



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Par :

PATA Hervé

Sur le thème

VALORISATION DES TERPÈNES : EXTRACTION, CARACTERISATION ET APPLICATIONS

Soutenu le 18 Juillet 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. ARRAR Zoheir	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr. DERGAL Fayçal	MRA	C.R.A.P.C	Encadreur
Mr. ISSA-MADONGO	MC	Université de Bangui	Encadreur
Mr. CHIALI Anisse	MCB	ESSA Tlemcen	Co-Encadreur
Mr. ATTAR Tarik	MCA	ESSA Tlemcen	Examineur

Année Universitaire 2021-2022

A mon père PATA Narcisse

A ma mère GNIGUESSI Helene

A mes encadreurs

Dr. DERGAL Fayçal

Dr. CHIALI Anisse

Dr. ISSA-MADONGO Mathurin

A mes superviseurs

Pr. Latifa NEGADI

Dr. Worowounga Xavier

A mes frères et sœurs

A mes amis et collègues de promotion

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier le Dieu Tout Puissant, le Dieu Miséricordieux pour sa grâce dans ma vie de tous les jours.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et de Synthèse en Chimie Organique de l'université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, dont le Professeur Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM est le Directeur. Je tiens à lui adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à remercier le projet ACADEMY financée par l'Union Européenne pour sa contribution dans la formation des jeunes africains à travers son initiative. Spécialement à la coordinatrice Professeure Latifa NEGADI.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur ARRAR Zoheir de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements à Monsieur ATTAR Tarik d'avoir accepté d'examiner mon travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Mes sincères remerciements à Monsieur DERGAL Fayçal, mon encadreur qui a su me donner confiance en me laissant l'autonomie. J'ai été très marqué par sa disponibilité tout au long de ces travaux. Son expérience, ses encouragements et ses précieux conseils ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur CHIALI Anisse mon Co-encadreur d'avoir facilité mon accès au FABLAB de l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen (ESSA-Tlemcen). Il est toujours prêt à m'accorder le temps possible malgré ses multiples tâches administratives.

Je remercie également Monsieur ISSA-MADONGO Mathurin mon encadreur, pour ses conseils à distance sur les polymères et sa confiance placé en moi.

Mes sincères remerciements à toute l'équipe du Centre de Recherche en analyses Physico-Chimique (CRAPC) de m'avoir accueillie dans leur institution pour mon stage de perfectionnement et mes analyses. Merci particulier à Monsieur Fodil AOULMI pour son encadrement.

Mes remerciements vont également à l'égard de Madame Fatima MOKRI pour ses différentes formations durant mon séjour au LCSCO. Sans oublier Monsieur Ilyes CHIKHI pour m'avoir appris l'extraction et la caractérisation des huiles essentielles, ainsi que Monsieur le Professeur Chewki ZIANI-CHERIF pour son cours sur la spectroscopie RMN.

Je tiens également à remercier Monsieur ROUISSAT Boucherit, directeur de l'ESSA-Tlemcen d'avoir autorisé mon accès au FABLAB pour l'impression de mes pièces, M. KHEFIF Sidi

Remerciements

Mohammed, directeur adjoint en charge de la post graduation, de l'innovation et de l'entrepreneuriat pour les facilités administratives.

Je remercie également Monsieur AGIM Nadjm-Eddine, responsable du FABLAB, pour ses précieux conseils, ainsi que Monsieur AYAD Oussama, étudiant en 5^e année électrotechnique pour son aide et sa disponibilité.

Je ne saurais passer sans remercier CHABANE Naziha pour son aide précieux, ses suggestions et le temps consacré pour m'accompagner tout au long de ce travail, merci pour tout le temps passé en ta compagnie.

A tous les doctorant(e)s de LCSCO, DRISSI Kenza, NASSIMA, ASMA, CHAIMAE, MOUNIR, ELHADI, YASSINE et tous ceux que je n'ai pas cité, recevez toute ma gratitude et ma sincère reconnaissance pour tous les moments passés en votre compagnie.

Merci à ma famille et à tous mes amis, merci

Liste des abréviations

ABS : Acrylonitrile butadiène

AIBN : Azobisisobutyronitrile

CRAPC : Centre de Recherche en Analyses Physico-Chimique

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectroscopie de masse

IBoMA : Isobornyl Méthacrylate

LCSCO : Laboratoire de catalyse et de synthèse en Chimie Organique

Mol : mole

PET : Polyéthylène téréphtalate

PIBoMA : Poly (isobornyl méthacrylate)

PLA : Acide polylactique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

THF :Tétrahydrofurane

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différentes températures de dégradation et d'impression de certains polymères..	7
Tableau 2: Systématique de la plante utilisée	14
Tableau 3: Composition chimique de l'huile essentielle de A. Arborescens	16
Tableau 4: différentes températures de dégradation du PIBoMA.....	22

Liste des figures

CHAPITRE I : Partie bibliographique

Figure I-1 : Monoterpènes acycliques.....	3
Figure I-2 : monoterpènes cycliques	3
Figure I-3 : structures de quelques sesquiterpènes.....	3
Figure II-1 : structure des polymères ¹⁹	5
Figure III-1: Principe d'impression 3D ²⁷	8
Figure III-2: Processus de recyclage des polymères.....	8

