

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université BLIDA 1**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Chimie**



Mémoire présenté par

**Mamouni Hadjer**

**En vue d'obtenir le diplôme de Master**

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Master II «Chimie des Substances Naturelles»

**Titre**

**Extraction de la cellulose à partir d'Alfa et sa modification**

Soutenu publiquement le 30 juin 2016 devant le

M. EL HATTAB	MCB	Président	Université de Blida 1
Z. Zeffouni	Pr	Promoteur	Université de Blida 1
Zahi	MCB	Examineur	Université de Blida 1

**Promotion 2015-2016**

# REMERCIEMENT

Tout d'abord, tout remerciement et louange a *Allah* tout puissant de m'avoir accordé la volonté, le courage, et la patience de mener a terme le présent travail.

Je tiens sincèrement à remercier ma promotrice M<sup>eme</sup> Zeffouni Zakia avoir accepté la charge d'encadrer ce travail, et pour ces précieux conseils.

Je remercie les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font de  
Juger mon travail.

Je remercie également mes amis pour leurs aides et toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin a réaliser ce travail.



# DÉDICACE

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail :  
A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de  
L'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure  
Bonne santé et longue vie.

A mes très chères sœurs : Nadjet et Oumaima.

A mes très chers frères : Alaa dine et bouziane.

A mes nièces : Assia, Asma, Amel.

A mes meilleurs amies : Naoual, Khadija, Sara.

A tout que je le connais de près ou de loin.

A toute la famille Mamouné et Senousi

A mes amis et copines de Blida et Tamenrasset

A tout mes amies de la section SN : promotion 2015 / 2016



## **Résumé :**

Ce travail se divise en deux parties ; la première consiste en l'extraction d'un biopolymère qui est la cellulose à partir de la stipa tenacissima (Alfa) par un soxhlet. Le produit obtenu a été caractérisé par FTIR et l'étude viscosimétrique. La cellulose obtenue a une masse moyenne de l'ordre de **130000 g/mol**.

La deuxième partie est la modification chimique de la cellulose. Des réactions d'éthérisation, d'estérification, de bromation et de substitution nucléophile par l'imidazole ont été réalisées, les produits finaux ont été caractérisés par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, la viscosité intrinsèque et le pourcentage de gain de masse ont été déterminés pour chaque polymère modifié.

**Mot clé :** Extraction de cellulose, modification de la cellulose, la stipa tenacissima.

## الملخص:

ينقسم هذا العمل إلى قسمين ؛ القسم الأول هو استخراج البوليمر الحيوي الذي هو السليلوز، من نبات الحلفاء أو ما تسمى باللاتنية *Stipa tenacissima* باستعمال جهاز سوكلت.

المادة الناتجة تم تمييزها بواسطة تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء التصوير الطيفي و دراسة اللزوجة . السليلوز الناتج ذو كتلة متوسطة نحو : 130000 غ/مول.

الجزء الثاني يضم التعديل الكيميائي للسليلوز حيث أجريت ردود فعل الأثير، الأسترة، البرومين واستبدال محب النواة مع الايميدازول، وفي الأخير تم تمييز المواد النهائية بواسطة تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء التصوير الطيفي ، و اللزوجة و نسبة زيادة الوزن لكل بوليمر متغير.

**الكلمات المفتاحية :** استخراج السليلوز ، تعديل السليلوز ، *La stipa tencissima*.

**Abstract:**

This work is divided into two parts; the first is the extraction of a biopolymer that is cellulose from the stipa tenacissima (Alfa) in a soxhlet. The product was characterized by FTIR, the viscosimetric study. The cellulose obtained had an average mass about 130000 g / mol.

The second part is the chemical modification of cellulose. Reactions of etherification, esterification, bromination and nucleophilic substitution with imidazole were performed, the final products were characterized by Fourier Transforms Infrared Spectroscopy, the intrinsic viscosity and the percentage of weight gain is was determined for each modified polymers.

**Keywords:** Extraction of cellulose, Modification of cellulose, Stipa tencissima.

## Sommaire :

Introduction générale.....	1
Partie théorique	
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique sur l'Alfa</b>	<b>3</b>
1.1 .Généralités.....	3
1.2 .Morphologie de la plante.....	4
1.3 .Fibres des feuilles.....	5
1.4 .Structure et morphologie des fibres.....	5
1.5 .Composition chimique.....	6
1.5.1.Lignine.....	6
1.5.2.Hémicellulose.....	7
1.5.3. Pectines.....	7
1.5.4. Cires.....	8
1.6. Applications actuelles de l'Alfa .....	8
2. Extraction des fibres d'Alfa.....	10
2.1. Cellulose : Composant principale .....	10
2.1. Généralités.....	10
2.2. Procédés d'extraction des fibres d'Alfa.....	11
2.2.1. Prétraitements.....	12
2.2.1.1. brossage mécanique.....	12
2.2.1.2. Trempage.....	14
2.2.2. Extraction.....	14
2.2.2.1. Traitement de soude.....	14
2.2.2.2. Remplacement du blanchiment par un traitement enzymatique.....	15
2.2.2.3. Addition d'un traitement de soude supplémentaire après les enzymes.....	15
2.2.3. Post-traitements.....	15
2.2.3.1. Séchage.....	15
2.2.3.2. Séparation des fibres après séchage.....	15
3. Modifications chimiques de la cellulose.....	16
3.1. Traitement préalable à la transformation.....	17
3.1.1. Activation de la cellulose.....	17
3.1.2. Dissolution de cellulose.....	17
3.2.Modification du squelette cellulosique.....	19
3.3. Modifications des groupes hydroxyles de la cellulose.....	21
3.3.1.Désoxy-substitutions.....	21
3.3.2.Éthers de cellulose et analogues.....	23
3.3.2.1.Esters de cellulose et analogue.....	27
3.3.2.1.1.Esters inorganique de cellulose.....	27
3.3.2.1.2.Carbomate de cellulose.....	27
3.3.3.Acylation de la cellulose.....	28
3.3.3.1.Acylation directe de cellulose a partir d'acide carboxylique .....	29
3.3.3.2.Acylation de cellulose a partir d'anhydrides carboxyliques.....	30
<b>Chapitre 2 : Partie expérimentale</b>	
2.Généralité.....	32
2.1 Partieexpérimentale.....	32
2.2.1. Détermination de la composition de la plante	32
2.2.1.1.Détermination de la composition des matières sèches, minérales et organiques.....	32

Mode opératoire.....	33
2.2 Extraction solide liquide par (Soxhlet).....	33
2.3 .1.Protocole expérimental.....	33
2.4. blanchiment de la cellulose.....	35
2.4 .1.Procédé de blanchiment.....	35
2.5.Détermination des viscosités .....	36
2.6. Modification de cellulose.....	36
2.6.1. Réaction d'éthérisation.....	36
Mode opératoire.....	36
2.6.2. Réaction d'estérification.....	37
2.6.2.1. Carboxylate de cellulose.....	37
Mode opératoire.....	37
2.6.3. Réaction de Bromation de la cellulose.....	37
2.6.4. Synthèse de sel imidazolium de sodium.....	38
2.6.5. Réaction de substitution du bromure par l'imidazolium.....	39

### Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1. Détermination de la composition de la plante.....	41
3.1.1.Taux de matière sèche.....	41
3.1.2.Taux de matière minérale.....	41
3.1.3.Taux de matière organique.....	42
3.2.Extraction de la cellulose.....	42
3.2.1.Analyse par spectroscopie Infrarouge.....	43
3.3.Modification chimique de cellulose.....	45
3.3.1.Réaction d'éthérisation.....	45
3.3.1.a .Analyse du produit 1.....	45
3.3.1.b.Analyse de produit 2.....	47
3.3.2.Réaction d'estérification.....	49
3.3.2.a.Carboxylate de cellulose.....	49
3.3.3.Réaction de Bromation de cellulose.....	50
3.3.4.Synthèse du sel imidazolium de sodium.....	53
3.3.5.Réaction de substitution du bromure par l'imidazolium.....	54
Conclusion générale.....	57
Annexe.....	58
Bibliographie.....	62

## Liste de figure :

Figure 1 : Représentation de la plante Alfa.....	4
Figure 2 : Photo de la plante Alfa avec indication des parties principales.....	4
Figure 3 : Structure de base de lignine.....	7
Figure 4 : Structures possibles de lignine.....	7
Figure 5 : Représentation de la chaîne de cellulose.....	7
Figure 6 : une molécule de $\beta$ -glucose Avec la numérotation des atomes de carbone.....	9
Figure 7 : une molécule de cellulose.....	10
Figure 8 : La cellulose.....	10
Figure 9 : L'amidon.....	10
Figure 10 : Les étapes de trappage.....	13
Figure 11 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.....	16
Figure 12 : Schéma représentant le complexe $[\text{Li-DMA}]^+ \text{Cl}^- / \text{cellulose}$ .....	18
Figure 13 : Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO. ....	20
Figure 14 : Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du periodate de sodium.....	21
Figure 15 : Oxydation de cellulose par le nitrate d'ammonium cérique.....	21
Figure 16 : Représentation de la 2,3-dicéto-6-O-méthylcellulose.....	22
Figure 17: Exemples de désoxyhalogénéation de cellulose (DS : degré de substitution) .....	22
Figure 18: Méthode d'obtention d'aminocellulose.....	23
Figure 19 : Hydrophobation de CMC selon Charpentier et coll.....	24
Figure 20: Voie de synthèse d'éthers cellulosiques hydrosolubles contenant de longues.....	24
Figure 21 : Synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles selon Heinze et coll.....	25
Figure 22 : Tensioactif cellulosique synthétisé par Tálba et Coll.....	25
Figure 23 : Silylation de cellulose selon Liu et Coll.....	26
Figure 24 : Structure hypothétique du polymère après auto condensation.....	26

Figure 25 : Régiosélectivité de cellulose en fonction en fonction du milieu réactionnel.....	27
Figure 26 : Synthèse de carbomates de cellulose selon Willimson et Coll.....	28
Figure 27 : Schéma générale de la réaction d'estérification.....	28
Figure 28 : Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.....	28
Figure 29 : Acylation de cellulose selon Samaranayake et Glasses.....	29
Figure 30 : Acylation de cellulose en présence de couple R ' SO <sub>2</sub> / Pyridine.....	30
Figure 31 : Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia.....	30
Figure 32 : Montage d'extraction solide /liquide de la cellulose par (Soxhlet).....	34
Figure 33 : protocole d'extraction de la cellulose en milieu basique.....	35
Figure 34 : Montage à reflux pour la bromation de cellulose.....	38
Figure 35 : Spectre FTIR du cellulose.....	44
Figure 36 : La variation de la viscosité spécifique réduite ( $\eta_{red}$ ) du cellulose en fonction de la concentration.....	45
Figure 37 : spectre FITR du produit 1.....	46
Figure 38: spectre FITR du produit 2.....	48
Figure 39. Spectre FTIR du produit 2.....	50
Figure 40 : La cellulose bromé.....	51
Figure 41 : spectre FTIR de cellulose bromé.....	51
Figure 42 : La variation de la viscosité spécifique réduite ( $\eta_{red}$ ) du cellulose bromé en fonction de la concentration.....	52
Figure 43 : Spectre FTIR du sel imidazolium.....	53
Figure 44 . La cellulose bromé après substitution avec l'imidazolium.....	54
Figure 45 : Réaction de formation de cellulose-imidazole.....	55
Figure 46 : Spectre FTIR de cellulose-imidazolium.....	55
Figure 47: La variation de la viscosité spécifique réduite ( $\eta_{red}$ ) du cellulose imidazole en fonction de la concentration.....	56

## Liste de schéma :

Schéma 1: La réaction d'activation de cellulose avec le DMA/LiCl.....	32
Schéma 2 : La réaction d'activation de cellulose avec le DMF/LiCl.....	34
Schéma 3: La réaction d'activation de cellulose avec le DMSO/LiCl.....	34
Schéma4 : La réaction d'éthérisation du cellulose avec l'iodopropane dans une solution NaOH (18%).....	47
Schéma 5: Mécanisme de formation de 2,3,6 tri-O-propyl cellulose.....	47
Schéma 6: la réaction d'éthérisation de cellulose avec l'iodopropane dans le DMSO/LiCl et une solution basique (NaOH).....	49
Schéma 7 : La réaction générale de d'estérisation.....	49
Schéma 8: La réaction d'estérisation de cellulose (carboxylate de cellulose).....	49
Schéma 9: Réaction de bromation de cellulose.....	51
Schéma 10: Réaction de formation de l'ion imidazolium.....	54

## Liste de tableaux :

Tableau 1 : La répartition territoriale de la plante alfa.....	3
Tableau 2 : La composition d'Alfa .....	5
Tableau 3 : Teneur de quelques espèces végétales.....	9
Tableaux 4: Résultats du viscosimétrie.....	44
Tableaux 5 : Résultats du viscosimétrie.....	52
Tableau 6 : Bande caractéristique de l'imidazolium.....	54
Tableau 7 : Bande caractéristique de cellulose-imidazole.....	55
Tableaux 8 : Résultats du viscosimétrie.....	58

## Introduction générale

Les polymères (étymologie : du grec **polus**, plusieurs, et **meros**, partie) constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est une macromolécule [1] (molécule constituée de la répétition de nombreuses sous-unités). Parmi ces polymères les polysaccharides.

Les polysaccharides, ou polysides, sont des sucres complexes constitués par la polymérisation d'oses (monosaccharides). Les polysaccharides naturels les plus répandus sont par exemple la cellulose (composé essentiel de la paroi des plantes), l'amidon (très répandu chez les plantes) ou encore la chitine (polysaccharide constitutif de l'exosquelette des arthropodes).

Dans ce travail on a choisi la cellulose comme un polysaccharide pour faire des modifications sur sa structure mais après extraction à partir de la plante Alfa ou on latin *Stipa Tenacissima*.

La plante Alfa est une plante sauvage, qui pousse dans la région de la Méditerranée. Ses tiges sont composées de filaments cellulosiques liés par de la lignine, des pectines et de l'hémicellulose.

La plante, qui pousse dans des régions sèches, a une grande importance écologique parce que sa culture ne nécessite ni de quantités d'eau énorme, ni d'insecticides et de pesticides. On a choisi la car elle est très riche en cellulose (47.63%) [2].

La cellulose est l'un des nombreux polymères que l'on trouve dans la nature. Le bois, le papier et le coton contiennent de la cellulose. La cellulose est une excellente fibre. Le bois, le coton et les cordes en chanvre sont faits de fibres de cellulose. La cellulose est faite de la répétition du monomère glucose. C'est le même glucose que votre corps métabolise pour vivre, mais vous ne pouvez pas le digérer sous la forme cellulose. Parce que la cellulose est construite à partir d'un monomère qui est un sucre.

La cellulose tient une place importante dans l'histoire des polymères parce qu'elle a été utilisée pour fabriquer quelques uns des premiers polymères synthétiques comme le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose, et la rayonne. C'est pour ce raison on a choisie la cellulose.

Ce travail se divise en cinq chapitres, le premier est consacré à une étude bibliographique de la plante d'Alfa, la cellulose, le deuxième chapitre résume les principaux travaux de recherche sur l'extraction de la cellulose, et le troisième chapitre sur les réactions de modification chimique de la cellulose. Dans le quatrième chapitre on a fait les expériences qu'on a faites dans le laboratoire. Et le dernier chapitre est les résultats obtenus.

CHAPITRE 1:  
Etude bibliographiquen sur l'Alfa

## 1.1. Généralités

Le nom latin d'Alfa est *Stipa Tenacissima* L., le nom anglais est *Esparto grass* ou *Esparto*. La plante est une graminée, et est un membre de la famille des herbes. C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver et qui pousse indépendamment formant des nappes. Grâce à la faible consommation d'eau, l'Alfa est endémique dans la région méditerranéenne d'ouest, une région plutôt sèche.

La répartition territoriale est montrée dans le Tableau 1. Chaque année la quantité d'alfa poussant diminue à cause d'actions humaines telles que l'exploitation irrationnelle, le surpâturage, les incendies, etc.

La plante a un intérêt écologique, économique et social. L'alfa n'a en effet pas besoin d'insecticides ni de pesticides nuisibles à l'environnement et elle consomme très peu d'eau. La récolte et la transformation actuelle pour applications papetières offrent des emplois aux habitants de la région, ainsi diminuant le taux de chômage et améliorant le niveau de vie. Le jour où des applications textiles deviendront disponibles, de nouveaux marchés pourront se développer, comme c'était le cas lors de l'industrialisation des fibres de bambou dans les années 2000. [3]

Tableau 1 : La répartition territoriale de la plante alfa [4]

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

## 1.2. Morphologie de la plante

La plante est plutôt une grande herbe dure au lieu d'une plante « normale » avec une grande tige avec des ramifications et des feuilles. Par contre, beaucoup de tiges poussent en forme de cercle (du vue d'en haut) en se partageant la même racine (Figure 1). Les tiges peuvent

atteindre une hauteur d'un mètre, et les racines une profondeur de plus d'un mètre. Entre les deux se trouve le rhizome (Figure 2).

Les racines sont très ramifiées avec beaucoup de nœuds où de nouvelles racines secondaires commencent. De cette façon, l'alfa est bien ancrée dans le sol, ce qui est nécessaire dans les régions où elle pousse. Ces régions se trouvent à la frontière du désert où le sol de sable n'est pas un sol dur. Donc des racines ramifiées sont nécessaires pour pouvoir y tenir et croître. En même temps, le fait que l'alfa stabilise bien le sable et le sol avec ses racines, donne une fonction importante de cette plante, c'est-à-dire elle sert à arrêter la désertification et à éviter l'érosion éolienne. Grâce à sa présence, le vent déplace peu le sable. De plus, les tiges ou bien les feuilles proches du sol sont velues et cireuses. Quand le vent souffle et transporte le sable et la poussière de sable, ces parties velues peuvent capter ces particules et ainsi arrêter la désertification d'une deuxième façon.

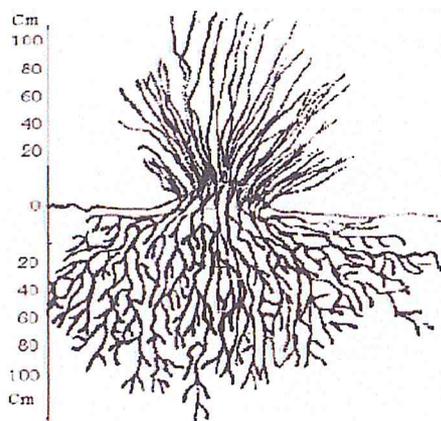


Figure 1 : Représentation de la plante Alfa

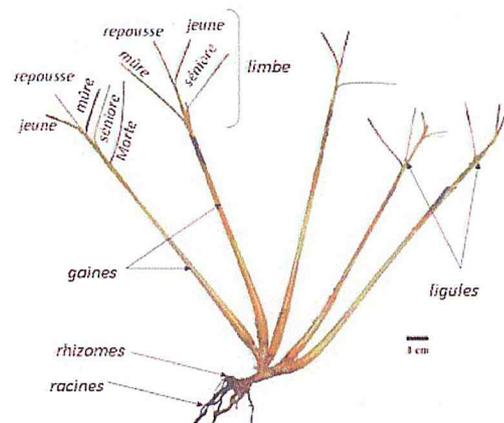


Figure 2 : Photo de la plante Alfa avec indication des parties principales

Les cires limitent l'évaporation et cela est la raison pour laquelle l'alfa peut résister à des températures élevées et consomme peu d'eau.

L'alfa fleurit normalement de début mai jusqu'à fin juin. L'alfa « mûre » est récoltée manuellement de juillet jusqu'à novembre.

Elle est capable de résister à une grande variation de température [3].

### 1.3. Fibres des feuilles

Ces fibres sont généralement plus longues que les fibres de graines, principalement à cause

des feuilles souvent très grandes. Outre des applications textiles (des fils pour des tissus et des tricots), elles sont utilisées comme matière première dans la production de câbles et de cordes.

#### 1.4. Structure et morphologie des fibres

En général, la structure des fibres est hétérogène. Les plus petites parties dans les fibres sont les filaments cellulosiques ou les fibrilles, ayant des longueurs de 2 à 5 mm et des diamètres de 5 à 10  $\mu\text{m}$ . Ces fibrilles se sont liées d'une manière dense par l'hémicellulose en formant les fibres [5]. Les fibres dont le diamètre de 50  $\mu\text{m}$  environ sont liées par la lignine et des pectines ce qui donne les faisceaux de fibres, c'est-à-dire les fibres techniques. Le lumen dont la fonction est le transport de l'eau dans la plante vivante, est étroit.

#### 1.5. Composition chimique

Tout d'abord il est intéressant de connaître la répartition des différents composants de l'alfa. O. Akchiche, A.B. Marchak et Y.G. Butko ont publié en 1987 des résultats d'analyses chimiques. Ils ont trouvé 74.5% d'hydrocarbures, parmi lesquelles la cellulose, l'hémicellulose et les pectines, et 18.5% de lignine . Les taux des composants varient selon la source :

**Tableau 2 : La composition d'Alfa**

Matière	[7] (%)	[5] (%)	[6] (%)	[2] (%)
Cellulose	43,81	45	45	47,63
Lignine	18,76	23	24	17,71
Cendres	4,66	2	2	5,12
Silica	1,76			
Hémicellulose/Pectines	28,4	25	24	22,15
Cires		5	5	
Extraction et autres	2,61		7,39	
Somme (%)	100	100	100	100

### 1.5.1. Lignine

La lignine est le composant liant dans les tiges d'alfa, et en général dans les plantes. C'est le liant entre les fibres formant des faisceaux ou des tiges [8]. Sans la lignine, les tiges d'alfa n'existeraient pas. L'extraction des fibres consiste en la libération des fibres ultimes en dégradant les composants non-cellulosiques comme la lignine. L'élimination de la lignine est appelée la délignification.

