

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MÉMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Chimie Appliquée

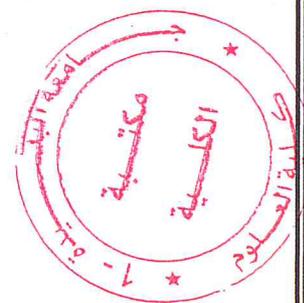
THÈME

L'extraction de la cellulose à partir de résidus de bois
et l'élaboration de nanocomposites PSU/cellulose et
PSU/cellulose-g-PEG

PRÉSENTÉ PAR

BOUDALI Fatiha et GUERZIZ Soumia

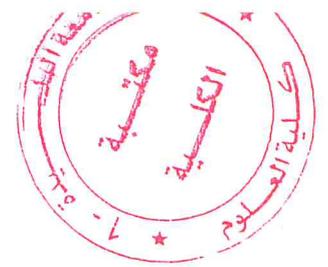
Devant les membres du jury



MA-540-138-1

Boutoumi. H	Président	Prof	Univ. Blida 1
Chaouati. N	Examineur	MCB	Univ. Blida 1
Hammani. S	Encadreur	MCB	Univ. Blida 1
Fettaka. M	Co-Encadreur	MCB	Univ. Blida 1

BLIDA, octobre 2018.



Résumé

L'extraction de nanocelluloses à partir de résidus de bois est une alternative intéressante pour récupérer ces matériaux. Les nanocelluloses peuvent être utilisées comme renforts dans les matrices polymères pour la production de nanomatériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée. L'objectif de ce travail est l'extraction de la cellulose et la préparation des nanocomposites (PSU/cellulose). Afin de minimiser l'agglomération dans les nanocomposites, nous avons procédé au greffage des nanocelluloses par le PEG 1500.

L'extraction des nanocelluloses du pin sylvestre a été réalisée par le procédé Organosolv. Cette opération est suivie par un blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Les nanocelluloses extraites ont été caractérisées par IRTF et par DRX. La spectroscopie IRTF montre les groupements chimiques présents dans le substrat cellulosique. La caractérisation par DRX montre que les nanocelluloses ont un faible indice de cristallinité et une taille des cristallites d'environ 6.5765 nm.

L'élaboration des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500 dopés avec différentes concentrations de nanocelluloses (0, 1, 3, 5, 7, 9 et 11%) ont été analysés par: MEB, X-EDS, IRTF et UV-Visible. L'analyse microscopique a révélé que la dispersion de cellulose-g-PEG 1500 dans le PSU était relativement homogène comparativement à celle de la cellulose non greffée. Les analyses de transmittance optique montrent que les nanocomposites PSU/cellulose-g-PEG présentent une meilleure transmittance par rapport aux nanocomposites PSU/cellulose.

Mots-clés : cellulose, nanocelluloses, matrices polymères, nanocomposites, agglomération, polysulfone, polyéthylène glycol.

Abstract

The extraction of nanocellulose from wood residues is an interesting alternative to recover these materials. Nanocelluloses can be used as reinforcements in polymer matrices for the production of nanomaterials with high performance and high added value. The objective of this work is the extraction of cellulose and the preparation of nanocomposites (PSU/cellulose). In order to minimize agglomeration in nanocomposites, we proceeded to graft nanocelluloses with PEG 1500.

The extraction of nanocelluloses from Scots pine was carried out by the Organosolv process. This is followed by hydrogen peroxide bleaching in an alkaline medium. The extracted nanocelluloses were characterized by FTIR and XRD. FTIR spectroscopy shows the chemical groups present in the cellulosic substrate. Characterization by XRD shows that the nanocelluloses have a low crystallinity index and a crystallite size of about 6.5765 nm.

The development of nanocomposites PSU/cellulose and PSU/cellulose-g-PEG 1500 doped with different concentrations of nanocelluloses (0, 1, 3, 5, 7, 9 and 11%) were analyzed by: SEM, X-EDS, FTIR and UV-Visible. Microscopic analysis revealed that the dispersion of cellulose-g-PEG 1500 in the PSU was relatively homogeneous compared to that of ungrafted cellulose. Optical transmittance analyzes show that PSU/cellulose-g-PEG nanocomposites have better transmittance compared to PSU/cellulose nanocomposites.

Keywords: cellulose, nanocellulose, polymer matrices, nanocomposites, agglomeration, polysulfone, polyethylene glycol.

ملخص

إن استخلاص النانو سليولوز من بقايا الأخشاب هو بديل مهم لتدوير هذه المواد. يمكن استخدام النانو سليولوز كشحنة في مصفوفات البوليمر لإنتاج المواد النانو مترية ذات الأداء الفعال والقيمة العالية المضافة. الهدف من هذا العمل هو استخراج السليولوز وتحضير المركبات النانو مترية (بولي سلفون/سليولوز). من أجل تقليل التكتل في هذه المركبات، قمنا بتعديل النانو سليولوز.

تم إجراء استخلاص النانو سليولوز من الصنوبر الإسكتلندي بواسطة عملية الأورجانوسلف. ويتبع ذلك بتبيض بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي. وقد تم تحليل النانو سليولوز المستخرج بواسطة الأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية. يبين التحليل الطيفي المجموعات الكيميائية الموجودة في السليولوز. يظهر التحليل بواسطة الأشعة السينية أن النانو سليولوز لديه مؤشر بلوري منخفض وحجم بلوري حوالي 6.5765 نانومتر.

تم تحليل المركبات النانو مترية (بولي سلفون/سليولوز) و (بولي سلفون/سليولوز-م-البولي إيثيلين غليكول 1500) مع تراكيز مختلفة من النانو سليولوز (0، 1، 3، 5، 7، 9 و 11%). بواسطة: المجهر الإلكتروني الماسح، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة السينية المشتتة للطاقة. كشف التحليل المجهرية أن تشتت سليولوز-م-البولي إيثيلين غليكول في بولي سلفون كان متجانسا نسبيا بالمقارنة مع السليولوز غير المعدل. تبين تحاليل النفاذية الضوئية أن (بولي سلفون/سليولوز-م-البولي إيثيلين غليكول 1500) لها نفاذية أفضل مقارنة ب (بولي سلفون/سليولوز).

الكلمات المفتاحية: السليولوز، النانو سليولوز، مصفوفات البوليمر، المركبات النانومترية، التكتل، بولي سلفون، البولي إيثيلين غليكول.

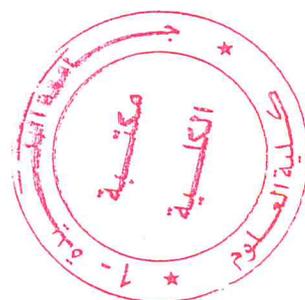
Remerciements

Nous remercions en premier lieu Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce modeste travail.

Nous exprimons notre gratitude et toute notre reconnaissance à **Mr. S. HAMMANI** pour avoir accepté nous encadrer. Nous le remercions pour sa confiance, son soutien et sa disponibilité.

Nos remerciements s'adressent aussi **Mr. M. Fettaka** pour nous avoir guidés dans notre travail et nous avoir aidés à trouver des solutions pour avancer, nous le remercions pour l'inspiration et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer.

Nous remercions également **Mr. H. Boutoumi** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury. Nos remerciements vont aussi à l'examineur **Mr. N. Chaouati** pour avoir accepté prendre en charge l'examinations de ce travail.



Dédicaces

Nous dédions ce modeste travail à nos parents qui ont œuvré pour notre réussite, par leurs amours, leurs soutiens et leurs confiances, qu'ils reçoivent à travers ce travail aussi modeste l'expression de nos sentiments et de notre éternelle gratitude.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance de notre gratitude à tous ceux et celles, qui de loin ou de près ont rendu possible l'élaboration de ce projet.

Table des matières

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Symboles	
Abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Étude bibliographique	
I.1. Introduction.....	3
I.2. La nanotechnologie.....	3
I.3. Les nanoparticules.....	3
I.4. La biomasse.....	3
I.5. Le bois.....	4
I.5.1. Définition du bois.....	4
I.5.2. Composition chimique du bois.....	4
I.5.2.1. La cellulose.....	4
I.5.2.2. Les lignines.....	6
I.5.2.3. Les hémicelluloses.....	6
I.5.2.4. Les extractibles.....	7
I.6. Isolation de la cellulose.....	7
I.7. La nanocellulose.....	8

I.7.1. La cellulose nanocristalline (NCC).....	8
I.7.2. La cellulose nanofibrillé (NFC).....	9
I.7.3. La cellulose nanobactérienne (NCB).....	9
I.8. Modification de la cellulose.....	9
I.9. Les polymères.....	12
I.9.1. Les polyéthylène glycols.....	13
I.9.1.1. Définition.....	13
I.9.1.2. Propriétés des PEGs.....	14
I.9.1.3. Applications des PEGs.....	16
I.9.2. Les polysulfones.....	16
I.9.2.1. Définition.....	16
I.9.2.2. Propriétés des PSUs.....	17
I.9.2.3. Applications des PSUs.....	18
I.10. Les nanocomposites.....	18
I.10.1. Définition.....	18
I.10.2. Mise en œuvre des nanocomposites.....	18
I.11. Conclusion.....	19

Chapitre II : Méthodes de préparations et de caractérisations

II.1. Introduction.....	20
II.2. Procédé Organosolv.....	20
II.3. Les techniques de caractérisation.....	21
II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	21
II.3.1.1. Définition, principe.....	21
II.3.1.2. Conditions d'analyse.....	21

II.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	22
II.3.2.1. Définition, principe.....	22
II.3.2.2. Conditions d'analyse.....	23
II.3.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	23
II.3.3.1. Définition, principe.....	23
II.3.3.2. Conditions d'analyse.....	24
II.3.4. Spectrophotométrie.....	25
II.3.4.1. Définition, principe.....	25
II.3.4.2. Conditions d'analyse.....	25

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

III.1. Introduction.....	27
III.2. La matière première de l'étude.....	27
III.3. Détermination de la matière sèche.....	27
III.4. Isolation de la cellulose.....	28
III.4.1. Produits utilisés.....	28
III.4.2. Protocole expérimental.....	28
III.5. Blanchiment de la cellulose.....	29
III.5.1. Produits utilisés.....	29
III.5.2. Protocole expérimental.....	30
III.6. Modification de la cellulose.....	30
III.6.1. Produits utilisés.....	30
III.6.2. Greffage de PEG 1500 sur la cellulose par l'approche « grafting- to ».....	31

III.7. Préparation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g- PEG 1500.....	33
III.7.1. Produits utilisés.....	33
III.7.2. Protocole expérimental.....	33

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	36
IV.2. Détermination du taux d'humidité.....	36
IV.3. Rendement de la cellulose par rapport à la masse lignocellulosique.....	36
IV.4. Caractérisation du substrat cellulosique.....	37
IV.4.1. Caractérisation infrarouge.....	37
IV.4.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	38
IV.5. Blanchiment de la cellulose.....	41
IV.6. Greffage de PEG sur la cellulose.....	42
IV.6.1. Réaction de greffage du PEG sur la cellulose.....	42
IV.6.2. Caractérisation infrarouge.....	42
IV.7. Caractérisation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g- PEG 1500.....	44
IV.7.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	44
IV.7.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (X-EDS).....	48
IV.7.3. Propriétés optiques des nanocomposites.....	49
IV.8. Conclusion.....	51
Conclusion générale.....	53

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure (I.1) :	La structure moléculaire d'un polymère de cellulose	p 5
Figure (I.2) :	Représentation schématique de l'approche « grafting-to »	p 11
Figure (I.3) :	Représentation schématique de l'approche « grafting-from »	p 11
Figure (I.4) :	Représentation schématique de l'approche « grafting-through »	p 12
Figure (I.5) :	Structures moléculaires du polyphénylsulfone et du polyéthersulfone	p 17
Figure (I.6) :	Schéma de synthèse de polysulfone	p 17
Figure (II.1) :	Spectrophotomètre JASCO FT/IR-4100	p 22
Figure (II.2) :	Diffractomètre de rayons X - D2 PHASER (BRUKER)	p 23
Figure (II.3) :	Microscope électronique à balayage Quanta 650 disponible au FUNDAPL	p 24
Figure (II.4) :	Spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 500 Scan (VARIAN)	p 26
Figure (III.1) :	Photographie des sciures de pin sylvestre brutes (a); après tamisage à 100 µm (b)	p 27
Figure (III.2) :	Montage d'isolation de la cellulose	p 29
Figure (III.3) :	Organigramme du protocole de greffage du PEG 1500 sur la cellulose	p 32
Figure (III.4) :	Organigramme du protocole de préparation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500 dosés à 1%	p 34
Figure (III.5) :	Films PSU/cellulose (a) et PSU/cellulose-g-PEG 1500 (b) dosés respectivement à 1%	p 35
Figure (IV.1) :	Spectres infrarouges du pin sylvestre et de la cellulose	p 37

- Figure (IV.2) :** Diffractogrammes des rayons X du pin sylvestre et de la cellulose p 39
- Figure (IV.3) :** Photographie de cellulose (a); après blanchiment au peroxyde d'hydrogène (b) p 41
- Figure (IV.4) :** Représentation schématique de la réaction de greffage du PEG sur la cellulose p 42
- Figure (IV.5) :** Spectres infrarouges de la cellulose, de PEG 1500 et de cellulose-g-PEG 1500 p 43
- Figure (IV.6) :** Micrographies MEB de PSU/cellulose dopé à 1% (a et c) et PSU/cellulose dopé à 7% (b et d) avec divers grossissements: (a et b) 10 μm ; (c et d) 50 μm p 45
- Figure (IV.7) :** Micrographies MEB de PSU/cellulose-g-PEG dopé à 1% (a et c) et PSU/cellulose-g-PEG dopé à 7% (b et d) avec divers grossissements: (a et b) 10 μm ; (c et d) 50 μm p 46
- Figure (IV.8) :** Micrographies MEB de PSU/cellulose dopé à 1% (a et e), PSU/cellulose-g-PEG dopé à 1% (b et f), PSU/cellulose dopé à 7% (c et g) et PSU/cellulose-g-PEG dopé à 7% (d et h) avec divers grossissements: (a, b, c et d) 10 μm ; (e, f, g et h) 50 μm p 47
- Figure (IV.9) :** Spectre EDX du nanocomposite PSU/cellulose-g-PEG p 48
- Figure (IV.10) :** Transmittance optique des nanocomposites (a) PSU/cellulose et (b) PSU/cellulose-g-PEG, dopés avec différentes concentrations (0, 1, 3 et 7%) p 49

Liste des tableaux

Tableau (III.1) :	Liste des produits chimiques utilisés dans l'extraction de la cellulose	p 28
Tableau (III.2) :	Liste des produits chimiques utilisés dans le blanchiment de la cellulose	p 30
Tableau (III.3) :	Liste des produits chimiques utilisés dans le greffage du PEG 1500 sur la cellulose	p 31
Tableau (III.4) :	Liste des produits chimiques utilisés dans la préparation des nanocomposites	p 33
Tableau (III.5) :	Nanocomposites préparés avec différentes concentrations de nanoparticule de cellulose et de cellulose-g-PEG 1500 dans le tétrahydrofurane	p 35
Tableau (IV.1) :	Les éléments présents dans le nanocomposite PSU/cellulose-g-PEG	p 49

Symboles

nm :	nanomètre
°C :	degré Celsius
° :	degré
% :	pourcentage
cm :	centimètre
g :	gramme
n :	ordre de réflexion
λ :	longueur d'onde
d :	distance inter-réticulaire
θ :	angle d'incidence du faisceau
Å :	angström
mA :	milliampère
kV :	kilovolt
μm :	micromètre
m :	masse
H :	taux d'humidité
mol :	mole
mL :	millilitre
min :	minute
m/v :	masse/volume
v/v :	volume/volume
h :	heure
CrI :	indice de cristallinité

L : taille moyenne

eV : électron-volt

Abréviations

AGU :	D-anhydroglucopyranose
DP :	degré de polymérisation
NC :	nanocellulose
NCC :	nanocristaux de cellulose
NFC :	nanofibrilles de cellulose
NCB :	nanocelluloses bactériennes
CNW :	nanowhiskers de cellulose
PEG :	polyéthylène glycol
POE :	poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyéthylène)
PSU :	polysulfone
THF :	tétrahydrofurane
DMF :	N,N-diméthylformamide
GA :	glutaraldehyde
KBr :	bromure de potassium
pH :	potentiel hydrogène
IR :	infrarouge
IRTF :	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
DRX :	diffraction des Rayons X
MEB :	microscope électronique à balayage
X-EDS :	spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
UV :	ultraviolet

Vis : visible

Mn : masse molaire moyenne en nombre

Introduction générale

Suite aux exigences environnementales actuelles, les scientifiques et les industriels cherchent à développer de nouvelles stratégies pour répondre aux exigences du développement durable. Les matériaux obtenus à partir des ressources biologiques renouvelables pourraient être l'alternative des produits synthétiques à base de pétrole en raison de leurs avantages de coût relativement faible, de nature respectueuse de l'environnement, de disponibilité, de renouvellement et de non toxicité. Dans ce cadre, les biopolymères, et en particulier les polysaccharides, se présentent comme une source d'innovation à fort potentiel [1,2].

La cellulose est un homo-polysaccharide linéaire, biodégradable, présent naturellement dans les cellules végétales telles que le bois et le coton et diverses espèces bactériennes telles que les algues. Dans la nature, les chaînes cellulosiques s'associent entre elles par liaisons hydrogène, pour former des microfibrilles dans lesquelles des régions fortement ordonnées de taille nanométrique s'alternent avec des régions amorphes. Une fois isolée, la cellulose se présente sous forme de trois types différents: les nanocristaux de cellulose (NCC), qui sont produit par un traitement chimique, les nanofibrilles de cellulose (NFC), qui sont produit principalement par un traitement mécanique et les nanocelluloses bactériennes (NCB), qui sont secrétées à partir des bactéries [1,3].

Les nanocelluloses peuvent être utilisées comme renforts dans les matrices polymères pour la production de nanomatériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée mais la conception de ces matériaux nécessite généralement de contrôler les propriétés de surface des nanocelluloses, lesquelles conditionnent la manière dont elles s'auto-assemblent ou interagissent avec le milieu environnant. En effet, en raison de leur caractère hydrophile et de leur importante surface spécifique, les nanocelluloses ont une forte tendance à l'agglomération et sont donc difficilement dispersables dans les milieux peu polaires. Ce travail vise à extraire la cellulose, à réduire l'agglomération des nanocelluloses extraites et à contrôler leur taille dans la matrice de polysulfone. Dans ce contexte, une modification physique ou chimique de surface des nanocelluloses est nécessaire

pour améliorer leur dispersion et leur compatibilité interfaciale dans la matrice polymère [1].

Ce manuscrit présente les travaux réalisés et comporte quatre chapitres.