CHAPITRE II : Synthèses et caractérisation

Figure I-1: Dispositif GC-MS Bruker SCION 50 (LCSCO).....	11
Figure I-2: Appareils RMN : a) Magitek Spinsolve 60 carbon LCSCO, b) Bruker Ascend 400 C.R.A.P.C	12
Figure I-3: Dispositif Raman LabRAM HR Evolution L.C.S.C.O	12
Figure I-4: Appareil ATG-DSC SDT QS600 C.R.A.P.C.....	13
Figure I-5: Appareil MEB HITACHI TM-1000 FS université Tlemcen	13
Figure II-1: Coordonnées GPS du lieu de la récolte	14
Figure II-2 : Dispositif d'hydrodistillation LCSCO	15
Figure II-3: Processus de fractionnement de l'huile essentielle	17
Figure II-4: Plaques CCM des différentes fractions réalisées.....	17
Figure II-5: Spectre RMN du camphre synthétisé	18
Figure III-1: Spectre RMN du proton de l'isobornéol.....	19
Figure III-2: Spectre RMN de l'isobornyl méthacrylate (IBoMA)	20
Figure III-3: Spectre RMN du PIBoMA.....	21
Figure III-4: Spectre RAMAN du PIBoMA	22
Figure III-5: Thermogrammes ATG (a) et DSC (b) du PIBoMA	22

Liste des figures

CHAPITRE III : Application : filament pour imprimante 3D

Figure I-1: a) résistance électrique avec tête d'extrusion, b) bouteille en PET coupée c) Prototype d'extrudeur conçu, d) Processus d'extrusion.....	24
Figure I-2: a) PET extrudé avec une tête de 1.5mm de diamètre, observations par MEB b) de la coupe transversale, c) de la surface x100 à 1mm, d) de la surface x500 à 200 µm.	25
Figure I-3: PET extrudé avec une tête de 0.4 mm de diamètre, observations par MEB, b) de la coupe transversale, c) de la surface x100 à 1mm, d) de la surface x500 à 200 µm.	25
Figure I-4: capture d'écran du logiciel SOLIDWORK 2018.....	26
Figure I-5: Pièce imprimée avec le filament en PLA (25/05/2022).	26
Figure II-1: extrusion du PIBoMA.....	27
Figure II-2 : Images du filament en PIBoMA observées par webcam.....	27
Figure II-3: Pièce imprimée avec le filament en PLA (bleu) + PIBoMA(bleu).....	27
Figure II-4: surface de la pièce imprimée prise par différents agrandissements : (a) x5 et (b) x50.....	28
Figure II-5: (a) spectre RAMAN du PLA et PIBoMA, (b) Image agrandissement ×50 PLA-PIBoMA, (c) Mapping PLA-PIBoMA.....	29

Liste des schémas

Schéma 1: Réaction de réduction d'une cétone	4
Schéma 1 : Mécanisme de synthèse du poly (isobornyl méthacrylate).....	10
Schéma 2 : <i>Réduction du camphre</i>	18
Schéma 3 : synthèse de l'isobornyl méthacrylate	19
Schéma 1 : Mécanisme d'extrusion et d'impression 3D à partir du PIBoMA.....	23
Schéma 2 : Différents type d'extrudeuse.....	24

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : Partie bibliographique

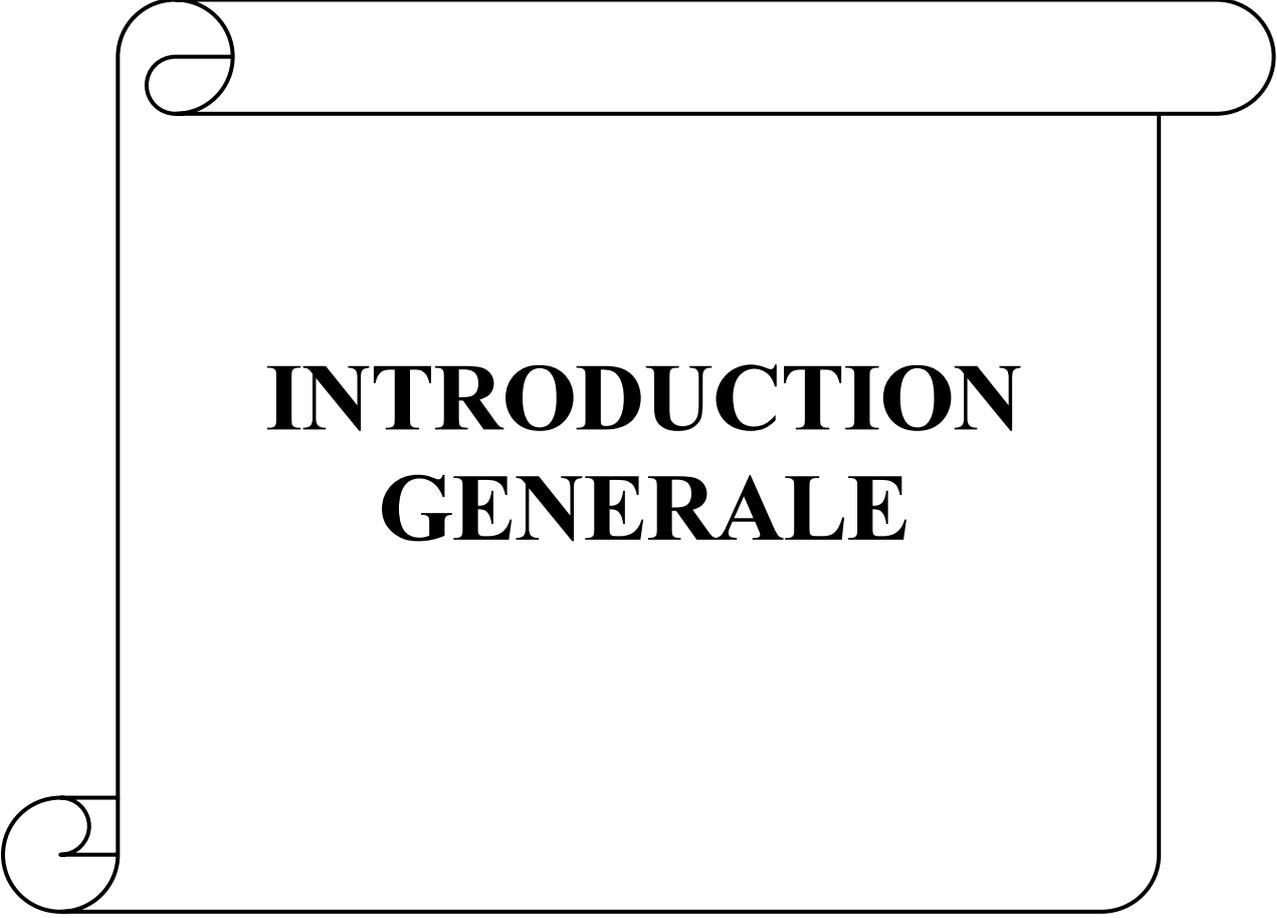
I. GENERALITE SUR LES TERPENES	2
I.1 Famille des terpènes :	2
I.2 Propriété des terpènes :	3
I.3 Modification des terpènes :	4
I.4 Les huiles essentielles :	4
II. POLYMERISATION	5
II.1 Polymérisation par étape :	5
II.2 Polymérisation en chaîne :	6
II.2.1 <i>Polymérisation ionique</i> :	6
II.2.2 Polymérisation radicalaire :	7
III. IMPRESSION 3D	7
III.1 Propriétés des fils à impression 3D :	7
III.2 Extrusion :	8