Une structure de base (Figure 3) de la lignine existe avec deux groupes fonctionnels qui peuvent varier, ainsi réalisant plusieurs molécules différentes de lignine. Par conséquent en réalité, le nom « la lignine » n'est pas correct car il s'agit de plusieurs molécules. Il est donc mieux de parler « des lignines ». En considérant la structure de base, il est clair qu'un groupe aromatique est présent, et que les deux groupes qui varient sont un groupe aromatique (-Ar) et aliphatique (-R). Mais pourtant la structure exacte reste inconnue [9]. Cependant des analyses de spectroscopie UV-VIS donnent une idée de la structure de la lignine (Figure 4). Les liaisons covalentes sont relativement fortes, conduisant à une bonne résistance biologique et chimique. C'est pour cela que l'élimination de la lignine afin d'obtenir des fibres d'alfa est difficile. Les propriétés mécaniques des lignines sont faibles.

### 1.5.2. Hémicellulose

L'hémicellulose est présente avec la cellulose dans les parois des cellules des plantes. Sa structure correspond fortement à celle de la cellulose. Néanmoins quelques différences importantes existent ; par exemple la cellulose a une structure cristalline mais l'hémicellulose est amorphe et donc moins forte. De plus la cellulose est faite de  $\beta$ -glucose comme seul monomère, mais pour la polymérisation d'hémicellulose plusieurs monomères glucidiques, comme le xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose (un désoxy-hexose du mannose) et l'arabinose, sont possibles. Donc tout comme la lignine, l'hémicellulose existe également sous différentes formes, parmi lesquelles le xylane est la molécule la plus abondante. Ce qui fait, que la cellulose est un composant désiré et non pas l'hémicellulose [10].

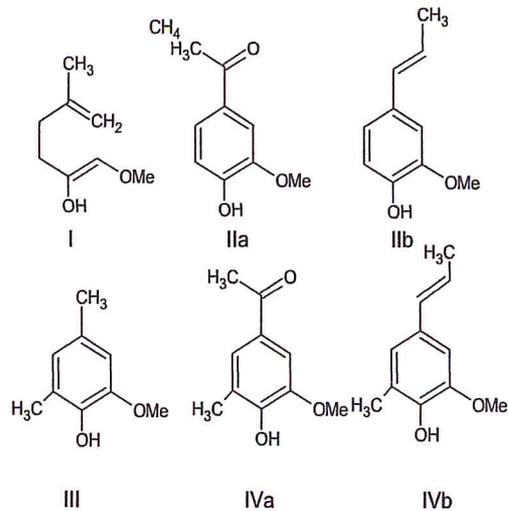
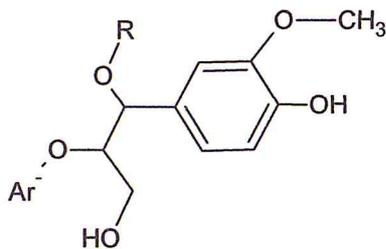


Figure 3 : Structure de base de lignine

Figure 4 : Structures possibles de lignine

### 1.5.3. Pectines

Les pectines font également partie des plantes, plus spécifiquement de leurs tiges et de leurs fruits. Quant à l'Alfa, les pectines se trouvent dans les tiges. La fonction des pectines est la liaison des faisceaux de fibres. Leurs structures ressemblent beaucoup à celles des hémicelluloses. En outre, pendant la maturation des fruits, des pectines sont souvent transformées en hémicelluloses, ce qui montre la similarité entre les deux structures. [8] Les pectines sont donc, comme les hémicelluloses, composées de polysaccharides, c'est-à-dire des polymères formés à partir de monomères glucidiques. Une différence entre la structure chimique des pectines et celle des hémicelluloses est le fait que les pectines possèdent des groupes carboxyl (-COOH) tandis que l'hémicellulose n'en a pas. De plus, l'arrangement des pectines est similaire à celui de la cellulose, c'est-à-dire des chaînes linéaires grâce à la rotation des monomères par rapport aux monomères voisins. La combinaison des chaînes linéaires avec les groupes carboxyl rend possible les fortes liaisons d'hydrogène entre les chaînes. [9]

### 1.5.4. Cires

Les cires sont des lipides qui se trouvent dans une fine couche à l'extérieur des tiges. Les cires ont plusieurs fonctions, comme la protection physique contre des conditions environnementales défavorables et des insectes.

Les structures peuvent être très complexes, mais parmi les lipides les plus courants se trouvent les hydrocarbures (C21-C35), les esters de cire (C34-C62), les cétones (C23-C33), les alcools (C22-C33) et les acides gras (C16-C32) [13]. La structure et la composition de la couche des cires peuvent varier tout au long de la plante et de la tige. [8]

## 1.6. Applications actuelles de l'Alfa

L'alfa est utilisée dans:

- La production des objets tels que paniers, tapis et cordes (applications artisanales).
- Comme nourriture pour le bétail. Dans les régions où l'alfa pousse, dans le cas échéant, le bétail mange comme alternative les plantes d'alfa qui ont une faible valeur alimentaire.
- pour des applications papetières dans la fabrication de papier de qualité supérieure, de papier pour cigarettes et pour billets de banque
- pour des applications techniques comme des non-tissés et le renforcement des composites.

## 2. Extraction des fibres d'Alfa

### 2.1. La cellulose : composant principal des fibres végétales

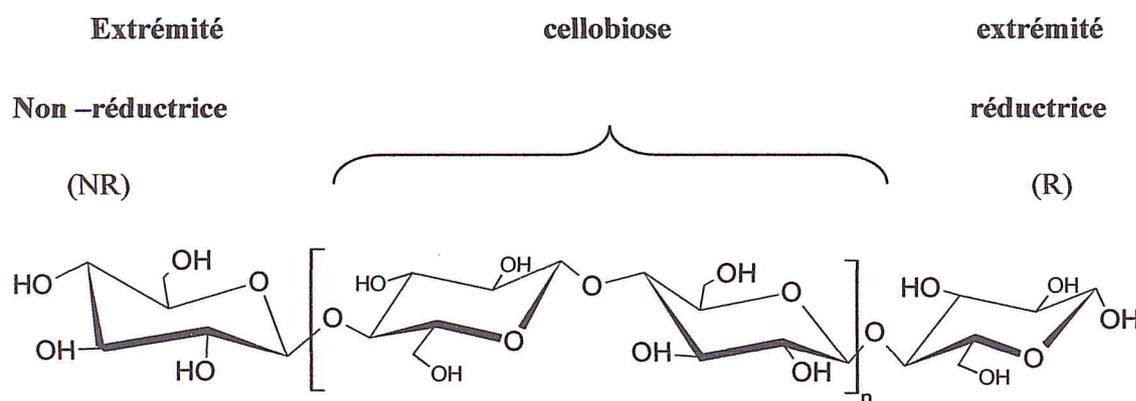
#### 2.1.1. Généralités

Le composant principal des fibres végétales est la cellulose. Sa formule brute est  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Cet homo-polymère naturel est le constituant principal de la paroi cellulaire de nombreux végétaux (et notamment des plantes et des arbres) avec une teneur de 15% à 99% [tableau3].

**Tableau 3 : Teneur de quelques espèces végétales**

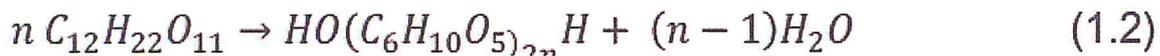
Espèce végétale	Teneur en cellulose (% de la matière sèche)
Coton	95 – 99
Lin	70 – 75
Bouleau, bambou, blé	40 – 50
Maïs	17 – 20

La cellulose est un polysaccharide de la série des  $\beta$ -D-glucans, son motif répétitif est la cellobiose [figure 5] il est constitué de deux  $\beta$ -D-glucopyranoses( unité anhydro glucose) dans leur conformation chaise  $^4C_1$  unies par une liaison glycosidique  $\beta$ 1-4 [10].



**Figure 5 : Représentation de la chaîne de cellulose**

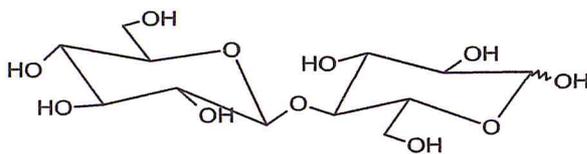
Ce polymère naturel obtenu par la polymérisation d'un dimère (le cellobiose, Equation 2), lui-même issu de la dimérisation du monomère  $\beta$ -glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) (Equation 1) :



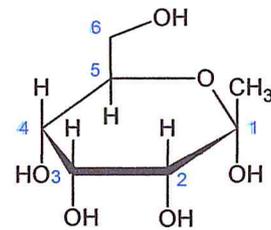
La polymérisation de  $\beta$ -glucose, une polycondensation des groupes d'hydroxyde (-OH) des atomes de carbone numéro 1 et 4 avec la production d'eau, donne le polymère cellulose (Figure 8). Chaque molécule de glucose doit être orientée  $180^\circ$  par rapport aux voisines pour que la polymérisation soit possible.

Par contre, la polymérisation de  $\alpha$ -glucose, de nouveau par les groupes fonctionnels des atomes de carbone 1 et 4, donne le polymère amidon (angl. starch) (Figure 9).

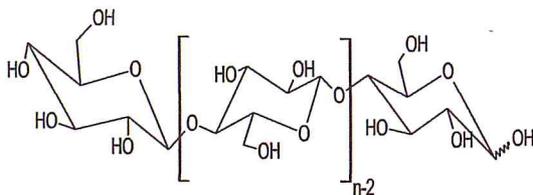
Contrairement à la polymérisation de  $\beta$ -glucose donnant la cellulose, les molécules de  $\beta$ -glucose ne doivent pas être tournées l'une contre l'autre pour la polymérisation donnant l'amidon.



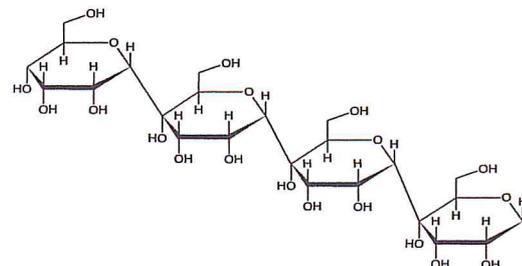
**Figure 6 :** Une molécule de  $\beta$ -glucose de Avec la numérotation des atomes de carbone



**Figure 7 :** Une molécule cellulose



**Figure 8 :** La cellulose



**Figure 9 :** L'amidon

La différence entre la cellulose et l'amidon est la liaison des molécules de glucose. Les chaînes de cellulose sont faciles à organiser, donnant une structure cristalline, mais les

chaînes d'amidon sont beaucoup plus difficiles à organiser. Pour cela des fibres de cellulose plutôt fortes existent tandis que des fibres d'amidon dans sa forme pure n'existent pas. Comme les chaînes de cellulose peuvent s'aligner, des zones cristallines peuvent être formées. Cela donne aux fibres finales, c'est-à-dire après l'extraction, une certaine rigidité qui dépend du taux de cristallinité.

Les macromolécules de cellulose sont susceptibles de former de multiples liaisons hydrogène intramoléculaire, mais également intermoléculaires qui s'établissent d'une molécule à une autre, à partir des groupements hydroxyles. Les chaînes de cellulose peuvent donc s'associer et ainsi constituer des microfibrilles de taille variable, dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zone cristalline) et d'autres moins (zone amorphe). La réunion de ces fibrilles constitue des fibres, forme sous laquelle se présente la cellulose.

## **2.2. Procédés d'extraction des fibres d'Alf**

Le procédé complet d'extraction de fibres d'alfa est composé de trois parties principales : les prétraitements, l'extraction et les post-traitements [11]. Les prétraitements sont le broyage mécanique et le trempage, les post-traitements sont le séchage et la séparation des fibres.

La partie d'extraction est composée de plusieurs étapes, basées principalement sur un traitement de soude. Seulement celui-ci est utilisé à un premier instant, mais ne donne pas de résultats satisfaisants. Une deuxième étape est donc ajoutée.

Il s'agit au début d'un blanchiment, appliqué sur les meilleurs échantillons du traitement de soude. Les résultats ne sont toujours pas bons parce que la soude élimine seulement la lignine et le blanchiment n'élimine rien.

Pour pouvoir éliminer les pectines, le blanchiment est remplacé par un traitement enzymatique. Des pectinases sont bien aptes à l'élimination des pectines. L'étape des pectinases réussit en effet à améliorer les meilleurs résultats du traitement de soude. Pourtant les fibres sont encore un peu rigides, ce qui pourrait être dû à la présence de lignine résiduelle.

Comme la soude est capable d'éliminer la lignine, un traitement supplémentaire a donc été appliqué sur les meilleurs échantillons déjà obtenus. Ce nouveau cycle d'extraction « soude – enzymes – soude » donne finalement les meilleures fibres.

## **2.2.1. Prétraitements**

### **2.2.1.1. Brossage mécanique**

Pendant les premiers essais d'extraction, les tiges ne sont pas brossées mécaniquement mais sont utilisées intégralement. Les résultats n'étaient pas satisfaisants parce que la matière était dure et rigide.

Quand la matière première est plus fine, une amélioration des résultats est envisageable. Les produits chimiques des étapes suivantes seront plus réactifs car une plus grande surface est disponible pour la même quantité de matière.

Un brossage mécanique résout le problème de finesse parce qu'avec des brosses métalliques il est possible de fendre les tiges. Les brosses sont déplacées dans le sens longitudinal des tiges et sont plutôt des peignes que des brosses. Comme les tiges sont forcées à passer entre les dents du peigne, le diamètre des tiges est réduit et les échantillons seront plus homogènes.

Les échantillons extraits à base de tiges brossées mécaniquement, sont plus fins et moins rigides que ceux à base de tiges non-brossées, d'où la décision d'ajouter le brossage comme prétraitement.

### **2.2.1.2. Trempage**

Un trempage est strictement dit une immersion dans un liquide. La matière trempée ici est l'alfa et le liquide est de l'eau salée. La fonction du trempage dans le cycle d'extraction de fibres est d'éliminer les cires, le sable et les poussières qui se trouvent à la surface des tiges. Grâce à cette élimination, les tiges seront plus « ouvertes » aux traitements suivants.

L'origine de l'utilisation d'eau salée remonte aux traitements anciens des producteurs d'alfa. Ils mettaient les tiges dans de l'eau de mer pour les tremper. Comme cela fonctionnait bien, le même procédé est appliqué aujourd'hui dans le laboratoire mais avec une température supérieure pour que le trempage se passe plus vite.

La concentration de sel dans l'eau de mer n'est pas identique partout dans le monde. Comme l'alfa pousse dans les pays autour de la Méditerranée, une imitation de l'eau de la Méditerranée est utilisée lors des essais. Les concentrations trouvées varient entre 27 et 38g/L est choisie. Plus spécifiquement, de l'eau distillée et du chlorure de sodium sont utilisés.

En général la durée doit être suffisamment longue pour que les cires aient assez de temps pour dissoudre dans l'eau salée.

Dans la littérature les conditions suivantes sont mentionnées : 12h à 80°C ou 24h à 60°C.

Afin de connaître la différence entre les deux options, des tiges brossées sont séchées dans un four pendant 24h à 60°C, ensuite trempées selon les différentes conditions données, puis lavées avec de l'eau distillée et enfin de nouveau séchées au four pendant 24h à 60°C. Les tiges avant et après le trempage sont pesées et le taux de matière dissoute peut facilement être calculé.

Les séchages avant et après le trempage ont pour but d'évaporer l'eau dans les tiges de sorte que dans les deux cas la masse exacte des tiges est déterminée (sans la présence de l'eau). De cette façon la différence de masse est exactement la quantité de matière éliminée pendant le trempage.

Pour des raisons pratiques, il est décidé d'utiliser un trempage de 24h à 60°C

Pendant le trempage l'eau salée change de couleur (Figure 10). Au début la solution est transparente, mais peu à peu la couleur devient jaune-verte et plus foncée.



**Figure 10** : Les étapes de trempage.

## **2.2.2. Extraction**

### **2.2.2.1. Traitement de soude**

La fonction de la soude est la délignification des tiges d'alfa. Les tiges sont dures, longues et épaisses. La lignine est le composant qui connecte ou colle les fibrilles de cellulose pour ainsi former les tiges.

La soude dans le laboratoire se présente sous forme de pastilles et doit être dissoute pour obtenir une solution aqueuse avec la concentration désirée.

Selon la température, la solution de soude est versée dans un bécher. Les béchers sont utilisés pour des températures jusqu'à 100°C sous pression atmosphérique, en les plaçant dans un bain-marie remplie d'eau et posée sur une plaque chauffante. Dans ces conditions, l'utilisation de béchers dans l'eau est limitée au niveau de la température.

Le bain d'eau est utilisé pour obtenir une température homogène du bécher et de la solution de soude. De cette façon, il est probable que la soude agit plus régulièrement ce qui donnera un résultat plus homogène.

Pour obtenir des températures au-dessus de 100°C, des biberons sont utilisés. La température maximale de cette méthode est 140°C. Un réducteur, également appelé un antioxydant, peut être ajouté afin de protéger les filaments cellulosiques contre une dégradation (une oxydation) par la soude. Le  $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$  utilisé comme réducteur est un sel sous forme d'une poudre blanche et cristalline et bien soluble dans de l'eau et des solutions aqueuses de soude.

### **2.2.2.2. Remplacement du blanchiment par un traitement enzymatique**

Un traitement unique de soude, éventuellement suivi par un blanchiment, ne suffit pas. Soit les résultats sont rigides à cause de la lignine et des pectines résiduelles, soit les résultats sont dégradés à cause de la température et des pressions élevées.

Des pectinases sont aptes à éliminer les pectines, d'où le choix de continuer avec les meilleurs résultats rigides, c'est-à-dire ceux obtenues avec 0.25N de soude à des températures de 140°C pendant 1h et 2h. L'objectif est d'obtenir des fibres plus fines et plus souples grâce à l'élimination des pectines. Néanmoins les enzymes sont au début également appliquées quelques fois aux échantillons traités à plus de 150°C ou à 100°C (avec 0.25N de soude) pour vérifier que les pectinases fonctionnent.

### **2.2.2.3. Addition d'un traitement de soude supplémentaire après les enzymes**

Comme conclu, il faut un traitement supplémentaire afin d'obtenir des résultats plus fins et moins rigides.

Il est évident que la recherche préalable n'est pas refaite, mais que les meilleurs échantillons obtenus sont sélectionnés et traités de nouveau. Ces échantillons sont produits sous les conditions suivantes

- soude : 0.25N à 140°C pendant 1h à 2h avec 0.5% à 1.5% de réducteur
- enzymes : 5 ml/l à 38°C pendant 2h avec une valeur du pH de 7

### **2.2.3. Post-traitements**

#### **2.2.3.1. Séchage**

En général les fibres sont séchées dans un four à une température de 50°C à 60°C pendant 12h ou plus, jusqu'à elles sont complètement sèches. Cette étape est une des étapes les plus difficiles à exécuter, la difficulté étant la manière dans laquelle les fibres sont mises au four pour sécher. Après l'extraction, les échantillons sont mis dans un bécher pour lavage avec de l'eau distillée. Les fibres ne sont donc pas rangées parallèlement, mais forment une pelote. Cette pelote doit être mise au four de manière que les fibres ne collent pas à elles-mêmes ni pendant ni après le séchage. Sinon il devient difficile à les séparer.

#### **2.2.3.2. Séparation des fibres après séchage**

La séparation des fibres est nécessaire pour compenser le fait que le séchage ne se passe pas dans des conditions optimales et résulte en un mélange de fibres de différentes qualités. Cette séparation consiste en un cardage des fibres afin de les aligner. Comme les bonnes fibres sont fines, il faut trouver un moyen de cardage (ou brossage) prudent pour que les fibres ne se cassent pas. La séparation manuelle est la manière la plus prudente et la plus précise, mais prend beaucoup de temps. Une alternative est l'usage d'une brosse. Il est important d'exercer une faible force de frottement et de nettoyer les fibres doucement une fois séparées.

### 3. Modifications chimiques de la cellulose

Les modifications de cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérisation des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes chimiques de modification. Il existe cependant d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation.

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la (figure 11) [12]. Il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C-6) et secondaires (C éthers (liaisons Y(1-4)) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère).