- ❖ Le premier chapitre porte sur la connaissance de la cellulose et l'étude bibliographique des méthodes d'extraction et de modification de la surface de cellulose par greffage covalent.
- ❖ Le deuxième chapitre sera consacré à la description du procédé d'isolation de la cellulose (procédé Organosolv) et aux techniques de caractérisation utilisées.
- ❖ Le troisième chapitre sera dédié à la description des matériels, des produits et des protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail.
- ❖ Enfin, le quatrième chapitre sera consacré à l'interprétation et la discussion des résultats de l'extraction et de la modification de nanoparticules de cellulose ainsi que de la préparation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500.

Finalement, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I
Étude bibliographique

I.1. Introduction

Cette étude bibliographique est consacrée à la description du bois et sa composition chimique (cellulose, lignine, hémicelluloses et extractibles). Nous traiterons de l'origine, des caractéristiques, des propriétés physico-chimiques et structurales de la cellulose. Nous traiterons ensuite les différentes techniques d'isolation des nanocelluloses et les principales méthodes utilisées pour modifier les propriétés chimiques de surface de cellulose dont le but d'améliorer leur dispersion, leur compatibilité avec la matrice de PSU et de réduire leur agglomération dans les matrices polymères. Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'utilisation de nanoparticules comme renforts dans les matrices polymères de manière à modifier leurs propriétés.

I.2. La nanotechnologie

Ces dernières années, la nanotechnologie est devenue un sujet d'intérêt intense qui a attiré beaucoup d'attention. Elle consiste à synthétiser des nanoparticules de différentes tailles, formes et compositions chimiques, etc. Elle couvre à la fois la science, l'ingénierie et la technologie à l'échelle nanoscopique et offre la possibilité de fabriquer des produits en utilisant des procédés plus respectueux de l'environnement [4,5].

Schmidt [6] a cité que la combinaison de la nanotechnologie et les principes et les pratiques de la chimie verte est la clé de la construction d'une société écologiquement durable au XXI^e siècle.

I.3. Les nanoparticules

Les nanoparticules sont des particules ultrafines dont la taille est mesurée en nanomètres. Elles sont caractérisées principalement par l'augmentation de leur rapport surface/volume avec une diminution de la taille. Leurs propriétés individuelles diffèrent de celles des agglomérats et des agrégats [7].

I.4. La biomasse

La biomasse est une matière vivante qui peut être convertie en énergie. Cette matière organique comprend la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus de substances végétales et animales. Ses ressources peuvent être classées en plusieurs catégories: produits agricoles (coton), bois et divers déchets

ligneux issus de l'exploitation forestière et de l'industrie de transformation du bois (sciures, écorces), etc. La mise en œuvre de ces ressources renouvelables vise à lutter contre le réchauffement climatique et à réduire la consommation de produits pétroliers [8,9].

I.5. Le bois

I.5.1. Définition du bois

Le bois est un matériau composite d'origine végétale qui représente une source importante de matières premières largement utilisées dans l'industrie chimique. Il est de structure cellulaire et poreuse, solide, facile à travailler et à assembler. Il a de nombreux avantages, tels que: renouvelable et bon isolant thermique, etc.

I.5.2. Composition chimique du bois

Le bois est constitué principalement de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de composés de faible poids moléculaires appelés extractibles, qui représentent quelques pourcents de la composition globale du bois. La proportion relative des différents composants varie en fonction des essences de bois, de la localisation dans la paroi cellulaire, de l'âge de l'arbre, de la saison et des conditions de récolte [9,10].

I.5.2.1. La cellulose

I.5.2.1.1. Définition et propriétés

La cellulose est un homo-polysaccharide linéaire, biodégradable, présent naturellement dans les cellules végétales telles que le bois et le coton et diverses espèces bactériennes telles que les algues. Elle possède des propriétés telles qu'une bonne biocompatibilité, un faible coût, une faible densité et une résistance élevée. Les propriétés mécaniques dépendent du type de cellulose. Chaque type de cellulose a sa propre géométrie cellulaire et les conditions géométriques déterminent les propriétés mécaniques.

I.5.2.1.2. Structure chimique

La cellulose est constituée d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU) liées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques. Chaque AGU est orientée à 180° par rapport à son voisin autour de la liaison glycosidique et deux AGU l'une à côté de

l'autre forment une unité de base appelée cellobiose, la plus petite unité récurrente du polymère. Le degré de polymérisation (DP) est une mesure du nombre d'AGU présentes dans le polymère et le nombre d'unités récurrentes par molécule est la moitié du DP.

La molécule de cellulose contient trois types différents d'AGU: un groupe terminal réducteur qui contient un hémiacétal ou un aldéhyde libre en position C1, un groupe terminal non réducteur avec un groupe hydroxyle libre en position C4, et des anneaux de glucose internes joints aux positions C1 et C4. Les unités de glucose internes sont prédominantes. Chaque AGU interne possède trois groupes hydroxyles. Le groupe hydroxyle en position C6 est un alcool primaire, tandis que les groupes hydroxyles en C2 et C3 sont des alcools secondaires. Ces groupes hydroxyles sont tous des sites possibles de modification chimique de la cellulose où le groupe hydroxyle en position C6 est le plus réactif.

En raison de la structure linéaire et assez régulière de la cellulose et des nombreux groupes hydroxyle présents dans la molécule, les polymères cellulosiques peuvent former des structures cristallines ordonnées maintenues ensemble avec des liaisons hydrogène. Ces régions cristallines confèrent des propriétés mécaniques importantes aux fibres de cellulose. Les groupes hydroxyle présents dans la cellulose peuvent former des liaisons hydrogène entre différents polymères de cellulose (liaisons hydrogène intermoléculaires) ou dans le polymère lui-même (liaisons hydrogène intramoléculaires). Les liaisons intermoléculaires permettent aux polymères linéaires de former des structures en feuilles tandis que les liaisons intramoléculaires donnent de la rigidité à la chaîne polymère. La cristallinité élevée et les nombreuses liaisons hydrogène dans les fibres de cellulose rendent la cellulose insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques classiques [3,11].

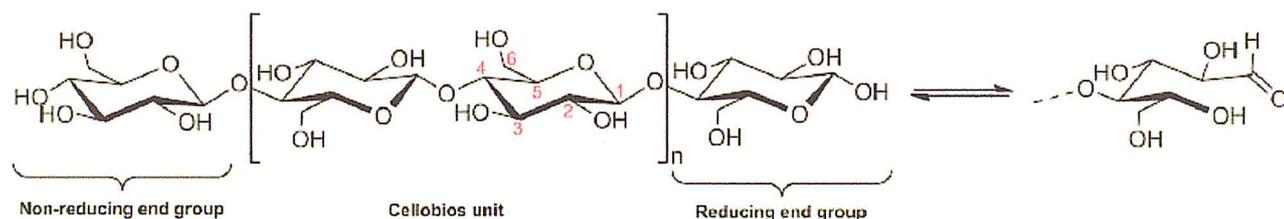


Figure I.1. La structure moléculaire d'un polymère de cellulose [3].

I.5.2.2. Les lignines

Les lignines sont des polymères hydrocarbonés complexes avec des constituants aliphatiques et aromatiques. Ces polymères sont fabriqués à partir d'unités monomères de type phényl-propane typiquement liées par des liaisons éther-carbone ou carbone-carbone avec un degré de polymérisation (DP) compris entre 10 et 50. Les unités phénylpropanoïdes sont associées entre elles d'une manière complexe et irrégulière qui varie d'une espèce à l'autre, d'un tissu à l'autre et d'une cellule à l'autre. La définition de la lignine n'a jamais été aussi claire en raison de sa complexité moléculaire et de sa diversité structurelle. Les lignines contiennent la plus grande partie de la teneur en méthoxy du bois et sont les plus résistantes à la chaleur de tous les constituants du bois. Leurs propriétés mécaniques sont inférieures à celles de la cellulose. Les lignines sont totalement amorphes et hydrophobes. Elles donnent de la rigidité aux parois cellulaires des plantes et confèrent au végétal des propriétés d'imperméabilité et de résistance aux attaques microbiennes. Elles sont considérées comme des polymères thermoplastiques, ayant une température de transition vitreuse d'environ 90°C et une température de fusion d'environ 170°C. Les lignines sont résistantes à l'hydrolyse acide, mais solubles dans l'alcali chaud et le bisulfite, facilement oxydées et aisément condensables avec les phénols ou les thiols [11,12,13,14,15].

I.5.2.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont un groupe hétérogène de polysaccharides (polyosides), la seule similitude entre eux étant leur association avec la cellulose dans les parois cellulaires végétales. Les hémicelluloses comprennent un groupe de polysaccharides (à l'exclusion de la pectine) qui reste associé à la cellulose après élimination de la lignine. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses présentent une variabilité structurelle constituée de différentes unités de monosaccharides, tandis que la cellulose ne contient que des unités 1,4-β-D-glucopyranose. De plus, les chaînes polymères des hémicelluloses ont des ramifications courtes et sont amorphes, alors que la cellulose est strictement linéaire. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles ou gonflables dans l'eau. Les chaînes principales d'hémicelluloses peuvent être un homopolymère (constitué généralement d'une

seule unité répétitive de sucre) ou un hétéropolymère (mélange de différents sucres). Les types et les quantités d'hémicelluloses varient largement en fonction du matériel végétal, du stade de croissance, du milieu de croissance, des conditions physiologiques, etc. Les tailles moléculaires et les degrés de ramification varient considérablement. L'association étroite des hémicelluloses avec la cellulose et la lignine confère de la rigidité à la paroi cellulaire végétale. Par rapport à la cellulose, les hémicelluloses sont des polymères de bas poids moléculaire avec un degré de polymérisation d'environ 200 [11,16,17].

1.5.2.4. Les extractibles

Les extractibles, aussi appelés métabolites secondaires, sont des substances organiques comprenant un grand nombre de molécules pouvant être extraites par des solvants de polarités différentes. Ils présentent une diversité de structure et de proportion selon l'essence, la partie de l'arbre considérée, l'âge de l'arbre, les conditions environnementales et saisonnières. Les extractibles comprennent les graisses, les cires, les résines, les terpènes, les polyphénols tels que les flavonoïdes qui apportent de la couleur au bois, les tannins, et les composés aromatiques et phénoliques en tant que produits majoritaires [18,19].

1.6. Isolation de la cellulose

L'isolation de la cellulose très pure a fait l'objet d'études approfondies pendant de nombreuses années en raison de la complexité de la structure de la paroi cellulaire. De nombreuses méthodes ont été proposées pour isoler la cellulose, y compris le traitement mécanique, chimique, biologique, ainsi que la combinaison de deux ou plusieurs d'entre elles. Toutes ces méthodes de traitement conduisent aux différents types de nanocelluloses en fonction de leur processus de désintégration [20,21].

➤ Traitement mécanique

Le traitement mécanique des fibres cellulosiques produit généralement des nanofibres de cellulose. Plusieurs approches mécaniques sont utilisées pour les obtenir, notamment l'homogénéisation, le cryocouchage, la microfluidisation, le broyage et les ultrasons à haute intensité.

➤ **Traitement chimique**

De nombreuses approches chimiques sont utilisées pour le traitement chimique de la biomasse lignocellulosique, y compris le prétraitement en milieu alcalin, l'hydrolyse acide, le procédé d'oxydation chimique, le procédé Organosolv et les liquides ioniques.

➤ **Traitement biologique**

Le prétraitement enzymatique de la biomasse lignocellulosique est effectué par des micro-organismes tels que les champignons de la pourriture brune, blanche et molle et les bactéries. Une enzyme extraite de microbes peut également être utilisée [21].

1.7. La nanocellulose

La nanocellulose (NC) a suscité un grand intérêt, notamment comme charge dans les biocomposites. Certains attributs bénéfiques de la nanocellulose sont sa durabilité, sa biodégradabilité, sa faible densité, son abondance, son faible coût, ses propriétés mécaniques telles qu'un grand rapport surface/volume, une résistance à la traction et une rigidité élevées, une grande flexibilité et de bonnes propriétés électriques, thermiques et optiques.

La nanocellulose existe sous forme de trois types différents: les nanocristaux de cellulose (NCC), les nanofibrilles de cellulose (NFC) et les nanocelluloses bactériennes (NCB), qui sont classées selon leur dimension, fonction, source et méthode de préparation [3,21].

1.7.1. La cellulose nanocristalline (NCC)

La cellulose nanocristalline (NCC), aussi appelée nanowhiskers de cellulose (CNW), est une cellulose de structure moléculaire presque complètement cristalline, obtenue après hydrolyse acide, généralement suivie par ultrasonication, pour éliminer les régions amorphes de la cellulose. La NCC a une forme de tige, une largeur de 5 à 70 nm et une longueur variant de 100 nm à quelques micromètres. Elle a une résistance élevée et est donc utilisée comme nanoparticule pour améliorer les propriétés mécaniques des différentes matrices polymériques [22].

1.7.2. La cellulose nanofibrillée (NFC)

La cellulose nanofibrillée (NFC) est une cellulose qui a été traitée mécaniquement dans un homogénéisateur à haute pression, pour faire éclater les fibres en détruisant les liaisons hydrogènes qui maintiennent les microfibrilles entre elles et les transforment en petits agrégats de fibrilles de cellulose. Le traitement mécanique préserve les parties non cristallines de la microfibrille ainsi que la longueur des fibrilles. Il est courant de prétraiter la cellulose chimiquement, physiquement ou enzymatiquement avant le traitement mécanique, afin de réduire l'énergie nécessaire à une production autrement extrêmement énergivore. Les NFCs ont des diamètres allant de 5 à 60 nm et des longueurs vont de 100 nm à plusieurs micromètres en fonction de la source de cellulose. Elles sont composées de domaines cellulosiques amorphes et cristallins. La présence de régions amorphes les rend assez flexibles. De plus, elles présentent des propriétés de type gel dans l'eau avec une dispersion hautement visqueuse à une concentration relativement faible [3,21,22].

1.7.3. La cellulose nanobactérienne (NCB)

La nanocellulose bactérienne (NCB) possède des chaînes de glucose avec des DP_n qui varient de 2000 à 8000 et des diamètres dans la gamme de 20 à 100 nm. Cela rend les chaînes cellulosiques de la NCB beaucoup plus longues que celles de la cellulose provenant de sources végétales. La NCB a également une plus grande pureté que la cellulose des plantes, car elle ne contient aucune trace d'hémicellulose ou de lignine. Elle a un haut degré de cristallinité et une teneur en eau élevée, au moins 90% en poids. Le matériau montre de grandes propriétés mécaniques en raison de sa structure cristalline [22].

1.8. Modification de la cellulose

Malgré les propriétés particulières de la cellulose; capacité d'absorption d'humidité, haute résistance, stabilité thermique élevée, faible densité, bonnes propriétés mécaniques, etc; qui la rend particulièrement intéressante pour diverses applications, la cellulose présente certains inconvénients, comme la faible solubilité dans les solvants organiques, le caractère hydrophile élevé indésirable pour plusieurs applications de matériaux composites, etc.

Afin de surmonter ces inconvénients, une modification de surface de la cellulose peut être effectuée par greffage covalent ou physisorption de molécules de bas ou haut poids moléculaire. Cette modification permet d'éviter l'agrégation des nanoparticules de cellulose et d'améliorer sa dispersion et sa compatibilité interfaciale dans différentes matrices polymères. La meilleure compatibilité est le paramètre clé pour améliorer le transfert de contrainte entre les constituants du nanocomposite, ce qui conduit à une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux composites.

La modification de la surface de la cellulose par physisorption est réalisée par adsorption de polyélectrolytes ou de molécules amphiphiles, tandis que la copolymérisation par greffage est réalisée par la formation de liaisons covalentes entre les chaînes polymères et les substrats cellulosiques.

La synthèse de copolymères greffés de cellulose est l'un des principaux moyens de modifier les propriétés physiques et chimiques de la cellulose. Cela se fait généralement en modifiant les molécules de cellulose par la création de branches (greffons) de polymères synthétiques qui confèrent des propriétés spécifiques au substrat cellulósique, sans détruire ses propriétés intrinsèques.

Les méthodes de préparation de copolymères greffés de cellulose reposent sur une ou plusieurs des trois approches suivantes: « grafting-to », « grafting-from », et « grafting-through ».

➤ **L'approche « grafting-to »**

Dans l'approche « grafting-to », un polymère pré-synthétisé, porteur des groupes terminaux réactifs, est couplé avec des groupes hydroxyles situés sur le squelette de la cellulose. Cette approche est exprimée schématiquement dans la figure (I.2).

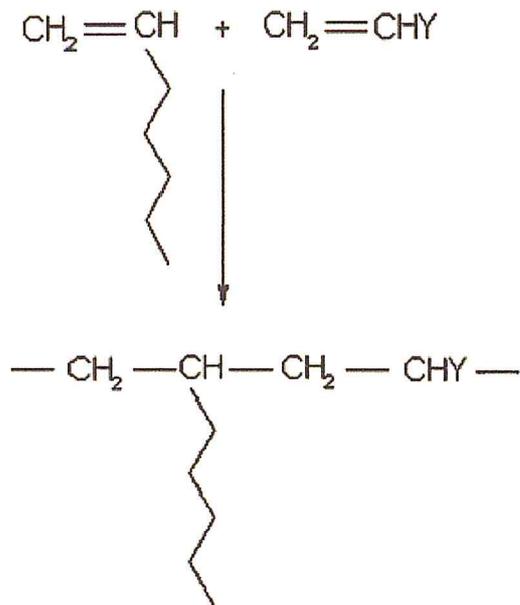


Figure I.4. Représentation schématique de l'approche « grafting-through » [23].

Parmi ces approches de greffage, l'approche « grafting-from » est la procédure la plus couramment utilisée. L'un de ces principaux avantages est la grande densité de greffage qui peut être obtenue grâce à l'accès facile des groupes réactifs aux extrémités de la chaîne des polymères. L'approche « grafting-to » est intrinsèquement limitée par l'encombrement stérique des chaînes à la surface. Cela empêche la diffusion des extrémités de la chaîne vers la surface, ce qui limite la densité finale du greffage. Bien que l'approche « grafting-through » nécessite toujours la synthèse de macromonomères dérivés de la cellulose.

En effet, des matériaux polymères ayant des propriétés intéressantes peuvent être obtenus par copolymérisation par greffage en modifiant des paramètres tels que les types de polymères, le degré de polymérisation, la densité du greffon, etc. La copolymérisation par greffage permet de combiner les meilleures propriétés de deux ou plusieurs polymères dans une unité physique [3,23,24].

1.9. Les polymères

Les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules formées de nombreuses petites molécules répétitives liées par des liaisons covalentes. Ils peuvent être synthétiques ou biologiques. Ils contiennent généralement du carbone et souvent d'autres atomes tels que

l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, etc. Les polymères peuvent avoir différentes architectures; ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés.

Les polymères sont légers et généralement mous. Leurs propriétés mécaniques dépendent de l'architecture des chaînes atomiques. On distingue les polymères thermoplastiques dont la plasticité augmente avec la température, les polymères thermodurcissables, rigides, utilisés notamment dans les matériaux composites, et enfin les élastomères ayant des propriétés élastiques remarquables. Les propriétés des polymères peuvent être modifiées en utilisant des charges, des agents de renforcement et des additifs chimiques.

