

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

Acétylation de la cellulose en vue de l'élaboration de
membranes

Présenté par :

FAHIMA Abd enour

Encadré par :

Dr BOUTOUMI Hocine

Année universitaire 2015/2016

REMERCIEMENTS

Je remercie le col DEMED qui m'a autorisé le travail au sein du laboratoire organique/CRD/MDN.

Je tiens à remercier profondément le Dr BOUTOUMI qui a accepté de m'encadrer dans ce projet, de m'avoir dirigé et assisté tout au long de mon travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Melle HADJIMI qui était la première à m'offrir ses aides, je remercie également Mr BOULARIAH, Cdt Alleg qui étaient très généreux par leurs aides et ont mis tous les moyens à ma disposition.

Je remercie le Cdt BOUDOUH pour les analyses qu'il m'a effectué au sein de son laboratoire.

J'exprime ma sincère sympathie à l'équipe de DSC : Nacer, Younes, Sedik, que le souvenir des chauds débats me rappellera toujours de cette année...

Surement il y en des gens que je n'ai pas cité, d'ailleurs ils se connaissent, et connaissent que je les aime...

Je n'oublie jamais à remercier ma femme et mes deux enfants Ishak et Yakoub pour leurs patience surtout au moment de la rédaction de ce mémoire, dans ce sacré mois de Ramadan...

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figures	Page
Figure 1.1. Structure micro-fibrillaire des fibres cellulosiques	07
Figure 1.2. Morphologie des micro-fibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs.	8
Figure 1.3. Alternation des structures amorphe et cristalline d'une micro-fibrille de cellulose.	8
Figure 1.4. Structure moléculaire de la cellulose.	9
Figure 1.5. Représentation du motif de répétition β -D-anhydroglucopyranose	10
Figure 1.6. Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de cellulose	11
Figure 1.7 Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de cellulose	12
Figure 1.8. Structure cristalline de la cellulose I α triclinique (a) et I β monoclinique (b)	13
Figure 1.9. Organisation de la matière autour des micro-fibrilles de la cellulose à l'état naturel	14
Figure 3.1. plante Alpha (<i>Stipa tenacissima</i>)	23
Figure 3.2. Plante de Diss (<i>Ampelodesma mauritanicum</i>)	24
Figure 3.3. plante de Doum (<i>Chamaerops humilis</i>)	25
Figure 3.4. Broyeur mécanique : de marque RETSCH type RM100	25
Figure 3.5. centrifugeuse THERMOFISHER, type HERAEUS Labofuge200	26
Figure 3.6. le MEB/EDX FEI Quanta 650	28
Figure 3.7. XRD BRUKER D2 Phaser	29
Figure 3.8. FTIR JASCO 4200 type A	30
Figure 3.9. DSC NETZSCH DSC 204F1 Phoenix	31
Figure 4.1. Schéma global des différentes étapes d'extraction de la cellulose	35
Figure 4.2. Feuilles découpées : (a) Diss, (b) Alpha, (c) Doum	36
Figure 4.3. Feuilles broyées, (a) Alpha, (b) Diss, (c) Doum	37
Figure 4.4. Pate cellulosiques : (a) Alpha, (b) Diss, (c) Doum	39
Figure 4.5. Images MEB des fibres cellulosiques extraites d'Alpha	39
Figure 4.6. Image MEB d'une fibre cellulosique extraite de Diss	41
Figure 4.7. Image MEB des fibres cellulosiques extraites de Doum	41
Figure 4.8. Diffractogramme XRD des fibres cellulosiques extraites à base d'Alpha	43
Figure 4.9. Diffractogramme XRD des fibres cellulosiques extraites à base de Diss	43
Figure 4.10. Diffractogramme XRD des fibres cellulosiques extraites à base de Doum	44
Figure 4.11. Spectres FTIR des fibres cellulosiques de l'Alpha(a) ; et des grains de l'alpha brute(b)	44
Figure 4.12. Spectres FTIR des fibres cellulosiques du Diss(a) ; et des grains de Diss brute(b)	45
Figure 4.13. Spectre FTIR des fibres cellulosiques du Doum(a) ; et des grains de Doum brute(b)	45
Figure 4.14. Courbe DSC de l'Alpha	48
Figure 4.15. Courbe DSC de Diss	49

Figure 4.16. Courbe DSC de Doum	49
Figure 4.17. Courbes représentant les températures de transition vitreuse de la cellulose en fonction du degré de cristallinité et de la teneur en eau 18	50
Figure 5.1. Montage à reflux	53
Figure 5.2. Acétate de cellulose à base de coton	54
Figure 5.3. Fibres cellulosiques acétylées, (a) Alpha, (b)Diss, (c) Doum	54
Figure 5.4 Réaction d'estérification par un acide carboxylique	55
Figure 5.5 Réaction d'acétylation de la cellulose	55
Figure 5.6 : schémas représentant les étapes d'acétylation de fibres cellulosiques	56
Figure 5.7 Diffractogramme XRD des acétates de cellulose obtenus à base de coton	57
Figure 5.8. Diffractogramme XRD des fibres cellulosique acétylés d'Alpha	58
Figure 5.9. Diffractogramme XRD des fibres cellulosique acétylés de Diss	58
Figure 5.10. Spectre FTIR des acétates de celluloses synthétisées à base de coton	59
Figure 5.11. Spectre FTIR des fibres cellulosiques de Diss (a); et de Diss acétylées (b)	61
Figure 5.12. Spectre FTIR des fibres cellulosiques de l'alpha (a) ; et de l'Alpha acétylées (b)	62
Figure 5.13. Spectre FTIR des fibres cellulosiques de Doum (a); et de Doum acétylées (b)	62
Figure 5.14. Courbe DSC de l'acétate de cellulose à base de coton	65
Figure 5.15. Courbe DSC des acétates de cellulose à base d'Alpha	65
Figure 5.16 Courbe DSC des acétates de cellulose à base de diss	66
Figure 5.17 Courbe DSC de l'acétate de cellulose à base de doum	66

Tableaux	Page
Tableau 2.1. Propriétés mécaniques de différentes fibres végétales [7]	17
Tableau 3.1. Réactifs utilisés dans la partie pratique	26
Tableau 4.1. Les teneurs en eau des différentes plantes.	36
Tableau 4.2. Les teneurs en cendre des différentes plantes.	36
Tableau 4.3. Rendement de l'opération d'extraction de la cellulose	39
Tableau 4.4. Résultats obtenus par analyse EDX des différentes fibres cellulosiques	42
Tableau 4.5. Valeurs des indices de cristallinité des trois types de fibre cellulosique.	43
Tableau 4.6. Récapitulation des différentes bandes du spectre théorique de la cellulose	46
Tableau 5.1. Comparaison entre les indices de cristallinité des fibres de cellulose avant et après acétylation	57
Tableau 5.2. Récapitulation des différentes bandes du spectre théorique de la cellulose	59
Tableau 5.3. Les taux de substitution obtenus après acétylation	64

REFERENCES

- [1] BERLIOZ Sophie ; "Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites" ; HAL Id: tel-00266895v2, (avril 2008).
- [2] MERICQ Jean -Pierre ; "Approche intégrée du dessalement d'eau de mer : Distillation membranaire sous vide pour la réduction des rejets salins et possibilités de couplage avec l'énergie solaire" ; thèse en vue de l'obtention du doctorat de l'Université de TOULOUSE, Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement, (décembre 2009).
- [3] HADDADOU Imane, "Etude des propriétés des membranes cellulosiques issues de différentes espèces de bois algériens" ; en vue de l'obtention du diplôme de doctorat, filière: sciences et génie des matériaux, option: sciences et techniques du bois et des éco matériaux, université de BOUMERDES, (2014-2015).
- [4] HASSON ABOODY Muna ; "Extraction of Cellulose from some Industrial and Plant's Waste and its hydrolysis using new heterogeneous catalyst". A thesis Submitted to the College of Science University of Baghdad In partial Fulfillment of the Requirements of the Degree of M.Sc. In Chemistry ; (September 2013).
- [5] FLORENT Fischer ; "Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques" ; HAL Id: pastel-00002212, (May 2007).
- [6] PRIVAS Edwige ; "Matériaux ligno-cellulosiques : Elaboration et caractérisation" ; HAL Id: pastel-00933754, (jan 2014).
- [7] SALAMEH Yusra ; "Methods Of Extracting Cellulosic Material From Olive Pulp" ; Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry, An-Najah National University Faculty of Graduate Studies, Palestine ; (2009).
- [8] KOPANIA E, WIETECH A J, CIECHANSKA D ; "Studies on Isolation of Cellulose Fibres from Waste Plant Biomass" ; Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol. 20, No.6B (96), (2012), 167-172.
- [9] BOUZOUITA Sofien ; "Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel" ; HAL Id: tel-00769959, (2011).

- [10] ELAZZOUZI Samira ; "Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires" ; HAL Id: tel-00080650, (juin 2006).
- [11] DAMERDJI Amina ; "Les Orthoptéroïdes sur différentes plantes dans la région de Tlemcen (Algérie)" ; Afrique Science 8(3), (2012), 82-92.
- [12] NAZIR et al ; "Eco-Friendly Extraction and Characterization of cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches" ; BioResources 8(2), (2013), 2161-2172.
- [13] JOLY Nicolas ; "Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose" ; Thèse N°: 48-2003 pour obtenir le grade de Docteur, Spécialité: Chimie Appliquée – Chimie des Substances Naturelles; Université de Limoges, École doctorale Science – Technologie – Santé, Faculté des Sciences et Techniques, (2003).
- [14] ROSLI et al ; "Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Agave Angustifolia Fibre" ; BioResources 8(2), (2013), 1893-1908.
- [15] SZCZESNIAK Ludwik, RACHOCKI Adam, TRITT-GOC Jadwiga ; "Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder" ; Researchgate publication 225102235 from Cellulose 15, (2008), 445-451.
- [16] DAE-YOUNG kim, YOSHIHARU Nishiyama and SHIGENORI Kuga ; "Surface acetylation of bacterial cellulose" ; Springer from Cellulose vol 9, n° 3, (september 2002), 361-367.
- [17] HOCINE Tayeb ; "Acétate de Cellulose, Synthèse, Propriétés et Applications" ; Mémoire de Master en Chimie Option: Chimie Macromoléculaire; Université Abou-Bakr Belkaid –Tlemcen, (2013).
- [18] Amine BENDAOU ; "Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose" ; HAL Id: tel-01310999, (May 2016).
- [19] BAO Congyu ; "Cellulose acetate / plasticizer systems : structure, morphology and dynamics" ; HAL Id: tel-01186696, (Aug 2015).

- [20] LIN. N et al ; "Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid)" ; Reaserchgate publication: 222193460 from Carbohydrate Polymers 83 (4), (February 2011), 1834-1842.
- [21] MOLITON. J.P, VAREILLE. J.C, TEYSSIER. J.L ; "Etude par spectrométrie d'absorption infrarouge de l'interaction d'ions lourds avec un tri-acétate de cellulose" ; HAL Id: jpa-0024384, (1974).
- [22] LOO et al ; "Recycling of valueless paper dust to allow grade cellulose acetate : effect of pretreatment on acetylation" ; BioResources 7(1), (2012), 1068-1083.
- [23] DJUNED Muhammad et al ; "Synthesis and characterization of cellulose acetate from TCF Oil Palm Empty Fruit Bunch Pulp" ;BioResources 9(3), (2014), 4010-4721.
- [24] CIOLACU Diana, CIOLACU Florin and POPA Valentin I ; "Amorphous Cellulose – Structure And Characterization" ; Cellulose Chem. Technol 45 (1-2), (2011), 13-21.
- [25] METTLER TOLEDO GmbH Analytical; "DSC-Kurven interpretieren" ; UseCom 1/2000.

RESUME

Dans le but de participer à écologiser l'industrie et à valoriser les espèces végétales locales, la cellulose a été extraite de trois plantes : Alpha (*Stipa tenacissima*), Diss (*Ampelodesma mauritanicum*), Doum (*Chamaerops humilis*), en utilisant un procédé alcalin. Les produits obtenus sont caractérisés par différentes techniques d'analyse à savoir le MEB, l'EDX, la DRX, le FTIR et la DSC.

Le remplacement des fibres synthétiques comme la fibre de verre par les fibres cellulosiques dans la fabrication de membranes composites hydrophobes nécessite un prétraitement de ces fibres. L'estérification par acétylation, est l'une des méthodes efficace de traitement qu'on a appliqué sur les fibres cellulosiques extraites précédemment, les produits obtenus sont caractérisés par les mêmes techniques d'analyse de la cellulose.

ABSTRACT

In order to participate in greening industry and valorizing local plant species, the cellulose was extracted from three plants: Alpha (*Stipa tenacissima*), Diss (*Ampelodesma mauritanicum*), Doum (*chamaerops humilis*), using an alkaline process. The products obtained are characterized by different analytical techniques namely the SEM, EDX, XRD, FTIR and DSC.

The replacement of synthetic fibers such as glass fiber by cellulosic fibers in the manufacture of hydrophobic composite membranes requires a pretreatment of such fibers. The esterification by acetylation is one of the effective methods of treatment that was applied to the cellulosic fibers extracted previously. the products obtained are characterized by the same analytical techniques of the cellulose.

ملخص

من اجل المشاركة في تطوير الصناعة الايكولوجية و استغلال النباتات المحلية, تم استخراج السليلوز من ثلاث نباتات : الحلفاء (*Stipa tenacissima*) , الديس (*Ampelodesma mauritanicum*) , الدوم (*chamaerops humilis*) , باستخدام الطريقة القلوية , المنتجات المتحصل عليها , تم تحليلها بطرق تقنية مختلفة و المتمثلة في: المجهر الالكتروني الماسح (MEB) , الاشعة السينية ذات □ اقة الطيف المتشتت (EDX) , حيود الاشعة السينية (DRX) , □ يف الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) , المسعرية التفاضلية بالمسح (DSC). استبدال الالياف الاصطناعية مثل الالياف الزجاجية بواسطة الالياف السليلوزية في تصنيع الاغشية المركبة النافرة من الماء تتطلب معالجة هذه الالياف. الاسترة بالاستلة هي واحدة من الطرق الفعالة للعلاج و التي تم تطبيقها على الالياف السليلوزية المستخرجة سابقا. المنتجات المتحصل عليها تم تحليلها بنفس الطرق المستخدمة في تحليل السليلوز.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	05
CHAPITRE I : LA CELLULOSE.....	07
I.1. Introduction.....	07
I.2. Morphologie de la cellulose native.....	07
I.3. Structure chimique et réactivité de la cellulose.....	09
I.4. Polymorphisme de la cellulose.....	10
I.5. Extraction de la cellulose.....	13
CHAPITRE II : LES MATERIAUX COMPOSITES ET NANOCOMPOSITES	
A BASE DE FIBRES VEGETALES.....	16
II.1. Définition.....	16
II.2. Avantages de l'utilisation des fibres végétales comme renforts.....	16
II.3. Avantages des nano-cristaux par rapport aux micro-fibrilles.....	17
II.4. Facteurs régissant les propriétés mécaniques des composites et nano-composites à base de fibres végétales.....	18
II.5. Les modifications des interactions à l'interface: renfort/matrice.....	19
II.6. Limites de l'utilisation des renforts cellulosiques.....	21
II.7 Conclusion.....	21
CHAPITRE III : EQUIPEMENTS ET MATERIELS UTILISES.....	23
III.1. Source de cellulose.....	23
III.2. Equipements et réactifs utilisés pour la préparation des échantillons.....	25
III.3. Equipements utilisés pour la caractérisation des échantillons.....	27
III.4. Méthodes utilisées.....	32
CHAPITRE IV : PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA CELLULOSE ..	33
IV.1. Introduction.....	33
IV.2. Préparation de la cellulose à partir des plantes: Alpha, Diss, Doum.....	33
IV.3. Caractérisation des produits obtenus.....	40
CHAPITRE V : ACETYLATION DES FIBRES CELLULOSIQUES.....	51
V.1. Introduction.....	51
V.2. Acétylation de la cellulose.....	52
V.3. Caractérisation des produits obtenus.....	54
CONCLUSION.....	67

INTRODUCTION

La cellulose est l'un des polymères naturels abondant dans la nature, son utilisation connaît un essor sans précédent pour des raisons d'épuisement de pétrole et pour des raisons écologiques. De nombreuses études se sont lancées pour la recherche de méthodes d'extraction efficaces et moins coûteuses de cellulose de différentes plantes de la biomasse, leur but principal était d'extraire avec un rendement élevé. Mais avec le temps, des études se sont lancées profondément sur la structure de la cellulose et sa fonctionnalisation et des applications diverses de la cellulose et de ses dérivées se sont apparues, en commençant par la pâte à papier, en passant par les textiles et les plastiques à base de cellulose et de ses dérivées et en arrivant aux matériaux composites à base de fibres végétales. Le caractère biodégradable, renouvelable et le recyclage aisé des fibres végétales sont les plus grands atouts de ces renforts dans les matériaux composites. Elles sont abondantes et à coût relativement modéré. Il existe une grande variété de renforts possibles à l'échelle mondiale dont certains ont des propriétés mécaniques qui peuvent atteindre celles des fibres de verre tout en conservant une densité plus faible [1]. Contrairement aux autres fibres utilisées traditionnellement comme renfort, la cellulose possède une structure en grande partie cristalline. La présence de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires ainsi que la cohésion amenée par des liaisons de van der Waals expliquent la rigidité des micro-fibrilles de cellulose.

Un des aspects importants des fibres est leur grand degré de variabilité tant du point de vue des propriétés que du point de vue morphologique. Cette variabilité existe entre les origines botaniques mais entre les espèces provenant d'une même origine. Par exemple, la porosité de la fibre est un bon exemple de diversité. La fibre de palmier a une porosité de 10% alors que le coton peut atteindre une valeur de porosité supérieure à 90% [1]. A partir de ce moment on a commencé de différencier entre les plantes, de les étudier une par une et on a cessé de les voir uniquement comme source de cellulose sans distinction entre elles.

Ce travail sera divisé en deux parties, une partie théorique dans laquelle on présente une vue générale sur la structure de la cellulose, sa morphologie, les méthodes de son extraction...d'un côté, et d'un autre côté on parlera des fibres cellulosiques comme renfort dans les matériaux composites, leurs diversités en fonction de leurs origines, les différents traitements qu'ils doivent subir pour une meilleure adhérence et dispersion dans les différentes matrices ...ect.

Une partie pratique qui sera consacré en premier lieu à l'extraction des fibres cellulosiques à partir de trois plantes qui poussent en Algérie, il s'agit du Diss(*Ampelodesma mauritanicum*) et du Doum(*Chamaerops humilis*) qui poussent dans le nord, et de l'alpha(*Stipa tenacissima*) originaire du sud, avec une caractérisation de ces fibres; en deuxième lieu, un essai de fonctionnalisation de ces fibres avec une acétylation sera effectué sur les fibres de coton puis sur les autres fibres et les produits obtenus seront caractérisés et comparés entre eux.

A la fin je rappelle que ce travail est une partie d'un projet de doctorat qui vise à la mise en œuvre d'un filtre à base de cellulose extraite de plantes locales, ce filtre sera utilisé dans la distillation membranaire et donc il doit être hydrophobe, perméable et avoir une importante pression d'intrusion [2], ceux sont ces qualités qui sont ciblées par ce projet de doctorat et c'est aux étudiants d'essayer de les atteindre avec les matériaux composites à base de fibres cellulosiques, mon travail n'est qu'un début...

CHAPITRE I

LA CELLULOSE

I.1. Introduction

La première description de la cellulose remonte à 1838, par ANSELME PAYEN qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de PAYEN [3].

Les chaînes de cellulose sont synthétisées biologiquement par des enzymes et déposés d'une manière continue et sont assemblés pour former des micro-fibrilles qui à leurs tours sont assemblés pour former des fibres. La quantité de cellulose diffère d'une plante à l'autre. Le coton contient la plus grande quantité (90-99%), le bois (40-50%), le jute (60-70%) et les fibres de lin (80%) [4].

I.2. Morphologie de la cellulose native

Sur la base des observations par microscopie électronique, il est aujourd'hui admis que la microfibre est l'élément structural de base des fibres cellulosiques, constitué de chaînes parallèles les unes aux autres. [5, 6]. (Voir figure 1.1)

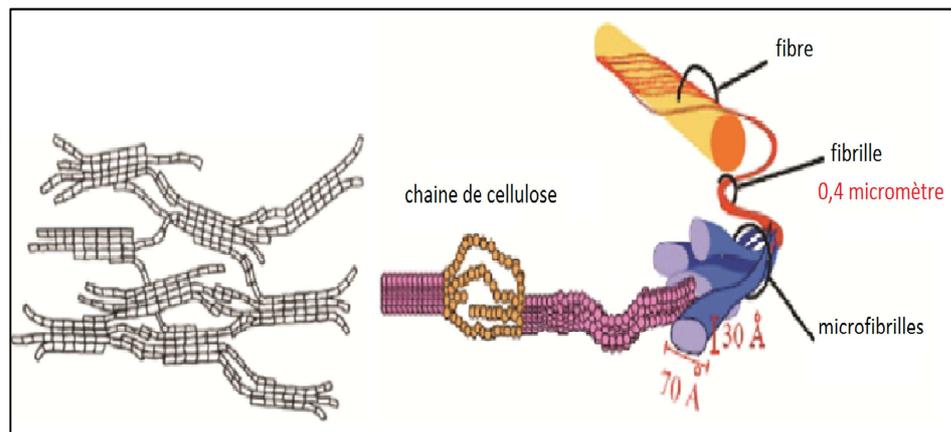


Figure 1.1. Structure micro-fibrillaire des fibres cellulosiques.

Les micro-fibrilles présentent des largeurs, des longueurs, des formes et des cristallinités qui peuvent varier suivant l'origine de la cellulose, elles sont toujours nettement plus longues que larges. La largeur des micro-fibrilles peut varier de 2-3 nm dans les parois des cellules des tissus primaires de certaines plantes à 60 nm chez certaines algues. La section des micro-fibrilles peut être carrée ou ayant la forme d'un losange qui

devient biaisé après hydrolyse (SASSI et CHANZY, 1995; REVOL et al, 1992 ; VAN DAELE et al, 1992 ; SUGIYAMA et al, 1992). Les caractéristiques morphologiques de micro- fibrilles de différentes origines sont représentées sur la figure 1.2 [1].

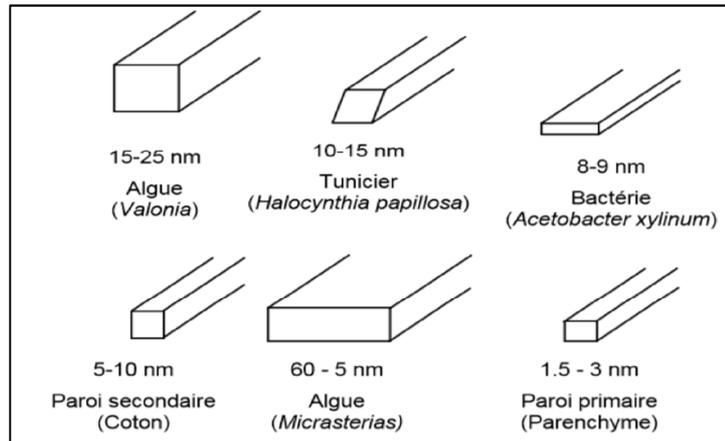


Figure 1.2. Morphologie des micro-fibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs.