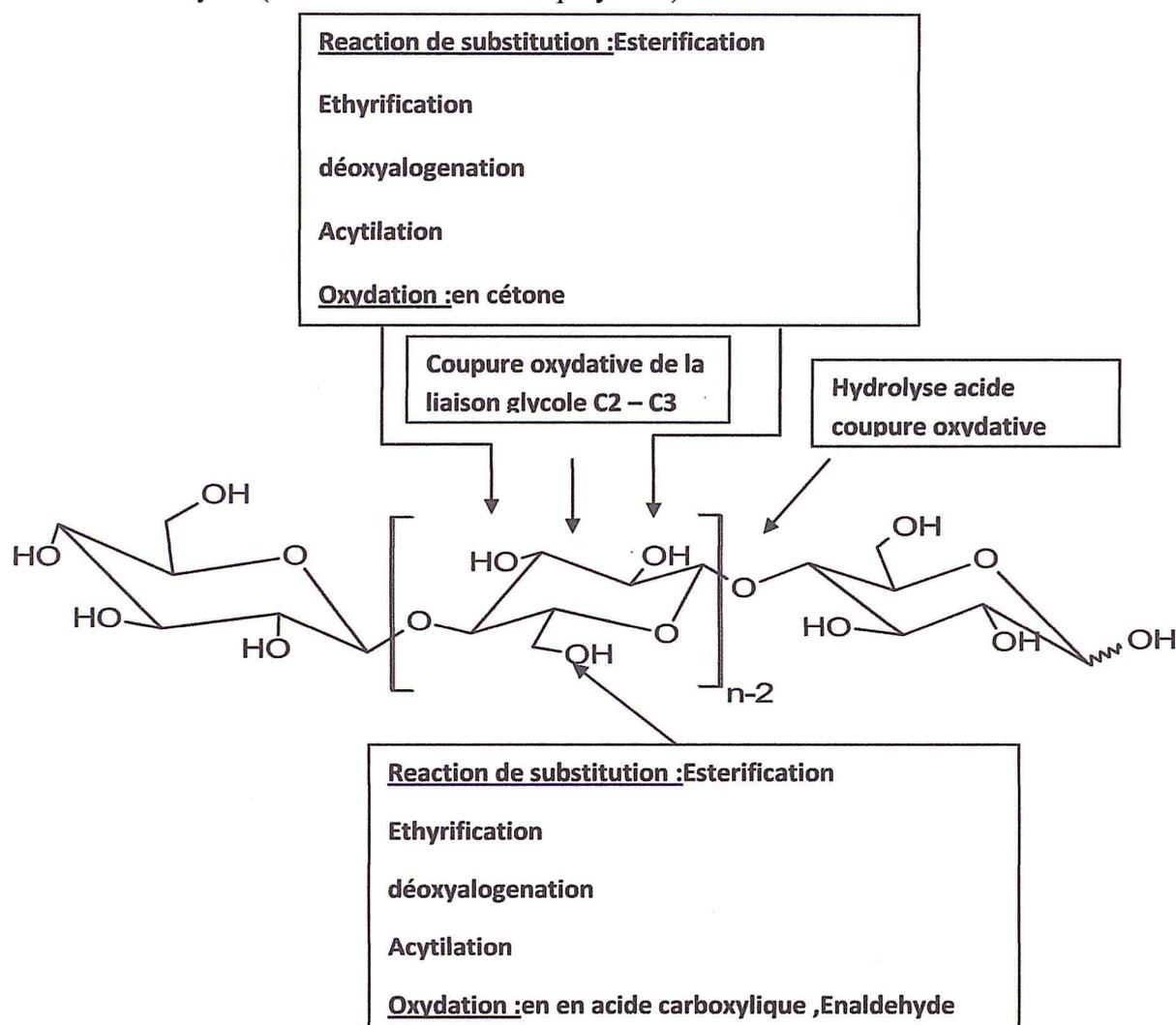


Figure 11 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère [12].

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère :

Cependant, dans presque tous les cas de transformations, la cellulose doit subir un traitement préalable en raison du nombre important de liaisons hydrogène.

### **3.1. Traitement préalable à la transformation**

#### **3.1.1. Activation de la cellulose**

L'activation de la cellulose correspond à un traitement du polymère préalable à sa dissolution ou à sa modification. Le plus classique consiste en l'immersion du polymère pendant une minute dans une solution acide suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à l'« hydrocellulose de Girard » [13]. Une cellulose partiellement hydrolysée. Dans ce cas, l'acide va aussi permettre un gonflement des fibres de cellulose par rupture des liaisons hydrogène.

D'autres méthodes mettent en jeu l'immersion de la cellulose dans une solution d'ammoniac pendant une heure, [14]. Dans le but de purifier l'échantillon de départ et d'éliminer les acétates pouvant estérifier la cellulose. Elle peut aussi être activée par mercerisation du polymère dans une solution de soude à 18% [15] pour permettre le gonflement de la cellulose. Ensuite des lavages successifs avec des solvants déshydratants, tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stockage au dessiccateur permettent d'éviter la réhydratation de l'échantillon. Cependant, la littérature ne nous indique pas si toutes ces méthodes d'activation conduisent au même type de cellulose. La cellulose peut de surcroît être activée par séchage à 105°C pendant 3 heures afin d'éliminer l'eau naturellement adsorbée [16]. Enfin, Vaca-Garcia et coll[17]. Ont réalisé un échange de solvant en utilisant successivement de l'eau desionisée et de l'éthanol, puis ont imprégné le résidu cellulosique avec les réactifs (anhydrides mixtes d'acides) avant la transformation.

#### **3.1.2. Dissolution de cellulose**

Les procédés et méthodes de modifications de polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion n'a pas lieu car elle se décompose avant de fondre. Il peut donc être nécessaire de la dissoudre. Pour que la dissolution soit efficace, les molécules de solvant doivent pénétrer assez

profondément dans la structure de la cellulose pour diminuer sa cristallinité. Le gonflement de la cellulose, provoqué par certains solvants polaires ou basiques, n'est pas suffisant.

Turbak et coll[17]. ont classé les différents réactifs et solvants pour la dissolution de la cellulose en quatre catégories, correspondant aux propriétés chimiques des groupements hydroxyles du polymère. La cellulose peut être considérée comme un composé amphotère, mais il faut aussi considérer les possibilités de complexation et de dérivatisation. Si la cellulose est considérée comme une base, on peut utiliser des acides protiques (acide sulfurique, acide trifluoroacétique) ou de Lewis (thiocyanate de calcium). Des bases organiques (amines ou oxydes d'amine) ou inorganiques (hydrazine) sont utilisées dans le cas d'une cellulose « acide ». Si on considère les possibilités de complexation des hydroxyles, il est possible d'utiliser des complexants inorganiques à base de cadmium par exemple, comme cela a été montré récemment, le chlorure de lithium. Dans le cas des solvants dérivatisants, on peut utiliser des solvants tels que le mélange sulfure de carbone/soude ou le mélange DMSO/paraformaldéhyde qui permettent la dissolution de modification. Cependant, toutes ces méthodes présentent des inconvénients. En effet, certaines ne permettent qu'une dissolution partielle du polymère, d'autres nécessitent des traitements agressifs à haute température ou encore entraînent des solvants dérivatisants, la dégradation du polymère est accompagnée d'une modification des fonctions hydroxyles.

En 1979, McCormick et coll lithium et de N,N-diméthylacétamide permet l'obtention d'une solution homogène de cellulose. Il s'agit en fait d'un solvant complexant hydrogène, qui rigidifie la structure de la cellulose et empêchent sa dissolution. Le DMA permet la solvation du complexe  $LiCl^+ - cellulose$  (figure 12) [20].

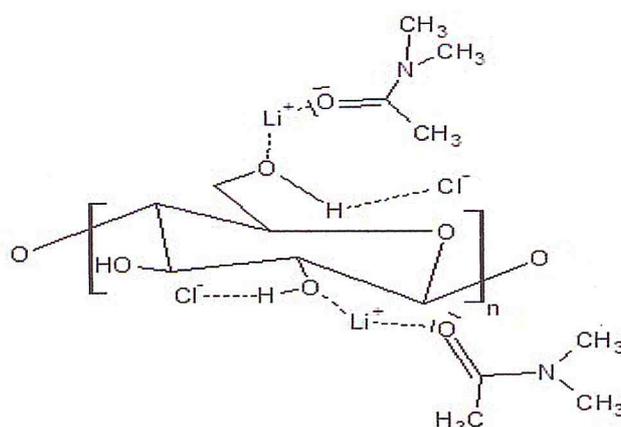
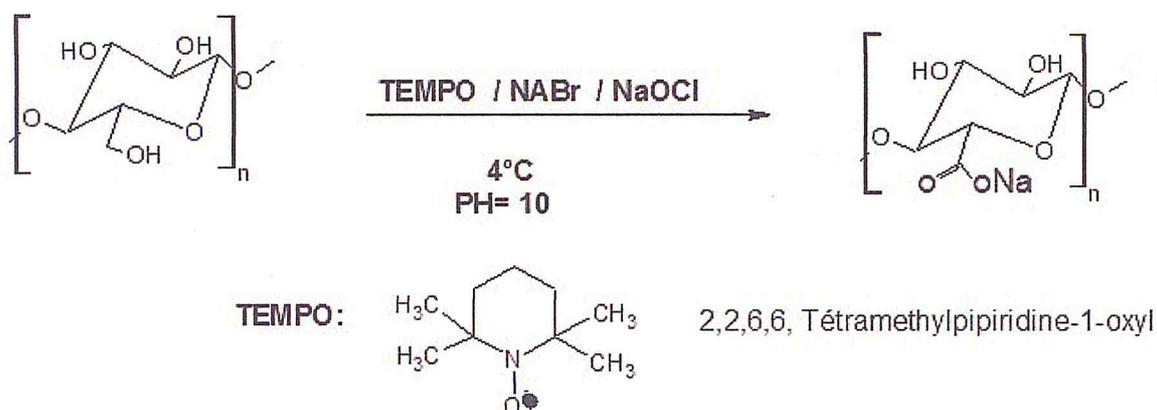


Figure 12 : Schéma représentant le complexe  $[Li-DM]^+ Cl^- / cellulose$  [20].

De plus, il a été montré que ce solvant n'altère pas la cellulose et ne la dégrade que très peu [21]. Cette stabilité du polymère en solution est très intéressante dans le cadre des modifications chimiques puisqu'il est possible d'utiliser des solutions mères de cellulose et de les stocker sans avoir d'altération du squelette cellulosique. Cependant, pour être dissoute, la cellulose doit être préalablement traitée. Ce prétraitement peut être assimilé à une activation. L'un des traitements les plus utilisés est une série d'échange de solvant eau/méthanol/DMA, permettant une dissolution rapide de cellulose dans des conditions assez douces (température inférieure à 100°C, temps de dissolution n'excédant pas un jour) [18]. D'autres méthodes sont utilisées mais se font à des températures élevées. Par exemple, El Seoud et coll [22] portent la cellulose, mise en suspension dans une solution de LiCl/DMA, à 150°C puis à 170°C et le solvant est distillé à 25% afin d'éliminer l'eau liée à la cellulose. Enfin, après refroidissement de la solution et agitation pendant une nuit, une solution limpide de cellulose est obtenue. D'autres solvants peuvent aussi être utilisés sans altération de la cellulose, comme les mélanges LiCl/DMI (1,3-diméthyl-2-imidazolidinone) [23] ou fluorure de tetrabutyl ammonium trihydrate/DMSO [24]. Cependant, c'est le système LiCl/DMA précédemment décrit qui est le plus utilisé, non seulement pour la modification chimique de la cellulose, mais aussi pour son analyse qualitative [28].

### 3.2. Modification du squelette cellulosique

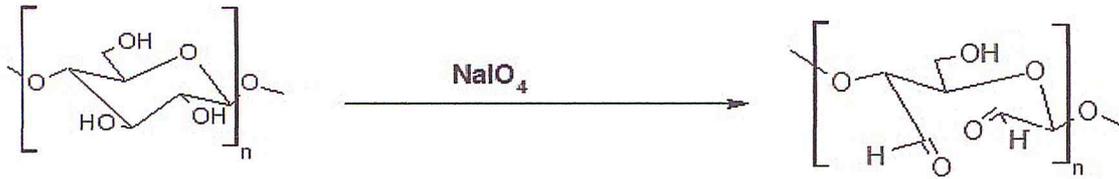
Comme nous l'avons vu précédemment, la cellulose peut être considérée comme un polytriol, possédant une fonction alcool primaire et deux hydroxyles secondaires contigus. L'hydroxyle primaire, présent sur le carbone C-6 du squelette cellulosique, peut être transformé en acide carboxylique par action d'un agent oxydant. Cette oxydation a été réalisée notamment par Tahiri et coll [24] par action d'une quantité catalytique du sel d'oxoammonium 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidine (TEMPO) en milieu aqueux, en présence de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Le produit obtenu est un sel sodique du polymère d'acide glucuronique, qui est soluble dans l'eau. Les conditions réactionnelles et le produit obtenu sont représentés sur la (figure 13).



**Figure 13 :** Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO [25].

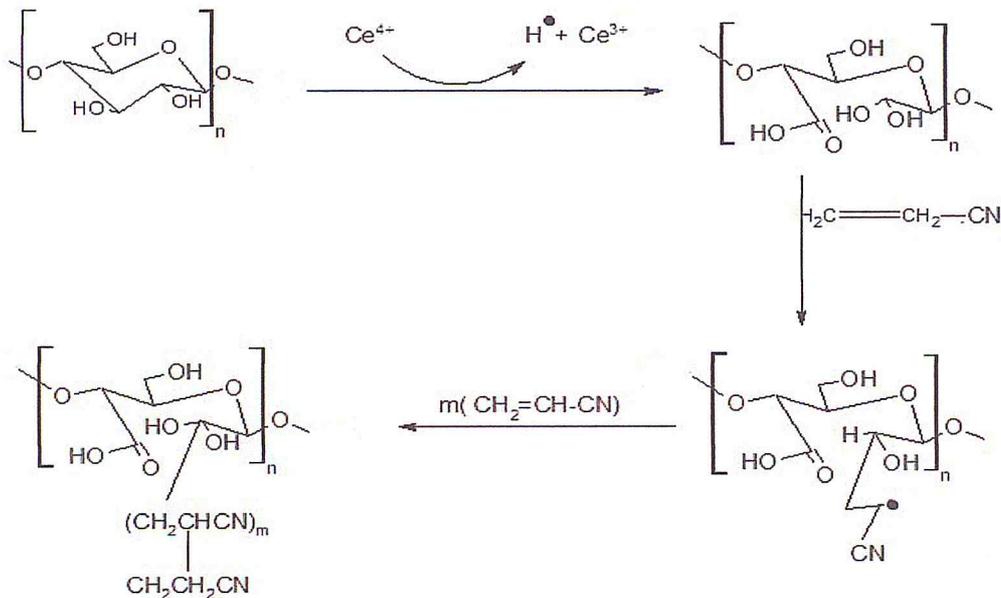
Cette réaction peut aussi être menée à partir de la cellulose, par action de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans le chloroforme pour donner l'acide polyglucuronique, avec cependant des réactions concurrentes.

D'autres types d'oxydation peuvent avoir lieu au niveau des hydroxyles secondaires. L'une d'entre elles permet la déstructuration de la cellulose par rupture de la liaison C-2--C-3 et oxydation des alcools en aldéhydes (figure 13). Celle-ci est réalisée en présence de periodate de sodium (NaIO<sub>4</sub>) et est appelée oxydation periodique. Varma et coll[26].ont réalisé cette réaction en solution aqueuse, à diverses températures et avec des quantités variées de réactifs. Des études plus poussées sur l'oxydation periodique effectuées dans notre laboratoire ont montré une dégradation du polymère due à une suroxydation au niveau des extrémités réductrices du polymère. Ce phénomène implique évidemment une diminution du DP [27]. Les fonctions aldéhydes ainsi obtenues peuvent être oxydées en acides carboxyliques ou réduites en alcools primaires. Ces aldéhydes peuvent être à leur tour modifiés par amination, conduisant, par action d'une amine primaire, à une imine-cellulose [29].facilement réduite en amine-cellulose par action d'un réducteur (NaBH<sub>3</sub>CN, par exemple). Cette amination réductrice peut conduire à la formation de films plastiques hydrophobes dans le cas d'une amine à longue chaîne [30].ou à des gels ayant une haute capacité d'échange d'anions par fixation de polyalkylamines sur le dialdéhyde cellulose [31].



**Figure 14 :** Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du periodate de sodium[26].

Ce type de coupure oxydative peut également être réactive peut également être réalisé par action, sur la cellulose, du nitrate d'ammonium cérique (CAN) qui va, comme dans le cas du periodate de sodium, entraîner la rupture de la liaison C-2-C-3 pour former une fonction aldéhyde et une fonction radicalaire sur un carbone portant un tant un groupement hydroxyl (figure 15) [32]. Ce composé est ensuite greffé par l'acrylonitrile qui, après polymérisation, conduit à la formation d'un copolymère greffé : cellulose/polyacrylonitrile.



**Figure 15 :** Oxydation de cellulose par le nitrate d'ammonium cérique[32].

Les fonctions hydroxyles en position 2 et 3 peuvent aussi être transformées en cétones. Dans ce cas, la 6-O-méthylcellulose, mise en présence de permanganate de potassium, conduit à la formation d'une dicétone de méthylcellulose (figure 16) [33].

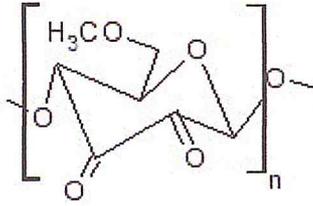


Figure 16 : Représentation de la 2,3-dicéto-6-O-méthylcellulose [33]

### 3.3. Modifications des groupes hydroxyles de la cellulose

#### 3.3.1. Désoxy-substitutions

Les réactions de désoxy-substitutions les plus courantes sont les désoxyhalogénations et la synthèse d'aminocellulose. Il s'agit, en fait, du remplacement d'un ou plusieurs groupes hydroxyles par un halogène ou un groupement amine.

- **Désoxyhalogénéation**

La préparation de dérivés halogénés de la cellulose a été étudiée le plus souvent en solvant non aqueux (comme le système LiCl/DMA). Les dérivés halogénés peuvent être la matière première de réactions de substitutions pour fonctionnaliser la cellulose. Cette réaction a préférentiellement lieu sur le carbone 6, puis sur la position 3, mais il n'est pas reporté dans la littérature de substitution en C-2. De plus, la réaction sur le carbone 3 entraîne une inversion de Walden (figure 17) [33]. La di-substitution peut être réalisée par action, en phase homogène, du chlorure de sulfuryl ou du mélange tribromoimidazole/triphénylphosphine sur la cellulose [34].

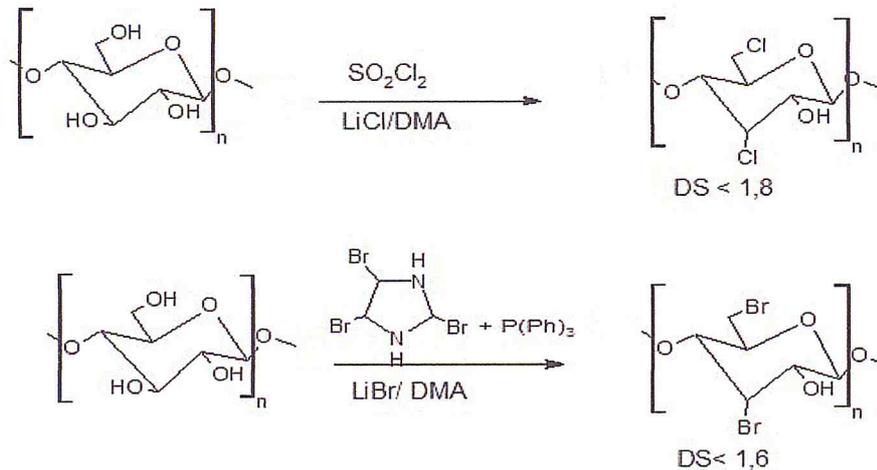
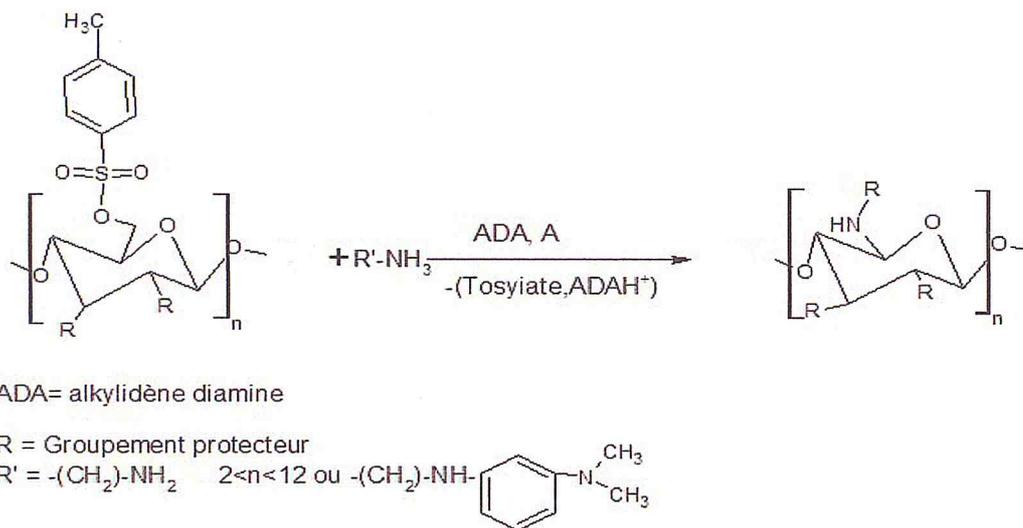


Figure 17: Exemples de désoxyhalogénéation de cellulose (DS : degré de substitution).

- **Amination**

Tiller et coll[35]. Ont réalisé l'amination de cellulose après protection des positions 2 et 3, et tosylation de la position 6. Cette position 6 est substituée par une diamine en milieu basique pour donner un composé cellulosique aminé. La chaîne fixée est, dans ce cas, une longue chaîne aminée en position terminale ou une polyamine aromatique (figure 18) [36]. Ces aminocelluloses ont été synthétisées pour servir de support pour l'immobilisation d'enzymes utilisées comme capteurs biologiques.