CHAPITRE II : Synthèses et caractérisation

I. TECHNIQUES D'ANALYSE.....	11
I.1 Méthode chromatographique couplé à la spectroscopie de masse (GC-MS) :	11
I.2 La spectroscopie de RMN :	11
I.3 Spectroscopie Raman :	12
I.4 Analyses thermiques couplés ATG-DSC :	12
I.5 Microscopie électronique à balayage M.E.B :	13
II. EXTRACTION ET CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE.....	13

Table des matières

II.1	Extraction de l'huile essentielle d'Artemisia arborescens :.....	13	
II.2	Caractérisation de l'huile essentielle :.....	15	
II.3	Fractionnement de l'huile essentielle :.....	16	
II.3.1	<i>Chromatographie sur couche mince</i> :.....	16	
II.3.2	<i>Chromatographie sur colonne</i> :.....	16	
III.	SYNTHESE DU POLY (ISOBORNYL METACRYLATE)	18	
III.1	Synthèse de l'isobornéol :	18	
III.2	Synthèse du monomère : l'isobornyl méthacrylate :	19	
III.3	Synthèse du polymère :	20	
CHAPITRE III : Application : filament pour imprimante 3D			
Introduction			23
I. Pré-prototype de l'extrudeur, extrusion de polymère en PET			24
I.1	Analyse par microscopie électronique à balayage :.....	24	
I.2	Impression 3D d'une pièce à partir du filament en PET extrudé et le filament en PIBMA :	25	
II. Extrusion et caractérisation du PIBoMA			26
Conclusion générale.....			30
Bibliographie.....			31



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les plantes sont utilisées par les hommes depuis longtemps comme médicaments pour prévenir et/ou guérir des maladies¹. Elles produisent un ensemble de métabolites divers qui sont soit nécessaires (métabolites primaires), soit non nécessaires (métabolites secondaires) aux activités principales de développement et de croissance². Les huiles essentielles issues des métabolites secondaires des plantes sont riches en molécules organiques et composés essentiellement de terpènes hydrocarbonés (mono-, sesqui-, ...) et oxygénés (alcools, cétones, aldéhydes, esters, ...). Ces différentes molécules sont responsables de l'interaction entre la plante et son environnement (protection contre les prédateurs, communication, etc.).

Les terpènes hydrocarbonés ou oxygénés représentent une classe très importante de composés et variée sur le plan structurel, avec plus de 80000 composés répertoriés à ce jour dans différents organismes vivants³. Par ailleurs, leurs propriétés de défense naturelle sont utilisées par des industries pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires², etc.

Cependant, de nouvelles méthodes sont utilisées en faisant recours à la chimie verte afin d'extraire les substances bioactives. Cette technique permet de concevoir de nouveaux thermoplastiques biosourcés en utilisant des composés terpéniques. Pour arriver à la conception de bon matériau thermoplastique biosourcés, dépend de plusieurs facteurs liés entre eux dont le choix de la plante utilisé pour l'obtention des intermédiaires chimiques, la modification de ces intermédiaires afin de les utiliser comme monomères, envisager une voie de synthèse des polymères.