Des études menées à l'échelle sub-microscopique ont souligné le caractère discontinu des micro-fibrilles, Le confinement des micro-fibrilles lors de leur biosynthèse génère des torsades distribuées le long de la chaîne. Dans ces zones, l'organisation cristalline est détruite. C'est le caractère périodique de cette distribution de zones amorphes qui gère la taille estimée des micro-fibrilles hydrolysées (NISHIYAMA et al, 2003) [1]. (Voir figure 1.3).

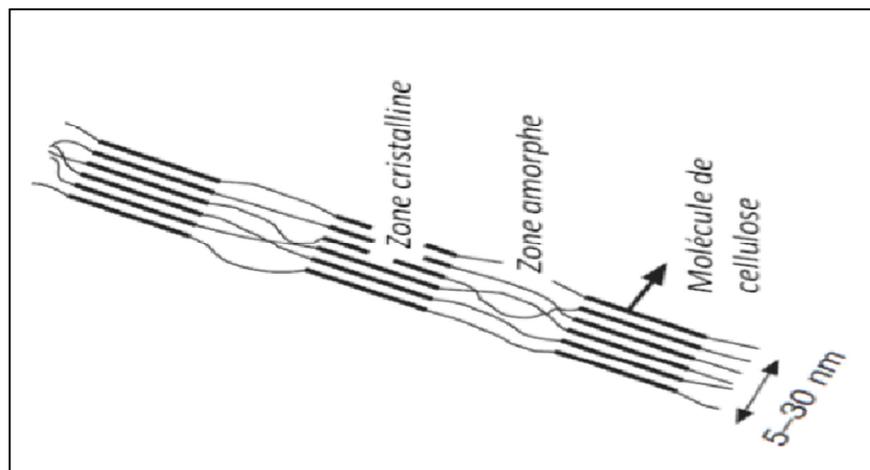


Figure 1.3. Alternation des structures amorphe et cristalline d'une micro-fibrille de cellulose.

I.3. Structure chimique et réactivité de la cellulose

La formule brute exacte de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) a été déterminée par WILLTATTER et ZECHMEISTER (1913) [1,5].

La cellulose est un homopolymère constitué d'unités D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4). Les deux extrémités des chaînes de cellulose ne sont pas équivalentes chimiquement. Une extrémité est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C₄. L'autre extrémité est une unité D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre: Cette extrémité est appelée réductrice car elle a la capacité de réduire des ions Cu^{2+} dans une solution de Fehlings en ions Cu^+ . Cela confère à la cellulose native une certaine polarité chimique [5,6]. (Voir figure 1.4)

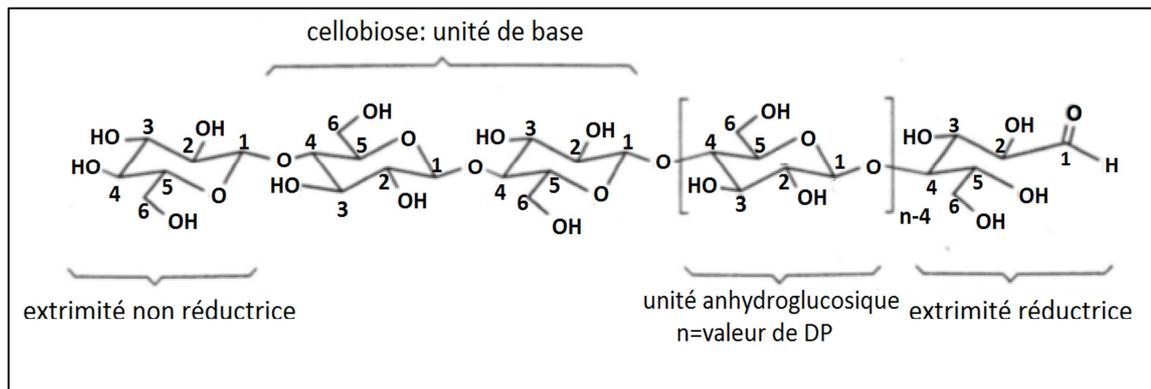


Figure 1.4. Structure moléculaire de la cellulose.

Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles libres : deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3 et un alcool primaire sur le carbone 6. Les substituants sur le cycle ainsi que les liaisons glycosidiques sont dans les positions équatoriales et les atomes d'hydrogènes en positions axiales [5,6]. (Voir figure 1.5)

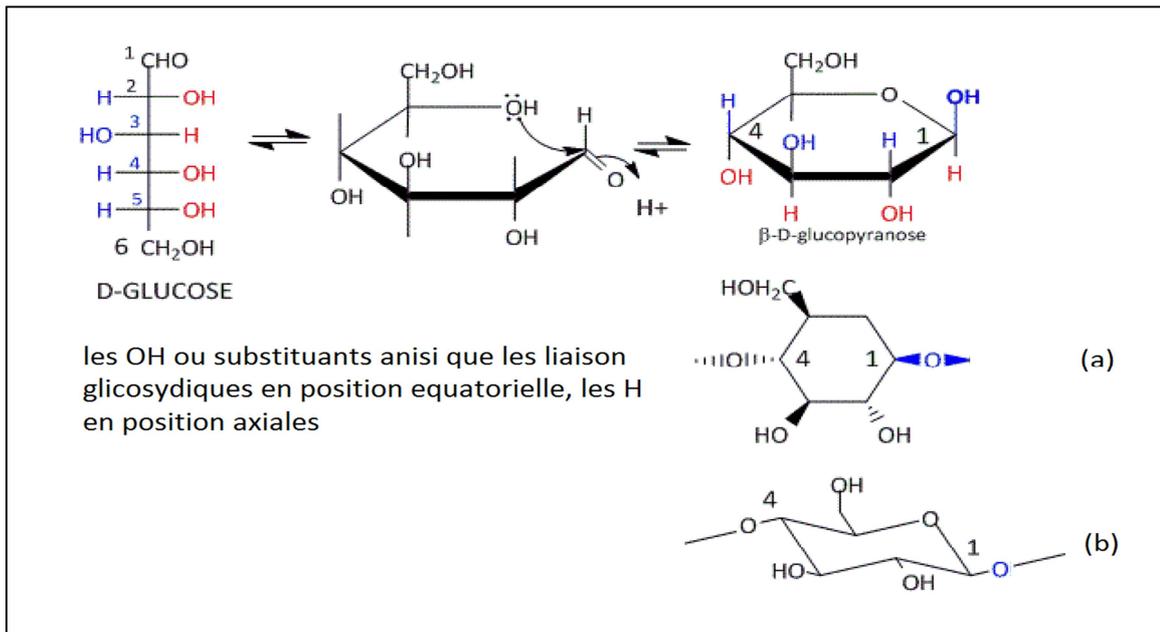


Figure 1.5. Représentation du motif de répétition β -D-anhydroglucopyranose
(a) représentation deux dimension, (b) représentation trois dimension

La réactivité de ces fonctions diffère selon la nature de la réaction envisagée. Par exemple, dans le cas d'une réaction d'éthérisation, le O_2 -H est le plus réactif, suivi du O_3 -H. Pour une réaction d'estérification, l'hydroxyle primaire O_6 -H démontre la plus grande activité. Cependant, deux paramètres influencent cette réactivité ; d'une part, étant que la cellulose est une macromolécule, il y a souvent une gêne stérique entre les fonctions hydroxyles et les réactifs ; d'autre part, l'existence de zones amorphes (facilement accessibles) et de zones cristallines (peu accessibles) affecte grandement la réactivité. En conséquence, il est souvent nécessaire de soumettre la cellulose à un prétraitement afin de modifier sa structure cristalline et la rendre plus réactive. Ce sont grâce à diverses réactions chimiques de substitution des fonctions hydroxyles que l'on prépare les dérivés cellulosiques. Un des plus connus d'entre eux, l'acétate de cellulose est préparé selon une réaction d'estérification. [1, 5].

I.4. Polymorphisme de la cellulose

La présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons van der Waals est établi entre les feuillettes de chaînes (FRENCH et al., 1993). Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C_3 d'un cycle et l'oxygène du carbone 5 du cycle adjacent. Il

peut également y avoir une interaction entre l'oxygène porté par le groupement OH primaire du carbone C₆ et l'hydrogène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO du carbone 6 et l'oxygène du carbone 3 d'un cycle d'une unité voisine. (Voir figure 1.6) [1].

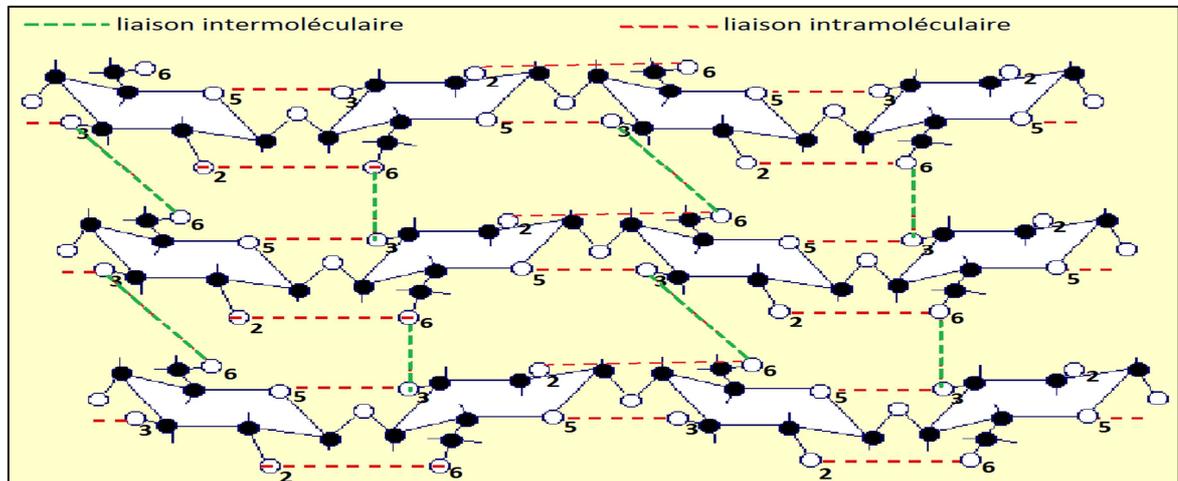


Figure 1.6. Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de cellulose.

Quatre organisations cristallines principales ont été identifiées pour la cellulose et nommées de I à IV. Chacun de ces allomorphes peut être identifié par son spectre caractéristique de diffraction aux rayons X. des sous-groupes de ces quatre familles allomorphiques ont été identifiés grâce aux progrès réalisés dans la caractérisation de l'ultrastructure de la cellulose (I α , I β , II, III_I, III_{II}, IV_{II}, IV_I) [3].

La cellulose, dans la majorité des végétaux, se présente sous la forme de Cellulose I où les chaînes sont placées de manière parallèle. Or, cet état est métastable, la cellulose II est la forme la plus stable thermodynamiquement (voir figure 1.7). Cette structure possède des chaînes de glucopyranose placées de manière antiparallèle, ce qui permet d'avancer le fait que la cellulose est un biopolymère polymorphe. Les autres formes polymorphiques de la cellulose possèdent deux configurations : une parallèle (III_I et IV_I) et une antiparallèle (III_{II} et IV_{II}). Le passage d'une polymorphie à une autre n'est pas toujours réversible [3].

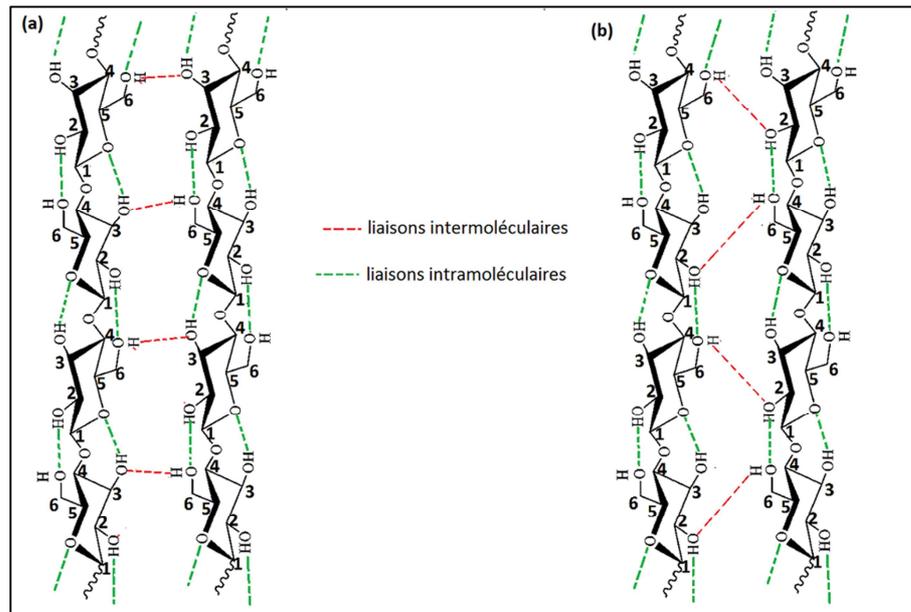


Figure 1.7 Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculeaires de cellulose
(a) liaisons parallèles-cellulose I ; (b) liaisons anti-parallèles-cellulose II-

La cellulose II est obtenue par régénération à partir de solutions ou par traitement de la cellulose I dans une solution de soude. Ce dernier procédé s'appelle mercerisation du nom de son inventeur MERCER en 1844 [1]. La Cellulose III (III_I et III_{II}) est majoritairement obtenue par un traitement à l'ammoniaque ou en présence d'amine à partir de cellulose I et II respectivement. La cellulose IV (IV_{II} et IV_I) est produite à partir d'un traitement de la cellulose III (I et II) dans le glycérol à 260°C [3].

Les études structurales basées sur l'utilisation des méthodes spectroscopiques ont révélé que la cellulose naturelle (native) cristallise sous deux formes polymorphiques : $I\alpha$ et $I\beta$, la dernière étant thermodynamiquement plus stable [3]. la transformation de la phase $I\alpha$ en $I\beta$ est irréversible et peut être induite par un traitement hydrothermal à 260°C (YAMAMOTO et al.,1989), dans des solvants organiques ou de l'hélium (DEBZI et al., 1991), par hydrolyse (ATALLA et al., 1985) [1]. Ces deux formes possèdent une structure secondaire identique mais leur structure tertiaire est différente. En effet, la forme α peut être indexée par une maille triclinique à une chaîne avec $a = 0,674$ nm, $b = 0,593$ nm, $c = 1,036$ nm, $\alpha = 117^\circ$, $\beta = 113^\circ$ et $\gamma = 81^\circ$. Quant à la forme β , elle se caractérise par une maille monoclinique à deux chaînes où $a = 0,801$ nm, $b = 0,817$ nm, $c = 1,036$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 97,3^\circ$ (Figure 1.8) [3]. D'après ATALLEA et al (1999), la cellulose du bois et du coton possèdent principalement la forme $I\beta$, alors que les organismes primitifs comme les

bactéries produisent majoritairement de la cellulose I α [1,3]. Pour les micro-fibrilles de pâte de bois par exemple, la phase I β est majoritaire avec une fraction d'environ 64% [1].

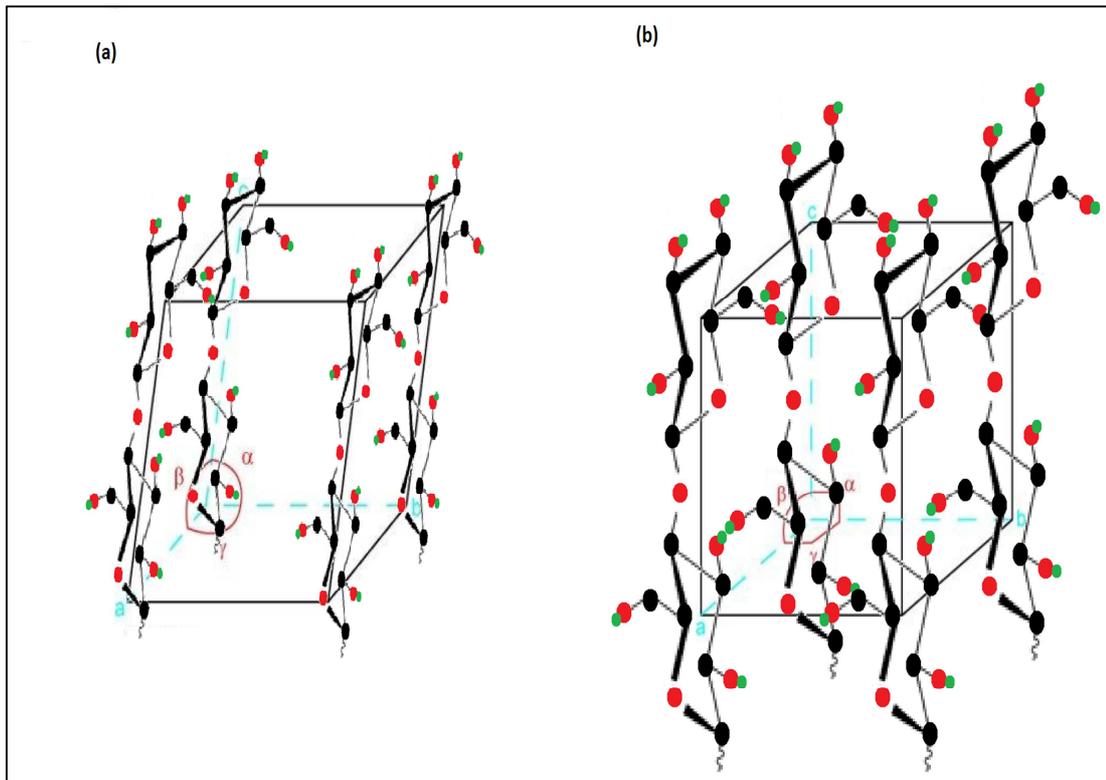


Figure 1.8. Structure cristalline de la cellulose I α triclinique (a) et I β monoclinique (b)

(a) Cellulose I α , Maille monoclinique $a = 0.674$ nm, $b = 0.593$ nm, $c = 1.036$ nm ; $\alpha = 117^\circ$, $\beta = 113^\circ$ et $\gamma = 81^\circ$

(b) Cellulose I β , Maille triclinique $a = 0.801$ nm, $b = 0.817$ nm, $c = 1.036$ nm ; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 97.3^\circ$

I.5. Extraction de la cellulose

Les fibres végétales naturelles peuvent être décrites comme des composites où les fibrilles de cellulose jouent le rôle de renfort dans une matrice composée principalement d'hémicelluloses et de lignine (Figure 1.9). Les fibres végétales, quelle que soit leur origine, arbres ou plantes annuelles, ont toutes la même structure de base. L'épiderme des plantes est recouvert de strates lipophiles appelées « cuticule », qui forme un revêtement, souple, imperméable à l'eau mais permettant les échanges gazeux. La cuticule est un édifice complexe hydrophobe formée d'un polyester, de cutine, et de cires riches en acide et alcool à longue chaîne, rend totalement hydrophobe la surface des fibres. Les cires sont totalement imperméables à l'eau et au gaz et permettent de limiter les pertes d'eau de la plante [6].

La cellulose dans sa forme native est distribuée dans tout le règne végétal. Les fibres de coton sont 98% cellulose, par contre le bois est de 40-50% cellulose, la cellulose peut être aussi extraite de différentes autres plantes comme : épi ou tige de maïs, enveloppes de grains de sojas, d'avoine ou de riz, paille de blé, canne à sucre, pâte de betterave à sucre, bambou, et les fibres de jute, de lin, de ramie. L'isolation de la cellulose du bois est plus difficile que son isolation de toutes ces sources, généralement cette isolation est effectuée par le pulping process [7].

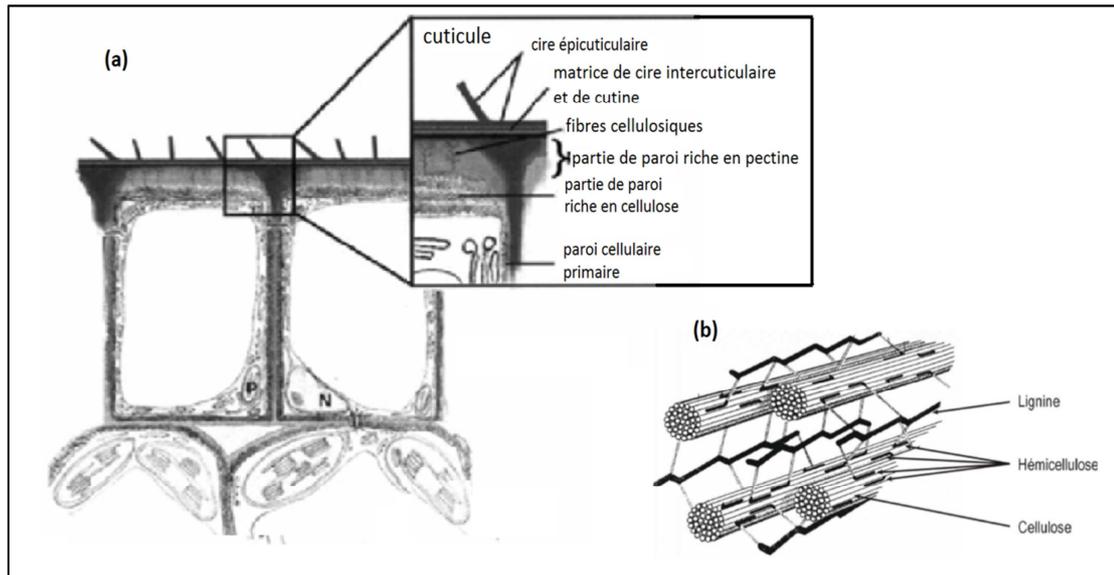


Figure 1.9. Organisation de la matière autour des micro-fibrilles de la cellulose à l'état naturel

I.5.1. Pulping Process [7,8].

Le pulping process introduit le traitement de bois avec des produits chimiques dans des solutions aqueuses à température et pression élevée, il y a deux type de pulping : kraft pulping et sulfite pulping

1. procédé de Kraft (procédé alcalin): dans ce procédé le bois est traité dans une solution de sulfite de sodium à température et pression élevée. Les produits obtenus sont la pâte séparée et la solution qui contient la lignine et l'hémicellulose dégradées. Parmi les inconvénients de ce procédé par rapport au procédé sulfite il y a la formation de gaz nuisibles à l'environnement, un rendement moins élevé et une pâte plus sombre.

2. procédé de Sulfite (procédé acide): ce procédé se base sur l'acide sulfureux (H_2SO_3) et l'ion bisulfate pour casser la liaison entre la cellulose et la lignine.

La cellulose produite par le pulping process contient des petites quantités de lignine qui cause sa couleur brune, des purifications de cette cellulose sont réalisées dans plusieurs étapes connues comme opérations de blanchiment ou d'extraction alcaline.

