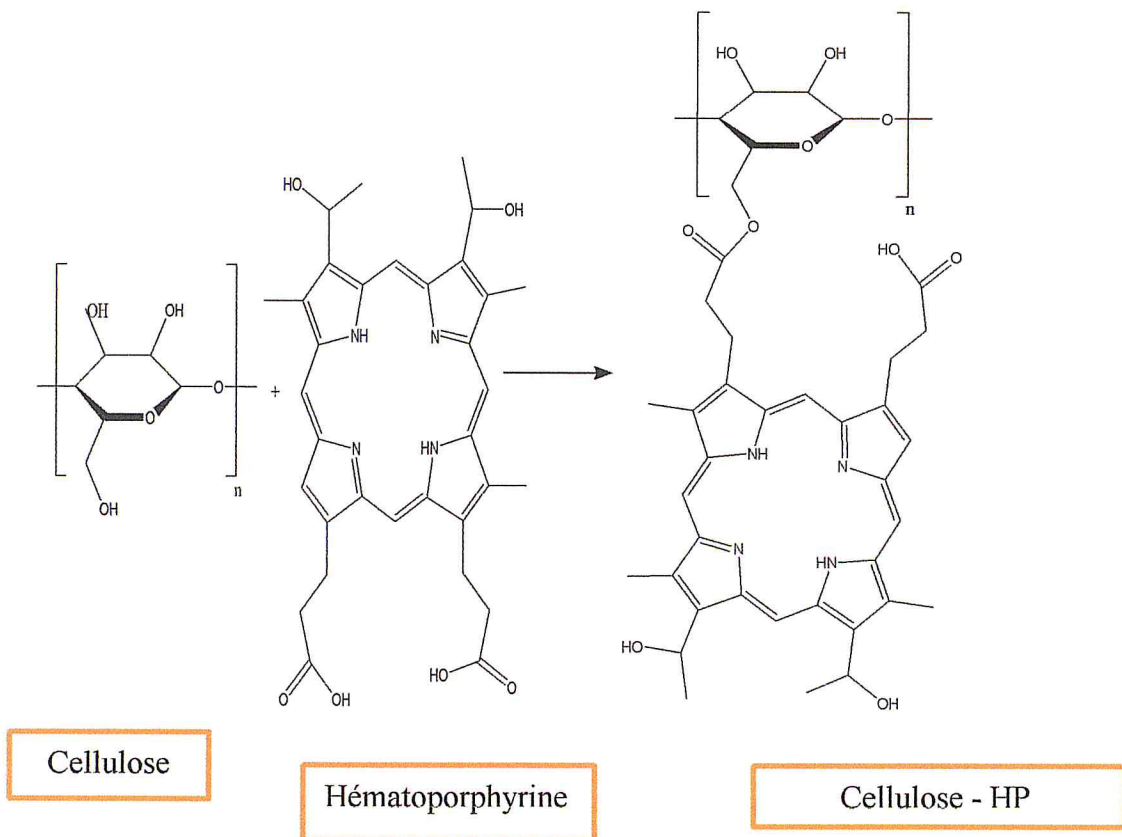
## Deuxième protocole (cellulose modifiée par HCl) :

La cellulose modifiée a une couleur beige, de masse 2.7g. Le gain de masse est une preuve de la modification, et se calcule selon l'équation suivante :

$$G = \frac{m - m_0}{m_0} * 100 = \frac{2,7 - 2}{2} * 100 = 35\%$$

Le degré de substitution aurait pu être optimisé mais à cause des conditions non favorables du travail au niveau du laboratoire du pavillon 5, on a pas pu optimiser le degré de substitution.

## Réaction globale de l'estérification





Ce produit est caractérisé par FTIR- ATR (Figure 18), les résultats sont décrits dans le tableau 4 :

