

LA REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Saad Dahlab Blida 1

جامعة سعد دحلب البليدة 1

Faculté des Science

Département de chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme MASTER

Spécialité : Chimie appliquée



**Contribution à la préparation des nanocomposites
PMMA/PEG/ZnO/Cellulose avec isolation de la cellulose
à partir des déchets de bois**

Réalisé par :

Mencheri Rayane

Nasroun Ichrak Manel

Promoteur :

Dr. HAMMANI Salim

Devant le jury :

M. Kars	Maitre de conférences	USD Blida 1	Président
T.BENKACEM	Maitre de conférences	USD Blida 1	Examineur
S. HAMMANI	Maitre de conférences	USD Blida 1	Promoteur

Blida, Septembre 2021

Remerciement

En premier lieu, nous remercions Allah Tout-Puissant et Compatissant de nous avoir donné la force et la patience pour accomplir cet humble travail.

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à monsieur **S. HAMMANI** pour son encadrement, sa disponibilité, ses encouragements tout au long du processus de recherche et sa confiance en nous. Nous espérons que ce travail sera à la hauteur de ses attentes.*

*Nous remercions également sincèrement Monsieur **M.KARS** d'avoir accepté de présider le jury et Madame **T.BENKACEM** d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Nous remercions également sincèrement madame **S.DAIKHI** pour son aide, ses encouragements, son temps libre, sa patience et ses suggestions.*

Nous remercions également l'ensemble de l'équipe du laboratoire de recherche physico-chimique moléculaire et macromoléculaire pour leur accueil bienveillant, leur patience et leurs conseils avisés. Ainsi que, toutes les personnes qui nous ont aidés et encouragés et ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, à qui je dois ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **MADANI**.*

Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

*A ma très chère maman **LARBI FATIHA**, qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*A mes adorables sœurs **SOUHILA**, et **SARAH** et mes frères **AYMEN**, **FYSSAL** et **MUSTAPHA**.*

A tous Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotions lors de la réalisation de ce travail. Qui m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

*A ma chère binôme et meilleure amie **MENCHERI RAYANE**, qui depuis des années m'encourage, me comprend et a toujours été à mes côtés. Nous avons traversé trop de choses ensemble, nous sommes passées par des hauts et des bas, mais le plus important est que nous trouvons toujours notre chemins vers le succès.*

*A tous mes meilleures amies **CHAHINEZ**, **FELLA**, **DJALILA**, et **SELMA**, merci pour les bons moments que nous avons passés et que nous aurons ensemble, pour tout votre amour et votre soutien. Je vous souhaite tout le bonheur, santé et réussite.*

A toute personne que j'ai connue et appréciée particulièrement ceux qui se reconnaîtront par leur amitié et leur amour réciproque.

«NASROUN Ichrak Manel»



Dédicace

Je dédier ce modeste travail

*A mes chers parents, **Mouhamed et Mihoub Noura**, qui m'ont aidé et encouragé avec amour tout au long de mes études. Lors de la rédaction de ce mémoire, leur soutien et leurs prières ont été un phare pour moi. Aucune dédicace ne peut exprimer mon amour et mon respect pour mes chers parents. Que Dieu vous bénisse pour moi et bénisse votre santé. J'espère que ce travail vous rendra plus fier de moi.*

*A mes deux frères **Oussama, Chouaib** et ma sœur **Aicha** merci pour votre soutiens et encouragements. Je suis énormément reconnaissante de l'amour que vous m'offrez quotidiennement.*

*A mon cher fiancé **Zakaria** pour son soutien, sa patience et son encouragement permanent tout au long de ce parcours.*

*A mon adorable binôme **Nasroun Ichrak Manel** qui 'est une sœur avant d'être binôme, qui est m'a soutenu tout le temps que nous avons travaillé ensemble qui m'a compris sans mot et m'a aidé sans besoin et qui m'a donné la force poursuivre ce travail jusqu'à la fin. Merci énormément pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.*

*A mes meilleure amies d'enfance **Assia et Soumia** qui sont des sœurs d'une autre mère et qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.*

*A mes meilleure amies **Chahinez, Rania et fella** vous êtes pour moi des sœurs sur qui je peux toujours compter. Merci pour votre amitié et pour tout le temps que nous avons passé ensemble.*

«Rayane Mencheri»



ملخص

تعتبر نفايات الخشب مصدرا وفيرا جدا في بلدنا وفي العالم بحيث يعد استخراج النانوسليلوز من بقايا الخشب بديلا مثيرا للاهتمام لإعادة تدوير هذه المواد. يمكن استخدام السليلوز النانوية كتعزيزات في مصفوفات البوليمر لإنتاج مواد نانوية عالية الاداء وذات قيمة مضافة عالية، الهدف من هذا العمل هو استخدام السليلوز وتحضير المركبات النانوية (متعدد ميثاكريلات المثيل /متعدد ايثيلان الجليكول/ أكسيد الزنك والسليلوز).

تم استخلاص النانو السليلوز من دقيق الخشب بواسطة استعمال المذيب العميق سهل الانصهار، تم تحليل النانوسليلوز المستخلصة بمطياف الأشعة الحمراء وحيود الأشعة السينية. يظهر التحليل الطيفي المجموعات الكيميائية الموجودة في الركيزة السليلوزية اما التوصيف بواسطة حيود الأشعة السينية فيسمح بتحديد الطابع البلوري لسليولوز المستخرج بالإضافة إلى حجم البلورات.

سيتم تحليل مركبات (متعدد ميثاكريلات المثيل /متعدد ايثيلان الجليكول/ أكسيد الزنك والسليلوز) بواسطة (فوربييه تحويل قياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي ومجهز المسح الإلكتروني).

الكلمات المفتاحية: متعدد ميثاكريلات المثيل، متعدد إيثيلان الجليكول، النانو سيليلوز، أكسيد الزنك، المركبات النانوي.

Résumé

Le déchet du bois est une source très abondante dans notre pays et dans le monde. Le recyclage de cette source, par l'isolation de la cellulose est un moyen très efficace pour la rendre économiquement rentable. L'extraction de nanocelluloses à partir de résidus du bois est une alternative intéressante pour le recyclage de ces matériaux. Les nanocelluloses peuvent être utilisées comme renforts dans les matrices polymères pour la production de nanomatériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée. L'objectif de ce travail est l'extraction de la cellulose et la préparation des nanocomposites (PMMA/PEG/ZnO et cellulose).

L'extraction des nanocelluloses de la farine du bois a été réalisée par le procédé DES (Solvant Eutectique Profond). Les nanocelluloses extraites ont été caractérisées par FTIR et DRX. La spectroscopie FTIR montre les groupements chimiques présents dans le substrat cellulosique. La caractérisation par DRX permet la détermination du caractère cristallin de la cellulose extraite ainsi que la taille des cristallites.

L'élaboration des nanocomposites PMMA/PEG/ZnO/cellulose avec différentes concentrations de ZnO et nanocelluloses seront analysés par (MEB, DRX, FTIR, UV-Visible).

Mots-clés : PMMA, PEG, nanocelluloses, Oxyde de zinc, nanocomposites.

Abstract

Wood waste is a very abundant source in our country and in the world. The recycling of this source, through cellulose insulation, is a very efficient way to make it economically profitable. The extraction of nanocelluloses from wood residues is an interesting alternative for the recycling of these materials. Nanocelluloses can be used as reinforcements in polymer matrices for the production of high performance and high value added nanomaterials. The objective of this work is the extraction of cellulose and the preparation of nanocomposites (PMMA/PEG/ZnO and cellulose).

The extraction of nanocelluloses from wood flour was performed by the DES (Deep Eutectic Solvent) process. The extracted nanocelluloses were characterized by FTIR and XRD. FTIR spectroscopy shows the chemical groups present in the cellulosic substrate. The characterization by DRX allows the determination of the crystalline character of the extracted cellulose as well as the size of the crystallites.

The elaboration of PMMA/PEG/ZnO/cellulose nanocomposites with different concentrations of ZnO and nanocelluloses will be analyzed by (SEM, DRX, FTIR, UV-Visible).

Key words : PMMA, PEG, nanocelluloses, Oxyde de zinc, nanocomposites.

Sommaire

I.	Etude bibliographique	1
I.1	Introduction.....	1
I.2	Le bois	1
I.2.1	Cellulose	2
I.2.2	L'hémicellulose	3
I.2.3	Lignine	4
I.2.4	Les extractibles	5
I.3	L'extraction de la cellulose	5
I.3.1	Solvant eutectique profond	6
I.3.2	Utilisation de cellulose.....	7
I.4	Les polymères.....	8
I.4.1	Polyéthylène glycol (PEG)	8
I.4.1.1	Les domaines d'applications de PEG	9
I.4.2	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	9
I.4.2.1	Domaines d'application de PMMA	10
I.5	L'Oxyde de Zinc (ZnO)	11
I.5.1	Domaine d'application.....	11
I.6	Nanotechnologie	12
I.7	Nanocomposite	12
I.7.1	Technologie de préparation des nanocomposites	13
II.	Matériels et méthodes	15
II.1	Introduction.....	15
II.2	Méthodes de caractérisations	15
II.2.1	La Diffraction des Rayons X (DRX).....	15
II.2.2	Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)	16
II.2.3	Spectroscopie ultraviolet-visible.....	17
II.2.4	Microscope électronique à balayage (MEB)	18
II.2.5	Le Micromètre	19
II.3	Méthodes expérimentales et produits chimiques	20
II.3.1	Préparation de la sciure de bois	20
II.3.2	Méthode d'extraction de la cellulose	20
II.3.2.1	L'extraction des extractibles par macération.....	20
II.3.2.1.1	Produit utilisé :	20

II.3.2.1.2	Protocole expérimentale	21
II.4	Les prétraitements	21
II.4.1	Le prétraitement de la sciure bois par un solvant eutectique profond (DES)	21
II.4.2	Produits utilisés	21
II.4.3	Protocole expérimental	22
II.4.4	Le prétraitement de la sciure de bois	23
II.4.5	Traitement à base de chlorure de sodium	23
II.5	Le Blanchiment	23
II.5.1	Produits utilisé	23
II.5.2	Traitement à base de soude (NaOH).....	24
II.5.3	Blanchiment à l'hypochlorite de sodium et au peroxyde d'hydrogène	24
II.6	Préparation des films nanocomposites	25
II.6.1	Produit utilisés	25
II.6.2	Préparation des films PMMA/PEG	25
II.6.2.1	Préparation des mélanges (volume/volume).....	26
II.6.3	Préparation des nanocomposites	26
II.6.3.1	Préparation de ZnO.....	26
II.6.3.1.1	Mélange nanocomposites	26
II.6.3.1.2	Organigramme montre le protocole de préparation des micro/nanocomposites	27
III.	Résultats et discussions	30
III.1	Introduction.....	30
III.2	Caractéristique de DES	30
III.2.1	Mesure de pH	30
III.2.2	Détermination de taux d'humidité et perte de masse.....	30
III.3	Calcul de rendement	31
III.4	Caractérisation de substrat cellulosique par diffraction de rayon X	32
III.4.1	Caractérisation par DRX de l'oxyde de zinc.....	35
III.4.2	Caractérisation par DRX du mélange polymérique PMMA/PEG	36
III.4.3	Caractérisation DRX des films nanocomposites PMMA/PEG/cellulose :.....	37
III.4.4	Caractérisation DRX des films nanocomposites PMMA/PEG/ZnO :	38
III.5	Caractérisation Infrarouge.....	39
➤	Caractérisation des polymères purs par FTIR	40
➤	Le spectre obtenu par l'analyse FTIR du film PEG.....	41
➤	Le spectre obtenu par l'analyse du mélange polymériques PMMA/PEG.....	42
➤	Le spectre IRTF obtenu à partir du film nano composite PEG/PMMA/ZnO	43

III.6	Caractérisation UV-visible	44
III.6.1	Résultats de la transmittance	44
III.7	. Mesure d'épaisseur	45
III.8	. Caractérisation microscopie électronique à balayage	46
III.8.1	Mélange polymérique.....	46
➤	Morphologie du mélange PMMA/PEG	46
III.8.2	Mélange polymérique avec cellulose.....	47
III.8.3	Nanocomposites avec l'Oxyde de Zinc.....	48
IV.	Conclusion	51

Références bibliographiques

Symboles

%	Pourcentage
C°	Degré Celsius
Å	Angström
θ	Angle de Bragg
g/mol	Gramme par mole
Ev	L'électronvolt
Nm	Nanomètre
Cm	Centimètre
°	Degré
M	Mol
ml	Millilitre
V/V	Volume/volume
g	Gramme
Min	Minute
h	Heure
pH	Potentiel hydrogène
µm	Micromètre
m	Masse
H	Humidité
R	Rendement
IC	Indice de cristallinité
L	Taille des cristaux
g/cm ³	Gramme par centimètre cube
β	Largeur à demi hauteur du pic principal de diffraction
λ	Longueur d'onde de rayon diffractant

Abréviations

ZnO	L'oxyde de zinc
PEG	Polyéthylène de glycol
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
UV	Ultraviolet
ILs	Liquides ioniques
DESs	Solvants eutectiques profonds
DES	Solvant eutectique profond
ALH	Accepteur de liaisons hydrogènes
DLH	Donneurs de liaisons hydrogènes
POE	Poly oxyde d'éthylène
MMA	Méthacrylate de méthyle
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée fourrier
MEB	Microscope électronique à balayage
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
NaCl	Chlorure de sodium
ChCl	Chlorure de choline

Liste des figures

Figure I-1 : La composition de la biomasse lignocellulosique.	2
Figure I-2 : la structure moléculaire de la cellulose.....	3
Figure I-3 : La structure d'hémicellulose à longue chaîne de type xylane.....	4
Figure I-4 : Les trois principaux monolignols qui donnent naissance à la lignine.....	4
Figure I-5 : Structure de PEG.....	9
Figure I-6 : La structure chimique du PMMA.....	10
Figure II-1 : Photo du DRX BRUKER D2 PHASER.	16
Figure II-2 : Composant de base du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	17
Figure II-3 : Photo de l'appareil UV-visible -1201.....	18
Figure II-4 : Photo microscope électronique à balayage équipé d'EDX de marque Quanta 650.....	19
Figure II-5 : Photo du palmer de marque HOREX.....	19
Figure II-6 : Sciure de bois dans un mélange eau/éthanol.....	21
Figure II-7 : Montage de préparation de solvant eutectique profond.	22
Figure II-8 : Photo de la Cellulose après blanchiment.	24
Figure III-1 : Spectre DRX de 1) bois brute et 2) bois traité par DES.	32
Figure III-2 : Diffractomètre DRX de la cellulose extraite par NaCl et DES.....	33
Figure III-3 : Spectre DRX de l'oxyde de zinc (ZnO).	35
Figure III-4 : Spectres DRX du mélange 3PMMA/7PEG et 7PMMA/3PEG.....	36
Figure III-5 : Spectres DRX des nanocomposites 3PMMA/7PEG/Cellulose et 7PMMA/3PEG/Cellulose.....	37
Figure III-6 : Spectres DRX des mélanges 3PMMA/7PEG/ZnO et 7PMMA/3PEG/ZnO.	38
Figure III-7 : Spectre infrarouge a) bois brute, b) bois traité par DES et c) cellulose.	39
Figure III-8 : Spectre infrarouge du film PMMA.	40
Figure III-9 Spectre infrarouge du PEG.....	41
Figure III-10 : Spectre infrarouge du mélange PEG/PMMA.	42
Figure III-11 : Spectres IR 3PMMA/7PEG, 7PMMA/3PEG/ZnO, 3PMMA/7PEG/ZnO.	43
Figure III-12 : Spectre de transmittance des polymères PMMA et PEG.....	44
Figure III-13 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du mélange 3PMMA/7PEG et 7PMMA/3PEG.....	45
Figure III-14 : Photos MEB du mélange polymérique 3PMMA/7PEG.	46
Figure III-15 : Photos MEB de mélange 7PMMA/3PEG.	46
Figure III-16 : Photos MEB de 3PMMA/7PEG/Cellulose.....	47

Figure III-17 : Photos MEB de 7PMMA/3PEG/Cellulose.....	48
Figure III-18 : Photos MEB de 3PMMA/7PEG/ZnO.	48
Figure III-19 : Photos MEB de 7PMMA/3PEG/ZnO.	49

Liste des tableaux

Tableau II.1 produit chimique utilisé dans la macération.....	20
Tableau II.2 Les produits chimiques utilisés pour la préparation du solvant eutectique profond (DES).	22
Tableau II.3 Les produits chimiques utilisés dans le blanchiment	23
Tableau II.4 Produits chimiques utilisés dans la préparation des films nanocomposites et ses caractéristiques	25
Tableau II.5 l'ensemble des mélanges et des nanocomposites préparés.....	28
Tableau III.1 les données expérimentales des diffractomètres de cellulose traitée par DES et par NaCl	33

Introduction

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont focalisées sur les nanomatériaux. Elles ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, biologie et médecine [1].

Afin de réduire la pollution de l'environnement causé par les polymères, des tentatives sont faites pour modifier leurs structures en mélangeant ou en les combinant avec d'autres matériaux biodégradables. Par conséquent, la combinaison de polymères avec des matériaux cellulosiques tels que : des mélanges, des composites, des nanocomposites, etc. qui sont des domaines de recherche importants. Le terme nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère [2].

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leurs aptitudes à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible à partir d'une structure moléculaire donnée imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent [3].

La cellulose est la biomolécule organique la plus abondante puisqu'elle forme la plus grande partie de la biomasse terrestre. La cellulose est une fibre alimentaire faisant partie des tissus végétaux. Elle n'est pas digérée dans le système digestif humain, quoique partiellement dégradée par les bactéries intestinales de l'homme [4].

L'oxyde de zinc (ZnO) est une poudre blanche connue pour ses propriétés protectrices et purifiantes. Il est aussi connu comme filtre protecteur anti-UV[5]. La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre, font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels, tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices [6].

Le présent travail a pour objectif d'extraire la cellulose par une méthode écologique, et par la suite renforcer la matrice polymérique PMMA/PEG par les nanoparticules cellulose ou ZnO.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des composants du bois et à la description des différentes méthodes d'extraction de la cellulose. Suivi par l'étude de des polymères utilisés ainsi que leurs domaines d'application. A la fin de ce chapitre, les nanotechnologies et les matériaux nanocomposites sont spécifiquement étudiés.

Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées ainsi que les produits et techniques expérimentales utilisés dans ce travail.