I.5.2. Blanchiment de pâte [7,8]

Le pulping process est arrêté après la dissolution de 90% de la lignine, puis suivi d'une étape de délignification par oxygène, après cette étape, environ 1,5% de lignine reste comme impureté dans la pâte qui contient un grand nombre de chromophores et qui sont relevé par d'autres étapes de blanchiment. Le blanchiment de cellulose est désirable pour augmenter le contraste, la résistance, la clarté du papier ; en plus pour son utilisation dans le domaine agroalimentaire comme emballage d'aliments. Le blanchiment est réalisé dans plusieurs étapes successives qui peuvent atteindre des fois douze étapes : dioxyde de chlore (ClO_2), peroxyde d'hydrogène, ozone et/ou acide par acétique, chlore, hypochlorite, hydroxyde de sodium concentré tout en intervenant par une d'extraction alcaline après chaque étape de blanchiment.

CHAPITRE II

LES MATERIAUX COMPOSITES ET NANOCOMPOSITES A BASE DE FIBRES VEGETALES

II.1. Définition

Les matériaux composites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : l'une continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase : le renfort appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice. Les nano-composites sont définis comme des matériaux biphasés constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersées des nano-charges (particules dont au moins l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique) [1,9].

II.2. Avantages de l'utilisation des fibres végétales comme renforts

- Le caractère biodégradable, renouvelable et le recyclage aisé des fibres végétales sont les plus grands atouts de ces renforts. Elles sont abondantes et à coût relativement modéré.

- La cellulose possède une structure en grande partie cristalline. La présence de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires ainsi que la cohésion amenée par des liaisons de van der Waals expliquent la rigidité des micro-fibrilles de cellulose.

- La cellulose cristalline est l'un des polymères à module d'élasticité le plus élevé, les valeurs de module obtenues par modélisation moléculaire sont fortement influencées par le nombre de liaisons hydrogène considéré dans le modèle. TASHIRO et KOBAYASHI (1991) trouve un module variant de 70 GPa pour des modèles ne prenant pas en compte les liaisons hydrogènes à 163 GPa pour des modèles avec liaison hydrogène [1].

- La grande variabilité des fibres cellulosiques tant du point de vue des propriétés que du point de vue morphologique. Cette variabilité existe entre les différentes espèces botaniques dont certaines ont des propriétés mécaniques qui peuvent atteindre celles des fibres de verre tout en conservant une densité plus faible (voir tableau 2.1).

Tableau 2.1. Propriétés mécaniques de différentes fibres végétales [1]

Fibre	Densité (g/cm³)	Elongation (%)	Résistance en traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Références
Coton	1,5-1,6	7,0-8,0	287-597	5,5-12,6	BISANDA, ANSELL, 1992 ; SRIDHAR, BASAVARAJAPPA, 1982; ZERONIAN, 1991
Jute	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5	BISANDA, ANSELL, 1992 ; SHAN, LAKKARD, 1981; SRIDHAR, BASAVARAJAPPA, 1982; ROE, ANSELL, 1985)
Lin	1,5	2,7-3,2	345-2000	27,6 - 80	SRIDHAR, BASAVARAJAPPA, 1982
Chanvre		1,6	690		UGBOLUE, 1990
Ramie	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128	SRIDHAR, BASAVARAJAPPA, 1982; ZERONIAN, 1991
Sisal	1,5	2,0-2,5	511-635	9,4-22,0	BISANDA, ANSELL, 1992 ; SRIDHAR, BASAVARAJAPPA, 1982; KHAZANCHI et al., 1990
Coco	1,2	30,0	175	4,0-6,0	BISANDA, ANSELL, 1992 ; KHAZANCHI et al., 1990

- Elles présentent également l'intérêt de pouvoir se travailler avec les technologies du textile (tissage) ; de plus, elles ne sont pas abrasives ce qui assure une durée de vie plus longue des outillages même pour des taux de charges élevées [1].

II.3. Avantages des nano-cristaux par rapport aux micro-fibrilles

Les micro-fibrilles de cellulose sont des objets dont la largeur peut varier de 2 à 3 nm dans les parois des cellules végétales, à 30 nm chez certaines algues et la longueur est de plusieurs micromètres. Les whiskers ou nano-cristaux sont obtenus par élimination des parties amorphes par hydrolyse acide des micro-fibrilles. Ils présentent des sections très proches de ces dernières mais une longueur plus faible. Les matériaux composites renforcés par des nano-charges ont conduit à des améliorations remarquables de propriétés par rapport à celles des matériaux composites présentant des charges micrométriques (NOVAK, 1993; MARK, 1996). Cette amélioration est due à la combinaison d'une importante surface inter-faciale et de distances inter-particulaires très courtes.

Le couplage entre la très importante surface offerte par les nano-charges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la charge, et permet des améliorations des propriétés de traction et de la dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observé avec l'augmentation du facteur de forme des particules (FLANDIN et al., 2000). A titre d'exemple, les whiskers de cellulose dont le facteur de forme peut atteindre 100 présentent un seuil de percolation à 1% (v/v). Des améliorations des propriétés mécaniques de traction et des propriétés de barrière ont été rapportées ainsi que des diminutions d'absorption de solvant et des améliorations de stabilité thermique et de tenue au feu (OKADA et USUKI, 1995; GIANNELIS, 1996).

Les nano-renforts à haut facteur de forme présentent de nombreux intérêts ; ils offrent une surface de contact importante avec la matrice pour de faibles fractions volumiques et seront donc d'autant plus efficaces pour le renforcement mécanique. Les whiskers ont un pouvoir renforçant exceptionnel et, lorsque le procédé de mise en œuvre le permet, forment un réseau rigide (lié par des liaisons hydrogène) particulièrement efficace, notamment à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la matrice. De par leur facteur de forme particulièrement élevé et leur structure semi-cristalline, ils possèdent de bonnes propriétés de flexibilité.

II.4. Facteurs régissant les propriétés mécaniques des composites et nano-composites à base de fibres végétales

- a- Dispersion des renforts dans la matrice : Ce paramètre est particulièrement délicat pour les fibres d'origine végétale car elles présentent de par leurs nombreuses liaisons hydrogènes, une forte tendance à l'agrégation qui se traduit par des zones de faiblesse mécanique [10].
- b- Morphologie du renfort : la forme et la taille des fibres définissent la surface inter-faciale entre matrice et charge et gouvernent leur état de dispersion, des fibres longues seront plus difficiles à disperser que des fibres courtes. En revanche, des fibres de longueurs trop faibles impliquent une surface de contact entre les fibres et la matrice trop réduite pour assurer un bon transfert des contraintes (GATENHOLM, 1997) [1].
- c- l'interaction renfort/matrice : de bonnes propriétés d'adhésion doivent exister à l'interface pour que l'effort soit transmis de façon efficace de la matrice aux fibres (GEORGE et al., 2000) [1] et obtenir ainsi des composites avec de

bonnes propriétés mécaniques (résistance, rigidité...). Ce dernier point est particulièrement délicat pour les renforts d'origine végétale car ils présentent une polarité élevée ce qui les rend peu compatibles avec la plupart des polymères utilisés traditionnellement qui présentent le plus souvent un caractère apolaire. Des modifications chimiques ou physiques sur ces renforts sont donc souvent requises pour obtenir des composites de qualité [10].

II.5. Les modifications des interactions à l'interface: renfort/matrice

Pour pallier au manque d'adhésion à l'interface entre les constituants, des modifications peuvent se faire soit au niveau de la fibre, soit au niveau du polymère lui-même (WESTERLIND et BERG, 1988 ; BELGACEM et al., 1994) [1].

Les différents traitements pouvant être appliqués améliorer les propriétés d'interface fibre/matrice, sont généralement classés en deux catégories : physiques et chimiques [9].

II.5.1. Les traitements physiques [9].

a. Traitement plasma

Pendant le traitement plasma, le substrat est bombardé par des particules de haute énergie se déplacement dans le flux de plasma. Selon le type et la nature de ces particule, les propriétés de surface telles que la rugosité, la mouillabilité et la chimie de surface du substrat peuvent être modifiées sans avoir recours à des produits chimiques ou des solvants (LEE et al., 2011). Généralement, les traitements plasma modifie la surface des fibres naturelles par altération ou élimination des couches de surface faiblement attachée et la formation de nouveaux groupes fonctionnels (fonctionnalisation et réticulation) (SABHARWAL et al., 1993). Ceci a pour conséquence d'augmenter l'adhésion au niveau de l'interface entre la fibre et la matrice

b. Traitement corona

Cette technique est basée sur l'utilisation d'une haute tension (1500V) à haute fréquence entre deux électrodes. L'air ionisé et les électrons sont accélérés et réagissent ainsi avec les surfaces adjacentes. Dans les cas des fibres de cellulose, le traitement corona entraine une augmentation de l'énergie de surface, de l'acidité et de la basicité ainsi que le rapport de quantité d'oxygène et de carbone (O/C) (DONG et al, 1992). Pour des niveaux

de puissance de plus en plus élevés, BELGACEM et al (1994), ont observé des améliorations des propriétés mécaniques des composites cellulose/polypropylène. Des résultats similaires ont pu être observés dans un travail récent par RAGOUBI et al (2010), en traitant des fibres de chanvre en vue de les incorporer dans une matrice polypropylène.

c. Le traitement thermique de séchage

Le séchage des fibres naturelles avant leur mise en œuvre est un facteur important. Les quantités d'eau contenues dans les fibres sont parfois élevées et agissent comme agent de séparation entre la fibre et la matrice au niveau de l'interface (BLEDZKI et GASSAN, 1999). De plus, lors de la mise en œuvre, l'évaporation de l'eau crée des vides dans les composites et conduit ainsi à la formation d'un réseau de défauts aléatoirement réparti et à de faibles propriétés mécaniques. Dans les cas des thermodurcissables, les températures de réaction dépassent généralement la température d'évaporation de l'eau. Aussi, les thermoplastiques sont mis en œuvre à des températures largement au-dessus de 100°C. Dans ces deux cas, la présence de l'eau ou bien de sa vapeur favorise la formation de vides et de mauvaises propriétés inter-faciales et macroscopiques.

II.5.2. Traitements chimiques [9].

L'utilisation de produits chimiques pour traiter les fibres naturelles et/ou la matrice permettent d'améliorer les propriétés d'interface fibre/matrice. Deux voies peuvent être envisagées lors des traitements : traitement des fibres ou application d'agent de couplage.

a. Traitement des fibres

Le traitement des fibres le plus couramment utilisé est la mercerisation. Il s'agit d'un traitement à la soude concentrée, une méthode ancienne largement adoptée dans le domaine du textile. Ce prétraitement entraîne des changements dimensionnels, morphologiques et mécaniques des fibres (QIN et al 2008). Ceci peut faciliter l'adhérence mécanique en plus d'une meilleure imprégnation de la résine. Cependant, l'hydroxyde de sodium sous certaines proportions a tendance à faire diminuer la cristallinité des fibres. L'amélioration de leurs propriétés mécaniques dépend étroitement de la conservation de leur cristallinité (MWAIKAMBO et al 2000).

b. Agent de couplage

Les agents de couplage dans les composites à renfort naturel jouent un rôle très important dans l'amélioration de la compatibilité et l'adhésion entre les fibres naturelles polaires et des matrices polymères non-polaires. La surface de la fibre est traitée avec un composé, qui forme un pont de liaisons chimiques entre les fibres et la matrice (BLEDZKI and GASSAN 1999). Les agents de couplage sont classés en trois groupes ; organiques, inorganiques et organiques- inorganiques. Les plus populaires sont les isocyanates, les silanes, et les copolymères-anhydrides modifiés, tels que le MAPP et l'anhydride acétique.

II.6. Limites de l'utilisation des renforts cellulosiques [1].

Les fibres végétales présentent cependant plusieurs verrous techniques majeurs qui limitent leur utilisation massive dans les matériaux composites :

- Elles ne sont pas fabriquées par un processus industriel traditionnel et le manque de reproductibilité quant à leurs propriétés est un frein important à leur diffusion.
- Elles présentent une grande affinité avec l'eau et une perte drastique de leurs propriétés mécaniques est observée en présence d'eau.
- Elles sont difficiles à disperser dans des polymères apolaires et présentent souvent des problèmes de compatibilité à l'interface.
- Elles présentent des propriétés thermiques plus faibles par rapport aux autres fibres utilisées comme renfort. pour la cellulose cristalline, elle peut supporter jusqu'à 250°C; La plupart des fibres naturelles perdent de leur rigidité dès 160°C et aux alentours de 200°C, une diminution du degré de polymérisation de la cellulose est observée. (KIM et al 2001). Ces propriétés thermiques limitent l'utilisation des fibres cellulosique en tant que renforts de polymères nécessitant des températures de mise en œuvre supérieures à 250°C (polyamides, polyesters, polycarbonates ...).

II.7 Conclusion

Les fibres naturelles ainsi que leurs composites trouvent une large gamme d'applications dans différents domaines tels que l'industrie automobile et le bâtiment, l'optimisation des propriétés des composites à renfort naturel et la recherche de nouvelles applications intéressent non seulement le monde scientifique mais aussi le monde industriel. Les investissements engagés dans cette vision sont supportés essentiellement par plusieurs constructeurs automobiles qui trouvent dans ces matériaux de grands intérêts à la

fois économiques et écologiques et pour une partie un aspect marketing. Comparées aux pièces composites en fibres de verre et aux polymères non renforcés, les pièces en fibres naturelles dans les automobiles possèdent de meilleures propriétés mécaniques, des densités particulièrement faibles et des coûts de production bas. Le coût d'obtention de fibres naturelles est trois fois inférieur à celui des fibres de verre, quatre fois plus faible que les fibres d'aramide, et cinq fois inférieur au coût de fibres de carbone (BLEDZKI et GASSAN, 1999) [9]. La partie pratique de cette thèse est une recherche d'optimisation des propriétés des fibres cellulosique extraites de trois plantes originaires d'Algérie (alpha, Doum, Diss) par acétylation, afin de leurs trouver une application dans le domaine de la distillation membranaire.

CHAPITRE III

EQUIPEMENTS ET MATERIELS UTILISES

III.1. Source de cellulose

III.1.1. Alpha (*Stipa tenacissima*) : c'est une plante pérenne comprenant une partie souterraine, capitale pour la régénération, et une partie aérienne, celle qui est récoltée et atteint 1 mètre de hauteur, c'est une plante rhizomateuse qui forme des touffes.

La longueur des limbes varie de 25 à 120 cm, les longueurs moyennes varient de 40 à 60 cm. Le limbe est pendant la période végétative étalé rubané et de couleur vert-foncée mais sous l'effet de la sécheresse la teinte verte devient blanchâtre. Les feuilles d'alfa persistent et durent au moins deux ans (BENSTITI, 1974). (Voir figure 3.1).



Figure 3.1. Plante Alpha (*Stipa tenacissima*)

La position systématique de cette espèce est :

Ordre: *Poales*, Famille: *Poaceae*, Genre espèce: *Stipa tenacissima*

L'alfa résiste à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, au-dessous de $1\text{ à }3\text{ }^{\circ}\text{C}$, la plante se met en état de vie latente, l'optimum de développement pour elle se situe entre $19\text{ à }25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de température moyenne annuelle (BENSTITI, 1974), elle se trouve dans les stations à sols généralement peu profonds (10-15cm). Selon KAABECHE (1990), l'alfa se développe sur des sols squelettiques secs à texture limono-sableuse.

L'alfa est une plante utilisée pour ses fibres. On en tire une pâte à papier recherchée. Les fibres tirées de ses feuilles peuvent, une fois filées, s'employer pour la fabrication de

cordages et d'objets de sparterie, c'est une plante qui présente aussi un intérêt sur le plan écologique pour lutter contre l'érosion dans les régions de steppes arides.

L'Alpha a été récolté des steppes de la wilaya de Djelfa/Algérie, l'échantillon prélevé est l'ensemble de feuilles vertes de plusieurs plantes voisines.

III.1.2. Diss (*Ampelodesma mauritanicum*): C'est une plante arbustive qui peut atteindre en moyenne 80 cm. Elle pousse sous forme de touffe. Son système racinaire est puissant. C'est une plante rhizomateuse. Ses feuilles sont acuminées. L'inflorescence est une panicule. (Voir figure 3.2)



Figure 3.2. Plante de Diss (*Ampelodesma mauritanicum*)

La position systématique de cette espèce est :

Ordre : Poales, Famille : Poacées, Genre espèce : *Ampelodesma mauritanicum*

C'est une espèce mésophile présentant un maximum de développement dans les formations à matorral. Elle reste indifférente à la nature du substrat. Elle a quelques aspects utilitaires dans la fabrication des nattes.... [11].

Le Diss utilisé dans la partie pratique a été récolté dans les hauteurs de Bouarfa, wilaya de blida /Algérie, l'échantillon prélevé est l'ensemble de feuilles vertes de plusieurs plantes voisines.

III.1.3. Doum (*Chamaerops humilis*): C'est une plante arbustive qui peut atteindre plus de 1m de hauteur. Elle pousse généralement en touffe. La racine est pivotante, profonde. Le tronc ou stipe est souvent court, bulbiforme. Les feuilles présentent un limbe en éventail, découpés en segments lancéolés. Persistantes, elles sont groupées au sommet du stipe. Les inflorescences sont des spadices composés. (Voir figure3.3)



Figure 3.3. Plante de Doum (*Chamaerops humilis*)

La position systématique de cette espèce est :

Ordre : Palmales ; Famille : Palmacées ; Genre espèce : *Chamaerops humilis*

Le doum pousse à l'état spontané dans les matorrals montrant une préférence pour les substrats calcaires. Il est remarquable par la richesse en glucides, lipides et alcaloïdes. Outre sa valeur ornementale, le doum présente des aspects utilitaires. Les feuilles servant à la fabrication des paniers, des chapeaux, des cordes et des chaussures [11].

Le doum utilisé dans la partie pratique est récolté dans les hauteurs de Bouarfa, wilaya de blida /Algérie, l'échantillon prélevé est l'ensemble de feuilles vertes de quelques plantes voisines.

III.1.4. Coton pharmaceutique : acheté au niveau d'une pharmacie, de marque SOCOTHYD, fabriqué en Algérie.

III.2. Equipements et réactifs utilisés pour la préparation des échantillons

III.2.1. Broyeur mécanique : de marque RETSCH type RM100, utilisé pour broyer les feuilles des plantes à une granulométrie inférieure à 0,01mm. (Voir figure3.4)



Figure 3.4. Broyeur mécanique : de marque RETSCH type RM100

III.2.2. Centrifugeuse : de marque THERMOFISHER, type HERAEUS Labofuge200, utilisé pendant la purification des acétates de cellulose préparés, à 4000tours/min et pendant 5min. (Voir figure 3.5).



Figure 3.5. Centrifugeuse THERMOFISHER, type HERAEUS Labofuge200

III.2.3. Réactifs chimique : Les différents réactifs chimiques utilisés sont récapitulés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Réactifs utilisés dans la partie pratique

Réactifs utilisés pour l'extraction de la cellulose	
Toluène	Merck
éthanol	Panreac
solution de soude (NaOH) à 32%	Prolab
hypochlorite de sodium NaClO à 7-+2% p/p en chlore actif	panreac
peroxyde d'hydrogène à 6% p/v (20 vol)	panreac
Réactifs utilisés pour l'acétylation	
acide acétique glacial 96%	Panreac
acide sulfurique à 95-98 %	Panreac
anhydride acétique	prolabo

III.3. Equipements utilisés pour la caractérisation des échantillons

III.3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie de rayons X à énergie dispersive (EDX)

a. Principe du MEB [1, 10].

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés à des tensions de 2 à 30 kV. Ces électrons vont interagir avec la surface de l'échantillon. Les deux principaux types d'électrons réémis par la surface sont:

- les électrons rétrodiffusés renvoyés par l'échantillon après des chocs élastiques avec la cible. Leur énergie est à peu près égale à celle des électrons incidents.
- les électrons secondaires, émis après des interactions de la cible avec des électrons incidents ou rétrodiffusés. Ils sont de faible énergie (typiquement 5 à 50 eV).

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

b. Principe de l'EDX

La rencontre entre le faisceau électronique incident et les atomes de la surface de l'objet génère des photons X, capté par un détecteur. Un élément donné émet des photons X caractérisé par leur énergie car chaque émission correspond à une transition électronique entre niveaux de cœur de l'atome. Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon, à rappeler que les photons X de trop basse énergie ne peuvent pas être détectés, l'analyse ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be, B).

c. MEB-EDX utilisé

Le MEB-EDX utilisé est de marque FEI Quanta 650 couplé avec un spectromètre de rayons X à énergie dispersive (EDX) de marque BRUKER. (Voir figure 3.6)

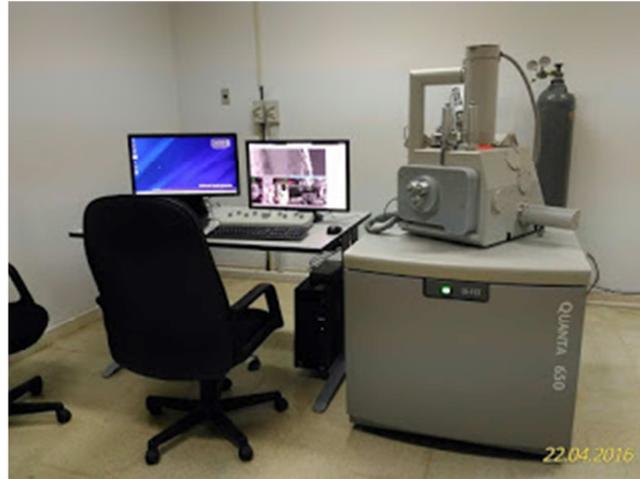


Figure3.6. le MEB/EDX FEI Quanta 650

L'échantillon à analyser est mis sur un porte-échantillon métallique, recouvert de charbon adhésif, puis soufflé à l'air comprimé afin d'éliminer toute particule détachée. Les observations sont réalisées en mode high vaccum (pression de $1,25 \times 10^{-4}$ à $8,96 \times 10^{-4}$ Pa), un agrandissement de 1500 à 6000 fois, une distance de travail de 9,7 à 10,5 mm, une tension d'accélération de 2Kv, et un détecteur ETD d'électron secondaire. Les images réalisées en mode low vaccum (pression 70 Pa) sont un peu flous.

III.3.2 La diffraction des rayons X (XRD)

a. Principe

La diffraction des rayons X est une technique sans effets destructeur, destinée à caractériser les matériaux cristallins. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par des interférences constructives d'un faisceau monochromatique de rayon X diffusé à des angles spécifique de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.

b. Détermination de l'indice de cristallinité

Grâce aux mesures par diffraction des rayons X, il est possible de déterminer l'indice de cristallinité (CrI) de la cellulose par la méthode SEGAL [3].

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

Où I_{002} est l'intensité maximale du pic de diffraction du plan (002) situé à un angle de diffraction 2θ de $22-24^\circ$; I_{am} est l'intensité diffusée par la phase amorphe de l'échantillon et est mesurée pour un angle de diffraction 2θ de 18° [3].

c. XRD utilisé

Pour notre étude, les analyses de diffractions de rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de marque BRUKER type 2D Phaser, La diffraction a été effectuée sur des échantillons massifs, finement broyés avec un rayonnement incident de longueur d'onde de $1,54060 \text{ \AA}$. Le scan a été enregistré sur une gamme 2θ de 5 à 55 C° . (Voir figure 3.7)



Figure 3.7. XRD BRUKER D2 Phaser

III.3.3. Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

a. Principe

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

géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (groupement peu polaire, C=C, S-S).