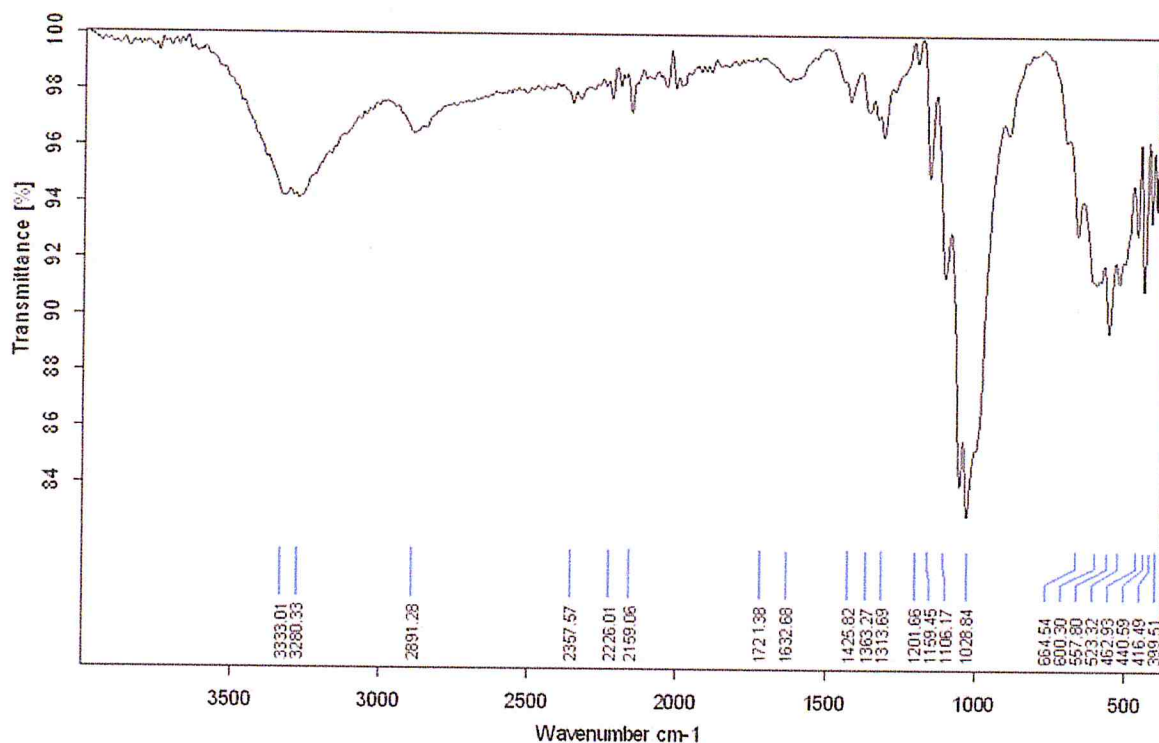


Figure 18 : Spectre FTIR-ATR.

Tableau 4 : Résultats du spectre FTIR-ATR

Groupement fonctionnelles	Absorbance $\text{Cm}^{-1}$	Interprétation
C=O	1720	Un pic intense dû aux vibrations d'élongation de la fonction carbonyle
-C-O-	1100	Un pic intense dû aux vibrations d'élongation de la fonction C-O
CH <sub>2</sub>	2900	Un pic moyennement intense dû aux vibrations d'élongation de C-H
-OH-	3200	Une bande due aux vibrations d'élongation des OH libre

#### IV.4. Elaboration du matériau hybride

Le but de cette étude est d'élaborer un matériau hybride pour l'application dans la dépollution des eaux issues des rejets industriels tel que l'industrie du textile et le papeterie.

Pour cela nous avons pensée à mélanger le polychlorure de vinyle comme matrice qui nous permet de former un film, la cellulose modifiée par l'hématoporphyrine comme renfort et photoactive, et nous avons introduit la Mont-CTAB comme adsorbant.

Nous avons préparé plusieurs échantillons :

Echantillons	PVC	Cellulose	Mont-CTAB
1	0.1	0.1	0.005
2	0.1	0.1	0.1
3	0.5	0.1	0.01
4	1	0.1	0.01

D'après ce travail, on conclut que les films se forment à partir des masses élevés en PVC (soit 1g)

#### IV.5. Résultat de la caractérisation physico-chimique de l'argile

La caractérisation de l'argile et l'argile modifiées notée montm-CTAB est effectuée afin d'évaluer. À la fois, les modifications apparues dans les structures finales de ces matrices adsorbantes ainsi que leurs efficacités vis-à vis de la photodégradation du polluant Rhodamine B.

##### IV.5.1. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées.

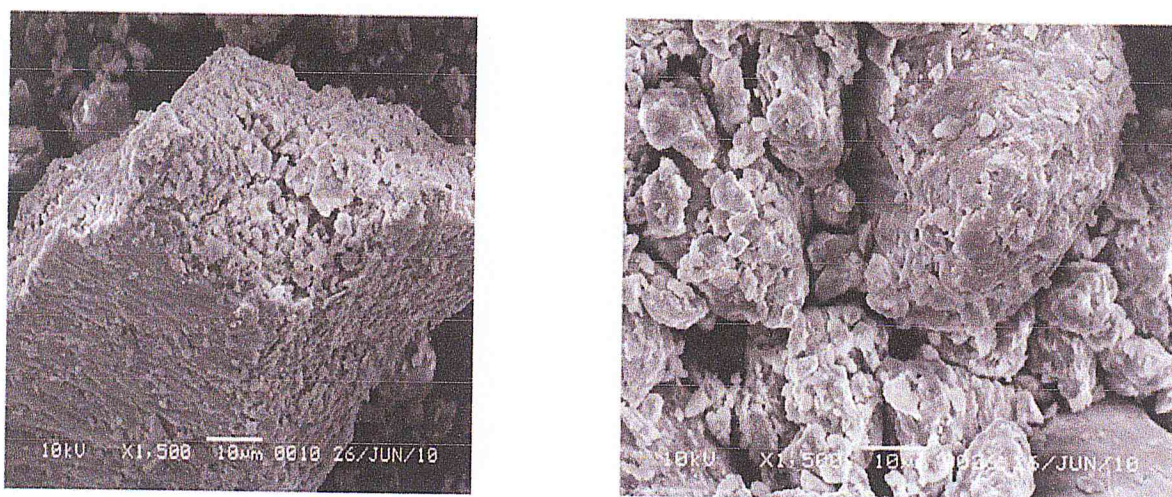


Figure 19 : Images MEB montrant la morphologie de deux adsorbants

A: Montm-Na B: Montm-CTAB.

Dans la figure 20 les micrographies de poudre de Montm-Na et d'échantillons montm-CTAB sont présentées. Il est clair que les particules de tous les échantillons sont de forme irrégulière et contiennent de nombreux bords de différentes tailles.

On sait que ces facteurs jouent un rôle important dans l'interaction entre le remplissage, la matrice et les adhérences interfaciales.

Pour la morphologie des échantillons, les images ont montré que la montm-Na avait des plaques massives et incurvées. Par rapport à cette dernière, l'argile montmorillonite, qui a été modifiée avec CTAB, a montré des changements significatifs dans la morphologie, et il y avait beaucoup de particules agrégées, et les plaques sont devenues plates.