Le dernier chapitre est consacré à l'introduction et à la discussion de divers résultats expérimentaux d'extraction de cellulose et de préparation de matériaux micro/nanocomposites PMMA/PEG/ZNO/cellulose.

Nous avons terminé notre manuscrit par une conclusion générale, qui contient un résumé concis des différents résultats de ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Etude bibliographique

I.1 Introduction

Cette étude bibliographique a pour objectif de présenter les différents produits utilisés dans cette étude ainsi leurs applications dans différents domaines. Les polymères et les biopolymères ont un impact direct sur la vie quotidienne des citoyens. On les trouve dans l'industrie automobile, textile, peinture et médicale. Le mélange d'un polymère avec une phase inorganique s'appelle « composite », par contre si la phase dispersée est sous forme nanométrique, on l'appelle « nanocomposites ».

Les différentes études menées dans ce domaine ont ciblé à améliorer une caractéristique bien définie sans autant diminuer les autres caractéristiques du matériau de base. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au dopage d'un mélange de polymère PMMA/PEG avec deux types de phase dispersées :

Un biopolymère extraite du bois par une méthode verte « la cellulose », et en deuxième lieu, une phase inorganique très utilisée dans le domaine médical « l'oxyde de zinc ZnO ». Dans ce qui suit, on va présenter ces matériaux ainsi que leurs application et propriétés.

I.2 Le bois

Le bois est un matériau naturel d'origine végétale, il se compose principalement de cellulose (40 à 50 %) qui constitue la structure de base et absorbe les forces de traction qui s'exercent sur l'arbre. On trouve de la cellulose dans la paroi des cellules végétales, donc aussi dans l'herbe. Le reste du bois se compose d'hémicellulose, lignine et des extractibles [7].

Les molécules de cellulose, principal constituant du bois, sont arrangées sous forme de fibrilles. Ces fibrilles vont se retrouver à l'intérieur des fibres du bois, créant avec l'hémicellulose et la lignine une architecture complexe (les parois) conférant à ces fibres une résistance mécanique remarquable [8] (fig. I-1).

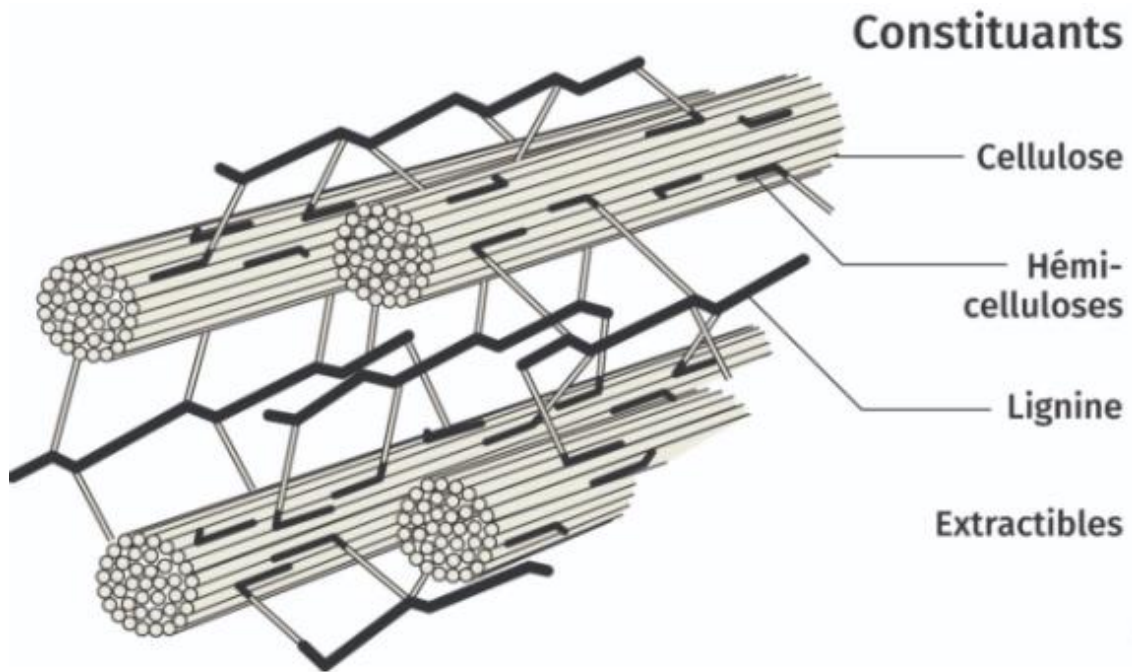


Figure I-1 : La composition de la biomasse lignocellulosique [9].

I.2.1 Cellulose

La cellulose est un biopolymère de la famille des polysaccharides (fig.I-2). Elle constitue environ la moitié de la matière organique issue de la fixation du gaz carbonique par des organismes photosynthétiques tels que les algues, les plantes et certaines bactéries. Elle est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales. Elle constitue le matériau le plus abondant dans la nature. L'Homme utilise environ 5×10^8 tonnes de cellulose par an, sous forme de bois, de papier, de textile, de plastiques, etc. Il présente le constituant majeur des fibres lignocellulosiques.

La cellulose est relativement hygroscopique, capable d'absorber de 8 à 14% de sa masse d'eau sous conditions normales de pression et de température (20°C, 60% d'humidité relative). La cellulose est totalement insoluble et gonfle en présence d'eau [10].

La cellulose est un polymère de la famille des hydrates de carbone. Elle est constituée par un enchaînement de monomères cellobiose formé de deux molécules de β - glucose. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde [11].

Les principaux groupes fonctionnels de la cellulose sont les fonctions hydroxy -OH. Distribués de manière homogène. Les fonctions -OH ont la propriété de former des liaisons

hydrogènes avec les atomes -O, -N, et -S, et également avec les fonctions -OH d'autres chaînes de cellulose. La chaîne polymérique linéaire présente une fonction aldéhyde à l'une de ses extrémités qui lui confère des propriétés réductrices [12].

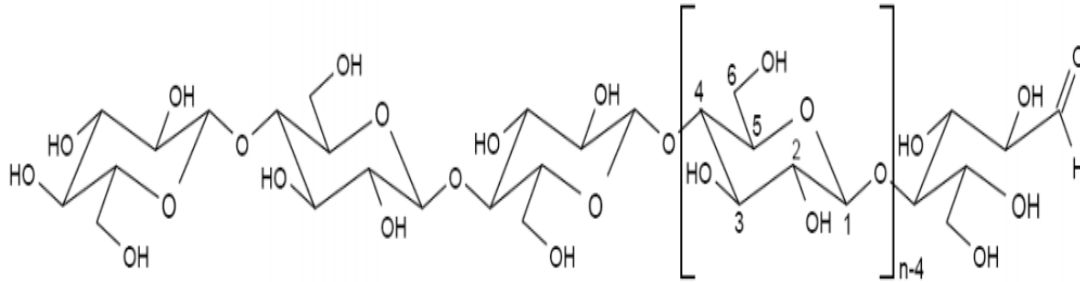


Figure I-2 : la structure moléculaire de la cellulose [13].

I.2.2 L'hémicellulose

Les hémicelluloses sont une famille de composés hétéropolysaccharidiques composés de sucres à cinq (principalement arabinose et xylose) ou six carbones (glucose, mannose et galactose). La structure chimique exacte de la fraction hémicellulosique varie d'une espèce à une autre (fig.I-3). Néanmoins, les hémicelluloses les plus courantes dans la biomasse lignocellulosiques sont issues de la famille des xylanes, des mannanes et des galactanes. Les xylanes possèdent une structure 1,4-xylose qui contient des motifs arabinose et des motifs acides glucuronique. Les mannanes possèdent quant à elles une structure 1,4-mannose. Enfin, les galactanes sont composées d'une structure 1,4- galactose hautement substituée par des motifs xylose, galactose, arabinose ou encore fucose. Les hémicelluloses ont comme caractéristique d'être facilement hydrolysables au contraire de la cellulose [6].

Les hémicelluloses sont présents dans le bois à hauteur de 25 %. Avec leur possibilité de création de liaisons hydrogènes, ils jouent un rôle fondamental dans le maintien d'une architecture pariétale organisée en liant les fibrilles de cellulose entre elles [10].

Les hémicelluloses sont solubles dans les solutions alcalines. Elles sont plus facilement hydrolysées par les acides que la cellulose et, par conséquent, sont facilement converties en oses et en acides uroniques avec des procédés doux (acides dilués) [12].

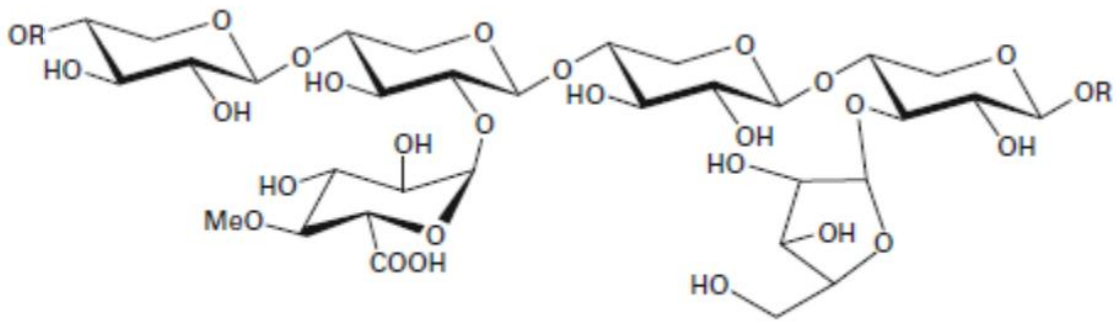


Figure I-3 : La structure d'hémicellulose à longue chaîne de type xylane [13].

I.2.3 Lignine

Il s'agit d'un polymère hydrocarboné ayant une structure très complexe en trois dimensions constitué à la fois d'éléments aliphatiques et aromatiques. La lignine joue le rôle d'une gaine qui entoure les microfibrilles et les fibres, ce qui améliore leur résistance à la compression. Par analogie avec les matériaux composites, elle joue le rôle d'une matrice. En fait, elle assure la rigidité des plantes et des arbres de grande hauteur.

La lignine est répartie à travers les parois cellulaires primaires et secondaires, mais, la plus forte concentration se trouve au niveau de la lamelle mitoyenne (fig.I-4). Elle est totalement amorphe et de nature hydrophobe. Elle possède des propriétés mécaniques inférieures à celle de la cellulose.

La lignine peut être considérée comme un polymère thermoplastique, qui présente une température de transition vitreuse de l'ordre de 90°C et une température de fusion de l'ordre de 170°C. Elle peut être éliminée pendant les traitements d'élimination de l'eau des parois cellulaires des fibres comme le séchage. La lignine est aussi sensible aux rayons Ultra-Violet (UV) ainsi qu'aux agents chimiques [14].

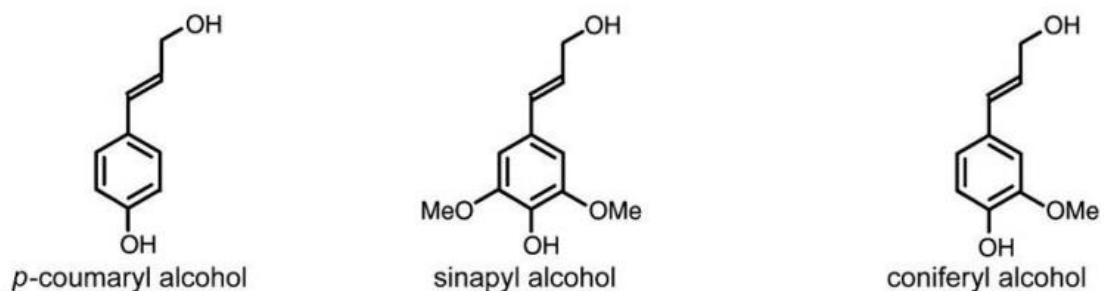


Figure I-4 : Les trois principaux monolignols qui donnent naissance à la lignine [14].

I.2.4 Les extractibles

Les substances extractibles sont des molécules de faible poids moléculaire se trouvant dans la structure poreuse du bois. On les appelle extractibles parce qu'elles sont solubles dans les différents solvants organiques usuels (hexane, dichlorométhane, acétone, toluène/éthanol, méthanol ...) ou dans l'eau, et peuvent en conséquence être extraites du bois. Les extractibles sont responsables de certaines caractéristiques des bois telles que la couleur, l'odeur, la durabilité naturelle (résistance aux agents de dégradation biologique), les propriétés acoustiques et influencent certains procédés de transformation (collage, finition, mise en pâte). Ces substances peuvent être extraites par différentes méthodes telles que l'extraction à chaud à l'aide d'un Soxhlet ou d'un système accéléré d'extraction Dionex, la macération, la distillation à la vapeur [15].

I.3 L'extraction de la cellulose

La séparation des fibres ou le processus d'extraction a un impact majeur sur le rendement en fibres et la qualité finale de la fibre. Il influence la structure, la composition chimique et les propriétés des fibres. Les procédures peuvent être divisées en processus de séparation biologique, mécanique et chimique. Dans certains cas, on procède par la combinaison de deux ou plusieurs traitements différents, par exemple, un traitement mécanique suivi d'un traitement chimique, ou bien un traitement chimique suivi d'un traitement biologique, etc.

➤ Procédés d'extraction mécaniques

L'extraction mécanique consiste à passer la matière fibreuse à travers une ou plusieurs machines permettant de détruire les matières non cellulosiques et de dégrader les fibres. La matière première utilisée au cours de ce procédé, doit être sèche ou légèrement rouie.

➤ Procédés d'extraction chimiques

L'extraction chimique de cellulose consiste à traiter la matière fibreuse dans une solution contenant un ou plusieurs agents chimiques dans des conditions bien déterminées. L'extraction consiste à dissoudre la lignine, l'hémicellulose et toutes autres matières extractibles. Plusieurs produits chimiques peuvent être utilisés pour cet effet qui constitue des solvants pour les matières liantes des fibres dans la plante.

➤ Procédés d'extraction biologiques

Le traitement biologique consiste à dégrader les matières liantes des fibres à l'aide des microorganismes qui se développent dans le milieu de traitement (bain de rouissage) ou bien en utilisant des enzymes qui activent l'opération de dégradation de ces matières (traitement enzymatique).

➤ Procédés d'extraction combinés

Autres que les méthodes d'extraction simples, on trouve les procédés d'extraction combinés qui nécessitent une succession des traitements [14].

I.3.1 Solvant eutectique profond

Les liquides ioniques (ILs) ont fait l'objet de nombreuses études quant à leur toxicité. Il a été montré que plusieurs propriétés de ces solvants pouvaient limiter leur applications : ainsi leur toxicité, dégradabilité, ou encore leur coût de revient ont été remis en question. Les solvants eutectiques profonds (DESs) sont des ILs possédant des propriétés spéciales. Il s'agit d'un IL, dont le cation est remplacé par un accepteur d'hydrogène (ALH), il s'agit généralement d'un ammonium quaternaire et qui interagit avec un donneur d'hydrogène (DLH) introduit à un ratio molaire donné. Le mélange crée présente un point de fusion inférieur à ceux des composés individuels. Ainsi, les deux espèces mises en commun sont capables de former des liaisons intramoléculaires non covalentes, de type hydrogène généralement (par échanges de protons/électrons), permettant de créer une diminution énergétique et ainsi une diminution de la température de fusion du mélange d'où le terme de « mélange eutectique » [16].

Ces solvants sont souvent considérés comme verts et peu coûteux, de plus certains sont aussi biodégradables. Les DES sont également faciles à préparer, puisqu'il suffit de mélanger les composés tout en chauffant au-dessus de la température de fusion des produits purs, ainsi aucune étape de purification n'est nécessaire [17].

Par opposition aux solvants organiques, Les DES sont donc des solvants peu chers, faciles à préparer, relativement biodégradables et dont le nombre ne cesse d'augmenter. Les domaines d'applications des DES ne cessent également d'augmenter, que ce soit pour la séparation/extraction de biodiesel ou encore la synthèse de polymères bioactifs [16].

I.3.2 Utilisation de cellulose

La cellulose est la matière première du papier et des tissus de fibres naturelles. Il est également utilisé dans la fabrication d'explosifs (le plus connu est la nitrocellulose ou «poudre pour armes»), celluloïd, soie artificielle, Vernis et est utilisé comme isolant thermique et acoustique, comme sous-produit de papier recyclé concassé [4].

Les fibres de cellulose sont utilisées sous forme de fibres brutes pour la fabrication de pâte à papier. Elles sont également employées après transformation dans l'industrie chimique pour la fabrication de matières plastiques : acétate de cellulose, cellophane, rhodoïd... ainsi que dans la fabrication de fibres textiles artificielles : acétate de cellulose, viscose, lyocell, modal, rayonne... Les fibres de cellulose transformées sont, par ailleurs, utilisées comme précurseurs pour la production de fibres de carbone. Les produits à base de fibres de cellulose sont :

- Les papiers – les cartons
 - papier à usage graphique : papier journal, d'impression ou d'écriture ;
 - papier d'emballage : cartons plats, papier ondulé ;
 - papiers industriels ou spéciaux : papier à usage fiduciaire, papier à usage graphique, papier à cigarette, abrasif, papier filtre, etc.
 - papier d'hygiène ou pour produits à usage unique pour la santé, l'hygiène et l'essuyage : papier crêpé, ouate de cellulose, papier mousseline.
- Les produits textiles contenant des fibres de cellulose, d'acétate de cellulose, de viscose, de lyocell, de modal, etc.
- Les produits à base de fibres ciment en remplacement de l'amiante : plaques ondulées, ardoises, tuyaux, canalisations, etc.
- Les matériaux de friction (freins), les nappes tramées pour pneumatiques.
- Les produits d'isolation thermique et phonique à base de ouate de cellulose fabriquée à partir de papier recyclé. Ils sont également utilisés pour leur résistance au feu, à la vermine et aux moisissures. Des produits divers utilisés en industrie agroalimentaire, comme les boyaux artificiels pour la charcuterie, des additifs alimentaires (agents de texture).
- Les films pour pellicules photographiques [18].

I.4 Les polymères

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes [19].

Les polymères, appelés communément "matières plastiques" se sont imposées dans tous les domaines, utilisés dans des objets les plus communs dans des applications les plus sophistiquées. Leurs propriétés dépendent de l'architecture des chaînes atomiques les constituants. On distingue : les thermoplastiques, les élastomères, et les thermodurcissables [20].