Les polymères sont utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles, telles que les vêtements, les dispositifs électroniques, les articles de sport, les implants chirurgicaux, les emballages et les contenants, les matériaux de construction, les pièces d'automobiles, d'avions, etc [25,26,27].

1.9.1. Les polyéthylène glycols

1.9.1.1. Définition

Les polyéthylène glycols (PEGs) sont une famille de polymères synthétiques, solubles dans l'eau et la plupart des solvants organiques, partageant une structure chimique commune; des groupes hydroxyle primaires à chaque extrémité d'une chaîne polyéther linéaire constituée de multiples sous-unités oxyéthylène ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$). Le groupe présente la formule générale: $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$, où n est une mesure du nombre moyen de sous-unités oxyéthylène (parfois appelé "degré de polymérisation"). La réactivité chimique des PEGs résulte des groupes hydroxyle primaires résidant à chaque extrémité de la molécule. Bien que l'influence de la chaîne polyéther sur le PEG augmente avec sa longueur en raison du nombre accru de liaisons éther, ces chaînes contenant de l'oxyéthylène sont largement non réactives. De ce fait, 83 à 99% de la molécule est chimiquement inerte.

Le nombre moyen "n" détermine l'état physique que chaque PEG prend à la température ambiante. Les PEGs ayant des poids moléculaires inférieurs à 1000, sont des liquides incolores, visqueux, tandis que les PEGs ayant des poids moléculaires plus élevés sont des solides blancs, cireux.

Les PEGs sont parfois appelés poly(oxyde d'éthylène) (POE), poly(oxyéthylène) (POE) et polyoxirane. En général, le poly(éthylène glycol) désigne des polyols de poids moléculaire inférieur à environ 20 000, le poly(oxyde d'éthylène) désigne des polymères de poids moléculaire supérieur et le poly(oxyéthylène) et le polyoxirane ne sont pas concernés [28,29].

1.9.1.2. Propriétés des PEGs

Les PEGs possèdent une variété de propriétés. Ils sont complètement solubles dans l'eau, fades, non irritants et très peu toxiques. Ils ont la capacité de dissoudre de nombreuses substances, une bonne stabilité, un bon pouvoir lubrifiant et une large compatibilité avec d'autres substances. Certaines de ces propriétés sont décrites plus en détail ci-après:

➤ Viscosité

La viscosité des PEGs varie continuellement avec le poids moléculaire, de sorte qu'elle augmente avec l'augmentation de ce dernier. La température affecte également les viscosités des PEGs; Ils deviennent moins visqueux lorsque les températures augmentent.

➤ Plage de congélation/fusion

Les plages de congélation/fusion des PEGs de haut poids moléculaire sont plus larges que celles des PEGs liquides. Cela est dû au fait que les PEGs solides contiennent un plus grand nombre de constituants polymères différents.

➤ Hygroscopicité

L'hygroscopicité des PEGs diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. Les PEGs ayant un poids moléculaire moyen inférieur sont capables d'absorber beaucoup plus d'humidité que les PEGs supérieurs. Cette relation inverse entre l'hygroscopicité et le poids moléculaire s'explique par le fait que l'influence relative des deux groupes hydroxyle sur le polymère diminue lorsque la longueur de la chaîne polyéther augmente.

➤ **Solubilité dans l'eau**

Les PEGs sont facilement solubles dans l'eau en raison de leurs groupes hydroxyle primaires et de leurs liaisons éther multiples. La solubilité des PEGs dans l'eau diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. Pour cette raison, il peut être nécessaire de chauffer les PEGs solides pour augmenter le taux de dissolution. Les PEGs ont la propriété de posséder un point de trouble, d'environ 100°C dans l'eau; c'est-à-dire, l'augmentation de la température au-dessus de 100°C entraînera l'insolubilité et la formation de deux phases.

➤ **Solubilité dans les solvants organiques**

Les PEGs sont solubles dans de nombreux solvants organiques, de sorte que leur solubilité diminue avec l'augmentation du poids moléculaire moyen. Les solvants organiques polaires tels que les alcools, les glycols, les cétones, les esters, les hydrocarbures chlorés tels que le chlorure de méthylène et les hydrocarbures aromatiques tels que le toluène peuvent être utilisés pour dissoudre les PEGs, mais les PEGs sont insolubles dans les solvants de faible polarité tels que l'hexane et les hydrocarbures aliphatiques similaires. Les PEGs sont également insolubles dans l'éther éthylique et l'éthylène glycol, car ils sont des molécules très similaires aux PEGs.

➤ **Solvabilité du PEG**

Les PEGs sont capables de dissoudre de nombreuses substances, en particulier les plus polaires. Les PEGs de poids moléculaire élevé sont plus aptes à solubiliser les composés insolubles dans l'eau que les PEGs inférieurs.

➤ **Propriétés supplémentaires**

Comme on peut le voir d'après les discussions sur la viscosité, les plages de congélation/fusion, etc., le poids moléculaire du PEG a des effets significatifs sur ses propriétés. Cette relation se manifeste dans des propriétés autres que celles décrites ci-dessus. Par exemple, à mesure que le poids moléculaire des PEGs augmente, les densités spécifiques et les points d'éclair augmentent également; les pressions de vapeur diminuent cependant avec l'augmentation du poids moléculaire.

De plus, les PEGs présentent une bonne stabilité, sauf à des températures élevées ou lorsqu'ils sont exposés à l'air, ce qui peut entraîner une légère oxydation. En outre, ce ne sont pas des composés volatils, bien que le PEG 200 et le PEG 400 puissent être très légèrement volatils, car ils contiennent de petites fractions de glycols simples. Enfin, les PEGs sont essentiellement non toxiques, ce qui leur permet d'être utilisés par les industries cosmétiques et alimentaires [26,28,29].

I.9.1.3. Applications des PEGs

Les PEGs sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications industrielles et scientifiques. Ils sont utilisés en tant que plastifiants, tensioactifs, humectants, véhicules ou dispersants de colorants et de médicaments, additifs pour contrôler la viscosité de la peinture, additifs lors de la production du papier, etc. Les PEGs sont couramment utilisés dans les crèmes et les lotions cosmétiques, les textiles, les lubrifiants, les produits pharmaceutiques tels que les pommades et les suppositoires, les plastiques, etc [26,28,30].

I.9.2. Les polysulfones

I.9.2.1. Définition

Les polysulfones (PSUs) sont des polymères thermoplastiques amorphes, de couleur ambrée et transparente. Ils sont solubles dans les solvants organiques polaires tels que le tétrahydrofurane (THF), le N,N-diméthylformamide (DMF), le chlorure de méthylène et le chloroforme.

Il existe trois types de polymère à base du groupement fonctionnel sulfone, que l'on regroupe sous le terme « polysulfone ». Il s'agit en fait du polysulfone, du polyphénylsulfone et du polyéthersulfone. Les structures moléculaires du polyphénylsulfone et du polyéthersulfone sont présentées dans la figure (I.5) [26,31].

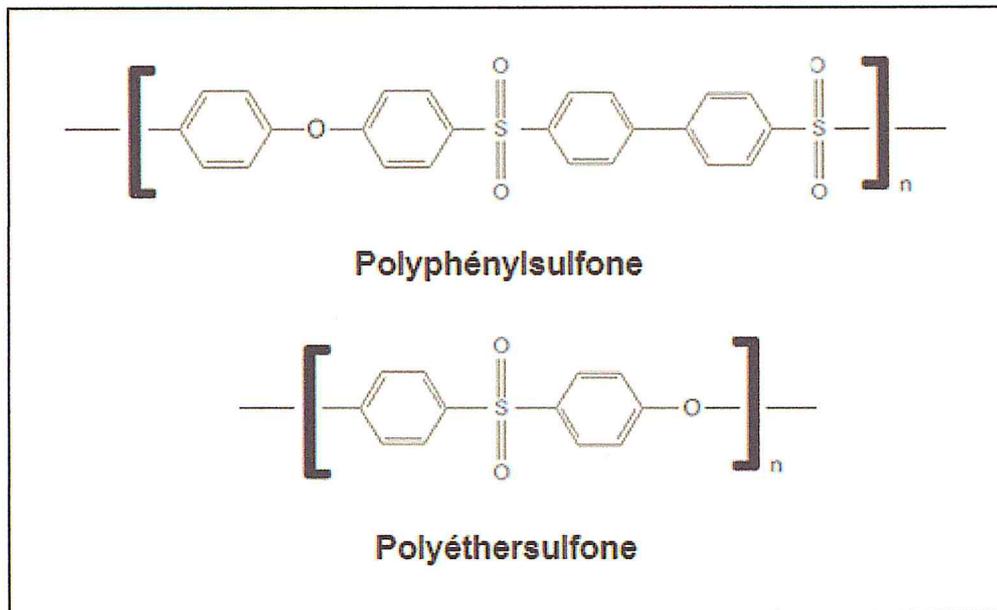


Figure I.5. Structures moléculaires du polyphénylsulfone et du polyéthersulfone [32].

Le polysulfone est produit par polycondensation du sel disodique du bisphénol A avec la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone, comme indiqué ci-dessous [31,32]:

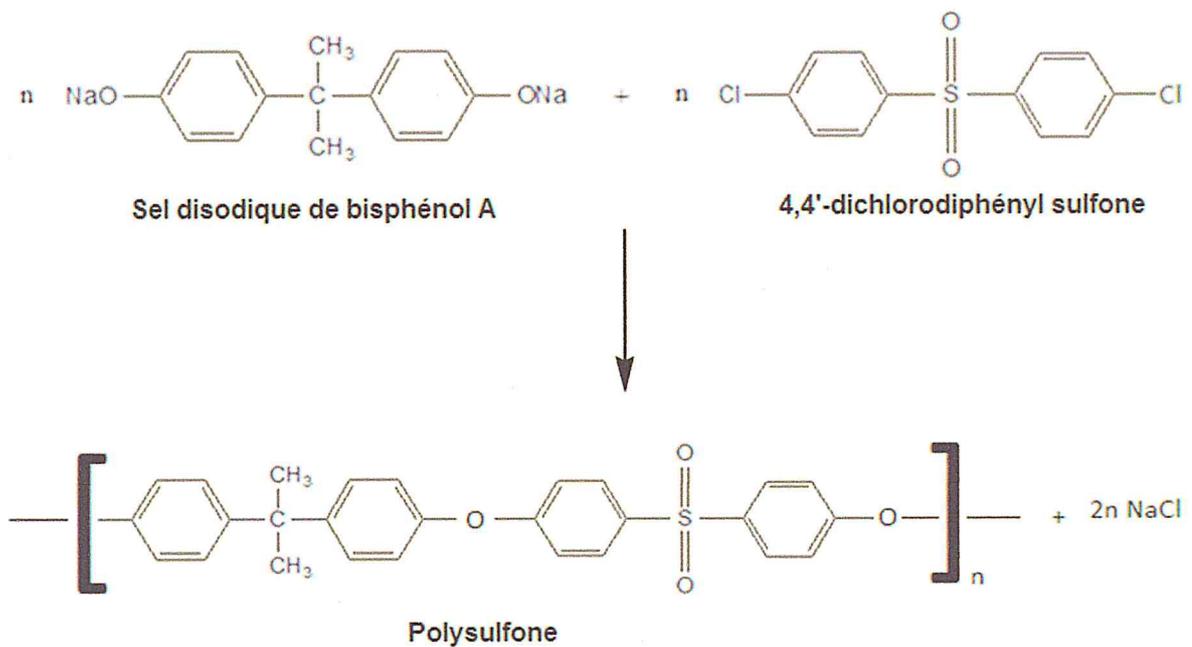


Figure I.6. Schéma de synthèse de polysulfone [31].

I.9.2.2. Propriétés des PSUs

Le polysulfone apporte les caractéristiques suivantes: haute résistance, rigidité et dureté; grande stabilité thermique; haute viscosité à l'état fondu; grande résistance

chimique à l'oxydation, à l'hydrolyse et aux acides inorganiques; facteur de transmission important pour les micro-ondes; grande résistance à la flamme et faible dégagement de fumée; grande stabilité chimique grâce au haut degré de résonance dans la structure; grande capacité d'absorber les rayonnements thermiques et ionisants sans être réticulé; etc [32,33].

I.9.2.3. Applications des PSUs

Les PSUs sont utilisés dans une large gamme de produits, tels que les composants électriques, les connecteurs, les appareils qui fonctionnent à des températures élevées (sèche-cheveux, aérothermes et fours à micro-ondes), etc [26].

I.10. Les nanocomposites

I.10.1. Définition

Les nanocomposites sont des matériaux multiphasiques dans lesquels l'une des phases a une échelle nanométrique. Ils sont généralement classés en fonction de la nature de leur matrice telle que métallique, céramique ou polymère. La dispersion des nanoparticules (fibres, charges ou additifs) dans la matrice polymérique conduit à des propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou optiques très différentes de celles de la matrice [34,35].

I.10.2. Mise en œuvre des nanocomposites

Différentes techniques sont disponibles pour la fabrication des nanocomposites. Elles sont divisées en trois types en fonction des matières premières et des conditions de traitement:

- ❖ La méthode de préparation par solution — les nanocharges sont dispersées dans la solution de polymère. Ensuite, les solvants sont éliminés par évaporation rapide.
- ❖ La méthode d'extrusion à l'état fondu — le mélange de nanocharge et de matrice polymère préparé à l'état fondu, de préférence dans une extrudeuse à simple ou double vis.
- ❖ La polymérisation in situ — les nanocharges d'abord dispersées dans des monomères suivis d'une polymérisation en présence d'une petite quantité de catalyseur [21].

I.11. Conclusion

D'après cette revue bibliographique, nous constatons que la matière lignocellulosique et ses différents constituants sont abondamment présent dans la nature. Les nanocelluloses ont fait l'objet d'un nombre croissant de travaux de recherches. Elles peuvent être utilisées comme renfort dans les matrices polymères pour améliorer les propriétés des nanomatériaux produits. Cependant, leur surface hydroxylée rend difficile leur dispersion dans les matrices hydrophobes. Dans ce contexte, notre attention s'est portée sur la mise au point d'un protocole expérimental permettant de préparer des nanoparticules celluloses modifiées qui pourront être aisément dispersées et moins agglomérées dans un milieu apolaire.

Chapitre II
Méthodes de préparation et de
caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit le procédé d'extraction de la cellulose (procédé Organosolv) et les techniques de caractérisation utilisées.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour confirmer l'élimination des composants non cellulosiques et le greffage du polyéthylène glycol sur la cellulose. La diffraction des rayons X (DRX) a permis de déterminer le taux de cristallinité et la taille des cristallites de cellulose. La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de contrôler la taille et la dispersion des nanoparticules de cellulose non greffées et greffées dans la matrice de polysulfone. Enfin, la spectrophotométrie a été utilisée pour étudier les propriétés optiques des nanocomposites préparés.

II.2. Procédé Organosolv

Le traitement Organosolv est un procédé qui consiste à traiter le matériau lignocellulosique dans un solvant organique tel que l'éthanol, les acides organiques et les cétones. Un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide phosphorique est souvent ajouté en petite quantité pour initier le processus de clivage de la liaison éther et pour améliorer l'extraction de la lignine [36,20].

Le traitement avec de l'acide acétique à 80% en utilisant de l'acide nitrique à 70% comme catalyseur permet d'isoler la cellulose en solubilisant les lignines et les hémicelluloses. Sun et al. [20] ont montré qu'une grande quantité des lignines et des hémicelluloses peut être dégradée avec de l'acide nitrique entre 0,92 et 13,5% et de l'acide acétique à 80%. Le traitement par l'acide acétique à 80% et l'acide nitrique à 0,92% à une température de 120°C pendant 20 minutes conduit à une dégradation supérieure à 81% et à 92% pour les hémicelluloses et les lignines respectivement. Une concentration de 8,5% d'acide nitrique permet de dégrader plus de 96% des hémicelluloses et environ 98% des lignines et d'extraire une cellulose de pureté près de 96% [20].

II.3. Les techniques de caractérisation

II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

II.3.1.1. Définition, principe

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'un des outils les plus utilisés pour surveiller une réaction, identifier et caractériser des composés inconnus en vue de fournir des informations sur la nature et les propriétés des liaisons interatomiques.

Le principe de cette technique repose sur l'absorption d'un rayonnement IR par une substance. Lorsqu'un corps est traversé par un rayonnement IR, certaines de ses liaisons chimiques entrent en résonance pour certaines fréquences de rayonnement. Le rayonnement IR émergent subit une atténuation pour les domaines de fréquence caractéristiques des liaisons du corps analysé. L'importance de l'atténuation est fonction de la concentration de la liaison considérée.

La région IR du spectre électromagnétique peut être divisée en trois domaines principaux:

- ❖ Le proche IR (région des harmoniques), de 12 500 à 4000 cm^{-1} ;
- ❖ L'IR moyen (région des vibrations-rotations), de 4000 à 200 cm^{-1} ;
- ❖ L'IR lointain (région des rotations), de 200 à 10 cm^{-1} .

L'absorption du rayonnement IR proche et moyen correspond à des énergies de transition entre niveaux vibrationnels, alors que dans l'IR lointain les quanta d'énergie plus faibles correspondent à des transitions entre niveaux rotationnels.

La région la plus importante en analyse se situe entre 4000 et 400 cm^{-1} . Dans cette région, on observe une résonance entre la fréquence du rayonnement et la fréquence de vibrations des liaisons de valence de la molécule. On distingue les vibrations de valence ou d'élongation (stretching), des vibrations de déformation (bending) [37,38,39,40].

II.3.1.2. Conditions d'analyse

La spectroscopie IRTF est une méthode relativement simple pour obtenir des informations sur la cellulose. Dans ce travail, l'IRTF est utilisée pour vérifier si la lignine et les hémicelluloses ont été retirés de la cellulose extraite. Les spectres

infrarouges ont été enregistrés par un spectrophotomètre JASCO FT/IR-4100 à monofaisceau équipé d'un micro-ordinateur. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles en utilisant un mélange de 0.1g de KBr et de 0.01g de la cellulose. Tous les spectres ont été enregistrés dans la gamme de 4000 à 500 cm^{-1} .



Figure II.1. Spectrophotomètre JASCO FT/IR-4100.

II.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.3.2.1. Définition, principe

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de caractériser l'arrangement des atomes, des couches d'atome tels qu'organisés au sein des cristaux et de déterminer les minéraux présents dans chaque échantillon. Tout matériau irradié par un faisceau de photons X émet, selon le processus de diffusion, un faisceau de longueur d'onde égale au faisceau incident. Si les atomes sont ordonnés selon un réseau périodique, les ondes diffusées interfèrent de manière constructive pour donner lieu à des ondes diffractées dans des directions particulières. La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$ où n est l'ordre de réflexion, λ la longueur d'onde des rayons X en Å, d la distance inter-réticulaire en Å (distance entre deux plans cristallins) et θ l'angle d'incidence du faisceau [41,42].