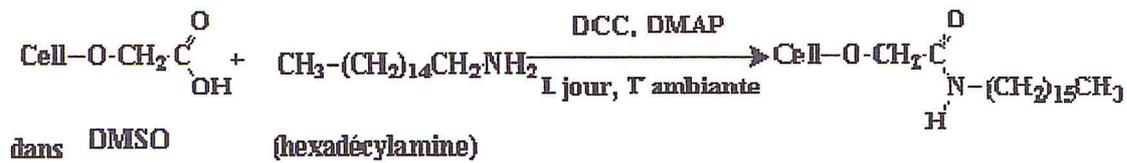


**Figure 18:** Méthode d'obtention d'aminocellulose [36]

### 3.3.2. Éthers de cellulose et analogues

La cellulose peut être étherifiée par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques (carboxyméthylcellulose CMC) ou des groupements hydroxyles (hydroxypropylcellulose HPC, hydroxyéthylcellulose HEC).

La carboxyméthylation de cellulose est réalisée par action de l'acide monochloro-acétique sur la cellulose en présence d'une base (la soude par exemple) [38]. Cette CMC peut être phase homogène), comme l'indique la (figure 19)[39]. Le produit ainsi obtenu est un polymère ayant des propriétés hydrophobes.



HDA

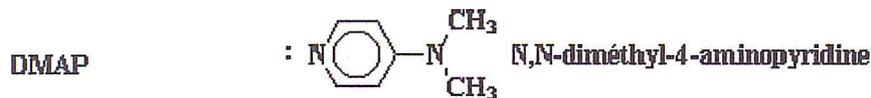
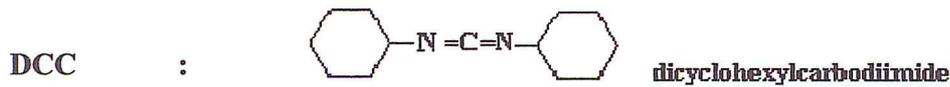


Figure 19 : Hydrophobation de CMC selon Charpentier et coll [39].

De plus, les celluloses partiellement étherifiées (HPC, HEC ou CMC), sont solubles dans l'eau et les hydroxyles libres peuvent être substitués par réaction d'halogénures d'alkyle ou d'époxydes à longue chaîne pour donner des polymères cellulosiques hydrosolubles (figure 20) [40].

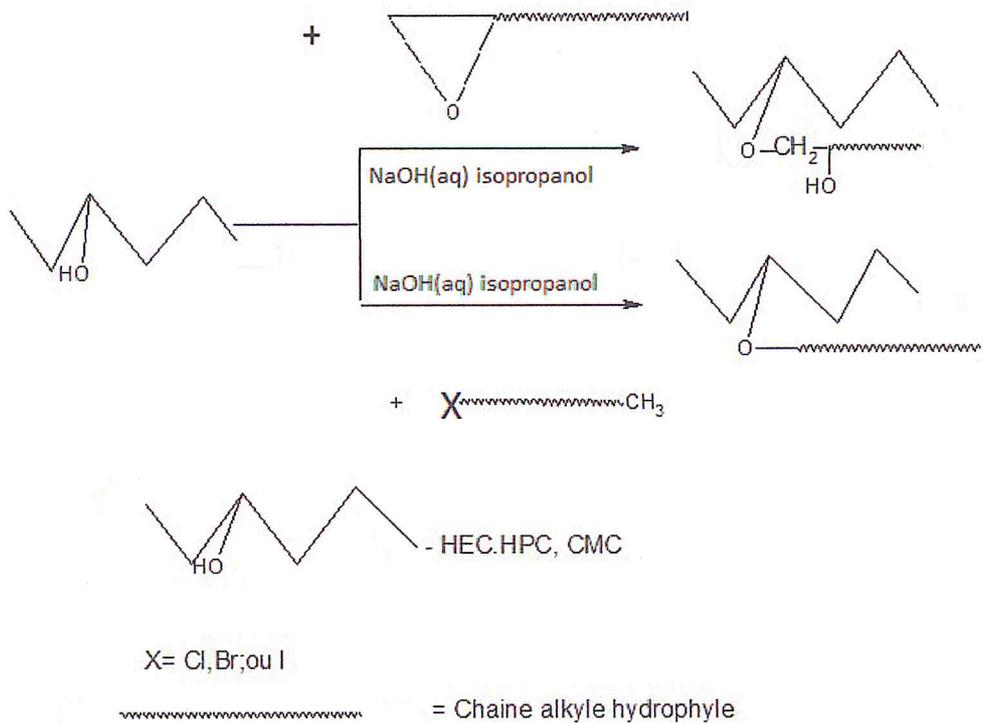


Figure20: Voie de synthèse d'éthers cellulosiques hydrosolubles contenant de longues

A partir de cellulose non- modifiée, Heinze et coll[40]. ont réalisé la synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles par étherification, en présence de chlorure de 4,4' bis(diméthylamino)diphénylméthane en phase homogène, en utilisant la triéthylamine (TEA) comme base (figure 21).

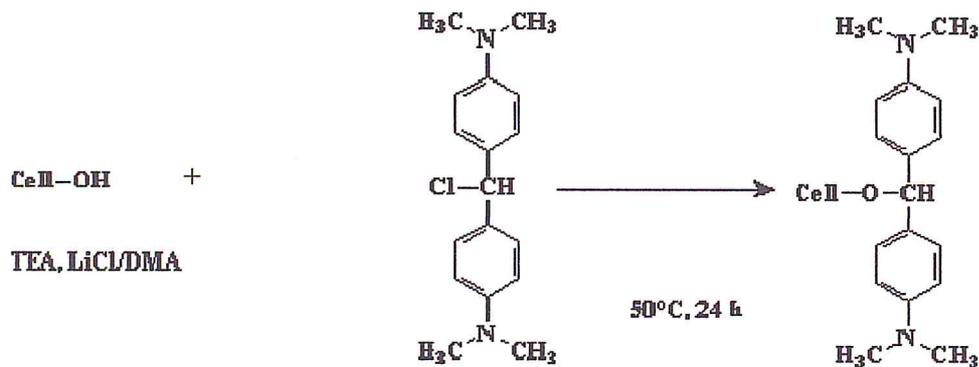


Figure 21 : Synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles selon Heinze et coll [40].

Les auteurs n'ont pas remarqué de différences notables de réactivité entre les trois hydroxyles, comme ils l'avaient remarqué pour d'autres synthèses d'éthers de cellulose [36].

Talàba et Coll[41].ont aussi rapporté la synthèse d'éthers de cellulose fonctionnalisés par des sulfates, par action, en phase homogène, du 2 -bromoéthanesulfonate de sodium sur la cellulose.

La réaction est catalysée par la pyridine. Les hydroxyles restants sont alors étherifiés par des bromures d'alkyles à 10 ou 12 carbones, toujours en présence de pyridine. Les dérivés cellulosiques hydrosolubles ainsi obtenus ont été étudiés du point de vue de leurs propriétés tensioactives( figure 22).

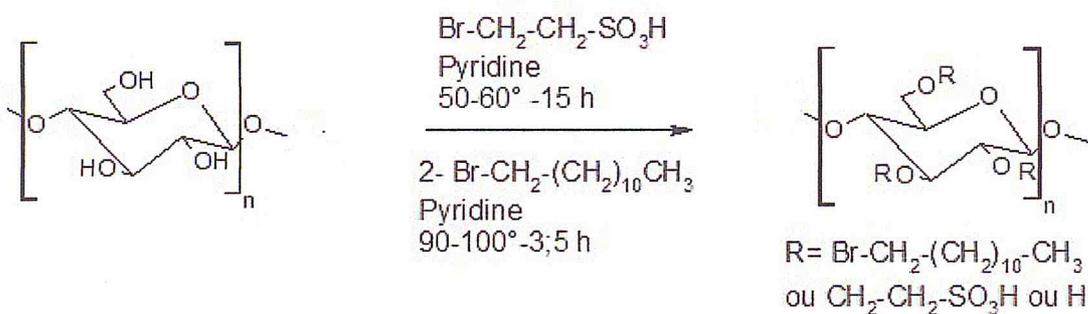


Figure 22 : Tensioactif cellulosique synthétisé par Tàlba et Coll [41].

Ce type de griffage peuvent être assimilées les réaction de silylation de cellulose. Dans ce cadre. Liu et Coll.[40] Ont réalisé la silylation de cellulose, en phase homogène dans le système de solvant LiCl/DMA. Pour cela, ils ont utilisé deux type de chlorosilanes, le chloropropyltrichlorosilanes et chloropropyltriéthoxysilane, en présence de pyridine comme catalyseur(figure 23).

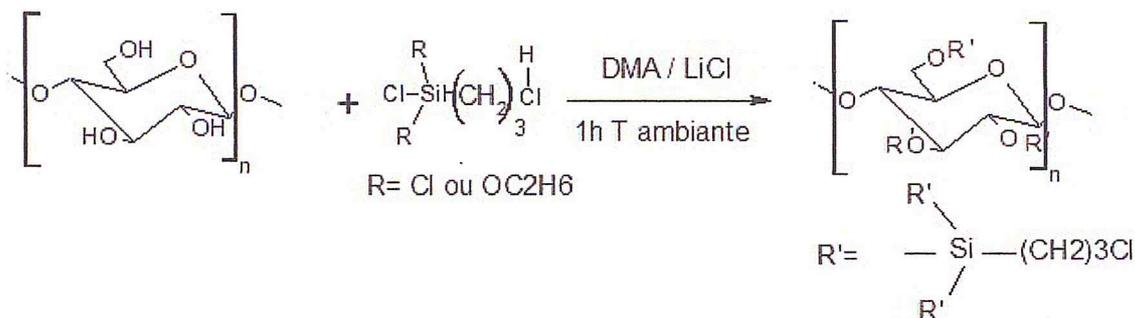


Figure 23 : Silylation de cellulose selon Liu et Coll [41].

Ce produit subit ensuite une autre condensation par hydrolyse dans l'eau distillée entraînant la formation du composé greffé- polymérisé, dont la structure hypothétique et représenté par la (figure 24). Par leur caractère hydrophobe leur excellent 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 .

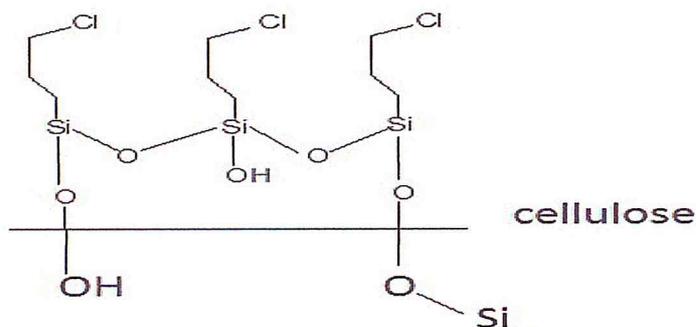
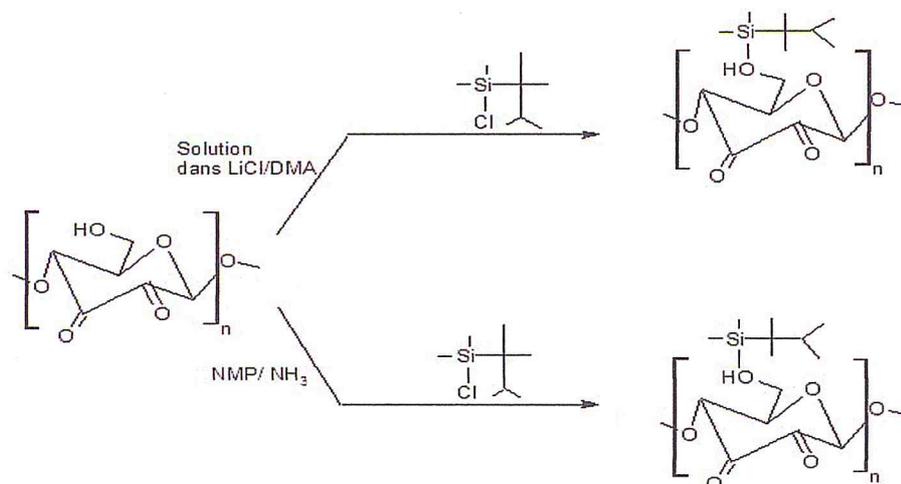


Figure 24 : Structure hypothétique du polymère après auto condensation [42].

La silylation de la cellulose est surtout utilisé 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 et 2 ou 6 respectivement ( figure25) [43].



**Figure 25 :** Régiosélectivité de cellulose en fonction du milieu réactionnel [43]

Les groupements silylés peuvent jouer le rôle de groupements protecteurs ou d'agent activant selon les substituants présents sur l'atome de silicium.

### 3.3.2.1. Esters de cellulose et analogue

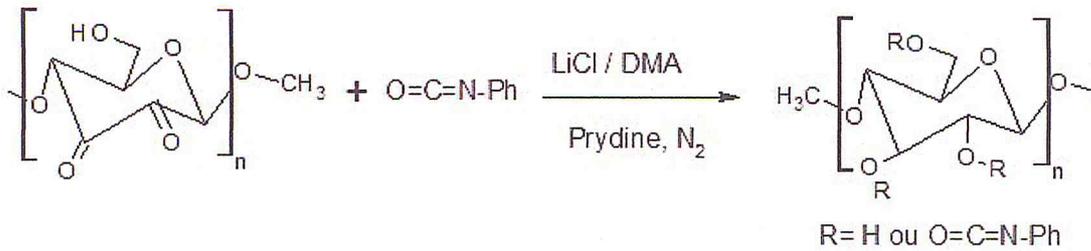
#### 3.3.2.1.1. Esters inorganiques de cellulose

Les esters non organiques de cellulose se présentent une grande famille de dérivés de cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation [42] ou de sulfatation. Les obtenus sont des agents potentiellement anticoagulants [45]. Ou ayant de bonnes propriétés filmogène (ex : tosylcelluloses) [46]. Enfin, notons la possibilité de synthèse de nitrate de cellulose [45]. Utilisé notamment en tant que vernis à bois (vernissnitrocellulosiques).

Toutes ces réactions peuvent être classées dans la famille de réaction de synthèse d'esters inorganiques de cellulose.

#### 3.3.2.1.2. Carbomate de cellulose

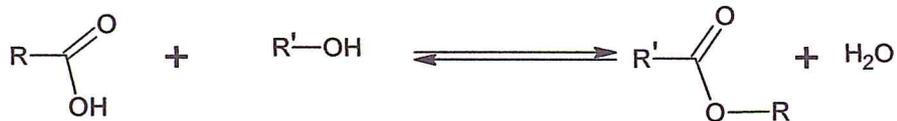
La synthèse de carbomates tient aussi une part importante dans le cadre des modifications de cellulose. Williamson et Coll[48]. Ont synthétisé des carbomate aromatiques de cellulose par action d'un isocyanates de cellulose sont le plus souvent utilisés comme phase stationnaire chirale pour la séparation d'énantiomères en chromatographie liquide [49].



**Figure 26 :** Synthèse de carbomates de cellulose selon Willimson et Coll [48]

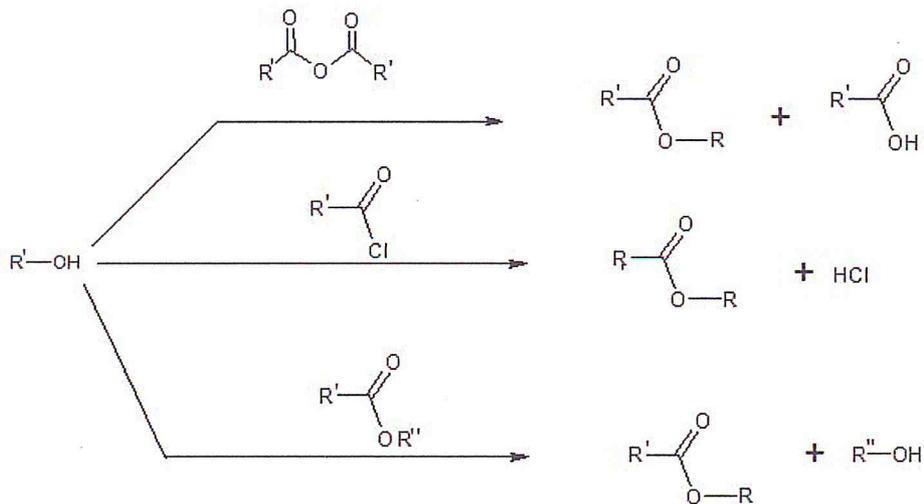
### 3.3.3. Acylation de la cellulose

De manière générale la réaction 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 27).



**Figure 27 :** Schémagénérale de la réaction d'estérification.

Pour former préférentiellement l'ester. La réaction est le plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide anhydride, chlorure d'acide ou encore ester de cet acide (figure 28).

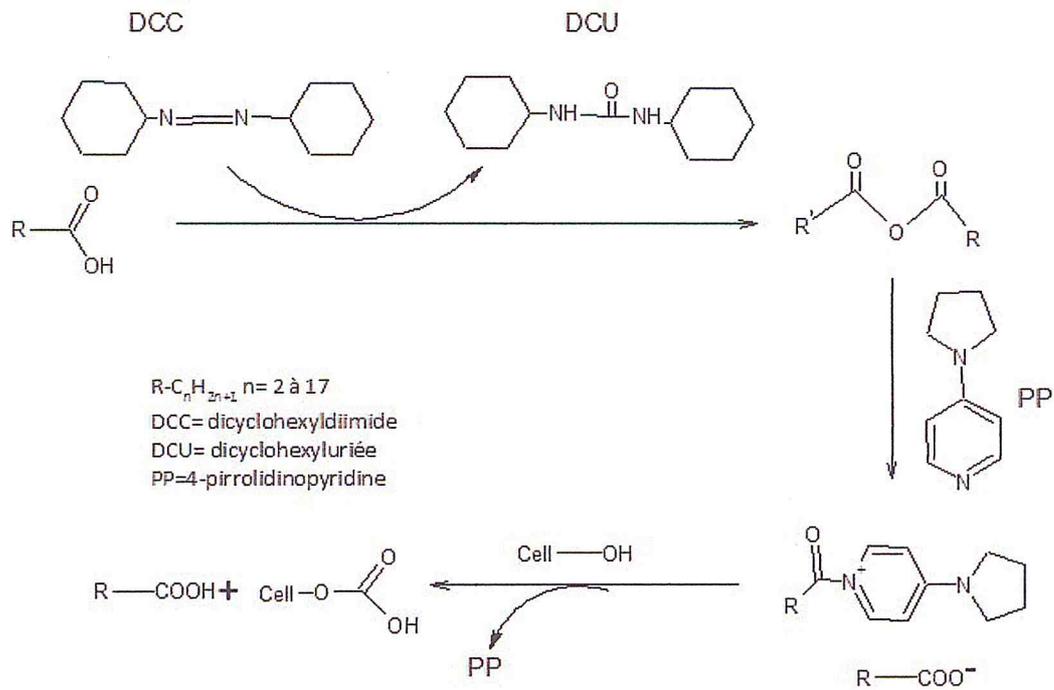


**Figure 28 :** Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.

De tels systèmes ont utilisés pour l'acylation de la cellulose [50].

### 3.3.3.1. Acylation directe de cellulose à partir d'acides carboxylique

L'estérification directe de la cellulose peut être effectuée par action d'acides carboxylique en présence d'agents dz condensation , tel que le DCC, en milieu basique (figure 29) [49]. Dans ce cas de figure, le DCC permet la synthèse de l'anhydride, entraînant la formation de dicyclohexylurée, produit de l'hydratation du DCC.



**Figure 29 : Acylation de cellulose selon Samaranayake et Glasses [51]**

Une autre méthode utilise les chlorures d'acides méthanesulfonique et paratoluènesulfonique.[52] Ce chlorure d'acide sulfoniques jouent le même rôle que le DCC, et la pyridine permet également de fixer l'acide chlorydrique formé lors de la synthèse in situ de l'anhydride toxylcarboxylique (figure 30).

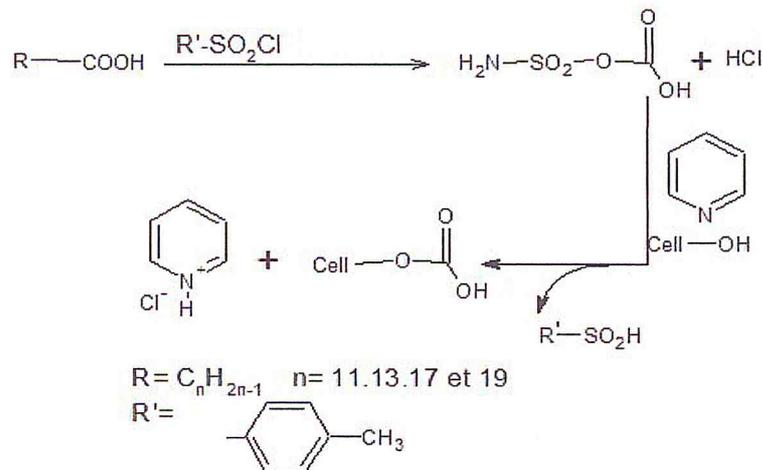


Figure 30 : Acylation de cellulose en présence de couple R ' SO<sub>2</sub>/ Pyridine [52].

Cette méthode à été utilisée pour la synthèse d'esters carboxylique aromatiques de cellulose,[53]. Mais aussi d'esters cellulosique d'acide gras [54]. Ce système catalytique a aussi été employer pour l'acétylation de cellulose à partir de différents sels d'acide acétique [56].

### 3.3.3.2 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[1]. On publié le mécanisme de cette réaction, qui passe par l'intermédiaire acylpyridinium permettant l'acylation par l'anhydride pentanoïque (figure 31).