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborée, leur faible coût de production, leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) et leur possibilité de recyclage [21].

La production des polymères est en continuelle ascension. Cette production croissante résulte d'une utilisation accrue dans le monde moderne. Les domaines d'utilisation de ces matériaux sont très variés. Le secteur d'utilisation le plus important étant l'emballage [21].

I.4.1 Polyéthylène glycol (PEG)

Le polyéthylène glycol est un polymère semi-cristallin biocompatible à caractère hydrophile qui peut être synthétisé par polymérisation anionique, cationique ou par ouverture de cycle d'un monomère d'éthylène glycol (fig.I-5). La polymérisation anionique est souvent préférée car c'est un procédé avec peu de transfert de chaînes et d'étapes de terminaison, ce qui permet d'obtenir une distribution en masse étroite. Les poids moléculaires obtenus varient généralement entre 200 g.mol⁻¹ et 2 000 000 g.mol⁻¹. Le PEG se présente sous forme d'un liquide visqueux et incolore lorsque sa masse est inférieure à 600 g.mol⁻¹ et d'un solide cireux et blanc lorsque sa masse est supérieure à 800 g.mol⁻¹ [22].

Les polyéthylènes glycols (PEG) sont des polymères solubles dans l'eau dont le poids moléculaire varie en fonction du nombre de groupements d'oxyde d'éthylène n dans la

molécule. , il joue un rôle de consolidation des cellules du bois quand ce dernier est sec et il renforce ainsi sa structure [23].

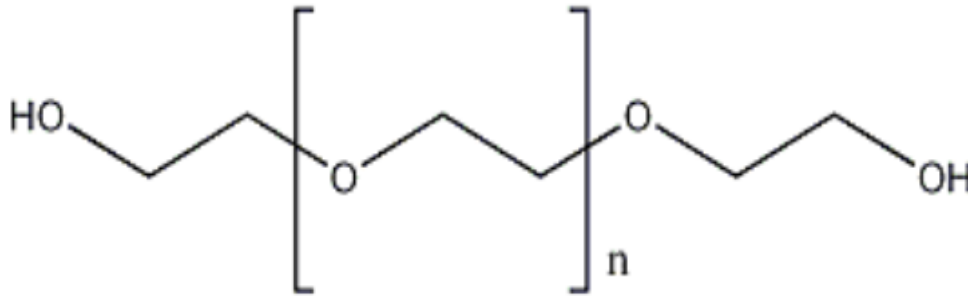


Figure I-5 : Structure de PEG [24].

I.4.1.1 Les domaines d'applications de PEG

Les polymères de type polyéthylène glycol (PEG) ou bien le poly oxyde d'éthylène (POE) sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique depuis de nombreuses années. Ils sont utilisés pour la modification chimique des macromolécules pour les applications biomédicales .ils font partie de la famille de polyéthers neutres [25].

Le PEG est utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie. Il sert par exemple comme épaississant ou gélifiant à la base de nombreux produits cosmétiques (savons liquides, crèmes hydratantes, shampoings) et paramédicaux (gels hydroalcooliques, lubrifiants intimes). Il est également utilisé comme solvant dans les encres pour imprimantes ou pour fabriquer des billes de paint-ball, pour l'antigel, ou bien comme additif alimentaire [26].

Le PEG est ainsi un polymère de grand intérêt pour diverses applications et particulièrement dans le domaine des biotechnologies. En effet, étant à la fois biocompatible et non-toxique, le PEG n'endommage pas les protéines ou les cellules biologiques. Son caractère hydrophile lui permet de repousser d'autres polymères par sa présence en milieu aqueux, ce qui fait de lui un très bon candidat comme agent d'encapsulation [24].

I.4.2 Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique hautement transparent, il s'obtient à partir du monomère méthacrylate de méthyle (MMA) grâce à des radicaux qui engendrent une polymérisation radicalaire en chaîne (fig.I-6) [27]. Le monomère MMA, sans adjonction d'inhibiteurs, est très instable. L'action de la chaleur, de l'oxygène, des

rayons UV ou l'addition d'un peroxyde suffisent pour provoquer la polymérisation. Cette propriété est ainsi utilisée pour la coulée de plaques, entre autres [28].

Le PMMA est soluble dans un certain nombre de solvants, utilisés pour les opérations de nettoyage par exemple. Cependant on ne retiendra que l'acétone, les autres étant beaucoup plus dangereux. Il est caractérisé par sa transparence (excellentes propriétés optiques, 92 % transmission lumineuse), ses facilités de mise en œuvre, ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance au choc) ses propriétés diélectriques et sa résistance au vieillissement [29].

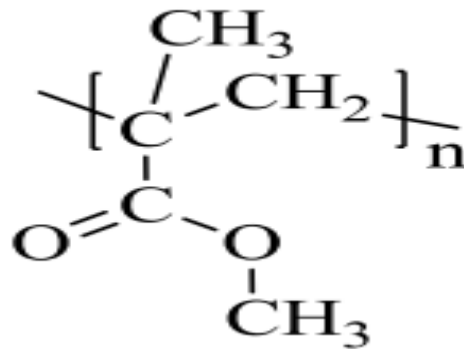


Figure I-6 : La structure chimique du PMMA.

I.4.2.1 Domaines d'application de PMMA

Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et à l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes [30].

- Les applications industrielles : Cadres, hublots et capots de machines à laver, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel etc.
- L'ameublement et décoration : Salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.
- Le sanitaire : Baignoires, bacs à douche, lavabos (pièces thermoformées et colorées).
- Le bâtiment concernant tout particulièrement : Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, parasoleil, brise vent).
- L'optique et l'électronique : Les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopos...etc.

- L'électrotechnique : Pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers.
- La médecine : Le PMMA à une bonne compatibilité avec le tissu humain.
- L'aéronautique : Il est utilisé dans les verrières, les hublots ainsi que les capots d'avions.

I.5 L'Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé chimique d'oxygène et de zinc, corps ionique de formule chimique ZnO. Il est blanc à froid, mais il devient jaune à chaud. La coloration est réversible avec la température. Il est quasi insoluble dans l'eau.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de largeur de bande 3,3 eV. Il n'absorbe donc pas la lumière visible, ce qui explique sa transparence.

Le ZnO est amphotère, c'est-à-dire présente des propriétés à la fois acides et basiques. Il est toutefois plus facilement attaqué en milieu acide fort qu'en milieu basique fort [31].

L'oxyde de zinc existe sous deux formes cristallines : la structure cubique (Blende) qui apparaît sous des pressions élevées et qui est instable ; et la structure hexagonale (de type Würtzite) qui est thermodynamiquement la plus stable.

I.5.1 Domaine d'application

Il est utilisé dans de nombreuses applications, telles que la fabrication de verres, de céramiques, dans la formation d'eugénate, dans la composition d'aliments et de crèmes solaires et comme fortifiant dans le domaine médical.

Il s'agit d'un produit de l'industrie pharmaceutique et cosmétique, antiseptique connu bien avant le XIXe siècle, où les chimistes pharmaciens s'occupaient de sa préparation.

Il apporte encore une protection contre les brûlures, il peut être utilisé dans les préparations de ciment dentaire. Il sert à fabriquer des savons de zinc, utilisés comme siccatifs ou fongicides. Avec le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc reste une charge opacifiante et protectrice des crèmes solaires.

C'est une charge active dans l'industrie du caoutchouc et celle des pneumatiques. L'oxyde de zinc favorise la cinétique de vulcanisation.

L'oxyde de zinc est un composant essentiel à la préparation de formulation ayant comme forme galénique la poudre. Il est à noter que le ZnO peut irriter gravement les mamelons et les parties de la peau ayant le moins de kératine en induisant une apoptose des cellules de ces régions [32,33]

I.6 Nanotechnologie

La nanotechnologie est la compréhension et le contrôle de la matière à l'échelle nanométrique, à des dimensions d'environ 1 à 100 nanomètres (nm), à laquelle des phénomènes uniques permettent de nouvelles applications. Ils incluent la mesure, l'imagerie, la modélisation et la manipulation de la matière à cette échelle de grandeur.

Les nanotechnologies sont les applications, qui permet le design, la caractérisation, la production et l'application de structures, objets et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à une échelle nanométrique [34].

Les nanotechnologies étant intrinsèquement un domaine pluridisciplinaire, on ne peut s'en faire une idée exacte qu'en tenant comptes des aspects de chaque discipline impliquée. Comme tout autre domaine, il se base sur des notions fondamentales connues des scientifiques et des ingénieurs [35].

I.7 Nanocomposite

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère ; dans le cadre de ce travail, seul le dernier type sera considéré. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre) [36]. Au sens le plus large cette définition peut inclure les milieux poreux, colloïdes, gel, les copolymères et des mélanges de polymères (mélanges de polymères différents), mais en général, elle se réfère à la

combinaison solide d'une matrice grossière (partie du composite continu qui donne une forme à la matière) et la phase de nano-dimension (ou phases) [37].

Les nanocomposites à base de polymères représentent la classe la plus importante de ces nouveaux types de matériaux de par les nombreux avantages que ces matrices organiques apportent, comme la facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur résistance à la corrosion et, leur atout majeur par rapport aux composés métalliques, leur faible poids [38].

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité, de l'électronique, de cosmétiques, de santé, de céramiques et matériaux de construction, et de verre [39].

I.7.1 Technologie de préparation des nanocomposites

Il existe une variété de technologies qui peuvent être utilisées pour produire des nanocomposites. Les méthodes utilisées dans la préparation des nanocomposites sont les suivantes :

- Mélange en solution : Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans une solution polymère à l'aide d'un solvant adéquat, puis à évaporer ce solvant pour former des films ou des feuilles nanocomposites [40].
- Polymérisation ex-situ : Les particules nanométriques sont dispersées dans la solution des monomères et le mélange obtenu est polymérisé par des méthodes de polymérisation standard [40].
- Préparation par extrusion : cette méthode repose sur l'extrusion à haute température, les polymères en fusion se mélange avec la phase dispersée puis se refroidie pour donner le produit final.

Afin d'améliorer les performances des polymères, des nanocomposites à base de polymères avec des nanoparticules comme additifs ont été mis en place. Dans notre recherche, nous nous intéressons aux nanocomposites à base de cellulose et d'oxyde de zinc comme des nanorenforts.

Chapitre II

Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1 Introduction

Dans cette partie du travail, nous décrirons les méthodes suivies pour extraire la cellulose du bois. Ainsi que le procédé de préparation des nanocomposites PMMA/PEG cellulose et PMMA/PEG ZnO, citant les produits et schémas expérimentaux utilisés ainsi les méthodes de caractérisations.

II.2 Méthodes de caractérisations

II.2.1 La Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières.

La Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par Diffraction aux Rayons X (DRX) permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques.

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes
 - Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes
 - Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle [42].
-
- **Détermination de l'indice de cristallinité**

On peut déterminer l'indice de cristallinité à partir la loi suivante :

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

Avec

A_t : La surface totale

A_{amp} : La surface de la partie amorphe

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

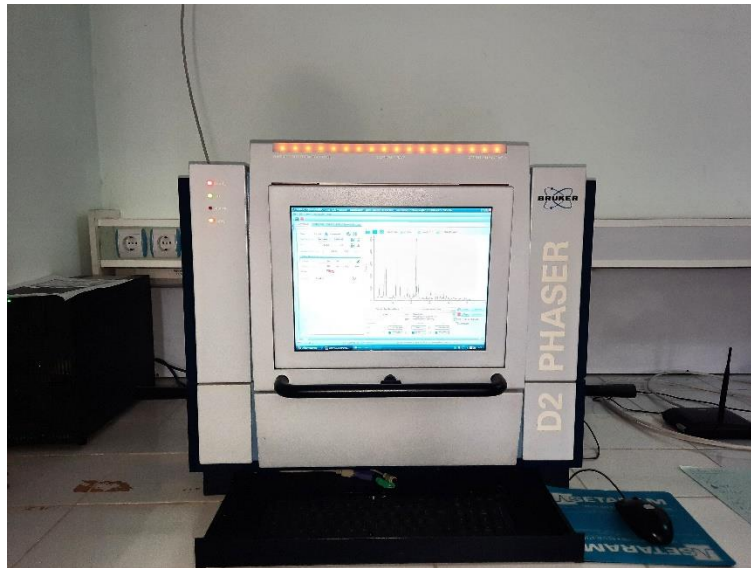


Figure II-1 : Photo du DRX BRUKER D2 PHASER.

II.2.2 Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (fig.II-2), utilise le processus mathématique (transformée de Fourier) pour traduire les données brutes (interférogramme) en spectre réel. La méthode FTIR est utilisée pour obtenir le spectre infrarouge de transmission ou d'absorption d'un échantillon de combustible (Qui a la propriété de brûler). Le FTIR identifie la présence de composés organiques et inorganiques dans l'échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Les groupes moléculaires spécifiques prédominants dans

l'échantillon seront déterminés par les données du spectre dans le logiciel automatisé de spectroscopie [43].

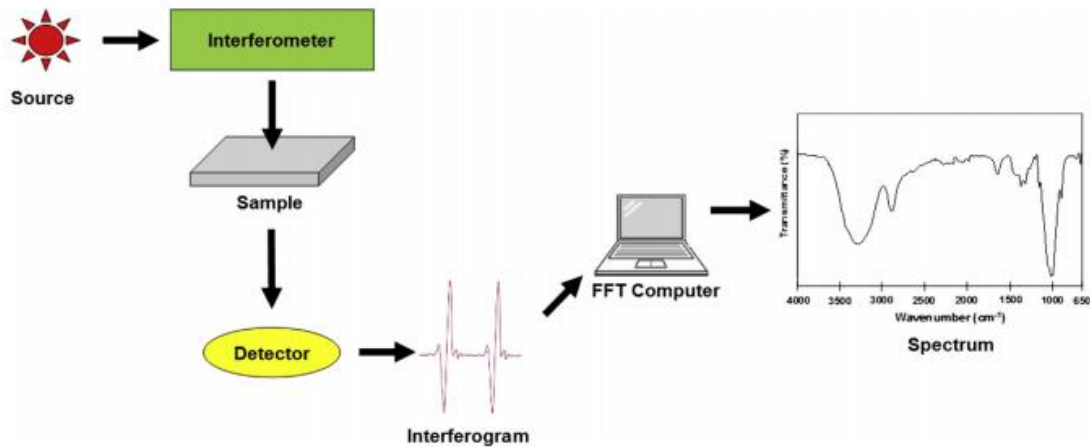


Figure II-2 : Composant de base du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

II.2.3 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Le principe de la spectroscopie UV-Visible est basé sur l'absorption de la lumière ultraviolette ou de la lumière visible par des composés chimiques, ce qui entraîne la production de spectres distincts. La spectroscopie est basée sur l'interaction entre la lumière et la matière.

Les analyses ont été réalisés sur l'appareil UV-visible-1201 (fig.II-3), disponible au niveau de laboratoire de recherche Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM) à l'université Blida 1.



Figure II-3 : Photo de l'appareil UV-visible -1201.

II.2.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief [44].

Les analyses MEB ont été réalisées par le service d'analyse de Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée à l'université Blida 1 sur un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Quanta 650 couplée à un spectromètre de rayons X à énergie dispersive (EDX) de marque BRUKER (fig.II-4).



Figure II-4 : Photo microscope électronique à balayage équipé d'EDX de marque Quanta 650.

II.2.5 Le Micromètre

Le micromètre (fig. II-5), ou anciennement « palmer », est un instrument de mesure de longueur. Sous sa forme courante, il est très utilisé en mécanique pour mesurer épaisseurs, diamètres de cylindres (micromètre d'extérieur) ou diamètres d'alésage (micromètre d'intérieur).



Figure II-5 : Photo du palmer de marque HOREX.

II.3 Méthodes expérimentales et produits chimiques

II.3.1 Préparation de la sciure de bois

L'étude a été effectuée sur des échantillons de sciure de bois issu de pin sylvestre, disponible chez les distributeurs de bois de construction. La sciure de bois a été tamisée en raison de diminuer la taille des particules (100 μm) [45].

II.3.2 Méthode d'extraction de la cellulose

Le processus d'extraction de la cellulose comprenant trois étapes principales : l'extraction, le prétraitement et le blanchiment.

II.3.2.1 L'extraction des extractibles par macération

Les extractibles sont soluble dans divers solvants organiques usuels ou dans l'eau, et peuvent donc être extraites du bois. Il existe plusieurs méthodes pour les extraire, dans ce travail la méthode utilisée est la macération.

II.3.2.1.1 Produit utilisé :

Le produit utilisé dans la macération est l'éthanol, ces caractéristiques sont illustrées sur le tableau II-1.

Tableau II.1 produit chimique utilisé dans la macération.

Produit	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Ethanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$	46.07	96

II.3.2.1.2 Protocole expérimentale

Pour réaliser une macération, 2 g de sciure de bois a été introduite dans un bécher qui contient un mélange eau éthanol (70 :30) v/v d'un volume de 100 ml pendant une semaine. Enfin, après filtration et lavage avec eau éthanol (70 :30) la sciure de bois a été séchée dans une étuve à 60° C jusqu'à la stabilisation de poids [46].

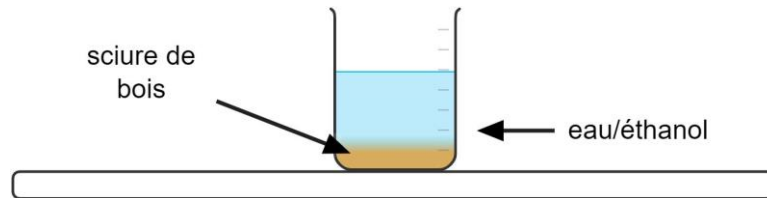


Figure II-6 : Sciure de bois dans un mélange eau/éthanol.

II.4 Les prétraitements

Nous avons utilisé deux méthodes différentes de prétraitement de la sciure de bois, nous pourrions donc faire la différence entre les deux.

II.4.1 Le prétraitement de la sciure bois par un solvant eutectique profond (DES)

Récemment, plusieurs études ont été menées sur les solvants eutectiques à base de Chlorure de choline [47,48]. En fait, les DES présentent une meilleure biodégradabilité, et leur préparation est facile et rapide. Les solvants eutectiques profonds ont été proposés pour la première fois par Abbott et al. [48,49].

II.4.2 Produits utilisés

Le tableau suivant, représente les produits chimiques utilisés dans la préparation de DES.