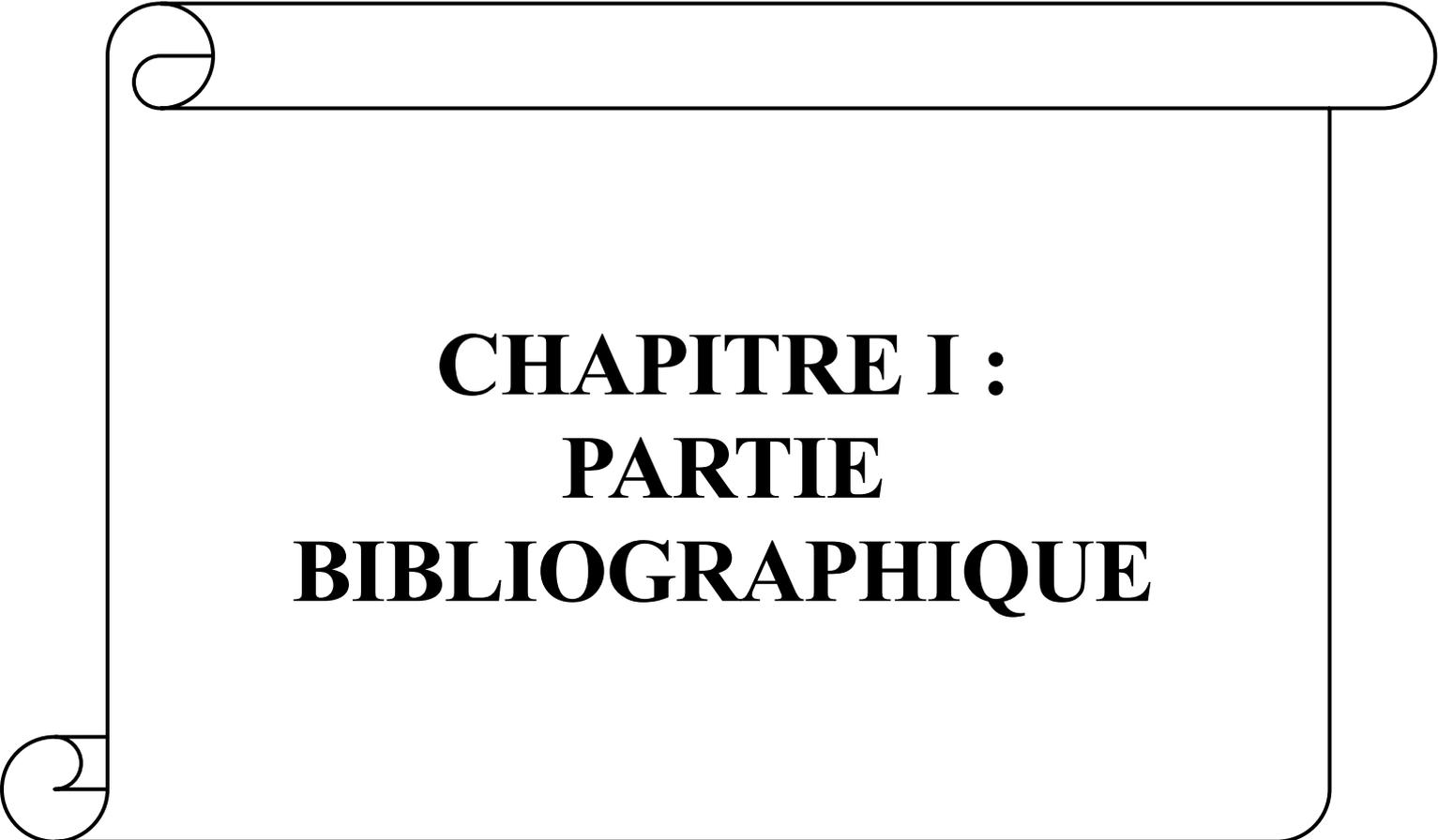
C'est dans cet optique que s'est focaliser notre travail dont les principaux objectifs sont :

- ✚ L'optimisation de méthode d'extraction des huiles essentielle à partir des plantes ;
- ✚ La séparation des intermédiaires chimiques pour l'obtention de monomères ;
- ✚ Développement de différentes techniques de polymérisation pour obtenir de polymères biosourcé ;
- ✚ L'application en développant des polymères thermoplastiques pour l'imprimante 3D.

Ainsi, notre travail sera divisé en trois chapitres :

- ✚ Le chapitre 1 : partie bibliographique décrira la généralité sur les terpènes, la polymérisation et l'impression 3D ;
- ✚ Le chapitre 2 : sera consacré à l'extraction, synthèse et caractérisations ;
- ✚ Le chapitre 3 traitera de la mise en application des polymères en impression 3D.

Une conclusion viendra clore notre travail.

A decorative border resembling a scroll, with a horizontal bar at the top and a vertical bar on the left. The top bar has a rounded right end and a small scroll-like detail at its left end. The vertical bar has a scroll-like detail at its bottom end. The text is centered within the rectangular area formed by these bars.

CHAPITRE I :
PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITE SUR LES TERPENES

Introduction

Les terpènes sont des composés organiques essentiellement constitué du carbone et de l'hydrogène de formule générale $(C_5H_i)_n$, i et n étant respectivement le degré d'insaturation et le nombre de répétition de l'unité isoprénique dans la molécule.

Dans une molécule, lorsqu'en plus du carbone et de l'hydrogène on a un groupe fonctionnel (alcool, acide, aldéhyde, cétone, ...), celui-ci est appelé composé terpénique ou terpénoïde⁴. Les terpènes sont comestibles mais aussi très toxiques⁵ et sont responsables des odeurs diffusées par les plantes.

Cependant, en fonction de leur structure moléculaire, on peut les classer en plusieurs familles : les monoterpènes, les sesquiterpènes, les diterpènes, les sesterterpènes, les triterpènes et les polyterpènes⁶. Ainsi, nous développons dans cette partie dans un premier temps les différentes familles de terpènes, en suite le processus de leur modification et enfin leurs propriétés.

I.1 Famille des terpènes :

- **Monoterpènes** : Composés obtenu à partir deux unités isoprène (C_5H_8), les monoterpènes sont constitués de dix atomes de carbone et représentent 90% de la composition des huiles essentielles. Ils comportent plusieurs fonctions⁷, on les retrouve sous la forme acyclique (Fig.I-1), monocyclique et bicyclique (Fig.I-2) . Les exemples cités ci-dessous sont non exhaustifs.
- **Sesquiterpènes** : formés à partir de trois unités de l'isoprène, les sesquiterpènes ont plusieurs types de structure grâce à une augmentation du nombre cycle dans leur structure. Ils ont les mêmes structures et fonctions que les monoterpènes⁷(Fig. I-3).
- **Diterpènes** : les diterpènes sont les métabolites végétaux issus du géranyle diphosphate et contiennent vingt carbones dans leur structure de base.⁵
- **Les sesterterpènes** : sont issus d'un assemblage de cinq unités isoprènes, les sesterterpènes sont les composés rares qu'on peut trouver dans la nature.
- **Les triterpènes** : sont des composés constitués de trente atomes de carbone et dérivent de l'oxydosqualène par une réaction de cyclisation⁸. On les retrouve dans les résines et les substances visqueuses des végétaux.
- **Les polyterpènes** : molécules contenant une unité d'isoprène $(C_5H_8)_n$, avec $n \geq 8$, les polyterpènes présentent généralement une structure linéaire. Le latex est un exemple le plus rencontré dans la nature.

