

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 : Matériaux et Produits Organiques Industriels**

Intitulé du mémoire

# **Silylation de l'acétate de cellulose**

Présenté par :

Encadré par :

M<sup>r</sup>: ZEGHRABA Yahia M<sup>r</sup>: Pr. NACEUR Mohamed Wahib

M<sup>r</sup>: Pr. BOUTOUMI Hocine

Année universitaire 2016/2017

# Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la Force et la volonté à finaliser ce travail.

Je tiens à exprimer nos sincères gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

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

Je remercie vivement les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Je n'oublie jamais à remercier mes parents et toutes mes familles

A tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- ✚ mes chers parents qui m'ont toujours soutenu, encouragé et motivé durant tout mon parcours universitaire.
- ✚ Mon frère et Messœurs
- ✚ mes amis, en particulier : Abd el Kader, Rahim, Abd el raouf, Salah, Houcine, Omar, Riad, amine.
- ✚ Célia, Touma, doctorants Assia et Asma
- ✚ tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin ;

Et, sans oublier, mes camarades :

Sifou, Islam, ilyas, Mohamed.

## RESUME

Les variétés allotropiques de la cellulose possèdent des propriétés physiques et chimiques différentes et par conséquent des applications diversifiées et des contraintes spécifiques. C'est ainsi que la cellulose cristalline se comporte différemment vis-à-vis des réactifs que la variété amorphe dont l'absence de l'arrangement facilite l'accès aux sites réactifs. La cellulose du coton avec sa structure cristalline démontrée grâce à sa caractérisation par IRTF n'a fournis que le monoacétate de cellulose (DS=1). L'introduction du groupement acétyle a facilité sa substitution par le groupement triméthylsilyle. Ces produits de substitutions ont été confirmé par le teste de solubilités et l'apparition des groupements acétyles et triméthylsilyles dans les spectres IRTF réalisés.

### ABSTRACT

The allotropic varieties of cellulose have different physical and chemical properties and therefore diversified applications and specific constraints. Thus, the crystalline cellulose behaves differently facing the reagents than the amorphous variety, of which the absence of arrangement makes it easier to access the reactive sites. The cellulose of cotton with its crystal structure demonstrated by its characterization by IRTF provided only cellulose monoacetate (DS = 1). The introduction of the acetyl group facilitated its substitution by the trimethylsilyl group. These substitute products were confirmed by the solubility test and the appearance of the acetyl and trimethylsilyl groups in the IRTF spectra carried out.

### ملخص

يوجد انواع مختلفة من السليولوز تحتوى على خصائص فيزيائية وكيميائية متنوعة. مقارنتها بالنوع الغير المتبلور، وهكذا، فإن السليولوز البلوري يتصرف بشكل مختلف في مواجهة الكواشف مما يجعلنا نأسهل الوصول إلى المتفاعلات. السليولوز من القطن معيكلها الكريستال أظهرت الخصائص من خلال الأشعة تحت الحمراء ومن خلال درجة الاستبدال. ساعدت مجموعة الأستيل على استبدالها من قبل مجموعة تريميثيلسيليل. في الأطياف. تمتأكيد هذه المنتجات البديلة من قبل اختبار الذوبان وظهور مجموعاتها الأستيل وتريميثيلسيليل.



# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	01
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	03
I.1.La cellulose.....	03
I.1.1.Introduction .....	03
I.1.2.Morphologie de la cellulose native .....	03
I.1.3.Structure chimique de la cellulose .....	06
I.1.4.Sources de la cellulose.....	08
I.1.5.Extraction de la cellulose .....	09
I.2.Modification chimique de la cellulose .....	10
I.2.1.Acylation de la cellulose .....	10
I.2.2.Silylation de cellulose .....	13
CHAPITRE II : METHODE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	21
II.1.Introduction.....	21
II.2.Matériel et produits utilisés .....	21
II.2.1.Les produits.....	21
II.2.2.Matériels de manipulations .....	22
II.2.3.Matériels de caractérisations .....	23
II.3.Méthodes expérimentales .....	24
II.3.1.Acétylation de la cellulose .....	24
II.3.2.Silylation de l'acétate de cellulose .....	28
II.3.3.Test de solubilité .....	29
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	30
III.1.Détermination du rendement de la réaction d'acétylation .....	30
III.2.Détermination du taux de substitution de la réaction d'acétylation (DS) .....	30
III.3.Détermination du rendement de la réaction de silylation .....	32
III.4.Résultats des tests de solubilité .....	32

III.5.Caractérisation IR du l'acétate de cellulose obtenu .....	33
III.6.Caractérisation IR du produit obtenu à partir de silylation de la cellulose acétylée...	34
CONCLUSION .....	<b>36</b>

## Liste des figures et tableaux

<b>figures</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1 :</b> Représentation schématique des hydrogènes inter et liaisons intramoléculaires.	<b>2</b>
<b>Figure I.2 :</b> Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique	<b>2</b>
<b>Figure I.3 :</b> Morphologie des micro-fibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs.	<b>3</b>
<b>Figure I.4 :</b> Représentation schématique de la paroi des cellules végétales de fibres de bois	<b>4</b>
<b>Figure I.5 :</b> Structure moléculaire de la cellulose.	<b>4</b>
<b>Figure I.6 :</b> Numérotation des carbones d'une unité anhydroglucose (AGU).	<b>5</b>
<b>Figure I.7 :</b> Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.	<b>5</b>
<b>Figure I.8 :</b> Représentation schématique d'une coupe transversale de parois végétales.	<b>6</b>
<b>Figure I.9 :</b> Représentation des parois végétales primaire et secondaire.	<b>7</b>
<b>Figure I.10 :</b> Schéma de la réaction d'estérification.	<b>8</b>
<b>Figure I.11 :</b> Synthèse d'ester à partir de dérivés d'acide de tels systèmes ont été utilisés pour l'acylation de la cellulose.	<b>9</b>
<b>Figure I.12 :</b> Acylation de cellulose selon Samaranayakeet Glaser.	<b>9</b>
<b>Figure I.13 :</b> Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia.	<b>10</b>
<b>Figure I.14 :</b> Synthèse d'esters mixtes de cellulose en milieu acide selon Vaca-Garcia et all.	<b>10</b>
<b>Figure I.15 :</b> Schéma réactionnel de l'acylation de cellulose par la procédure chlorure D'acide / pyridine.	<b>11</b>
<b>Figure I.16 :</b> silylation de cellulose selon Liu et all.	<b>12</b>
<b>Figure I.17 :</b> Structure hypothétique du polymère après auto condensation.	<b>12</b>

Tableaux	Page
<b>Figure I.18</b> : Régiosélectivité de la silylation de cellulose en fonction du milieu Réactionnel.	<b>13</b>
<b>FigureI.19</b> : Mécanisme de réaction général pour la formation de dérivés de trialkylsilyle pour le triméthylchlorosilane, X = Cl.	<b>13</b>
<b>FigureI.20</b> : l'équation montrant le sous-produit qui est le triméthylsilyl-acétamide de réactif de silylation bis (triméthylsilyl) -acétamide : TMS = Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Y = O, S, NH, NR', COO, R, R' = Alk, Ar.	<b>15</b>
<b>Figure I.21</b> : Réaction de silylation en utilisant du N-méthyl-triméthylsilyltrifluoroacétamide (MSTFA) : TMS = Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Y = O, S, NH, NR', COO, R, R' = Alk, Ar.	<b>16</b>
<b>Figure I.22</b> : Réaction de silylation à l'aide de Héxaméthylidisilazane (HMDS) : Y = O, S, NH, NR', COO, R, R' = Alk, Ar.	<b>17</b>
<b>Figure I.23</b> : Réaction de silylation en utilisant du triméthylchlorosilane (TMCS) : Y = O, S, NH, NR', COO, R, R' = Alk, Ar.	<b>17</b>
<b>FigureI.24</b> : Réaction de silylation à l'aide de triméthylsilylimidazole (TMSI) :T'= Alk, Ar.	<b>18</b>
<b>Figure II.1</b> : Numérotation des carbones d'une unité anhydroglucose (AGU).	<b>19</b>
<b>Figure II.2</b> : FTIR JASCO 4100.	<b>21</b>
<b>Figure II.3</b> : Montage expérimental.	<b>23</b>
<b>Figure II.4</b> : réaction d'acétylation de la cellulose.	<b>23</b>
<b>Figure II.5</b> : Filtration sous vide.	<b>24</b>
<b>Figure II.6</b> : acétate de cellulose après le séchage.	<b>24</b>
<b>Figure II.7</b> : Acétate de cellulose.	<b>25</b>
<b>Figure II.8</b> : Réaction de silylation d'acétate de cellulose.	<b>26</b>
<b>Figure II.9</b> : montage de réaction de silylation.	<b>26</b>

<b>Tableau II.1.</b> Réactifs utilisés dans la partie pratique.	<b>20</b>
<b>Tableau III.1 :</b> Solubilité de l'acétate de cellulose et son dérivé silylé dans différents solvant organique.	<b>30</b>
<b>Tableau III.2 :</b> Attribution des différentes bandes de vibration de l'acétate de cellulose.	<b>31</b>
<b>Tableau III.3 :</b> Attribution des différentes bandes de vibration de l'acétate de cellulose silylé.	<b>32</b>



## CONCLUSION

La recherche de nouveaux matériaux doués de propriétés chimiques et mécaniques impressionnantes et surtout quand ils sont renouvelables et propre pour l'environnement reste toujours un challenge pour les scientifiques et en particulier pour les chimistes.

Le travail entrepris constitue une approche su contexte de la chimie verte ou l'utilisation de matériau naturel pour l'élaboration de nouveau produits comme la modification réalisée sur la cellulose à base de coton.

La première modification de la cellulose cristalline identifiée par IRTF a permis d'obtenir de la cellulose acétylé avec un rendement quantitatif et un degré de substitution unitaire de 1 réalisé par dosage volumétrique et par spectrophotométrie IRTF.

Ce degré de substitution est constant quelque soit les conditions opératoires choisis dans la réaction d'acétylation de la cellulose à base de coton a cause de la structure cristalline de ce biopolymère. Cependant l'objectif principal visé par ce travail a été atteint grâce au remplacement du groupe acétyle par le groupe triméthylesilyle via une chlorométhylation avec le triméthylchlorosilane en présence de l'imidazole comme catalyseur dans le DMF. La spectrophotométrie IRTF et le teste de solubilité confirme l'obtention de la cellulose silylée.

Les analyses complémentaires comme la RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , la RMN environnementale, ATG, DSC et l'analyse élémentaire permettront d'affirmer avec précision cette modification.

Il est souhaitable d'élargir le travail à d'autres sources de celluloses amorphes pour obtenir des taux de substituons élevés et par conséquent une hydrophobie quasi totale du biopolymère hydrophile.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

## **I.1.La cellulose**

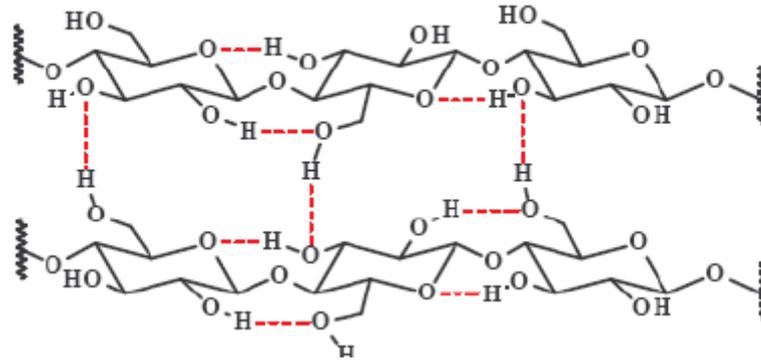
### **I.1.1.Introduction**

Bien que la cellulose ait été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées très longtemps ignorées. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de Payen [6]. Les chaînes de cellulose sont synthétisées biologiquement par des enzymes et déposés d'une manière continue et sont assemblés pour former des microfibrilles 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 jute (60-70%) et les fibres de lin (80%) [7] et bien d'autres plantes.