II.3.2.2. Conditions d'analyse

La DRX est une technique d'analyse utilisée depuis plus de 80 ans pour étudier les matériaux cellulosiques; elle permet de déterminer la cristallinité de ces matériaux [43].

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée par le laboratoire d'analyse LCPMM sur un diffractomètre de table portable D2 PHASER avec une intensité de 10 mA et une tension de 30 kV. Les intensités ont été mesurées dans une gamme d'angles 2θ , compris entre 10° et 50° . La figure (II.2) représente la photographie du diffractomètre utilisé.

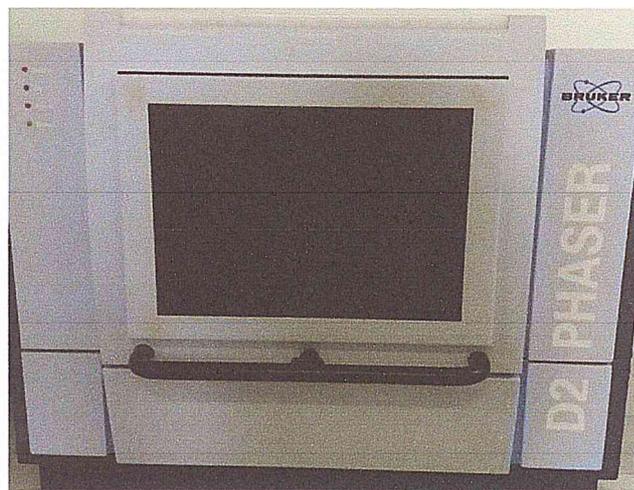


Figure II.2. Diffractomètre de rayons X - D2 PHASER (BRUKER).

II.3.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.3.1. Définition, principe

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale permettant d'observer la surface d'un échantillon. Elle est basée sur l'interaction de l'échantillon avec un faisceau d'électrons énergétiques. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéités de composition et composition élémentaire locale respectivement).

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument scientifique qui produit une image à partir des électrons réfractés par la surface de l'objet. Pour créer une image, le MEB balaie la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau électronique focalisé (sonde électronique). Lorsque le faisceau d'électrons touche une surface particulière, les atomes à la surface émettent des électrons secondaires de très faible énergie, qui sont recueillis par un détecteur. Les électrons secondaires entrant dans le détecteur atteignent un scintillateur qui va émettre de la lumière, celle-ci sera transformée en courant électrique et amplifiée grâce à un photomultiplicateur. Le signal est numérisé et envoyé vers un ordinateur où il peut être vu sous forme d'une image tridimensionnelle [44,45].

II.3.3.2. Conditions d'analyse

Les analyses microscopiques des films de polysulfone renforcés par la cellulose ont été réalisées avec un MEB QUANTA 650 muni d'un canon à effet de champ de type Schottky, équipé d'un détecteur EDX. Ces analyses ont été effectuées sous vide et à basse pression; des résultats sur la topographie et la composition élémentaire des films sont finalement fournis.

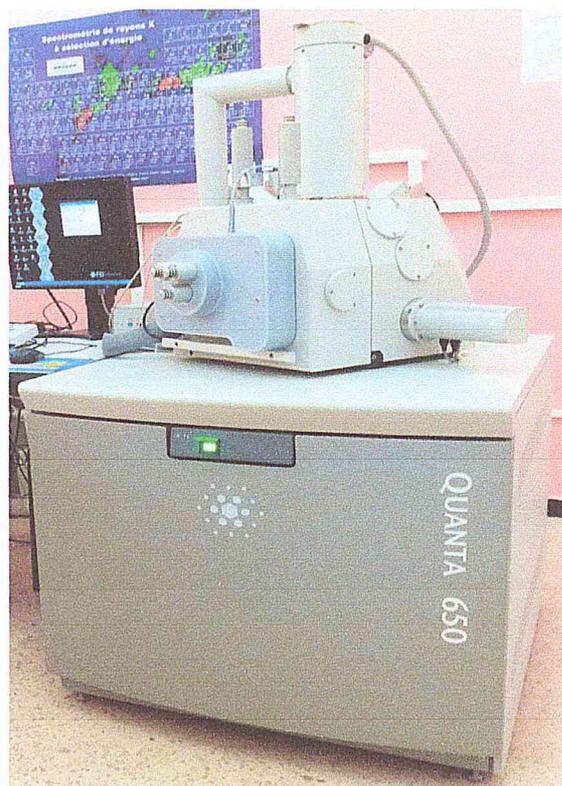


Figure II.3. Microscope électronique à balayage Quanta 650 disponible au FUNDAPL.

II.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible

II.3.4.1. Définition, principe

La spectrophotométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Les domaines de longueurs d'onde considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 200 et 400 nm et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (VIS).

Cette technique concerne les sauts des électrons de valence des espèces entre les orbitales moléculaires. Lorsqu'une espèce chimique quelconque absorbe (ou émet) de l'énergie, il en résulte le passage des électrons de valence de l'état E_n à l'état E_{n+1} (ou E_{n-1}). L'absorption (ou l'émission) a lieu sous forme d'énergie électromagnétique.

L'interaction de la radiation visible est ultraviolette avec la matière fournit de l'information qualitative sur cette substance. Celle-ci est déduite de l'observation du spectre obtenu en portant l'absorbance ou la transmittance en fonction de la longueur d'onde. De l'information quantitative est obtenue en étudiant l'absorption ou l'émission de la radiation UV-VIS par la molécule en solution [46,47].

II.3.4.2. Conditions d'analyse

L'étude des propriétés optiques des échantillons a été effectuée au niveau du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) sur un spectrophotomètre UV-Vis-NIR de type Cary 500 Scan, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 nm à 800 nm. Cette méthode non destructrice consiste à enregistrer la transmission optique des échantillons en fonction de la longueur d'onde et permet ainsi de déterminer l'absorbance des échantillons.

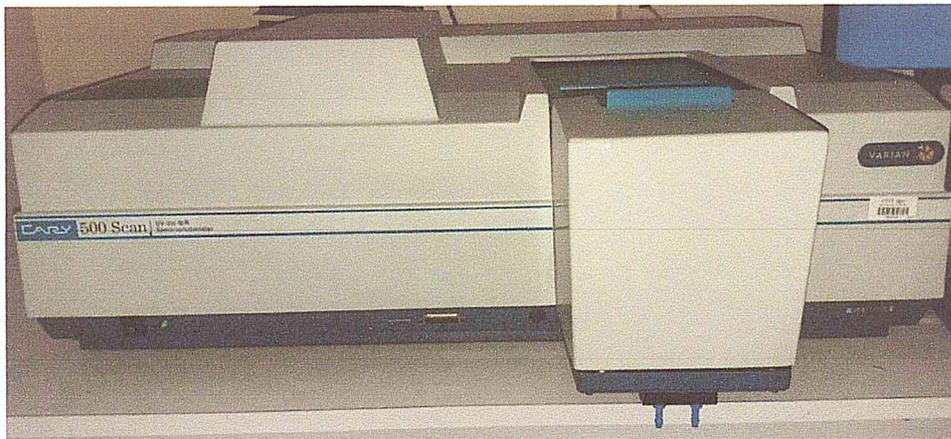


Figure II.4. Spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 500 Scan (VARIAN).

Chapitre III
Matériels et techniques
expérimentales

III.1. Introduction

Ce chapitre consiste à décrire le matériel et les produits utilisés dans ce travail ainsi que la matière première de l'étude et les protocoles expérimentaux utilisés pour l'extraction, le blanchiment et la modification de surface de la cellulose. Il décrit également la méthode de préparation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500.

III.2. La matière première de l'étude

La matière première utilisée pour l'extraction de la cellulose a été récupérée à partir de sciure de pin sylvestre (essence de bois rouge cultivée en Finlande).

À l'aide d'une tamiseuse Retsch AS 200, les échantillons ont été homogénéisés avec des tamis de différentes tailles pour obtenir une granulométrie moyenne de 100 μm .

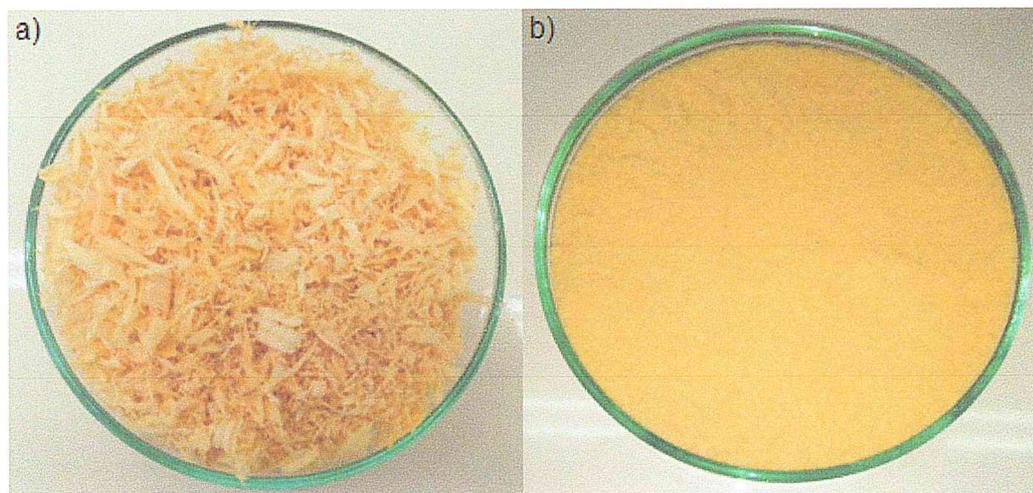


Figure III.1. Photographie des sciures de pin sylvestre brutes (a); après tamisage à 100 μm (b).

III.3. Détermination de la matière sèche

Afin de déterminer la teneur en humidité de l'échantillon brut de pin sylvestre, une prise d'essai de 5 g est pesée et desséchée dans une étuve à une température de $103 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Le taux d'humidité (H) de l'échantillon est calculé selon l'expression [48] :

$$H = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

Où,

m_0 : masse de l'échantillon humide (g);

m_1 : masse de l'échantillon sec (g).

Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre (IV).

III.4. Isolation de la cellulose

III.4.1. Produits utilisés

Le tableau (III.1) présente les produits chimiques utilisés pour l'extraction de la cellulose.

Tableau III.1 : Liste des produits chimiques utilisés dans l'extraction de la cellulose.

Produits utilisés	Formules chimiques	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité	Fabriquant
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	60.05	99.50	1.05	Fluka Analytical
Acide nitrique	HNO_3	63.01	65.00	1.40	Riedel-de Haën
Éthanol absolu	C_2H_6O	46.07	99.80	0.788	SIGMA-ALDRICH

III.4.2. Protocole expérimental

Pour extraire la cellulose du pin sylvestre par le procédé Organosolv, nous avons suivi la méthode suivante:

Dans un ballon de 100 mL, 0.602 g de farine de bois sèche ont été ajoutés, suivis de 10 mL d'acide acétique à 80% et 1 mL d'acide nitrique à 8.5%. Le ballon était surmonté d'un réfrigérant vertical alimenté en eau. Le mélange a été chauffé dans un bain d'huile pendant environ 30 min à une température de 120°C. Après 30 min de réaction, le chauffage a été arrêté et le mélange refroidi à l'air libre. Ensuite,

l'ensemble a été filtré sous vide et le résidu restant sur le filtre a été rincé avec de l'eau distillée et de l'éthanol à 95% jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le rinçage à l'éthanol élimine toute trace d'acide et empêche la redéposition de la lignine sur les chaînes cellulosesiques. Enfin, le résidu a été séché dans une étuve à 60°C jusqu'à ce qu'un poids constant soit atteint [9,20].

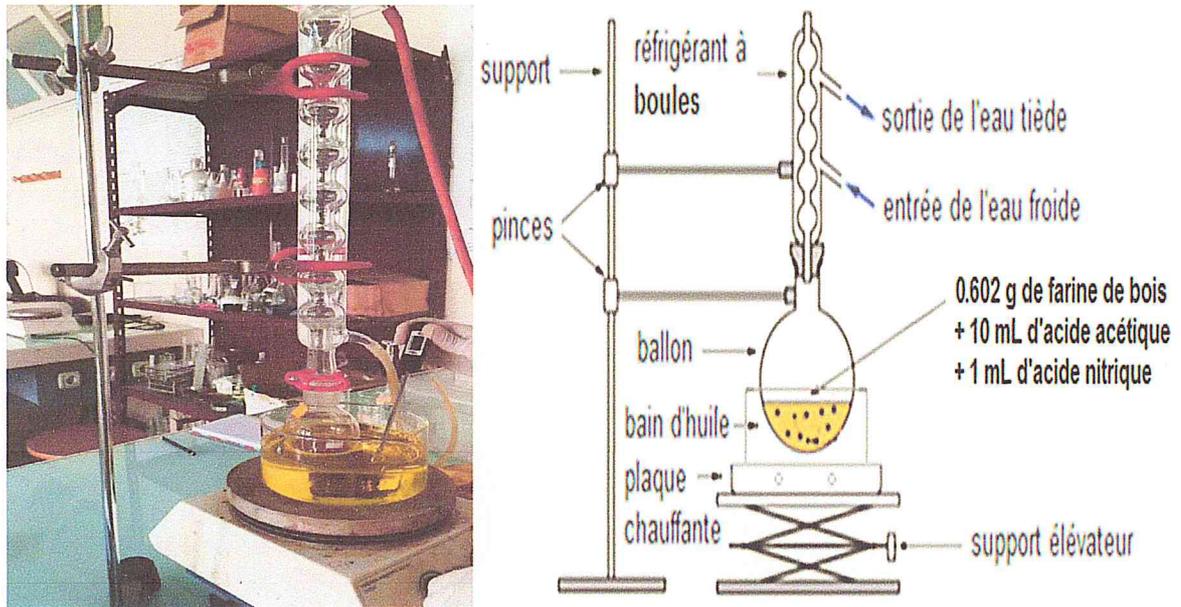


Figure III.2. Montage d'isolation de la cellulose.

III.5. Blanchiment de la cellulose

III.5.1. Produits utilisés

Le tableau (III.2) présente les produits chimiques utilisés pour le blanchiment de la cellulose.

Tableau III.2 : Liste des produits chimiques utilisés dans le blanchiment de la cellulose.

Produits utilisés	Formules chimiques	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité	Fabriquant
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34.01	33 (m/v) (110 vol.)	1.11	Panreac
Hydroxyde de sodium	NaOH	40.00	98 - 100.5	/	SIGMA-ALDRICH

III.5.2. Protocole expérimental

Le blanchiment de la cellulose avec du peroxyde d'hydrogène a été réalisé en milieu alcalin selon le protocole suivant:

Une solution constituée d'hydroxyde de sodium à 4% (m/v) et de peroxyde d'hydrogène à 5.5% (m/v) à une proportion de 1:1 (v/v) a été utilisée. Dans un bécher, les fibres cellulosiques ont été mises en suspension dans la solution d'hydroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène a été ajouté goutte à goutte. Dans cette procédure, un rapport de 1:20 (fibre:solution, m/v) a été maintenu. La quantité totale de peroxyde a été ajoutée jusqu'à 60 min de réaction. La réaction a été poursuivie pendant 30 min supplémentaires. Par conséquent, le temps total était de 90 min. La procédure de blanchiment a été réalisée à 50°C sous agitation mécanique constante. À la fin de la réaction, les fibres blanchies ont été filtrées sous vide et lavées avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elles atteignent le pH de l'eau utilisée (pH = 7.0). Après cela, le séchage a été effectué dans une étuve à une température de 50°C pendant 24 h [36,49].

III.6. Modification de la cellulose

III.6.1. Produits utilisés

Le tableau (III.3) présente les produits chimiques utilisés pour le greffage du PEG 1500 sur la cellulose.

Tableau III.3 : Liste des produits chimiques utilisés dans le greffage du PEG 1500 sur la cellulose.

Produits utilisés	Formules chimiques	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité	Fabriquant
Polyéthylène glycol 1500	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$	1400 - 1600	/	/	Panreac
Glutaraldéhyde	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100.12	25	/	BIOCHEM Chemopharma
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58.08	≥ 99	0.790 - 0.792	SIGMA-ALDRICH
Acide chlorhydrique	HCl	36.46	36.5 - 38	/	SIGMA-ALDRICH

III.6.2. Greffage de PEG 1500 sur la cellulose par l'approche « grafting-to »

Dans cette partie, le PEG 1500 a été greffé sur la cellulose en utilisant du glutaraldéhyde comme agent de réticulation et de l'acide chlorhydrique comme catalyseur. Une solution de PEG 1500 a été préparée en dissolvant 2.5 g de PEG dans 50 mL d'eau distillée à 40°C. Après dissolution complète du PEG, 0.5 g de la cellulose ont été ajoutés. Simultanément, une solution de 1.25 g de glutaraldéhyde dans 20 mL d'acétone a été préparée. Au bout d'une heure d'agitation et après refroidissement de la solution de PEG, la solution de glutaraldéhyde a été ajoutée goutte à goutte pendant environ 15 min. Un volume de 1.5 mL d'acide chlorhydrique a été ajouté à la réaction. Après 24 h de repos, la solution a été filtrée pour récupérer la poudre cellulosique greffée puis séchée à 80°C jusqu'à ce que sa masse soit constante [50].