En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Par conséquent un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur orientation.

b. Calcul de taux de substitution

La méthode consiste à faire le rapport entre l'absorbance d'une bande caractéristique de la réaction par rapport à une bande qui est supposée ne pas être affectée par la réaction, il s'agit de la bande de référence. Pour le cas de l'acétylation, on peut travailler avec la bande de référence à 1160 cm^{-1} , caractéristique de la liaison glycosidique, et la bande à 1748 cm^{-1} de la fonction carbonyle comme bande caractéristique de la réaction d'estérification. [1].

c. FTIR utilisé

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque JASCO 4200 type A, par transmission au moyen de pastille de bromure de potassium (KBr) (voir figure 3.8).



Figure 3.8. FTIR JASCO 4200 type A

Deux (2) mg d'échantillon à étudier sont mélangés intimement avec 100 mg de KBr dans un mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine. Une pastille de ce mélange est ensuite préparée en utilisant une presse hydraulique, puis placée sur le collimateur.

Les spectres sont réalisés avec une source de lumière standard, un détecteur TGS et enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , une vitesse de balayage automatique de 2 mm/sec .

III.3.4. La calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

a. Principe

Cette technique permet de relever et de suivre les propriétés thermiques et physiques des matériaux. Elle est largement utilisée dans la caractérisation des polymères par le suivi de la cristallisation, la fusion, la réticulation, ainsi que pour déterminer la transition vitreuse. La technique de DSC consiste à analyser les différences de flux de chaleurs entre un échantillon de référence, généralement vide, et un échantillon à analyser. Les différents phénomènes intervenants au cours du chauffage ou du refroidissement se traduisent par des variations endothermiques ou exothermiques sur une courbe de DSC. [9].

b. DSC utilisé

Le DSC utilisé est NETZSCH DSC 204F1 Phoenix, il fonctionne avec le logiciel Proteus, il est mis en place avec un refroidisseur Intracooler qui opère entre -80 et 600°C , mais qui est en panne, ceci m'a empêché de programmer des cycles de refroidissement à des vitesses déterminées et m'a limité uniquement aux cycles de chauffage, en attendant toujours que la température baisse à l'air libre. (Voir figure 3.9)



Figure 3.9. DSC NETZSCH DSC 204F1 Phoenix

Une quantité de 3-5 mg d'échantillon à analyser est pesée, encapsulée dans un creuset métallique à l'aide d'une presse d'étanchéité universelle puis déposé sur le

carrousel d'échantillon pour qu'il soit à la fin mis automatiquement dans la chambre d'échantillon. Le chauffage se fait sous une atmosphère d'argon, de 20 à 400 C° avec une vitesse de 10 C°/min. un creuset vide est mis dans la chambre de référence.

III.4. Méthodes utilisées

III.4.1. Calcul de la teneur en eau T_e

Peser à 1 mg près, 5 g de l'échantillon (feuilles découpées) dans un creuset à incinération préalablement taré. Placer le creuset dans une étuve réglée à 50 C° pendant 24h, la teneur en eau est :

$$T_e(\%) = \frac{5 - \text{masse de l'échantillon après séchage}}{5} (\%)$$

III.4.2. Calcul de la teneur en cendre T_c

Peser à 1 mg près, 5 g de l'échantillon (feuilles découpées) dans un creuset à incinération préalablement taré. Placer le creuset sur la plaque chauffante et chauffer progressivement jusqu'à carbonisation de la matière. Introduire le creuset dans le four ventilé réglé à 550°C ± 5°C Maintenir à cette température au moins 3 heures jusqu'à obtention de cendres blanches, gris clair ou rougeâtres, apparemment dépourvues de particules charbonneuses. Placer le creuset dans un dessiccateur, laisser refroidir et peser immédiatement.

$$T_c(\%) = \frac{5 - \text{masses cendres}}{5} (\%)$$

III.4.3. Calcul du rendement de l'extraction r

Le rendement calculé représente le rendement global de toutes les étapes d'extraction, depuis le découpage des feuilles jusqu'au séchage et stockage. Etant donné que la masse des feuilles découpées utilisées depuis le début est de 50 g pour chaque plante, et que la masse de la cellulose obtenue après séchage est de le rendement r est :

$$r (\%) = \frac{50 - \text{masse de cellulose obtenue après séchage}}{50} (\%)$$

CHAPITRE IV

PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA CELLULOSE

IV.1. Introduction

Ce chapitre intitulé : «extraction et caractérisation de la cellulose» représente la première étape de la partie expérimentale. Il englobe les différentes opérations suivies au niveau du laboratoire pour l'obtention des fibres cellulosiques à partir des trois plantes : Alpha (*Stipa Tenacissima L*), Diss (*Ampelodesma mauritanicum*) et Doum (*Chamaerops humilis*). Ce produit final deviendra notre matière de base pour la deuxième partie expérimentale de ce projet (acétylation des fibres cellulosiques).

En réalité, on trouve dans la littérature plusieurs procédés pour l'extraction de la cellulose et cela suivant son origine, mais l'objectif est toujours le même ; c'est l'élimination le plus possible des composants non-cellulosiques : la lignine, les hémicelluloses et les pectines, et autres impuretés : les cires, les résines et les matières minérales... dans mon travail j'ai essayé constamment de passer par toutes les étapes qui permettent l'obtention d'une pureté plus élevée de la cellulose.

Enfin, la clôture de ce chapitre est une partie de caractérisation des échantillons obtenus en utilisant différentes techniques d'analyse (MEB/EDX, XRD, FTIR, DSC).

IV.2. Préparation de la cellulose à partir des plantes: Alpha, Diss, Doum

Il existe plusieurs procédés pour la préparation de la pâte cellulosique tenant compte de son origine : bois, papier, jefft des olives, l'écorce de riz, biomasse...ect. Dans ce projet, j'ai repris le même procédé utilisé pour l'extraction de la cellulose à partir des plantes de biomasse incluant: la paille de colza, de chanvre et de lin [8] vu la ressemblance entre ces plantes et les trois plantes choisies d'une part, et la simplicité du procédé utilisé d'autre part (procédé alcalin basé sur l'utilisation de la soude qu'on appelle généralement procédé de Kraft [7]) ; En plus j'ai effectué quelques traitements chimiques de blanchiment que j'ai jugé utiles vu qu'ils participent à la purification de la cellulose. Quelques modifications ont été apportées sur ce procédé selon la disponibilité des produits chimiques et des moyens au niveau de notre laboratoire mais toujours après avoir vérifiés

leurs efficacités dans d'autres procédés d'extraction de cellulose par exemple à partir de l'écorce de riz [4] et des grappes de fruits vidés du palmier à huile [12].

IV.2.1. Matériels utilisé

La matière première de mon projet est le feuillage vert des trois plantes : alpha, Diss et Doum, mortier mécanique

Les produits chimiques utilisés sont : toluène, éthanol, solution de soude (NaOH) à 32%, hypochlorite de sodium NaClO à 7-+2% p/p en chlore actif, peroxyde d'hydrogène à 6% p/v (20vol)

IV.2.2. Mode opératoire

Le procédé alcalin complet d'extraction de cellulose est composé de trois étapes principales: les prétraitements, l'extraction et le blanchiment, et enfin le séchage et le stockage. Les prétraitements sont: le lavage, le découpage, et la mouture; généralement sont des traitements purement mécaniques, la partie d'extraction est basées sur un traitement à base de soude précédée par une étape d'extraction de la matière grasse et suivi par deux étapes de blanchiment. La figure 4.1 représente le schéma global des différentes étapes d'extraction.

IV.2.2.1. Les prétraitements

a-Lavage des feuilles

Il est évident que la surface extérieure des feuilles de différentes plantes est pleine de poussières et de différentes particules indésirables, une opération de dépoussiérage et de lavage est nécessaire avant de commencer l'extraction de la cellulose. Les feuilles des différentes plantes sont lavées plusieurs fois puis étalés sur un papier aluminium et laissées séchées à l'air libre pendant 24 heures [4]. Les feuilles altérées ou trop desséchées sont éliminées vu qu'elles sont pauvres en cellulose.

b-Découpage des feuilles

A l'aide d'une paire de ciseaux, on commence à découper les filaments des deux plantes Alpha et Diss sous forme de fragments de longueur approximative de 3-7 millimètres, et les feuilles de Doum sous forme de petits carreaux d'une

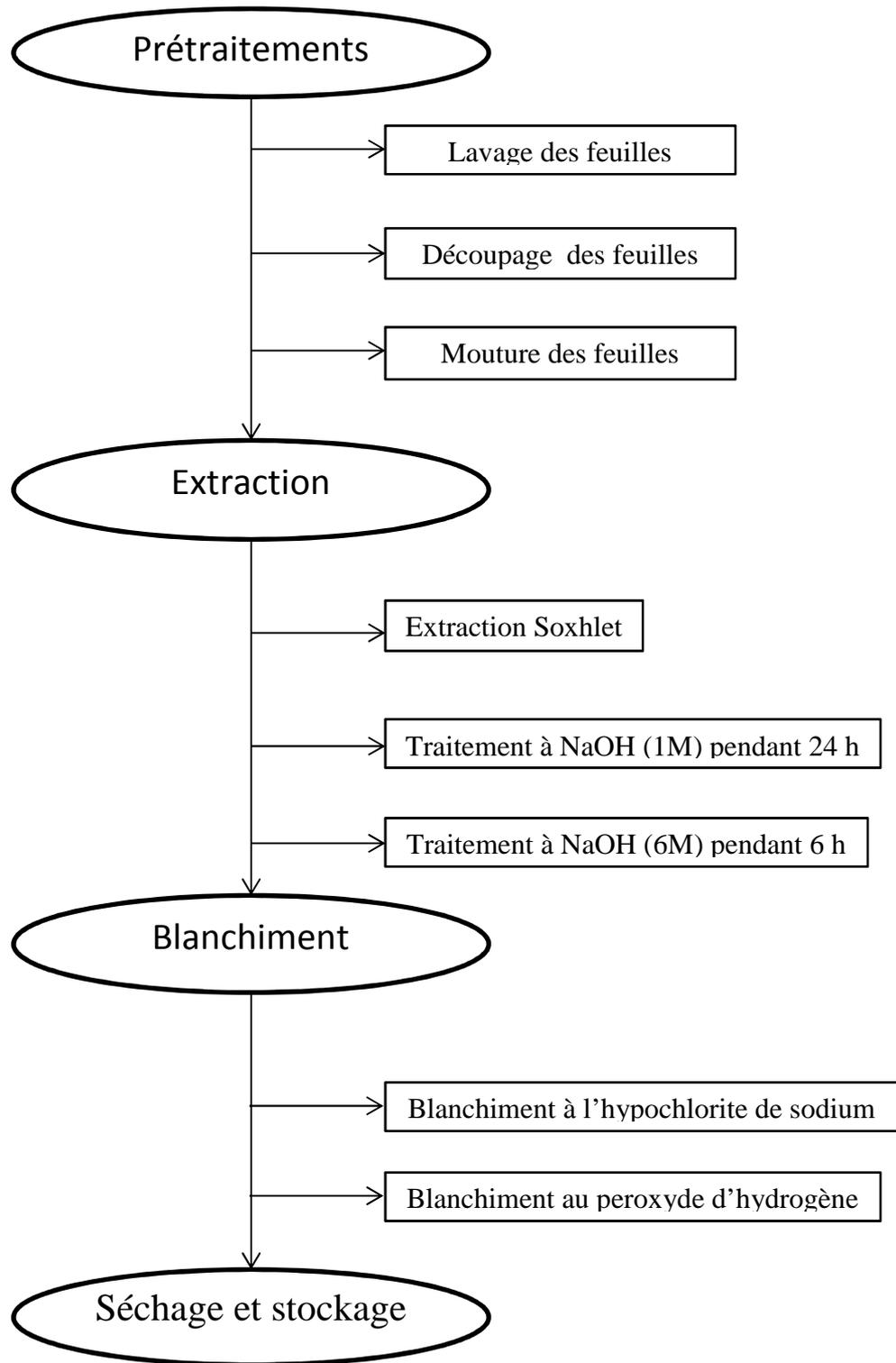


Figure 4.1. Schéma global des différentes étapes d'extraction de la cellulose

longueur de coté de 5mm au maximum ; Elles sont ensuite étalées sur trois plateaux métalliques et mises à sécher à l'étuve à une température de 40°C pendant 24 h, puis se sont mises dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité et se sont laissées refroidir ; l'objectif de cette opération est de préparer les échantillon au broyage.(Voir figure 4.2).



Figure 4.2. Feuilles découpées : (a) Diss, (b) Alpha, (c) Doum

Pour déterminer la teneur en eau (TE) les feuilles découpées sont pesées avant et après séchage, la différence entre les deux poids donne la teneur en eau (TE) comme expliqué au paragraphe III.4.1. (Voir tableau 4.1)

Tableau 4.1. Les teneurs en eau des différentes plantes.

	Alpha	Diss	Doum
Teneur en eau (TE)	11,6%	16%	19,73%

Un échantillon de 1g de feuilles découpées avant séchage, de chaque plante est mis dans un four à moufle à 600C° pendant deux heures puis repesé, la différence entre les poids donne la teneur en cendre (TC) estimée en pourcentage comme montré au paragraphe III.4.2.(Voir tableau 4.2)

Tableau 4.2. Les teneurs en cendre des différentes plantes.

	Alpha	Diss	Doum
Teneur en cendre (TE)	5,2%	6,2%	4,9%

c-Mouture des feuilles découpées

Des échantillons de 50 g de feuilles découpées et desséchées de chaque plante sont broyés à sec dans un broyeur mécanique à la granulométrie la plus fine possible, ceci pour permettre l'accès des réactifs chimiques et par conséquent augmenter leurs actions sur les fibres de feuillage des différentes plantes. (Voir figure 4.3).



Figure 4.3. Feuilles broyées, (a) Alpha, (b) Diss, (c) Doum

IV.2.2.2 L'extraction

a. Extraction Soxhlet par mélange toluène-éthanol

Le résidu végétal brut est tout d'abord débarrassé des graisses, des résines et autres extractibles constituant la partie extracellulaire de la biomasse [13]. Cette étape a été réalisée par l'extraction Soxhlet. Elle se fait par un mélange de toluène/éthanol ou benzène/éthanol (1/2, volume/volume) pendant 6 h dans un appareillage de Soxhlet.

Trois échantillons prétraités précédemment de 35g des différentes plantes sont mis dans trois cartouches d'extraction. Une cartouche est maintenue dans un condenseur, ce dernier est connecté en haut à un extracteur Soxhlet et en bas à un ballon contenant un mélange de 200 ml de toluène et de 400 ml d'éthanol. On laisse le montage à une température de 85°C. Après 6 heures, on lave l'échantillon traité par l'eau distillée puis on le sèche dans une étuve à une température de 40 à 50°C pendant 24 h. les deux autres cartouches subiront le même traitement.

b. Le traitement à base de soude

Le rôle principal du traitement à la lessive de soude est l'élimination de la majorité des hémicelluloses (autres polysaccharides) et la lignine [6], qui est, comme décrit au chapitre 1, le composant qui connecte ou colle les fibrilles de cellulose.

Deux solutions de soude (NaOH) de volume 500 ml chacune et de concentration 1M et 6M sont préparées dans le laboratoire.

L'un des échantillons dégraissés est partagé entre trois bouteilles de 200 ml et un volume de 100ml de NaOH (1M) est versé dans chacune d'elles, les trois bouteilles sont mises dans un bain maré sous agitation à une température de 25C° et pendant 24 heures (l'idée d'utilisation de plusieurs bouteilles et du bain maré au lieu d'une plaque chauffante à agitation mécanique m'a permis de gagner du temps et de traiter plusieurs échantillons à la fois); la solution est filtrée sous vide dans un entonnoir Büchner et le filtrat est lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à un pH neutre ; ce filtrat subit le même traitement mais cette fois avec une solution de NaOH (6M) et pendant 06 heures ; le mélange des trois filtrats obtenus à la fin présente l'échantillon qui sera soumis à des traitements de blanchiment comme on va le voir dans les étapes qui suivent.

Les deux échantillons dégraissés, issus des deux autres plantes subiront le même traitement.

IV.2.2.3 Blanchiment à l'hypochlorite de sodium et au peroxyde d'hydrogène

Les échantillons obtenus après utilisation de la soude sont jaunes, d'où la nécessité de les blanchir en utilisant deux agent chimiques: l'hypochlorite de sodium et le peroxyde d'hydrogène.

Le blanchiment à l'hypochlorite de sodium est effectué sous agitation dans une solution à 5% de concentration avec une consistance de 10% par rapport au volume occupé par l'échantillon, à une température de 50C, ° et pendant une heure; à la fin, une filtration sous vide est effectuée et un lavage du filtrat à l'eau distillée est répété jusqu'à un pH neutre [7]. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une couleur blanche de l'échantillon.

Pour augmenter la brillance de l'échantillon blanchi à l'hypochlorite de sodium, une opération de blanchiment au peroxyde d'hydrogène à 2% est effectuée sous agitation, dans une solution basique (pH entre 9-10 ajusté à l'aide d'une solution de NaOH [5%]) avec une consistance de 33% par rapport au volume occupé par l'échantillon, à une température de 70C° et pendant une heure ; à la fin, une filtration sous vide est effectuée et un lavage du filtrat à l'eau distillée est répété jusqu'à un pH neutre [7].

IV.2.2.4 Séchage et stockage

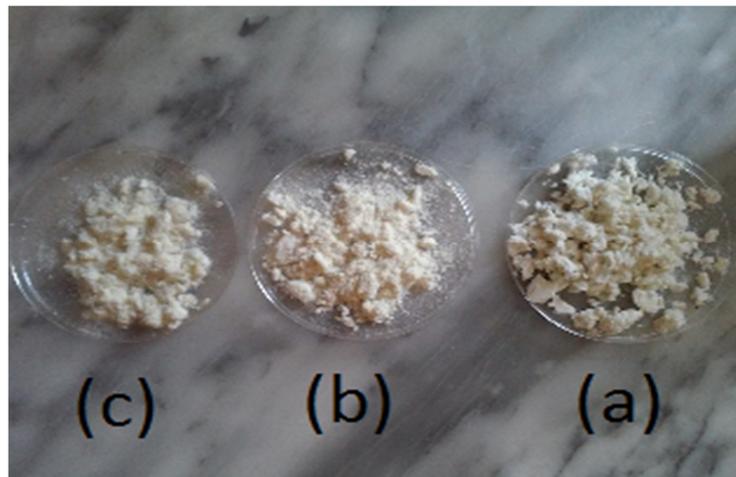


Figure 4.4. Pate cellulosiques : (a) Alpha, (b) Diss, (c) Doum

Les trois filtrats issus des trois plantes et obtenus après l'opération de blanchiment sont séchés dans une étuve à une température de 50°C pendant 24 heures. Après l'étuvage, la pâte cellulosique devient plus blanche et sous forme de coton prête à la caractérisation par les différentes techniques d'analyse (Voir figure 4.4), cette pate est pesée pour calculer le rendement r de l'opération d'extraction suivant la méthode expliquée au paragraphe III.4.3 (Voir tableau 4.3), enfin elle est conservée dans le dessiccateur à l'abri de l'humidité.

Tableau 4.3. Rendement de l'opération d'extraction de la cellulose.

	Alpha	Diss	Doum
Rendement r	40,28%	37,1%	35%

IV.3. Caractérisation des produits obtenus

IV.3.1. Caractérisation par MEB

La visualisation des fibres cellulosiques extraites des trois plantes a été effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage. Les figures 4.5, 4.6 et 4.7, montrent les différentes images obtenues. Pour les trois types de plantes, on peut voir des fibres de formes plus ou moins cylindriques d'une épaisseur allant de 5 à 8 μm , qui sont pour quelques-unes rassemblées entre elles dans des paquets (figure 4.7 (h)) et liées en parallèle peut être par des liaisons d'hydrogène qui ont remplacé la matrice de lignine et d'hémicellulose éliminée par la méthode d'extraction, pour d'autres elles sont détachées et semble être de dimension très petite devant ces paquets, mais pour visualiser la façon par laquelle sont filées ces fibres il faut mieux chercher à les trouver rassemblées en deux ou en trois comme c'est le cas par exemple pour l'Alpha figure 4.5 (c,d) et le Doum figure 4.7 (e,f), et c'est cette magnifique torsion des fibres qui peut nous servir à comprendre pourquoi les cordes fabriquées à base de Doum ou d'Alpha et qui sont utilisées dans des tâches ménagères, sont aussi dures et résistantes.