### **I.1.2.Morphologie de la cellulose native**

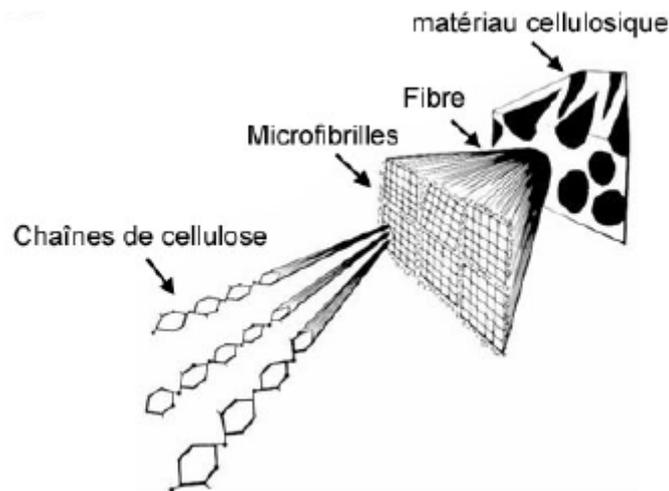
#### **I.1.2.1.Structure des microfibrilles de cellulose.**

La présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons van der Waal est établi entre les feuillets de chaînes [8]. 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 C3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5) (figure I.1). Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C6 et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine [6].



**Figure I.1 :** Représentation schématique des hydrogènes inter et liaisons intramoléculeaires[6].

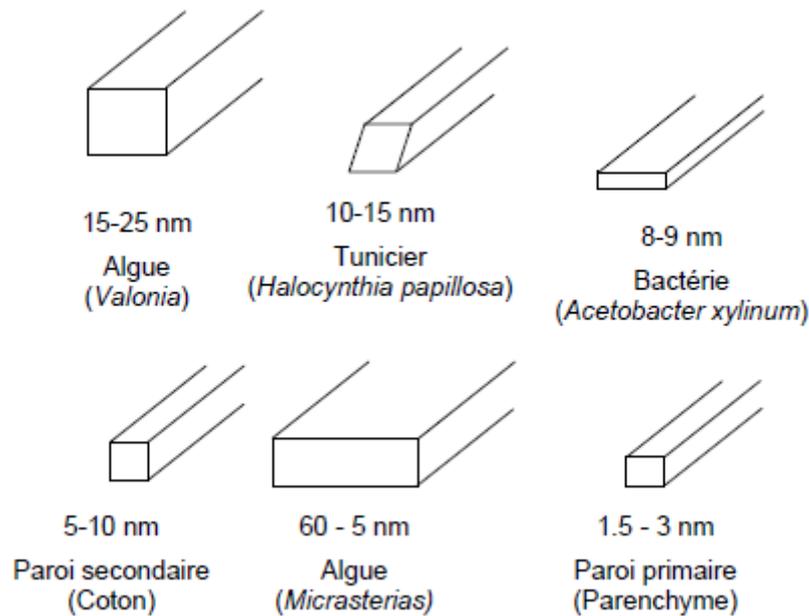
Cet arrangement moléculaire ordonné des chaînes cellulosiques parallèles entre elles est la base d'un édifice cristallin que l'on appelle microfibrilles. La hiérarchie de structure et l'organisation supramoléculaire de la cellulose sont schématisées dans la figure I.2[9].



**Figure I.2 :** Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique[9].

Les microfibrilles présentent des largeurs, des longueurs, des formes et des cristallinités qui peuvent varier suivant l'origine de la cellulose, mais dans tous les cas, elles sont toujours nettement plus longues que larges [10]. La largeur des microfibrilles 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 microfibrilles de Valonia est carrée[11], alors que celle des tuniciers a plutôt la forme d'un losange qui devient biaisé après hydrolyse. Les

caractéristiques morphologiques de microfibrilles de différentes origines sont représentées sur la figure I.3 [12].

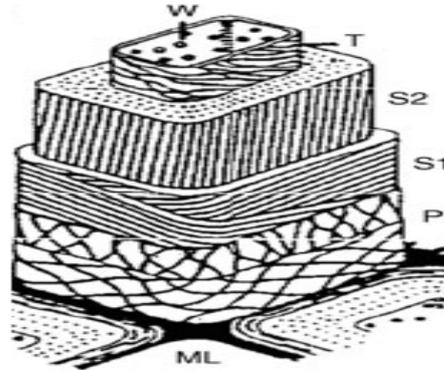


**Figure I.3** : Morphologie des micro-fibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs [12].

#### I.1.2.2. Organisation des microfibrilles de pâte de bois dans la paroi végétale.

Les microfibrilles de cellulose sont les éléments de base d'un édifice architectural complexe dont la composition et la constitution (hémicelluloses, la lignine et les pectines) varient suivant les espèces concernées. Ces différents composants organisés de façon très hiérarchique conduisent à une structure aux propriétés remarquables. Dans les parois primaires, les micro-fibrilles ne semblent pas avoir d'orientations particulières et sont enrobées dans une matrice de polysaccharides pectiques et hémicellulosiques. La paroi secondaire contient une grande proportion de microfibrilles de cellulose qui sont disposées en hélice de façon régulière par rapport à l'axe de la cellule, et disposées en strates successives et concentriques (S1, S2, T). Cette paroi est d'une grande rigidité. Les microfibrilles de ces parois ont des orientations qui diffèrent suivant la fonction de la couche et suivant le type de plante. L'orientation des micro-fibrilles (angles des hélices) donne lieu à des propriétés mécaniques différentes. L'adaptation des propriétés mécaniques du bois à son environnement au travers de l'angle des hélices est fascinante et n'a pas encore été égalée par les matériaux composites de synthèse[9]. À titre d'exemple, la figure I.4 représente les différentes couches de la paroi cellulaire du bois.

La couche S2 est celle qui contient la plus grande quantité de cellulose.

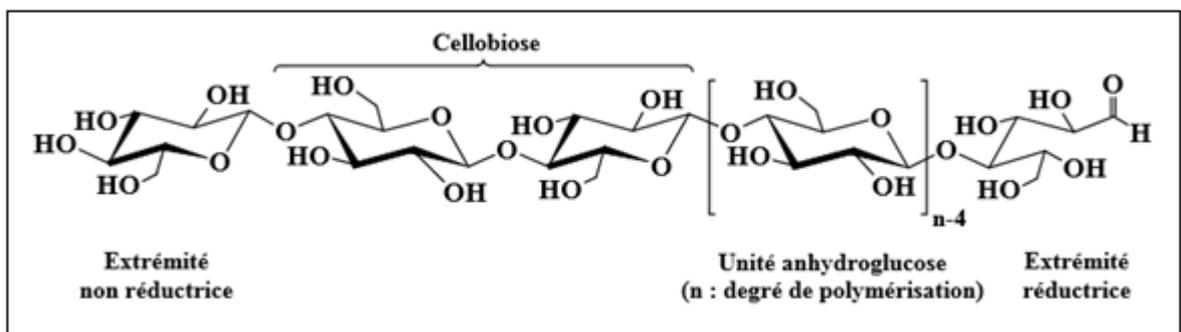


**Figure I.4:** Représentation schématique de la paroi des cellules végétales de fibres de bois[9].

Le premier niveau cellulosique formé P correspond à la paroi primaire. Ensuite, trois strates successives S1, S2 et T correspondant à la paroi secondaire.

### I.1.3. Structure chimique de la cellulose

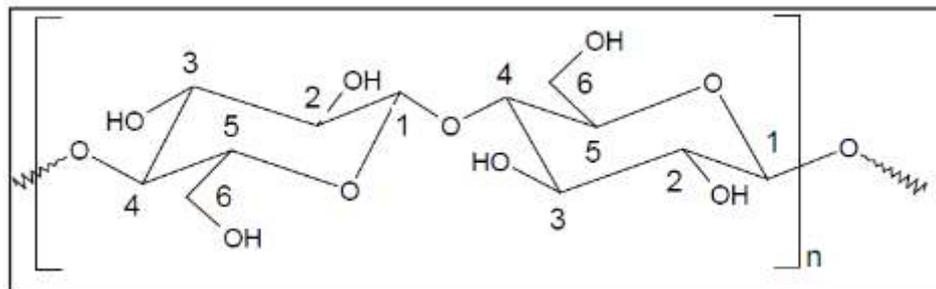
La cellulose de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$  est un polysaccharide de la série des  $\beta$ -D-glucane. Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux unités  $\beta$ -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise et liés entre eux par une liaison glycosidique  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Cela confère à la cellulose native une certaine polarité chimique [13] (figure I.5).



**Figure I.5 :** Structure moléculaire de la cellulose [13].

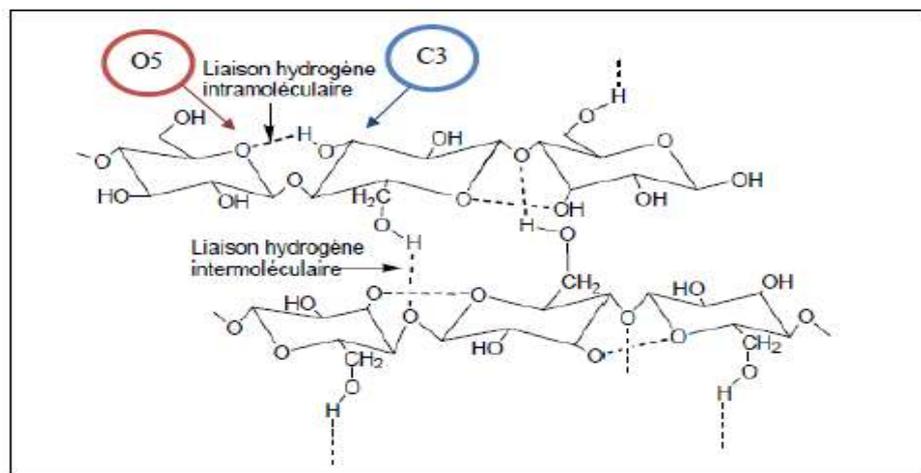
Chacune des unités anhydroglucoses possèdent 3 groupements hydroxyles dont 2 fonctions alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6).

Ces groupes hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle [14].



**FigureI.6** : Numérotation des carbones d'une unité anhydroglucose (AGU) [14].

En effet, hormis l'orientation équatoriale des hydroxyles et sa structure Linéaire, les molécules de cellulose ont fortement tendance à former des liaisons hydrogènes.



**FigureI.7** : Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires[14].

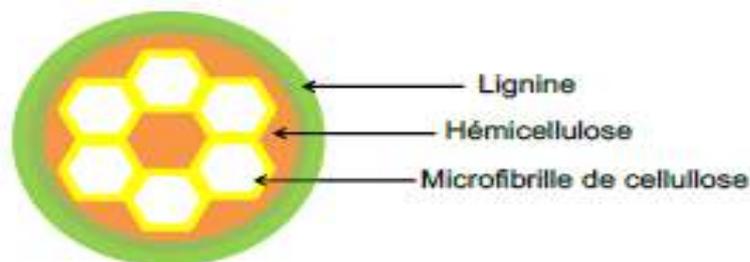
En raison de cette conformation et du grand nombre de groupements hydroxyles, ils existent de multiples possibilités d'avoir des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. Des études par diffraction des rayons X, combinées avec les spectroscopies FTIR et RMN de la cellulose native, ont montré que des liaisons intramoléculaires se forment entre l'hydroxyle en position C3 de l'anhydroglucopyranose et l'oxygène en position O5 du cycle pyranose de la molécule adjacente. Ces liaisons hydrogènes influent sur le caractère chimique de la molécule et par conséquent influent sur sa réactivité et ses propriétés [15]. En effet,

- ❖ La cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions.
- ❖ La cellulose n'est pas fusible car la température nécessaire à la rupture de ces liaisons hydrogènes est supérieure à celle de la décomposition de la molécule, qui a lieu par rupture du cycle glucopyranosique.
- ❖ Les fibres de cellulose présentent une rigidité et ont une très grande résistance mécanique, cela est dû aux interactions intramoléculaires.

#### **I.1.4.Sources de la cellulose**

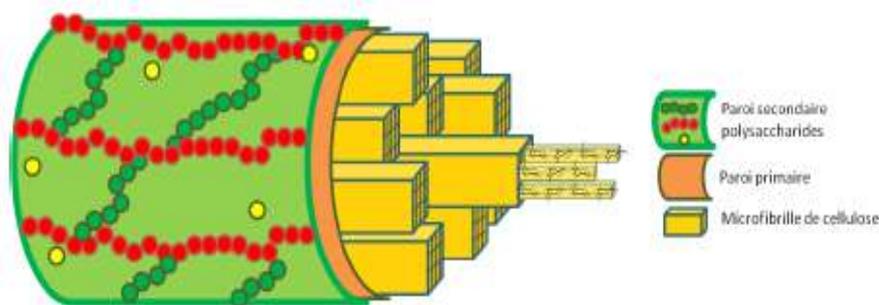
La cellulose est l'un des polymères naturels les plus répandus sur Terre. C'est le composant structural majoritaire des plantes et il se retrouve dans les parois cellulaires végétales primaire et secondaire. La paroi primaire des plantes est adjacente à la membrane lipidique et est constituée en majorité de cellulose. Elle dessine la structure de la cellule végétale.