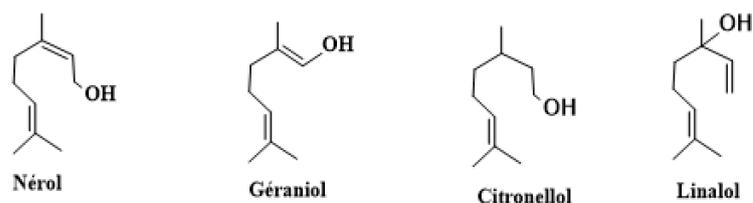


Figure I-1 : Monoterpènes acycliques

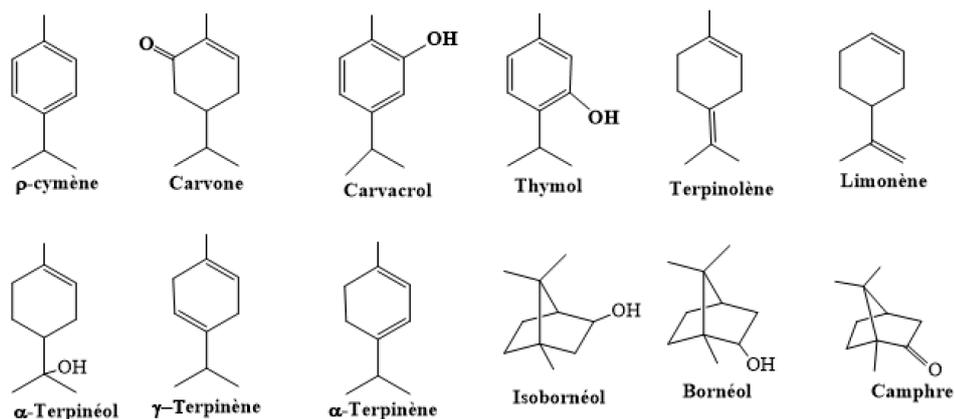


Figure I-2 : monoterpènes cycliques

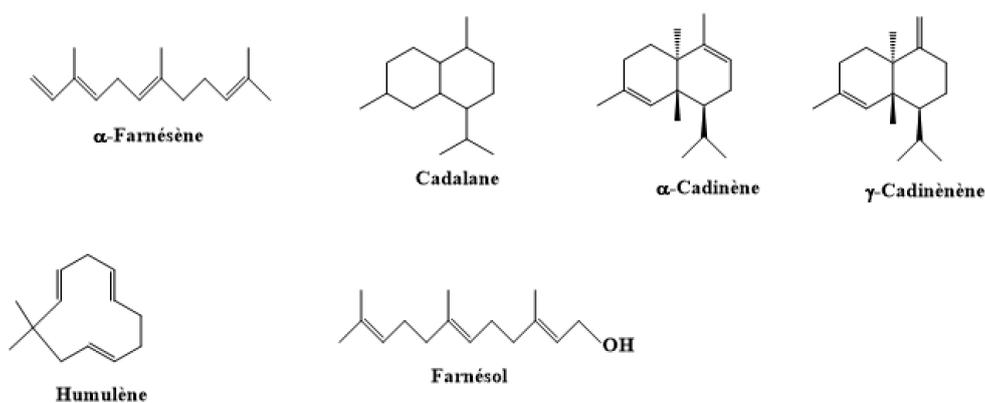


Figure I-3 : structures de quelques sesquiterpènes

I.2 Propriété des terpènes :

Dans la littérature, plus de 2000 sujets de recherche portent sur les propriétés thérapeutiques, anti-inflammatoires, décongestionnantes, antiseptiques, antivirales,, antiparasitaires⁹ des terpènes. Ils confèrent aussi à la plante les propriétés attractive ou répulsive contre les insectes

Chapitre I : Partie bibliographique

du sol et inhibent la germination des graines du sol¹⁰. Insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques comme l'alcool, l'éther et les huiles fixes^{11,12}.

Des études montrent que les monoterpènes naturels et leurs dérivés synthétiques sont dotés de diverses propriétés pharmacologiques, notamment des activités antifongiques, antibactériennes, antioxydantes, anticancéreuses, antiarythmiques, antiagrégants, anesthésiques locales, anti-inflammatoires, antihistaminiques et antispasmodiques. Agissent également comme régulateurs de la croissance, de la chaleur, de la transpiration, inhibiteurs de tumeurs, inhibiteurs de la phosphorylation oxydative, insectifuges et antidiabétiques. Ces activités intéressantes sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique.¹³

Mercier et col. rapportent aussi dans leurs travaux quelques propriétés lipophiles, insecticides et sédatifs des terpènes (α et β -pinènes) extrait de l'huile essentielle de térébenthine lorsqu'ils sont seul ou en association avec d'autre terpènes¹⁴. Ils peuvent donc être chimiquement modifier au laboratoire pour obtenir une molécule à des fin utile selon leurs besoins.

I.3 Modification des terpènes :

Grâce à la présence de double liaison présente dans leur structure, les terpènes peuvent être modifié, cette double liaison leur rend très réactif. Quelques travaux de recherches mettent en évidence quelques modifications des terpènes et terpénoïdes pour des médicaments¹⁵:

L'hydroboration/oxydation de l'unité terpénique est un exemple simple de modification des terpènes pour obtenir un alcool. SAINZ et coll.¹⁶ Ont proposé une approche simple pour la production de nouveaux polymères à partir des terpènes en deux étapes (réduction suivi d'une réaction d'estérification). Cette technique permet d'obtenir des monomères acryliques/méthacryliques¹⁶.