Tableau II.2 Les produits chimiques utilisés pour la préparation du solvant eutectique profond (DES).

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)	Apparence
Chlorure de choline	$C_5H_{14}ClNO$	139.624	247	Cristaux incolore à blanc, Hygroscopique
Ethylène glycol	$C_2H_6O_2$	62.07	197	liquide incolore, visqueux, hygroscopique

II.4.3 Protocole expérimental

On mélange 5 g de chlorure de choline (l'accepteur de liaison hydrogène (HBA)), avec 10 ml d'éthylène glycol (le donneur de liaison hydrogène (HBD)) dans un ballon de 100 ml environ 70° sous agitation, pendant 2 heures dans un bain d'huile pour obtenir un liquide visqueux homogène et incolore (fig.II-7).



Figure II-7 : Montage de préparation de solvant eutectique profond.

II.4.4 Le prétraitement de la sciure de bois

Le prétraitement de la sciure de bois avec DES a été réalisé par l'ajout de 0.65 g de sciure de bois à 65 ml de DES dans un ballon pendant 4 heures à une température prédéterminer (60- 120°C) dans un bain d'huile sous agitation douce [45].

Après, le mélange réactionnel a été retiré de la source de chauffage (le bain d'huile) on l'ajoute 50 ml d'eau distillé. La sciure de bois prétraité a été filtrée sous vide et lavée avec l'eau distillée plusieurs fois puis séchée [45].

II.4.5 Traitement à base de chlorure de sodium

Ce traitement est réalisé pour extraire la lignine présente à la surface de l'échantillon, à l'aide d'une solution à 5% de NaCl et sous agitation à 70°C pendant 3 heures. A la fin, l'échantillon est filtré sous vide et lavé avec de l'eau distillée.

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

II.5 Le Blanchiment

II.5.1 Produits utilisé

Le tableau suivant montre les produits utilisés dans le blanchiment :

Tableau II.3 Les produits chimiques utilisés dans le blanchiment

Produits	Formules chimiques	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité (g·cm ⁻³)	Producteur
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	98	2.1	Honeywell Fluka
Peroxyde d'oxygène	H ₂ O ₂	34.01	33(m/v) (110vol)	1.45	Sigma- ALDRICH
Hypochlorite de sodium	NaClO	74.44	/	1.11	

II.5.2 Traitement à base de soude (NaOH)

L'effet principal de ce traitement est d'éliminer la plus grande partie de l'hémicellulose et la lignine [47]. Deux solutions de soude (NaOH) avec une concentration 1M et 6M de volume 100 ml pour chacune sont préparées.

La sciure de bois est mise dans un bécher de 250 ml contenant 100 ml de solution de NaOH (1M) sous agitation à une température de 25°C pendant 24h. Ensuite, une filtration sous vide et un lavage à l'eau distillée a été effectué plusieurs fois jusqu'à un pH neutre.

L'échantillon a été soumis au même traitement avec une solution de NaOH (6M) pendant 6 heures [50].

II.5.3 Blanchiment à l'hypochlorite de sodium et au peroxyde d'hydrogène

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

Le blanchiment à l'hypochlorite de sodium est effectué dans une solution à 5% à 60-70°C pendant 1 heure sous agitation. A la fin ; une filtration sous vide et un lavage à l'eau distillée ont été répétés plusieurs fois [51].

Cette étape est suivie d'un traitement avec 2 ml de peroxyde d'hydrogène dans une solution à 5 % de NaOH à 70°C pendant une heure sous agitation. À la fin, la filtration sous vide et le lavage à l'eau distillée ont été répétés jusqu'à pH neutre [51].

La cellulose (fig.II-8) obtenue est séchée dans une étuve à une température de 60°C pendant 24h.

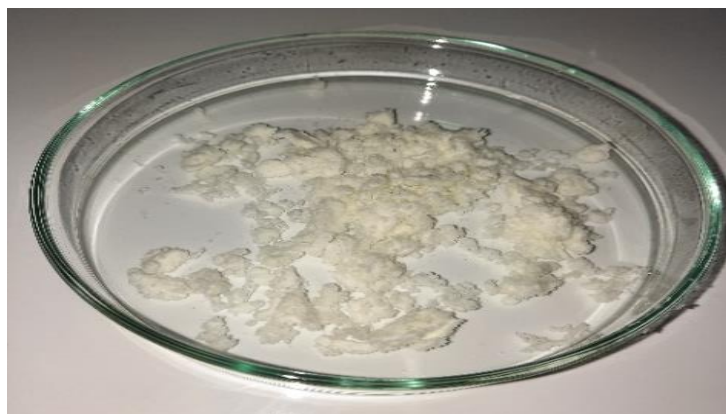


Figure II-8 : Photo de la Cellulose après blanchiment.

II.6 Préparation des films nanocomposites

II.6.1 Produit utilisés

Tableau II.4 Produits chimiques utilisés dans la préparation des films nanocomposites et ses caractéristiques

Produits	Nom	Formule	Masse molaire (g/mole)	T° fusion (°C)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
PEG (6000)	polyéthylène glycol	[C ₂ H ₄ O] _n	44.0526	56–63 (PEG-6000)	1.110–1.140
PMMA	Poly (méthacrylate de méthyle)	[C ₅ H ₈ O ₂] _n	100.1158	130 à 140°	1.188
Cellulose	Cellulose	[C ₆ H ₁₀ O ₅] _n	162.1406	>150° (Décomposition)	0.07- 0.4
ZnO	L'oxyde de zinc	ZnO	81.38	1 975 °	5.61

II.6.2 Préparation des films PMMA/PEG

Les mélanges PEG/PMMA ont été préparés par la méthode de coulée au solvant. Les solutions de PEG et de PMMA ont été préparées dans des béchers séparés, puis la solution de PEG a été ajoutée à la solution de PMMA. Ahmet Sarı et al ont déjà utilisé cette méthode [52].

2 g de PMMA ont été dissoute dans 50 ml de dichlorométhane à une température de 20°C sous agitation pendant 15 min (le point d'ébullition de dichlorométhane est de 40°C).

2 g de PEG ont été dissoute dans 50 ml de dichlorométhane dans les mêmes conditions mentionnée en haut.

II.6.2.1 Préparation des mélanges (volume/volume)

a. 1^{er} mélange (V/V ; 70 :30) PMMA/PEG :

7 ml de PMMA avec 3 ml de PEG

b. 2^{ème} mélange (V/V ; 70 :30) PEG/PMMA :

7 ml de PEG avec 3 ml de PMMA

Sous agitation à 25°C pendant 10 minutes

➤ Après l'obtention d'un mélange homogène, on étale le liquide sur une plaque en verre et on le laisse sécher pendant quelques minutes. On remarque que les films dont le pourcentage de PMMA est élevé sont meilleurs. Les films récupérés sont transparents.

II.6.3 Préparation des nanocomposites

II.6.3.1 Préparation de ZnO

On mélange 1 g de ZnO avec 80 ml d'éthanol dans un bécher de 100 ml à 50°C et sous agitation pendant 2 heures. Puis sonication pendant une heure.

II.6.3.1.1 Mélange nanocomposites

Les films nanocomposites PMMA/PEG cellulose et ZnO ont été préparés par la méthode de coulée en solution. Sain et al ont déjà utilisés cette méthode pour la préparation des nanocomposites films [53].

a. 1^{er} mélange (V/V ; 70 :30) PMMA/PEG Cellulose :

7 ml de PMMA avec 3 ml de PEG et 0.1 g de cellulose

b. 2^{ème} mélange (V/V ; 70 :30) PEG/PMMA Cellulose :

7 ml de PEG avec 3 ml de PMMA et 0.1 g de cellulose

c. 3^{ème} mélange (V/V ; 70 :30) PEG/PMMA ZnO :

7 ml de PMMA avec 3 ml de PEG et 0.5 ml de ZnO

d. 4^{ème} mélange (V/V ; 70 :30) PEG/PMMA ZnO :

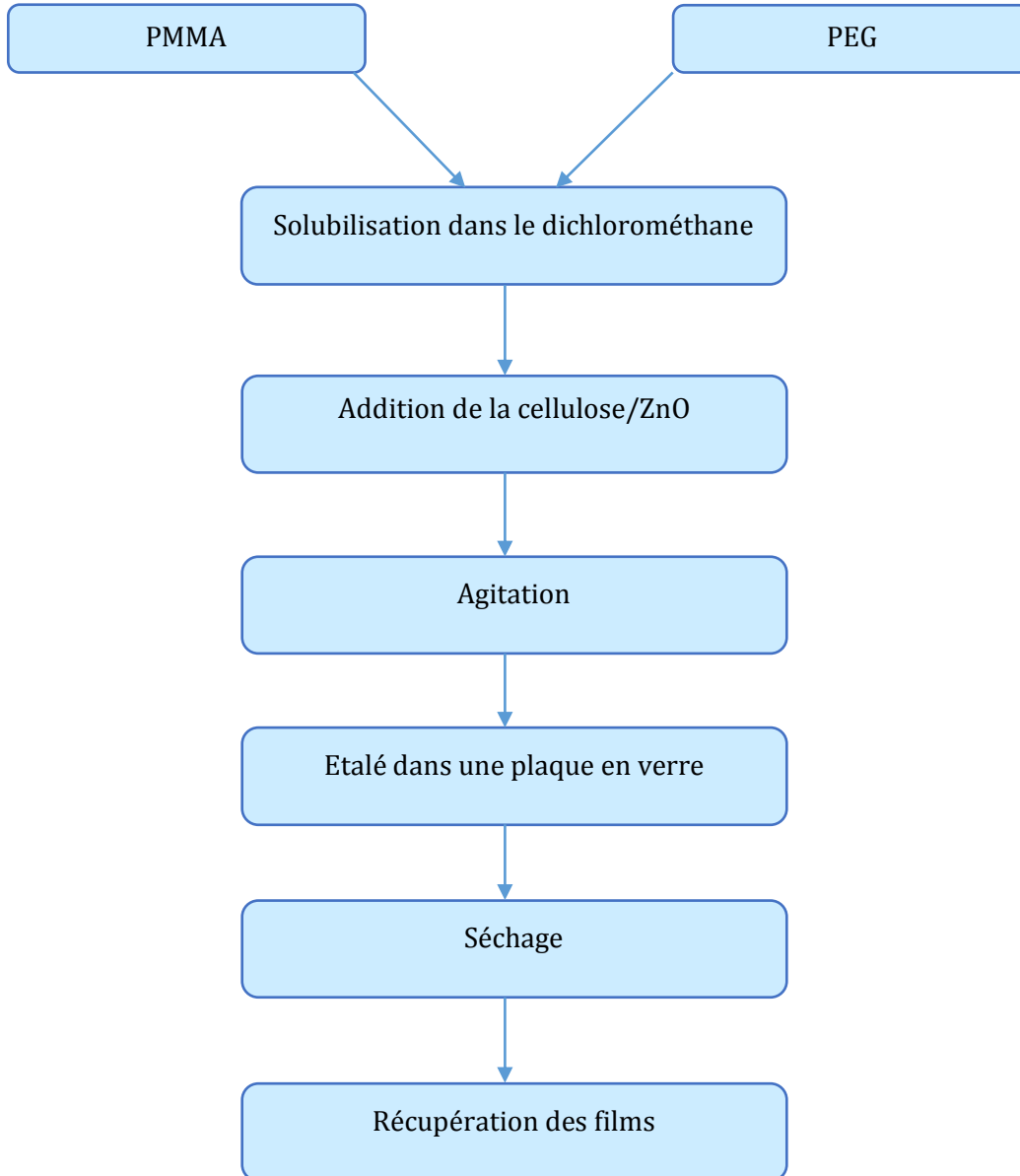
7 ml de PEG avec 3 ml de PMMA et 0.5 ml de ZnO

Sous agitation à 25°C pendant 20 minutes

Les solutions ont ensuite été coulées sur des plaques en verres séparées pour préparer des films.

Les films ont été séchés à température ambiante.

II.6.3.1.2 Organigramme montre le protocole de préparation des micro/nanocomposites



Les mélanges et les nanocomposites sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.5 l'ensemble des mélanges et des nanocomposites préparés.

N° d'échantillon	PMMA (%)	PEG (%)	Cellulose(g)	ZnO (ml)	Nom
1	70	30			7PMMA3PEG
2	30	70			3PMMA7PEG
3	70	30	0.1		7PMMA3PEG/Cel
4	30	70	0.1		3PMMA7PEG/Cel
5	70	30		0.5	7PMMA3PEG/ZnO
6	30	70		0.5	3PMMA7PEG/ZnO

Chapitre III

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

III.1 Introduction

Cette partie du mémoire est consacré complètement à l'interprétation et la discussion des résultats de l'extraction de la cellulose par DES et NaCl, et des films nanocomposites PMMA/PEG renforcés par l'oxyde de zinc (ZnO) d'une part et de la cellulose d'autre part.

III.2 Caractéristique de DES

III.2.1 Mesure de pH

Afin de vérifier l'acidité ou l'alcalinité du DES, nous choisissons de mesurer le pH à l'aide d'un papier test pH. Le résultat de la mesure est d'environ 4, ce qui est dans les normes (sel).

III.2.2 Détermination de taux d'humidité et perte de masse

Afin de déterminer le taux d'humidité, nous avons pris 2 g de sciure de bois, la quantité est devenue 5.25 g après la macération, puis nous avons séché la sciure de bois dans une étuve jusqu'à ce que le poids se stabilise. Le poids sec obtenu est de 1.6 g. Le taux d'humidité est déterminé par la formule suivante [54] :

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \text{ ----- (1)}$$

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

$$perte\ de\ masse = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100 \text{ ----- (2)}$$

Avec,

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

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

m_2 : Masse de l'échantillon séché (g).

Selon nos calculs, le taux d'humidité est de 69.52 %, ce qui signifie que la sciure de bois contient 69.52 % de l'eau après macération. La perte de qualité enregistrée est d'environ 20%. On peut dire que cette valeur de perte de masse représente le pourcentage d'extractibles dissous.

III.3 Calcul de rendement

Afin de déterminer la quantité extraite de la cellulose à partir du résidu de bois. Nous avons calculé le rendement de l'opération de l'extraction par l'équation suivante [55] :

$$R(\%) = \frac{m_c}{m_b} \times 100 \text{ ----- (3)}$$

Avec,

m_c : Masse de la cellulose extraite (g) ;

m_b : Masse de sciure de bois utilisé (g).

Après l'extraction de la cellulose à partir d'une masse de 0.65 g du résidu de bois, nous avons obtenu 0.40 g de cellulose pure. Le pourcentage de cellulose obtenu est de 61.53 %, le procédé utilisé permet donc de récupérer une grande quantité de cellulose.

III.4 Caractérisation de substrat cellulosique par diffraction de rayon X

La figure montre les diffractomètres rayons X du bois brute et du bois traité par ChCl (DES).

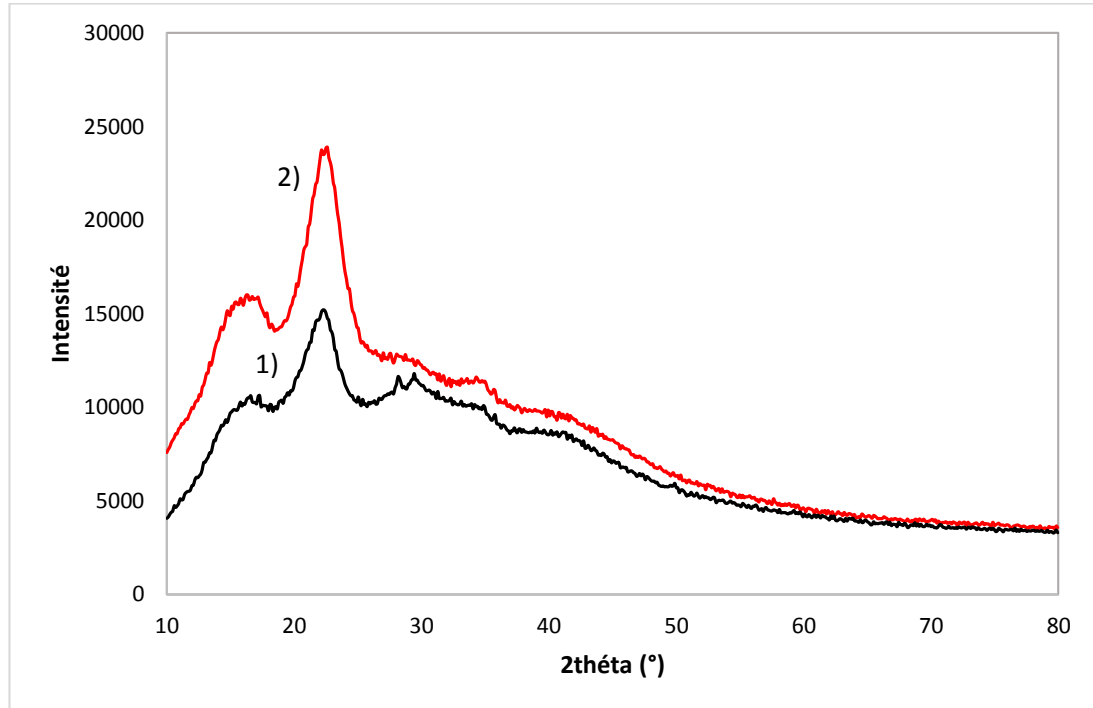


Figure III-1 : Spectre DRX de 1) bois brute et 2) bois traité par DES.

Le diffractomètre du bois brute (fig. III-1), présente des pics caractéristiques à $2\theta = 15.48^\circ$, 21.28° et 29.03° et le bois traité (fig. III-1), présente des pics caractéristiques à $2\theta = 15.43^\circ$, 22.14° et 27.69° . Les pics identifiés à $2\theta = 15.48^\circ$ et 15.43° représentent la partie amorphe des macromolécules. Les restes des pics représentent la partie cristalline des macromolécules.

En se basant sur l'intensité des deux diffractomètres, on remarque la différence entre le bois brute et traité. Ce qui montre l'effet de DES à augmenter la cristallinité de la sciure de bois.

Un autre résultat qui montre que le DES augmente la cristallinité est réalisé par le traitement de la sciure de bois par NaCl.