La paroi secondaire quant à elle est composée de cellulose, des hémicelluloses (xyloglucane, xylane, mannane, glucomannane,  $\beta$  (1-3) et  $\beta$  (1-4) glucanes), de lignine et permet l'allongement de la cellule végétale [16] (figure I.8).



**Figure I.8** : Représentation schématique d'une coupe transversale de parois végétales [16].

Les proportions de ces trois composants sont variables et dépendantes de la nature du végétal. Elles se situent typiquement entre 60 et 80% de cellulose, 10 à 20% d'hémicellulose et 10 à 20% de lignine [17]. C'est cet assemblage pariétal qui apporte la rigidité structurale de la cellule (figure I.9).



**Figure 1.9** : Représentation des parois végétales primaire et secondaire[17].

### **I.1.5.Extraction de la cellulose**

La fabrication de produits à base de cellulose consiste dans une première étape à extraire les fibres de cellulose de la biomasse. Dans le cas de la biomasse ligneuse, la plus utilisée, toutes les méthodes ont pour but de décroître la quantité de lignine, d'hémicellulose et des autres composantes afin d'obtenir de la cellulose avec une pureté contrôlée. En fonction de la source de cellulose, les fibres de cellulose présentent une morphologie et des caractéristiques optiques et mécaniques variées. Selon la technique d'extraction, plusieurs types de cellulose peuvent être obtenus[18] :

- Les pâtes de cellulose mécaniques : ces pâtes sont obtenues par l'extraction à partir des bois résineux qui possèdent des fibres longues (3-4 nm). Les étapes principales sont le défibrage mécanique (qui peut être facilité par un prétraitement à la vapeur ou par l'ajout des produits chimiques) et le raffinage. Ce procédé consomme peu de produits chimiques mais il présente l'inconvénient d'une forte consommation d'énergie. La caractéristique principale de ces fibres est la préservation de toutes les composantes telles que la lignine, la cellulose et les hémicelluloses après le traitement. Ces pâtes sont en général utilisées pour la fabrication du papier journal, papier pour magazines et à moindre échelle pour le papier à usage sanitaire et domestique.

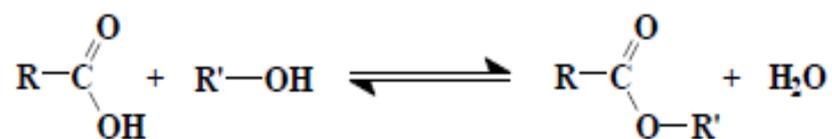
- Les pâtes de cellulose chimiques : sont obtenues par la séparation des fibres par dissolution chimique de la lignine dans UN réacteur de cuisson. Principalement deux types de pâtes chimiques sont à distinguer [18] :
- La pâte kraft obtenu à partir d'un procédé alcalin qui utilise une solution de soude et de sulfure de sodium. Ce procédé est le plus utilisé. Les caractéristiques de ces pâtes sont une bonne résistance mécanique et une bonne résistance à la déchirure, mais leur point faible est la difficulté de blanchiment, ce qui conduit à les utiliser majoritairement dans les emballages.
- La pâte chimique au bisulfite obtenue par la cuisson dans une solution de bisulfite (ou monosulfite) et une base (ammonium, calcium, sodium). Ces pâtes possèdent des caractéristiques mécaniques en déchirure plus faible que la pâteKraft mais ont l'avantage d'être plus blanches. Pourtant pour des raisons environnementales, leur utilisation est limitée au papier très raffiné, aux ouates de cellulose et à la cellulose servant à la dérivation chimique.

## **I.2.Modification chimique de la cellulose**

Pour augmenter les interactions entre la cellulose et le polymère, il est possible de modifier chimiquement la surface de la cellulose afin de la rendre moins polaire (plus hydrophobe) dans le but d'augmenter son affinité avec des matrices polymériques apolaires ou généralement peu polaires[19].

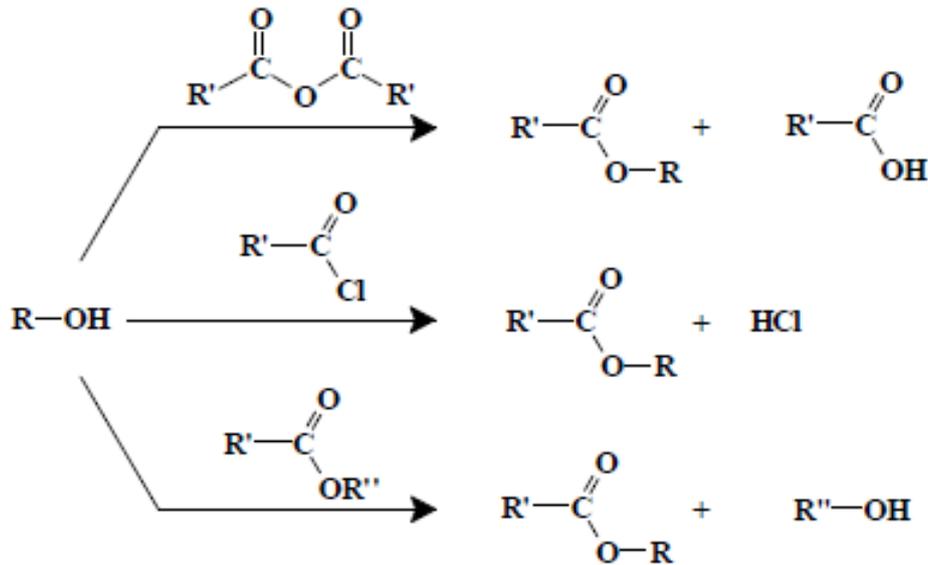
### **I.2.1.Acylation de la cellulose**

De manière générale, la réaction d'estérification consiste en la condensation d'un alcool sur un acide pour donner un ester et de l'eau. Cependant, cette réaction est réversible et correspond en fait à un équilibre entre l'ester et l'acide (figure I.10) [20].



**Figure I.10** : Schéma de la réaction d'estérification [20].

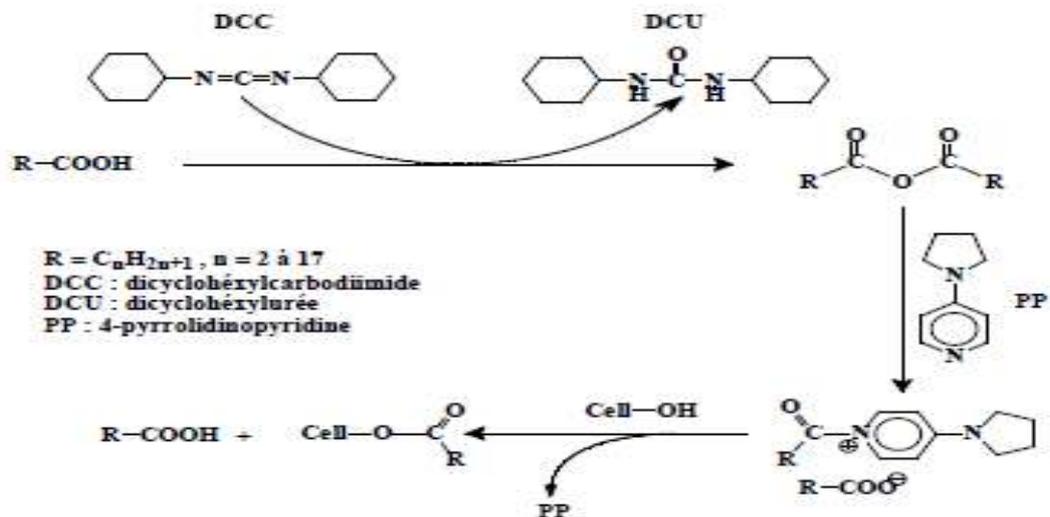
Pour former préférentiellement l'ester, la réaction est le plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide : anhydride d'acide, chlorure d'acide ou encore ester d'acide (figure I.11).



**Figure I.11** : Synthèse d'ester à partir de dérivés d'acide de tels systèmes ont été utilisés pour l'acylation de la cellulose [20].

### I.2.1.2. Acylation directe de cellulose à partir d'acides Carboxyliques

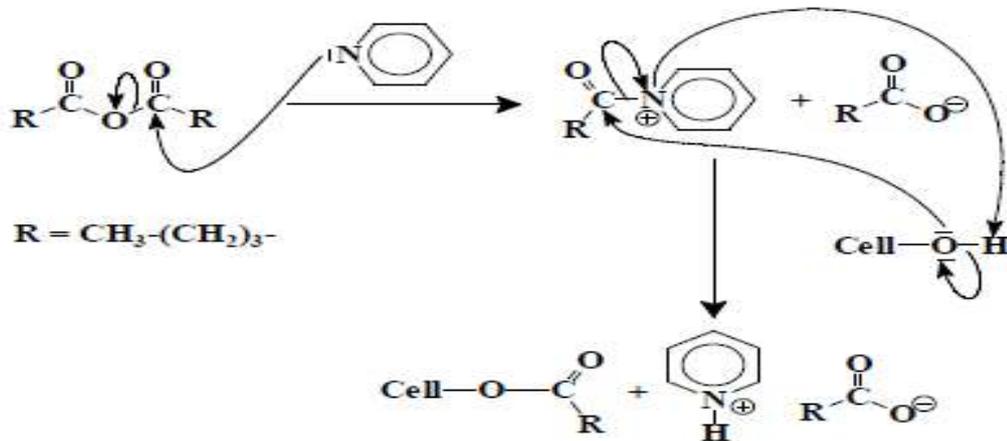
L'estérification directe de la cellulose peut être effectuée par action d'acides carboxyliques en présence d'agents de condensation, tel que le DCC, en milieu basique (figure I.12), Dans ce cas de figure, le DCC permet la synthèse de l'anhydride, entraînant la formation de dicyclohexylurée, produit de l'hydratation du DCC [21].



**Figure I.12** : Acylation de cellulose selon Samaranayakeet Glaser[21].

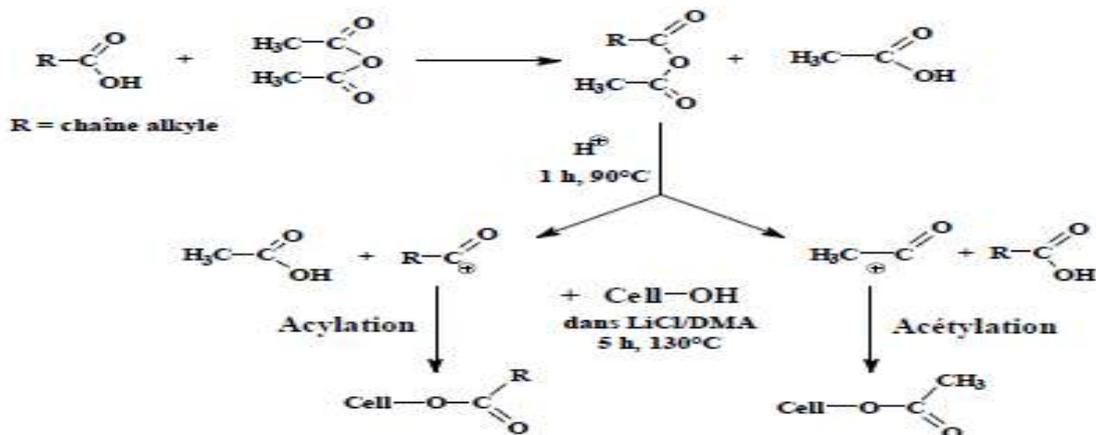
### I.2.1.3. Acylation de cellulose à partir d'anhydrides carboxyliques

L'acylation par des anhydrides carboxyliques est réalisée en présence d'un catalyseur basique, par exemple la pyridine. Tosh et Saikia ont publié le mécanisme de cette réaction, qui passe par l'intermédiaire acylpyridinium permettant l'acylation par l'anhydride pentanoïque (figure I.13) [22].