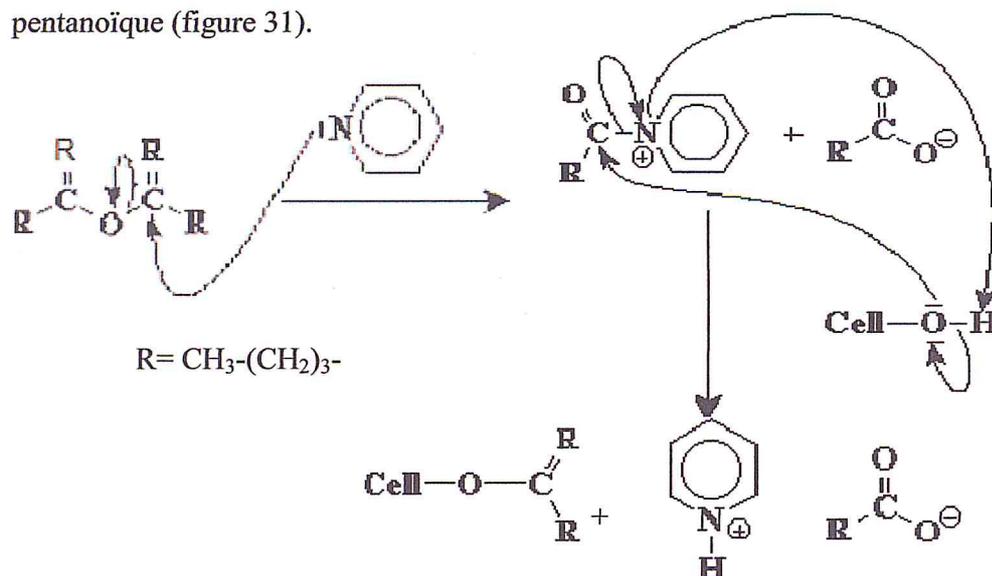


Figure 31 : Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia[1].

# Chapitre 2 :

## Partie expérimentale

## 2.1. Généralité

Les réactifs et les solvants sont utilisés sans purification.

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) a été effectuée à l'aide d'un appareil FT-IR du type GENESIS II. Les échantillons solides ont été introduits sous forme de pastille de KBr.

Les mesures de viscosité ont été faites à l'aide d'un viscosimètre capillaire à niveau suspendu de type Ubbelohde, de marque SCHOTT GERÄTE (CT 1650). Les conditions de mesure sont : la température est 25 °C, le solvant utilisé est la curpi-éthylène-diamine, la concentration initiale était de 1g/dL. Le poids moléculaire des polymères a été calculé en utilisant la relation (I) de Mark-Houwink-Sakurada. [56]

Les constantes a et k respectivement sont :  $k = 15.85 \cdot 10^{-4} \text{dL/g}$  et  $a = 0.625$

Les pourcentages des gains de masse (WPG) de la cellulose modifiée ont été calculés selon l'équation suivante :

$$\text{WPG} = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100$$

$$\text{Le nombre des OH substitute (mmol/g de polymère)} = \frac{0.01 \cdot \text{WPG}}{\text{masse molaire du greffon} - 1} \cdot 100$$

Dans notre travail nous avons choisi comme source de polymère naturel, la plante stipa tencissima (Alfa) qui est très riche en fibre cellulosiques et très utilisée dans la production du papier.

## 2.1. Partie expérimentale

### 2.2.1. Détermination de la composition de la plante

#### 2.2.1.1. Détermination de la composition des matières sèches, minérales et organiques

##### a. Taux de matière sèche

La matière sèche est déterminée à partir d'un échantillon brut, qui est introduit dans un creuset en céramique préalablement séché, puis pèse ( $m_0$ ) et placé dans l'étuve à 105°C jusqu'à un poids constant. Après refroidissement dans un dessiccateur, le creuset contenant de la matière sèche est pesé ( $m_1$ ).

Le taux d'humidité est alors obtenu à partir de l'équation ci-dessous : [57]

$$\mu\% = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100$$

## Mode opératoire

Nous avons pris  $m_0=2\text{g}$  de *stipa tencissima*.

- 1- Nous avons mis l'échantillon dans l'étuve à une température de  $103\text{-}105^\circ\text{C}$  pendant 4 heures
- 2- Nous avons pris l'échantillon et en laisse refroidir dans un dessiccateur qui contient du  $\text{CaCl}_2$  ensuite on a pesé l'échantillon obtenu.
- 3- On répète la première et la deuxième opération sur l'échantillon obtenu jusqu'à ce que le poids se stabilise.

### b. Taux de matière minérale

Nous avons séché un échantillon dans une étuve à une température de  $80^\circ\text{C}$  pendant dix heures.

## Mode opératoire

La matière minérale est déterminées sur le même échantillon sec, nous avons pesé  $m_0=2\text{g}$  de l'échantillon puis chauffé lentement pour une carbonisation lente (à  $300^\circ\text{C}$  / $1^\circ/\text{min}$ ). Après refroidissement dans un dessiccateur, la masse est pesée ( $m_2$ ).

La masse  $m_2$  est la masse de charbon plus la masse des matières minérales. Après, nous avons rincé l'échantillon  $m_2$  avec l'eau distillée pour solubiliser les sels minéraux, on a séché l'échantillon pour obtenir  $m_3$  (masse du charbon sec). Alors la masse des sels minéraux est  $m_4$ .

$$m_4 = m_2 - m_3$$

Le taux de matière minérale est alors : [57]

$$T_{mm}\% = (m_0/m_4) \times 100$$

### c. Taux de matière organique

La matière organique est donc déterminée par différence. [57]

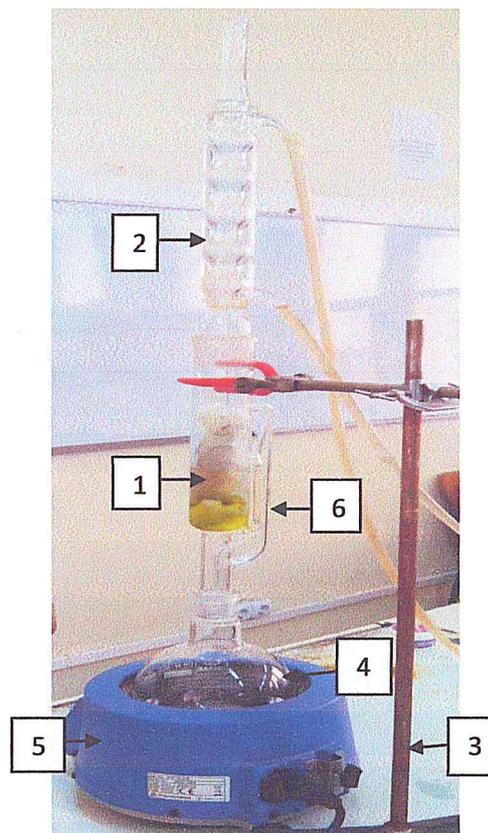
$$T_{mo}\% = (m_3/m_0) \times 100$$

## 2.3 Extraction solide liquide par (Soxhlet)

### 2.3.1. Protocole expérimental [58,59].

Nous avons rincé l'échantillon de la matière végétale (*stipa tencissima*) avec l'eau distillée et on la découpée en petits morceaux, dans le but de faciliter l'opération d'extraction. Nous avons pris  $15\text{g}$  de *stipa tencissima* et on procède ensuite à l'extraction au Soxhlet (Figure 33) des cires, résines, corps gras, tannins, carbohydrates a faibles poids moléculaires libres pendant 6 heures avec un mélange de  $400\text{ml}$  de toluène -éthanol  $2 : 1(v : v)$ , puis nous

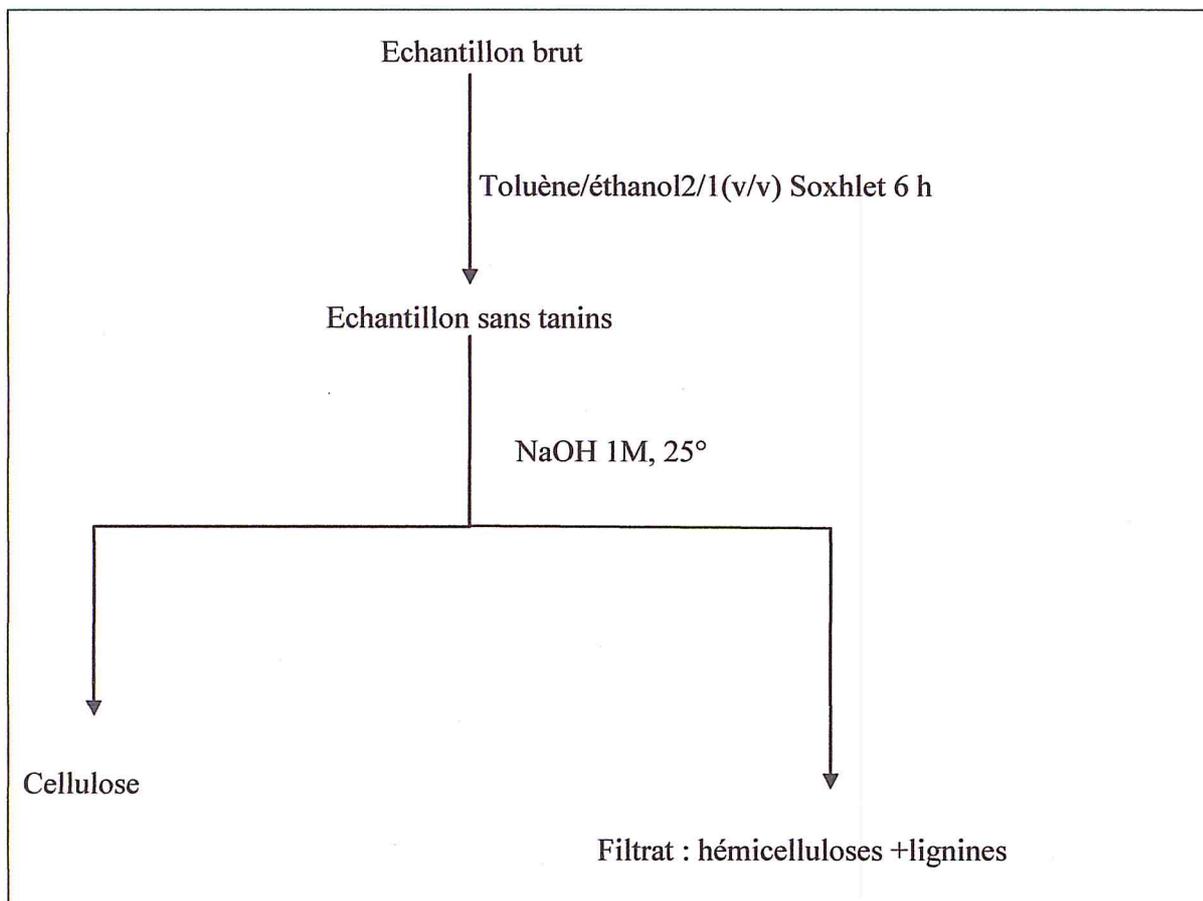
avons mis l'échantillon dans un volume de 400ml de NaOH (1M) à température de 25°C, pendant 8 heures. On a filtré et récupéré le solide qui est la cellulose et le filtrat qui sont : l'hémicellulose et les lignines. (Figure 32).



**Figure 32 :** Montage d'extraction solide /liquide de la cellulose par (Soxhlet)

Montage à reflux :

1. Pochette d'échantillon (cartouche).
2. Réfrigérant.
3. Support + pince
4. Ballon contenant le mélange toluène + éthanol.
5. Chauffe ballon
6. Soxhlet.



**Figure 33** : protocole d'extraction de la cellulose en milieu basique.

## 2.4. Le blanchiment de la cellulose

### 2.4.1. Procédé de blanchiment

Dans un cristalliseur de 500ml contenant une solution de NaOH 18% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2/1, V/V), nous avons mis la cellulose extraite à température de 40°C pendant un jour. Nous avons observé un changement de la couleur du jaune vers un peu blanc, puis on filtré et rincé avec l'eau distillée jusqu'à avoir un PH=7. Après nous avons mis l'échantillon dans une solution d'hypochlorite de sodium (eau de javel commercial 12%).

Le blanchiment a été effectué pendant une journée pour aboutir à un produit complètement blanchit.

Après le solide est filtré, séché à 40°C pendant 2 jours et puis caractérisé par FITR.

## 2.5. Détermination des viscosités

La méthode de la détermination de la viscosité des solutions est une norme papetière couramment utilisée pour évaluer l'état de dégradation des pâtes.

La cupri éthylènediamine est une espèce qui possède la particularité de solubiliser la cellulose.

Réactifs :

- Solution à 1 mol/L de cuivre et 2 mol/L d'éthylène diamine.
- Cuivre métallique
- Eau distillée.

Procédure :

Une quantité de cellulose est pesée puis placée dans un tube de 50 mL, puis 25 mL d'eau distillée. Agiter la suspension puis laisser gonfler pendant 1 heure. Ajouter ensuite 25 mL de solution cupri éthylènediamine. Introduire 4 à 5 morceaux de cuivre, puis un nombre suffisant de billes de verre afin que le niveau du mélange soit rasant au bouchon de fermeture du flacon. Il est important de veiller à ce qu'il reste un minimum d'air dans le milieu réactionnel.

Le mélange est ensuite laissé sous agitation rotative pendant une durée de 3 heures à une température de 25°C.

La solution est transférée dans le tube capillaire, et l'ensemble est mis dans un bain thermostaté à 25°C.

Par dépression, le mélange est aspiré dans le viscosimètre au niveau de la zone de stockage du dispositif de 1 mL. L'écoulement est chronométré entre les deux traits du viscosimètre. La mesure est répétée 3 fois par échantillon. [60]

## 2.6. Modification de cellulose

### 2.6.1. Réaction d'éthérisation

Afin de réaliser la modification chimique de la cellulose, nous avons procédé à son activation dans le diméthylformamide (DMF)/LiCl les rapports utilisés sont (cellulose/DMF/LiCl) (0.22g/10ml / 0.9g).

La réaction d'éthérisation a été réalisée selon deux procédés :

#### a. Procédé 1

#### Mode opératoire

Dans un ballon Bicol de 500 ml muni d'un réfrigérant, on a mis (1g, 6.5mmol) de cellulose dans 40 ml de NaOH (17.5%), (0.63ml/6.5mmol) Iodopropane, on chauffe le mélange à 100°C pendant 4 h dans un montage à reflux.

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

La cellulose modifier a un couleur marron ou sa masse= 1.05 g.

## **b. Procédé 2**

### **Mode opératoire**

Dans un ballon Bicol de 500 ml muni d'un réfrigérant, on met 0.5 g de cellulose avec 30 ml de Dimethylsulfoxyde (DMSO), en chauffe jusqu'à 120°C avec agitation. Puis on ajout 2g LiCl. On laisse le montage à reflux pendant 2h.

Après 2h on ajout doucement 15ml d'une solution de NaOH (17.5%) dans 5ml eau distillée et 0.315 ml d'Iodopropane Après l'ajout de mélange on remarque la formation d'un solide.

A la fin de la réaction, le solide est filtré et rincé plusieurs fois avec l'eau distillé.

Le solide séché dans l'étuve à 40°C pendants une journée, après caractérisé avec FTIR. Sa masse=0.46 g.

### **2.6.2. Réaction d'estérification**

#### **2.6.2.1 . Carboxylate de cellulose**

##### **Mode opératoire**

Dans un ballon bicol de 500 ml muni d'un réfrigérant, on met 0.5 ml de cellulose avec 30 ml de dimethylformamide (DMF) on chauffe à 120°C avec agitation. Puis on ajoute 2 g LiCl. On laisse le montage à reflux pendant 2h.

Après 2h on ajoute doucement une solution de HCl et triéthylamine ( $6.10^{-3}$ /0.45ml). Avec 2ml d'anhydride acitique.

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

Le produit obtenu a un couleur blanc cassé claire. m= 0.54g

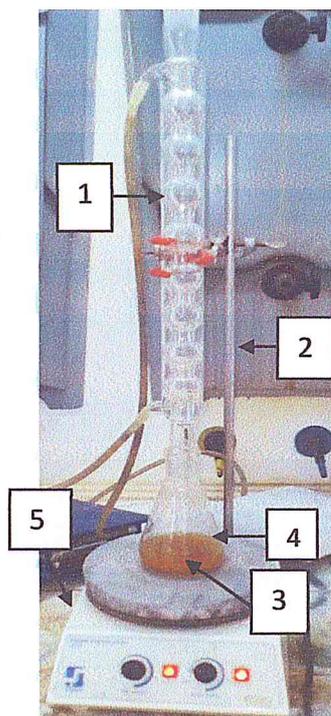
### **2.6.3. Réaction de Bromotion de la cellulose**

Dans un ballon Bicol de 500 ml muni d'un réfrigérant, on met 0.5g de cellulose avec 60 ml DMF et on chauffe jusqu' à 120°C avec agitation, pendant 2h puis on baisse la température jusqu'à 100°C, après on ajoute 4g LiCl et laisse chauffe pendant 2 h (la plus part de cellulose va dissout).

Après la dissolution complète de cellulose on ajoute doucement une solution de 0.5g N-bromosuccinimide(NBS) dans un 5 ml de DMF. Après une heure on ajoute aussi doucement 10ml de triéthylamine.

On a précipité la cellulose bromé obtenus dans 350 ml d'acétone, puis filtré et laver plusieurs fois avec l'acétone après laisser séché dans l'étuve à 50°C puis caractérisé.

Le solide obtenu a une couleur marron claire.  $m=0.55g$ .



**Figure 34 :** Montage à reflux pour la bromation de cellulose

Montage à reflux :

1. Réfrigèrent
2. Support+ pince
3. Le mélange
4. Erlenmeyer
5. Chauffage+agitateur

#### 2.6.4. Synthèse de sel imidazolium de sodium

Dans un ballon tricol de 250 ml, on introduit 10 mmol de la solution de la soude à 33% on ajout 10 mmol d'imidazole et on chauffe à 100°C pendant 10 min.

On laisse la solution refroidir. Après évaporation du solvant, on obtient un solide jaune hygroscopique.

### 2.6.5. Réaction de substitution du bromure par l'imidazolium

Dans un ballon Bicol de 500 ml muni d'un réfrigérant , on dissout 0.5g de cellulose bromé dans le système DMF /LiCl dans les meme conditions que la cellulose mais juste pour 1h.

Après la dissolution complète on ajoute doucement une solution de 3.2 mmol d'ion imidazolium de sodium dans 5 ml d'eau distillé et on chauffe avec agitation à 60°C pendant 6h. Le précipité est filtré.

Le solide est séché (à 50°C dans l'étuve pendant une journée.) et caractérisé.

# Chapitre 3 :

## Résultats et discussion

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

Notre travail se porte sur la modification chimique de la cellulose extraite à partir de stipatencissima (Alfa).

En premier lieu, nous avons déterminé les différents pourcentages de la matière sèche minérale, et organique contenu dans la matière végétale.

### 3.1. Détermination de la composition de la plante

#### 3.1.1. Taux de matière sèche

Après le séchage de la matière végétale à 105°C, nous avons obtenu une masse  $m_1$  (matière sèche)=1.8784g

Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante

$$m_0 \longrightarrow 100\%$$

$$(m_0 - m_1) \longrightarrow \mu\%$$

$$\mu\% = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100$$

$$\mu\% = [(2 - 1.847) / 2] \times 100$$

$$\mu\% = 7.65\%$$

On remarque que le taux d'humidité est très faible par rapport aux autres plante, ce qui confirme leur résistance contre la sécheresse et l'aridité du climat dans l'été à cause de l'homologation de la lignine durant cette saison.

#### 3.1.2. Taux de matière minérale

Les feuilles de l'alfa sont caractérisées par leurs faibles teneurs en éléments minéraux, ceci est confirmé par les calculs suivants :

$$m_0 = 2g$$

$$m_2 = 0.65g$$

$$m_3 = 0.63g$$

$$m_4 = 0.02g$$

$$T_{mm}\% = 1\%$$

Les macroéléments d'Alfa sont représentés par le sodium (Na), le potassium (K), le calcium (Ca), l'azote (N) et le phosphore (P) ; les oligo-éléments sont répartis en fer (Fe), en

magnésium (Mg), en zinc (Zn), en cuivre (Cu) et en nickel (Ni) ; ou ces quantités présentent une distribution saisonnière inégale [61].