Notre travail portera sur la modification des terpènes portant une fonction carbonyle (cétone ou aldéhyde). Le schéma 1 montre un exemple de réduction d'une cétone pour enfin obtenir un ester par estérification.

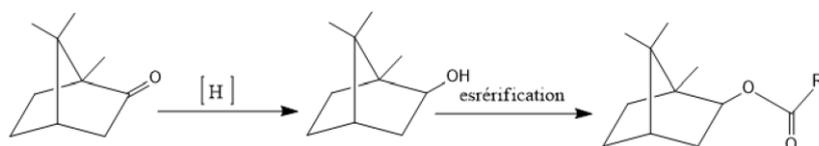


Schéma 1: Réaction de réduction d'une cétone¹⁶

I.4 Les huiles essentielles :

Le terme huile essentielle a été employé pour la première fois en 16^{ème} siècle par Paracelsus Von Hohenheim. Dans l'Égypte ancienne, les huiles essentielles sont utilisées pour le traitement

Chapitre I : Partie bibliographique

et la prévention des maladies. Les constituants majeurs des huiles essentielles sont les terpènes ou terpenoïdes, les composés aromatiques, et aliphatiques. Elles contiennent le plus souvent des composés suivants : plus de 80% de D-limonène (citron), 30% de carvacrol (huile d'origanum compactum), 27% de thymol, 57% de α/β -thujone, 24% du camphre (huile d'artemesia herba-alba)¹⁰.

Ces composés complexes sont de plus en plus utilisés par les industries pour la synthèse des médicaments anticancéreux¹⁷. On peut également noter la synthèse de nouveaux hétérocycles à partir des huiles essentielles de menthe¹⁸. Toutefois, des voies de synthèse des polymères en partant de composants de l'huile essentielle reste envisageable pour la préservation environnementale¹⁶.

II. POLYMERISATION

Un polymère est un assemblage répétitif de molécules (identiques ou non) liés entre eux par des liaisons covalentes. Il existe trois types de polymères du point de vue structural (figure II-1). On note : des polymères linéaires constitués de molécules chimiquement liées **(1)**, des polymères ramifiés, constitués d'une chaîne de base sur laquelle sont fixées latéralement des petites molécules **(2)** et des polymères réticulés formés par des liaisons covalentes dans un réseau tridimensionnel et disposés de manière désordonnée **(3)**.

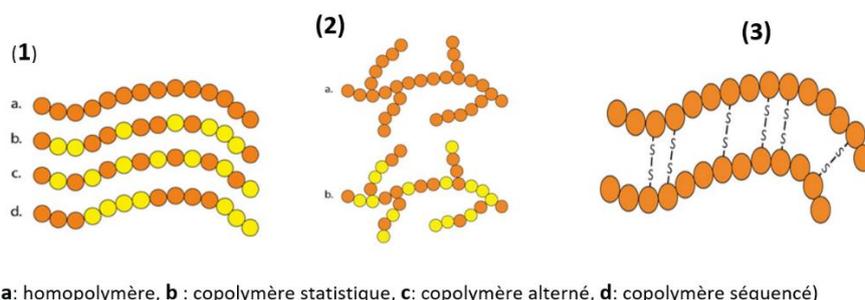


Figure II-1 : structure des polymères¹⁹

Ces polymères sont obtenus par différentes réactions de polymérisation, selon la nature du monomère utilisé (homopolymère et copolymères), leur morphologie (sémi-cristallin ou amorphe) leur propriété thermomécanique (thermoplastique, thermodurcissable ou élastomère). L'objectif dans cette partie est de donner les grandes catégories de réactions chimiques qui permettent de préparer les polymères : la polycondensation (polymérisation par étape) et la polymérisation en chaîne.

II.1 Polymérisation par étape :

La polymérisation par étapes est une réaction successive entre deux molécules (monomères) dont le produit est obtenu avec libération d'un sous-produit (souvent de la molécule d'eau). On distingue deux types de polymérisation par étape : *Polycondensation*, *polyaddition*

Chapitre I : Partie bibliographique

Les termes condensation et addition ont été proposés pour la première fois par W. H. Carothers : chaque unité répétitive d'un polymère comporte les mêmes atomes que le monomère. Les polymères issus de polycondensation sont généralement d'origine biosynthétique. Une petite partie peut être synthétiser²⁰. Carothers a indiqué que le processus de polycondensation est similaire aux réactions de condensation classiques conduisant à la formation de monomères d'ester, d'amide, de carbonate avec élimination du produit secondaire²⁰.

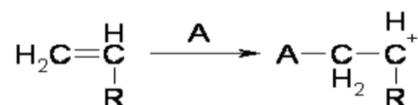
II.2 Polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne est réalisée en présence des molécules très actives. Celles-ci peuvent être produit sous l'effet de chaleur, des radiations ultraviolettes ou généralement à partir d'un composé réactif ou initiateur. La présence de ces composés dans le milieu réactionnel génère un radical noté R^* ou centre actif¹³. Le centre actif peut être un anion, un cation ou un radical susceptible de réagir avec des monomères dans une réaction en chaîne. Ce sont ces centres actifs qui déterminent la grandeur des polymères. Ainsi, une polymérisation en chaîne se fait en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la phase d'arrêt (terminaison).

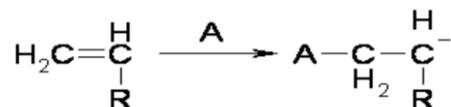
- **Etape 1, l'amorçage ou initiation** : qui est lente et permet la formation d'espèces radicalaires active (radicaux) qui se combinent avec les unités monomères pour former des chaînes de polymère ;
- **Etape 2, propagation** : une étape très rapide qui favorise la formation de la chaîne macromoléculaire ;
- **Etape 3, terminaison** : la terminaison des chaines des polymères se fait par des réactions de couplage de deux centres actifs et marque la fin de la croissance macromoléculaire.