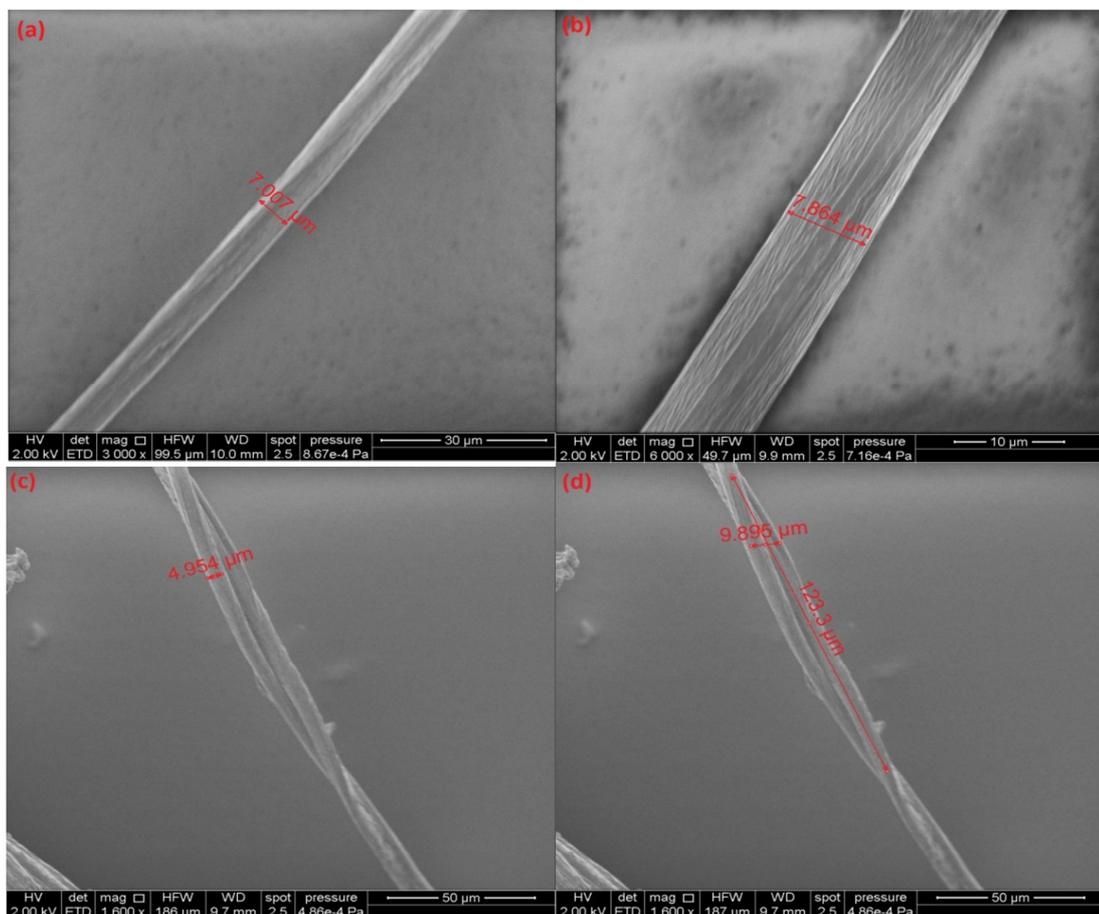


Figure 4.5. Images MEB des fibres cellulosiques extraites d'Alpha

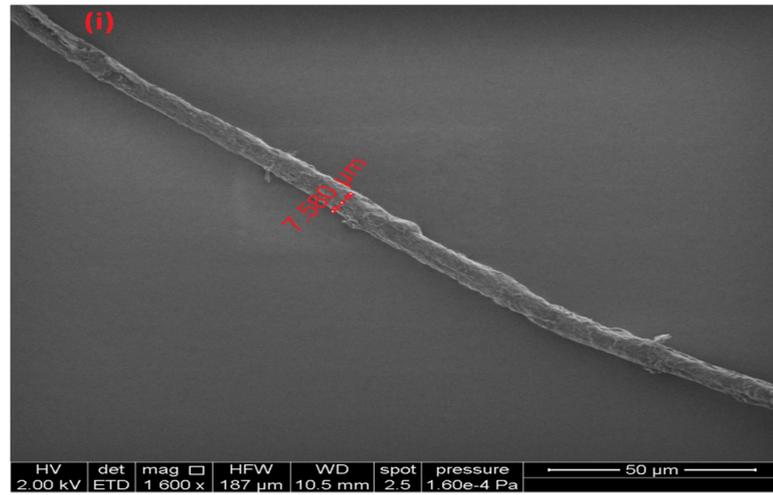


Figure 4.6. Image MEB d'une fibre cellulosique extraite de Diss

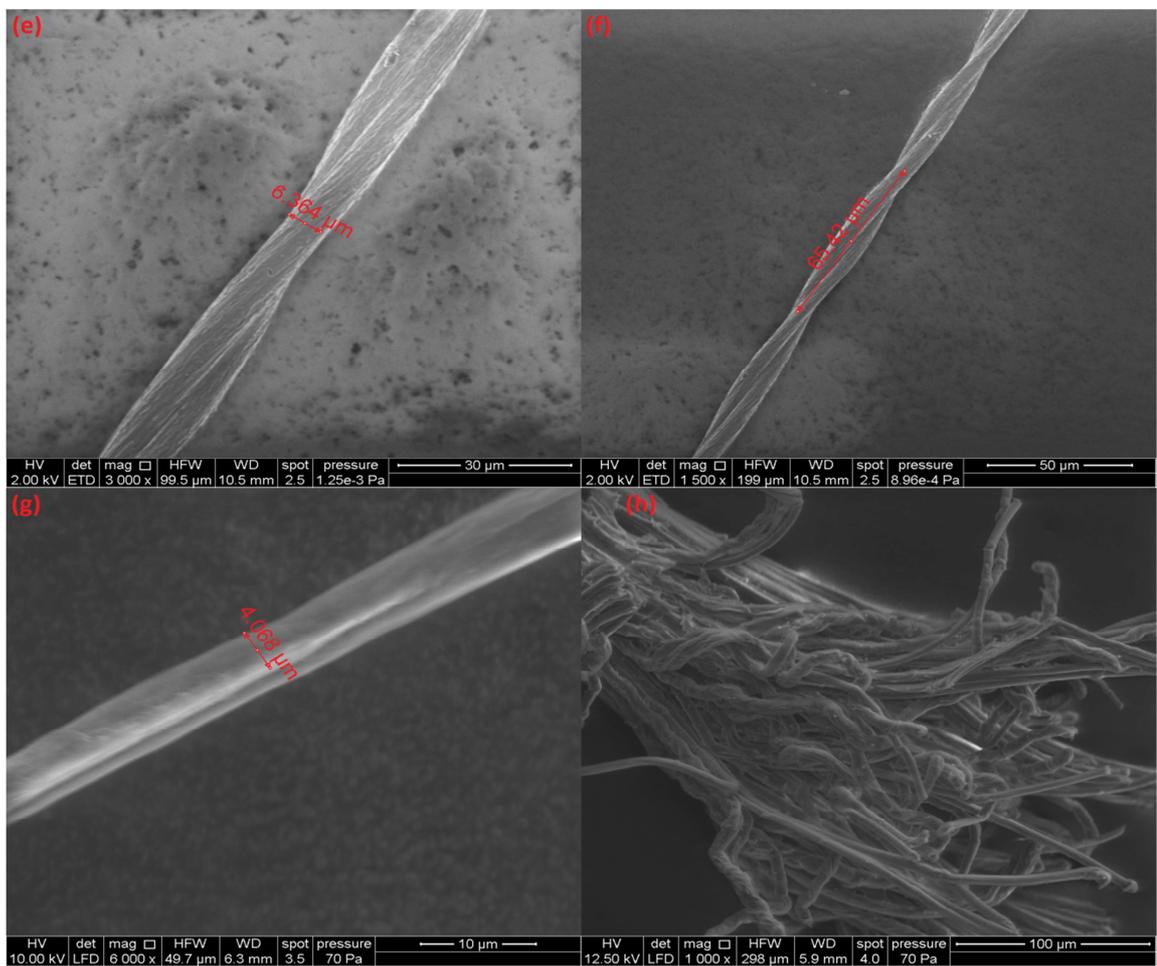


Figure 4.7. Image MEB des fibres cellulosiques extraites de Doum

IV.3.2. Caractérisation par EDX

Le tableau suivant résume la composition chimique des différentes fibres cellulosiques obtenues par analyse EDX :

Tableau 4.4. Résultats obtenus par analyse EDX des différentes fibres cellulosiques.

Elément chimique	Alpha	Doum	Diss
C	73,45	96,11	75,54
O	24,82	28,93	19
F	0,94	1,01	-
Na	0,36	0,38	-
Cl	0,25	-	0,38
Al	0,18	-	-
Fe	-	-	0,16
Cr	-	-	1,28
Sc	-	-	3,65
Ca	-	0,56	-

En jetant un coup d'œil sur les résultats obtenus, on remarque que les taux d'oxygène et de carbone sont les plus élevés, ce qui confirme qu'il s'agit bien de la cellulose. Les autres éléments chimiques sont à l'état de trace, il s'agit peut-être d'une contamination par les outils de travail : mortier en acier, papier aluminium (Al, Fe), ou d'un résidu de réactif (cas de Na, Cl), mais peut être aussi d'une contamination de l'eau utilisée pendant la manipulation (cas de Ca).

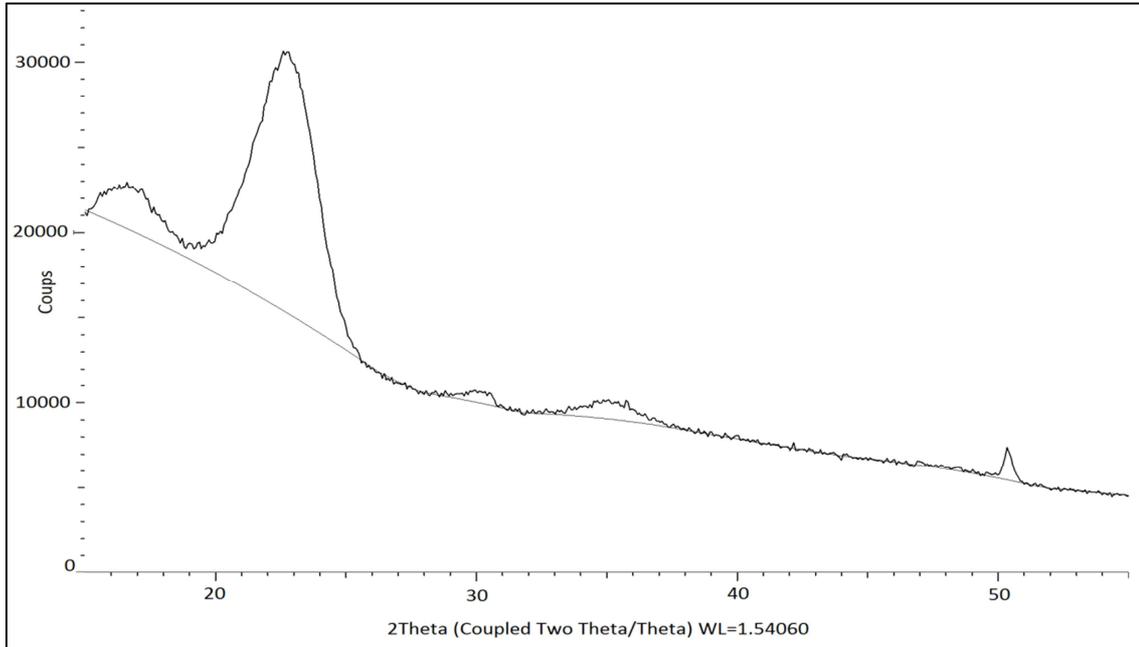
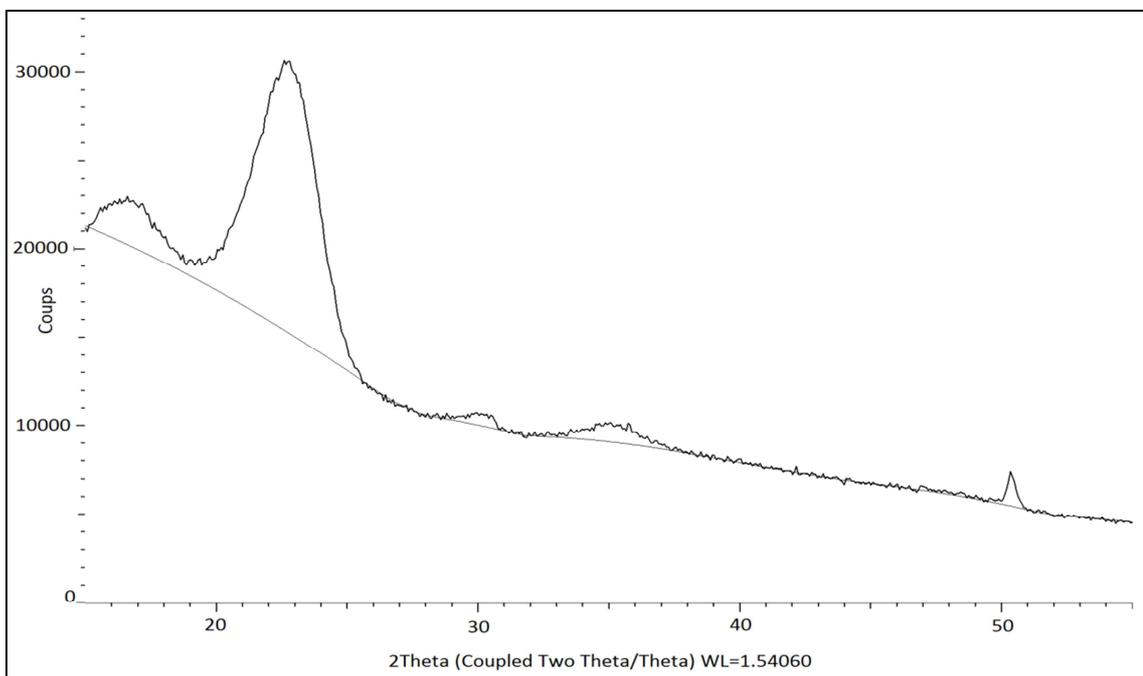
IV.3.3. Caractérisation par XRD

Les figures (4.8, 4.9, 4.10) montrent les diffractogrammes XRD des trois échantillons de celluloses extraites d'Alpha, de Diss et de Doum respectivement. Les diffractogrammes présentent un aspect typiques de la cellulose cristalline I, témoigné par des pics de diffraction situés approximativement à $2\theta = 34,6^\circ$, $22,6^\circ$ et $16,3^\circ$ [3].

L'indice de cristallinité est calculé par la méthode SEGAL expliqué au paragraphe III.3.2, le tableau 4.5 représente les valeurs obtenues.

Tableau 4.5. Valeurs des indices de cristallinité des trois types de fibre cellulosique.

	Alpha	Diss	Doum
CrI(%)	90%.	84,3%	82%

**Figure 4.8.** Diffractogramme XRD des fibres cellulosiques extraites à base d'Alpha**Figure 4.9.** Diffractogramme XRD des fibres cellulosiques extraites à base de Diss

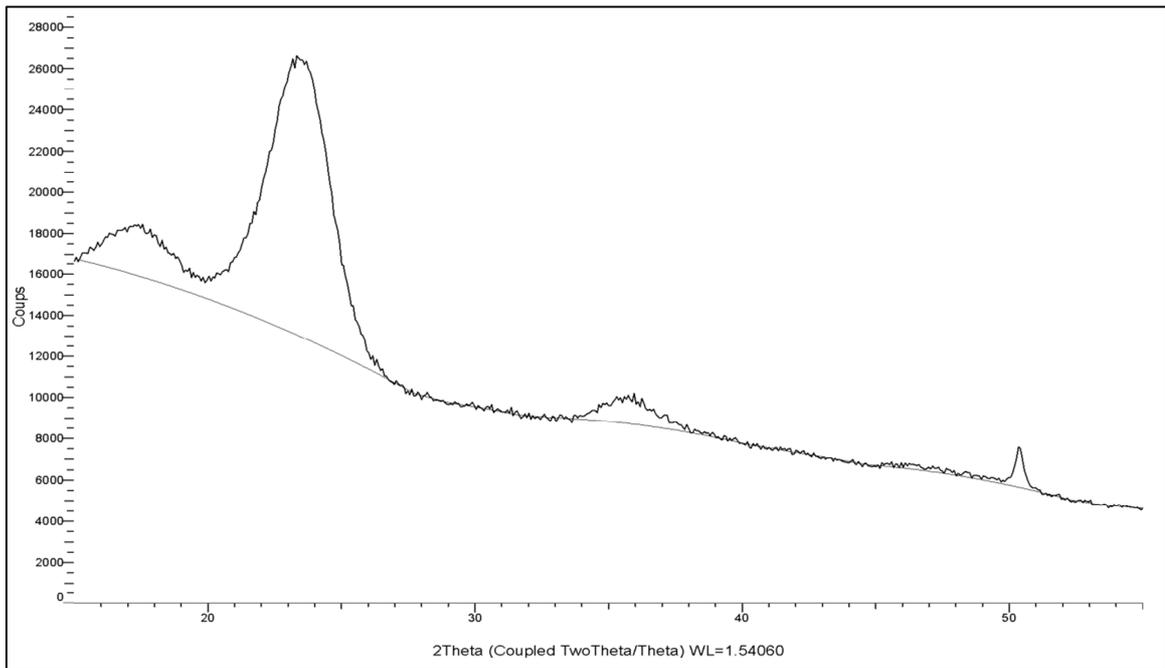


Figure 4.10. Diffractogramme XRD des fibres cellulosiques extraites à base de Doum

IV.3.4. Caractérisation par FTIR

Les trois spectres FTIR des fibres cellulosiques extraites à base d'Alpha, de Diss et de Doum sont présentés respectivement sur les figures 4.11, 4.12 et 4.13

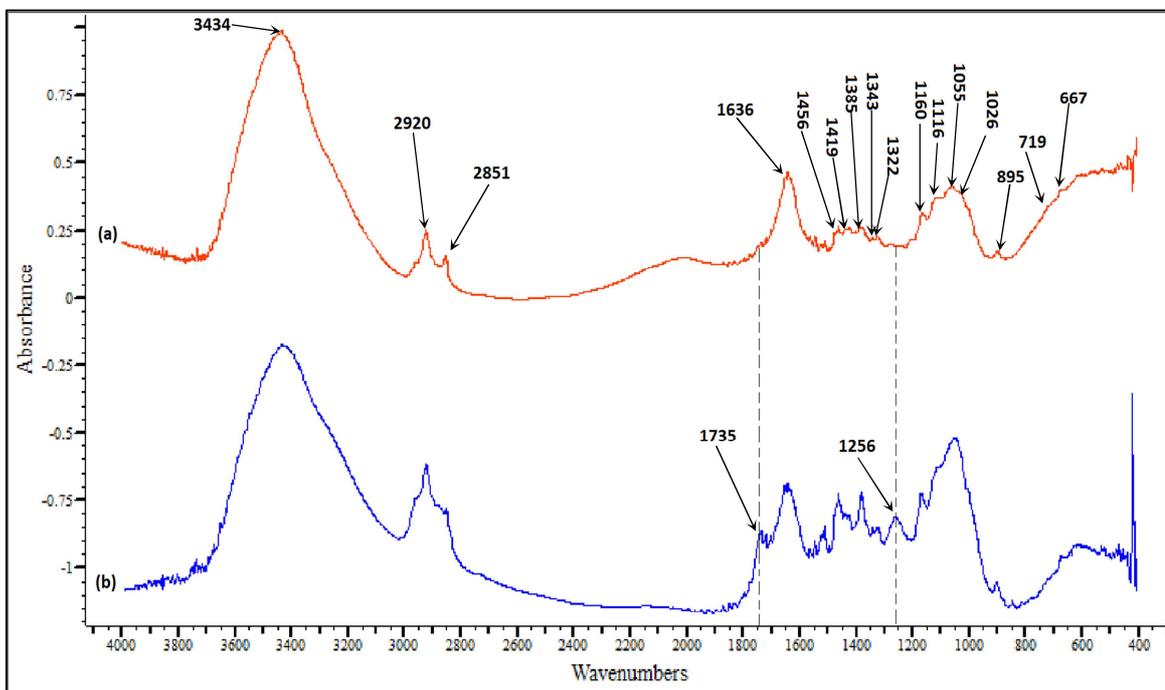


Figure 4.11. Spectres FTIR des fibres cellulosiques de l'Alpha(a) ; et des grains de l'alpha brute(b)

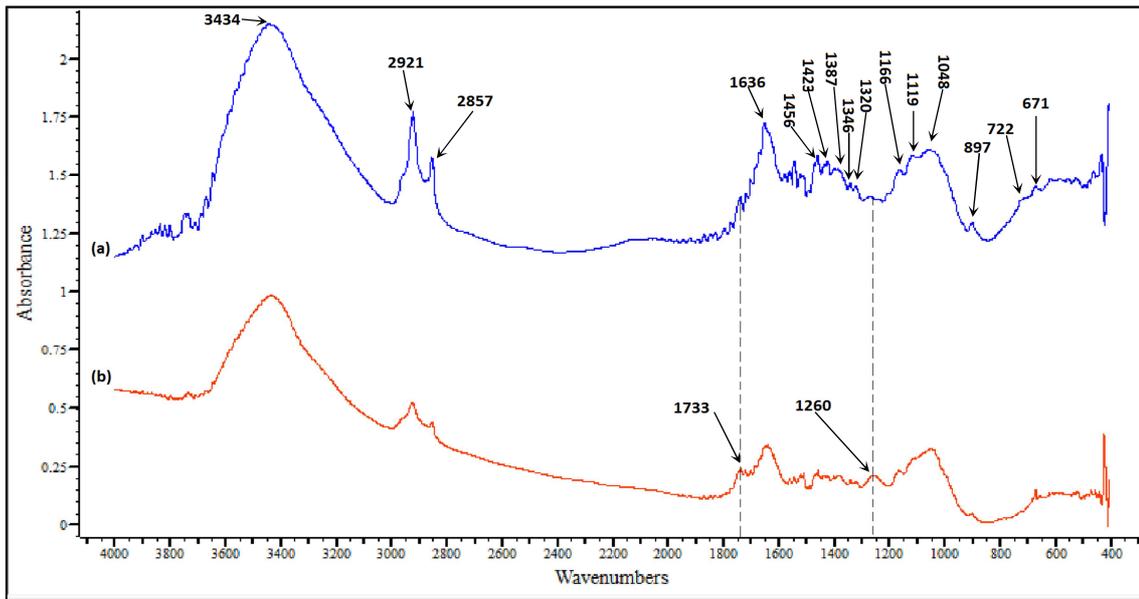


Figure 4.12. Spectres FTIR des fibres cellulosiques du Diss(a) ; et des grains de Diss brute(b)

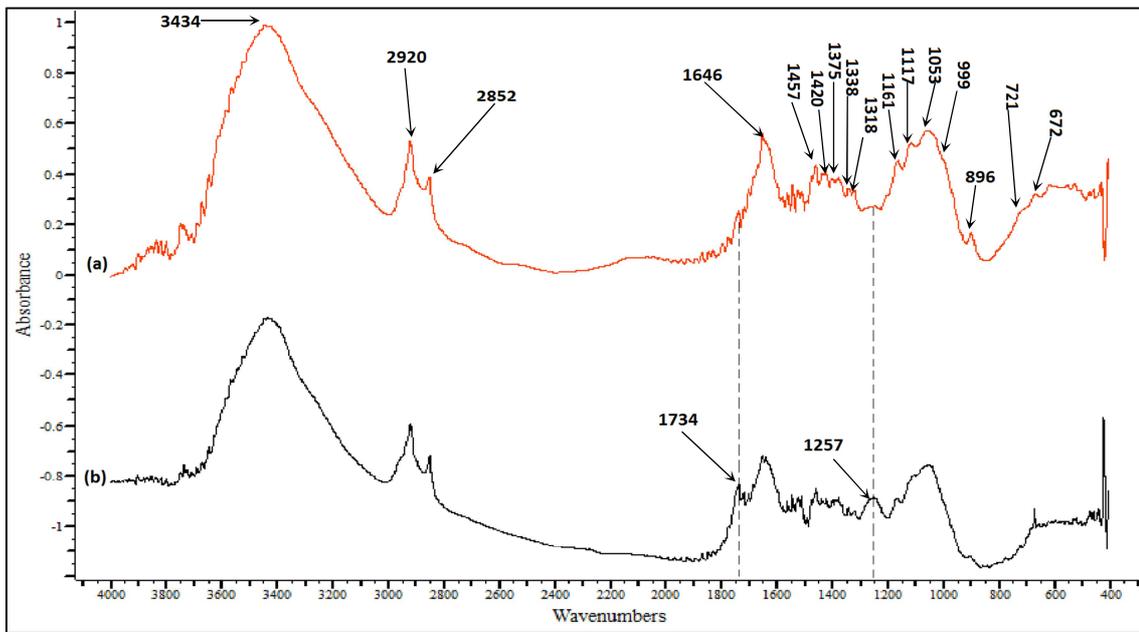


Figure 4.13. Spectre FTIR des fibres cellulosiques du Doum(a) ; et des grains de Doum brute(b)

Le tableau 4.6 présente une récapitulation des différentes bandes du spectre théorique de la cellulose, ainsi que les valeurs des bandes correspondant aux spectres des produits obtenus. On peut facilement remarquer la grande similarité entre ces valeurs et confirmer qu'il s'agit de la même matière. Ces bandes peuvent être divisées en quatre groupes suivant les fonctions chimiques concernées :

- Les bandes qui décrivent la fonction Alcool (OH) : - De 3000 à 3600 cm⁻¹, on trouve principalement les vibrations d'élongation des liaisons O-H des fonctions alcools ;

les bandes situées à 1315, 1370, 1430 et 1450 cm^{-1} représentent les vibrations de déformation dans le plan des fonctions O-H des groupes alcools ; entre 950 et 1200 cm^{-1} apparaissent les bandes de vibrations des liaisons C-O de ces mêmes groupes ; de façon plus précise, les bandes à 1110, 1060 et 1035 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrations de la liaison C-O du carbone 2, 3 et 6 ; les vibrations observées à 665 et 705 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformations hors du plan des fonctions OH des groupes alcools.