### 3.1.3. Taux de matière organique

L'alfa est très riche en éléments organiques ce qui est confirmé par le résultat suivant :

$$T \text{ mo}\% = (m3/ mo) \times 100$$

$$T \text{ mo}\% = 31.5\%$$

### 3.2. Extraction de la cellulose

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

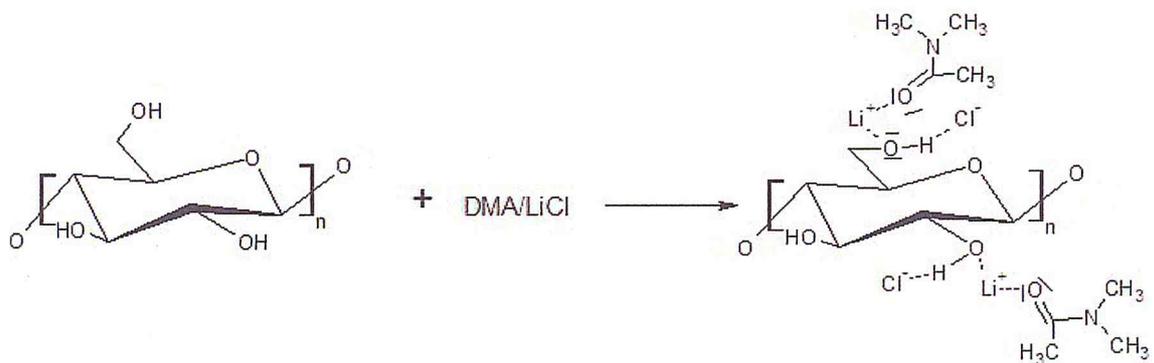


Schéma 1: La réaction d'activation de cellulose avec le DMA/LiCl

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

Avec le DMF/LiCl :

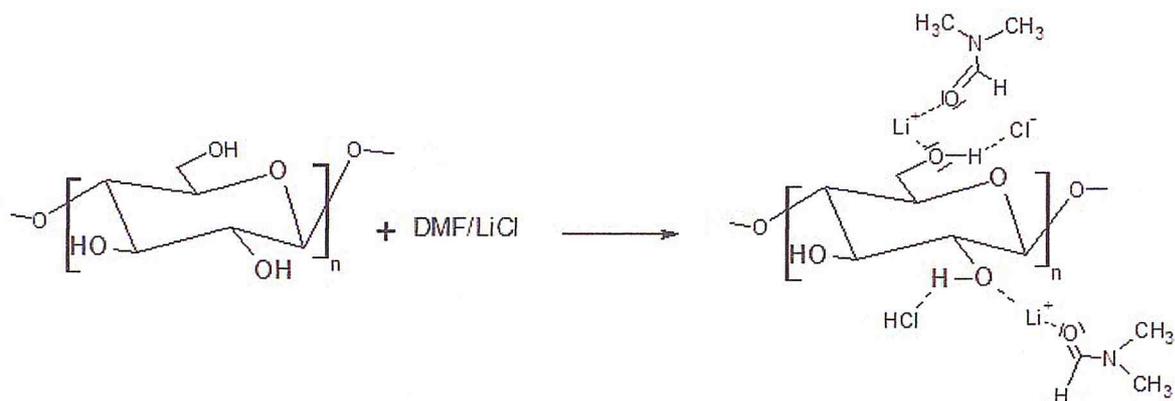


Schéma 2 : la réaction d'activation de cellulose avec le DMF/LiCl

Avec le DMSO/LiCl :

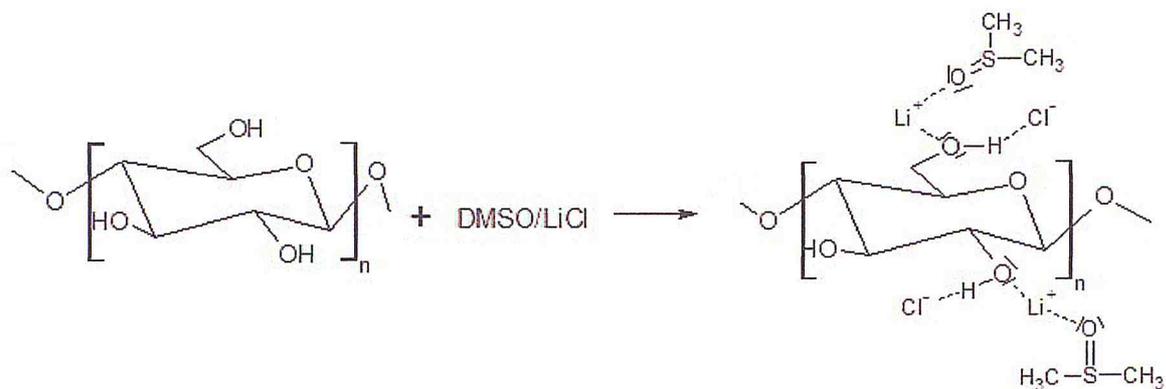
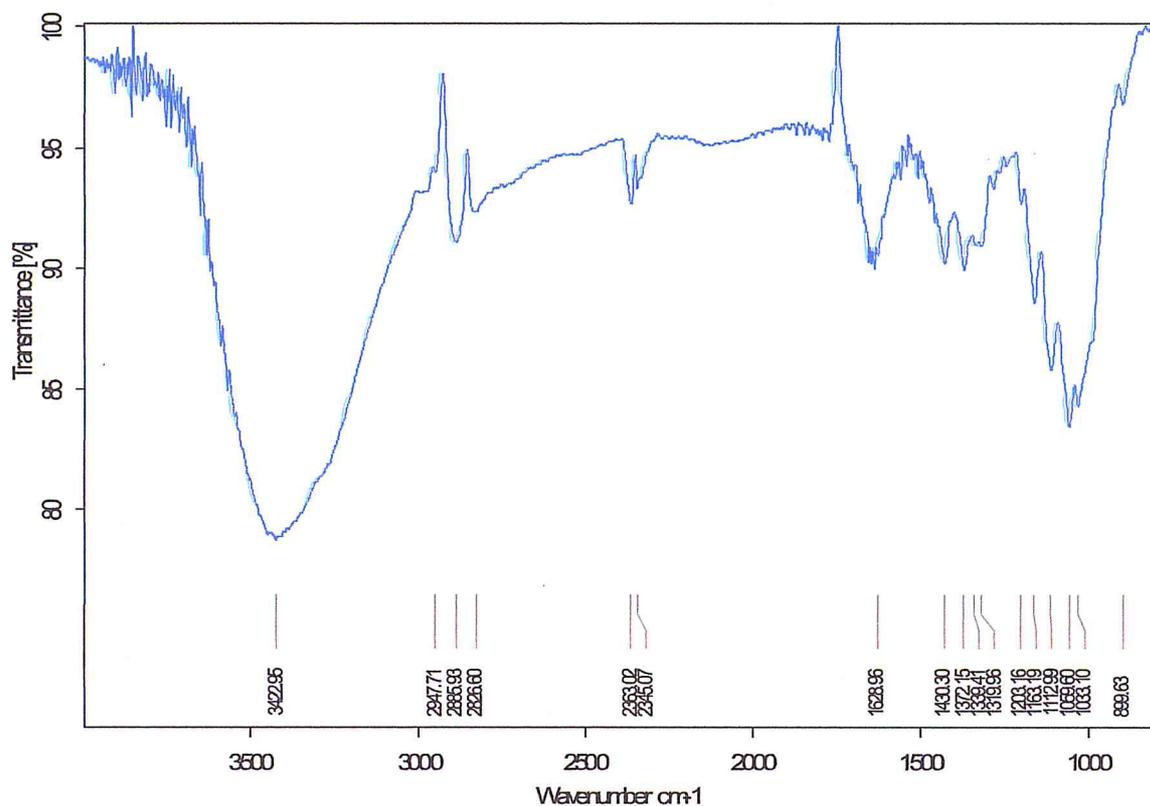


Schéma 3: La réaction d'activation de cellulose avec le DMSO/LiCl

### 3.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge

La cellulose obtenue sous forme de pastille avec KBr a été analysée par spectroscopie infrarouge, et on a obtenu les résultats suivant :



**Figure 35 : Spectre FTIR du cellulose**

Le spectre FTIR de la cellulose (figure 35) montre un pic à  $1059\text{ cm}^{-1}$  du à la présence de liaison C-O-C, on remarque qu'il y a une bande large vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  du à la présence des OH lié aux vibrations d'élongation.

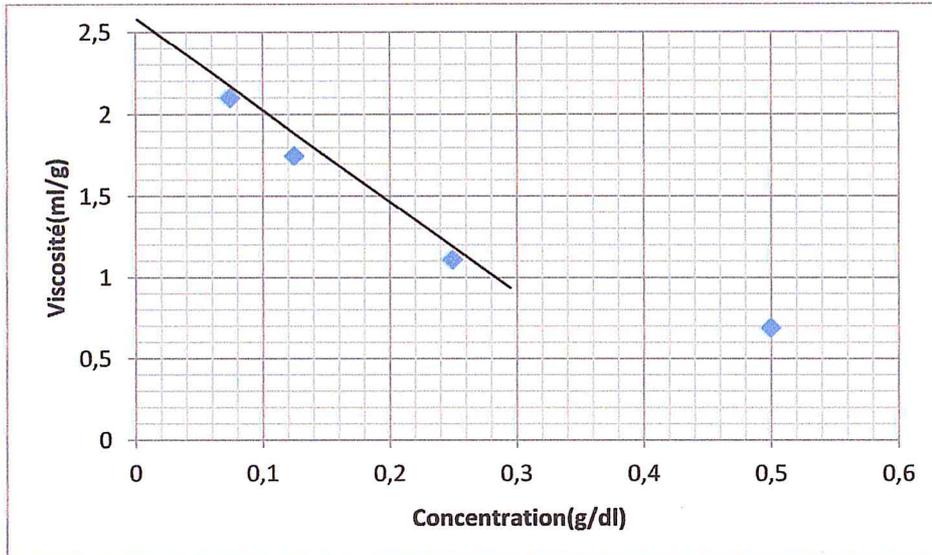
Le rapport des transmittances relevés du spectre FTIR est  $T(3400)/T(1030) = 0.95\%$

L'étude viscosimétrique de la cellulose est résumée dans le tableau suivant :

Le temps d'écoulement du solvant est  $t_0 = 43.58\text{ SEC}$ .

**Tableaux 4: Résultats du viscosimétrie.**

Concentration g/Dl	0.5	0.25	0.125	0.075
t sec	58.71	55.68	53.12	50.45
$\eta_{red} = t - t_0 / t_0 C$	0.69	1.11	1.75	2.10



**Figure 36 :** La variation de la viscosité spécifique réduite ( $\eta_{red}$ ) du cellulose en fonction de la concentration

La courbe  $C = f(\eta_{red})$  donne une droite, par extrapolation on obtient la valeur de la viscosité intrinsèque du polymère.  $\eta_{intrinsèque} = 2.5 \text{ dL/g}$

La masse moléculaire moyenne du polymère est calculée par l'équation de Mark Houwink-Sakurada : [56]

$$\eta_{int} = K M^a$$

$$k = 15.85 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g} \text{ et } a = 0.625$$

La masse moléculaire est de l'ordre de **130000 g/mol**.

### 3.3. Modification chimique de cellulose

#### 3.3.1. Réaction d'éthérisation

##### 3.3.1. a. Analyse du produit 1

Caractérisation du produit obtenu :

La cellulose éthérisée (produit 1) a une couleur marron, de masse 1.05 g. Après purification le produit a été caractérisé par FTIR.

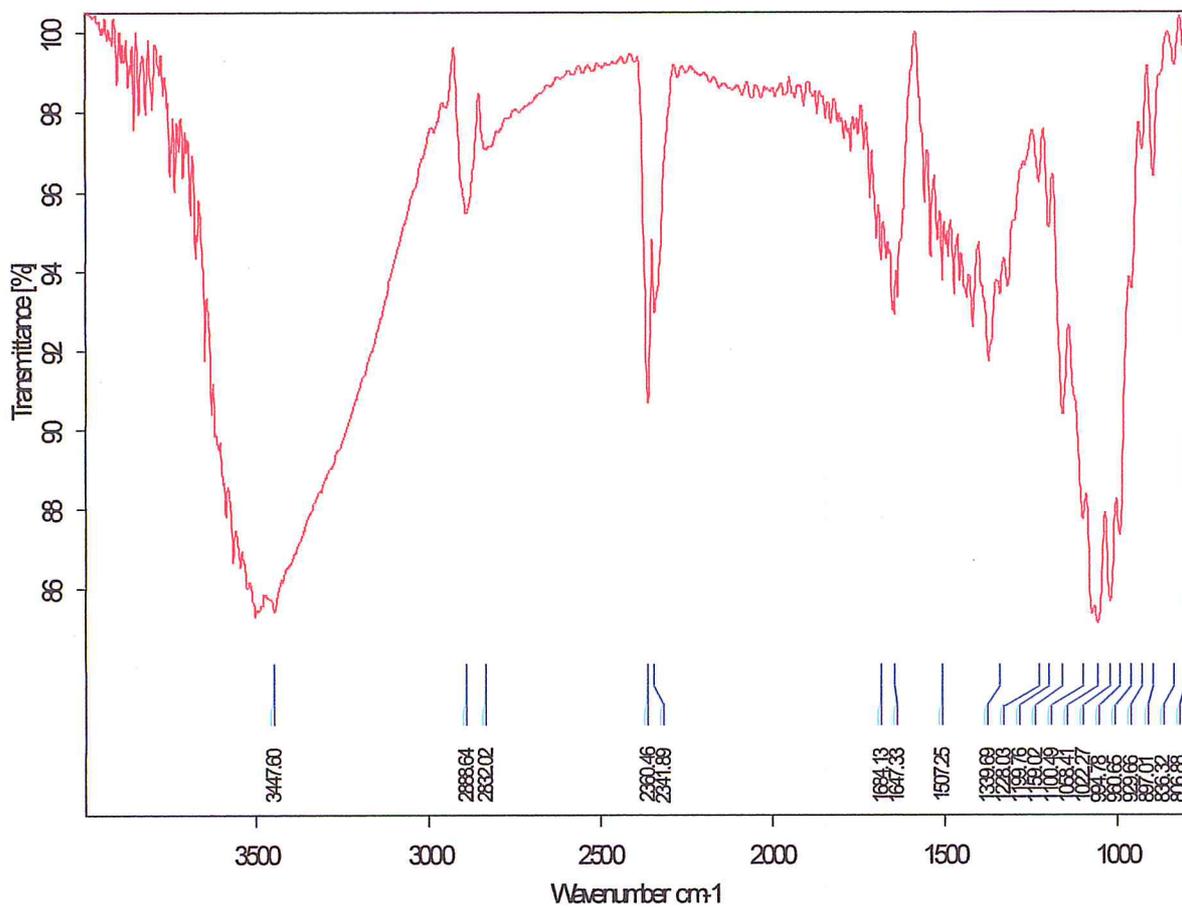


Figure 37 : Spectre FITR du produit 1

Le spectre FITR du produit 1 (Figure II) montre une bande forte de  $1022\text{ cm}^{-1}$  de groupement C-O-C d'élongation, ce pic est très intense par rapport au celui de la cellulose prouve que l'éthérisation a bien eu lieu.

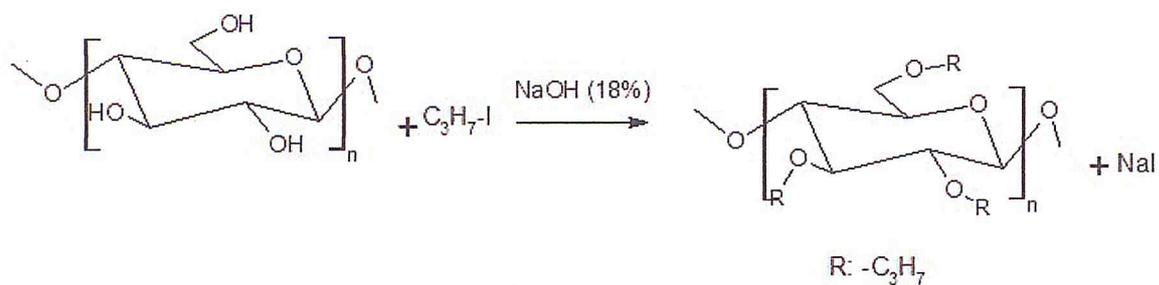
Le rapport de transmittance relevés du spectre FTIR est  $T(3400)/T(1030)=0.994\%$

Le gain de masse a été calculé selon l'équation suivante :

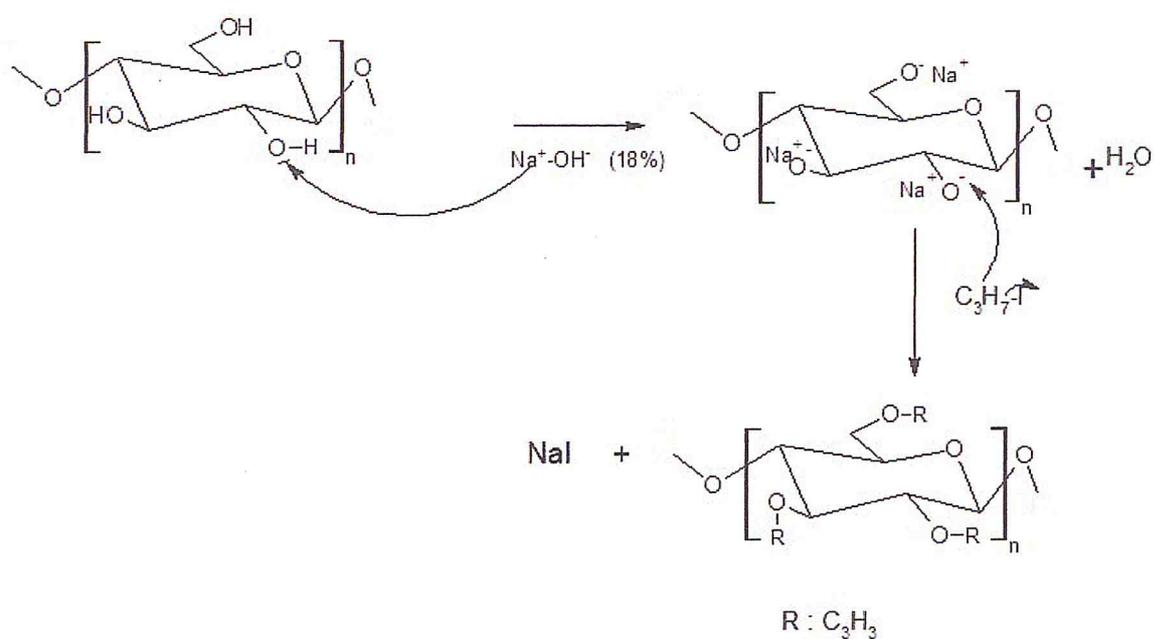
$$\text{WPG} = \frac{m - m_0}{m_0} * 100 = \frac{1.05 - 1}{1} * 100 = 5\%$$

$$\text{Le nombre des OH substitué} = \frac{0.01 - \text{WPG}}{M(\text{CH}_2 - \text{CH}_3) - 1} * 100 = \frac{0.01 * 5}{29 - 1} * 100 = 0.18$$

Produit1 : (NaOH(17.5)+cellulose+iodopropane)



**Schéma4 :** La réaction d'éthérisation du cellulose avec l'iodopropane dans une solution NaOH (18%).



**Schéma 5:** Mécanisme de formation de 2,3,6 tri-O-propyl cellulose.

### 3.3.1.b. Analyse de produit 2

La cellulose éthérisée (produit 2) soluble dans le DMF/LiCl. Sa masse= 0.46g

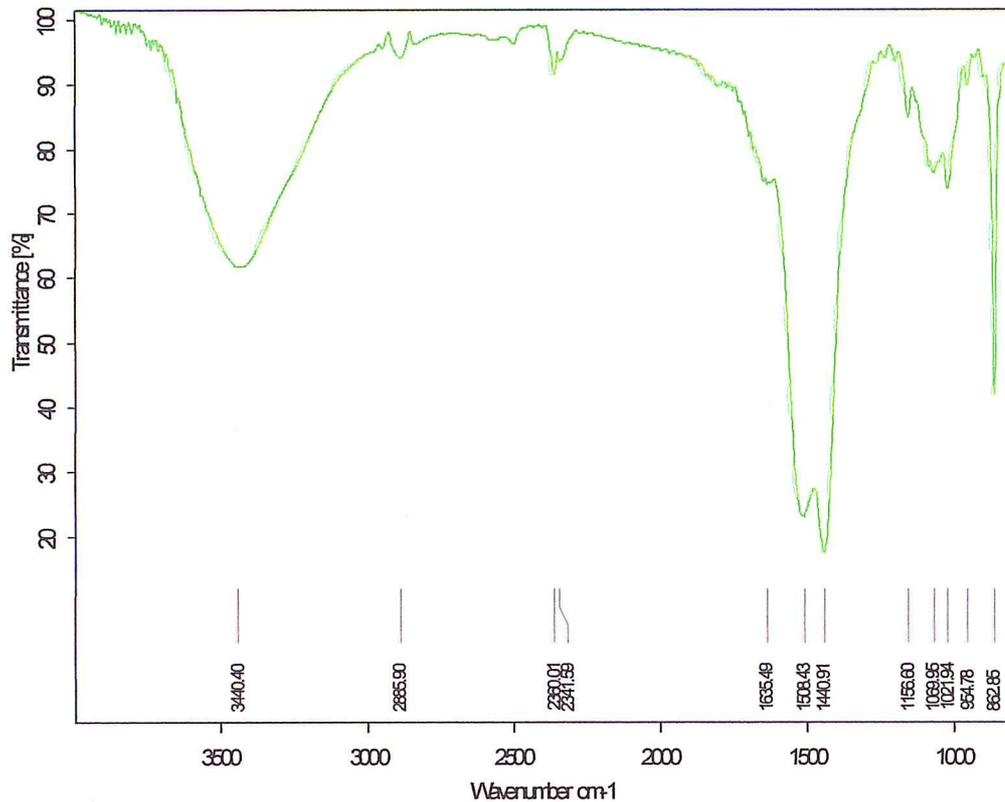


Figure 38: Spectre FITR du produit 2.

Le spectre FITR du produit 2 (Figure 38) montre une bande de 1021-1156 montre que la présence de groupement C-O d'élongation, une bande fort de 1440-1508 et une bande de 2885 montre que la présence de groupement C-H d'élongation.

Donc on peut dire que la cellulose à été éthérifié.