**Figure I.13** : Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia[22].

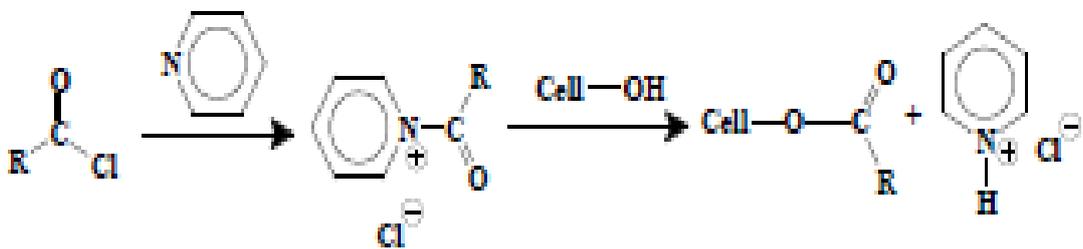
La même réaction peut être menée en présence du chlorure d'acide *p*-toluène sulfonique (TsCl) à la place de la pyridine. Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride acétique, cette réaction peut être réalisée en l'absence totale de catalyseur [23]. De façon similaire, Vaca-Garcia et all. ont réalisé la synthèse d'esters mixtes de cellulose par action d'un acide gras et d'anhydride acétique par utilisation de quantités catalytiques de  $\text{HClO}_4$ , comme l'indique (figure I.14). Cette réaction a été réalisée en phase homogène et en phase hétérogène [24].



**Figure I.14** : Synthèse d'esters mixtes de cellulose en milieu acide selon Vaca-Garcia et all[24].

#### I.2.1.4. Acylation de cellulose par des chlorures d'acides carboxyliques

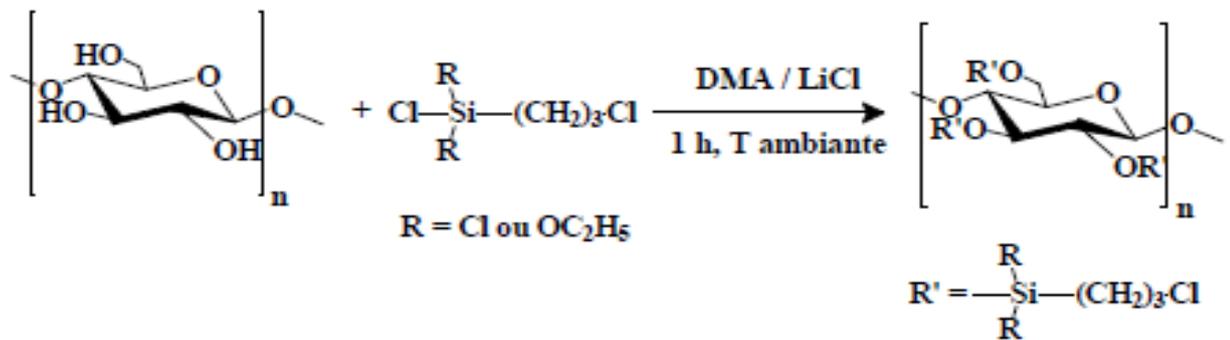
En phase hétérogène ou homogène, la plupart des réactions d'acylation de la cellulose par les chlorures d'acides carboxyliques s'effectue en présence d'une base de type pyridine. Comme dans le cas des anhydrides d'acide, la pyridine va fixer l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction (figure I.15) [25].



**Figure I.15:** Schéma réactionnel de l'acylation de cellulose par la procédure chlorure D'acide / pyridine[25].

#### I.2.2. Silylation de cellulose

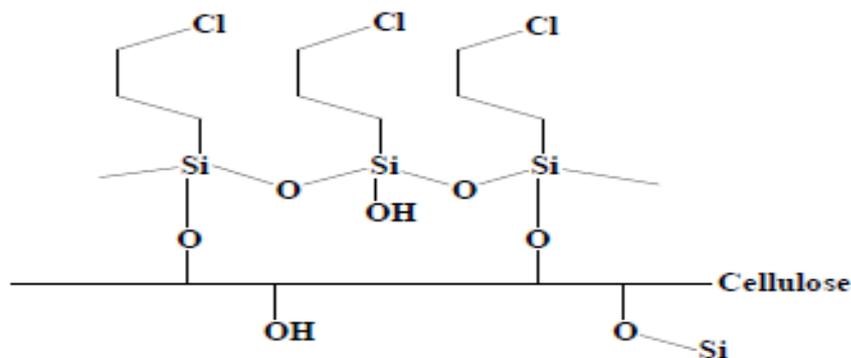
La silylation est la méthode de dérivation la plus répandue puisqu'elle volatilise facilement l'échantillon et donc très approprié pour les échantillons non volatils pour l'analyse chromatographie en phase gazeuse (CPG). La silylation est l'introduction d'un groupe silyle dans une molécule, habituellement en remplacement de l'hydrogène actif tel que le diméthylsilyle [SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], le t-butyldiméthylsilyle [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] et le chlorométhyl diméthylsilyle [SiCH<sub>2</sub>Cl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Le remplacement d'hydrogène actif par un groupe silyle réduit la polarité du composé et réduit la liaison hydrogène [26]. Beaucoup de composés hydroxylés et amino considérés comme non volatils ou instables de 200 à 300 ° C ont été analysés avec succès dans la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Après silylation Les dérivés silylés sont plus volatiles et plus stables et produisent des pics étroits et symétriques [27]. A ce type de greffage peuvent être assimilées les réactions de silylation de cellulose, Dans ce cadre, Liu et coll [28]. Ont réalisé la silylation de cellulose, en phase homogène dans le système de solvant LiCl/DMA. Pour cela ils ont utilisé deux types de chlorosilanes, le chloropropyltrichlorosilane et le chloropropyltriéthoxysilane, en présence de pyridine comme catalyseur (figure I.16).



**Figure I.16** : silylation de cellulose selon Liu et all [28].

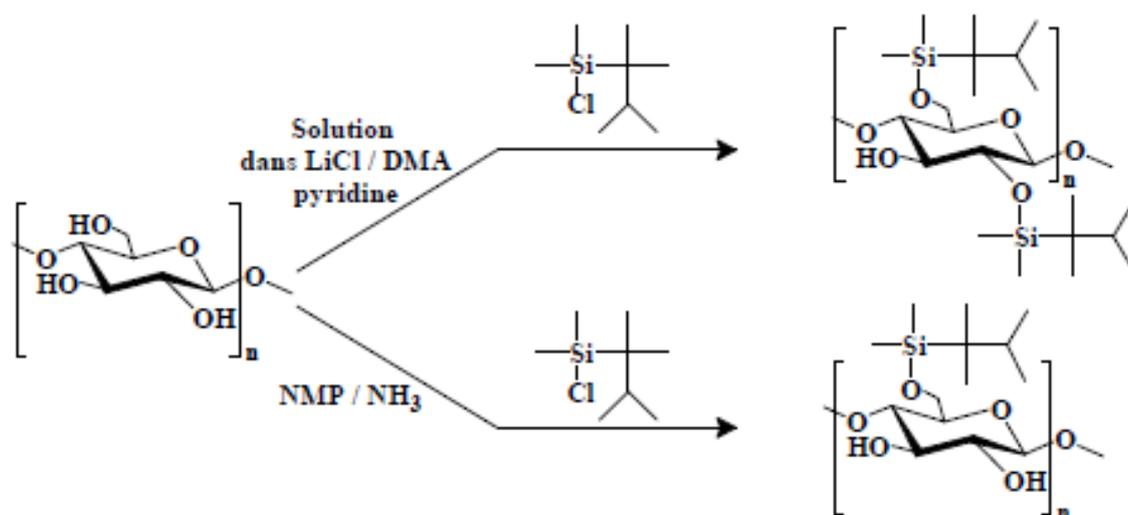
Ce produit subit ensuite une auto condensation par hydrolyse dans l'eau distillée entraînant la formation du composé greffé (figure I.17).

Par leur caractère hydrophobe, leur excellente stabilité et une faible capacité d'adsorption, ces dérivés cellulosiques sont de bons candidats pour une utilisation en tant que phase stationnaire pour chromatographie d'exclusion stérique [28].



**Figure I.17** : Structure hypothétique du polymère après auto condensation[28].

La silylation de la cellulose est surtout utilisée dans le cadre de ses modifications régiosélectives. La sélectivité des modifications peut être contrôlée par la variation du milieu réactionnel. En effet, dans les systèmes LiCl/DMA/pyridine ou NMP/NH<sub>3</sub>, la silylation est orientée vers les positions 6, 2 ou 6 respectivement (figure I.18)[29].

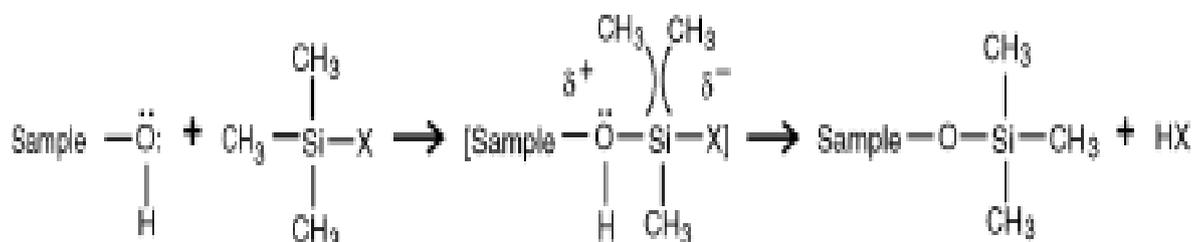


**Figure I.18** : Régiosélectivité de la silylation de cellulose en fonction du milieu réactionnel[29].

### I.2.2.1. Réaction et mécanisme de silylation

La réaction de silylation est conduite par un groupe sortant avec une faible basicité, une capacité à stabiliser une charge négative à l'état de transition et peu ou pas de liaison arrière entre le groupe sortant et l'atome de silicium [30]. Le mécanisme implique le remplacement des hydrogènes actifs (dans les groupes fonctionnels -OH, -COOH, -NH, -NH<sub>2</sub> et -SH) avec un groupe triméthylsilyle. La silylation se produit alors par une attaque nucléophile (S<sub>N</sub>2), où mieux est le groupe sortant, meilleure est la silylation. Ceci résulte de la production d'un état de transition biomoléculaire [31] dans l'étape intermédiaire du mécanisme de réaction.

La réaction générale pour la formation de dérivés de trialkylsilyle est représentée sur la figure I.19. Le groupe partant dans le cas du triméthylchlorosilane (TMCS) est l'atome de Cl.



**Figure I.19** : Mécanisme de réaction général pour la formation de dérivés de trialkylsilyle pour le triméthylchlorosilane, X = Cl [31].

Dans la dérivation de la silylation, il faut veiller à ce que les échantillons et les solvants soient secs. Les réactifs de silyle sont généralement sensibles à l'humidité et doivent être stockés dans des récipients hermétiquement fermés [32] et par conséquent, les solvants utilisés doivent être aussi purs et aussi réduits que possible. Cela éliminera les pics excessifs et empêchera un grand pic de solvant. Dans la silylation, la pyridine est le solvant le plus couramment utilisé. Bien que la pyridine puisse produire un pic de pointe, c'est un agent d'aliénation d'acide et va conduire la réaction en avant. Dans de nombreux cas, la nécessité d'un solvant est éliminée avec des réactifs silylants. L'achèvement du processus de dérivation dans la silylation est habituellement observé lorsqu'un échantillon se dissout facilement dans le réactif. La facilité de réactivité du groupe fonctionnel vers la silylation suit l'ordre :Alcool> Phénol>Carboxyle> Amine> Amide / hydroxyle  
Pour les alcools, l'ordre sera le suivant : Primaire> Secondaire> Tertiaire.

#### **I.2.2.2.Réactifs de dérivation utilisée dans la Silylation**

Les réactifs utilisés pour le procédé de dérivation de la silylation comprennent le Hexamethyldisilzane (HMDS), le Trimethylchlorosilane (TMCS), le Trimethylsilylimidazole (TMSI), le Bistrimethylsilylacétamide (BSA), le Bistrimethylsilyltri fluoacétamide (BSTFA), le N-méthyltriméthylsilyltri fluoacétamide (MSTFA), le Trimethylsilyldiethylamine (TMS-DEA), le N-méthyl-Nt - butyldiméthylsilyltri fluoacétamide (MTBSTFA) et des réactifs de dérivation Halo-méthylsilyle. Les réactifs de dérivation de l'halogéno-méthylsilyle qui, bien que non décrits dans ce chapitre, peuvent produire à la fois des dérivés silylés et halogénés pour le DPE détecteur de capture d'électrons (ECD).