- Les bandes qui décrivent Les groupements aliphatiques : La bande aux environs de 2850 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations symétriques de la liaison C-H, et aux environs de 2950 les vibrations d'élongation asymétriques de cette même liaison ; la bande entre 1367-1468 représente la déformation dans le plan des liaisons C-H ; la bande située aux environ de 720 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation hors du plan de la liaison CH₂ ; la bande aux environ de 1335 est liée aux déformations des liaisons C-H des groupements CH₂.

- Les bandes qui décrivent la liaison glycosidique : la bande 1162 correspond les vibrations d'élongation asymétrique du pont C-O-C tandis que la bande 898 correspond aux vibrations de déformation de la liaison C-H du carbone glycosidique

- La bande qui décrit l'eau résiduelle : Elle est peu intense et apparait à 1636 cm^{-1} .

Tableau 4.6. Récapitulation des différentes bandes du spectre théorique de la cellulose

N°	Attributions des différentes bandes selon la littérature [1, 3]	Alpha	Dou m	Diss	
1	665-705 vibrations de déformation hors du plan de la liaison O-H [1]	667	672	671	
2	720 vibrations de déformation hors du plan de la liaison CH ₂ [3]	719	721	-	
3	898 Déformation de la liaison β glucosidique des unités glucose [3]	895	896	897	
5	950-1200 apparaissent les bandes de vibrations des liaisons C-O des groupements hydroxyles [7]	1035, primaire	-	999	-
		1060, secondaire	1055	1053	1048
		1110, tertiaire	1116	1117	1119
6	1162 vibrations d'élongation asymétrique du pont C-O-C	1160	1161	1166	

7	1335 déformations des liaisons C-H des groupements CH ₂ [3]		1343	1338	1346
8	1315, 1370, 1430, 1450 représentent les vibrations de déformation dans le plan des fonctions O-H des groupements Alcools [1]		1322	1318	1320
			1385	1375	1387
			1419	1420	1423
9	1367-1468 Déformation dans le plan des liaisons C-H		1456	1457	1456
10	1642 Vibrations d'élongation de la liaison O-H de l'eau absorbée		1636	1646	1636
11	2850-2950 vibrations d'élongations des liaisons C-H	2850, symétrique	2851	2852	2857
		2950, Asymétrique	2920	2920	2921
12	3000-3600 vibrations d'élongation des liaisons O-H		3434	3443	3434

On peut aussi remarquer que toutes ces bandes sont présentes sur le spectre FTIR des poudres de feuilles broyées de différentes plantes, à l'exception de deux bandes qui ont disparu après traitement chimique : une première bande à 1750 cm⁻¹ attribuée aux vibrations de déformation des liaisons C=O des esters acétyliques et uroniques de la pectine ou/et des hémicelluloses ou des groupement carboxyliques des acides feruliques ou p-coumariques de la lignine ou/et des hémicellulose (SAIN et PANTHAPULAKKAL 2006, SUN et al 2005) ; et une deuxième bande à 1247cm⁻¹ attribuée aux vibrations de déformation hors plan de la liaison C-O des groupes aryl de la lignine (TROEDER et al 2008). Ces résultats sont identiques à ceux trouvés par NOOR AFIZAH ROSLI lors de l'extraction de la cellulose de l'agave *Angustifolia* [14].

IV.3.5. Caractérisation par DSC

Les courbes DSC des fibres cellulosique extraites de d'Alpha, de Diss et de Doum sont présentés respectivement sur les figures 4.14, 4.15, 4.16.

Les trois courbes présentent une transition vitreuse à T=117,6C° pour l'Alpha, à T=123C° pour le Diss et à T=113,9C° pour le Doum. Ces résultats sont confirmés par LUDWIK SZCZESNIAK et ses collègues lorsqu'ils ont cherché à étudier le changement de la température de transition vitreuse (T_g) de la cellulose en fonction de la teneur en eau, ils ont remarqué que plus la teneur en eau augmente, plus la T_g baisse, Ils ont expliqué ça

par les fortes interactions entre les chaînes cellulosiques, qui apparaissent lorsque la quantité d'eau (considéré comme plastifiant) baisse [15]. Ceci est confirmé aussi par BATZER et KREIBICH, et par SALMEN et BACK (Figure 4.17) qui, suivant l'approche de KAELBE ont tracé des courbes montrant la T_g en fonction de la teneur en eau et du degré de cristallinité, et ont remarqué que plus le degré de cristallinité augmente, plus la température de transition vitreuse baisse. [15].

Les trois courbes présentent aussi des pics endothermiques de déshydratation à 203.1C° pour l'Alpha, à 202.4C° pour le Diss et à 194.9C° pour le Doum. Cette déshydratation entraîne l'élimination des groupements $-\text{OH}$ de la cellulose comme le confirme les analyses de spectroscopie infrarouge [5].

La décomposition des fibres cellulosiques vient juste après la déshydratation, elle s'accompagne par un dégagement de chaleur, elle commence à $T = 208,2\text{C}^\circ$ pour l'Alpha, à $T = 211.6\text{C}^\circ$ pour le Diss et à $T=198.6$ pour le Doum.

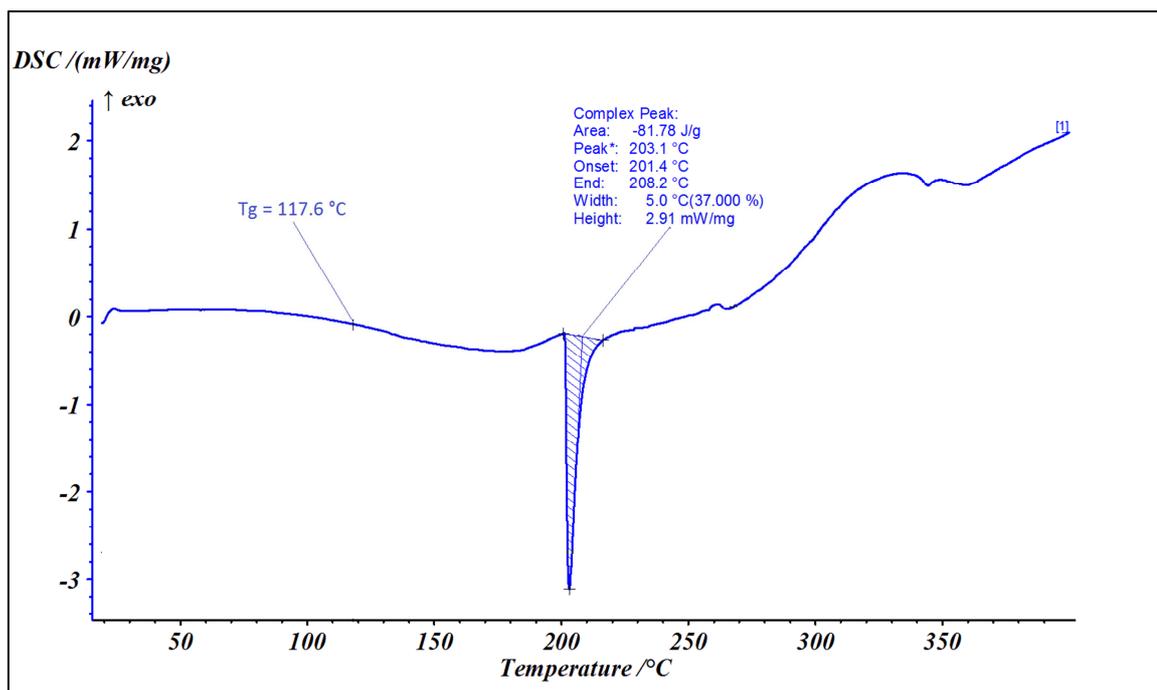


Figure 4.14. Courbe DSC de l'Alpha

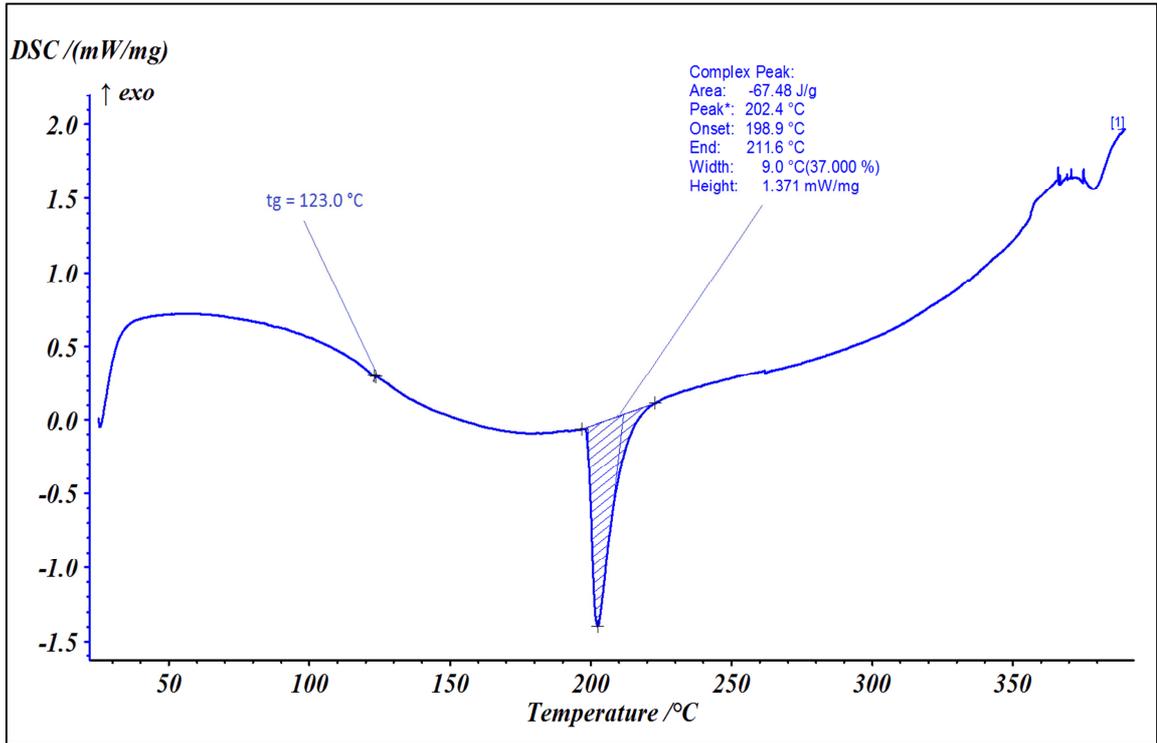


Figure 4.15 Courbe DSC de Diss

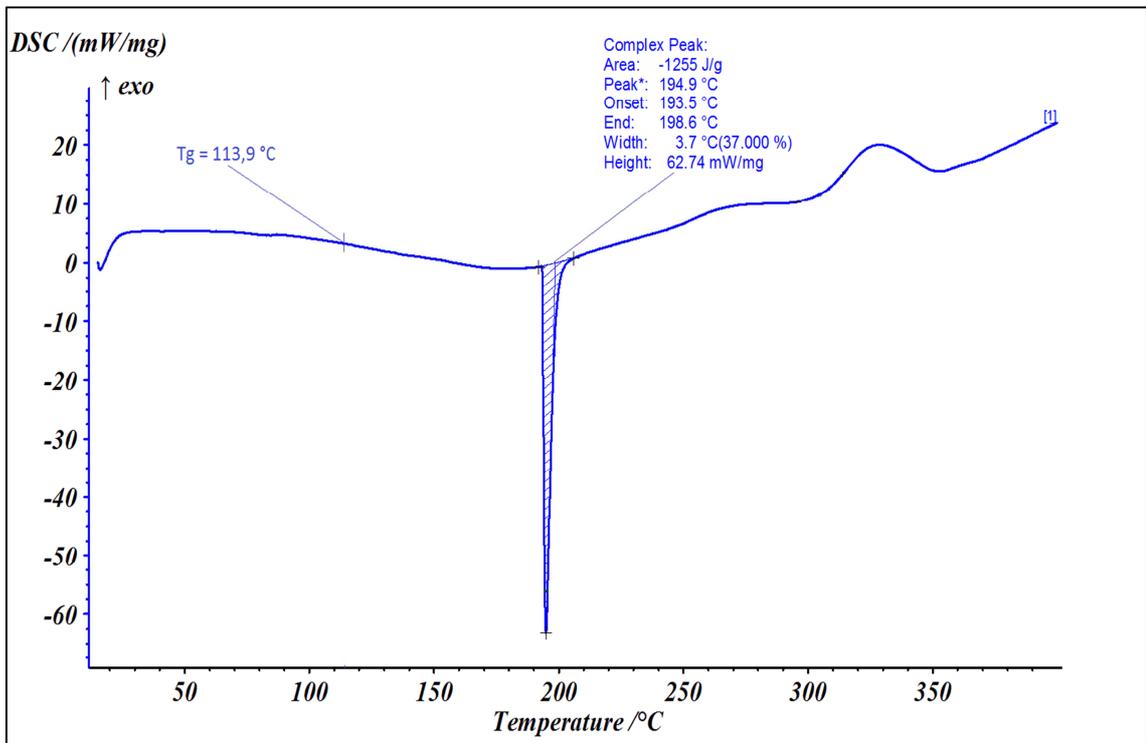


Figure 4.16 Courbe DSC de Doum

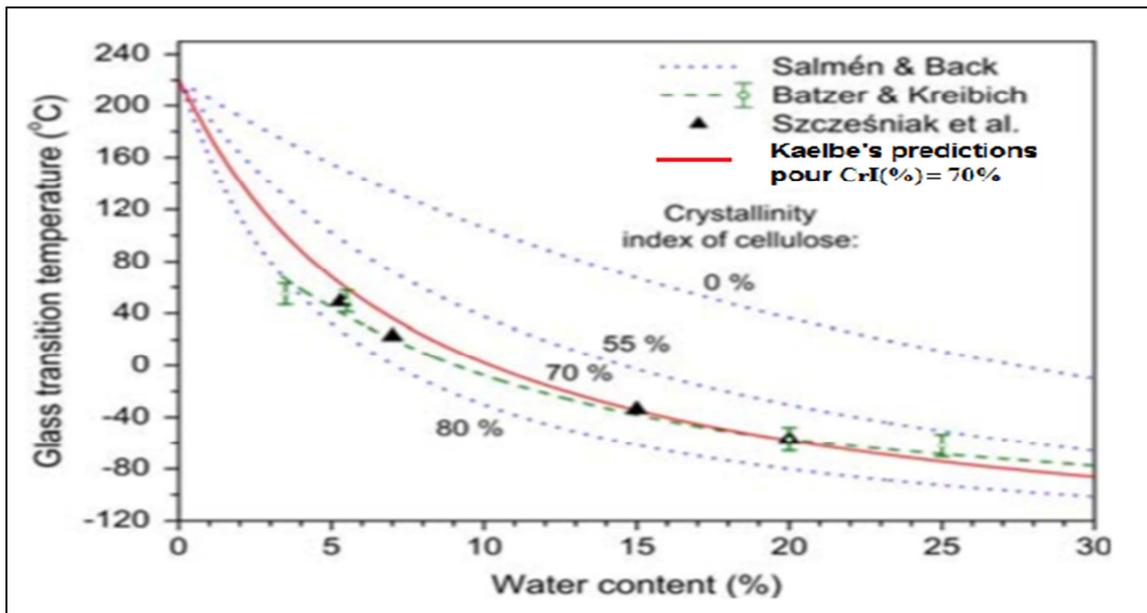


Figure 4.17. Courbes représentant les températures de transition vitreuse de la cellulose en fonction du degré de cristallinité et de la teneur en eau [15].

CHAPITRE V

ACETYLATION DES FIBRES CELLULOSIQUES

V.1. Introduction

Ce chapitre intitulé «**estérification du coton et de de la cellulose extraite des plantes : Alpha, Diss, Doum**» représente la deuxième et la dernière étape de la partie pratique. L'objectif de l'estérification est de faire greffer sur les fibres cellulosiques extraites précédemment des chaînes aliphatiques organiques par l'action d'acide carboxylique sur les groupements hydroxyles de la cellulose. Ce greffage peut s'effectuer en milieu homogène par dissolution de la cellulose ou en milieu hétérogène en gardant la structure cristalline de la cellulose. La dissolution de la cellulose semble être plus adéquate pour le greffage de longues chaînes (de plus de quatre carbones) car ces éléments ne sont pas très réactifs vis à vis de la cellulose pour des raisons de polarité et d'encombrements stériques -à noter que la réaction de ces longues chaînes avec la cellulose en milieu hétérogène a fait l'objectif de récentes études et de nouvelles méthodes se sont développées- Alors que les esters de cellulose ayant des chaînes de moins de 4 carbones peuvent être produits par réaction hétérogène en utilisant des anhydrides d'acide et de l'acide sulfurique comme catalyseur comme c'est le cas pour la synthèse des acétates de cellulose qui fera l'objet de mon travail dans cette partie [1]. A rappeler que le choix du travail en milieu hétérogène a été motivé par la volonté de vouloir conserver des différentes propriétés cristallines des fibres extraites de différente plantes et de visualiser ces caractéristiques qui sont peut-être exceptionnelles dans la mise en œuvre de filtres hydrophobes à base de matériaux composites renforcés par ces fibres de cellulose modifiés .

En réalité, depuis que la surface acétylée est sujet de fournir une adhésion améliorée avec les matrices hydrophobes, l'utilisation de l'acétylation partielle des fibres cellulosiques a été intensivement étudiée comme éléments de renforts pour les matériaux composites (Cavaillé et al. 1997 ; Glasser et al.2000 ;Matsumura et al.2000 ;Seavy and Glasser 2001) [16]. Le traitement des fibres avec l'anhydride acétique est une méthode efficace pour réduire le caractère hydrophile de fibres de cellulose (Hil et al. 1998) ainsi que l'amélioration de la dispersion des fibres dans un composite thermoplastique. L'anhydride acétique permet de réduire l'énergie de surface de la fibre pour la rendre non-polaires et plus semblable à la matrice thermoplastique (Zafeiropoulos et al. 2002a;

ZAFEIROPOULOS and BAILLIE, 2007). Des liaisons acétate sont formées par réaction de l'acétique anhydride. Les groupes OH de la surface des fibres ne sont donc plus libres pour réagir avec d'autres groupes, tels que les groupes hydroxyles de l'eau [9]. Les acétates de cellulose seront donc avantageusement utilisés dans des applications où l'imperméabilité et la résistance à la vapeur et/ou aux graisses et solvants sont de rigueur [1] ;

L'acétylation sera effectuée sur un échantillon de coton pharmaceutique, puis sur les autres fibres cellulosiques extraites des différentes plantes en suivant le même mode opératoire ;

La fin de cette partie sera consacrée aux caractérisations des produits obtenus par spectroscopie infrarouge et une comparaison sera effectuée entre ces produits avant et après acétylation d'une part et entre les acétylates à base de coton et celles à base de fibres cellulosiques extraites de différentes plantes d'autre part, tout en essayant de donner des explications aux différences survenues.

V.2. Acétylation de la cellulose

SCHÜTZENBERGER a été le premier à synthétiser de l'acétate de cellulose en 1865 (Raheel, 1993), Produit à grande échelle à partir du début des années 1920, il reste encore de nos jours le plus important des esters organiques de la cellulose au niveau industriel. Dans le procédé le plus classique d'acétylation, les fibres de cellulose natives sont converties progressivement en acétate de cellulose sous l'action d'un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique en présence d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique (Tanghe et al, 1963 ; Serad, 1985). [1].

Après l'acétylation, vient la purification de l'ester préparé.

V.2.1. Réactif

Acide acétique glacial, acide sulfurique à 95 %, anhydride acétique

V.2.2 Mode opératoire

Dans un ballon de 500ml on met 2,5 g de Coton (cellulose) mis en petites boules, 15 ml d'acide acétique glacial et quelques gouttes d'acide sulfurique à 95 %, le mélange est adapté à un reflux à (80-90 °C) pendant 30 min (voir figure 5.1), après refroidissement on ajoute 15 ml d'anhydride acétique et on chauffe de nouveau à T=70 C° jusqu'à ce que le coton ait disparu totalement . On ajoute à la fin de réaction une solution aqueuse de 15 ml

d'acide acétique à 20% et on chauffe de nouveau à 70 °C pendant 10 min. Après avoir refroidi la solution on verse le contenu dans un bécher de 250 ml et on ajoute lentement en agitant, l'acétate de cellulose se précipite, on filtre sur Buchner et on lave avec de l'eau froide jusqu'à un pH neutre. Le produit est séché dans l'étuve à 90 °C jusqu'à une masse constante [17]. Le produit obtenu à base de coton est une poudre de couleur noir, contrairement aux autres produits qui ont conservé un peu de leur état fibreux mais dont les couleurs sont devenues noirs aussi.



Figure 5.1. Montage à reflux

V.2.3. Purification de l'ester préparé

Les esters cellulosiques peuvent être purifiés par plusieurs méthodes, entre autres la purification par dissolution- précipitation ; l'ester cellulosique est dissous dans un minimum de solvant. Ensuite il est récupéré par précipitation dans l'eau [1,17]. L'ester synthétisé est dissout dans 20 ml d'acide acétique à 96%, la solution obtenue est centrifugée à 4000tr/min pendant 5 min, le surnageant est récupéré puis versé dans un bécher de 1000ml qui sera rempli par l'eau distillée, l'acétate de cellulose se précipite, on filtre sous vide et on récupère le produit purifié qu'on sèche à l'étuve à 90 °C jusqu'à une masse constante, cette opération est répétée deux fois pour une meilleure purification.

Le produit obtenu à base de coton est une poudre blanche (Voir figure 5.2) ce qui laisse à dire que c'est l'acétate de cellulose, par contre il était impossible de dissoudre les autres trois produits dans l'acide acétique ce qui a empêché de continuer l'opération de purification et m'a poussé de les laisser tels qu'ils sont. (Voir figure 5.3).