- ❖ L'organigramme ci-dessous montre le protocole de greffage du PEG 1500 sur la cellulose:

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

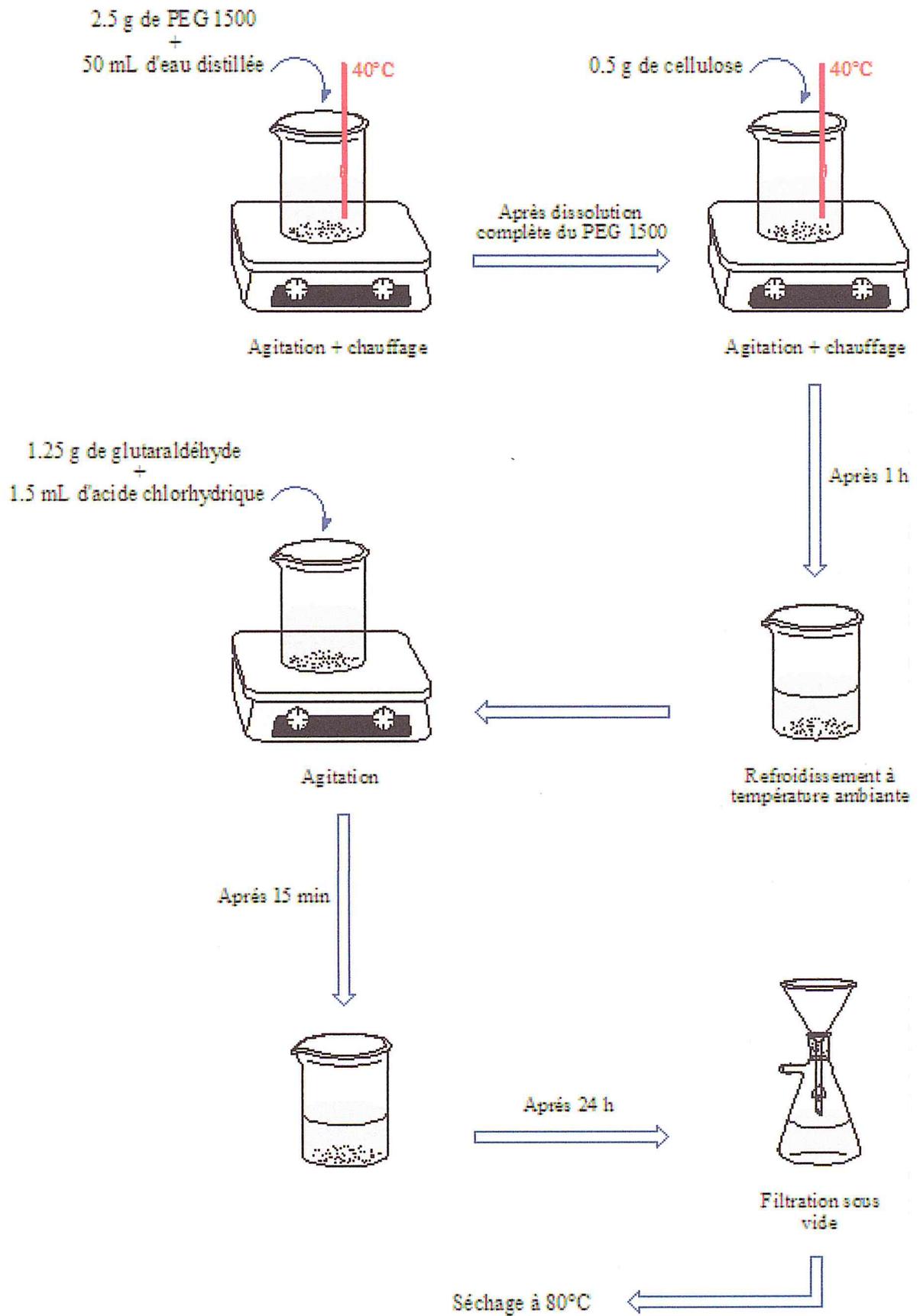


Figure III.3. Organigramme du protocole de greffage du PEG 1500 sur la cellulose.

III.7. Préparation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500

III.7.1. Produits utilisés

Le tableau (III.4) présente les produits chimiques utilisés pour la préparation des nanocomposites.

Tableau III.4 : Liste des produits chimiques utilisés dans la préparation des nanocomposites.

Produits utilisés	Formules chimiques	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité	Fabriquant
Polysulfone (Udel® P-3500 LCD MB3) (Mn = 22000)	$(C_{27}H_{22}O_4S)_n$	78000 - 84000	/	/	SOLVAY
Tétrahydrofurane	C_4H_8O	72.11	99.50	0.888 - 0.892	Panreac

III.7.2. Protocole expérimental

Des films de polysulfone dopés avec différentes concentrations de nanoparticules de cellulose et / ou de cellulose-g-PEG 1500 (0, 1, 3, 5, 7 et 9% en poids) ont été préparés selon le protocole suivant:

Les nanoparticules de cellulose ont été dispersées dans le tétrahydrofurane pendant 1 h à température ambiante sous agitation. Par ailleurs, le polysulfone a été dissous dans le tétrahydrofurane à une température comprise entre 50 et 55°C. La quantité correspondante aux nanoparticules en suspension a été mélangée avec la solution de polysulfone. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 1 h. Les films ont été obtenus en coulant le mélange dans des boîtes de Pétri en verre qui ont ensuite été placées dans une étuve pendant environ 20 mn à 70°C pour permettre l'évaporation du solvant.

- ❖ L'organigramme ci-dessous montre la préparation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500 dopés à 1% :

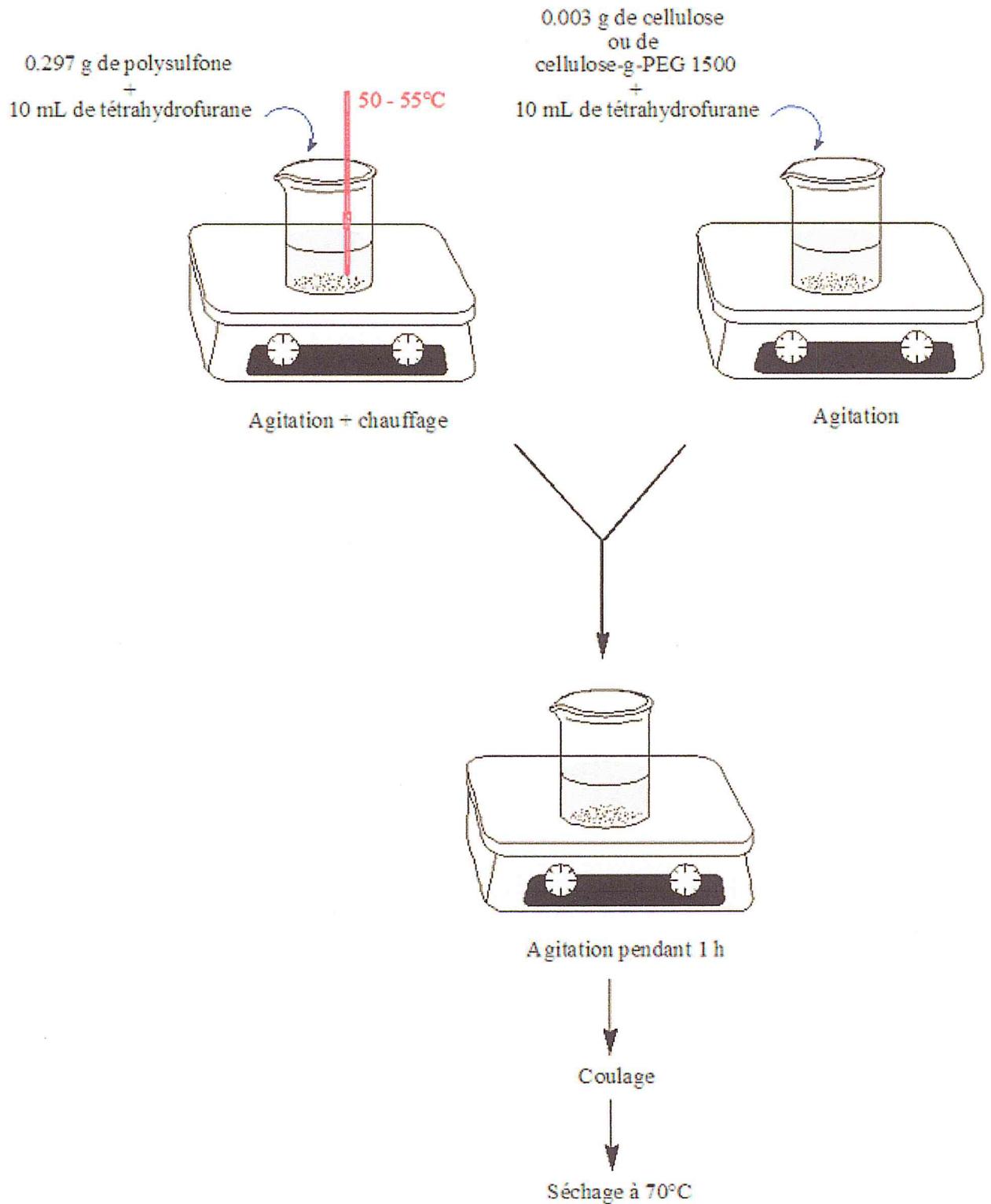


Figure III.4. Organigramme du protocole de préparation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500 dopés à 1%.

- ❖ La figure ci-dessous montre les films PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500 dopés à 1% :

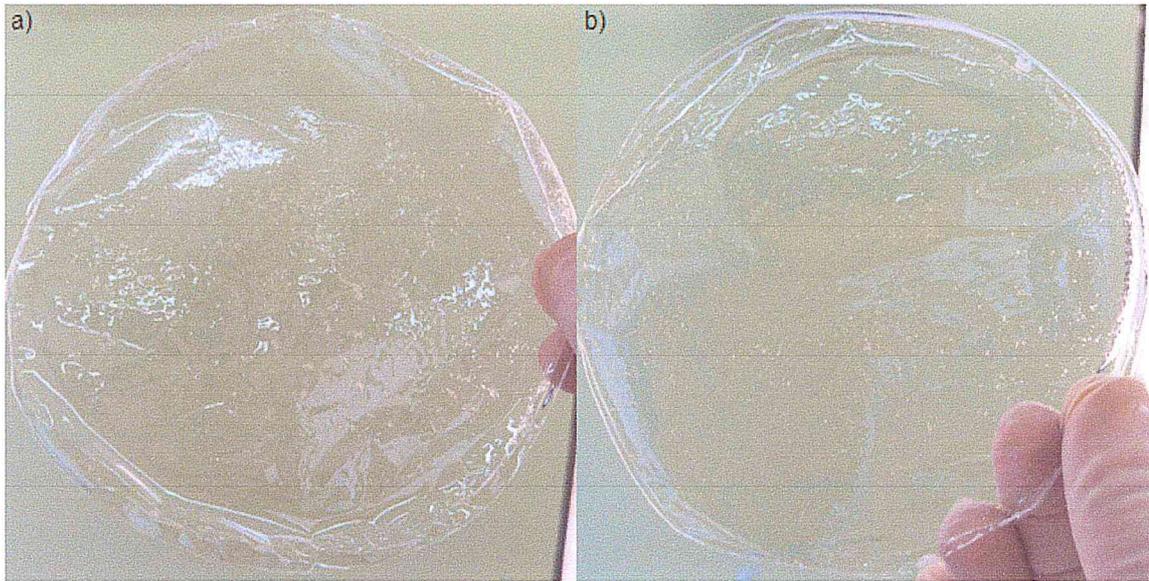


Figure III.5. Films PSU/cellulose (a) et PSU/cellulose-g-PEG 1500 (b) dopés respectivement à 1%.

Le tableau (III.5) présente les nanocomposites préparés avec différentes concentrations de nanoparticules de cellulose et de cellulose-g-PEG 1500 dans le tétrahydrofurane.

Tableau III.5 : Nanocomposites préparés avec différentes concentrations de nanoparticule de cellulose et de cellulose-g-PEG 1500 dans le tétrahydrofurane.

	Polysulfone (g)	Cellulose et cellulose-g-PEG	Tétrahydrofurane (mL)
0%	0.3	0	20
1%	0.297	0.003	20
3%	0.291	0.009	20
5%	0.285	0.015	20
7%	0.279	0.021	20
9%	0.273	0.027	20

Chapitre IV
Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats de l'extraction et de la modification de nanoparticules de cellulose ainsi que de la préparation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500.

IV.2. Détermination du taux d'humidité

Afin de déterminer le taux d'humidité, nous avons pris 5 g de la farine de bois. Cette farine est séchée dans l'étuve. Après plusieurs opérations de séchage/pesage, la masse sèche obtenue est d'environ 4.53 g.

Le taux d'humidité (H) de l'échantillon de pin sylvestre est calculé à partir de la loi citée précédemment (III.3):

$$H = \frac{m_f - m_{fs}}{m_f} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

Où,

m_f : masse de la farine du bois;

m_{fs} : masse de la farine du bois séchée.

D'après nos résultats, le taux d'humidité est évalué à 9.40%.

IV.3. Rendement de la cellulose par rapport à la masse lignocellulosique

Dans le but de donner un aspect économique à notre étude, nous avons calculé le rendement de la cellulose dans la masse lignocellulosique. Le pourcentage de la cellulose a été calculé selon l'expression [51]:

$$\text{Cellulose (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

Où,

m_1 : masse de la farine de bois (g);

m_2 : masse de la cellulose (g).

À partir d'une masse lignocellulosique de 0.602 g, et après extraction, nous avons obtenu une masse de cellulose d'environ 0.300 g. Le pourcentage de la cellulose obtenu est de l'ordre de presque 50%. Ce pourcentage indique que le procédé Organosolv permet de récupérer environ la moitié de la masse lignocellulosique.

En se basant sur ce résultat, nous pouvons conclure que notre procédé d'extraction est économique.

IV.4. Caractérisation du substrat cellulosique

IV.4.1. Caractérisation infrarouge

La figure (IV.1) montre les spectres infrarouges du pin sylvestre et de la cellulose extraite de ce pin.

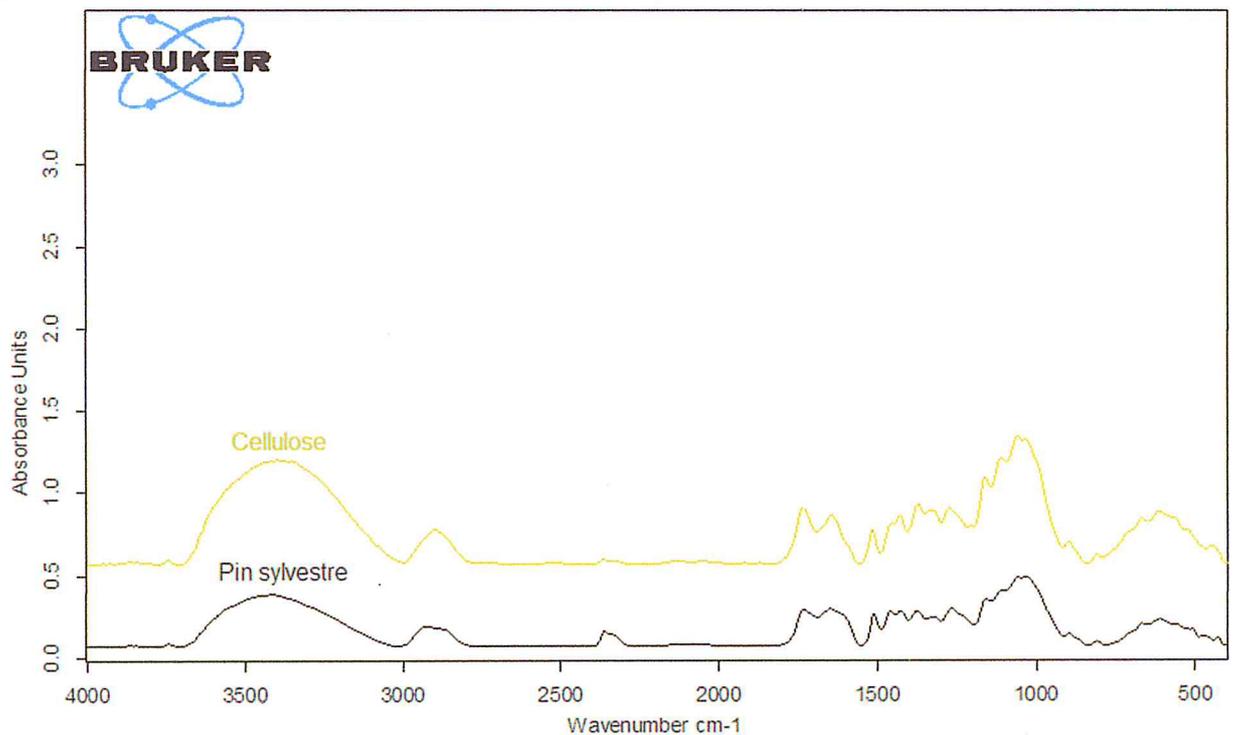


Figure IV.1. Spectres infrarouges du pin sylvestre et de la cellulose.

La large bande d'absorption située à 3377 cm^{-1} a été observée dans les deux spectres, ce qui correspond à la vibration d'élongation -OH du groupe -OH dans les molécules de cellulose ainsi que les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. Cette bande est plus intense pour la cellulose, ce qui signifie que la cellulose extraite contient plus de groupe -OH que le pin sylvestre. La bande à 2903 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-H et celle à 1731 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O , qui sont dues à la présence des résidus des hémicelluloses sur les chaînes cellulosiques. La bande située à 1642 cm^{-1} est attribuée à l'eau adsorbée sur la cellulose. Tous les échantillons ont été préalablement séchés avant que les spectres IRTF ne soient pris, mais, il est difficile de sécher

complètement la cellulose en raison de sa forte interaction avec l'eau. L'absorbance à 1511 cm^{-1} a été montrée dans le pin sylvestre et la cellulose. Cette absorption, due à la vibration d'élongation C=C du cycle aromatique, est caractéristique de la lignine, ce qui signifie que la lignine n'a pas été complètement éliminée au cours du procédé Organosolv et que la cellulose extraite contient encore des traces de lignine. Les bandes comprises entre $1454\text{-}1273\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations de déformation des liaisons C–H et CH₂. La bande située à 1161 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique du groupe C–O–C. Les bandes comprises entre $1110\text{-}1034\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons C–O. La bande d'absorption à 897 cm^{-1} est caractéristique des liaisons β-glycosidiques entre les unités de sucre. La bande située à 809 cm^{-1} est due à la vibration de déformation des liaisons C–H et la bande à 667 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation des groupements –OH [51,52,53].

IV.4.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La figure (IV.2) montre les diffractogrammes des rayons X du pin sylvestre et de la cellulose.

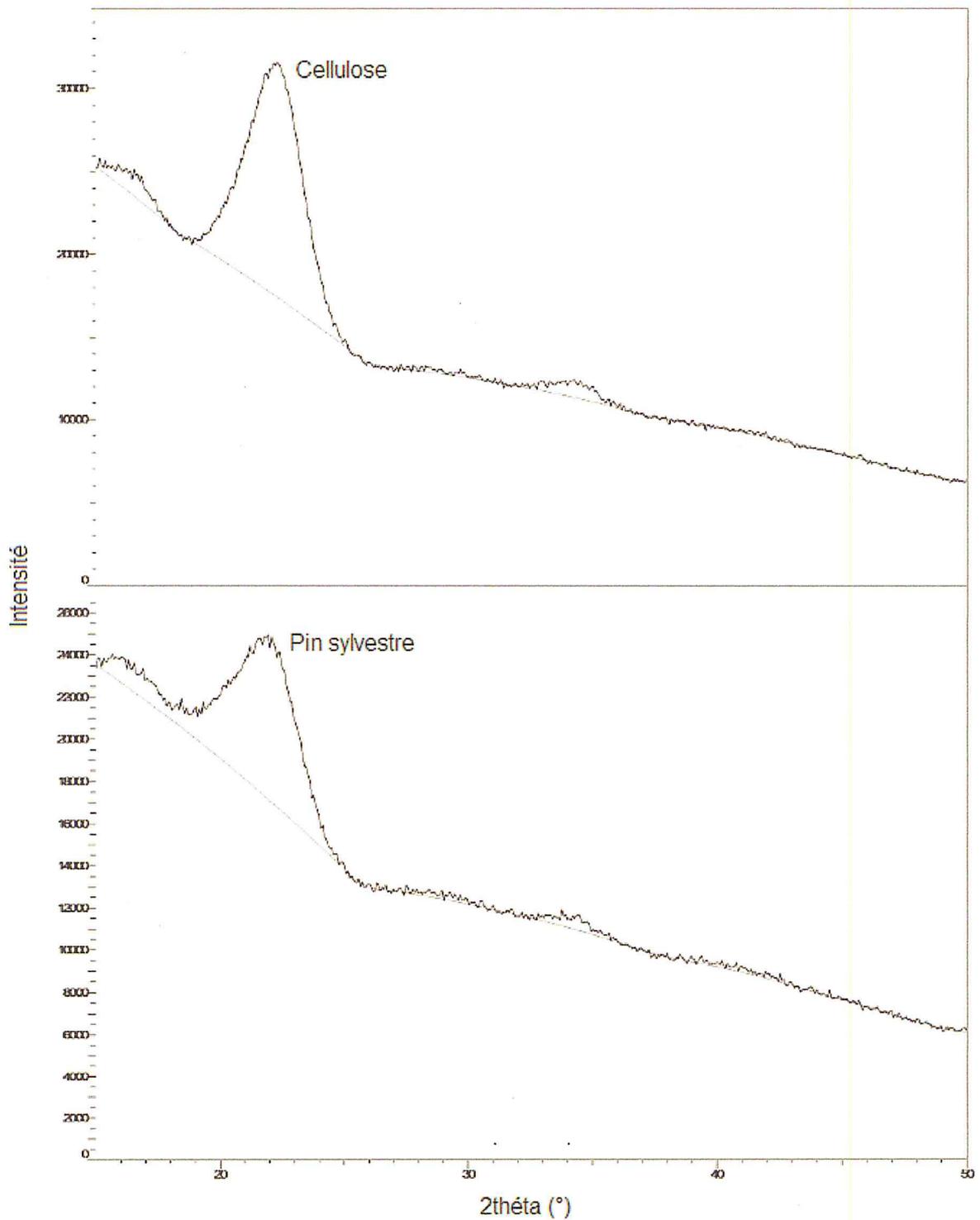


Figure IV.2. Diffractogrammes des rayons X du pin sylvestre et de la cellulose.