Les réactifs de silyle réagiront à la fois avec des alcools et des acides pour former des éthers de triméthylsilyle et des esters de triméthylsilyle respectivement. Ces dérivés formés sont volatils et pour la plupart, sont facilement séparés [33].

Les réactifs de silyle sont influencés à la fois par le système de solvants et par l'addition d'un catalyseur. Un catalyseur (par exemple, le triméthylchlorosilane ou la pyridine) augmente la réactivité du réactif. Des réactifs qui introduisent un groupe t-butyl diméthylsilyle à la place du groupe triméthylsilyle ont été développés pour conférer une plus grande stabilité hydrolytique aux dérivés. Ces dérivés de t-butyl diméthylsilyle ont

non seulement une stabilité améliorée contre l'hydrolyse, mais ils ont également l'avantage supplémentaire de motifs de fragmentation distinctifs, ce qui les rend utiles dans une variété d'applications GC / MS. La plupart des dérivés de triméthylsilyle et de t-butyldiméthylsilyle présentent une excellente stabilité thermique et sont susceptibles d'une large gamme de conditions d'injection et de colonne [34].

#### I.2.2.2.1. Bis (triméthylsilyl) – acétamide (BSA)

Le bis (triméthylsilyl) -acétamide (BSA) a été le premier réactif silylant utilisé largement force de la BSA en tant que réactif silylant fort est améliorée davantage parce que l'acétamide est un bon groupe sortant. La BSA réagit dans des conditions douces et produit des sous-produits relativement stables. Cependant, le sous-produit qui est le triméthylsilyl-acétamide produit parfois des pics qui se chevauchent ceux d'autres dérivés volatils comme indiqué dans (la figure I.20) ci-dessous [35].

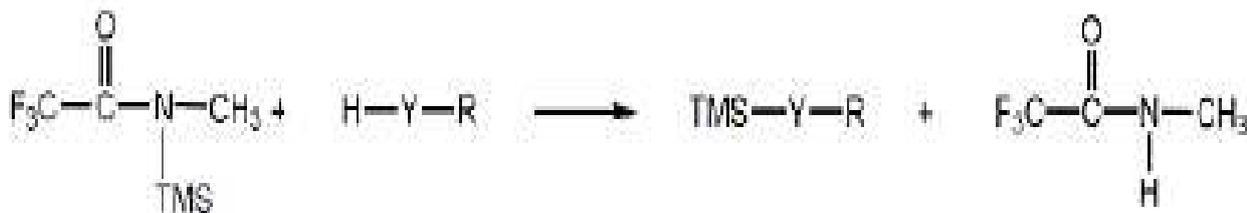


**Figure I.20** : l'équation montrant le sous-produit qui est le triméthylsilyl-acétamide de réactif de silylation bis (triméthylsilyl) -acétamide : TMS = Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y = O, S, NH, NR', COO, R, R' = Alk, Ar [35].

BSA forme des dérivés triméthylsilyl hautement stables avec la plupart des groupes fonctionnels organiques dans des conditions de réaction légères, mais leurs mélanges s'oxydent également pour former du dioxyde de silicium, ce qui peut détecter les détecteurs FID. D'une manière expérimentale, la BSA s'est révélée très efficace et une petite quantité de réactif est nécessaire. Le processus de dérivation prend un temps plus court à température ambiante ont étudiés l'influence de différents paramètres du processus de dérivation en seringue utilisant BSA étaient trois paramètres, la quantité de BSA, le temps de réaction et la température de réaction ont été étudiés pour obtenir le meilleur rendement de réaction de dérivation. Les résultats ont montré que 0,2 µl de volume de réactif de dérivation BSA suffit pour obtenir le rendement de réaction de dérivation maximum pour tous les composés en 2 minutes à température ambiante [35].

#### I.2.2.2. N-méthyl-triméthylsilyltrifluoroacétamide (MSTFA)

Le N-méthyl-triméthylsilyltrifluoroacétamide (MSTFA) est le plus volatil du triméthylsilyle acétamides. Il est très utilisé pour l'analyse de traces volatiles où les dérivés peuvent être proches du pic de réactif ou de sous-produit. L'équation générale de la réaction (Figure I.21) en utilisant MSTFA est montrée ci-dessous :



**Figure I.21 :** Réaction de silylation en utilisant du N-méthyl triméthylsilyltrifluoroacétamide (MSTFA) : TMS = Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y = O, S, NH, NR', COO, R, R' = Alk, Ar[36].

La procédures de dérivatisation de la silylation par Butts (1972) en utilisant BSTFA, BSA ou MSTF a formé la base d'application de dérivatisation qui a servi à analyser plus de 200 composés organiques comprenant des acides carboxyliques, des amines, des alcools, des phénols et des acides nucléiques. La base de la procédure est la suivante : à un échantillon de 1 à 5 mg, 100 µl de pyridine en tant que un solvant et un réactif silylant sont ajoutés. Le mélange est coiffé et chauffé à 60 ° C pendant 20 minutes. Pour les composés moyennement encombrés ou à réaction lente, BSTFA est recommandé pour une utilisation avec 1 ou 10% de catalyseur TMCS. Dans des conditions extrêmes, les composés peuvent nécessiter chauffage jusqu'à 16 heures. Lorsque les cétones sont dérivées en utilisant cette procédure, elles peuvent forme 15 - 20% d'esters d'énoltriméthylsilyle. Les esters peuvent être éliminés en formant d'abord Méthoxime. Dans le cas des acides aminés, la réaction peut être nécessaire dans un tube scellé ou flacon [36].

#### I.2.2.2.3. Héxaméthylidisilazane (HMDS)

L'héxaméthylidisilazane (HMDS) est un donneur faible, car il a une symétrie. Si elle est utilisée pour dérivatisation, il n'attaquera que des groupes hydroxyle facilement silylés, (La figure I.22) montre la réaction à l'aide d'héxaméthylidisilazane.

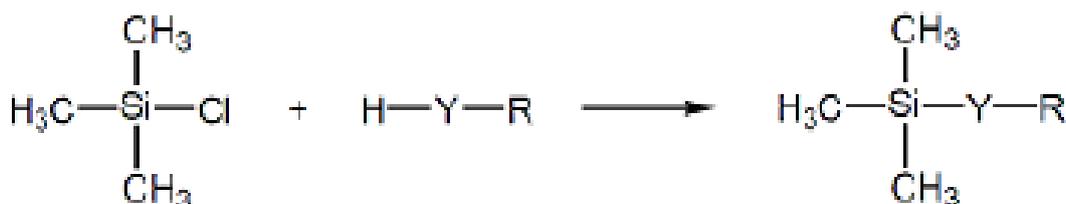


**Figure I.22** : Réaction de silylation à l'aide de Hexaméthylidisilazane (HMDS) : Y = O, S, NH, NR', COO, R, R' = Alk, Ar[36].

Hexaméthylidisilazane est un donneur TMS faible qui peut être utilisé pour la silylation des glucides. Il peut être utilisé comme mélange avec de la pyridine et de l'acide trifluoroacétique. La procédure de dérivation est simple comme le montre cette procédure dans laquelle 2 ml d'hexaméthylidisilazane, 2 ml de pyridine et 175 µl d'acide trifluoroacétique sont ajoutés aux échantillons. La silylation est alors effectuée à 60 ° C pendant 1 heure[36].

#### I.2.2.2.4. Triméthylchlorosilane (TMCS)

Le triméthylchlorosilane (TMCS) est également un donneur faible. En outre, il produit de l'acide chlorhydrique. Il n'est pas donc couramment utilisé. Cependant, c'est souvent trouvé comme un catalyseur pour augmenter le potentiel du donneur TMS. Un exemple de réaction de dérivation, l'utilisation de Triméthylchlorosilane (TMCS) est représentée dans (la figure I.23).



**Figure I.23** : Réaction de silylation en utilisant du triméthylchlorosilane (TMCS) : Y = O, S, NH, NR', COO, R, R' = Alk, Ar[36].

#### I.2.2.2.5. Triméthylsilylimidazole (TMSI)

Le triméthylsilylimidazole (TMSI) n'est pas un donneur faible, mais il est sélectif lorsqu'il réagit avec les alcools et les phénols, mais pas les amines ou les amides (groupes azotés). Puisqu'il est sélectif, il cible les hydroxylés dans les sucres humides et dérive également les sites acides des acides aminés. Ce sera laisser le groupe amino libre pour la dérivation

fluorée. Un exemple d'équation de réaction 'utilisation de TMSI est présentée ci-dessous (figure I.24).



**Figure I.24** : Réaction de silylation à l'aide de triméthylsilylimidazole (TMSI) : T' = Alk, Ar [37].

Les dérivés produits sont appropriés pour l'analyse ECD a utilisé la procédure de dérivation suivante pour la détermination de gentamicine. Dans le, La solution d'échantillon a été évaporée à sec sous un courant d'azote dans un flacon auto échantillonneur et le résidu sec a été dissous dans 50 ml de pyridine anhydre.

À la solution de pyridine, 100 ml de TMSI ont été ajoutés et le flacon a été fermé et incubé pendant 15 min à 60 ° C. Ensuite, 70 ml d'anhydride trifluoroacétique (TFAA) ont été ajouté et le flacon a été fermé et incubé pendant 60 min à 60 ° C [37].

## Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

### II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes expérimentales et le matériel utilisé pour la préparation et la caractérisation des échantillons (acétate de cellulose et acétate de cellulose silylée).

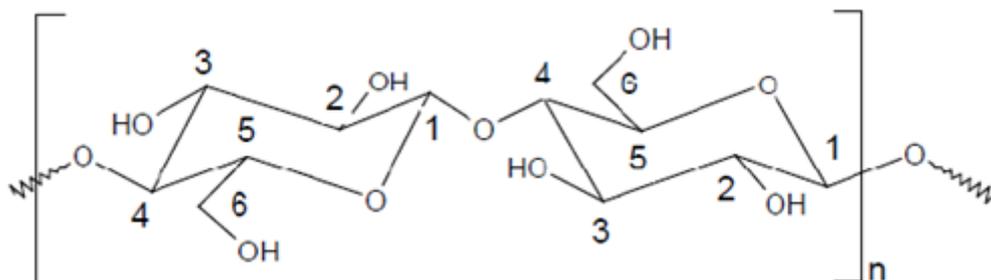
### II.2.Matériel et produits utilisés

#### II.2.1.Les produits

##### II.2.1.1.La cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant sur terre. Elle représente environ 50% de la biomasse et les végétaux en produisent 50 à 100 milliards de tonnes par an. Elle est le principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% dans les fibres de coton et de 40 à 55% dans le bois) [1].

La cellulose (Figure II.1) est un polysaccharide de la série des  $\beta$ -D-glucanes. Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux  $\beta$ -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise  $4C_1$  et liés par une liaison glycosidique  $\beta(1\rightarrow4)$  ce qui lui confère une structure linéaire contrairement à celle de l'amidon (les monomères glucoses de l'amidon sont liés par des liaisons  $\alpha(1\rightarrow4)$  et  $\alpha(1\rightarrow6)$ ).



**Figure II.1:** Numérotation des carbones d'une unité anhydroglucose (AGU)

Dans notre travail le coton hydrophile est utilisé comme une source de la cellulose durant toute la partie expérimentale, ce choix a été fait en raison de la structure, la réactivité, la pureté et de la disponibilité de ce matériau.

### **II.2.1.2. Les produits chimiques**

Les différents réactifs chimiques qui ont été utilisés dans cette étude sont représentés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Réactifs utilisés dans la partie pratique

<b>Réactifs utilisés pour l'acétylation</b>	
CH <sub>3</sub> COOH (100%)	Panreac
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95 - 98%)	Panreac
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (100%)	Prolabo
<b>Réactifs utilisés pour détermination le pourcentage acétylé (%DS)</b>	
H <sub>3</sub> OH pur	Biochem
HCl (37%)	Panreac
KOH (99%)	Panreac
<b>Réactifs utilisés pour la silylation</b>	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	Panreac
Imidazole	Biochem
N, N-Diméthylformamide	Panreac
<b>Réactifs utilisés pour test de solubilité</b>	
CHCl <sub>3</sub>	Fluka
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Panreac
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Fluka
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH abs 96%	Biochem
Tétrahydrofurane	Panreac

### **II.2.2. Matériels de manipulations**

Le matériel utilisé dans ce travail est consigné par :

- Balance de précision de marque SARTORUIS CP224S
- Plaque chauffante avec agitation magnétique de marque VMS-A VWR

### II.2.3. Matériels de caractérisations

- **Spectrophotométrie infrarouge**

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques.