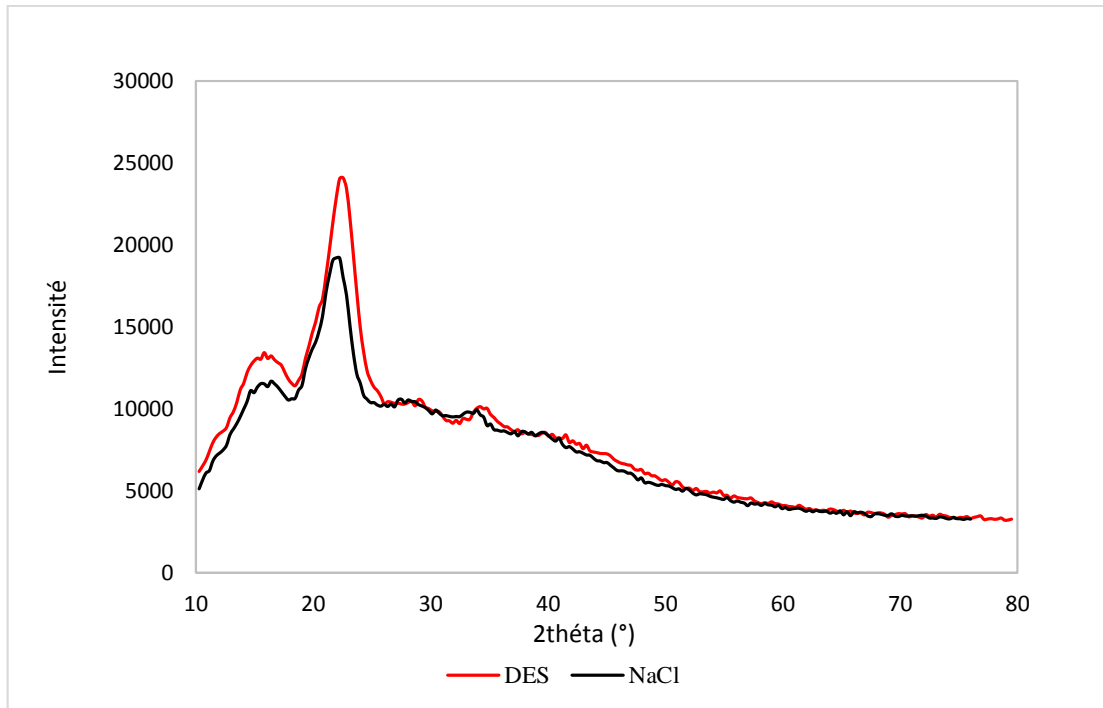


Figure III-2 : Diffractomètre DRX de la cellulose extraite par NaCl et DES.

Le diffractomètre de cellulose obtenu par traitement DES (fig. III-2), présente des pics caractéristiques à $2\theta=16.04^\circ$; 22.26° et celui de cellulose obtenu par traitement NaCl (fig. III-2), présente de pics caractéristiques à $2\theta= 16.24^\circ$; 22.1° . La raie à $2\theta=16.04^\circ$ et 16.24° correspond à la diffraction du plan (110) de la cellulose amorphe, celles à $2\theta=22.26^\circ$ et 22.1° correspondent respectivement aux diffractions des plans (002) et (004) et sont attribuées à la forme cristalline de la cellulose [3].

En se basant sur l'intensité des deux diffractomètres, on remarque la différence importante entre les deux échantillons traité par DES et par NaCl, ce qui montre l'effet du DES à augmenter la cristallinité de la cellulose.

Tableau III.1 les données expérimentales des diffractomètres de cellulose traitée par DES et par NaCl.

Cellulose traité par DES		Cellulose traité par NaCl	
Angle 2θ	Intensité	Angle 2θ	Intensité
16.04	13179	16.24	11431
22.26	24008	22.10	19082
27.54	10272	28.28	10515
34.19	10098	33.75	9679

➤ **L'indice de cristallinité**

On peut déterminer l'indice de cristallinité à partir la loi suivante [4]

$$IC(\%) = \frac{A_t - A_{amp}}{A_t} * 100 \text{ ----- (4)}$$

Avec

A_t : La surface totale

A_{amp} : La surface de la partie amorphe

Les résultats obtenus de l'indice de cristallinité pour le bois brute et le bois traité sont respectivement 82% et 87%, on remarque l'augmentation de la cristallinité de 5% c'est l'effet de traitement par DES.

➤ **La taille de cristallite**

On applique la loi de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ ----- (5)}$$

Avec

L : taille des cristaux

K : constante

λ : longueur d'onde de rayon diffractant

β : largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction

θ : angle de Bragg

Les tailles des cristaux du bois brute et traité sont respectivement 3,04 et 3,13 nm.

III.4.1 Caractérisation par DRX de l'oxyde de zinc

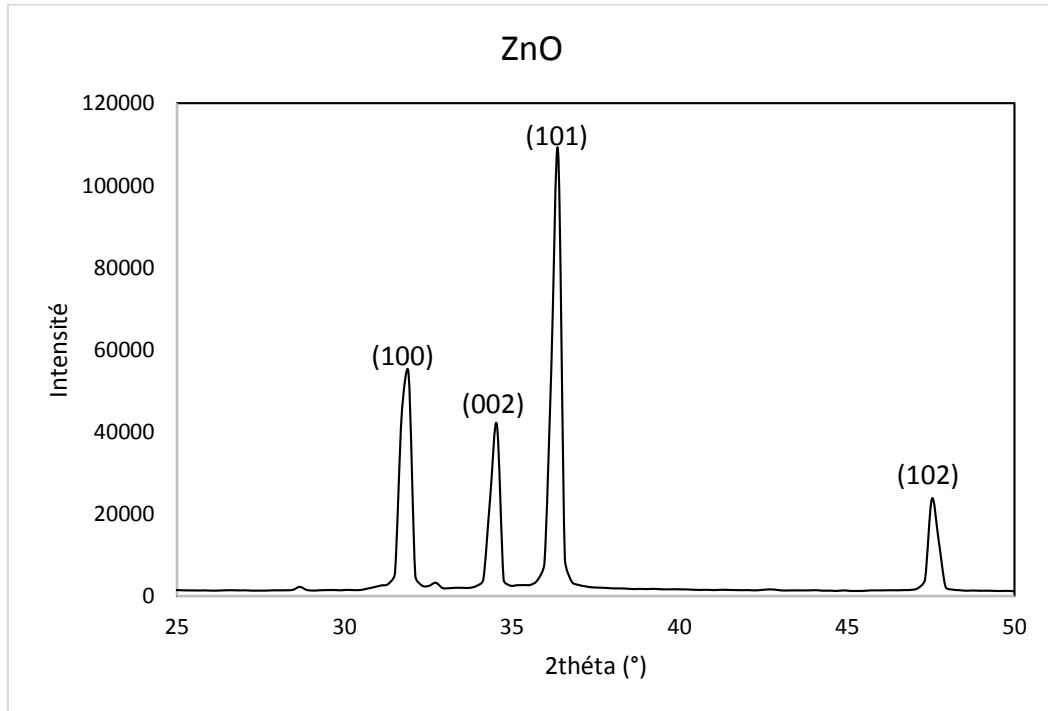


Figure III-3 : Spectre DRX de l'oxyde de zinc (ZnO).

Le diffractomètre DRX de ZnO (fig. III-3), présente des pics à $2\theta = 31.30^\circ$, 34.54° , 36.37° , et 47.52° correspondent respectivement aux diffractions des plans (100), (002), (101), et (102) cristallins et géométrie cristalline hexagonale selon le numéro de carte JCPDS. 01-007-2551.

III.4.2 Caractérisation par DRX du mélange polymérique PMMA/PEG

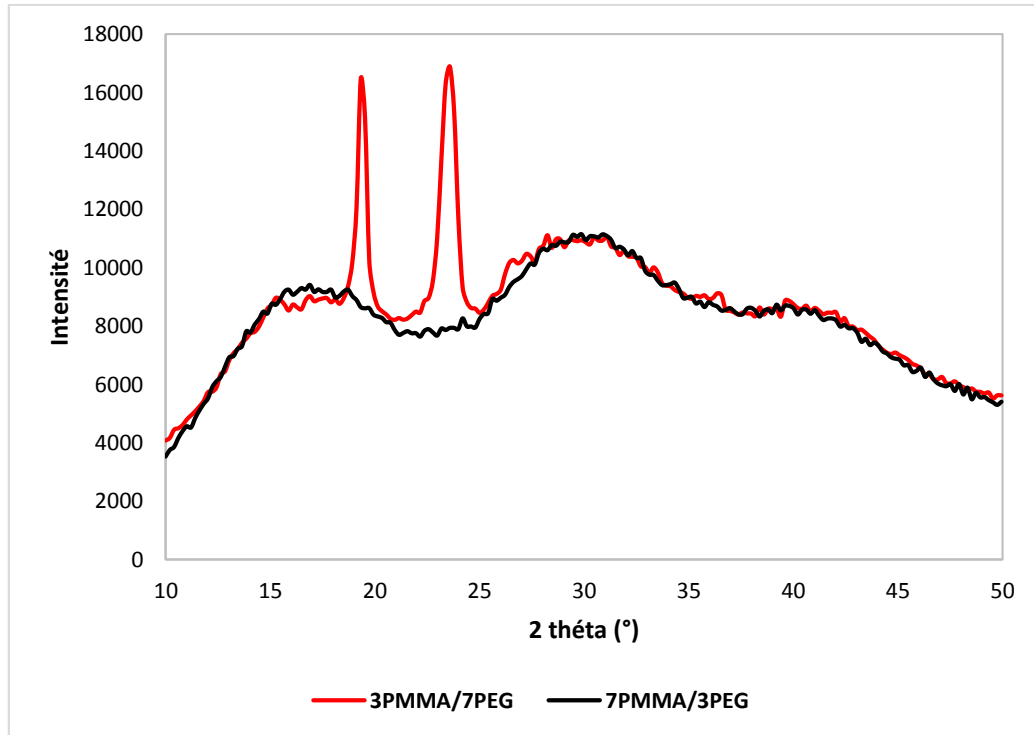


Figure III-4 : Spectres DRX du mélange 3PMMA/7PEG et 7PMMA/3PEG.

Les spectres du diffractomètre des mélanges 3PMMA/7PEG et 7PMMA/3PEG sont représentés sur la fig. III-4. On remarque que les deux spectres représentent les bandes et les pics caractéristiques du polymère majoritaire. Le DRX 7PMMA/3PEG montre la présence de deux bandes à 16.9° et 30.4° avec une faible bande à 40.33° . Les deux premières bandes sont les bandes caractéristiques du PMMA et qui forme 70% du mélange PMMA/PEG, on remarque aussi l'absence du pic caractéristique du PEG dans le mélange. Le spectre du mélange 3PMMA/7PEG est représenté par deux pics situés à 19.38° , 23.57° et une bande à 30.55° . Les deux pics sont les pics caractéristiques du polymère semi cristallin (PEG) et la bande caractérise le polymère amorphe (PMMA).

III.4.3 Caractérisation DRX des films nanocomposites PMMA/PEG/cellulose :

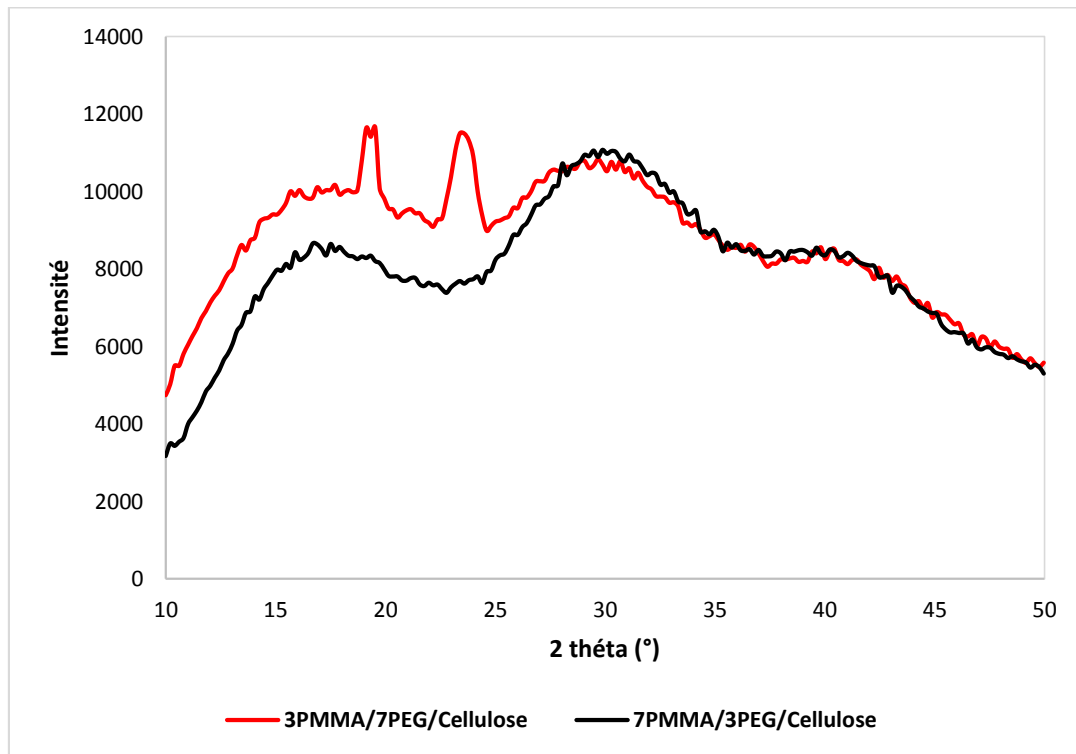


Figure III-5 : Spectres DRX des nanocomposites 3PMMA/7PEG/Cellulose et 7PMMA/3PEG/Cellulose.

La fig. III-5 montre les spectres DRX des nanocomposites 3PMMA/7PEG/Cel et 7PMMA/3PEG/Cel. Les spectres sont différents, et montre les pics et les bandes caractéristiques du polymère majoritaire. Le nanocomposites 7PMMA/3PEG/Cel montre deux bandes caractéristiques à 16.5° et 30° et qui représentent les bandes caractéristiques du polymère amorphe PMMA. On remarque aussi l'absence des pics caractéristiques du PEG et de la cellulose. Cela peut être expliqué par le chevauchement qui existe entre les pics et les bandes caractéristiques des 3 composants.

Le spectre du mélange 3PMMA7PEG/Cel est représenté par deux pics caractéristiques du PEG à 19.52° et 23.89° et une bande caractéristique du polymère amorphe (PMMA) à 29.89° .

III.4.4 Caractérisation DRX des films nanocomposites PMMA/PEG/ZnO :

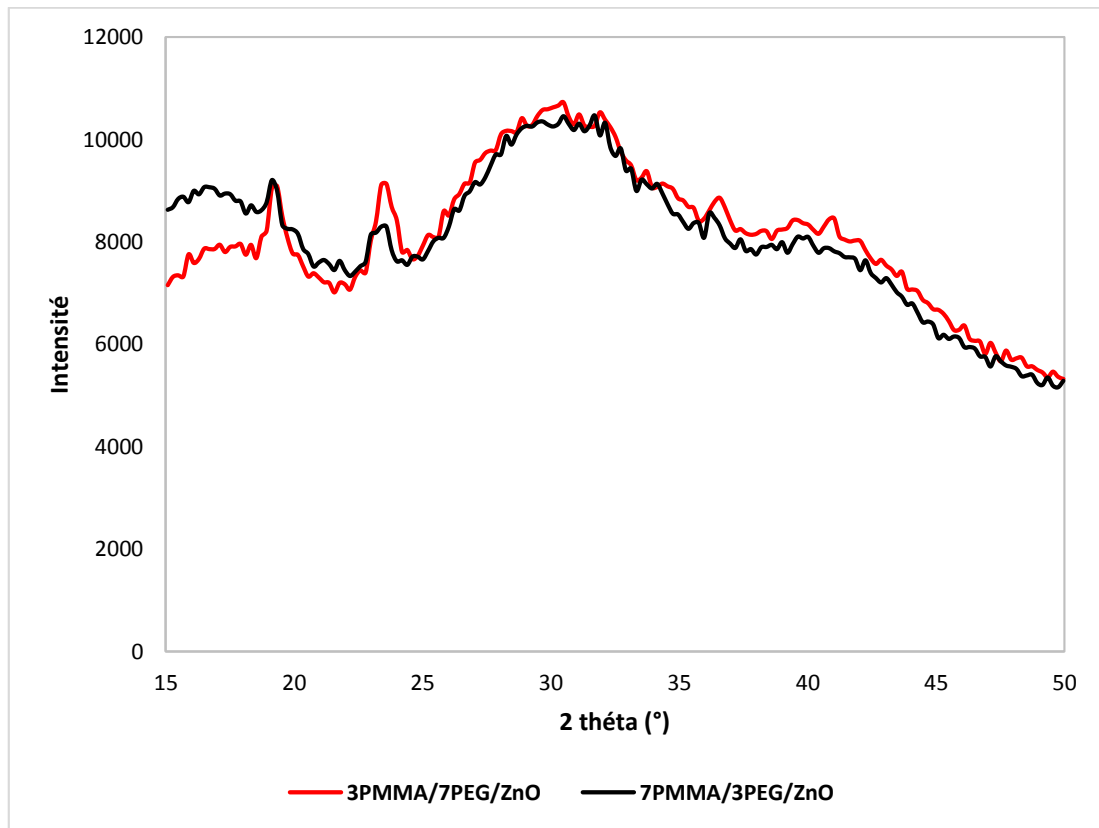


Figure III-6 : Spectres DRX des mélanges 3PMMA/7PEG/ZnO et 7PMMA/3PEG/ZnO.

La fig. III-6 présente les spectres DRX des nanocomposites 3PMMA/7PEG/ZnO et 7PMMA/3PEG/ZnO. Le spectre du mélange 7PMMA/3PEG/ZnO montre deux bandes à 16° et 29.9° représentant la partie amorphe du polymère PMMA et deux pics à 18.77° et 23.43° représentant les pics caractéristique du PEG. Un pic caractéristique à 36° montre la présence de ZnO dans les deux mélanges. Dans le nanocomposite 3PMMA/7PEG/ZnO, on remarque la disparition de la bande caractéristique à 16° représentant le PMMA.