Le rapport de transmittance relevés du spectre FTIR est  $T(3400)/T(1030) = 0.8104\%$

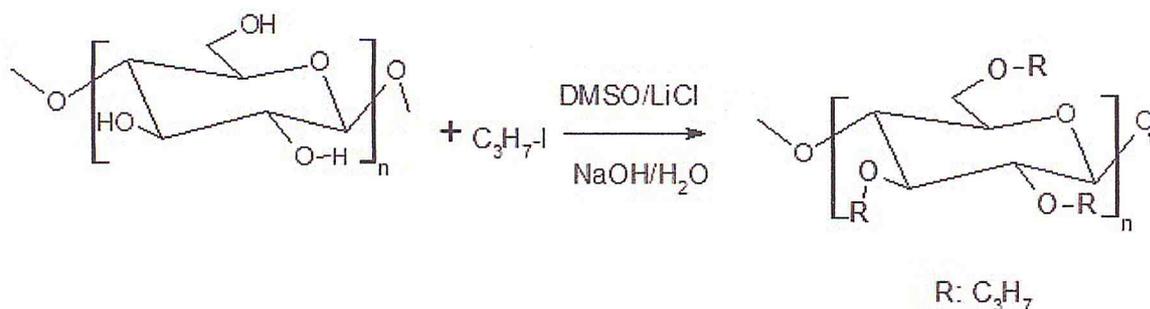
Le gain de masse a été calculé selon l'équation suivante :

$$WPG = \frac{m - m_0}{m_0} * 100 = \frac{0.46 - 0.5}{0.5} * 100 = -8\%$$

L'utilisation de DMSO comme solvant va dégrade la cellulose se qui confirmé par le résultat suivant. (-8%, il ya un perte de masse)

$$\text{Le nombre des OH substitué} = \frac{0.01 - WPG}{M(CH_2 - CH_3) - 1} * 100 = \frac{0.01 * (-8)}{29 - 1} * 100 = -0.0028$$

Produit 2: cellulose/DMSO/LiCl + NaOH/H<sub>2</sub>O



**Schéma 6:** La réaction d'éthérisation de cellulose avec l'iodopropane dans le DMSO/LiCl et une solution basique (NaOH).

### 3.3.2. Réaction d'estérification

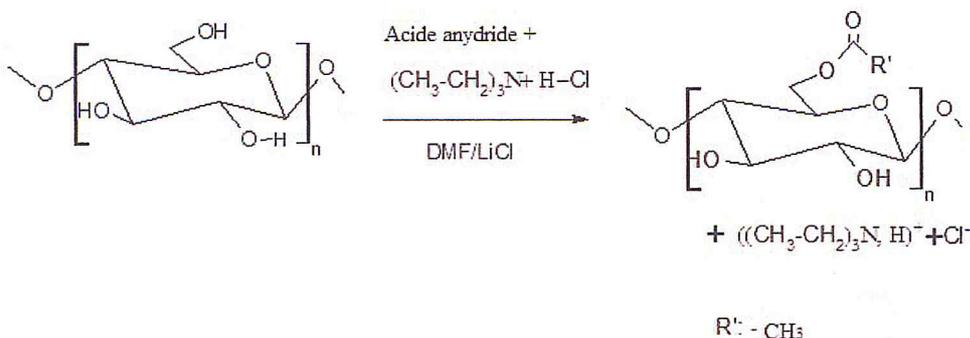
#### 3.3.2.a. Carboxylate de cellulose

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. (Schéma 7)



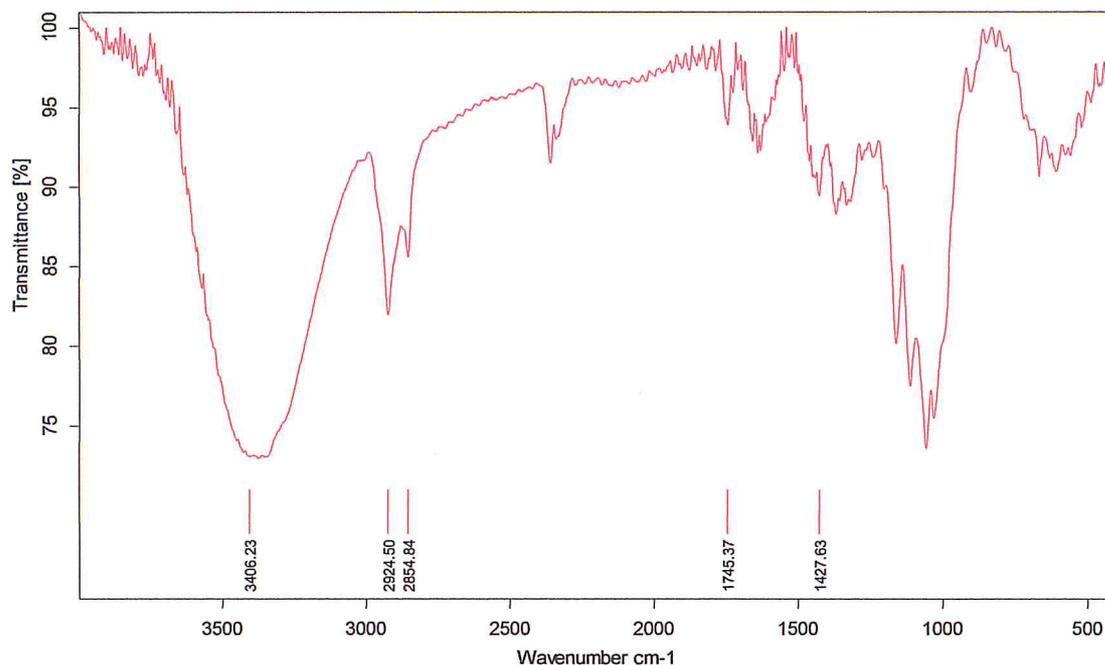
**Schéma 7 :** La réaction générale de d'estérification

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.



**Schéma 8:** La réaction d'estérification de cellulose (carboxylate de cellulose).

Le produit obtenu a un couleur blanc cassé avec masse de **0.54 g**.



**Figure 39.** Spectre FTIR du produit 2.

Le spectre FTIR du produit 2 (Figure 39) montre une bande de 1745 cm⁻¹ montrant la présence de groupement C=O d'élongation, et une bande vers 1000-1300 cm⁻¹ montrant la présence de groupement C-O d'élongation.

Le rapport de transmittance relevés du spectre FTIR est  $T(3400)/T(1720) = 1.11\%$

Le gain de masse a été calculé selon l'équation suivante :

$$WPG = \frac{m - m_0}{m_0} * 100 = \frac{0.54 - 0.5}{0.5} * 100 = 8\%$$

$$\text{Le nombre des OH substitués} = \frac{0.01 - WPG}{M(COCH_3) - 1} * 100 = \frac{0.01 * 8}{43 - 1} * 100 = 0.19$$

Donc on peut dire que la cellulose a été estérifiée.

Produit 3 : cellulose/ DMSO/LiCl + HCl/triéthylamine + anhydrideacétique.

### 3.3.3. Réaction de Bromation de cellulose

La cellulose a été réagie avec le NBS dans le système DMF/LiCl en présence de triéthylamine pour donner le 6-bromo-6-dioxycellulose. Il a une couleur marron, n'est pas soluble dans l'eau et l'acétone, mais soluble dans le même système que la cellulose (DMF/LiCl). On obtient une masse de 0.55g.



Figure 40 : La cellulose bromé

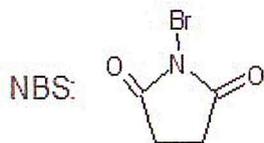
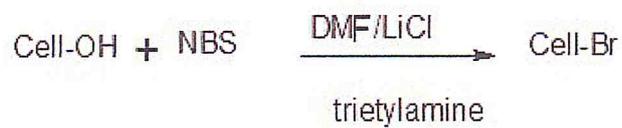


Schéma 9: Réaction de bromation de cellulose

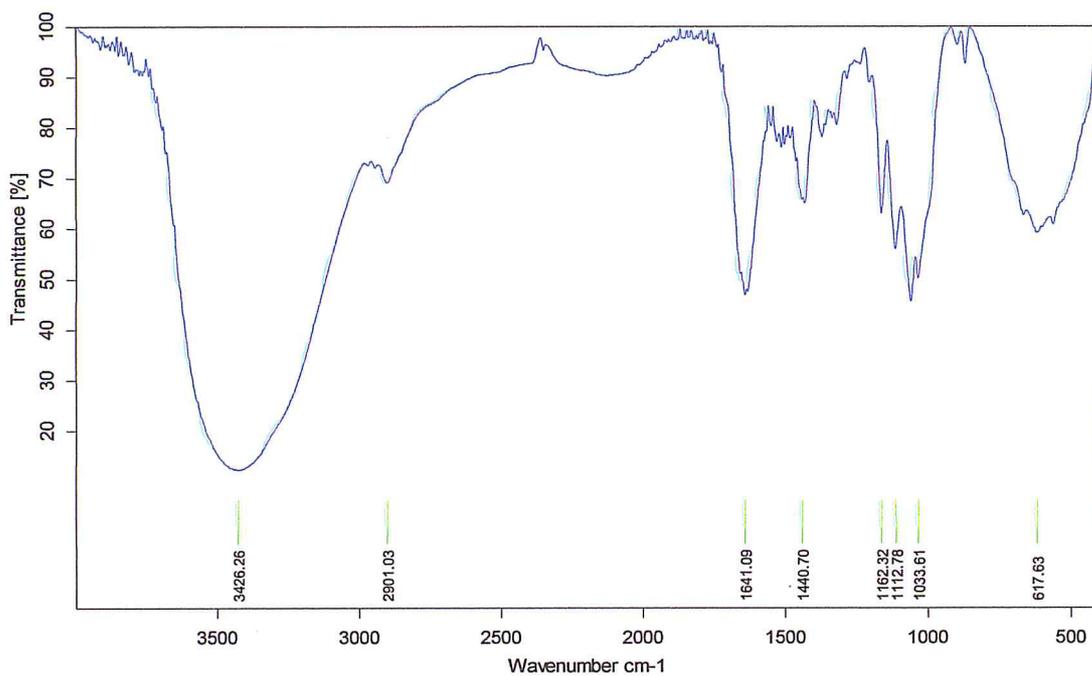


Figure 41 : Spectre FTIR de cellulose bromé

Dans le spectre FTIR de cellulose bromé (Figure 41) on remarque une bande caractéristique de brome vers 600.

Le gain de masse a été calculé selon l'équation suivante :

$$WPG = \frac{m - m_0}{m_0} * 100 = \frac{0.55 - 0.5}{0.5} * 100 = 10\%$$

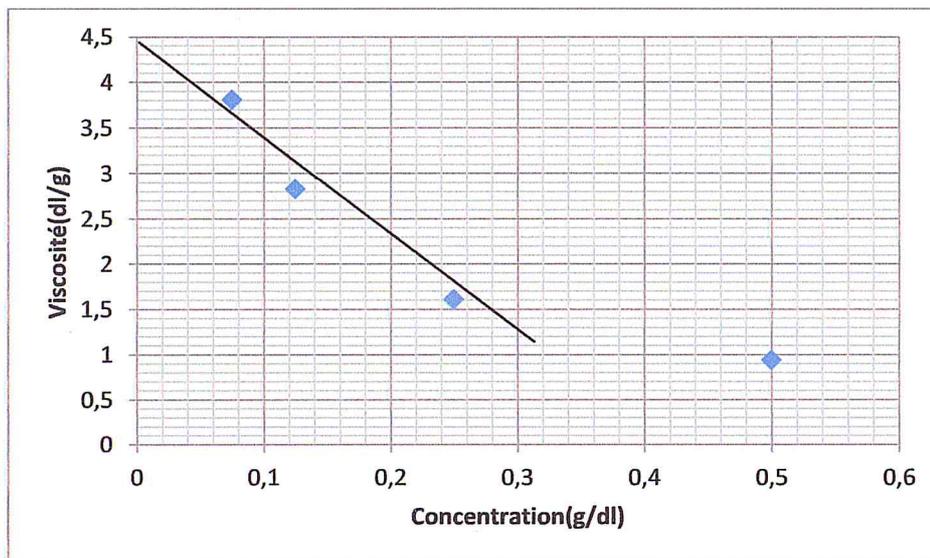
$$\text{Le nombre des OH substitué} = \frac{0.01 * WPG}{M(Br) - 1} * 100 = \frac{0.01 * 10}{79.9 - 1} * 100 = 0.12 \text{ mol/L}$$

L'étude viscosimétrique de la cellulose est résumée dans le tableau suivant :

Le temps d'écoulement du solvant est  $t_0 = 43.58 \text{ SEC}$ .

**Tableaux 5 : Résultats du viscosimétrie.**

Concentration g/dL	0.5	0.25	0.125	0.075
t sec	64.07	61.13	58.99	56.04
$\eta_{red} = t - t_0 / t_0 C$	0.94	1.61	2.83	3.81



**Figure 42 :** La variation de la viscosité spécifique réduite ( $\eta_{red}$ ) du cellulose bromé en fonction de la concentration.

La courbe  $C = f(\eta_{red})$  donne une droite, par extrapolation on obtient la valeur de la viscosité intrinsèque du polymère.  $\eta_{intrinsèque} = 4.5 \text{ dL/g}$

La masse moléculaire moyenne du polymère est calculée par l'équation de Mark Houwink-Sakurada :

$$\eta_{\text{int}} = K M^a$$

La masse moléculaire est de l'ordre de 330000g/mol.

### 3.3.4. Synthèse du sel imidazolium de sodium

L'ion imidazolium de sodium a été synthétisé en liaison réagir l'imidazolium avec la soude. On obtient un solide jaune hygroscopique.

#### Caractérisation du produit obtenu

##### Teste de solubilité

Le produit obtenu soluble dans l'eau et insoluble dans la majorité des solvants organiques.

**Température de fusion** : est de 89°C.

Le spectre FTIR (figure 43) du sel montre une bande à 2360  $\text{cm}^{-1}$  due à la présence d'un anion, la bande à 1640  $\text{cm}^{-1}$  est due à la présence des liaisons C=C aromatique. Nous observons une large bande vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  due à la présence de l'humidité, parce qu'il s'agit d'un sel hygroscopique.

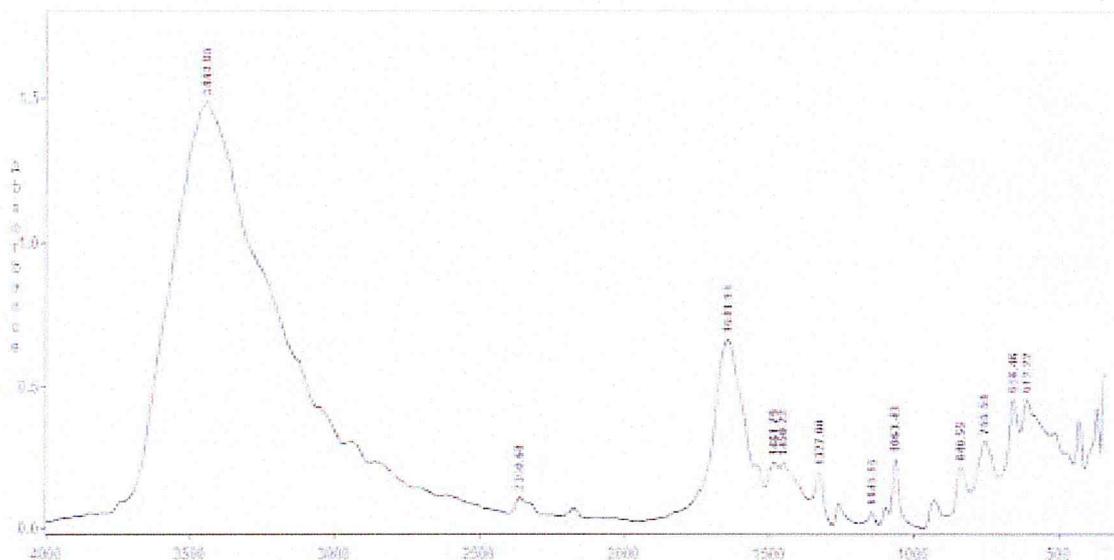
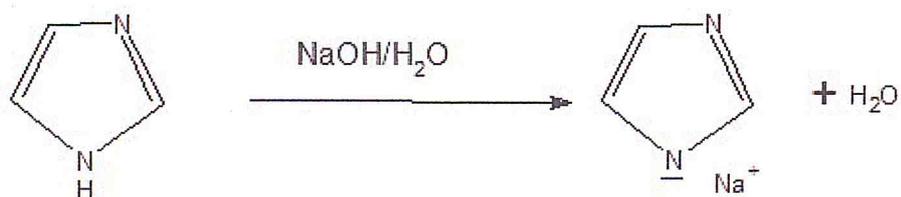


Figure 43 : Spectre FTIR du sel imidazolium.

**Tableau 6 : Bande caractéristique de l'imidazolium**

Bandes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3443	Humidité
1641	Elongation du C=C aromatique
1327	Elongation du C-N



**Schéma 10:** Réaction de formation de l'ion imidazolium.

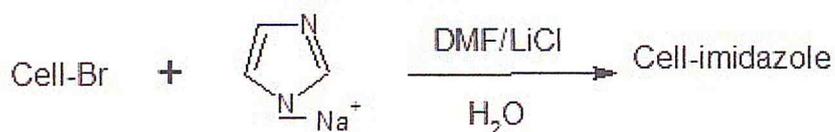
### 3.3.5. Réaction de substitution du bromure par l'imidazolium

La réaction a été réalisée dans le système DMF/LiCl. À la fin de la réaction on obtient un précipité blanc, c'est le NaBr. Il est caractérisé par sa solubilité dans l'eau.

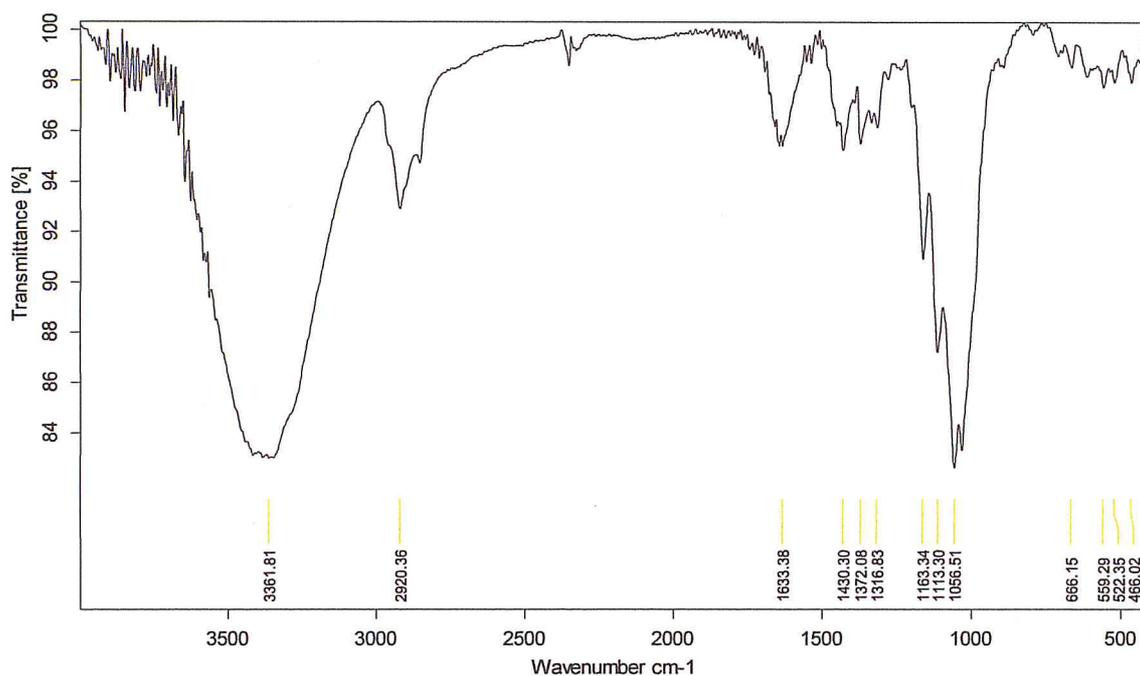
On filtre la cellulose modifiée qui a une couleur blanc, on l'a lavée plusieurs fois pour solubiliser le NaBr puis séché et caractérisé avec FTIR. Sa masse = 0.22g.



**Figure 44 :** La cellulose bromée après substitution avec l'imidazolium.



**Figure 45 :** Réaction de formation de cellulose-imidazole



**Figure 46 :** Spectre FTIR de cellulose-imidazolium

Le spectre FTIR du cellulose-imidazolium (figure 46) montre un pic à  $1633\text{ cm}^{-1}$  attribué aux élongations C=N de la fonction imidazole.