#### IV.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de l'analyse par DRX de deux matrices adsorbantes sont présentés sous formes diffractogrammes expriment l'intensité du faisceau en fonction de l'angle  $2\theta$  et sont montrés dans les figures suivantes :

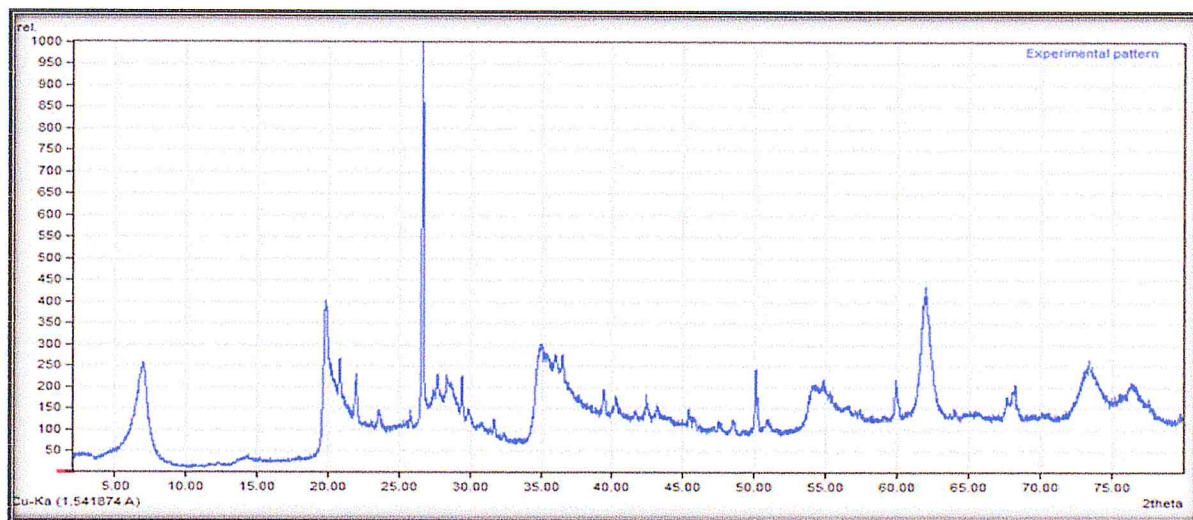
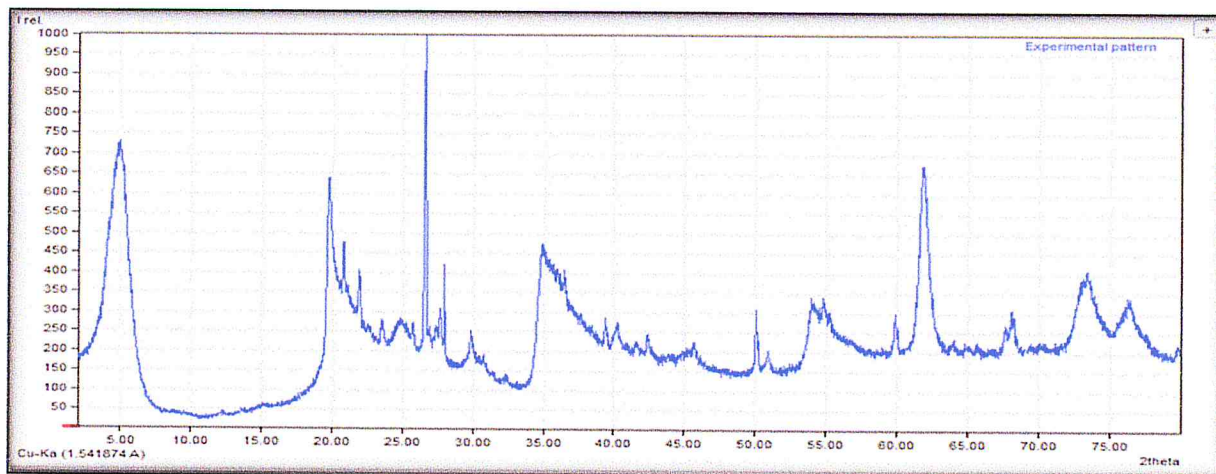


Figure 20 : Résultat DRX de la montm-Na.



**Figure 21 :** Résultat DRX de la montm-CTAB.

Pour les argiles, le spectre DRX montre le pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets qui peut être relié directement à l'espace entre feuillets  $d$ . donc le déplacement du pic attribué de  $2\theta = 7$  vers le  $2\theta = 5$  traduit alors par l'inter collation de l'argile par le tensio-actif CTAB.

On constate que la distance inter feuillet de la montm-CTAB ( $d = 19,6 \text{ \AA}$ ) est plus grande à celle de l'argile brute ( $d = 12,4 \text{ \AA}$ ).

Les résultats des distances basales pour chaque type d'argile sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 5 :** Les valeurs des distances interfoliaires  $d_{001}$  de ces échantillons.

Type d'argile	Mount- Na	Mount- CTAB
Distance basale ( $\text{\AA}$ )	12.4	19.6

#### IV.6. Procédés de la photodégradation

Rhodamine B est un colorant qui absorbe à une longueur d'onde de 554 nm, de masse molaire égale à 479.02 g/mol. Le matériau hybride qui a été testé dans la photodégradation est celui qui a été préparé avec les proportions suivantes :

0.1g Cellulose / 0.1g PVC / 0.1 gMont-CTAB

Afin de déterminer les différentes concentrations du colorant dans l'eau avant et après la photodégradation, nous avons en premier lieu établi une courbe d'étalonnage du rhodamine B à différentes concentrations (tableau 6 et figure 22).