II.2.1 Polymérisation ionique :

- ✚ Polymérisation cationique : le centre actif est un carbocation.



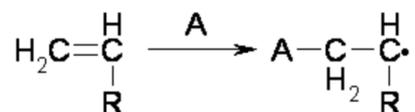
- ✚ Polymérisation anionique : le centre réactif est un carbanion.



Chapitre I : Partie bibliographique

II.2.2 Polymérisation radicalaire :

Le centre réactif ici est un radical, formé à partir d'un initiateur. L'amorçage peut être thermique, photochimique et chimique.



Notons qu'il existe d'autres réactions de polymérisation que nous énumérons ici qu'à titre indicatif. Il s'agit de la polymérisation radicalaire contrôlé par transfert d'atome (ATRP)²¹, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)²², Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible addition-fragmentation (RAFT).

III. IMPRESSION 3D

L'impression 3D est une technologie utilisée ces dernières années à cause de son faible coût et sa simplicité. Elle est utilisée dans le prototypage et les productions à petite échelle, dans les secteurs industriels, militaire, automobile et médicaux²³. Les filaments les plus souvent utilisés pour l'impression 3D sont l'acrylonitrile butadiène (ABS), l'acide polylactique (PLA)²⁴ et le polyéthylène téréphtalate (PET). Le fil de l'ABS est obtenu à partir des tableaux de bord des voitures, le PLA et le PET sont fabriqués à partir des contenants et bouteilles de déchets alimentaires²⁵. Nous présentons dans cette partie quelques propriétés des filaments thermoplastiques recyclables publié ensuite nous présentons le processus d'une extrusion.

III.1 Propriétés des fils à impression 3D :

Les polymères utilisés pendant l'extrusion se dégradent sous la contrainte de cisaillement, de la température et de l'oxygène. Quelques travaux ont été effectués en 2017 par Wojtyla et Coll²⁶. Proposant la température de dégradation et d'impression de quelques polymères recyclables les plus utilisés (tableau 1).

Tableau 1 : Différentes températures de dégradation et d'impression de certains polymères

Polymères	Température d'impression(°C)	Température de dégradation(°C)
Nylon	240-280	390-450
ABS	230-250	380-430
PLA	200-235	300-400
PET	160-210	350-480

III.2 Extrusion :

L'extrusion des matériaux est un processus de fabrication additif qui crée des composants 3D à l'aide d'un matériau de filament à base de thermoplastique. La grande popularité de cette méthode d'impression 3D (figure III-1) est liée à sa conception simple et fiable, son coût relativement faible, à sa qualité d'impression satisfaisante²³ et au large choix de matériaux disponibles.

Le processus d'extrusion est relativement plus rapide et gaspille moins de matériau que d'autres processus de fabrication tels que l'usinage. Le dispositif d'extrusion peut également être programmé.

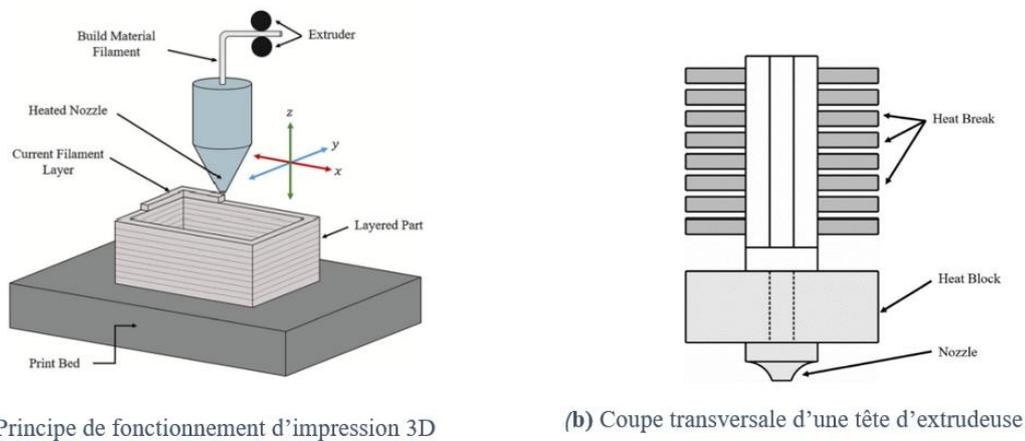


Figure III-1: Principe d'impression 3D²⁷

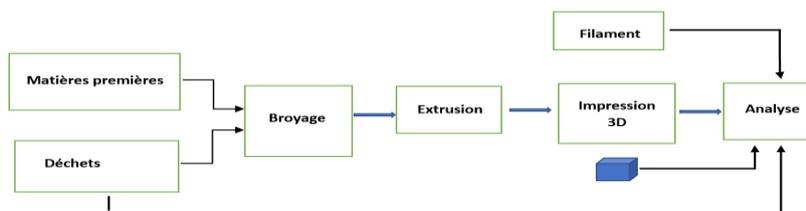


Figure III-2: Processus de recyclage des polymères

Processus²⁵ : le processus de recyclage des matières se déroule comme suit :

- ✚ La matière première doit premièrement être séparé des impuretés, lavé puis broyée ;
- ✚ Le matériau broyé est ensuite extrudé en tenant compte de la température, du type de polymère utilisé ;