III.5 Caractérisation Infrarouge

➤ Bois, bois traité par DES et cellulose

Les spectres obtenus par analyse FTIR des échantillons sciure de bois non traité et après le traitement par DES, et blanchi (cellulose) :

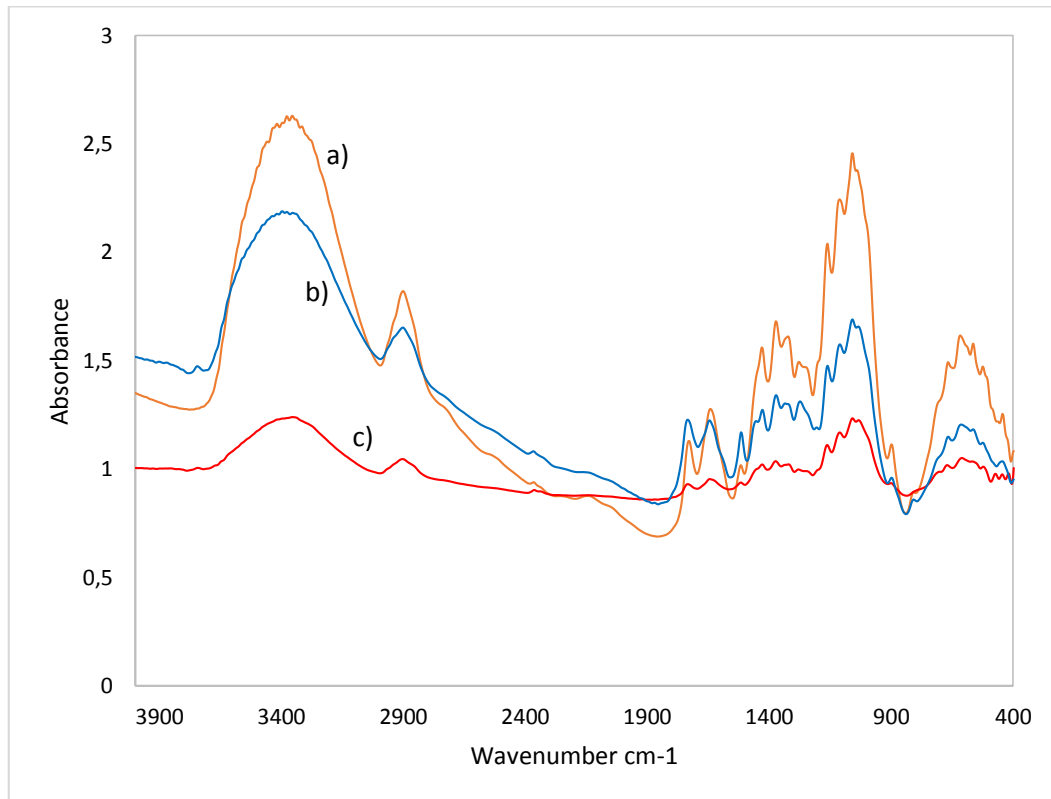


Figure III-7 : Spectre infrarouge a) bois brute, b) bois traité par DES et c) cellulose.

Dans les trois spectres de la fig. III-7, nous avons observé une large bande à 3340 cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison -OH des structures aromatiques et aliphatiques des groupements phénol, lignine et cellulose. La bande à 2885 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de la liaison -CH.

La bande à 1720 cm^{-1} est une caractéristique de la vibration du groupe carbonyle (C = O) présent dans la lignine et l'hémicellulose, et cette bande a complètement disparu dans le spectre de la cellulose.

La bande d'absorption à 1504 cm^{-1} correspond à la contrainte de liaison $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique de la lignine. La disparition complète de cette bande a été observée dans le spectre de la cellulose.

La bande à 1421 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des groupes CH_3 et CH_2 , et la bande observée à 1053 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de la cellulose.

Le pic à 891 cm^{-1} est caractéristique des liaisons β -glycosidiques entre unités sucre.

➤ Caractérisation des polymères purs par FTIR

Le spectre obtenu par l'analyse IFTR du film PMMA est illustré dans cette figure III-8.

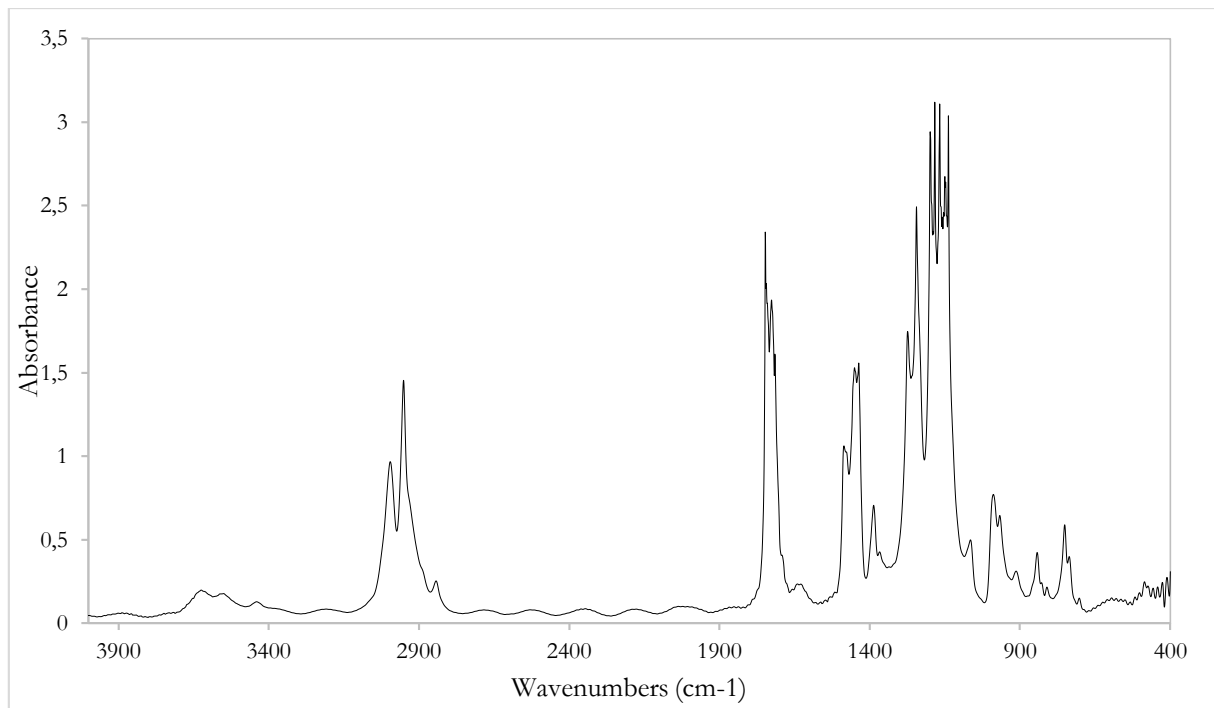


Figure III-8 : Spectre infrarouge du film PMMA.

Les principales bandes caractéristiques du spectre PMMA sont les suivants. Ce résultat a été déjà soulevé par Jabeen et al [56].

Le spectre représenté dans la fig. III-8 montre des pics caractéristiques à 2995, 2951 et 1715 cm^{-1} , qui ont été attribués à l'aliphatique C–H, –CH₂ et C = O (vibration d'élongation de l'ester carbonyle) respectivement. Le pic à 1149 cm^{-1} a été attribué à l'élongation de la liaison ester C–O–C. Les sommets entre 1244 cm^{-1} et 967 cm^{-1} proviennent du groupe C–O. Les pics d'absorption caractéristiques du PMMA apparaissent à 1450 et 1387 cm^{-1} qui ont été attribués à la vibration de déformations des groupes CH₂ et CH₃, respectivement. Le pic à 843 cm^{-1} correspond à la flexion C–H. un pic à 3600 cm^{-1} a été détecté à cause de l'humidité.

➤ **Le spectre obtenu par l'analyse FTIR du film PEG**

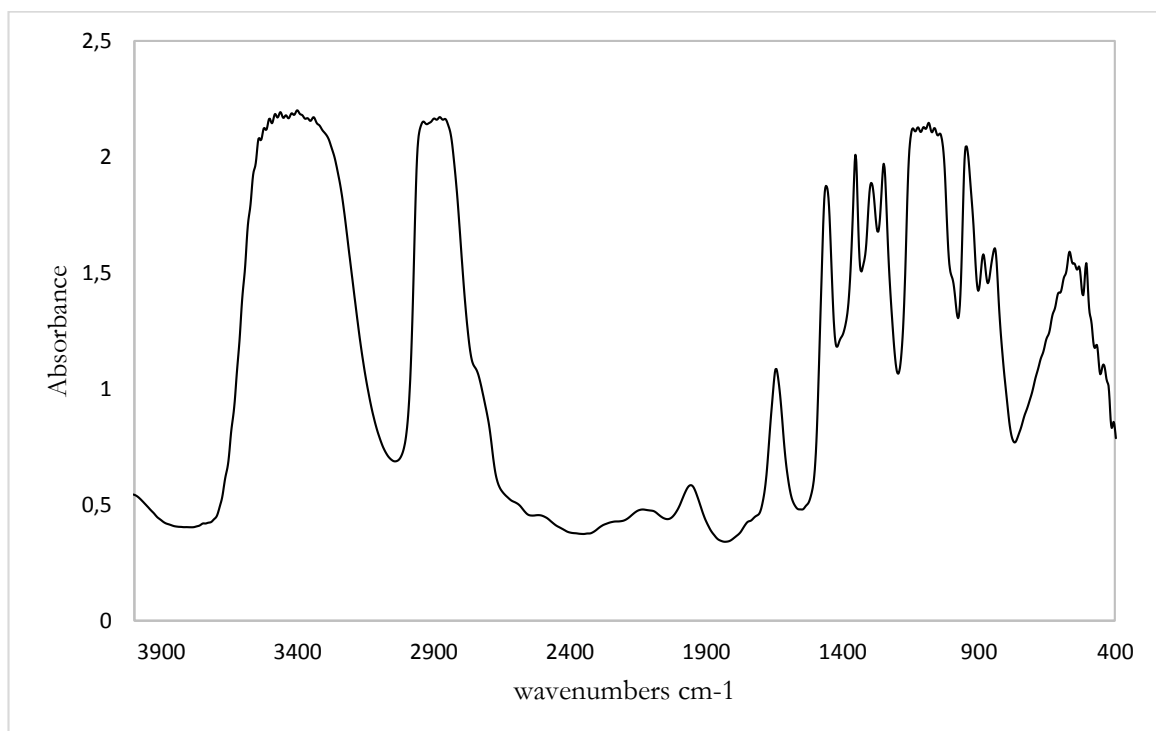


Figure III-9 Spectre infrarouge du PEG.

Les principales bandes caractéristiques du spectre PEG (fig. III-9), sont les suivants. Ce résultat a été déjà soulevé par Jabeen et al [52].

Une bande moyenne à 3444 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations de groupement –OH. La bande à 2870 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons –CH. les pics à 1454 et 1350 cm^{-1} ont été attribués à la bande –CH. la bande observée de 1257 à 1094 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations des liaisons C–OH. Une bande à 837 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons –CH₂.

➤ Le spectre obtenu par l'analyse du mélange polymériques PMMA/PEG

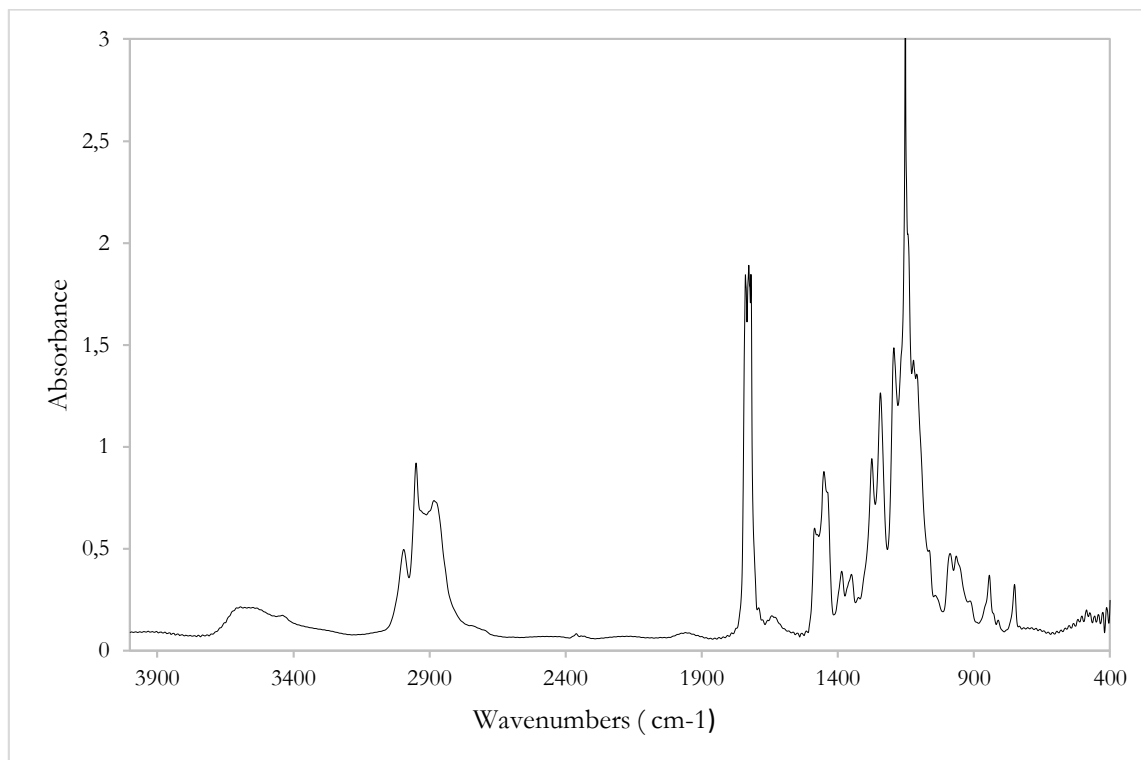


Figure III-10 : Spectre infrarouge du mélange PEG/PMMA.

Le PEG contient un groupement -OH, en raison de l'interaction du groupe -OH et du groupe C=O de PMMA, la fig. III-10 montre que le pic -OH n'apparaît pas dans le spectre, la vibration d'élongation -CH est observée autour de 3000 -2800 cm^{-1} . La bande située à 1718 cm^{-1} est caractéristique aux vibrations du groupement carbonyle C=O. Les pics C-O-C, C-O et C-H se sont déplacés respectivement à 1143 cm^{-1} , 964 cm^{-1} et 843 cm^{-1} . Dans le mélange PMMA/PEG, elles sont respectivement de 1149 cm^{-1} , 967 cm^{-1} et 847 cm^{-1} . Cette diminution de fréquence est due à l'interaction entre le groupe carbonyle dans l'acide acrylique polymère et le groupe -OH dans le PEG. Les nombres d'onde des pics restants sont approximativement les mêmes que ceux du PMMA.

➤ Le spectre IRTF obtenu à partir du film nano composite PEG/PMMA/ZnO

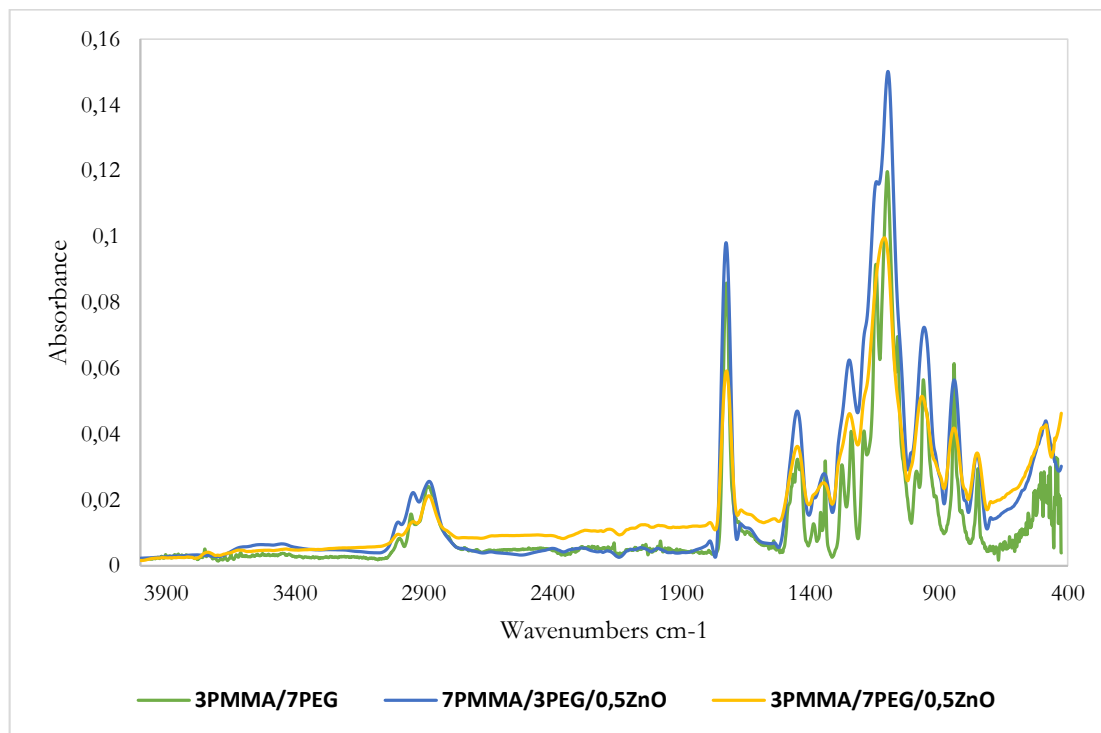


Figure III-11 : Spectres IR 3PMMA/7PEG, 7PMMA/3PEG/ZnO, 3PMMA/7PEG/ZnO.

Les spectres de la fig. III-11, montrent que les bandes des mélanges 3PMMA/7PEG à 2872 cm^{-1} , 7PMMA/3PEG/ZnO à 2886 cm^{-1} et 3PMMA/7PEG/ZnO à 2867 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation C-H. La bande de vibration à environ $1722, 1725, 1718\text{ cm}^{-1}$ pour les trois mélanges correspond à l'élongation C=O.

Les vibrations de déformation des liaisons C-H sont à $1436, 1445, 1430\text{ cm}^{-1}$ pour les trois mélanges 3PMMA/7PEG, 7PMMA/3PEG/ZnO et 3PMMA/7PEG/ZnO respectivement. Les vibrations de déformation des liaisons C-O sont à $1080, 1092, 1132\text{ et }1430\text{ cm}^{-1}$ pour les trois mélanges respectivement. On remarque aussi l'existence d'un pic pour les deux mélanges 7PMMA/3PEG/ZnO et 3PMMA/7PEG/ZnO au nombre d'ondes 480 cm^{-1} , ce pic est attribué à la liaison Zn-O [32].