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" -  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  ou huile de paraffine Nujol®), ou solide (pastillage dans du KBr).

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectromètre infra-rouge à transformées de fourrier de marque JASCO 4100, par transmission au moyen de pastille de bromure de potassium (KBr) (voir figure II.2).



**Figure II.2 :** FTIR JASCO 4100

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  $4\text{ cm}^{-1}$ , une vitesse de balayage automatique de 2 mm/sec.

- pH-mètre, de marque HANA

### **II.3.Méthodes expérimentales**

#### **II.3.1.Acétylation de la cellulose**

SCHUTZENBERGER 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 cellulosiques 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 [1].

#### **Mode opératoire :**

5 g de coton réduit en plusieurs portions sont introduit dans un ballon bicol de 500 mL. Après addition de 30 mL d'acide acétique glaciale et quelques gouttes d'acide sulfurique concentrée. Le ballon bicol muni d'un réfrigérant intensif et d'une ampoule à égoutter, est chauffé sous reflux pendant 30 min dans un bain thermostaté à une température compris entre 80-90 °C (voir figure II.3). Après addition de 30 mL d'anhydride acétique au mélange réactionnel préalablement refroidit à température ambiante, le ballon est chauffé de nouveau pendant 15 min à 70 °C jusqu'à disparition du coton. La réaction est terminée par addition de 30 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique à 20% et chauffage pendant 10 min à 70 °C (voir figure II.4).

Précipitation : après un refroidissement complet le contenu de ballon est versé dans un bécher de 500 ml, 400 ml d'eau distillé froide a été ajoutée lentement en agitant, le triacétate de cellulose se précipité, on filtre sur Büchner puis on lave le produit avec de l'eau, l'opération de lavage est refaite plusieurs fois jusqu'à la neutralisation des eaux de

lavage (pH prélevé à l'aide de papier pH), le produit finale est séché dans l'étuve à 85 °C jusqu'à une masse constante.



Figure II.3 : Montage expérimental

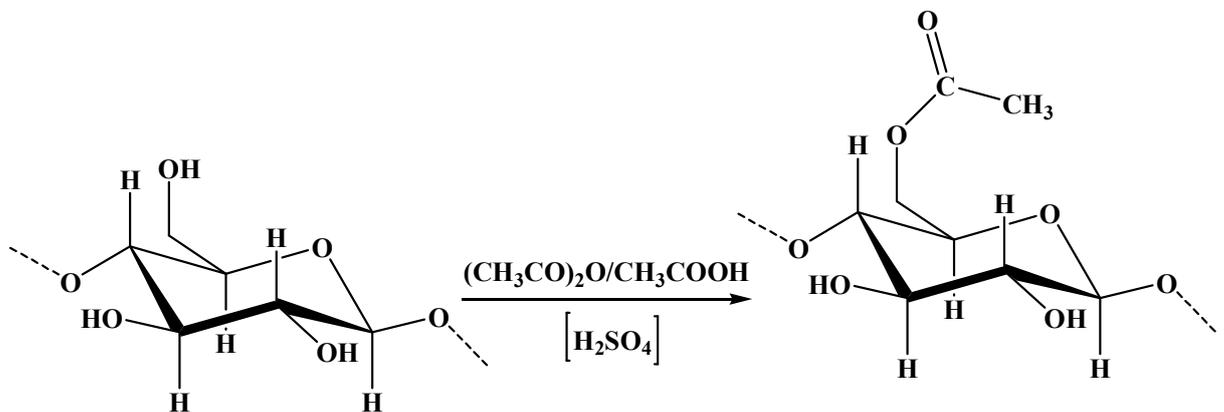


Figure II.4 : réaction d'acétylation de la cellulose

### II.3.1.1.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 .ensuit il est récupéré par précipitation dans l'eau .l'ester synthétisé est dissout dans 20 ml d'acide acétique à 96% , la solution obtenue est centrifugée à 4000 tr/min pendant 5 min , le surnagent est récupéré puis versé dans un bécher de 1000 ml qui sera rempli par l'eau distillée, l'acétate de cellulose se précipite , on filtre sous vide ( voir figure II.5 ) et on récupère le produit purifié qu'on sèche dans l'étuve à 90°C jusqu'à une masse constante ( voir figure II.6).

Le produit obtenu à base de coton est une poudre de couleur blanche (voir figure II.7).



**Figure II.5 :** Filtration sous vide  
séchage



**figure II.6 :** acétate de cellulose après le séchage



**Figure II.7 :** Acétate de cellulose

### **II.3.1.2. Détermination du degré de substitution de l'acétate de cellulose**

Le calcul de degré de substitution du triacétate synthétisé est indispensable, il joue un rôle fondamental sur les propriétés chimiques. Ce degré de substitution est traditionnellement déterminé par une réaction totale d'hydrolyse basique. On fait réagir une quantité connue d'acétate de cellulose avec un excès de soude (ce qui produit de l'acide acétique) et on dose en retour la soude n'ayant pas réagi. On obtient ainsi le contenu en acétyle et donc le DS.

La formule utilisée pour le calcul de DS est la suivante :

$$\%AC = \frac{(V_0 - V_1) \times N_{HCl} + 0,043 \times 100}{m_{AC}}$$

$$DS = \frac{162 \times \%AC}{4300 - (42 \times \%AC)}$$

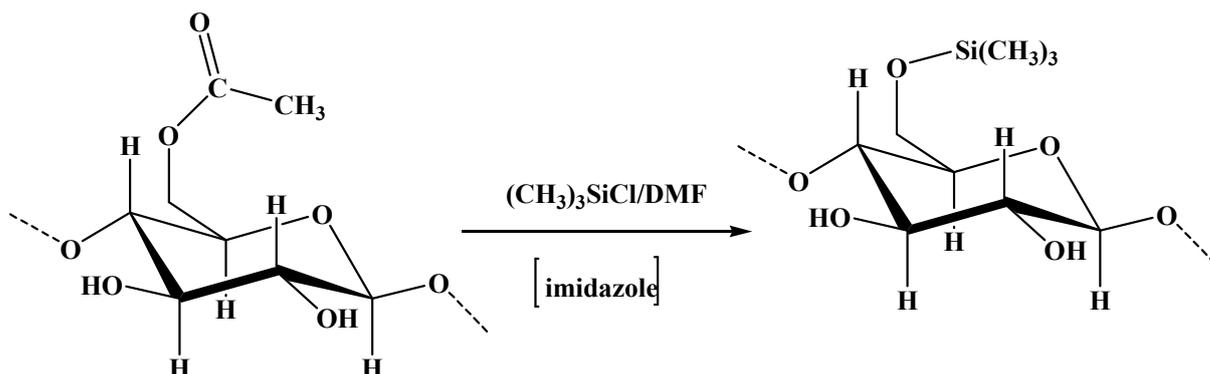
Avec :

$V_0$  = Le volume d'HCL [0.5 N] à dosage blanc

$V_1$  = Le volume d'HCL [0.5 N] nécessaire pour neutraliser l'échantillon

### II.3.2.Silylation de l'acétate de cellulose

La silylation d'acétate de cellulose ayant différentes teneurs en acétyle ( $DS_{AC} = 1.80-2.46$ ) a été effectuée par le solvant chlorotriméthylsilane avec les groupements acétyle (voir figure II.8).



**Figure II.8 :**Réaction de silylation d'acétate de cellulose

#### **Mode opératoire**

Un mélange composé de 2.05 g d'acétate de cellulose et 3.55 g d'imidazole préalablement dissout dans 30 mL de N, N-Diméthylformamide est introduit dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à égoutter contenant un mélange de 3,18 ml de triméthylchlorosilane et 30 ml de N, N-Diméthylformamide. Ce dernier est versé goutte à goutte sous agitation à température ambiante ensuite le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et à température ambiante pendant 48 h (figure II.9). Le polymère ainsi formé est isolé par précipitation dans une grande quantité de mélange eau / méthanol (30mL H<sub>2</sub>O / 30mLCH<sub>3</sub>OH) ensuite récupéré sous vide.



**Figure II.9** : montage de réaction de silylation

### **II.3.3. Test de solubilité**

#### **Mode opératoire**

Dans une série de tube à essais sont introduits des volumes de 5 mL de chaque solvant et auxquels sont ajoutés une masse de l'ordre de 0,2 à 0,5 g d'acétate de cellulose et son produit de silylation. Le résultat du test de solubilité est évalué après agitation intensive du contenu de chaque essai. Tous les tests ont été réalisés à une température ambiante.

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1.Détermination du rendement de la réaction d'acétylation

$$R_{AC}(\%) = \frac{m_{AC}}{m_{Coton}} \times 100 = 60,20$$

$R_{AC}$ : rendement de la réaction d'acétylation

$m_{AC}$ : masse d'acétate de cellulose obtenu

$m_{Coton}$ : masse du coton utilisé

Le rendement de la réaction d'acétylation est quantitatif et de l'ordre de 60%. Le reste est perdu principalement au cours de la réaction d'acétylation par hydrolyse acide des fonctions osidiques des unités glycosidiques et une faible quantité au cours de la purification de l'acétate de cellulose.

### III.2.Détermination du taux de substitution de la réaction d'acétylation (DS)

$$\%AC = 19,6$$

$$DS = 0,91$$

$$DS = 1$$

Le taux de substitution obtenu par dosage volumique après hydrolyse basique et par la méthode spectrophométrique IRTF est identique. Cette valeur du taux de substitution indique qu'une seule fonction alcool a été substituée par un groupe acétyle. Ce résultat est différent de ceux de la littérature dont l'acétylation de la cellulose conduit au triacétate de cellulose tandis que ce même mode opératoire a conduit seulement à la formation du monocétate de cellulose.

Ce résultat est lié à la qualité de la cellulose utilisée dans la fabrication du coton et par conséquent aux différentes formes allotropiques de la cellulose (figure III. 1).

La comparaison du spectre IR (figure III. 2.) avec celui de la littérature (figure III. 1.) permet de distinguer la forme cristalline de la cellulose du coton utilisée. De ce fait, la cristallinité empêche l'accès aux fonctions alcools engagés dans la structure cristalline pour conduire à un taux de substitution partiel.

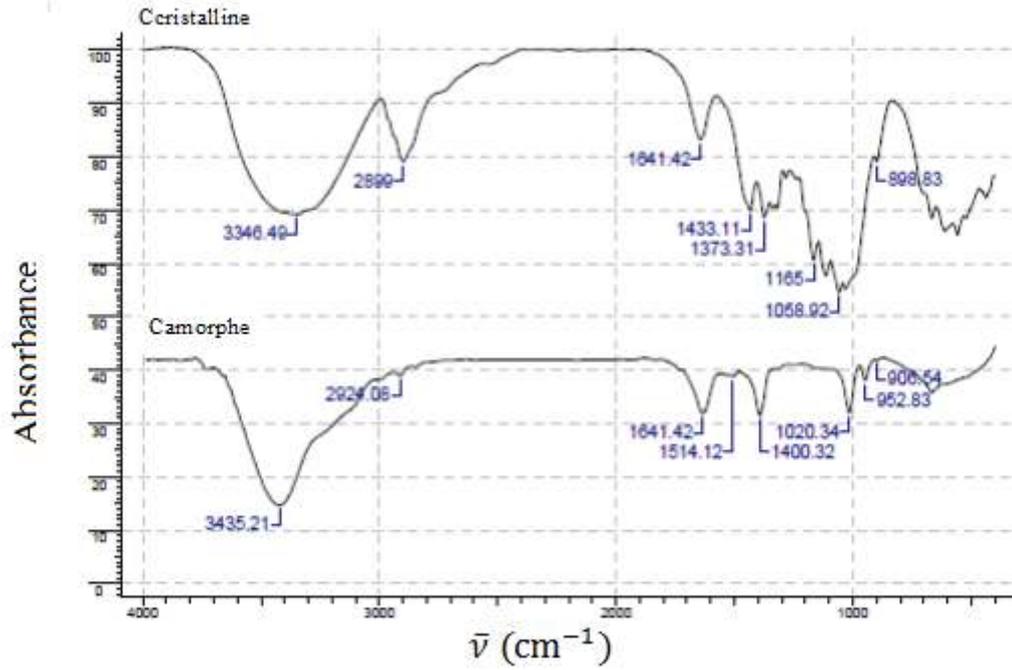


Figure III.1: Spectre IR théorique de la cellulose, cristalline et amorphe.