Les deux diffractogrammes présentent trois pics caractéristiques situés à $2\theta = 16.184^\circ$, 22.203° et 34.013° . Le pic à $2\theta = 16.184^\circ$ correspond à la diffraction du plan (110) de la cellulose amorphe, ceux à $2\theta = 22.203^\circ$ et 34.013° correspondent respectivement aux diffractions des plans (002) et (004) et sont attribués à la forme cristalline de la cellulose [54].

➤ **Indice de cristallinité**

L'indice de cristallinité (CrI) est obtenu par la méthode empirique proposée par Segal et al. [55] en utilisant l'équation suivante:

$$\text{CrI} = \frac{I_{(002)} - I_{(\text{am})}}{I_{(002)}} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

Où,

$I_{(002)}$: intensité maximale du pic de diffraction du plan (002);

$I_{(\text{am})}$: intensité diffusée par la phase amorphe de l'échantillon.

L'indice de cristallinité obtenu pour le pin sylvestre et la cellulose était respectivement de 6.631% et 19.996%. À partir de ces valeurs, nous observons une augmentation de la cristallinité due à l'élimination de l'hémicellulose et de la lignine, qui existaient dans les régions amorphes, conduisant au réalignement des molécules de cellulose. Ce résultat montre que la structure de la cellulose est plus ordonnée que celle du pin sylvestre [54].

➤ **Taille moyenne des cristallites de cellulose**

La taille moyenne (L) des cristallites de cellulose est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002) en utilisant la loi de Scherrer [56]:

$$L = \frac{k \times \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (4)$$

Où,

k: constante de valeur 0.94;

λ : longueur d'onde du rayon diffractant;

β : largeur à mi-hauteur du pic (002) (en °);

θ : angle de Bragg (angle de diffraction) du pic (002).

Les valeurs numériques sont les suivantes: $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, $\beta = 1.32^\circ$ et $\theta = 11.1015^\circ$.

La taille moyenne des cristallites de cellulose est d'environ 6.5765 nm.

Selon Poletto et al. [56] les indices de cristallinité augmentent avec l'augmentation de la taille des cristallites, car la surface des cristallites correspondant aux régions cellulosiques amorphes diminue.

Les résultats obtenus à partir de l'indice de cristallinité de la cellulose et de la taille des cristallites ont montré la diminution de l'indice de cristallinité en corrélation avec la diminution de la taille, ce qui est associé à une augmentation des régions amorphes.

IV.5. Blanchiment de la cellulose

Afin d'éliminer la lignine résiduelle présente sur les chaînes cellulosiques, un blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin a été effectué. Après ce traitement, un changement d'aspect a été observé (figure IV.3), ce qui signifie que la cellulose a été dégradée. Cette dégradation peut être due aux conditions opératoires telles que le pH, la température, le temps, les concentrations chimiques et la consistance de la suspension de fibres blanchie (quantité de fibres blanchies par rapport au volume de liquide). Pour obtenir le degré de blanchiment souhaité et minimiser les dommages causés à la fibre de cellulose, ces facteurs doivent être optimisés [57].

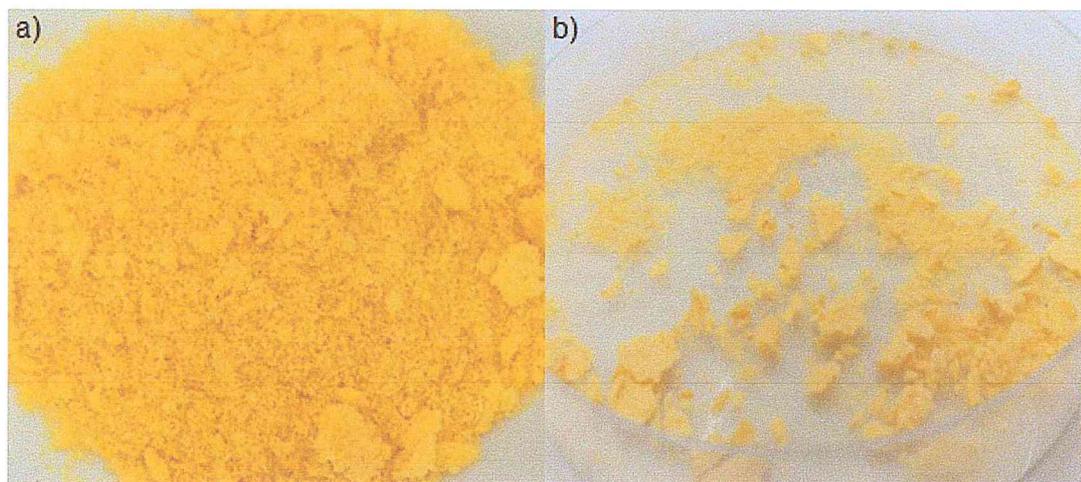


Figure IV.3. Photographie de cellulose (a); après blanchiment au peroxyde d'hydrogène (b).

IV.6. Greffage de PEG sur la cellulose

IV.6.1. Réaction de greffage du PEG sur la cellulose

La réaction de greffage chimique du PEG sur les chaînes cellulose est présentée ci-dessous:

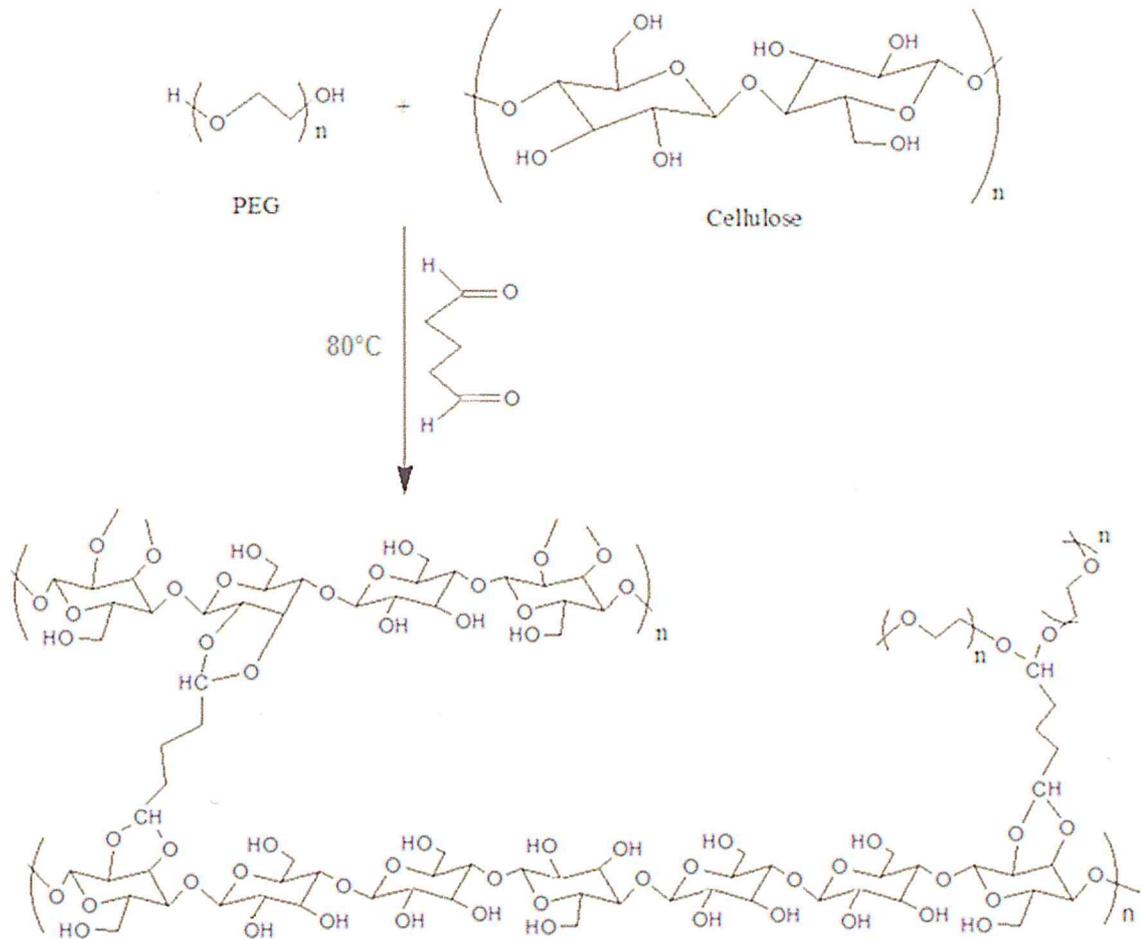


Figure IV.4. Représentation schématique de la réaction de greffage du PEG sur la cellulose [50].

IV.6.2. Caractérisation infrarouge

La figure (IV.5) montre les spectres infrarouges de la cellulose, du PEG 1500 et du copolymère cellulose-g-PEG 1500.

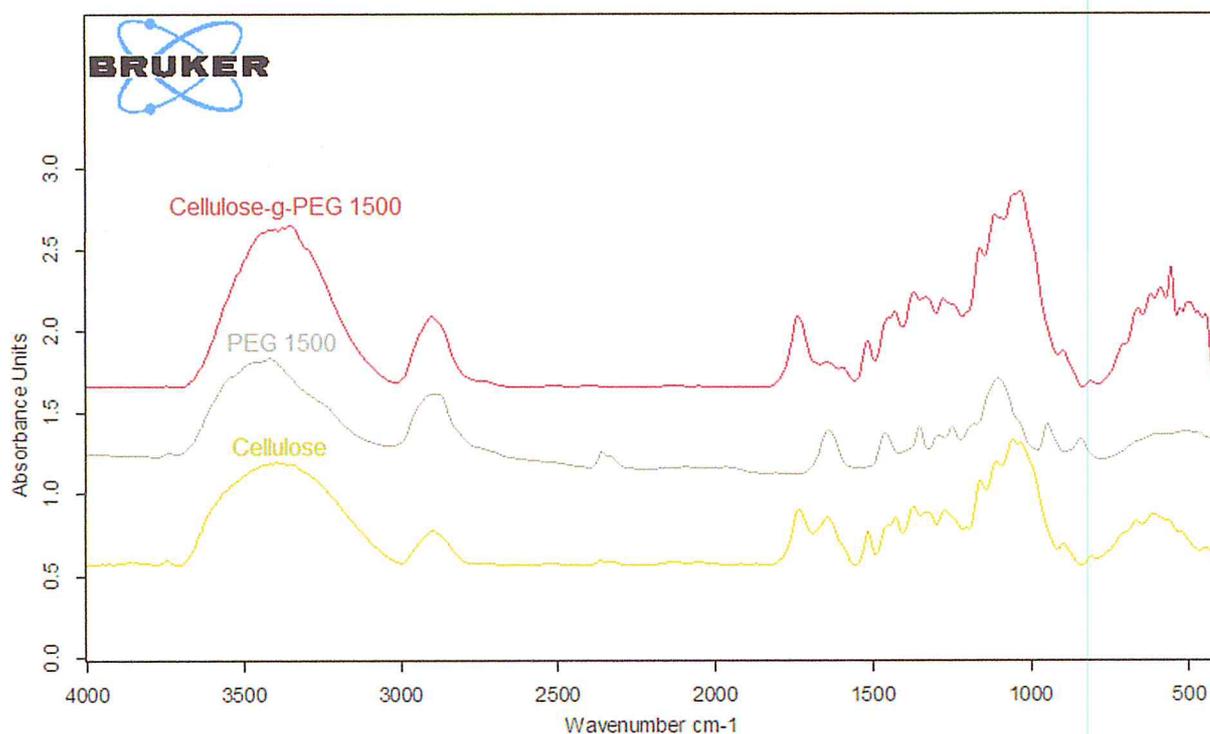


Figure IV.5. Spectres infrarouges de la cellulose, de PEG 1500 et de cellulose-g-PEG 1500.

Le spectre du PEG 1500 montre une bande d'absorption à 3417 cm^{-1} qui caractérise la vibration d'élongation des groupements -OH . Les bandes correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons -CH_2 et -CH_3 sont situées à 2903 cm^{-1} tandis que celles de déformation sont situées à 1460 cm^{-1} et 1353 cm^{-1} , respectivement. Les bandes à 1103 cm^{-1} et 949 cm^{-1} sont dues, respectivement, à des vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C-O-C .

En comparant le spectre de la cellulose avec celui du cellulose-g-PEG 1500, nous observons un léger déplacement des bandes. La bande relative au groupement fonctionnel -OH passe de 3377 cm^{-1} à 3352 cm^{-1} . La bande de vibration d'élongation des groupes C-H se déplace à 2899 cm^{-1} . La bande d'élongation de la liaison C-O-C passe de 1161 cm^{-1} à 1158 cm^{-1} et la bande caractéristique du groupement C-O passe de 1058 cm^{-1} à 1037 cm^{-1} . Ces changements sont dus aux différentes interactions entre la cellulose et le PEG.

La petite bande située à 1271 cm^{-1} dans le spectre de la cellulose s'est déplacée vers 1278 cm^{-1} en tant que bande significative dans le spectre du cellulose-g-PEG 1500. Cette bande est due à la formation de liaisons hémiacétaliques entre les

groupes aldéhydes du glutaraldéhyde et les groupes –OH de la cellulose et du PEG.

Il n'y avait pas de diminution significative du signal correspondant aux fonctions –OH qui apparaissent autour de 3352 cm^{-1} . Cela peut être attribué au nombre modeste de fonctions –OH consommées pendant la modification de surface, à comparer avec la quantité totale de groupes –OH disponibles dans la cellulose. En fait, la diminution du nombre de groupes –OH de la cellulose confirme la réticulation chimique de la cellulose avec le glutaraldéhyde et le PEG.

L'augmentation des intensités des bandes situées à 2899 , 1158 et 1037 cm^{-1} , provenant des vibrations d'élongation C–H, C–O–C et C–O, respectivement, dans le spectre du cellulose-g-PEG 1500 indique la contribution des polymères attachés et donc la modification réussie de la cellulose.

La légère augmentation de l'intensité de la bande de vibration des groupements carbonyles C=O située à 1735 cm^{-1} peut être due à la présence de traces de glutaraldéhyde dans le copolymère cellulose-g-PEG 1500. La diminution de la bande attribuée à l'eau est due à l'élimination des molécules d'eau adsorbées à la surface de la cellulose lors de la synthèse du copolymère.

IV.7. Caractérisation des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG 1500

IV.7.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations de différents grossissements ($10\text{ }\mu\text{m}$ et $50\text{ }\mu\text{m}$) des nanocomposites dopés à différentes concentrations (1% et 7%) de cellulose et de cellulose-g-PEG sont présentées dans les figures ci-dessous.

Des points blancs de différentes tailles apparaissent sur les nanocomposites. Ces points correspondant aux nanoparticules de cellulose incorporées dans la matrice de polysulfone. La quantité de ces points augmente avec la concentration de nanoparticules.

La figure (IV.6) montre des points blancs dispersés de manière non homogène dans la matrice de polysulfone. Les micrographies (a, b et c) indiquent la présence de nanoparticules agglomérées irrégulièrement. Un agrégat de grande taille

(244.8 μm de longueur et 62.10 de largeur) a été observé dans la micrographie (d).