On observe également que le mélange polymérique PMMA/PEG a une intensité plus élevée par rapport aux autres avec le ZnO. Cela peut être attribué à l'interaction entre le ZnO et certains groupes fonctionnels du mélange polymérique par liaisons hydrogène [57,58].

III.6 Caractérisation UV-visible

III.6.1 Résultats de la transmittance

Les propriétés optiques par transmittance ont été effectuées sur un appareil de type uv-1201. La fig. III-12 montre la variation de la transmittance des deux polymères formant le mélange PMMA et PEG, on remarque une légère augmentation de la transmittance du PEG comparant au PMMA dans la zone visible (400-750 nm). En dépassant cette zone, le PMMA présente une meilleure transmittance par rapport au PEG. Dans la zone (UV) 200 à 340 nm, le spectre PMMA montre une augmentation brutale de la transmittance et un épaulement à 380 nm. Cette bande est peut être attribuée à une transition $n-\pi^*$ du groupe carbonyle dans la macromolécule polymérique [59]. Le spectre PEG présente une meilleure protection des ondes Ultra-violet (230-340 nm) par rapport au spectre du polymère PMMA. C'est pour cette spécificité qu'il est très utilisé dans le domaine de la cosmétique comme protecteur UV.

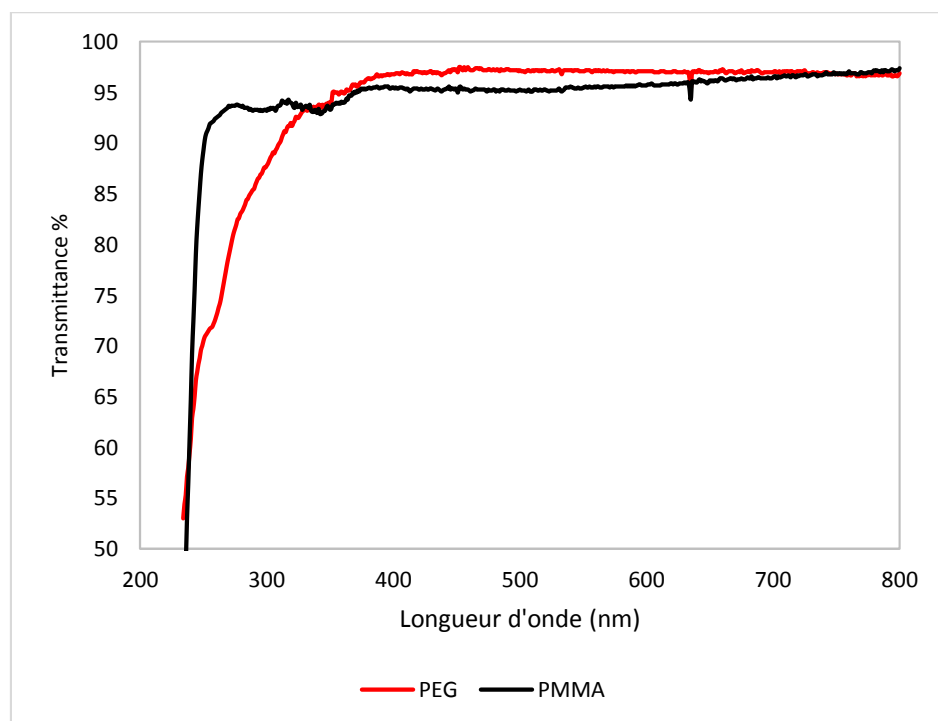


Figure III-12 : Spectre de transmittance des polymères PMMA et PEG.

Les spectres de transmittance des mélanges 3PMMA/7PEG et 7PMMA/3PEG ont été présenté sur la fig. III-13. L'ajout de PMMA au PEG a peu influencé les propriétés du mélange 3PMMA/7PEG, la transmittance du mélange est diminuée de 3% seulement. Par contre, le spectre de l'ajout du PEG dans le PMMA a déduit la transmittance du mélange de pratiquement 30%. Cela peut être expliqué par la morphologie fleur développée par le PEG à l'intérieur de la matrice PMMA.

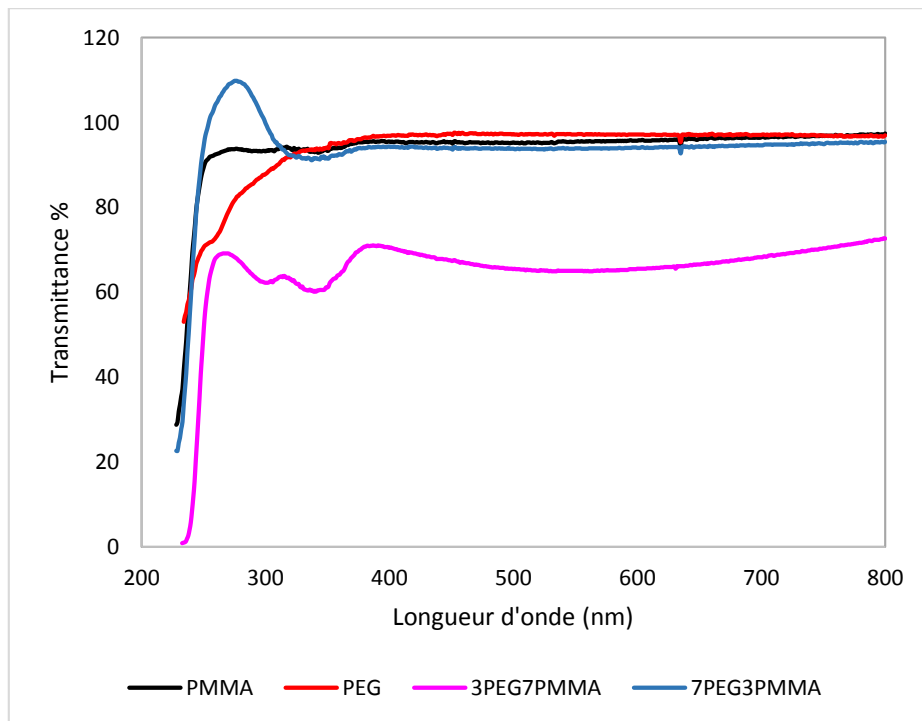


Figure III-13 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du mélange 3PMMA/7PEG et 7PMMA/3PEG.

III.7. Mesure d'épaisseur

Pour déterminer l'épaisseur des films de PMMA/PEG ; PMMA/PEG/ZnO et de PMMA/PEG/cellulose, nous utilisons un palmer. Cet outil à la précision micrométrique nous permet de savoir que notre épaisseur de film est comprise entre 20 et 22 μm .

III.8. Caractérisation microscopie électronique à balayage

III.8.1 Mélange polymérique

➤ Morphologie du mélange PMMA/PEG

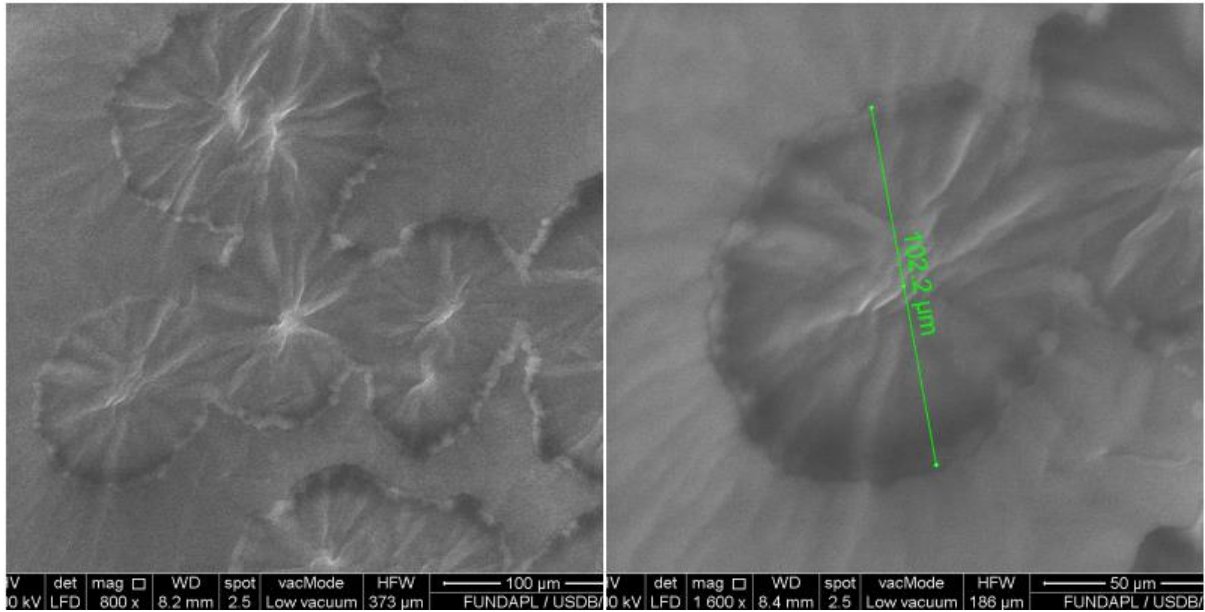


Figure III-14 : Photos MEB du mélange polymérique 3PMMA/7PEG.

On remarque dans la fig. III-14, que le PEG forme des morphologies fleur à l'intérieur de la matrice PMMA. Cette morphologie est peut-être due à la cristallisation du PEG à l'intérieur de la matrice amorphe PMMA.

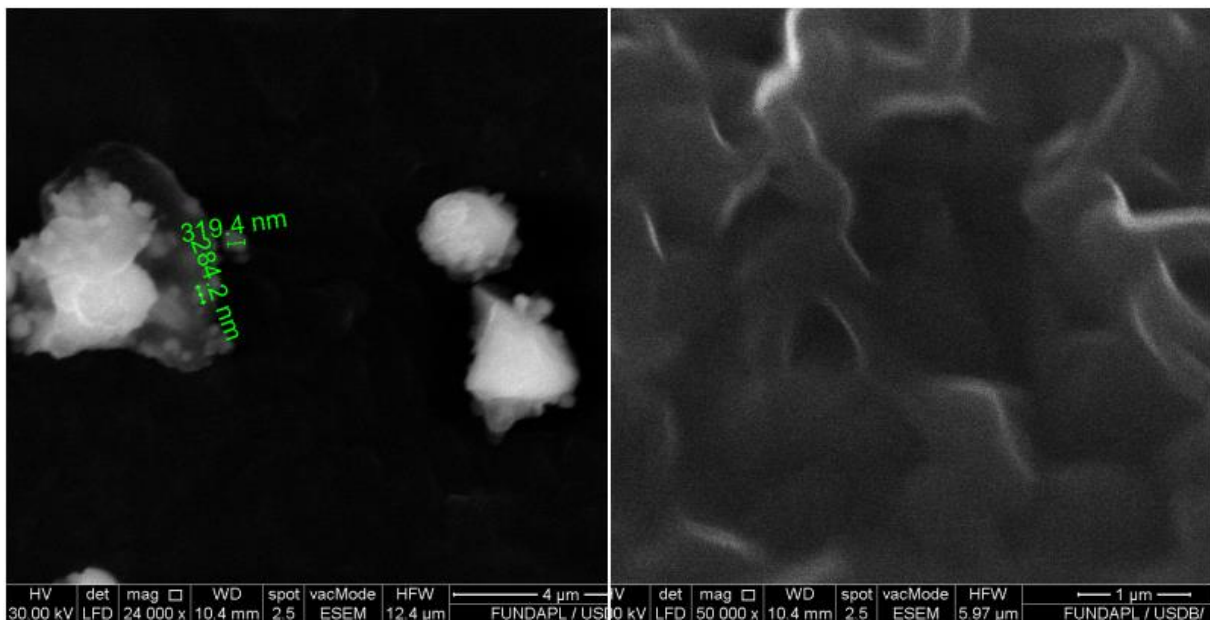


Figure III-15 : Photos MEB de mélange 7PMMA/3PEG.

Par contre dans la fig. III-15, on remarque l'absence de la morphologie fleur et le PEG est représenté par des formes différentes tels que nodulaire et d'autres formes.

La porosité du film indique que la microstructure de la surface est devenue légèrement plus rugueuse. Donc on peut déduire que l'addition de PEG a tendance à perturber la structure et à augmenter la région amorphe dans le mélange [60].

III.8.2 Mélange polymérique avec cellulose

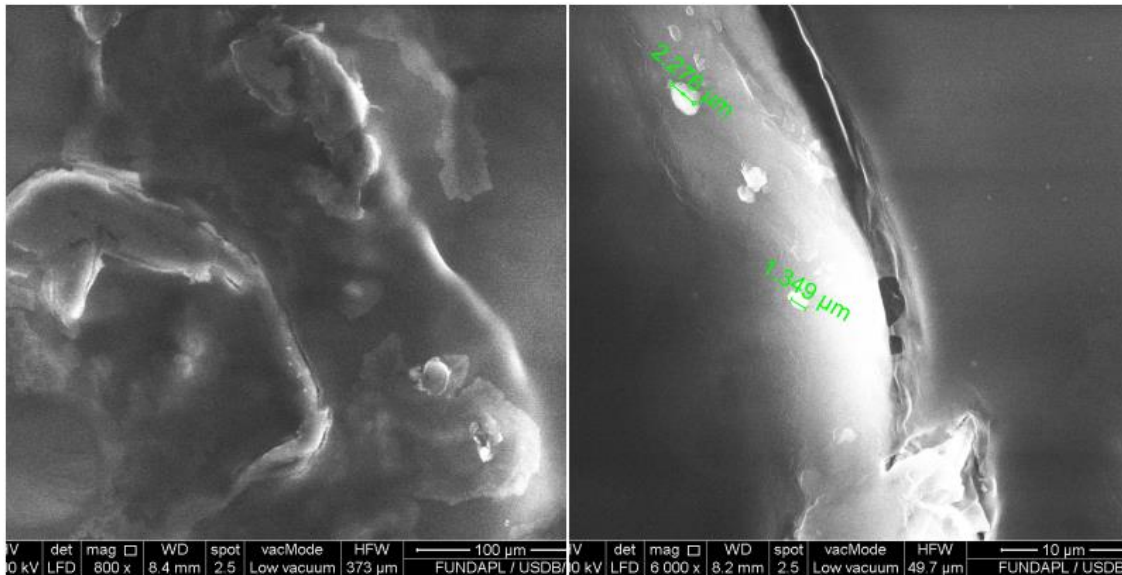


Figure III-16 : Photos MEB de 3PMMA/7PEG/Cellulose.

On remarque dans la fig. III-16, que le PEG forme des grands nodules dispersés dans la matrice PMMA. Les microparticules cellulosiques sont dispersées à l'interface entre les deux polymères plus précisément sur les nodules PEG. Ce qui nous laisse croire que la cellulose a une grande affinité pour le PEG qu'au PMMA.

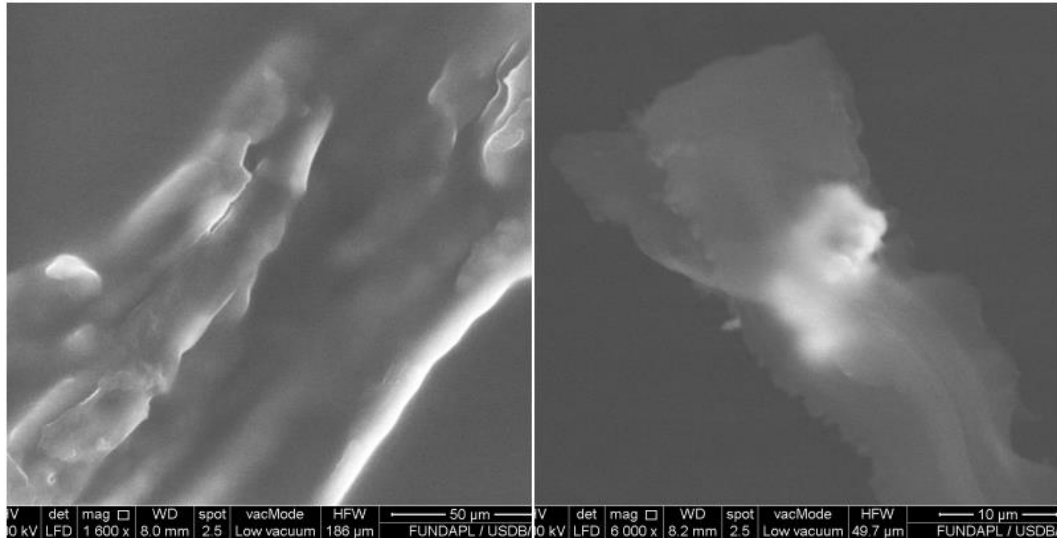


Figure III-17 : Photos MEB de 7PMMA/3PEG/Cellulose.

Par contre dans ce mélange (fig. III-17), on remarque l'absence du nodule PEG et la dispersion de la cellulose est aléatoire, elle est sous forme fibrillaire et elle a une affinité au PEG par rapport au PMMA.

III.8.3 Nanocomposites avec l'Oxyde de Zinc

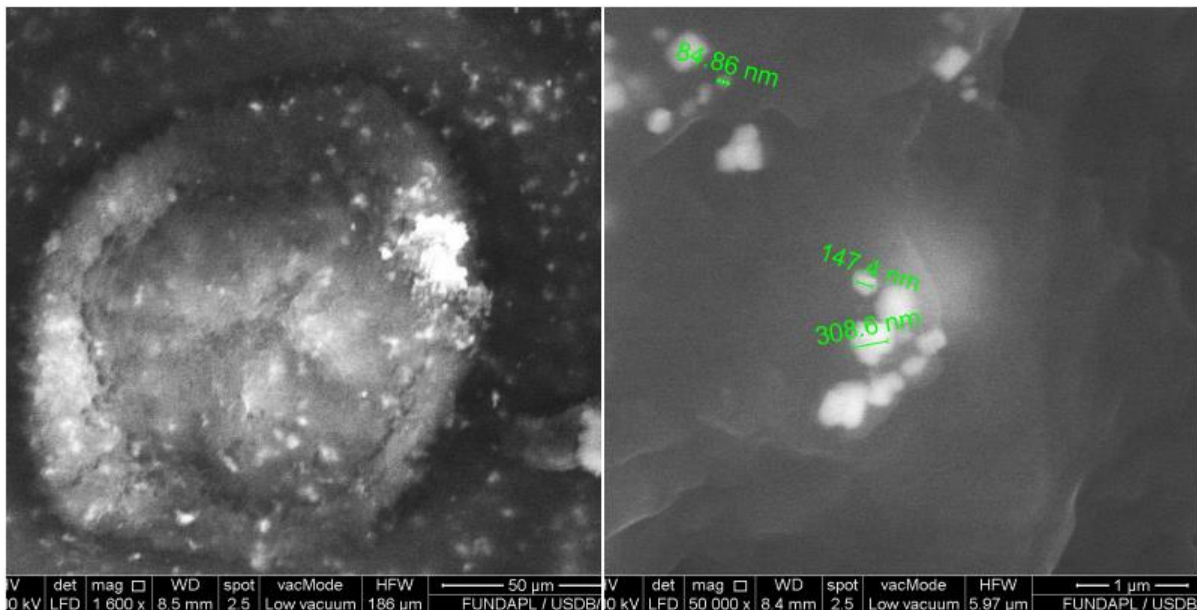


Figure III-18 : Photos MEB de 3PMMA/7PEG/ZnO.