Figure 5.2. Acétate de cellulose à base de coton

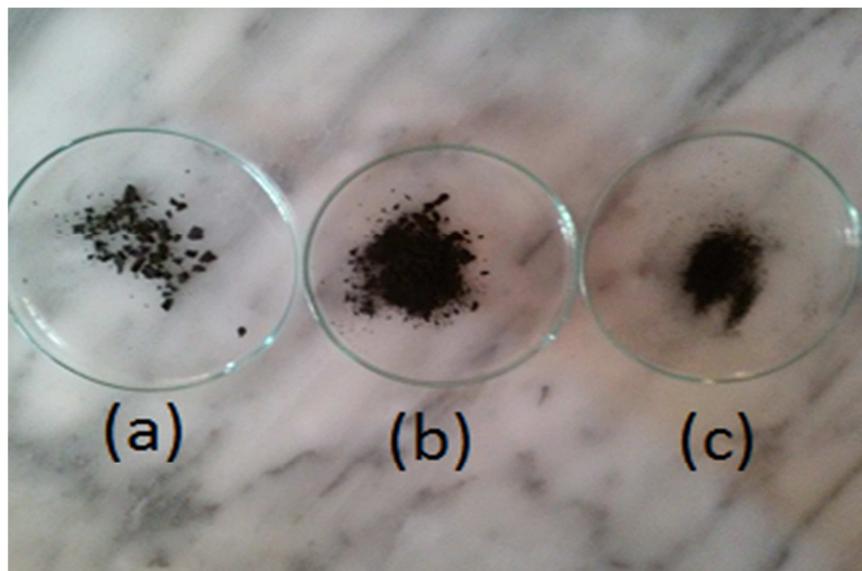


Figure 5.3. Fibres cellulosiques acétylées, (a) Alpha, (b) Diss, (c) Doum

Après pesage de la quantité d'acétate de cellulose obtenu à base de coton, le rendement d'acétylation est calculé, et est égale à : 48%.

V.3. Caractérisation des produits obtenus

V.3.1. mécanisme de la réaction d'acétylation

Avant de passer à la caractérisation des produits obtenus, il est nécessaire d'évoquer le mécanisme de la réaction d'acétylation, selon le mode opératoire suivi, cette réaction se déroule en quatre étapes [18,19] :

1) Un traitement d'activation qui consiste en un chauffage en présence de l'acide acétique et quelques gouttes de l'acide sulfurique, l'augmentation de la température et de la durée de chauffage augmente l'efficacité du traitement, celui-ci permet de faire sécher et

gonfler la cellulose afin de la rendre plus réactive [5], il faut rappeler qu'à ce stade, il y a une réaction d'estérification de la cellulose par l'acide acétique mais puisque c'est une réaction réversible, un équilibre va s'établir :

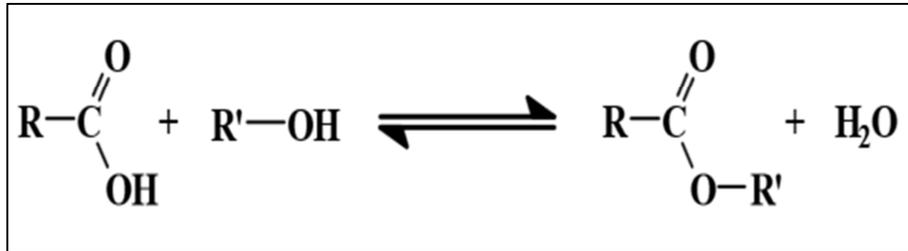


Figure 5.4 Réaction d'estérification par un acide carboxylique

2) Une acétylation par L'ajout de l'anhydride acétique pousse la formation préférentielle de l'ester (dans le cas de l'utilisation de l'anhydride acétique, cette réaction peut être réalisée en l'absence totale de l'acide sulfurique comme catalyseur [13]).

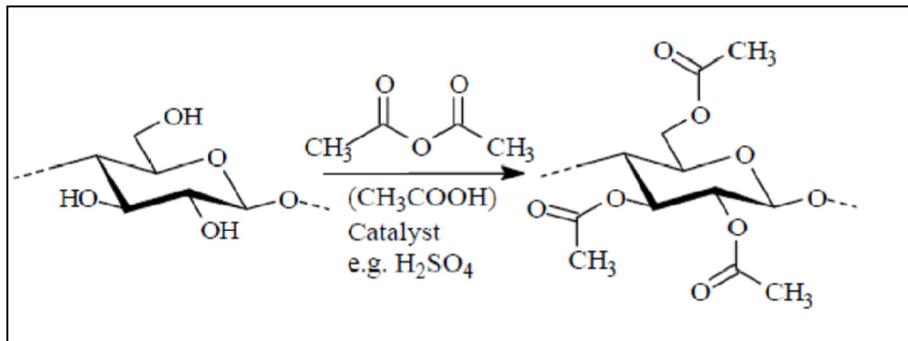


Figure 5.5 Réaction d'acétylation de la cellulose

Cette réaction se déroule en deux phases, la première est très rapide et correspond à l'acétylation des zones accessibles (parties amorphes et surfaces des cristallites). L'acétylation de la surface des cristallites fournit une couche moléculaire de tri-acétate, La cellulose estérifiée est dissoute dans le milieu acétylant, ce qui crée de nouvelles surfaces accessibles. La deuxième phase est plus lente et est limitée par la diffusion des réactifs, cette diffusion est ainsi contrôlée principalement par l'origine de la cellulose utilisée. En effet, plus la cristallinité de l'échantillon est importante, plus les groupements hydroxyles ont de chances d'être impliqués dans des liaisons hydrogène, ce qui entraîne une décroissance du nombre de sites accessibles [18], ceci explique la différence entre la réaction du coton dans laquelle la structure fibreuse de la cellulose a été détruite pendant le traitement par « pelage » des chaînes (Voir figure 5 6), et l'obtention à la fin des acétates de cellulose en solution, et la réaction des autres fibres cellulosiques, dans laquelle la structure fibreuse de la cellulose est préservée, dans ce cas, il y a transformation de la

surface de la cellulose en triacétate de cellulose solide, sans modification de la morphologie globale des fibres. [1,13]

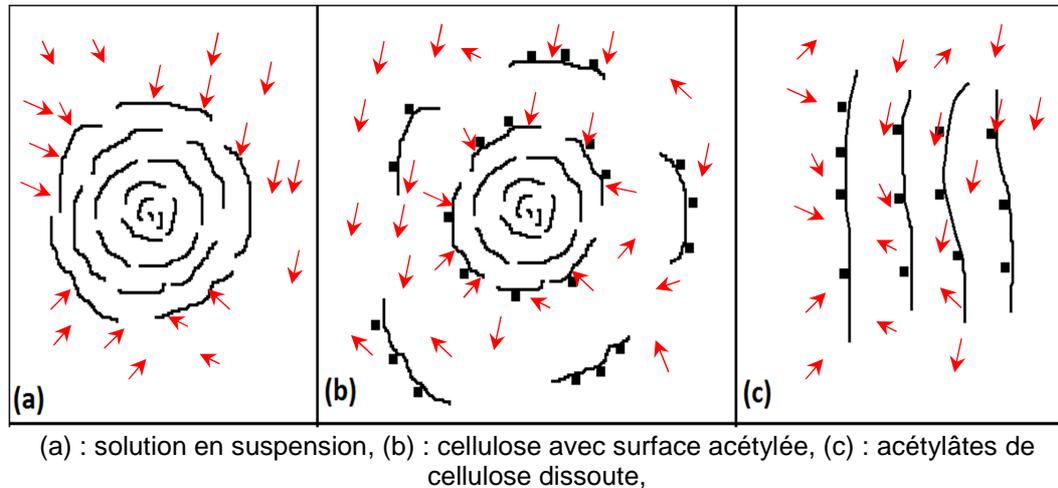


Figure 5.6 : schémas représentant les étapes d'acétylation de fibres cellulosiques

3) une hydrolyse des acétylates de cellulose se fait avec l'addition de l'acide acétique dilué

4) une fois les acétylates sont précipitées, Un traitement final est fait par filtration sous vide et une purification.

V.3.2. Caractérisation par XRD des produits obtenus après acétylation

La figure 5.7 représente le diffractogramme XRD des acétates de cellulose obtenus à base de coton. On peut facilement remarquer un large pic entre $2\theta = 15^\circ$ et $2\theta = 25^\circ$, avec des intensités très faibles, ceci est dû au caractère amorphe de l'échantillon dont l'ordre cristallin inter et intra-moléculaire est à très courte distance, ce qui cause la diffraction uniquement de faibles intensités des rayons X. [19].

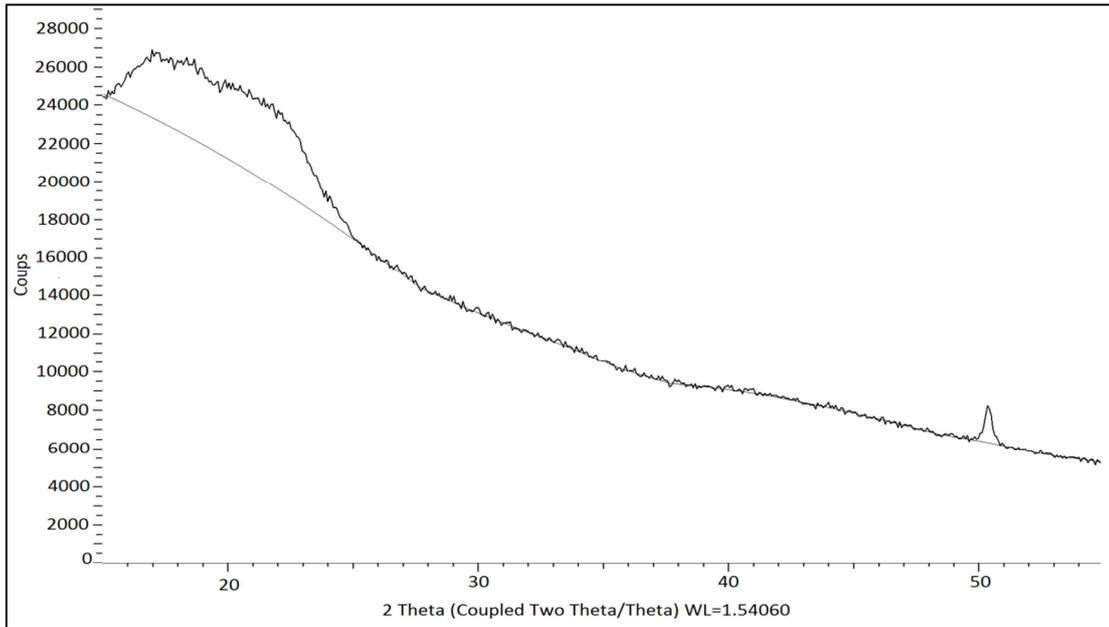


Figure 5.7 Diffractogramme XRD des acétates de cellulose obtenus à base de coton

Les Figures 5.8, 5.9 représentent les diffractogrammes des deux échantillons : cellulose d'Alpha acétylé et cellulose de Diss acétylé respectivement. On peut remarquer la ressemblance entre ces diffractogrammes et les diffractogrammes de ces fibres avant acétylation (voir figures 4.7, 4.8) : il y a apparition de pics au même endroit avec une intensité un peu plus faible, c'est peut-être dû à l'acétylation des parties amorphes, ce qui a augmenté le taux de la partie cristalline comme le montre le tableau 5.1 qui représente les indices de cristallinité calculés par la méthode de SEGAL.

Tableau 5.1. Comparaison entre les indices de cristallinité des fibres de cellulose avant et après acétylation

	Alpha	Diss
CrI(%) Avant acétylation	90%	84,3%
CrI(%) Après acétylation	90%	89%

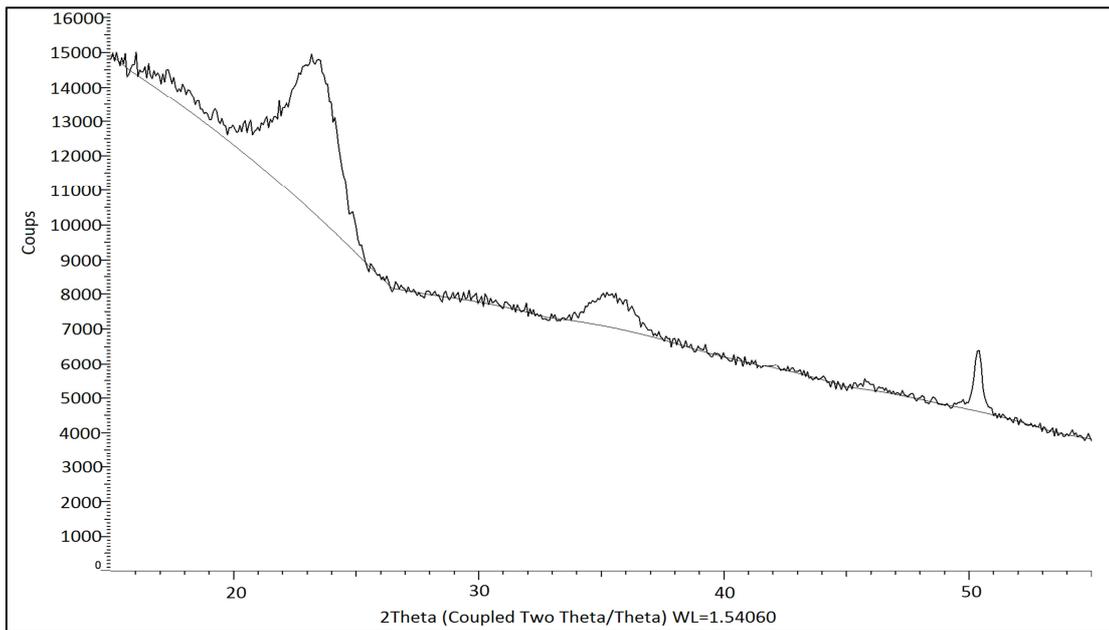


Figure 5.8. Diffractogramme XRD des fibres cellulosique acétylés d'Alpha

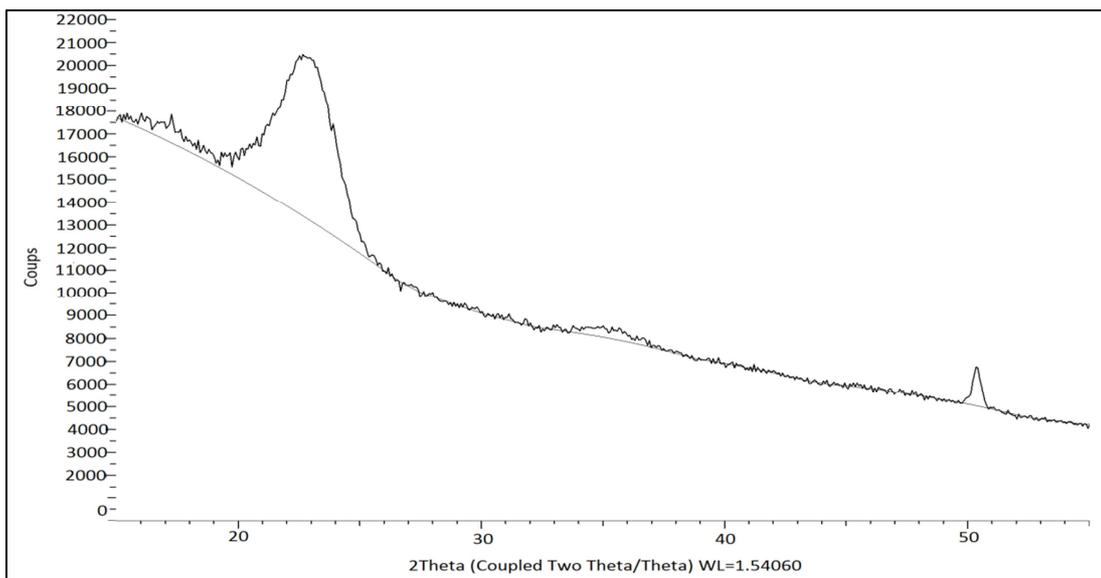


Figure 5.9. Diffractogramme XRD des fibres cellulosique acétylés de Diss

V.3.3. Caractérisation par FTIR du produit obtenu à base de coton

Le tableau 5.1 présente une récapitulation des différentes bandes du spectre théorique des acétates de cellulose comme mentionné dans la plupart des sources bibliographiques, ainsi que les valeurs des bandes qui sont apparues sur le spectre infrarouge (figure 5.10) du produit synthétisées à base de coton.

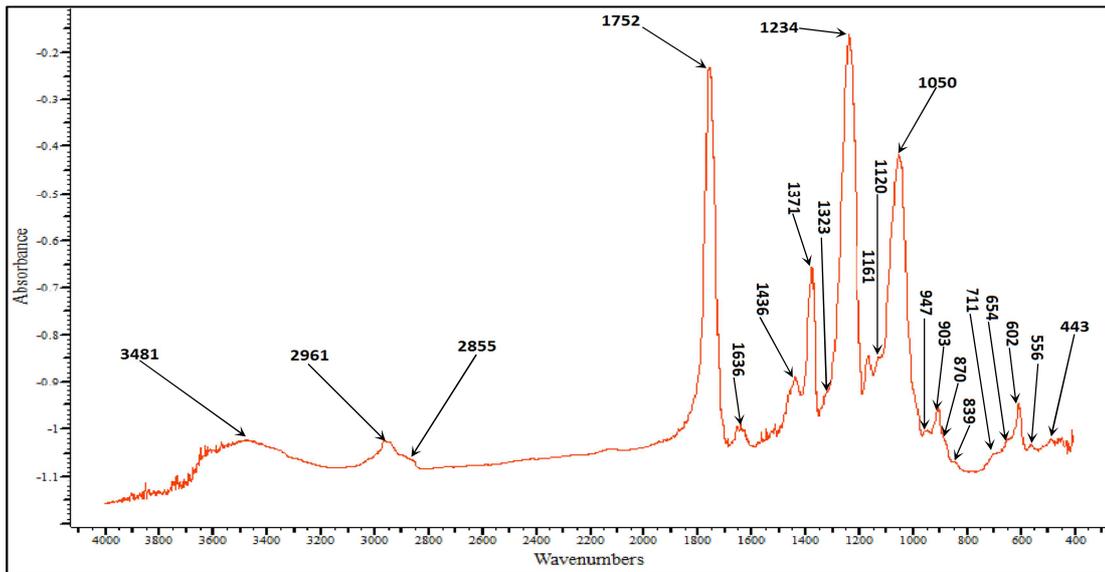


Figure 5.10. Spectre FTIR des acétates de celluloses synthétisées à base de coton

Tableau 5.2. Récapitulation des différentes bandes du spectre théorique de la cellulose

N	Attributions des différentes bandes selon la littérature [20]	Acétate de cellulose à base de coton
1	835, 690, 640, 600, 550, 535, 490, 470, 445, 437, 390, 395 des bandes non identifiées	839, 711, 654 602, 556, 443 ...
2	872 type II des sucres	870
3	899 $\delta(\text{CH}_2)$, rotation plane des hydrogènes des carbones 6	903
4	948 type I des sucres	947
5	1162 (1120, 1050, 1036) cm^{-1} . vibration d'allongement antisymétrique du pont $\text{C}_{(4)}\text{-O}_{(6)}\text{-C}_{(7)}$.	1161, 1120, 1050
6	1220-1240 vibrations d'élongation de la liaison C-O du radical acétyle	1234
7	1320 déformations des liaisons C-H des groupements CH_2	1323
8	1370 vibrations de déformation de la liaison C- CH_3 du radical	1371

	acétyle		
9	1430 balancements des hydrogènes du radical acétyle	1436	
10	1642 Vibrations d'élongation de la liaison O-H de l'eau absorbée	1636	
11	1750 vibrations d'élongation de la liaison C=O du radical acétyle	1752	
12	2850-2950 vibrations d'élongations des liaisons C-H	2850, symétrique	2855
		2950, Asymétrique	2961
13	3000-3600 vibrations d'élongation des liaisons O-H, pic qui apparait sur tous les spectres de cellulose et de ses dérivées	3481	

En regardant ce spectre, on peut vite conclure qu'il s'agit des **acétates de cellulose**, ce spectre peut être divisé en six régions:

- Les bandes qui décrivent la fonction Alcool (OH) : la bande entre 3400 et 3600 qui représente les vibrations d'élongation des liaisons O-H, cette bande apparait sur tous les spectres de cellulose et de ses dérivées [21,22], d'autre source de littérature parle des vibrations d'élongation liés aux OH de l'eau résiduelle [23] ;
- Les bandes qui décrivent Les groupements aliphatiques : les deux bandes aux environs de 2850 et 2950 Cm^{-1} et qui représentent les vibrations d'élongations des liaisons C-H symétrique et asymétrique ; la bande 1430 Cm^{-1} qui reflète le balancement des hydrogènes du radical acétyle, bande couplée avec celle à 899 Cm^{-1} qui correspond au mouvement de rotation plane des hydrogènes des carbones 6 ; la bande à 1370 Cm^{-1} vibrations de déformation de la liaison C-CH₃ du radical acétyle ; la bande à 1320 Cm^{-1} déformations des liaisons C-H des groupements CH₂;
- les bandes qui décrivent les groupements carbonyles : ceux sont deux bandes, la première située à **1750** et qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C=O du radical acétyle et la bande située entre 1220 et 1240, et qui représente les vibrations d'élongation de la liaison C-O du radical acétyle [21, 22, 23] ;

- La bande qui décrit l'eau résiduelle (l'humidité): il s'agit de la bande aux environ de 1646 cm⁻¹ [21,23] ;
- Les bandes qui décrivent la liaison glycosidique : Les deux bandes à 948 cm⁻¹ et 872 cm⁻¹, sont attribuées au cycle pyranosique de la cellulose, les bandes aux 1161, 1120, 1050 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'allongement antisymétrique du pont C₍₄₎-O₍₆₎-C₍₇₎. [21] ;
- Zone de pics caractéristiques des acétates de cellulose mai non identifiée: il s'agit des pics aux 835, 690, 640, 600, 550, 535, 490, 470, 445, 437, 390, 395 cm⁻¹ et qui paraissent en travaillant avec des spectroscopes de haute résolution [21].