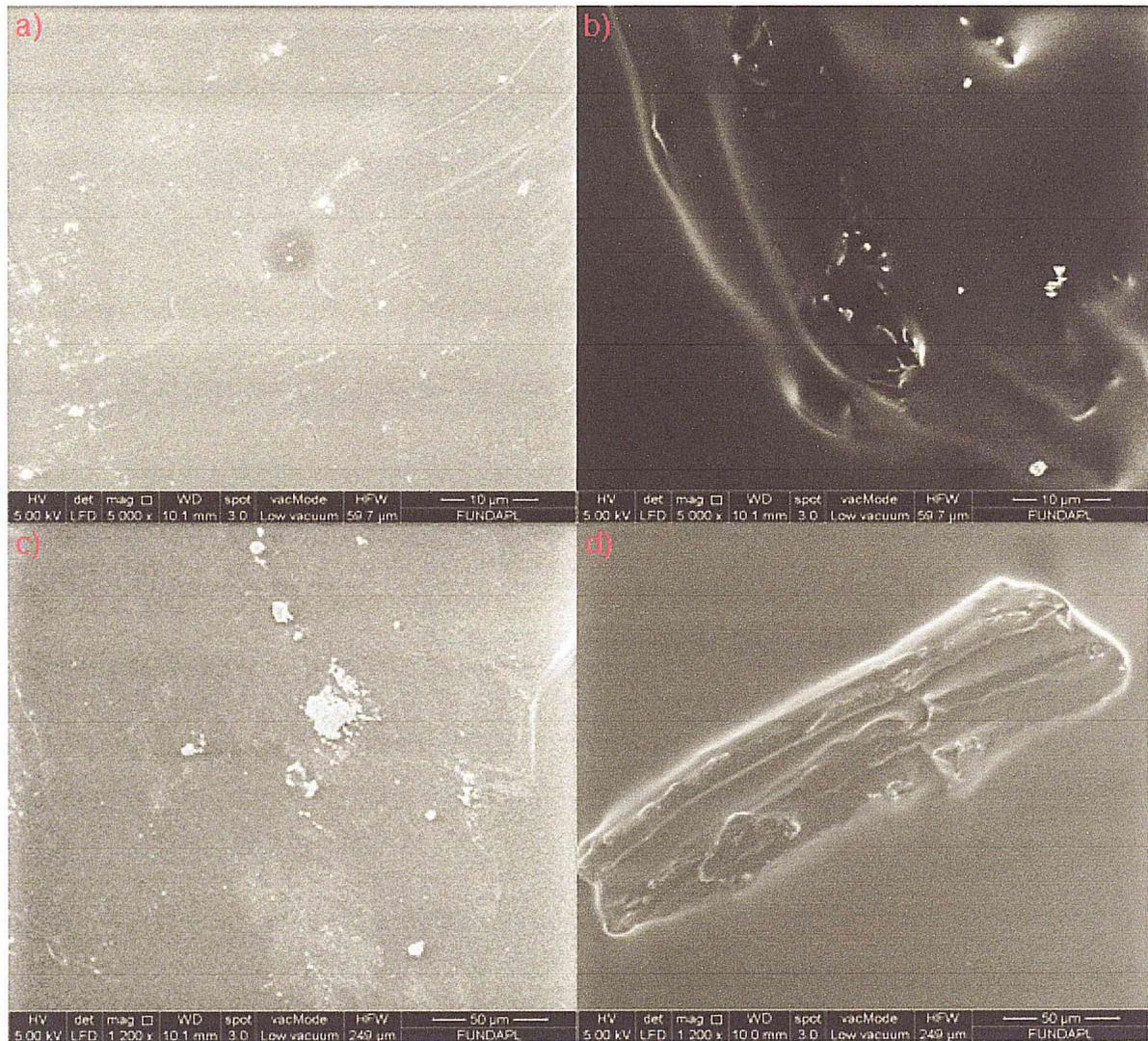


Figure IV.6. Micrographies MEB de PSU/cellulose dopé à 1% (a et c) et PSU/cellulose dopé à 7% (b et d) avec divers grossissements: (a et b) 10 μm ; (c et d) 50 μm .

La figure (IV.7) montre des points blancs dispersés de manière homogène dans la matrice de polysulfone. Les micrographies (a et b) indiquent la présence de nanoparticules agglomérées irrégulièrement alors que dans (c et d) la dispersion semble meilleure. Les micrographes à 1% en cellulose montrent une meilleure dispersion des nanoparticules de cellulose dans la matrice PSU par rapport à l'échantillon dopé à 7% en cellulose. À haute résolution (10 μm), nous remarquons la présence de plus d'agglomérat sur l'échantillon dopé à 7%. Cela peut être dû à la forte interaction entre les molécules de cellulose. La taille des particules varie

entre 0.05 à 1 μm sur le micrographe dopé à 1%. La densité de la cellulose (figure IV.7.b) est très consistante par rapport à l'échantillon dopé à 1% en cellulose. L'échantillon à 1% présente une bonne dispersion de la cellulose par rapport à l'échantillon dopé à 7% en cellulose.

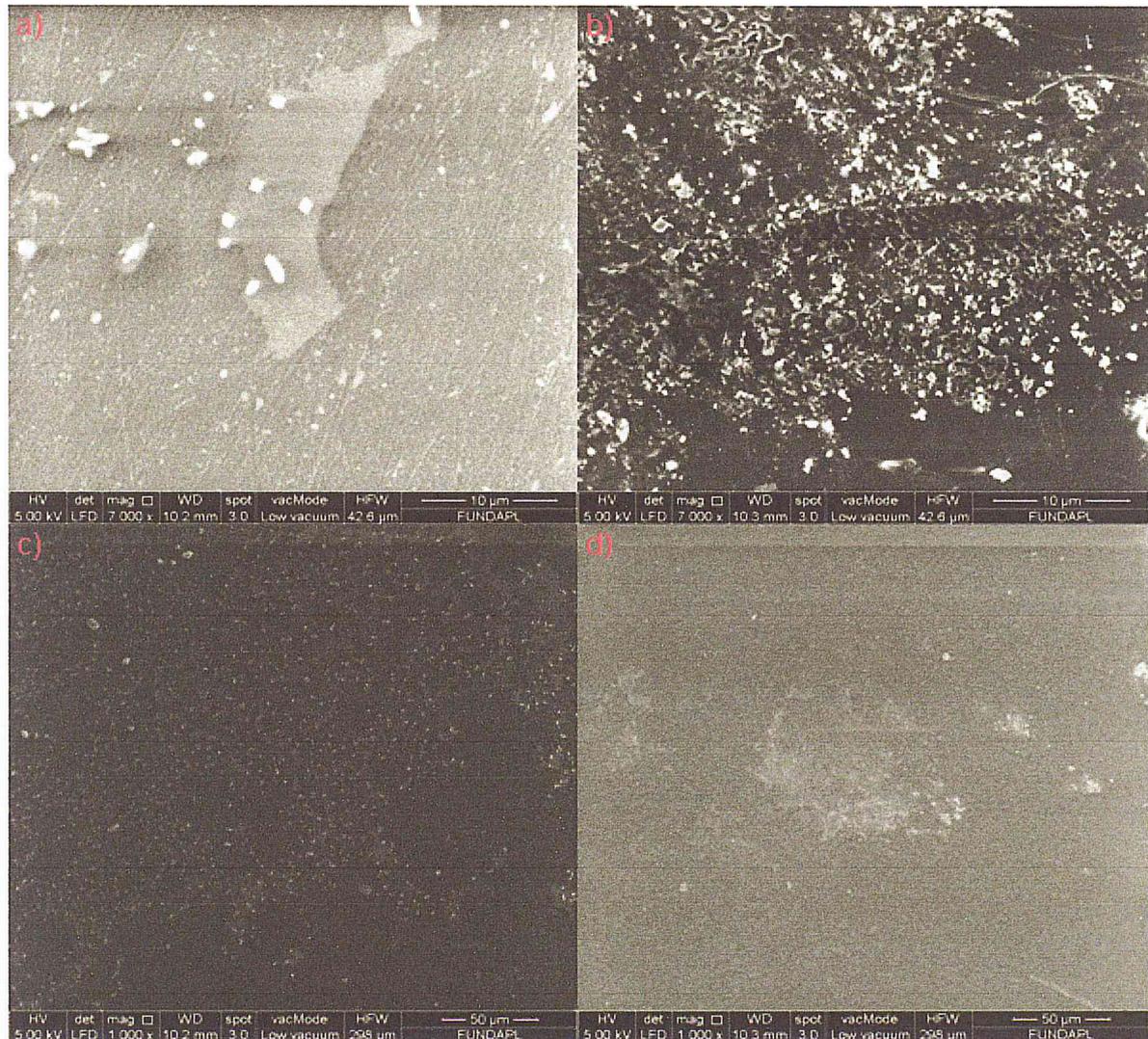


Figure IV.7. Micrographies MEB de PSU/cellulose-g-PEG dopé à 1% (a et c) et PSU/cellulose-g-PEG dopé à 7% (b et d) avec divers grossissements: (a et b) 10 μm ; (c et d) 50 μm .

Les micrographies (b, d, f et h) de la figure (IV.8) montrent que les nanocomposites greffés PSU/cellulose-g-PEG présentent une dispersion beaucoup plus homogène que ceux des PSU/cellulose. Cela peut être expliqué par l'efficacité du greffage sur la dispersion de la cellulose dans la matrice polymérique. Le greffage diminue significativement l'interaction entre les particules celluloses.

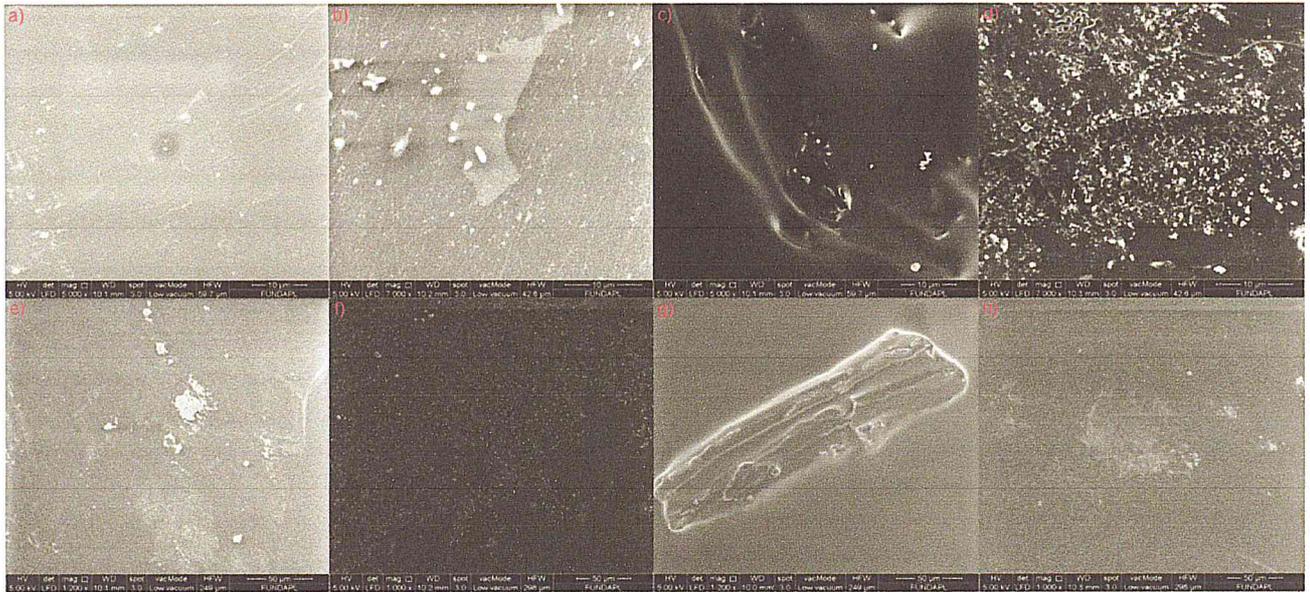


Figure IV.8. Micrographies MEB de PSU/cellulose dopé à 1% (a et e), PSU/cellulose-g-PEG dopé à 1% (b et f), PSU/cellulose dopé à 7% (c et g) et PSU/cellulose-g-PEG dopé à 7% (d et h) avec divers grossissements: (a, b, c et d) 10 µm; (e, f, g et h) 50 µm.

Le nanocomposite PSU/cellulose dopé à 7% présente une forte agglomération, justifiée par la présence de gros agrégats (figure IV.8.g), indiquant une mauvaise compatibilité entre les composants du nanocomposite.

Une diminution significative de l'agglomération et une meilleure dispersion ont été observées dans le cas des nanocomposites PSU/cellulose-g-PEG indiquant la bonne adhésion des nanoparticules de cellulose-g-PEG dans la matrice polymère.

La concentration affecte largement le phénomène d'agglomération des nanoparticules dispersées dans la matrice polymère, de sorte que l'agglomération devient beaucoup plus importante lorsque la concentration augmente.

L'agglomération des nanoparticules de cellulose peut être due aux interactions de type liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles de la cellulose. Dans le cas des nanocomposites greffés (cellulose-g-PEG), l'agglomération diminue sensiblement par rapport aux nanocomposites non greffés mais elle existe toujours en raison du faible greffage du PEG sur la cellulose. L'agglomération observée dans tous les échantillons (greffés et non-greffés) peut être liée à leur préparation, à la méthode de séchage et à la vitesse d'évaporation du solvant (THF). Ce problème sera le challenge dans nos prochaines études.

IV.7.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (X-EDS)

La figure (IV.9) montre le spectre élémentaire de l'EDX de l'échantillon PSU/cellulose-g-PEG. Selon les analyses élémentaires, nous avons observé les éléments suivants: C, S et O dans le spectre EDX. Ces éléments sont attribués au nanocomposite de PSU/cellulose-g-PEG et prouvent sa bonne composition.

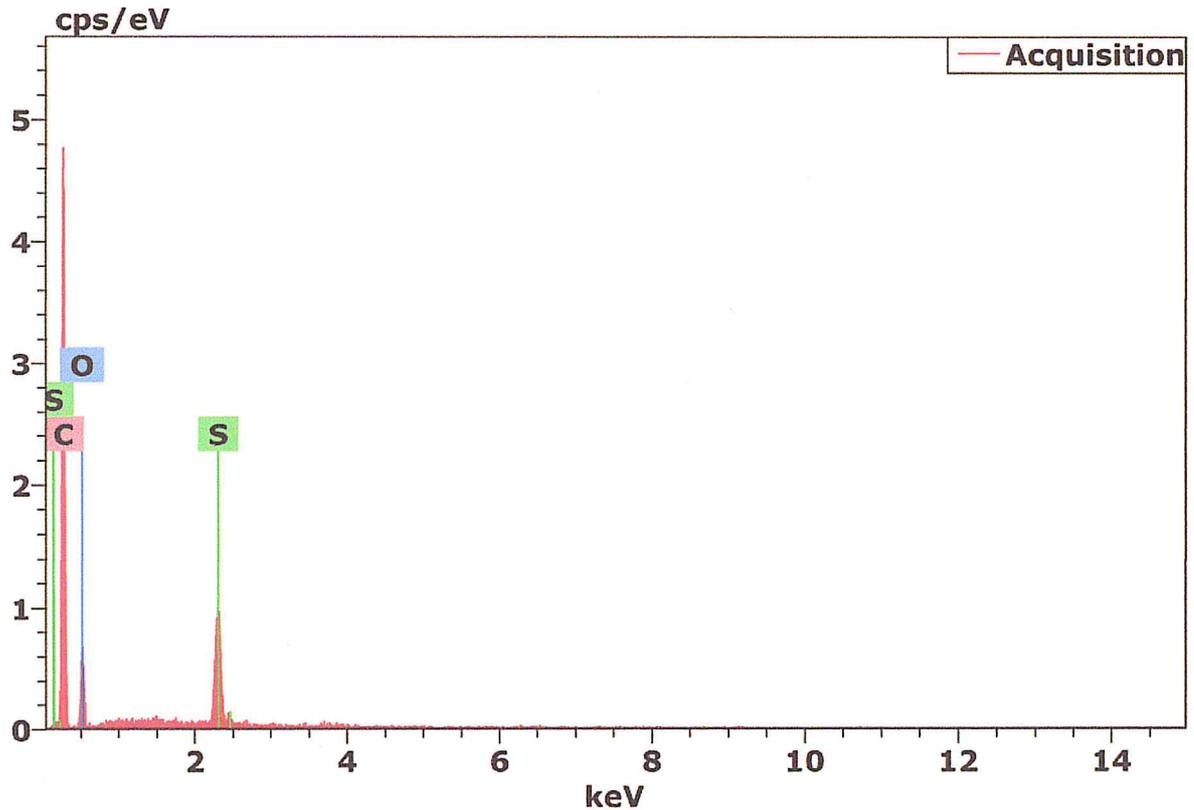


Figure IV.9. Spectre EDX du nanocomposite PSU/cellulose-g-PEG.

Le tableau (IV.1) montre les éléments présents dans le nanocomposite PSU/cellulose-g-PEG.

Tableau IV.1. Les éléments présents dans le nanocomposite PSU/cellulose-g-PEG.

Élément	Séries	C norme.	C Atome.
Carbone	K-séries	73.92	81.50
Soufre	K-séries	7.44	3.07
Oxygène	K-séries	18.65	15.43
Total		100.00	100.00

Le carbone et l'oxygène existent dans l'ensemble des constituants du nanocomposite (cellulose, PEG et PSU). Le soufre existe seulement dans le PSU, c'est pour cette raison qu'il existe avec de faible quantité.

IV.7.3. Propriétés optiques des nanocomposites

La figure (IV.10) présente les spectres de transmittance optique des échantillons dopés par les différentes concentrations de la charge cellulosique, dont la gamme spectrale s'étend de 300 nm à 800 nm. La figure (IV.10.a) présente les nanocomposites non greffés (PSU/cellulose). Par contre, la figure (IV.10.b) présente les nanocomposites greffés (PSU/cellulose-g-PEG).

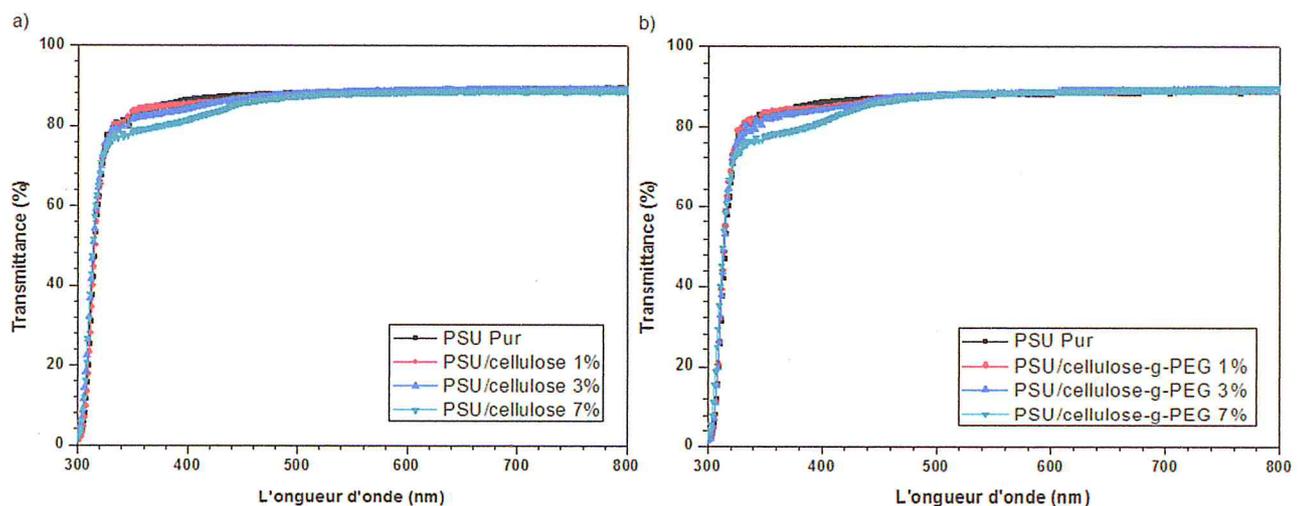


Figure IV.10. Transmittance optique des nanocomposites (a) PSU/cellulose et (b) PSU/cellulose-g-PEG, dopés avec différentes concentrations (0, 1, 3 et 7%).

Les spectres de transmittance (figure IV.10. a et b) ont montré que le PSU présente une transparence élevée par rapport aux nanocomposites et atteint un maximum de transmittance de 89.50% à une longueur d'onde d'environ 800 nm.

Pour les échantillons dopés par la cellulose non greffée, la transmittance a une valeur initiale de 1.7% à 1.2% à 300 nm pour les nanocomposites contenant 1% à 7% de cellulose non greffée, respectivement. Cette transmittance augmente avec l'augmentation de la longueur d'onde pour atteindre un maximum de 89% à 88.6% à 800 nm. En revanche, pour les échantillons dopés par la cellulose greffée, la transmittance diminue de 2.1% à 1.3% à 300 nm et de 89.4% à 89% à 800 nm.