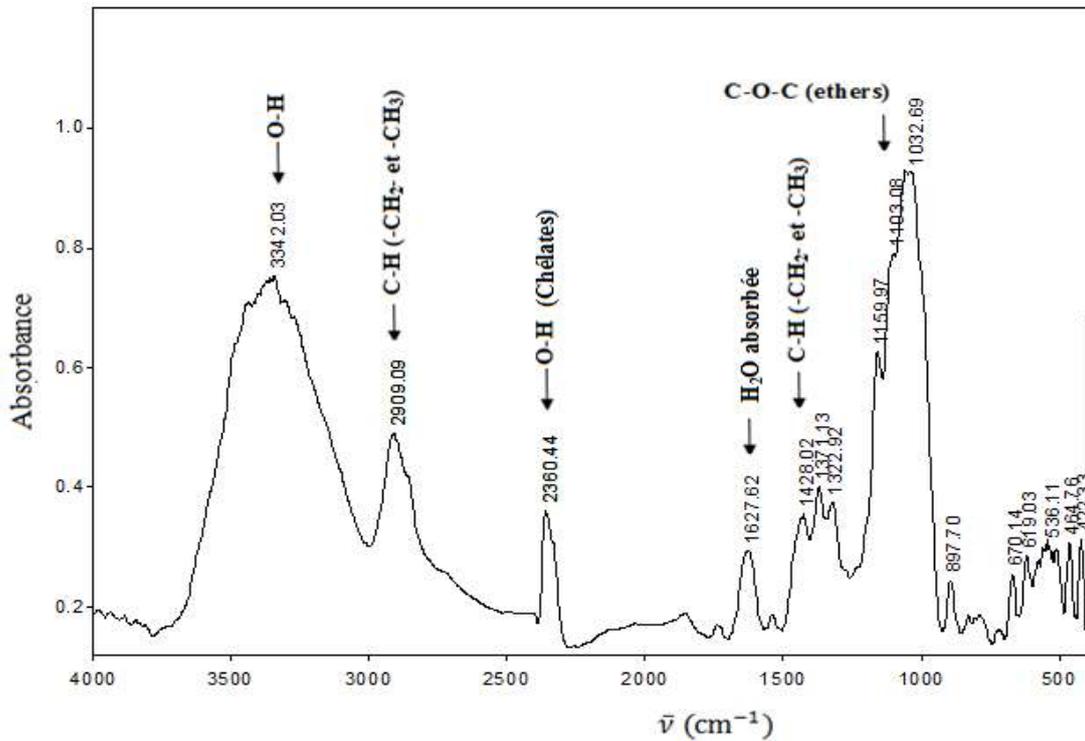


Figure III.2 : Spectre IR de la cellulose du coton.

### III.3.Détermination du rendement de la réaction de silylation

$$R_{Si}(\%) = \frac{m_{ACSi}}{m_{AC}} \times 100 = 75,12$$

$R_{Si}$ : rendement de la réaction d'acétylation

$m_{ACSi}$ : masse d'acétate de cellulose silylée

$m_{AC}$ : masse d'acétate de cellulose

Le rendement de la réaction de silylation de l'acétate de cellulose est très appréciable et il atteint une valeur de 75%. Les 25% du reste du produit sont perdu par hydrolyse de l'acétate de cellulose avec le HCl formé au cours de la fixation du groupement triméthylsilyle.

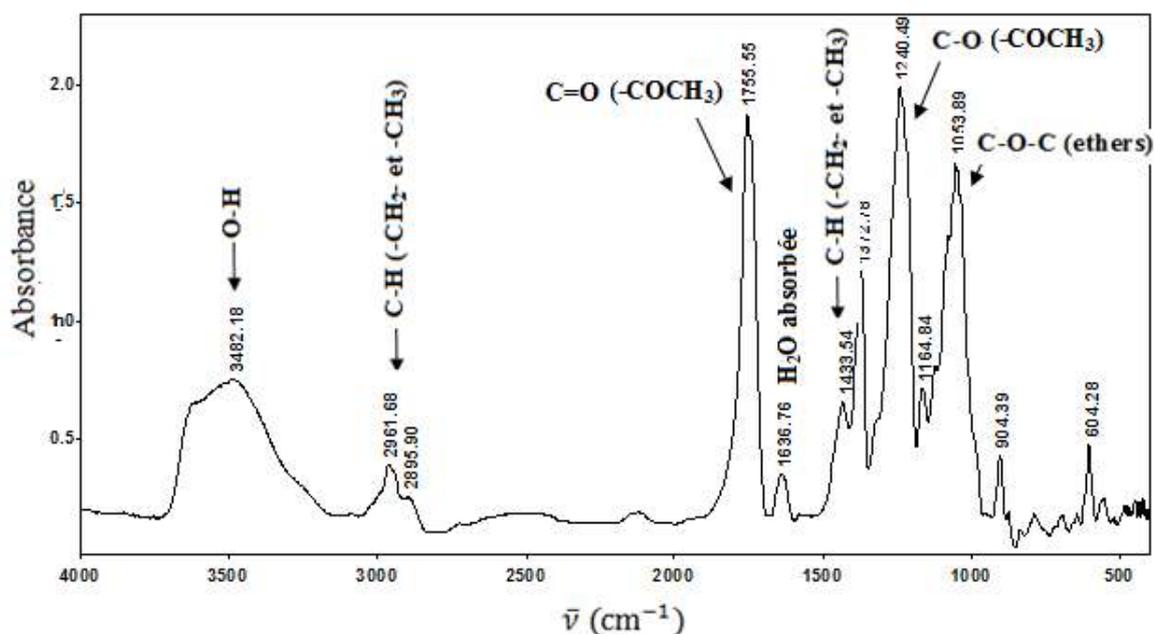
### III.4.Résultats des tests de solubilité

**Tableau III.1** : Solubilité de l'acétate de cellulose et son dérivé silylé dans différents solvant organique

<b>solvant</b>	<b>produit</b>	<b>test de solubilité</b>
Acétone	acétate de cellulose	-
	acétate de cellulose silylé	+
Chloroforme	acétate de cellulose	+
	acétate de cellulose silylé	+
Ethanol	acétate de cellulose	-
	acétate de cellulose silylé	-
Tétrahydrofurane	acétate de cellulose	-
	acétate de cellulose silylé	-
N, N-Diméthylformamide	acétate de cellulose	+
	acétate de cellulose silylé	+
Hexane	acétate de cellulose	-
	acétate de cellulose silylé	-
Méthanol	acétate de cellulose	-

La solubilité de l'acétate de cellulose et son dérivé silylé dans l'acétone permet de confirmer le remplacement du groupe acétyle par le groupe triméthylsilyle dans l'acétate de cellulose parce que l'acétate de cellulose est insoluble dans l'acétone tandis que son dérivé silylé est au contraire soluble. Cependant dans les autres solvants testés comme le méthanol, l'éthanol et l'hexane, la cellulose acétylée et l'acétate de cellulose silylé sont insolubles mais au contraire ils sont très solubles dans le chloroforme et le DMF.

### III.5. Caractérisation IR du l'acétate de cellulose obtenu



**Figure III.3:** Spectre IR de la cellulose acétylée.

**Tableau III.2 :** Attribution des différentes bandes de vibration de l'acétate de cellulose

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Nature
3482.18	OH alcool primaire et secondaire	élongation
2961.68	C-H (-CH <sub>3</sub> )	élongation
2895.90	C-H (-CH <sub>2</sub> )	élongation
1755.55	C=O	élongation
1636.76	H <sub>2</sub> O absorbée	déformation
1433.54	C-H (-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> )	déformation
1240.49	C-O	élongation
1053.89	C-O-C	élongation

Le spectre IR (figure III.3.) obtenu après acétylation de la cellulose est différent du spectre IR (figure III.2.) de la cellulose et leurs superpositions sur la figure III.4. permet de distingué clairement l'apparition d'un pic important situé à  $1755,55\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction carbonyle (C=O) d'un composé acétylé et un autre pic identifié à  $1240,49\text{ cm}^{-1}$  relatif à l'élongation de la liaison C-O en plus de la diminution de la bande large localisé à  $3482,18\text{ cm}^{-1}$  spécifique de la fonction alcool (alcool primaire et secondaire).

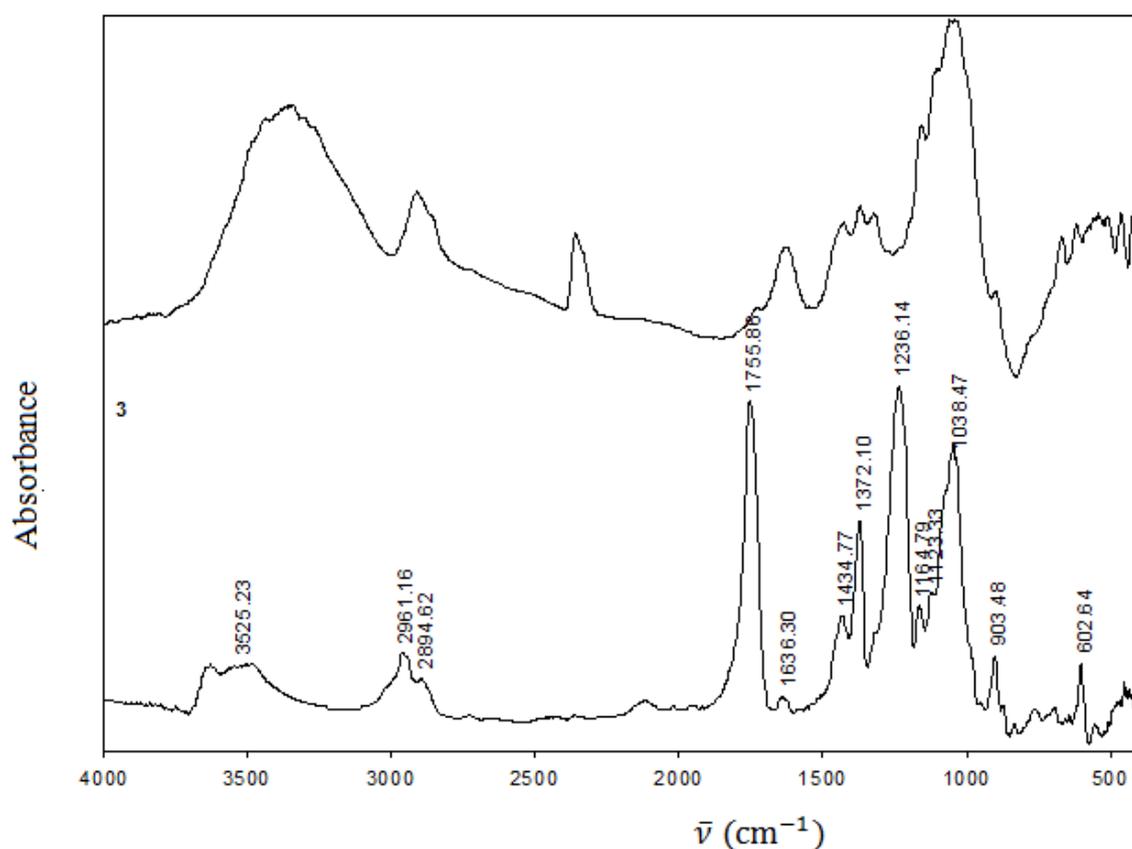


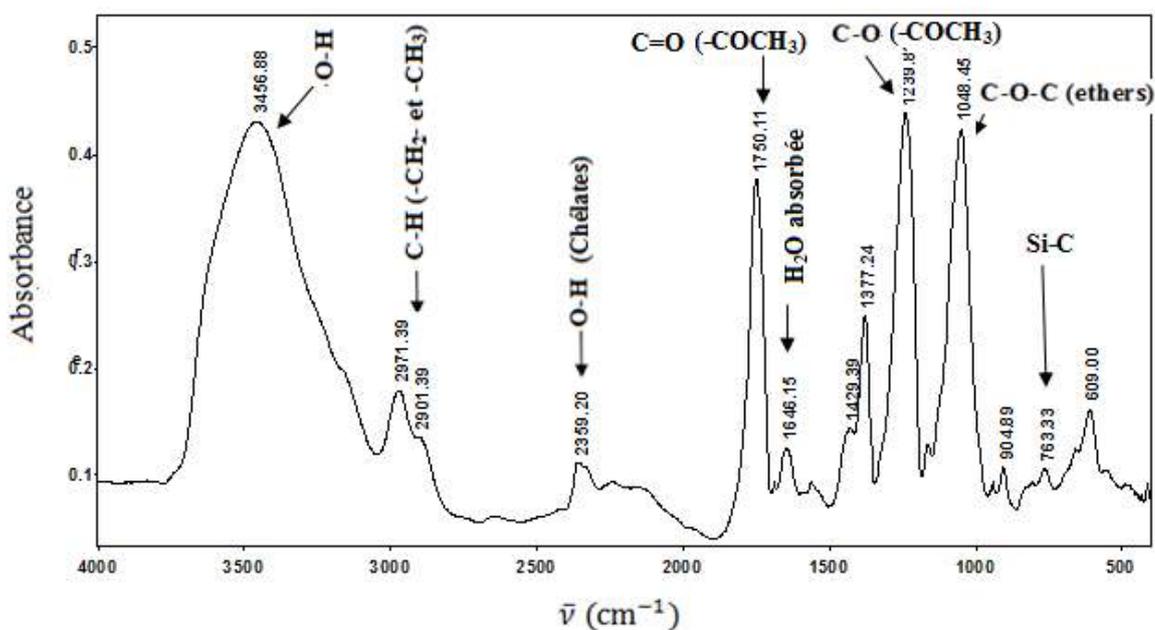
Figure III.4: Spectre IR superposé de la cellulose et son dérivée acétylée