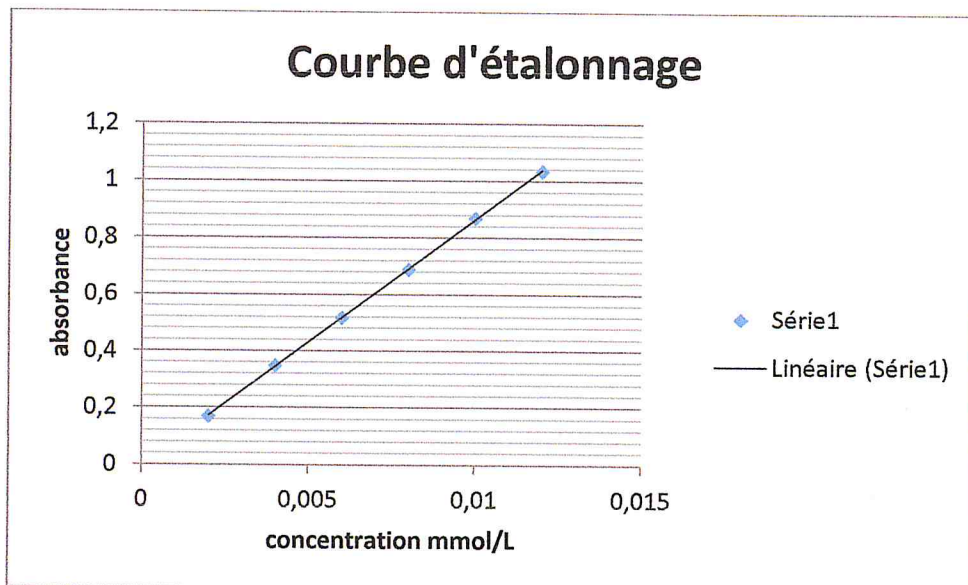
**Tableau 6 :** Résultats d'absorbance de Rhodamine B par la spectroscopie UV- Visible.

$C_{\text{mmol/L}}$ (Rh)	$2.10^{-3}$	$4.10^{-3}$	$6.10^{-3}$	$8.10^{-3}$	0.01	0.012
A	0.172	0.35	0.52	0.69	0.87	1.037

La concentration initiale de la rhodamine B est 4mg/L, cette solution a une absorbance de  $A_0 = 0.717$

Adsorption pendant 2 heures :  $A = 0.432$

Dégradation pendant 2 heures :  $A = 0.203$



**Figure 22 :** Courbe d'étalonnage.

#### IV.6.1. Calcule des quantités absorbées

La quantité adsorbée de la rhodamine B par l'argile Montmorillonite- CTAB a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{\text{abs}} = [(C_0 - C_f) \cdot V_{\text{sol}}] / m_{\text{argiles}}$$

$C_0$  : la concentration initiale de la rhodamine B dans l'eau.

$C_f$  : la concentration de la rhodamine B après adsorption

$V_{\text{sol}}$  : le volume de solution de la rhodamine B.

$M_{\text{argile}}$  : la masse de l'adsorbant en gramme

$$V_{\text{sol}} = 50 \text{ ml} \quad C_0 = 4 \text{ mg/L} \quad A = 0.432 \quad m_{\text{argiles}} = 0.1 \text{ g}$$

La concentration finale de la solution  $C_f$  est calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

La courbe  $A = f(\text{concentration})$  est une droite, par extrapolation on obtient la valeur de la

La concentration finale.

$$C_f = 0.0045 \text{ mg/L}$$

D'où :

$$Q_{\text{abs}} = [(4 - 0.0045) \cdot 5] / 0.1$$

$$199.77 \text{ mg/g}$$

#### IV.6.2. Rendement de la dégradation est calculé à partir de cette équation

$$\text{Rdt} = [(A_0 - A_f) / A_0] \cdot 100$$

$$\text{Rdt} = [(0.717 - 0.203) / 0.717] \cdot 100$$

$$\text{Rdt} = 72.08 \%$$

## Conclusion générale

Ce travail a pour but d'élaborer un matériau hybride à base de fibre naturelle, en utilisant la cellulose modifiée par un photosensibilisateur, on obtient alors une fibre naturelle qui joue deux rôles : un renfort pour le matériau hybride et un biopolymère photoactif. Le polychlorure de vinyle (PVC) est utilisé comme une matrice, la montmorillonite - CTAB comme un adsorbant.

L'extraction de la cellulose a été réalisée en utilisant un soxhlet, après plusieurs traitements la cellulose obtenue a été caractérisée par FTIR, le spectre est en parfait accord avec les données théoriques.

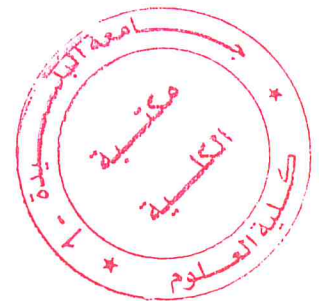
Nous avons testé deux réactions d'estérification, on utilisant deux catalyseur différents l'acide chlorhydrique (HCl), et l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), afin d'accélérer la vitesse de la réaction.

A cause de plusieurs contraintes lors des manipulations, les taux des modifications n'étaient pas satisfaisantes, le temps des réactions devrait dépasser 24 heures, chose qui n'a pas été permise au niveau de notre laboratoire. Néanmoins, la modification de la cellulose a été réussite avec le système HCl/ triéthyle amine. Ceci a été confirmé par la spectroscopie FTIR- ATR. Nous avons pu atteindre un gain de masse de l'ordre de 55%.

Le matériau hybride PVC / cellulose modifiée/ Mnt-CTAB a été préparé avec différentes proportions par étalement, l'apparition de l'aspect du film est en fonction de la quantité du PVC.

L'application du film mince dans la photodégradation d'un colorant la rhodamine B a été réalisée avec succès en arrivant à un rendement de l'ordre de 77%.