V.3.4. Caractérisation FTIR des produits obtenus à base des trois autres plantes

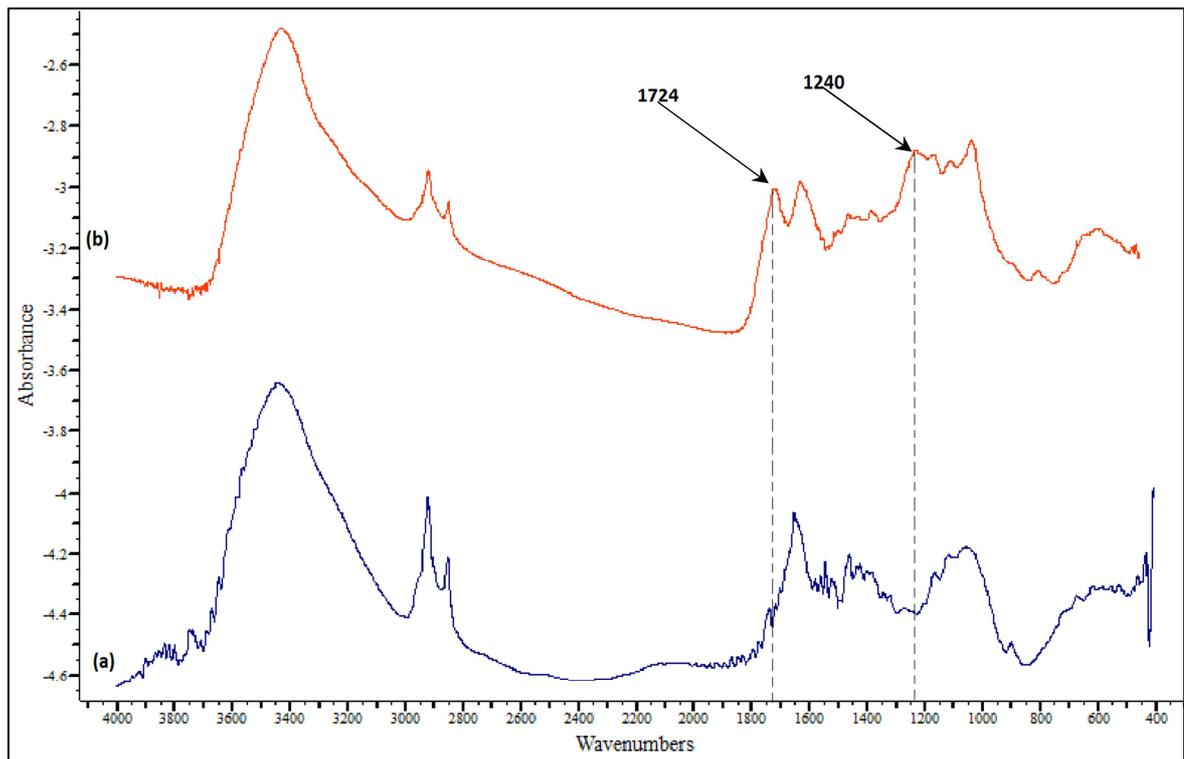


Figure 5.11. Spectre FTIR des fibres cellulosiques de Diss (a); et de Diss acétylées (b)

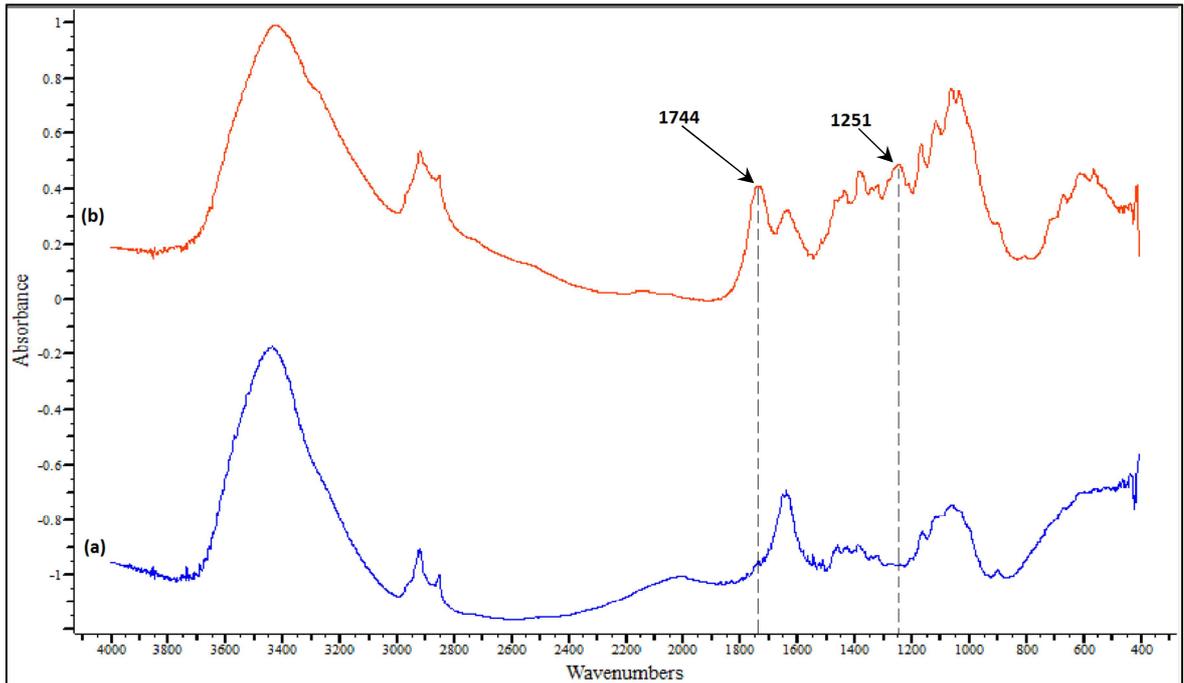


Figure 5.12. Spectre FTIR des fibres cellulosiques de l'alpha (a) ; et de l'Alpha acétylées (b)

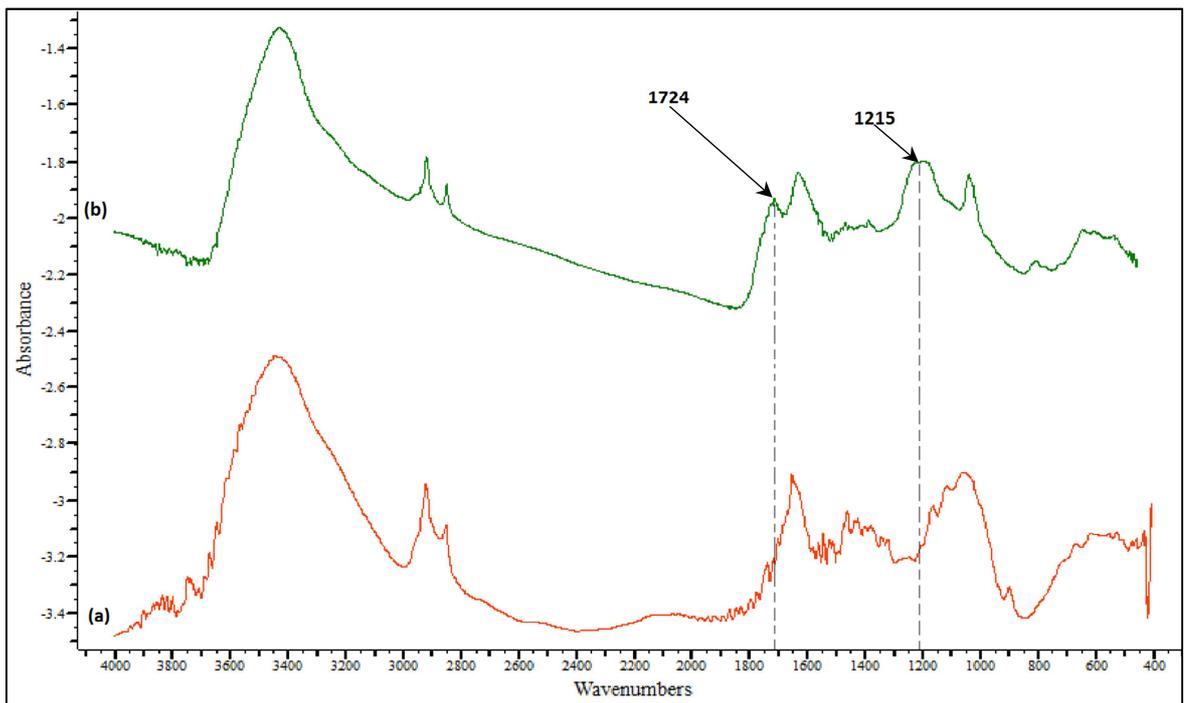


Figure 5.13. Spectre FTIR des fibres cellulosiques de Doum (a); et de Doum acétylées (b)

Contrairement au spectre du produit à base de coton qui se conforme entièrement au spectre théorique des acétates de cellulose, on remarque sur les trois autres spectres (figures : 5.11 ; 5.12 ; 5.13), un mélange de pics caractéristiques à la cellulose d'un côté, avec d'autres pics qui sont caractéristiques aux acétates de cellulose d'autre côté, ce qui

confirme que la réaction d'acétylation a eu lieu, mais qu'elle n'a affecté que les surfaces des fibres qui sont amorphes sans pouvoir accéder à l'intérieur des fibres à cause de leur structure cristalline ; l'apparition des deux pics à 1750 cm^{-1} et à 1256 cm^{-1} sur les trois spectres est une preuve de la réussite de la réaction d'acétylation [1,20], confirmée par l'absence des pics de 1760 cm^{-1} à 1840 cm^{-1} , et à 1700 cm^{-1} qui sont liés à l'acide acétique et à l'anhydride acétique [23]. Mais ce qui contredit la littérature en quelque sorte c'est le fait qu'il n'y a aucun changement sur la bande à 3347 cm^{-1} caractéristique des fonctions hydroxyles, alors qu'on s'attendait à sa diminution et à son affinement à cause de la substitution des fonctions OH par des groupements acétyles [1,20], cette substitution se manifeste aussi, normalement par la baisse d'intensité des bandes dans la zone $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [1] contrairement à ce qu'on voit réellement sur les différents spectres. La même remarque se dit des pics 1468 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} caractéristiques des groupements aliphatiques qui augmentent normalement avec le greffage de nouveaux groupements acétyles [1] alors qu'ils sont pratiquement restés les mêmes, ceci est expliqué par le taux très faible de substitution, qui est expliqué à son tour par les conditions dans lesquelles s'est déroulée la réaction. Sans mécanisme de dispersion et d'agitation, les fibres cellulosiques sont restées entassées dans le ballon, ce qui diminue la surface de contact et donc le taux de substitution d'un côté, et d'autre côté les 15 ml d'acide acétique avec les quelques gouttes de l'acide sulfurique seront suffisantes pour émerger tout l'échantillon, ce qui favorise la dégradation d'une grande partie des fibres cellulosiques surtout à une température élevée, d'ailleurs, ceci explique la couleur noire des produits obtenus après acétylation, et contrairement à l'échantillon de coton qui à cause de son volume gonflé, il ne se laisse pas émerger dans l'acide, mais uniquement la transformation en acétate de cellulose s'effectue grâce à l'action des vapeurs des réactifs, à rappeler que la petite partie du coton qui était submergé par les réactifs est immédiatement devenu noir ce qui prouve sa dégradation et explique le taux élevé des impuretés lors de la purification et donc un rendement faible. Ces explications peuvent être confirmées par les travaux qui ont été effectués par SOPHIE BERLIOZ lors de l'estérification des fibres de la cellulose dans un réacteur semi ouvert, équipé d'une grille sur laquelle sont étalées les fibres cellulosiques à côté d'une coupelle contenant les carbonates de calcium (afin de piéger le chlorure d'hydrogène libéré) et l'estérification s'effectue uniquement sous l'action des vapeurs des chlorures d'acide gras qui sont placées en dessous de la grille, SOPHIE BERLIOZ a remarqué qu'il suffit de fermer entièrement le réacteur pour que la couleur des fibres cellulosiques deviennent brune sous l'action du chlorure d'hydrogène libéré [1]. C'est dans

cette même vision que NING LIN et ses collègues ont procédé à l'acétylation des nano-cristaux cellulose sous agitation continue et dans une atmosphère de nitrogène, les nano-cristaux ont été dispersés dans une solution de pyridine en utilisant un traitement ultrason pendant 15 minutes et la solution d'anhydride acétique est ajouté par goutte et sous agitation continue à 80°C et pendant 05 heures, c'est comme ça qu'on a pu avoir des fibres acétylés et qui sont restées blanches [20].

V.3.4.1. Calcul des taux de substitution

A partir des spectres FTIR, on peut calculer les taux de substitution comme montrés dans le paragraphe III.3.3.

Tableau 5.3. Les taux de substitution obtenus après acétylation

	coton	Alpha	Diss	Doum
Taux de substitution	1,92	0,85	0,90	0,86

V.3.5 Caractérisation par DSC

Les courbes DSC obtenues sont représentées sur les figures 5.14, 5.15, 5.16 et 5.17.

Pour l'acétate de cellulose à base de coton (Figure 5.14), la courbe DSC présente trois pics (les pics hachurés), le premier apparu à 230,3°C présente une fusion de l'acétate de cellulose. Le deuxième pic est un petit pic qui représente la décomposition d'une impureté (ou eutectique [25]), il apparaît à 270,8°C, tandis que le troisième pic apparaît à 277,2°C et représente la décomposition de l'acétate de cellulose précédemment fusionnée.

Pour les autres trois courbes DSC, celle d'Alpha, de Diss et de Doum acétylés, on remarque qu'il y a un seul pic, à 174°C pour l'Alpha acétylé, à 150,7°C pour le Diss acétylé et à 172,3°C pour le Doum acétylé. Ce pic représente une déshydratation (évaporation des molécules d'eau piégées à l'intérieur du réseau cristallin de la cellulose). On remarque aussi une baisse de ces températures par rapport aux températures de déshydratation des fibres cellulose avant acétylation,

Pour la dégradation des échantillons, elle commence à T=180,2°C pour l'Alpha acétylé, à T= 180,3°C pour le Diss acétylé, et à T = 179,1°C pour le Doum acétylé.

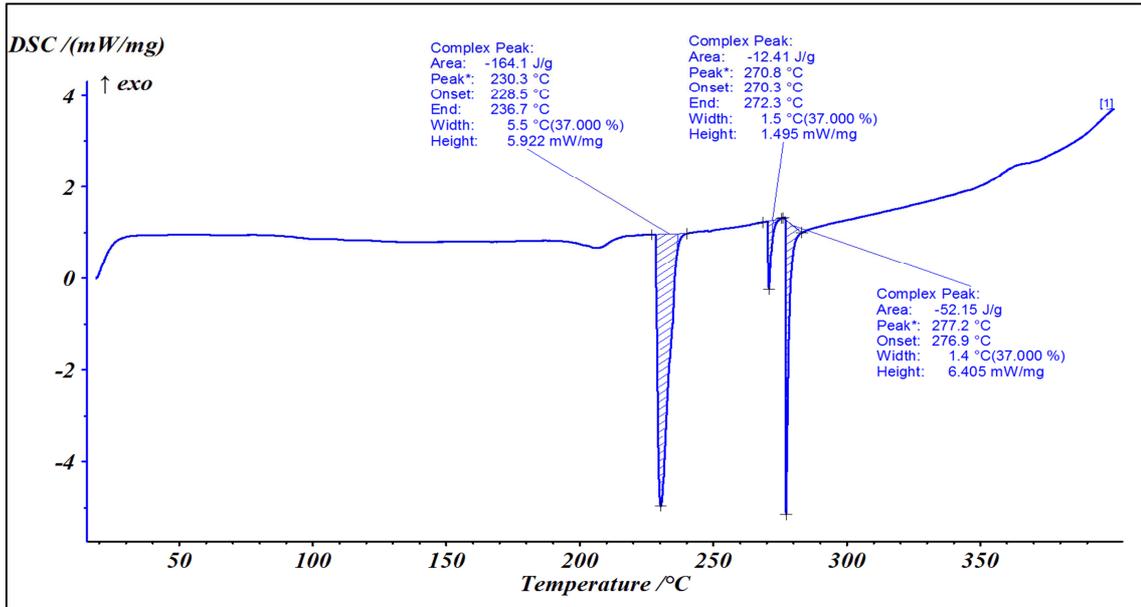


Figure 5.14. Courbe DSC de l'acétate de cellulose à base de coton

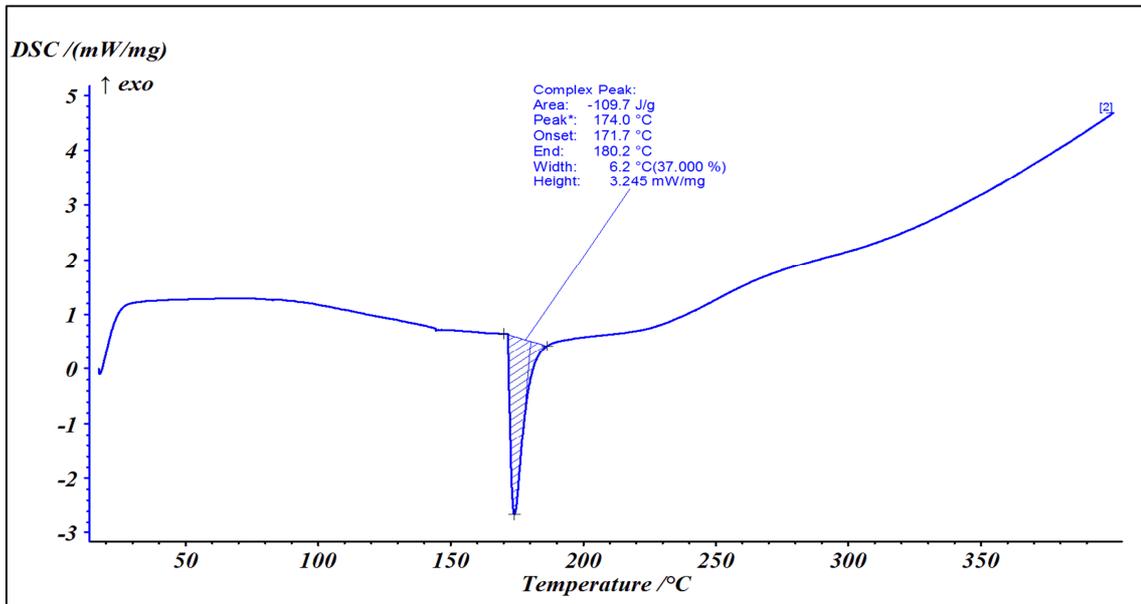


Figure 5.15. Courbe DSC des acétates de cellulose à base d'Alpha

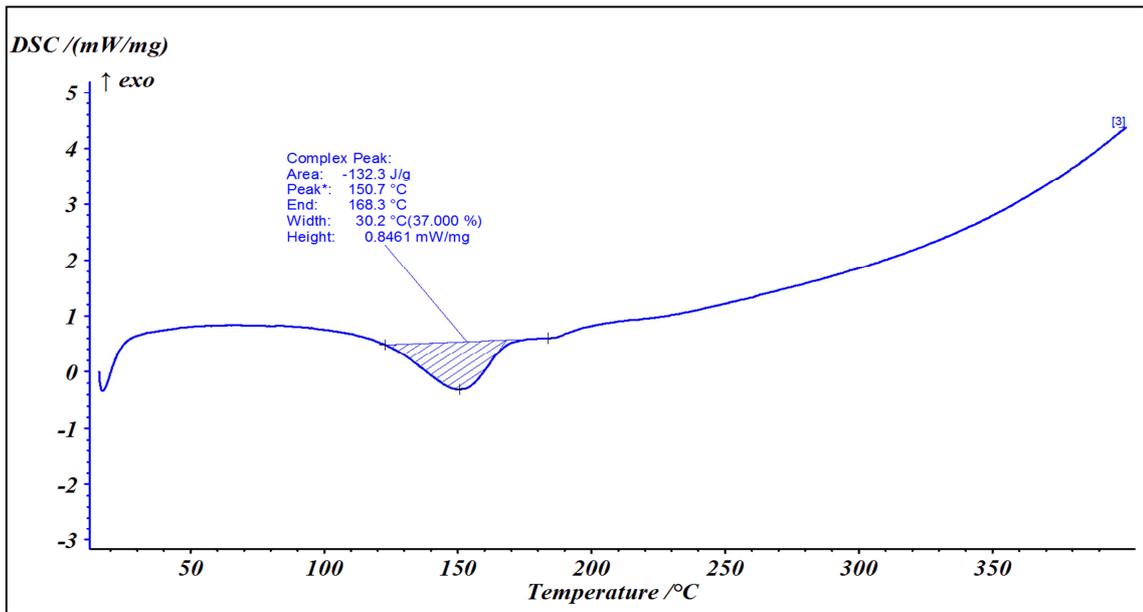


Figure 5.16 Courbe DSC des acétates de cellulose à base de diss

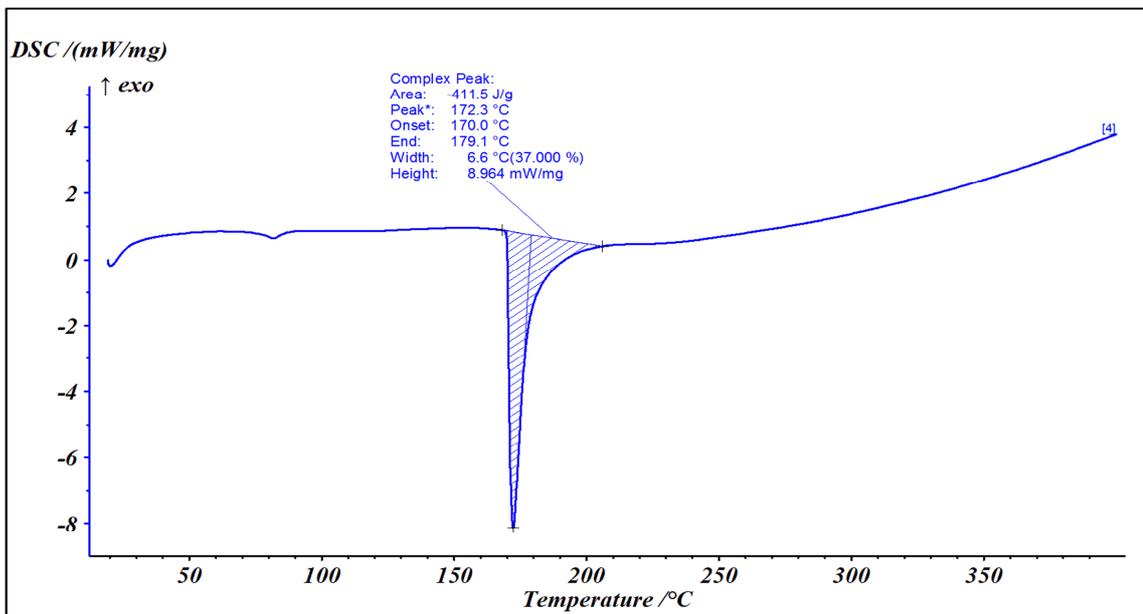


Figure 5.17 Courbe DSC de l'acétate de cellulose à base de doum

CONCLUSION

Le procédé alcalin d'extraction de la cellulose suivie de deux étapes de blanchiment par l'hypochlorite de sodium et par l'oxyde d'hydrogène est utilisé au cours de ce travail.

L'extraction de la cellulose des trois plantes: Alpha (*Stipa tenacissima*), Diss (*Ampelodesma mauritanicum*), Doum (*Chamaerops humilis*) en optimisant des procédés expérimentaux trouvés dans la littérature, s'est réalisé avec succès, ceci est confirmé par les différentes analyses effectuées.

La synthèse des acétates de cellulose à base de coton est réalisée avec succès, ceci m'a poussé à suivre le même procédé d'acétylation avec les fibres cellulosiques extraites des trois plantes citées ci-dessus.

Le procédé utilisé pour l'acétylation de différentes fibres cellulosiques a causé la dégradation de quelques fibres, cette dégradation est exprimée par le noircissement du produit obtenu.

La caractérisation de fibres cellulosiques obtenues par différentes techniques (FTIR, RDX, DSC) montre le succès de la méthode d'acétylation.

A la lumière de cette étude, on peut tirer les perspectives suivantes :

Il faut chercher à apporter des modifications sur le mode opératoire d'acétylation suivi dans ce projet, afin d'empêcher la dégradation des fibres, la dispersion des fibres dans la solution par un mécanisme d'agitation serait une solution à tenter.

L'acétylation des nano-cristaux obtenus par un traitement acide des fibres cellulosiques serait nécessaire à effectuer vu l'importance des nano-charges par rapport aux micro-fibrilles dans les matériaux composites.

Il serait en outre envisageable d'exploiter d'autres ressources locales de cellulose à l'avenir.

Le but de cette étude était de rendre les fibres cellulosiques hydrophobes pour qu'elles puissent être utilisées comme renfort dans une matrice hydrophobe, Il serait plus judicieux d'essayer d'autres agents de couplage comme la silylation.

Il est souhaité, que cette étude contribuera dans un avenir proche à la mise en œuvre d'une membrane de distillation membranaire.