**Tableau 7 :** Bande caractéristique de cellulose-imidazole

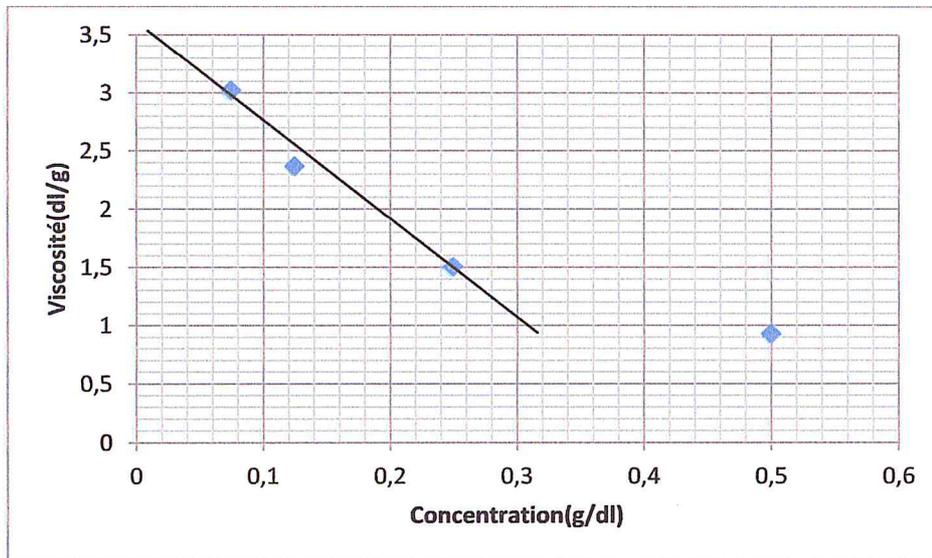
Bande $\text{cm}^{-1}$	Attribution
3361	Elongation du N-H
2920	Elongation des C-H de $\text{CH}_3$
1633	Elongation du C=N
1430	Déformation N-H
1066	Elongation du C-O éther
666	Déformation angulaire des C-H hors plan

L'étude viscosimétrique de la cellulose est résumée dans le tableau suivant :

Le temps d'écoulement du solvant est  $t_0 = 43.58 \text{ SEC}$

**Tableaux 8 : Résultats du viscosimétrie.**

Concentration g/dL	0.5	0.25	0.125	0.075
t sec	63.77	59.98	56.48	53.45
$\eta_{red} = t - t_0 / t_0 C$	0.926	1.503	2.368	3.020



**Figure 47:** La variation de la viscosité spécifique réduite ( $\eta_{red}$ ) du cellulose-imidazole en fonction de la concentration.

La courbe  $C = f(\eta_{red})$  donne une droite, par extrapolation on obtient la valeur de la viscosité intrinsèque du polymère.  $\eta_{intrinsèque} = 3.5 \text{ dL/g}$

La masse moléculaire moyenne du polymère est calculée par l'équation de Mark Houwink-Sakurada : [56].

$$\eta_{int} = K M^a$$

$$k = 15.85 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g et } a = 0.625$$

La masse moléculaire est de l'ordre de **230000 g/mol**.

## Conclusion générale

Ce travail a pour but de réaliser des réactions de modification chimique sur une cellulose extraite à partir d'une matière végétale, notre choix s'est porté sur l'Alfa.

L'extraction de la cellulose a été réalisée en utilisant un Soxhlet, après plusieurs traitements la cellulose obtenue a été caractérisée par FTIR, le spectre est en parfait accord avec les données théorique. L'étude viscosimétrique de la cellulose donne une viscosité intrinsèque égale à 2.5dL/g, et une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 130000 g/mol.

Nous avons testé des réactions courantes sur la modification chimique de la cellulose telles que l'éthérisation et l'estérification afin de nous familiariser avec ce biopolymère.

A cause de plusieurs contraintes lors des manipulations, les taux des modifications n'étaient pas satisfaisantes, le temps des réactions devrait dépasser 24 heures, chose qui n'a pas été permise au niveau de notre laboratoire.

La bromation de la cellulose a été réalisée en utilisant le N-bromosuccinimide NBS, la spectroscopie FTIR a confirmé la substitution des fonctions alcools par les bromures. La viscosité intrinsèque du polymère modifié est 4.5dL/g, sa masse moléculaire moyenne est de l'ordre de 330000 g/mol.

La substitution des bromures par l'imidazole a été effectuée à 60°C, la spectroscopie FTIR a confirmé la substitution par la présence du pic à 1560cm<sup>-1</sup> de la liaison C-N. la viscosité du polymère est de 3.5dL/g, sa masse moléculaire moyenne est de l'ordre de 230000 g/mol.

Plusieurs applications de ce polymère peuvent être envisagées tels que la complexation des métaux lourds pour le traitement des eaux, la synthèse des membranes échangeuses de cations, .....etc.

## **Annexe**

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

#### **1.1 Rappel théorique**

Les extracteurs fermés à lit fixe, permettent le traitement des solides de toutes tailles, avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisé sous une pression ou non.

Les appareils de laboratoire de types(Soxhlet) sont les plus simples et les plus adaptés à notre travail.

Le corps de l'extracteur est surmonté d'un réfrigérant, contenant une cartouche spéciale en cellulose, remplie de solide (échantillon de plante), qui surmonte un réservoir de solvant, (ballon d'un litre). Le solvant est chauffé à ébullition puis condensé par réfrigération, traverse le lit de solide pour donner une solution qui est soutirée. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact en permanence avec le solvant. Une fois l'extraction est terminée, suivi du non coloration du condensat dans le réservoir.

#### **1.2. Extraction de la cellulose des parois végétales de stipa tenacissima**

L'extraction de la cellulose de co-produits agricoles et forestiers a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études [62]. Cette extraction est préférentiellement appelée «enrichissement en cellulose » car on n'obtient pas de la cellulose parfaitement pure mais plutôt une matière enrichie en cellulose. Les méthodes d'enrichissement peuvent être divisées en deux grands catégories suivant la nature de la cellulose obtenue (cellulose I ou cellulose II) :

- L'extraction en milieu fortement basique qui conduit à une cellulose composée de chaînes antiparallèles.
- L'extraction en milieu acide ou neutre qui conserve la structure parallèle des chaînes.

### **2. Viscosimètre**

#### **2.1. Rappel théorique**

##### **2.1.1 : Viscosité des solutions macromoléculaires diluées**

Lorsque le soluté du mélange binaire, soumis à un écoulement est constitué par une substance macromoléculaire, il est très utile d'introduire une nouvelle grandeur fondamentale en physico-chimie macromoléculaires et qui est désignée sous le nom de«viscosité intrinsèque».

Cette quantité est définie à température donnée, par la limite de la spécifique réduite lorsque la dilution de la solution de vient infinie.[63]

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$$

$\eta$  : Viscosité absolue de la solution.

$\eta_0$ : Viscosité absolue du solvant pur.

$C$  : Concentration de la solution.

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  qui est homogène à l'inverse de la concentration n'a pas les dimensions d'une viscosité absolue. Elle est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe, à une température donnée, de la viscosité absolue  $\eta_0$  du solvant et des viscosités absolues  $\eta$  des solutions macromoléculaires de concentration variable. Chaque viscosité absolue est obtenue, le plus souvent, en déterminant le temps d'écoulement ( $t$ ) d'un volume  $V$  donné, de liquide dans le tube capillaire vertical du viscosimètre.

Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques  $[\eta]$  dérive de l'équation de HUGGINS:[63]

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C$$

Il consiste à tracer graphiquement, pour des concentrations en polymère inférieures au gramme par décilitre, la variation linéaire de la spécifique réduite en fonction de la concentration  $C$  la viscosité est alors égale à l'ordonnée à l'origine de la droite ainsi obtenue. La pente de cette droite permet le calcul simultané du constant  $K$  de HUGGINS dont la valeur déterminée pour couple (polymère solvant) donné.

### 2.1.2. Détermination de la masse moléculaire

L'application la plus importante du viscosimètre en chimie macromoléculaire est incontestablement la détermination des masses moléculaires des polymères. La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et la masse moléculaire  $M$  d'un échantillon supposé isomoléculaire sont, en effet, reliées par la loi de MARK et HOUWINK(1940):

$$[\eta] = KM^{\alpha_w}$$

Dans laquelle les deux paramètres  $K$  et  $\alpha$  sont des constantes pour un couple polymère solvant donné et a une température donné. L'exposant  $j$  prend, selon le couple polymère-solvant, des valeurs entre 0.5 et 1.

### 3. Spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

C'est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels du produit synthétisé. Le domaine de fréquence le plus couramment utilisé s'étend de  $4000$  à  $650\text{cm}^{-1}$  et correspond à des transitions entre niveaux vibrationnels. Ces vibrations peuvent être des vibrations d'élongation ou de déformation et seules celles entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule sont actives pour cette spectroscopie [64].

Les spectres FTIR de ligand et leurs complexes ont été réalisés à l'aide d'un spectre photomètre FTIR à transformée de fourrier modèle BRUKER du type Tensor 27 dans un domaine de nombre d'onde allant de  $400$  à  $4000\text{cm}^{-1}$ .

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

L'Infrarouge permet une analyse :

#### •Fonctionnelle

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

#### •Structurale

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

#### •Qualitative

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

#### •Quantitative

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

### **3.1.Méthodes d'Analyse utilisé**

#### **3.1. Transmission**

La méthode en transmission est la méthode la plus utilisée pour l'enregistrement de spectres infrarouges car son utilisation est intuitive et ne nécessite pas d'accessoires complexes. Dans de nombreux cas, l'échantillon peut être directement placé sur le trajet du faisceau infrarouge (avec l'aide d'un support d'échantillons) pour enregistrer le spectre. Cette méthode, plébiscitée depuis de nombreuses années, offre un grand nombre de bibliothèques de spectres de référence permettant ainsi l'identification pour l'analyse qualitative. Les techniques de transmission sont également largement utilisées pour des applications quantitatives (loi de Beer-Lambert).

##### **3.1.a. Principe de la méthode en Transmission**

Les mesures de transmission sont intuitives et simples. Cependant, la majorité des échantillons sont trop épais pour être directement mesurés et nécessitent une préparation préalable. Ces méthodes de préparation sont dans la plupart des cas destructrices. Les échantillons sous forme liquide ou pâte sont généralement les plus faciles à mesurer. Les échantillons gazeux nécessitent une cellule à gaz possédant une longueur de trajet suffisante pour détecter le(s) composant(s) cible(s). Les échantillons solides (à l'exception des films minces) sont ceux qui nécessitent la plus grande préparation préalable (la méthode la plus connue étant celle de la pastille de KBr). [65]

## **Bibliographie**

- [1] B Tosh ; CN Saikia, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. Trends in Carbohydrate Chemistry, 16-17, 143-153, 1999.
- [2] B. Bouiri, M. Amrani, Production of dissolving grade pulp from Alfa. Bioresources, 5(1), 291-302, 2009.
- [3] O. Akchiche, K.M. Bouregghda, Esparto Grass (*Stipa Tenacissima* L.), raw material of papermaking. First Part, Chimija rastitel'nogo syr'ja, 4, 25-30, 2007.
- [4] A.S. Martin, Portail de l'agriculture marocaine, L'alfa : Importance écologique et socio-économique. Terre et Vie, 61-62, 1-3, 2002.
- [5] M.C. Paiva, I. Ammar, A.R. Campos, R.B. Cheikh, A.M. Cunha, Alfa fibres : Mechanical, morphological and interfacial characterization. Composites Science and Technology, 67, 1132-1138, 2007.
- [6] S.B. Brahim, R.B. Cheikh, Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite. Composites Science and Technology, 67, 140-147, 2007.
- [7] M. Harche, D. Bounaga, Etude comparative du tissu fibreux dans la feuille d'alfa « *Stipa tenacissima* L. », Bull Soc. – Hist. Nat. Alger., 113-120, 1979.
- [8] R.H. Peters, Textile Chemistry II: Impurities in Fibres; Purification of Fibres, First edition, Elsevier publishing company, 374, 1967.
- [9] F.S. Chakar, A.J. Ragauskas, Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. Industrial Crops and Products, 20, 131-141, 2004.
- [10] C. Satgé, Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharide. Thèse de doctorat : Chimie-Chimie Physique. Université de Limoges : 2002.
- [11] E. Rogga. " Extraction et étude de propriété physique et mécanique des fibres d'Alfa (Espartograss) en vue d'application textiles", Mémoire de fin d'étude, University Gent, Alasca, 2009-2010.
- [12] A. Isogai, Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon ; N Shiraishi, chap 14, Chemical modification of cellulose, 599-625, 2000.
- [13] A. Girard, Hydrocellulose et ses dérivés. Annales de Chimie et de Physique, 24, 333, 1881.
- [14] B. Morgenstern ; W Berger, Investigation about dissolution of cellulose in the LiCl/AVV-dimethylformamide. Acta Polymirica 44, 100-102, 1993.

[15] H.S. Kwatra ; J.M. Caruthers ; BY Tao, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 31, 2647-2651, 1992.

[16] P. Talába ; I. Sroková ; P. Hodul ; A. Ebringerová, *Extraction, caractérisation chimique et valorisation biologique de glucuronoxylanes de bois de châtaigner*. *The Chemistry of Papers*, 50, 365-368, 1996.

[17] C. Vaca-Garcia ; M.E. Borredon, *Solvent free acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: Réaction with fatty acid*. *Journal of Bioresource Technology*, 70, 135-142, 1999.

[18] A.F. Turbak ; R.B. Hammer ; R.E. Davies ; H.L. Hergert, *Applied chemistry: 21<sup>st</sup> century*. *Chemical Technology*, 10, 51-57, 1980.

[19] T.R. Dawsey ; C.L. McCormick, *Polysaccharides I: Structure, Characterisation and Use*. *Journal of Macromolecular Science Reviews Macromolecular Chemistry and Physics*", C30, 405-440, 1990.

[20] B. Morgenstern; H.W. Kammer, *Chemoselective polyamidation of 3,3'-dihydrobenzidine*. *Trends in Polymer Science*, 4, 87-92, 1996.

[21] E. Sjöholm ; K. Gustafsson ; B. Eriksson ; W. Brown ; A. Colmsjö, *Influence of the carbohydrate composition on the molecular weight distribution of kraft pulps*. *Carbohydrate Polymers*, 41, 153-161, 2000.

[22] AM Regiani ; E. Frollini ; GAMarson; OA El Seoud, *Proceedings of the international symposium on natural polymers and composites, 2nd, Atibaia, Brazil, 235-239, 1998*.

[23] A. Takaragi ; M. Minoda ; T. Miyamoto ; HQ Liu ; LN Zhang, *Reaction characteristics of cellulose in the LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone solvent system*. *Cellulose*, 6, 93-102, 1999.

[24] T. Heinze ; R. Dicke ; A. Koschella ; AH Kull ; EA Klotz ; W. Koch, *Effective preparation of cellulose derivative in a new simple cellulose solvent*. *Journal of Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, 627-631, 2000.

[25] C. Tahiri; M.R. Vignon, *TEMPO-oxidation of cellulose: Synthesis and characterisation of polyglucuronans*. *Cellulose*, 7, 177-188, 2000.

[26] AJ Varma ; MP Kulkarni, *Oxidation of cellulose under controlled conditions*. *Polymer Degradation and Stability*, 77, 25-27, 2002.

[27] E. Fredon, *Obtention de films plastiques hydrophobes à partir de polysaccharides contenus dans des co-produits agricoles*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, pp173, 2001.

- [28] M.R. Kasaai, Perfluoropolyethers with acid end groups: Amphiphilicity and emulsification. *Journal Applied Polymer Science*, 86, 2189-2193, 2002.
- [29] U.J. Kim; S. Kuga, Immobilization of protein on cellulose hydrogel. *Cellulose*, 7, 287-297, 2000.
- [30] E. Fredon ; R. Granet ; R. Zerrouki ; P. Krausz ; L. Saulnier ; J.F. Thibault ; J. Rosier ; C. Petit, Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, 49, 1-12, 2001.
- [31] U.J. Kim; S. Kuga, High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinol diglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction . *Journal of Chromatography A*, 946, 283-289, 2002.
- [32] S. Farag ; E.I. Al-Afaleq, Preparation and characterization of saponified delignified cellulose polyacrylonitrile-graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*, 48, 1-5, 2002.
- [33] R.M. El-Khatib, Spectrophotometric detection of methyl cellulose–manganate(VI) intermediate complex in the oxidation of methyl cellulose by alkaline permanganate. *Carbohydrate Polymers*, 47, 377-385, 2002.
- [34] T.L. Vigo ; N. Sachinvala, Deoxycelluloses and related structures. *Polymers for Advanced Technology*, 10, 311-320, 1999.
- [35] K. Furuhata ; N. Aoki ; S. Suzuki ; M. Sakamoto ; Y. Saegusa ; S. Nakamura, Bromination of cellulose with tribromoimidazole, triphenylphosphine and imidazole under homogeneous conditions in LiBr-dimethylacetamide. *Carbohydrate Polymers*, 26, 25-29, 1995.
- [36] J. Tiller ; D. Klemm ; P. Berlin, Soluble and film-forming cellulose derivatives with redox- chromogenic and enzyme immobilizing 1,4-phenylenediamine groups. *Designed Monomers polymers*, 4, 315-328, 2001.
- [37] P. Berlin ; D. Klemm ; J. Tiller ; R. Rieseler, A novel soluble aminocellulose derivative type: its transparent film-forming properties and it's efficient with enzyme proteins for biosensors. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, 2070- 2082, 2000.
- [38] T. Heinze ; T. Liebert ; P. Klüfers ; F Meister, Carboxymethylation of cellulose in unconventional media, *Cellulose*, 6, 153-165, 1999.
- [39] D. Charpentier ; G. Mocanu ; A. Carpov ; S. Chapelle ; L. Merle ; G. Muller, New hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives. *Carbohydrate polymers*, 33, 177-186, 1997.
- [40] L.M. Zhang, New water-soluble cellulosic polymers: A Review, *Macromolecular materials and engineering*, 286, 267-275, 2001.
- [41] T. Heinze ; U. Erler ; U. Heinze ; J. Camacho ; U.W. Grunnt ; D. Klemm, Synthesis and characterization of photosensitive 4,4'-bis(dimethylamino) diphenylmethyl ethers of cellulose. *Macromolecular chemistry and physics*, 196, 1937-1944, 1995.

- [42] P. Talába ; I. Sroková ; A. Ebringerová ; P. Hodul ; A. Marcincin, Cellulose-Based Biodegradable Polymeric Surfactants. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 16,573-582, 1997.
- [43] HQ Liu ; LN Zhang, *Polymers science*, 18, 161-168, 2000.
- [44] D. Klemm ; T. Heinze ; B. Philipp ; W. Wagenknecht, New approaches to advanced polymers by selective cellulose functionalization. *Acta Polymerica*, 48, 277-297, 1997.
- [45] P.L. Granja ; L. Pouységu ; M. Petraud ; B. De Jéso ; C. Baquey ; M.A. Barbosa, Cellulose phosphate as biomaterials, I. Synthesis and characterization of highly phosphorylated cellulose gels. *Journal of Applied Polymers Science*, 82, 3341-3353, 2001.
- [46] T. Groth ; W. Wagenknecht, Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose. *Biomaterials*, 22, 2719-2729, 2001.
- [47] J. Einfeldt ; T. Heinze ; T. Liebert ; A. Kwasniewski, Influence of the p-toluenesulphonylation of cellulose on the polymer dynamics investigated by dielectric spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 49, 357- 365, 2002.
- [48] H. Brocannot, *Annles*, 1, 242-245, 1833.
- [49] SL Williamson ; CL McCormick, Cellulose Derivatives Synthesized via Isocyanate and Activated Ester Pathways in Homogeneous Solutions of Lithium Chloride/N,N-Dimethylacetamide. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and applied chemistry*, 35, 1915- 1927, 1998.
- [50] B Chankvetadze ; L Chankvetadze ; S Sidamonidze ; E Kasashima ; E Yashima ; Y Okamoto, 3-Fluoro-, 3-chloro- and 3-bromo-5-methylphenylcarbamates of cellulose and amylose as chiral stationary phases for high-performance liquid chromatographic enantioseparation. *Journal of Chromatography A*, 787, 67-77, 1997.
- [51] G. Samaranayake ; W.G. Glasser, Cellulose derivatives with low DS. I. A novel acylation system. *Carbohydrate Polymers*, 22, 1-7, 1993.
- [52] J.E. Sealey ; G. Samaranayake ; J.G. Todd ; W.G. Glasser, Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 34, 1613-1620, 1996.
- [53] Y Shimizu ; A Nakayama ; J Hayashi, Sen'i Gakkaishi, Preparation of Cellulose Esters with Aromatic Carboxylic Acids. *Journal of the Society of Filer Science and Technology*, 49, 352-356, 1993.
- [54] J.E. Sealey ; G. Samaranayake ; J.G. Todd ; W.G. Glasser, Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose. *Journal Polymer science. Part B: Polymer Physics*, 34, 1613-1620, 1996.
- [55] Y.U. Shimizu ; A Nakayama ; J Hayashi, *Cellulose Chemistry and Technologies* , 25, 275-281, 1991.

- [56] B.N Tosh, C.N. Saikia, Mark-Houwink-Sakurada constants for cellulose-paraformaldehyde/dimethyl sulphoxide system. Indian Journal of chemical technology, 4,247-250, 1997.
- [57] S. Thiebaud, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique Toulouse, 1995.
- [58] B. Louis; C. Gabriel; O. Gilles, Guide du laboratoire en chimie, 328-329, 1975.
- [59] Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Saimoto, Polymer Journal, 22, 1101-1103, 1990.
- [60] T Heinze, R Dicke, AKoschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, Macromolecular Chemistry and Physics, 201, 627-631.2000.
- [61] Z. Mehdadi , Z. Benaouda , A. Latreche , H. Benhassaini& S. Belbraouet .Évolution saisonnière de la composition foliaire de Stipa tenacissima L. en éléments minéraux et enfibres pariétales),439, 26 April 2013.
- [62] B.B. Sithole, Évolution saisonnière de la composition foliaire de Stipa tenacissima L. en éléments minéraux et en fibres pariétales, Can. Appita Journal, 45, 260-264, 1992.
- [63] G. Champetier, « Chimie Macromoléculaire » Tom II, Harmann, Paris, 1972.
- [64] M.J.D. Low, Infrared Fourier transforms spectroscopy, Analytical chemistry, 41, 97-108, 1969.
- [65] Shimadzu, Un guide pour tout savoir sur la spectroscopie : InfraRouge Livre blanc spectroscopie infrarouge (France) 2015 [en ligne], Disponible sur : <https://www.shimadzu.fr/livre-blanc-spectrophotometrie-uv-vis-et-ftir> [Consulté 2015].