Toutes les étapes de cette recherche n'ont pas été optimisées, à cause des entraves rencontrées lors de notre séjour au niveau du laboratoire du pavillon 5.



## **REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE**

- [1] Said, A., Daou, T. J., Limousy, L., Bikai, J., Halwani, J., & Toufaily, J. (2015). Surface energy modification of a Na-mordenite thin layer treated by an alkaline solution. *Materials Express*, 5(5), 451–456. <http://dx.doi.org/10.1166/mex.2015.1253> .
- [2] Eminoglu, E. M., Beypinar, F., Kahraman, M. V., & Durmus, A. (2015). Fabrication of photo-cross-linked polyethyleneimine- based barriers for CO2 capture. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(9), 1053–1058. <http://dx.doi.org/10.1002/pat>.
- [3] Khalil, R., Sheha, E., Hanafy, T., & Al-Hartomy, O. (2014). Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)-acid salt polymer electrolytes. *Materials Express*, 4(6), 483–490. <http://dx.doi.org/10.1166/mex.2014.1197>
- [4] Akther, N., Sodiq, A., Giwa, A., Daer, S., Arafat, H. A., & Hasan, S. W. (2015). Recent advancements in forward osmosis desalination: a review. *Chemical Engineering Journal*, 281, 502–522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.080>Anitha
- [5] Pendergast, M. M., & Hoek, E. M. V. (2011). A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 1946–1971. <http://dx.doi.org/10.1039/c0ee00541>
- [6] Ravanchi, M. T., Kaghazchi, T., & Kargari, A. (2009). Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*, 235(1–3), 199–244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.042>
- [7] Miao, J., Zhang, R., & Bai, R. (2015). Poly(vinyl alcohol)/carboxymethyl cellulose sodium blend composite nanofiltration membranes developed via interfacial polymerization. *Journal of Membrane Science*, 493, 654–663. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.031>
- [8] Zhou, Z., Peng, X., Zhong, L., Wu, L., Cao, X., & Sun, R. C. (2016). Electrospun cellulose acetate supported Ag/AgCl composites with facet-dependent photocatalytic properties on degradation of organic dyes under visible-light irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 136, 322–328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.009>
- [9] J. Marion, L'Alfa, Matière première pour l'industrie papetière, revue Forestière Française, pages 345-347, 1958.
- [10] Akchiche O., Messaoud Boureghda K., Esparto Grass (*Stipa Tenacissima* L.), raw material of papermaking. First Part, *Chimiarastitel "nogosyr" ja*, 4, 2007, 25-30.
- [11] M.Rhanem « L'alfa (*Stipa tenacissima* L.) Dans la plaine de Midelt (haut bassin versant de la Moulouya, Maroc) – Éléments de climatologie », *Physio-Géo* [En ligne], Vol 3 (janvier 2009)



- [12] Portail de l'agriculture marocaine, L'alfa : Importance écologique et socio- économique, Terre et Vie, 61-62, 2002, 1-3.
- [13] M.Ben chrik and S.Lakhdari « Contribution à l'étude de l'entomofaune de la nappe alfatière de la région de Zaafrane. W.Djelfa », Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en agropastoralisme, Centre Universitaire ZIANE ACHOUR Djelfa (2002).
- [14] USDA Plants Database.
- [15] Bibliothèque de travail, N°170, 8 Novembre1951-Agrafé, L'Alfa, Documentation de pierre Brunet et L'éo Ber jaud
- [16] Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*) : Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Thèse de doctorat, University de Haute Absace, 2011-2012
- [17] Cook J. Gordon, Handbook of textile fibres, 1. Natural fibres, Fifth edition, reprinted, Merrow Technical Library, 1993, 170 p.
- [18] J.W.S.Hearle «The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers», Journal of Applied Polymers Science, Vol 7, pp.1207-1223 (1963).
- [19] Stage C- Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharide. Université de limoges : 2002.
- [20] «Lignine», (source électronique) disponible sur :<http://fr.wikipedia.org/wiki/Lignine> (dernière mise à jour Novembre 2012).
- [21] J.L.Wertz « Les hémicelluloses», Rapport de synthèse, Document ValBiom - Gembloux AgroBioTech (Novembre 2011).
- [22] A.G.J.Vorgan, W.Pilnik, J.F.Thibault, M.A.V.Axelos and C.M.G.C.Renard « Pectins », Food polysaccharides and their applications, Ed. A.M.Stephen, Marcel Dekker, New York, pp.287-339 (1995).
- [23] Devabaktuni Lavanya et al. / IJDFR, Sources of cellulose and their applications- A review (PDF Download Available). volume 2 N ° 6, novembre-Dec.2011.
- [24] S.Msahli «Etude du potentiel textile des fibres d'Agave Americana L.», Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (Juillet 2002).
- [25] Coloration technology ,The bleaching of cellulose,1993.
- [26] A Isogai, Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon ; N Shiraishi, chap 14, Chemical modification of cellulose, pp599-625, 2000.
- [27] G. Chauvelon, N. Gergaud, L. Saulnier, D. Lourdin, A. Buléon, J.F. Thibault, P. Krausz Esterification of cellulose-enriched agricultural by-products and characterization of mechanical properties of cellulosic films, Carbohydr. Polym, 2000.