Les photos MEB (fig. III-18), montrent la présence de nodules PEG dispersés dans la matrice PMMA. La distribution du ZnO est aléatoire à l'intérieur du mélange et elle est sous forme de nodules nanométriques.

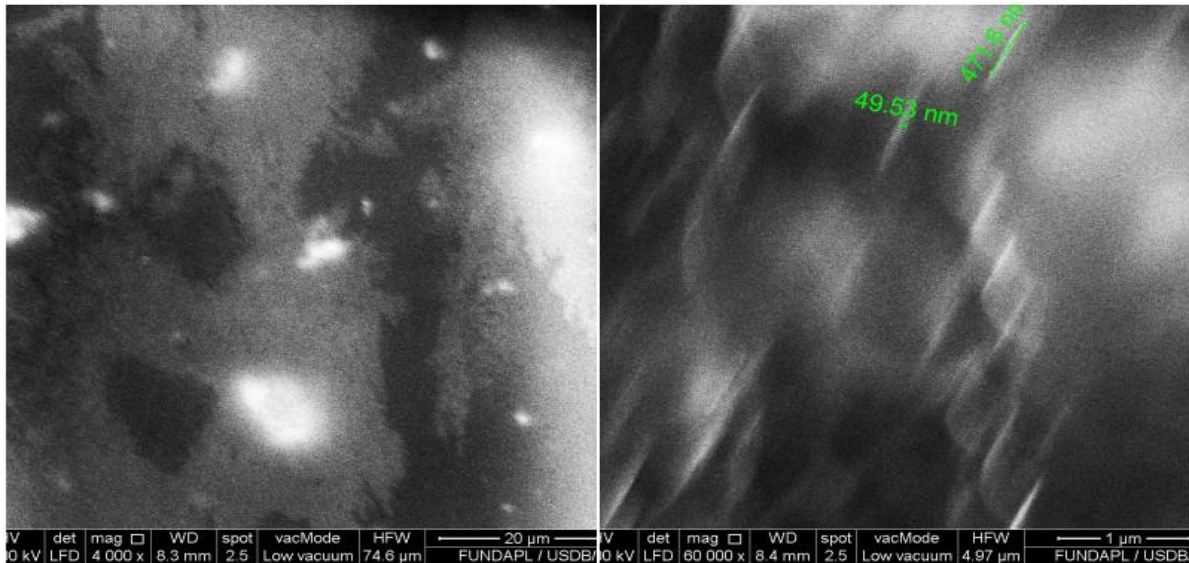


Figure III-19 : Photos MEB de 7PMMA/3PEG/ZnO.

Les particules de ZnO dans le mélange 7PMMA3PEG sont sous forme nanométrique, par contre dans le mélange 3PMMA7PEG sont sous forme micrométrique (fig. III-19). Cela peut être expliqué par la forte masse moléculaire du PMMA est qui cause une forte viscosité dans la solution colloïdale, de ce faite les nanoparticules ZnO sont isolées. Ce résultat montre que le PMMA contrôle la formation et la taille des particules ZnO dans le mélange. Le PEG influence l'augmentation et le développement homogène des tailles de particules ZnO dans le mélange [61]. Le ZnO est sous forme nano-aiguille dans le mélange 7PMMA3PEG et sous forme nodulaire dans le mélange 3PMMA7PEG.

Conclusion

IV. Conclusion

L'objectif de ce travail est la préparation de nanocomposites PMMA/PEG/ZnO ou Cellulose avec isolation de la cellulose à partir des déchets de bois.

Afin de réduire la pollution de l'environnement causé par les polymères, des tentatives sont faites pour modifier leurs structures en mélangeant ou en les combinant avec d'autres matériaux biodégradables

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au dopage d'un mélange de polymère PMMA/PEG avec deux types de phase dispersées. Un biopolymère extrait du bois «cellulose » et une phase inorganique très utilisée dans le domaine médical l'oxyde de zinc « ZnO »

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge (FTIR), la spectroscopie UV-visible et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X du bois brut et du bois traité présentent des pics caractéristiques représentant la partie amorphe (16°) et la partie cristalline (22°). Les deux diffractomètres de la cellulose obtenus par traitement DES et par traitement NaCl présentent les mêmes pics caractéristiques.

Le diffractomètre du mélange polymérique 7PEG/3PMMA présente des pics caractéristiques du PEG semi cristallin. Par contre dans le mélange 7PMMA/3PEG, on remarque l'absence de ces pics et la présence des bandes caractéristique du PMMA (amorphe).

Pour les mélanges nanocomposites PEG/PMMA/Cellulose on remarque l'absence des pics caractéristiques du PEG et de la cellulose. Cela peut être expliqué par le chevauchement qui existe entre les pics et les bandes caractéristiques des trois composants.

Pour les mélanges nanocomposites PMMA/PEG/ ZnO on remarque la présence d'un pic caractéristique montrant la présence de ZnO dans les deux nanocomposites. Dans le nanocomposite 3PMMA7PEG/ZnO, on remarque la disparition de la bande caractéristique à 16° représentant le PMMA.

Les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge (FTIR) montrent l'existence des groupements chimiques présents dans les nanocomposites préparés. Les spectres FTIR de la

cellulose obtenue par les deux traitements confirme la réussite de l'extraction. Cela peut être expliqué par la disparition des bandes caractéristiques de la lignine et l'hémicellulose.

Le spectre des mélanges PMMA/PEG montre l'absence de la bande caractéristique du groupement O-H due à l'interaction de ce dernier avec le groupement C=O du PMMA.

La spectroscopie UV-visible du spectre PEG présente une meilleure protection des ondes Ultra-violet (230-340 nm) par rapport au spectre du polymère PMMA.

La transmittance a diminué de 3% pour le premier mélange 7PMMA/3PEG et de 30% dans le deuxième mélange 3PMMA/7PEG par rapport au polymère de base.

La microscopie électronique à balayage du mélange polymérique PMMA/PEG montre que le PEG forme des morphologies fleur à l'intérieur de la matrice PMMA. Par contre, dans mélange 7PMMA/3PEG on remarque l'absence de cette morphologie et le PEG est représenté par des formes différentes. Dans les deux cas le PMMA forme la matrice.

Les mélanges nanocomposites 3PMMA/7PEG/Cellulose présentent des microparticules celluloses dispersées à l'interface entre les deux polymères. Par contre, le mélange 7PMMA/3PEG/Cellulose la dispersion de la cellulose est aléatoire.

Les nanocomposites 7PMMA/3PEG/ZnO le ZnO est sous forme nanométrique (nano aiguille) d'un facteur de forme égale à 10. Par contre dans le mélange 3PMMA/7PEG/ZnO le ZnO à une taille nanométrique et de forme nodulaire.

Références bibliographique

Références bibliographique :

- [1] Dahmoun A, GHerbi. S. (2013). Elaboration et caractérisation des nanostructure d'oxyde de zinc par le procédé chimique (CBD) Mméoire de Master Univ. Mouloud Maameri Tizi-ouzou.
- [2] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, “Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010.
- [3] Soltani Mohamed Toufik, “Introduction,” *Généralités sur les polymères*, pp. 3–13, 1953. Available: http://archives.univ-biskra.dz/bitstream/123456789/4326/3/chapitre_01.pdf.
- [4] Jean-François Fortier., “definition-1555-cellulose @ www.aquaportail.com.”. Available: <https://www.aquaportail.com/definition-1555-cellulose.html>.
- [5] Loréal Group, “oxyde-de-zinc @ au-coeur-de-nos-produits.loreal.fr.”. Available: <https://au-coeur-de-nos-produits.loreal.fr/ingredients/oxyde-de-zinc>.
- [6] W. BEKHTI, “Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro / nanostructures d’Oxyde de Zinc,” thèse de doctorat en co-tutelle univ Es-senia d'oran et Ecole doctorale Matériaux de Lyon. 2015.
- [7] De quoi se compose le bois . (s.d.). Récupéré sur Simply Science : <https://www.simplyscience.ch/fr/jeunes/decouvre/de-quoi-se-compose-le-bois?r=1>.
- [8] A. Jarriault, “Extraction des hémicelluloses de pâtes papetières pour la production de pâte à dissoudre,” thèse de doctorat univ Grenoble, 2015.
- [9] «Chimie du bois : une filière d’avenir ?» VALBIO MAG, 20 07 2018. Récupéré sur : <https://valbiomag.labiomasseenwallonie.be/news/chimie-du-bois-une-filiere-davenir-partie-12>. [Accès le 23 09 2021].
- [10] El Hadj Babacar Ly, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. thèse de doctorat Institut national polytechnique de Grenoble, 2008.
- [11] L. Xun, “Valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique par digestion anaérobie : Prétraitement fongique aérobie” INSA de Lyon, 2015.

- [12] M. Spinu, "Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris Sciences et Génie des Matériaux," 2011.
- [13] G. Schmidt and G. Schmidt "Etude de l'impact de la nature et de la préparation du combustible utilisé par des appareils domestiques de chauffage au bois sur la pollution atmosphérique particulaire," April, 2018.
- [14] Caroline. (2015). Molécules issues de la valorisation de la lignine.
- [15] J.-L. Wertz, A. Richel, and P. Gérin, "Molécules issues de la valorisation de la lignine," rapport de la société Valbiom de Belgique, 2015.
- [16] J-B.S. Tchinda, "Caractérisation et valorisation des substances extractibles de cinq essences camerounaises majeures de l'industrie du bois : Ayous, Moabi, Movingui, Padouk et Tali," these de doctorat, Univ Lorraine 2015.
- [17] M. Robert and M. Chimie, "Les solvants eutectiques comme milieu d'extraction de composés polaires bioactifs à partir de sons céréalières" .
- [18] O. Longeras, "Design and Comprehension of New Deep Eutectic Solvents." 2020.
- [19] KAL Naima, F. R. (2014). Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV.
- [20] P. Butaud, "Contribution à l'utilisation des polymères à mémoire de Thèse de Doctorat" p. 165, 2016.
- [21] L. A. R. Scientifique, "Etude du comportement mécanique et détermination des paramètres limites des tubes en PVC" 2019.
- [22] B. Nottelet, "NOUVEAUX POLYESTERS BIODEGRADABLES ET HYDROSOLUBLES A FONCTIONS CATIONIQUES Benjamin Nottelet," 2006.
- [23] CP093497, "Les polyéthylène glycols," p. 2,. Available: https://www.arc-nucleart.fr/Documents/Collections/Les_polyéthylène_glycols.pdf.
- [24] D. Fischer *et al.*, "Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol aux interfaces solides et liquides Présentée par" 2016.
- [25] Draoua, Z. (2011). Synthèse de copolymères biodégradables Tri-blocs poly (ϵ -caprolactone)- Poly(éthylène glycol)-Poly(ϵ -caprolactone) catalysée par la MagniteH+.

- [26] Les domaines d'applications de PEG, Récupéré sur www.sigmaaldrich.com:
<https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/drug-delivery/polyethylene-glycol-selection-guide>.
- [27] Rabah, A. B. (2015). étude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement thermique accéléré.
- [28] Hadjer,J.(2013). Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE) de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) irradié par des photons gamma issus de cobalt 60.
- [29] W. Rosine, S. Lago, “Etude du vieillissement des copolymères d'éthylène et de norbornène,” 2019.
- [30] Mr BOUCHENAK Abdelhak , “Etude comparative du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) soumis aux différents vieillissements Soutenu,” 2018.
- [31] Oxyde de Zinc. Récupéré sur Wikipédia: https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_zinc.
- [32] K. Zhou, “Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel,” *mémoire master, Univ. Med Khider Biskra*, 2014.
- [33] Y. G. Habba, “Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l' environnement : détection de gaz et dépollution de l' eau Yamina Ghozlane Habba To cite this version : HAL Id : tel-01619767 l' environnement : détection de gaz et dépollution de l' eau,” 2017.
- [34] Mme Aurore COLLIN, “Les nanotechnologies : applications biomédicales et réglementation en Europe,” 2019,.
- [35] Béland, “Les nanotechnologies,” *Les nanotechnologies*, 2009.
- [36] Jean-Michel GLOAGUEN, “Nanocomposites polymères/silicates en feuillets.” 2007.
- [37] “NANOCOMPOSITE.” récupéré sur www.boowiki.info
- [38] J. T. Thomassin and C. J. Jérôme, “Les nanocomposites à base de polymères : vers de nouveaux matériaux légers ultraperformants,” *Bull. la Société R. des Sci. Liège*, vol.82,pp. 143–148, 2013.

- [39] P. T. Maghnite-fe, “SYNTHESE ET CHARACTERISATIONS DE COMPOSITES POLYETHYLENEDIOXYDE THIOPHENE/MAGHNITE-Fe,” p. 84, 2010.
- [40] BARIZA, T. (2017). Elaboration et Caractérisation de nanocomposites hybrides : Oxydes métalliques/polymères.
- [41] “Analyse et Caractérisation des matériaux par Diffraction des Rayons X (DRX) en Laboratoire.” . Récupéré sur <https://filab.fr/filab-caracterise-vos-mineraux-par-drx>.
- [42] Analyse cristallographique: Diffractométrie de rayons X (DRX). (s.d.). Récupéré sur <https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-diffraction-rayons-x>.
- [43] N. R. R. Anbusagar, K. Palanikumar, and A. Ponsanmugakumar, *Preparation and properties of nanopolymer advanced composites: A review*. Elsevier Ltd., 2018.
- [44] Microscope électronique à balayage. (s.d.). Récupéré sur <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/biologie-microscope-electronique-balayage-7783/>.
- [45] Ait Ouaddour Manel, B. A. (2019). Isolation de la cellulose à partir de farine du bois et préparation des nanocomposites PMMA/cellulose et PMMA/cellulose-g-MMA. Blida.
- [46] J. S. Taurozzi, V. A. Hackley, and M. R. Wiesner, “Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment issues and recommendations,” *Nanotoxicology*, vol. 5, no. 4, pp. 711–729, 2011.
- [47] H. Sun, Y. Li, X. Wu, and G. Li, “Theoretical study on the structures and properties of mixtures of urea and choline chloride,” *J. Mol. Model.*, vol. 19, no. 6, pp. 2433–2441, 2013.
- [48] R. Alcalde, A. Gutiérrez, M. Atilhan, and S. Aparicio, “An experimental and theoretical investigation of the physicochemical properties on choline chloride – Lactic acid based natural deep eutectic solvent (NADES),” *J. Mol. Liq.*, vol. 290, p. 110916, 2019.
- [49] A. P. Abbott, “Application of hole theory to the viscosity of ionic and molecular liquids,” *ChemPhysChem*, vol. 5, no. 8, pp. 1242–1246, 2004.
- [50] Messiouri Romaiassa, O. S. (2019). Elaboration des nanocomposites à base de cellulose extraite de plantes et de déchets. Blida.
- [51] Y. F. A. Salameh, “Methods of Extracting Cellulosic Material From From Olive Pulp,” *An-Najah Natl. Univ. Fac.*, pp. 1–72, 2009.

- [52] Ahmet Sarı, C. A. (10 December 2009). Poly(ethylene glycol)/poly(methyl methacrylate) Blends as Novel Form-Stable Phase-Change Materials for Thermal.
- [53] Sunanda Sain, I. D. (27 December 2011). Synthesis and Characterization of PMMA-Cellulose Nanocomposites by In Situ Polymerization Technique. Wiley Online Library.
- [54] Tchinda, "Caractérisation et valorisation des substances extractibles de cinq essences camerounaises majeures de l'industrie du bois : Ayous, Moabi, Movingui, Padouk et Tali," *THESE EN COTUTELLE Present. POUR OBTENIR LE GRADE DOCTEUR/Ph.D, Univ. LORRAINE, Ec. Dr. Sci. Ingénierie Ressources Procédés Prod. Environ.*, no. October 2015, p. 161, 2015.
- [55] P. Penjumras, R. B. A. Rahman, R. A. Talib, and K. Abdan, "Extraction and Characterization of Cellulose from Durian Rind," *Agric. Agric. Sci. Procedia*, vol. 2, pp. 237–243, 2014.
- [56] S. Jabeen, S. Gul, A. Kausar, B. Muhammad, and M. Farooq, "An Innovative Approach to the Synthesis of PMMA/PEG/Nanobifiller Filled Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties," *Polym. Technol. Mater.*, vol. 58, no. 4, pp. 427–442, 2019.
- [57] A. Mostafaei and A. Zolriasatein, "Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 4, pp. 273–280, 2012.
- [58] B. K. Sharma, N. Khare, S. K. Dhawan, and H. C. Gupta, "Dielectric properties of nano ZnO-polyaniline composite in the microwave frequency range," *J. Alloys Compd.*, vol. 477, no. 1–2, pp. 370–373, 2009.
- [59] H. M. Zidan and M. Abu-Elnader, "Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 355, no. 1–4, pp. 308–317, 2005.
- [60] A. M. A. Al-hussam, M. Q. A. Al-gunaid, and S. M. Aqeel, "Thermal and electrical behaviors of PMMA / PEG / LiCO₄ / MWNTs blend polymer electrolyte nanocomposites," vol. 7, no. 12, pp. 796–804, 2018.
- [61] G. Murugadoss and V. Ramasamy, "Synthesis, effect of capping agents and optical properties of manganese-doped zinc sulphide nanoparticles," *Luminescence*, vol. 28, no. 1, pp. 69–75, 2013.