### III.6. Caractérisation IR du produit obtenu à partir de silylation de la cellulose acétylée

Tableau III.3 : Attribution des différentes bandes de vibration de l'acétate de cellulose silylé

$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Nature
3456.88	OH alcool primaire et secondaire	élongation
2971.39	C-H (-CH <sub>3</sub> )	élongation

2901.39	C-H (-CH <sub>2</sub> )	élongation
2359.20	Chélates	élongation
1750.11	C=O	élongation
1646.15	H <sub>2</sub> O absorbée	déformation
1239.8	C-H (-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> )	déformation
1048.45	C-O	élongation
763,33	Si-C	élongation



**Figure III.5 :** Spectre IR de la silylation de l'acétate de cellulose.

Le spectre IR de l'acétate de cellulose (figure III.5.) est caractérisé par l'apparition d'un pic dans la zone de l'empreinte de la molécule située à 763,33 cm<sup>-1</sup> spécifique de l'élongation de la liaison Si-C du groupe triméthylsilyle introduit à la place du groupe acétyle en plus de l'augmentation et du changement de la forme de la bande OH. Il faut ajouter à cette modification de spectre IR après silylation l'apparition des pics de l'élongation de la chélation et la diminution du pic relatif à l'élongation de la liaison C-O.

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début du siècle dernier le développement de la science des polymères s'est accompli grâce aux progrès de la chimie. La chimie apporte des fonctions nouvelles ou assemble différentes fonctions pour répondre aux nouveaux besoins de l'industrie dans les applications biomédicales, pharmaceutiques ou environnementales de traitement des effluents industriels. En effet, des traitements chimiques et physico-chimiques particuliers confèrent aux matériaux polymériques des performances originales telles que l'inertie chimique, le caractère hydrophile ou hydrophobe, le pouvoir absorbant, la capacité d'adsorption, l'élasticité, performances attendues par le consommateur [1].

A l'heure actuelle, il est important de modifier les propriétés d'un polymère selon des caractéristiques sur mesure conçues pour des applications ciblées pour cela on fait appel à des réactions de modifications chimiques des polymères.

Théoriquement, toute réaction de la chimie organique peut être appliquée à un polymère, cependant les mécanismes et la cinétique peuvent être très différents dans le cas de la petite molécule et du polymère. Dans la synthèse des polymères par polyaddition ou par polycondensation, la chaîne est construite à partir de composés de faible masse moléculaire appelés monomères. Dans la modification chimique, un polymère est transformé en un autre par réaction intramoléculaire ou par réaction intermoléculaire avec lui-même ou avec d'autres

composés. Cette transformation permet de préparer des polymères dont le monomère n'existe pas, par exemple le poly(alcool vinylique), ou de modifier les polymères naturels pour obtenir une gamme très large de produits à partir d'un seul polymère. La modification chimique des polymères a été l'objet de nombreuses études synthétisées dans des livres et des monographies [2,3]. Les polymères fibreux mettent en œuvre une chimie nouvelle, généralement associée à une technologie d'avant-garde qui les place au premier rang de l'innovation des industries chimiques. Les procédés associés sont soit des traitements traditionnels par application de résines, soit des technologies émergentes telles que le greffage, le plasma ou le laser. Les applications des polymères fibreux comme matières premières dans des secteurs non traditionnels connaissent aujourd'hui une forte dynamique de croissance.

Le coton est une matière cellulosique pratiquement pure utilisée pour produire des polymères fibreux [4] ; il possède une structure formée d'unités monomériques de  $\beta$ -Dglucopyranose, liées à travers des liaisons 1,4- $\beta$  glucosidiques. Les polymères sélectionnés en fonction de l'usage final (issues du bois et des végétaux) [5], les fibres de transformation (viscose), les fibres synthétiques et les mélanges peuvent recevoir certains traitements ou être associés à des compléments selon les qualités recherchées : hydrophilie ou hydrophobie, perméabilité.

Dans cet objectif, l'étude concernée par notre travail consiste tout d'abord, en la valorisation d'un biopolymère qui est la cellulose en synthétisant un dérivé cellulosique qui est l'acétate de cellulose via une acylation directe en utilisant l'anhydride acétique.

Le deuxième objectif est de substituer le groupe acétyle de l'acétate de cellulose par un groupement triméthylsilyle par l'action du triméthylchlorosilane sur l'acétate de cellulose avec des ajustements des paramètres expérimentaux.

Le mémoire est subdivisé en deux parties :

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique dont le premier volet est consacré à la description du polymère naturel : la cellulose dont les informations correspondantes sont détaillées. Tandis que le deuxième volet relate la chimie relative aux réactions d'acétylation et de silylation.

La deuxième partie est composée du chapitre matériels et méthodes où sont décrits les produits et les matériaux utilisés ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des différents produits obtenus, et d'un autre chapitre consacré à la discussion des résultats de la synthèse, la caractérisation des polymères préparés.

## REFERENCES

- [1] K. H. Hsieh, T. H. Young, J. C. Salamone, In *Polymeric materials encyclopedia*, (Ed.), CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [2] B. D. Ratner, *Surface modification of polymeric biomaterials*, B. D. Ratner and D.G. Castner Eds., Plenum Press, New York, 1996.
- [3] M. Lazar, T. Bleka, J. Rychly, *Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, Wiley, New York, 1989.
- [4] D.Klemm, B.Heublein, HP.Fink, A.Bohn, *Angew.Chem, Int.Edit*,44,3358, 2005.
- [5] E. Fredon, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de toulouse, pp173, 2001.
- [6]Berlioz Sophie ; “Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant : Application aux matériaux nano composites“ ; HAL Id : tel-00266895v2, (avril 2008).
- [7] 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).
- [8] French, A. D., Miller, D.P., Aabloo, A., *Int. J. Biol. Macromol.*, 1993, 15 (1), 30-36
- [9]Fratzl, P., *Phys J.*, 2002, 1, 49-55
- [10] Chanzy, H., In *Cellulose sources and exploitation* (Kennedy, J.F., Philipps, G.O. ET Williams, P.A. eds) Ellis HorwoodLimes, 1990.
- [11]Sassi, J.F., Chanzy, H., *Cellulose*, 1995, 2, 111-127
- [12]Van Daele, Y., Revol, J.F., Gaill, F., Goffinet, G., *Biology of the Cell*, 1992, 76, 87-96.
- [13]Kurt, H. Meyer, H. Wehrli., *Comparaison chimique de la chitine et de la cellulose. HelveticaChimica Acta. Volume 20, Issue 1, pages 353–362, (1937).*
- [14] FLORENT Fischer ; “ synthèse et étude de matériauxnanostructures à base d’acétate de cellulose pour application énergétique“ ; HAL Id : pastel-00002212, (2007).
- [15]Ihsan LATRACHE ; “ Développement des procédés de greffage des fonctions amines à la surface de cellulose : Comparaison des approches par plasma radiofréquence et par voie chimique “ (2011-2012).
- [16] Nathalie Claisse ; “Préparation et médication d'oligosaccharides de cellulose par chimie douce bio-inspirée“ ; HAL Id : tel-00849149, (2013).
- [17] C. Ververis, K. Georghiou, N. Christodoulakis, P. Santas, R. Santas, *Industrial Crops and Products*, 2004, 19, 245-254.

- [18] Monica Spinu ; “ Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l’accessibilité de la cellulose “ ; HAL Id : pastel-00612881, (21 décembre 2010).
- [19] Ariane CHARTRAND ; “La modification chimique en surface de la cellulose microcristalline et son application dans les composites de polyéthylène “  
Août 2016.
- [20] L'expression « estérification de cellulose » est très couramment utilisée mais reste un abus de langage puisque l'estérification s'applique à un acide. C'est pourquoi nous parlerons plutôt d'acylation de cellulose ou de synthèse d'esters de cellulose.
- [21] G Samaranayake; WG Glasser, *Carbohydr. Polym.* 22, 1-7, 1993.
- [22] B Tosh; CN Saikia, *Trends in Carbohydr. Chem.*, 16-17, 143-153, 1999.
- [23] OA El Seoud; GA Marson; GT Ciacco; E Frollini, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 882-889.
- [24] V Sereti ; H Stamatis ; E Koukios ; FN Kolisis, *J. Biotechnol.*, 1998, 66, 219-223.
- [25] P Wang; BY Tao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **52**, 755-761. b) P Wang; BY Tao, *J. Environmental Polym. Degrad.* 1995, **3**, 115-119. c) C Gourson ; R Benhaddou ; R Granet ; P Krausz ; B Verneuil; P Branland ; G Chauvelon ; JF Thibault ; L Saulnier, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74, 3040-3045
- [26] Pierce, Alan E. (1968). *Silylation of Organic Compounds*. Pierce Chemical Company, 1968.
- [27] Kataoka, Hiroyuki (2005). *Gas chromatography of amines as various derivatives. Quantitization of amino acids and amines by chromatography - methods and protocols. Journal of Chromatography Library. Volume 70, 2005, Pages 364-404.*
- [28] HQ Liu; LN Zhang, *Chinese J. Polym. Sci.*, 18, 161-168, 2000.
- [29] D Klemm; T Heinze; B Philipp; W Wagenknecht, *ActaPolymer.* 48, 277-297, 1997.
- [30] Knapp, Daniel R. (1979). *Handbook of Analytical Derivatization Reaction*; pages 10, 10; Wiley & Sons; New York, 1979.
- [31] Kühnel, E., Laffan Dr, D.D.P., Lloyd-Jones, G.C., Martínez del Campo, T., Shepperson, I.R. Slaughter, J.L., (2007). *Mechanism of Methyl Esterification of Carboxylic Acids by Trimethylsilyldiazomethane. Angewandte Chemie International Edition. Volume 46, Issue 37, pages 7075–7078, September 17, 2007.*
- [32] Sobolevsky, T.G. Alexander I.R. Miller, B. Oriedo, V., Chernetsova, E.S., Revelsky, I. A. (2003). *Comparison of silylation and esterification/acylation procedures in GC-MS analysis of amino acids. Journal of Separation Science. Volume 26, Issue 17, pages 1474–1478, November 2003.*

[33] Scott, R. P.W. (2003). Gas chromatography. Book two Chrom-Ed Book Series. <http://www.library4science.com/eula.html>.

[34] Pierce, (2004) .GC Derivatization. .Applications Handbook & Catalog.

[35] Saraji, M. and Mirmahdieh, S. (2009). Single-drop micro extraction Followed by in-syringe derivatization and GC-MS detection for the determination of parabens in water and cosmetic products. J. Sep. Sci. 2009, 32, 988 – 995.

[36] Butts W.C. (1972). Two-column gas chromatography of trimethylsilyl derivatives of Biochemically significant compounds. Analytical Biochemistry. Volume 46, Issue 1, March 1972, Pages 187-199

[37] Isoherranen, Nina and Soback Stefan (2000). Determination of gentamicin after Trimethylsilylimidazoleand trifluoroacetic anhydride derivatization using gas Chromatography and negative ion chemical ionization ion trap mass spectrometry. Analyst, 2000, 125, 1573–1576