- [28] C.L. McCormick, P.A. Callais, Derivatization of cellulose in lithium chloride and N,N -dimethylacetamide solutions, *Polymer* , 1987, 28 , 2317-2323.
- [29] T.P. Nevell, S.H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and its Application*, Ellis Horwood , New York, 1985, 552 p.
- [30] T.R. Dawsey, *Cellulosic Polymers*, Hanser Publishers , München, 1994, 171 p.
- [31] A.F. Turbak, R.B. Hammer, R.E. Davies, H.L. Hergert, *Cellulose solvent*, *Chemtech* , 1980, 10 , 5551-5557.
- [32] Vanna, A. J., Kulkarni, M. P., (2002), «Oxidation of Cellulose Controlled Conditions», *Polym. Degradation Stab.* 77 (1); 25-27.
- [33] Leroux, J. (2007), 'Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par oxydation au TEMPO', Mémoire de maîtrise en sciences des pâtes et papiers présenté à l'Université du Québec à Trois-Rivières, décembre 2007.
- [34] Kim, D.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., Kondo, T., (2000), «Periodate Oxidation of Crystalline Cellulose», *Biomacromolecules*, 1 (3); 488-492.
- [35] Painter, T.J., (1977), «Preparation and Periodate Oxidation of C-6 Oxycellulose :Coriformal Interpretation of Hemiacetal Stability», *Carbohydrate Res.*, Vol. 55, p.95 103.
- [36] KNILL, C.J. and KENNEDY, J.F., "Cellulosic biomass-derived products", in *Polysaccharides* (2nd Edition), Ed. SEVERIAN, D. 2005, Marcel Dekker, Inc, New York. p. 937-956.
- [37] T Heinze ; T Liebert ; P Klüfers ; F Meister, *Cellulose*, 6, 153-165, 1999.
- [38] H Brocannot, *Ann.*, 1, 242-245, 1833.
- [39] SL Williamson ; CL McCormick, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A35, 1915-1927, 1998.
- [40] C. A. Bower. *IOWA Agricultural Experiment Stations Research Bull* 362 1949 39-42.
- [41] J. C. Miranda-Trevino, C. A. Coles. *Applied Clay Science* 23 2003 133-139.
- [42] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 2007.
- [43] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336. 2009 455-461
- [44] M. Wang, J.H. Yu, A.J. Hsieh, G.C. Rutledge. *Polymer* 51 2010 6295-6302.
- [45] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 2007.

- [46] H. Fischer. *Materials and Science Engineering C* 23 2003 763–772.
- [47] Berthelot JM. *Matériaux composites / comportement mécanique et analyse des structures*. 4ème édition. Paris : Lavoisier ; 2005.
- [48] Ilona Plesa, Petru V. No tingher, Sandra Schlögl, Christof Sumereder and Michael Muhr. *Polymers*, 8, 173 (2016).
- [49] Sandali A, Rabhi N. *comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des Fibres naturelles*, mémoire de master, université Kasdi Marbah de Ouargla, 2013.
- [50] Abdallah Illaik Thèse Doctorat/synthèse et caractérisation des nanocomposites Polymères hydroxydes doubles lamellaires HDL r, 2013
- [51] S.yoshimoto, F.Ohashi, T.Kameyama; *Journal of polymer Science: part B: polymer Physics*, 2005, 43, 2705-2714
- [52] A. Loiseau « *Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène* », thèse de doctorat, université de MAINE, 2006, 211p
- [53] A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites Part B* 45 2013 308–320.
- [54] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 2011 446–459.
- [55] F. Abdelli « *élaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose /montmorillonite* », mémoire de Magister, université m'hamed bougara boumerdes, 2008, 75 p.
- [56] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 2007.
- [57] A. Loiseau « *Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène* », thèse de doctorat, université de MAINE, 2006, 211p
- [58] Fedullo N., Sclavons M., Bailly C., Lefebvre J.M., *Nanocomposite from Untreated Clay: A myth, macromo.Symp.*, 233: 235-245 (2006)
- [59] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 2007.
- [60] D.J. Frankowski, M.D. Capracotta, J.D. Martin, S.A. Khan R.J. Spontak. *Chemistry Materials* 19 2007 2757–2767.
- [61] Gommès, C. J.; Goderis, B.; Pirard, J.-P.; Blacher, S., *Branching, aggregation, and phase separation during the gelation of tetraethoxysilane*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007, 353, (24-25), 2495-2499.
- [62]. Appaw, C.; Gilbert, R. D.; Khan, S. A.; Kadla, J. F., *Viscoelastic Behavior of Cellulose Acetate in a Mixed Solvent System*. *Biomacromolecules* 2007, 8, (5), 1541 1547.

- [63]. Belmares, M.; Blanco, M.; Goddard, W. A.; Ross, R. B.; Caldwell, G.; Chou, S. H.; Pham, J.; Olofson, P. M.; Thomas, C., Hildebrand and Hansen solubility parameters from Molecular Dynamics with applications to electronic nose polymer sensors. *Journal of Computational Chemistry* 2004, 25, (15), 1814-1826.
- [64]. Asif, A.; Shi, W., Synthesis and properties of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic polyester. *European Polymer Journal* 2003, 39, 933-938.
- [65]. Khimich, N. N., Synthesis of silica gels and organic-inorganic hybrids on their base. *Glass physics and chemistry* 2004, 30, (5), 430-442.
- [66] Gaboune A.; Sinha R. S., Ait-Kadi A., Riedl B., Bousmina M., Polyethylene/Clay Nanocomposites Prepared by Polymerization Compounding Method. *J. Nanosci. Nanotech.*, 6: 530- 536, (2006).
- [67] W. A. Zhang, D. Z. Chen, H. Y. Xu, X. F. Shen, Y. E. Fang. *Journal of European Polymer* 39, 2003 2323-2328
- [68] C. Zeng, L. J. Lee. *Macromolecules* 34 2001 4098-5003.
- [69] S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie. *Polymers for Advanced Technologies* 15 2004 225–231
- [70] Y. Zang, W. Xu, D. Qiu, D. Chen. *Thermochimica Acta* 474 2008 1–7.
- [71] H. A. Essawy, A. S. Badran, A. M. Youssef, A. Hakim. *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 2004 2366–2370.
- [72] D. Gianni, A.; Bongiovanni, R.; Conzatti, L.; Turri, S. *Journal of Colloid Interface Science* 336 2009 455-461.
- [73] Kim D. H., Fasulo P.D., Rodgers W. R., Paul D.R., Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties, *Polymer*, 48: 5960-5978 (2007)
- [74] C. Dazhu, Y. Haiyang, H. Pingsheng, Z. Weian. *Composites Science Technology* 65 2005 1593–1600.
- [75]-Chi Nhan Ha Thuc; Purification, intercalation/exfoliation d'une montmorillonite naturelle pour élaboration de nanocomposites à matrice polyuréthane, Thèse de doctorat, l'universite de Savoie et l'universite Nationale des sciences naturelles, Hochiminh – ville, 2008
- [76] G. Chigwada, P. Jash, D.D. Jiand. And C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 88 2005 382–393.
- [77] Klemm D., Heublein B., Fink HP, Bohn A., *Angewandite Chemie-International Edition* 44 (2005) 3358-3393.