L'incorporation de nanoparticules de cellulose dans la matrice de PSU affecte la transmittance optique des nanocomposites. La transmittance diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de cellulose. Les résultats obtenus montrent que les nanocomposites greffés (PSU/cellulose-g-PEG) présentent une meilleure transmittance par rapport aux nanocomposites non greffés (PSU/cellulose).

Lorsque la concentration des nanoparticules est de 1%, la transmittance est peu influencée. La transmission diminue avec l'augmentation du taux des nanoparticules dans les nanocomposites dopés de 3% à 7%. Cette diminution peut être due à l'agglomération des nanoparticules dans la matrice polymérique et qui ont influencé légèrement la microstructure du PSU.

D'après la littérature, trois facteurs principaux ont influencé la transmittance des nanocomposites, notamment la cristallinité de la matrice, la taille et l'état de dispersion de la charge. La cristallinité joue un rôle important dans la transmittance de la matrice, de sorte que la plus faible cristallinité entraîne une meilleure transmittance [58]. Il a été également montré dans des études antérieures que la transmittance élevée des films à base de nanoparticules de cellulose est due à leur petite taille par rapport à la longueur d'onde de la lumière [1].

La forte transmittance des nanocomposites PSU/cellulose et PSU/cellulose-g-PEG dans le domaine visible peut être due à la faible cristallinité du PSU, à la petite taille des nanoparticules de cellulose ou à la bonne dispersion des renforts dans la matrice PSU.

La transmittance des nanocomposites à 300 nm est d'environ 1.2% à 2%, ce qui signifie que ces nanocomposites peuvent être considérés comme des matériaux protecteurs contre le rayonnement UV. Leur transmittance dans le visible est supérieure à 86%, ce qui leur permet d'être utilisés dans le domaine de la construction urbaine.

IV.8. Conclusion

En élaborant ce travail, nous avons obtenu les résultats suivants:

- ❖ Le pin sylvestre utilisé pour l'extraction de la cellulose présente un taux d'humidité (H) de 9.40%.
- ❖ Le pourcentage de cellulose obtenu après l'avoir isolé du pin sylvestre représente environ la moitié de la masse lignocellulosique.
- ❖ La réussite de l'extraction de la cellulose par le procédé Organosolv a été démontrée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- ❖ Les diffractogrammes des rayons X du pin sylvestre et de la cellulose présentent trois pics caractéristiques situés à $2\theta = 16.184^\circ$, 22.203° et 34.013° . L'indice de cristallinité obtenu pour le pin sylvestre et la cellulose était respectivement de 6.631% et 19.996% et la taille moyenne des cristallites de cellulose est d'environ 6.5765 nm.
- ❖ Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin nous a causé une dégradation de la cellulose.
- ❖ La réussite de la modification de surface de la cellulose par l'approche « grafting-to » a été confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- ❖ Les micrographies MEB montrent que les nanocomposites greffés PSU/cellulose-g-PEG présentent une dispersion beaucoup plus homogène que ceux des PSU/cellulose.
- ❖ Les analyses élémentaires de l'échantillon PSU/cellulose-g-PEG montrent les éléments: C, S et O dans le spectre EDX. Ces éléments prouvent sa bonne composition.
- ❖ Les spectres de transmittance optique des échantillons dopés par les différentes concentrations de la charge cellulosique montrent que les

Chapitre IV : Résultats et discussions

nanocomposites greffés (PSU/cellulose-g-PEG) présentent une meilleure transmittance par rapport aux nanocomposites non greffés (PSU/cellulose).

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nos recherches se sont orientées sur la modification chimique de la surface d'échantillons de cellulose de pin sylvestre et sur l'élaboration des nanocomposites à base de nanocelluloses.

En premier lieu, nous avons isolé les nanocelluloses par le procédé Organosolv. Cette opération a été suivie par un blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin pour éliminer la lignine résiduelle présente sur les chaînes cellulosiques. Puis, une modification de surface de la cellulose a été effectuée en greffant du PEG 1500 sur les groupements hydroxyles de la cellulose. Cette modification a été réalisée en présence de glutaraldéhyde comme agent de réticulation et d'acide chlorhydrique comme catalyseur. En dernier, nous avons procédé à utiliser ces nanoparticules de cellulose modifiées (cellulose-g-PEG 1500) et non modifiées comme renforts dans la matrice de PSU. Le greffage du PEG sur les nanoparticules de cellulose a été utilisé dans le but de réduire l'agglomération et d'améliorer la dispersion dans la matrice du polysulfone (PSU).

Le pourcentage de cellulose obtenu après l'avoir isolé du pin sylvestre représente environ la moitié de la masse lignocellulosique. Cela confirme que ce procédé est rentable économiquement.

Les nanoparticules de cellulose extraites ont été caractérisées par IRTF, les résultats montrent la présence de bandes caractéristiques de la cellulose, ce qui signifie la réussite de l'extraction. Deux autres bandes sont également observées à 1731 cm^{-1} et 1511 cm^{-1} correspondant respectivement aux hémicelluloses et aux résidus de lignine. Les diffractogrammes des rayons X du pin sylvestre et de la cellulose présentent trois pics caractéristiques situés à $2\theta = 16.184^\circ$, 22.203° et 34.013° . L'indice de cristallinité obtenu pour le pin sylvestre et la cellulose était respectivement de 6.63% et 19.99%. À partir de ces valeurs, nous observons une augmentation de la cristallinité due à l'élimination de l'hémicellulose et de la lignine, qui existaient dans les régions amorphes. La taille moyenne des cristallites de cellulose est d'environ 6.5765 nm. Les résultats obtenus à partir de l'indice de cristallinité de la cellulose et de la taille des cristallites ont montré la diminution de l'indice de cristallinité en corrélation avec la diminution de la taille, ce qui est associé à une augmentation des régions amorphes.

La spectroscopie IRTF a montré la réussite de la modification de surface de la cellulose par l'approche « grafting-to ». Cela a été confirmé par la présence d'une petite bande située à 1278 cm^{-1} correspondant à la formation de liaisons hémiacétaliques entre les groupes aldéhydes du glutaraldéhyde et les groupes –OH de la cellulose et du PEG 1500. La modification a également été confirmée par la légère diminution du signal correspondant aux fonctions –OH qui est due à la réticulation chimique entre la cellulose, le glutaraldéhyde et le PEG 1500. L'augmentation des intensités des bandes situées à 2899 , 1158 et 1037 cm^{-1} , provenant des vibrations d'élongation C–H, C–O–C et C–O, respectivement, dans le spectre du cellulose-g-PEG 1500 indique la contribution des polymères attachés.

L'analyse microscopique (MEB) a révélé que la dispersion de cellulose-g-PEG 1500 dans le PSU était relativement plus homogène par rapport à celle de cellulose non greffée. Des agrégats importants étant observés dans le matériau, même après modification, en raison du faible greffage du PEG sur la cellulose. L'agglomération observée dans tous les échantillons (greffés et non-greffés) peut être liée à leur préparation, à la méthode de séchage et à la vitesse d'évaporation du solvant (THF). La concentration de la cellulose affecte largement le phénomène d'agglomération des nanoparticules dispersées dans la matrice de PSU, de sorte que l'agglomération devient beaucoup plus importante lorsque la concentration augmente. Les analyses élémentaires de l'échantillon PSU/cellulose-g-PEG montrent les éléments : C, S et O dans le spectre EDX. Ces éléments prouvent la pureté de la composition de l'échantillon.

Les analyses de transmittance optique des échantillons greffés et non greffés, dopés par les différentes concentrations de la charge cellulosique, élaborées par spectrophotométrie UV-Visible, montrent que les nanocomposites greffés (PSU/cellulose-g-PEG) présentent une meilleure transmittance par rapport aux nanocomposites non greffés (PSU/cellulose). La transmittance des nanocomposites à 300nm est d'environ 1.2% à 2% , ce qui signifie que ces nanocomposites peuvent être considérés comme des matériaux protecteurs contre le rayonnement UV. Leur transmittance dans le visible est supérieure à 86% , ce qui leur permet d'être utilisés dans le domaine de la construction urbaine.

Références bibliographiques

- [1] Ben Hamou, K., "Extraction de Nanofibrilles de Cellulose à Structure et Propriétés Contrôlées : Caractérisation, Propriétés Rhéologiques et Application Nanocomposites", Thèse de doctorat, UGA et UCA, (Octobre 2015), 236 p.
- [2] Mondal, S., "Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials", Carbohydrate Polymers, V. 163, n° , (May 2017), 301 - 316.
- [3] Börjesson, M. and Westman, G., "Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties", in: Poletto, M. and Ornaghi H.L. (eds) Cellulose: Fundamental Aspects and Current Trends, Ch. 7, InTech, (2015), 159 - 191.
- [4] Virkutyte, J. and Varma, R.S., "Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization", Chemical Science, V. 5, n° 2, (2011), 837 - 846.
- [5] OCDE, "Répertoire des organes de l'OCDE", OCDE, (2011), 612 p.
- [6] Schmidt, K.F., "Project on Emerging Nanotechnologies", in: American Chemical Society Meeting, Woodrow Wilson International Center for Scholars and The Pew Charitable Trusts, Washington DC, (March 2006).
- [7] Ducheyne, P., Healy, K.E., Hutmacher, D.W., Grainger, D.W. and Kirkpatrick, C.J., "Comprehensive Biomaterials: Metallic, Ceramic and Polymeric Biomaterials", V. 1, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, (2011), 3672 p.
- [8] Bracmort, K., "Biomass: Comparison of Definitions in Legislation", Congressional Research Service, University of North Texas: Denton, TX, USA, (January 2015), Report 7 - 5700, R40529.
- [9] Meullemiestre, A., "Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : Isolation des molécules extractibles puis Fabrication de charbon actif. Cas du pin maritime", Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, SI-MMEA, LaSIE, Génie des Procédés, France, (Juin 2014), 233 p.
- [10] Chen, Y., Tshabalala, M.A., Gao, J., Stark, N.M., Fan, Y. and Ibach, R.E., "Thermal behavior of extracted and delignified pine wood flour", Thermochemica Acta, V. 591, (September 2014), 40 - 44.

- [11] Kalia, S., Kaith, B.S. and Kaur, I., "Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology", Springer, Verlag Berlin Heidelberg, (2011), 737 p.
- [12] Navi, P. et Heger, F., "Comportement thermo-hydrromécanique du bois: Applications technologiques et dans les structures", 1^{er} ed, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse, (2005), 298 p.
- [13] Dashek, W.V., "Methods in Plant Biochemistry and Molecular Biology", CRC Press, LLC, Boca Raton, Florida, USA, (1997), 457 p.
- [14] Calvo-Flores, F.G., Dobado, J.A., Isac-García, J. and Martín-Martínez, F.J., "Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications", 1st ed, John Wiley and Sons, Ltd, USA, (2015), 506 p.
- [15] Jarrige, R., Ruckebusch, Y., Demarquilly, C., Farce, M.H. et Journet, M., "Nutrition des ruminants domestiques: Ingestion et digestion", INRA, Paris, (1995), 921 p.
- [16] Nielsen, S.S., "Food Analysis", 4th ed, Springer Science and Business Media, LLC, New York, Dordrecht, Heidelberg, London, (2010), 602 p.
- [17] Singh, B.P., "Industrial Crops and Uses", CABI, Wallingford, UK, (2010), 512 p.
- [18] Mille, G. et Louppe, D., "Mémento du forestier tropical", Quæ, Versailles, France, (2015), 1200 p.
- [19] Encyclopædia Universalis, "La forêt, un milieu menacé: (Les Dossiers d'Universalis)", Encyclopædia Universalis, France, (2016), 212 p.
- [20] Sun, R.C., "Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose", 1st ed, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2010), 300 p.
- [21] Bhat, A.H., Dasan, Y.K., Khan, I. and Jawaid, M., "Cellulosic Biocomposites: Potential Materials for Future", in: Jawaid, M., Salit, M.S. and Alothman, O.Y. (eds) Green Biocomposites: Design and Applications, Springer, Green Energy and Technology, n° 9783319493817, (2017), 69 - 100.

- [22] Carlmark, A., Larsson, E. and Malmström, E., "Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review", *European Polymer Journal*, V. 48, n° 10, (October 2012), 1646 - 1659.
- [23] Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J.T. and Perrier, S., "Cellulose modification by polymer grafting: A review", *Chemical Society Reviews*, V. 38, n° 7, (May 2009), 2046 - 2064.
- [24] Boujemaoui, A., Cobo Sanchez, C., Engström, J., Bruce, C., Fogelström, L., Carlmark, A. and Malmström, E., "Polycaprolactone Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals Surface-Modified via Covalent Grafting or Physisorption - A Comparative Study", *ACS Applied Materials and Interfaces*, V. 9, n° 40, (September 2017), 35305 - 35318.
- [25] Combette, P. et Ernout, I., "Physique des polymères: Structure, fabrication, emploi", V. 1, Presses Internationales Polytechnique, Canada, (2005), 276 p.
- [26] Chanda, M. and Roy, S.K., "Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications", CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, (2008), 432 p.
- [27] Agassant, J.F., Avenas, P., Sergent, J.P., Vergnes, B. et Vincent, M., "Mise en forme des polymères: Approche thermomécanique de la plasturgie", 4^{ème} ed, Lavoisier, Tec & doc, Paris, (2014), 848 p.
- [28] Gao, k., "Polyethylene Glycol as an Embedment for Microscopy and Histochemistry", CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida, (1993), 144 p.
- [29] Harris, J.M., "Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications", Springer Science and Business Media, LLC, New York, (1992), 385 p.
- [30] Harris, J.M. and Zalipsky, S., "Poly(ethylene glycol): Chemistry and Biological Applications", V. 680 of ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, (1997), 500 p.
- [31] Margolis, J.M., "Engineering Thermoplastics: Properties and Applications", Marcel Dekker, INC, New York, (1985), 408 p.

- [32] Loan, S., "Functionalized Polysulfones: Synthesis, Characterization, and Applications", CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, Florida, (2015), 328 p.
- [33] Black, J. and Hastings, G., "Handbook of Biomaterial Properties", 1st ed, Chapman and Hall, London, UK, (1998), 629 p.
- [34] Guglielmi, M., Kickelbick, G. and Martucci, A., "Sol-Gel Nanocomposites", Springer, New York, (2014), 227 p.
- [35] Morgan, A.B. and Wilkie, C.A., "Flame Retardant Polymer Nanocomposites", John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, (2007), 440 p.
- [36] Ditzel, F.I., Prestes, E., Carvalho, B.M., Demiate, I.M. and Pinheiro, L.A., "Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob", *Carbohydrate Polymers*, V. 157, (February 2017), 1577 - 1585.
- [37] Calvet, R., "Le Sol: Propriétés et Fonctions, Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces", France Agricole, Dunod, Paris, France, (2003), 456 p.
- [38] Ayel, J., Born, M., Germain, F., Martin-Demezil, J., Rio, D. et Wirth, J., "Lubrifiants et fluides pour l'automobile", Technip, Paris, (1998), 272 p.
- [39] Mendham, J., Denney, R.C., Barnes, J.D. et Thomas, M.J.K., "Analyse chimique quantitative de Vogel", De Boeck et Larcier, Bruxelles, (2006), 889 p.
- [40] Denis, J., Briant, J. et Hipeaux, J.C., "Physico-chimie des lubrifiants: Analyses et essais", Technip, Paris, (1997), 464 p.
- [41] Berthoumieux, J.J., "Étude pluridisciplinaire de la stabilité des pentes: Application au glissement de Kenscoff-Mahotièrè (Haïti)", Thèse de doctorat, UCL, Presses universitaires de Louvain, Louvain, (Décembre 2012), 294 p.
- [42] Dillmann, P. et Bellot-Gurlet, L. "Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes", Coll. Sciences Archéologiques, Édition des Archives Contemporaines, Paris, France, (2014), 354 p.

- [43] Ahvenainen, P., Kontro, I. and Svedström, K., "Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials", *Cellulose*, V. 23, n° 2, (April 2016), 1073 - 1086.
- [44] Lynch, J., "Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: Manuel pratique de caractérisation", Technip, Paris, France, (2001), 313 p.
- [45] Prescott, L.M., Willey, J.M., Sherwood, L.M. et Woolverton, C.J., "Microbiologie", 5^{ème} ed, De Boeck Supérieur, Louvain-la-Neuve, Belgique, (2018), 1120 p.
- [46] Biémont, É., "Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale", 1^{er} ed, De Boeck Supérieur, Bruxelles, Belgique, (2008), 427 p.
- [47] Imelik, B. et Védrine, J.C., "Les techniques physiques d'étude des catalyseurs", Technip, Paris, (1988), 892 p.
- [48] Viala, D., "Contribution à l'étude des modifications anatomiques et chimiques des bois attaqués par des *Stereum*", *Ecole Nationale des Eaux et Forêts*, Nancy, France, (1963), 373 - 400 p.
- [49] Nascimento, D.M., Almeida, J.S., Dias, A.F., Figueirêdo, M.C.B., Morais, J.P.S., Feitosa, J.P.A. and Rosa, M.D.F., "A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir", *Carbohydrate Polymers*, V. 110, (September 2014), 456 - 463.
- [50] Kuru, A. and Aksoy, S.A., "Cellulose-PEG grafts from cotton waste in thermo-regulating textiles", *Textile Research Journal*, V. 84, n° 4, (July 2013), 337 - 346.
- [51] Penjumras, P., Abdul Rahman, R.B., Talib, R.A. and Abdan, K., "Extraction and Characterization of Cellulose from Durian Rind", *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, V. 2, (2014), 237 - 243.
- [52] Rosa, S.M.L., Rehman, N., De Miranda, M.I.G., Nachtigall, S.M.B. and Bica, C.I.D., "Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation", *Carbohydrate Polymers*, V. 87, n° 2, (January 2012), 1131 - 1138.

- [53] Brand, J., "Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Polymères, France, (Novembre 2016), 226 p.
- [54] Uma Maheswari, C., Obi Reddy, K., Muzenda, E., Guduri, B.R. and Varada Rajulu, A., "Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue – Cocos nucifera L.", Biomass and Bioenergy, V. 46, (November 2012), 555 - 563.
- [55] Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr., A.E. and Conrad, C.M., "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer", Textile Research Journal, V.29, n° 10, (October 1959), 786 - 794.
- [56] Poletto, M., Ornaghi Júnior, H.L. and Zattera, A.J., "Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties", Materials, V. 7, n° 9, (2014), 6105 - 6119.
- [57] U.S. Congress, Office of Technology Assessment, "Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp", U.S. Government Printing Office, Washington, DC, (May 1989), 79 p.
- [58] Deng, F., Li, M.C., Ge, X., Zhang, Y. and Cho, U.R., "Cellulose nanocrystals/poly(methyl methacrylate) nanocomposite films: Effect of preparation method and loading on the optical, thermal, mechanical, and gas barrier properties", Polymer Composites, V. 38, n° S1, (2015), E137 - E146.