- [78] Maria Alice Martins, Ines Joekes, 2003; Tire Rubber–Sisal Composites: Effect of Mercerization and Acetylation on Reinforcement; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 2507-2515.
- [79] Doan Thi Thu Loan; Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices; thèse de doctorat, l'université de Dresden, 2006.
- [80] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng, 2007; Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis; *Fuel* 86, 1781-1788.
- [81] Igor Maria De Rosa, José Maria Kenny, Debora Puglia, Carlo Santulli, Fabrizio Sarasini, 2010; Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites; *Composites Science and Technology* 70, 116–122.
- [82] Ngesa Ezekiel, BwireNdazi, ChristianNyahumwa, SigbrittKarlsson, 2011; Effect of temperature and durations of heating on coir fibers; *Industrial Crops and Products* 33, 638- 643.
- [83] Delhom C. D., White Ghoorahoo L. A., Pang S. S, *Composites* 41 (2010) 475-481.
- [84] Klemm D., Heublein B., Fink HP, Bohn A., *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005) 3358-3393.
- [85] Erwan GÉRAUD, thèse : Elaboration et caractérisation de Matrices Hydroxydes Doubles Lamellaires Macroporeuses (2012).
- [86] Park, H., Misra, M. Drzal, L. T., and Mohanty, A. K., (2004a). "Green" Nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: Effect of Eco-friendly Triethyl Citrate Plasticizer. *Biomacromolecules*, 5, 2281-2288.
- [87] Park, H., Liang, X., Mohanty, A. K., Misra, M., and Drzal, L. T., (2004b). Effect of Compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites, *Macromolecules*, 37, 9076-9082.
- [88] Hadi Almasi, Babak Ghanbarzadeh, Ali A. Entezami, 2010; Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films; *International Journal of Biological Macromolecules* 46, 1-5.
- [89] Wang Ning, Zhang Xingxiang, Han Na, Bai Shihe, 2009; Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites; *Carbohydrate Polymers* 76, 68-73.
- [90] Qing-Xin Zhang, Zhong-Zhen Yu, Xiao-Lin Xie, Kimiyoshi Naito, Yutaka Kagawa, 2007; Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites; *Polymer*, 48, 7193-7200.
- [91] Viviana P. Cyras, Liliana B. Manfredi, Minh-Tan Ton-That, Analía Vazquez, 2008; Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films; *Carbohydrate Polymers* 73, 55-63.

- [92] Stefan Gartner, Mathis Wallrabenstein, Gabi Stiene, 1998; Assessment of several test methods for the determination of the anaerobic biodegradability of polymers; *Journal of Environmental Polymer Degradation*, Vol. 6, No. 3, 159-173.
- [93] Jitendra Kumar Pandey, Raj Pal Singh, 2005; Green Nanocomposites from Renewable Resources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-filled Starch; *Starch/Stärke* 57, 8-15.
- [94] Qing-Xin Zhang, Zhong-Zhen Yu, Xiao-Lin Xie, Kimiyoshi Naito, Yutaka Kagawa, 2007; Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites; *Polymer*, 48, 7193-7200.
- [95] F. G. Torres, o. H. Arroyo, c. Gomez, 2007; Processing and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Starch Biocomposites; *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 20, 207-223.
- [96] Wei Zhang, Xiaoliang Yang, Cuiying Li, Mei Liang, Canhui Lu, Yulin Deng, 2011; Mechanochemical activation of cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol ecomposites with enhanced physicochemical properties; *Carbohydrate Polymers* 83, 257-263.
- [97] Iuliana Spiridon, Maria Cristina Popescu, Ruxanda Bodarlau, Cornelia Vasile, 2008; Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch; *Polymer Degradation and Stability* 93, 1884-1890.
- [98] Zeng Q. H. Yu A. B., (Max) Lu G. Q. and Paul D. R., (2005). Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1574–1592. Paul D. R. and Robeson L.M., (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204
- [99] Weiss, J., Takhistov, P., and McClements, D. J., (2006). Functional materials in food nanotechnology, *Journal of Food Science*, R 71(9), 107-116
- [100] Guinier. A.1964 « Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunned, Paris, 740p».
- [101] Kallay N., et Zalac S. 2000 « Charged Surfaces and Interfacial Ions *J. Colloid Interface Sci.*230,pp. 1-11 ».
- [102] Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Sashiwa, H Saimoto, *Polym. J.* 22, 1101-1103, 1990.
- [103] T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 627-631. 2000.
- [104] ROBERT E. BROOKS and SAMUEL B. MOORE, *Cellulose*, J, 7, 263–286, 2000.
- [105] BOURAS O. (1992), Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, thèse de magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie).

[106] Bhattachar ya S.S. and M andot Aadhar Research Journal of Engineering Sciences vol.3 (3),10-16, March (2014).

# *Annexe*

## **I. Méthode**

### **I.1. Extraction solide liquide par (Soxhlet)**

L'extraction a été réalisée à l'aide d'un extracteur de soxhlet, une masse d'échantillon solide pesée est placée dans une cartouche de manière à éviter des transferts des particules d'échantillon solide dans un ballon de distillation à son tour placé dans un chambre d'extraction d'un appareil de soxhlet de 250ml de capacité.

L'échantillon solide est ensuite extrait sous reflux. La cartouche est alors retirée de la chambre du soxhlet, L'extrait est récupéré après l'évaporation de l'éthanol dans un évaporateur rotatif à 79°C.

### **I.2. Montage à Reflux**

Le montage à chauffage à reflux est un montage expérimental qui permet de chauffer un mélange réactionnel et en accélérer la réaction chimique, la température étant un facteur cinétique.

Le reflux empêche la perte de réactif ou de produit par vaporisation. Dans le vase à réaction, du fait de l'augmentation de la température certaines espèces chimiques se vaporisent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant, qui peut être un simple réfrigérant à air ou un réfrigérant à boules. Dans un réfrigérant à air, c'est une circulation d'air qui permet le refroidissement des vapeurs formées. Dans le cas d'un réfrigérant à boules, de l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois les gaz refroidissent et se liquéfient sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase à réaction. Pour éviter les pertes de matières, on pourrait tout simplement fermer le vase à réaction, mais dans ce cas on ne pourrait pas travailler à pression constante et il y aurait un risque de surpression.

## **II. Méthodes de caractérisation**

### **II.1. Ultraviolets-Visible (UV)**

Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée. Selon la loi de Beer, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. Les échantillons sont dissous dans des solvants qui n'absorbent pas dans la région spectrale examinée (éthanol, méthanol, cyclohexane). Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :



**Ultraviolet :  $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$  Visible :  $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$**

La spectrographie UV est utilisée en analyse structurale pour mettre en évidence la présence de certains groupes chromophores ou pour la recherche de l'étendue de la conjugaison électronique.

## **II.2. Spectrophotométrie d'Infrarouge (IR)**

C'est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels du produit synthétisé. Le domaine de fréquence le plus couramment utilisé s'étend de  $4000$  à  $650\text{cm}^{-1}$  et correspond à des transitions entre niveaux vibrationnels. Ces vibrations peuvent être des vibrations d'élongation ou de déformation et seules celles entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule sont actives pour cette spectroscopie.

Le ligand et leurs complexes sont échantillonnés sous forme de pastilles de KBr. Le bromure de potassium ne présente aucun pic dans le domaine exploité, toutes les bandes de vibrations enregistrées sont donc propres aux complexes.

L'Infrarouge permet une analyse :

### **•Fonctionnelle**

La position des bandes d'absorption des fonctions est relativement fixe car la constante de raideur d'une liaison est peu modifiée par son environnement.

### **•Structurale**

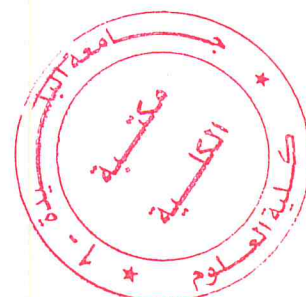
Le spectre infrarouge permet de visualiser des distinctions entre les isomères de position (cis ou trans) ou encore entre des isomères optiques. Pour les minéraux, le spectre peut permettre de retrouver le système cristallin du composé.

### **•Qualitative**

A la vue d'un spectre infrarouge, on peut déterminer la composition d'un matériau par comparaison avec des spectres de référence contenus dans des bibliothèques de spectres.

### **•Quantitative**

La spectrométrie du moyen infrarouge est également une méthode d'analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambe.



### **II.3. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.

### **II.4. Microscopie électronique à Balayage (MEB)**

Le microscope Electronique à Balayage est un instrument scientifique permettant de réaliser des images de la surface d'objets en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre. La résolution d'un instrument de grossissement est définie par la taille minimale détectable par l'œil humain sur l'image produite par cet instrument. Ceci signifie qu'une image produite par un MEB permet de différencier distinctement 2 points séparés de moins d'un nanomètre.

#### **Les microscopes optiques**

Les microscopes « classiques », c'est-à-dire « optiques », utilisent des lentilles pour focaliser la lumière traversant un échantillon placé sur une lamelle de verre de manière à grossir l'image de l'objet. Ces microscopes ne peuvent donc observer que des échantillons « plats » et la résolution maximale de ces microscopes est de l'ordre de 200 nanomètres. Ceci signifie qu'il est impossible avec un microscope optique de discerner des détails inférieurs à 200 nanomètres. Cette limite physique s'explique par le fait que la lumière visible possède une certaine longueur d'onde (entre 400 et 700 nanomètres).

#### **Fonctionnement du MEB**

Le MEB n'utilise plus la lumière comme vecteur pour « voir » mais un faisceau d'électrons comme son nom le laisse suggérer car la longueur d'onde des faisceaux d'électron est beaucoup plus petite que celle des photons. De plus, le rayon d'un faisceau d'électron peut avoisiner le nanomètre. Les MEB ont une résolution qui se situe entre 0,4 et 20 nanomètres.