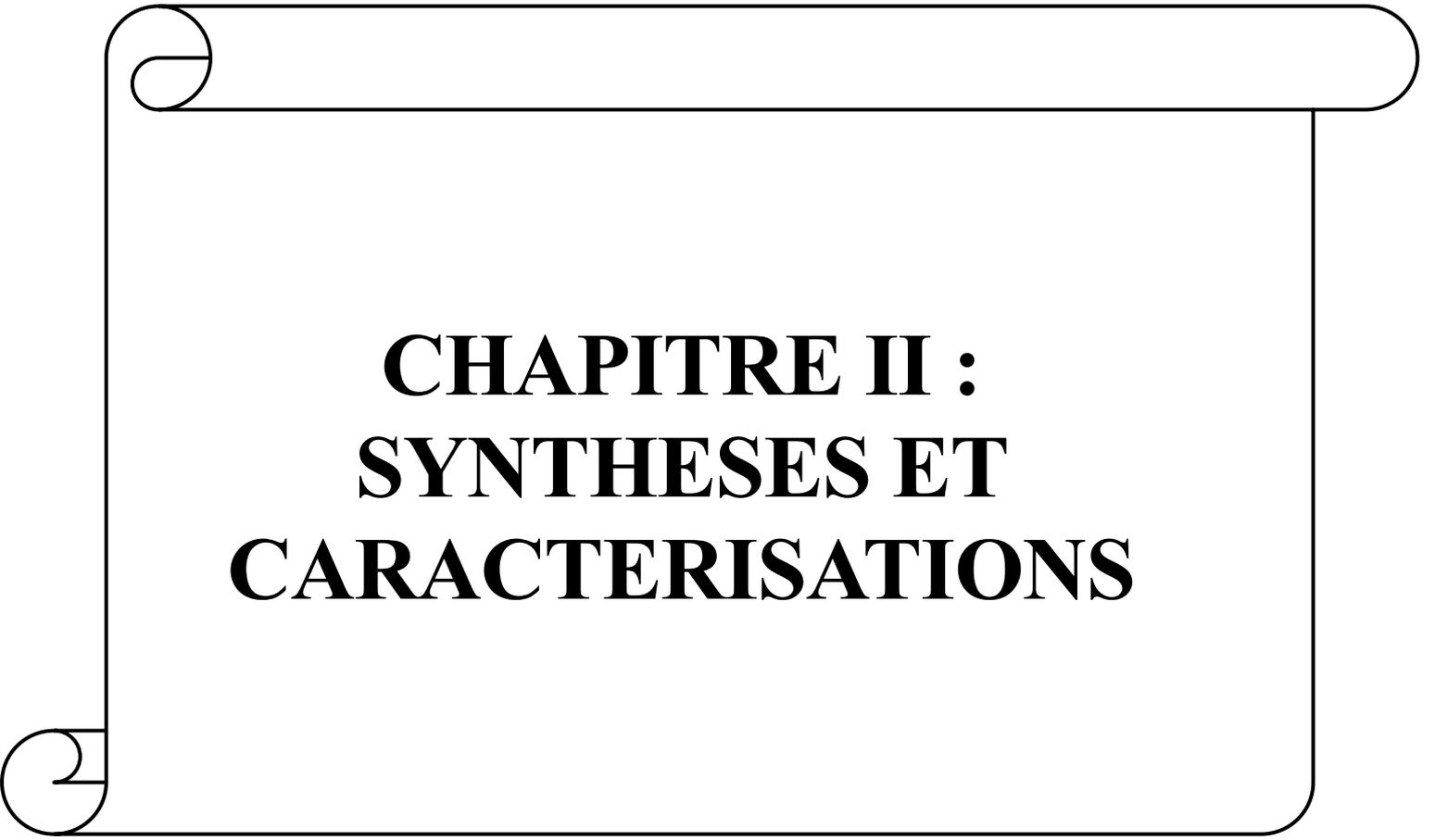
Chapitre I : Partie bibliographique

- ✚ On obtient un filament préparé qui, ensuite est inséré dans l'imprimante 3D pour obtenir un élément imprimé ;
- ✚ L'élément imprimé est alors passé aux analyses structurelles, mécaniques et rhéologique ;

Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons un échantillon de bouteille plastique en PET qui, sera coupé en lamelle et extrudé. Le filament obtenu sera utilisé pour imprimer une pièce en 3D.

Conclusion

Nous avons abordé dans ce chapitre dans un premier temps, les constituants des huiles essentielles : les terpènes et leurs propriétés. Dans un second temps nous avons passé à revue les techniques de polymérisations et enfin une brève aperçue sur la technique d'extrusion. Cependant, l'extraction des huiles essentielles des plantes peut être réalisée au moyen de plusieurs procédés et basées sur différentes méthodes²⁸. La plus simple des méthodes (hydrodistillation) sera celle adoptée durant notre travail.

A decorative border resembling a scroll, with a horizontal top edge that curves down at the right end, and a vertical left edge that curves up at the bottom end. The number '2' is written inside the bottom-left curve.

**CHAPITRE II :
SYNTHESES ET
CARACTERISATIONS**

INTRODUCTION

Les terpènes sont très répandus dans la faune et la flore. Ils constituent une classe importante et variée d'hydrocarbures qui sont produites par diverses plantes et certains organismes animaux. Ils sont extraits dans les laboratoires académiques et industriels par diverses méthodes pour leur application en parfumerie, en cosmétique, en pharmacie... Leur extraction et leur caractérisation en vue d'une application dans le domaine des matériaux est l'intérêt de notre étude dans ce chapitre.

Ainsi, pour la réalisation des objectifs de notre travail, nous avons choisi d'extraire l'huile essentielle de l'armoise (*Artemisia Arborescens*), une plante dont le constituant majoritaire est le camphre (sachant que le camphre est un produit présent dans beaucoup de plante typiquement centrafricaine tel que : *Sarcophrynium prionogonium* K. Schum qui contient $\approx 31\%$ de camphre)²⁹.

Cette partie du travail comporte les différentes étapes parcourues pour la synthèse de notre polymère et les applications prévues pour la fabrication du fil extrudé pour imprimante 3D.

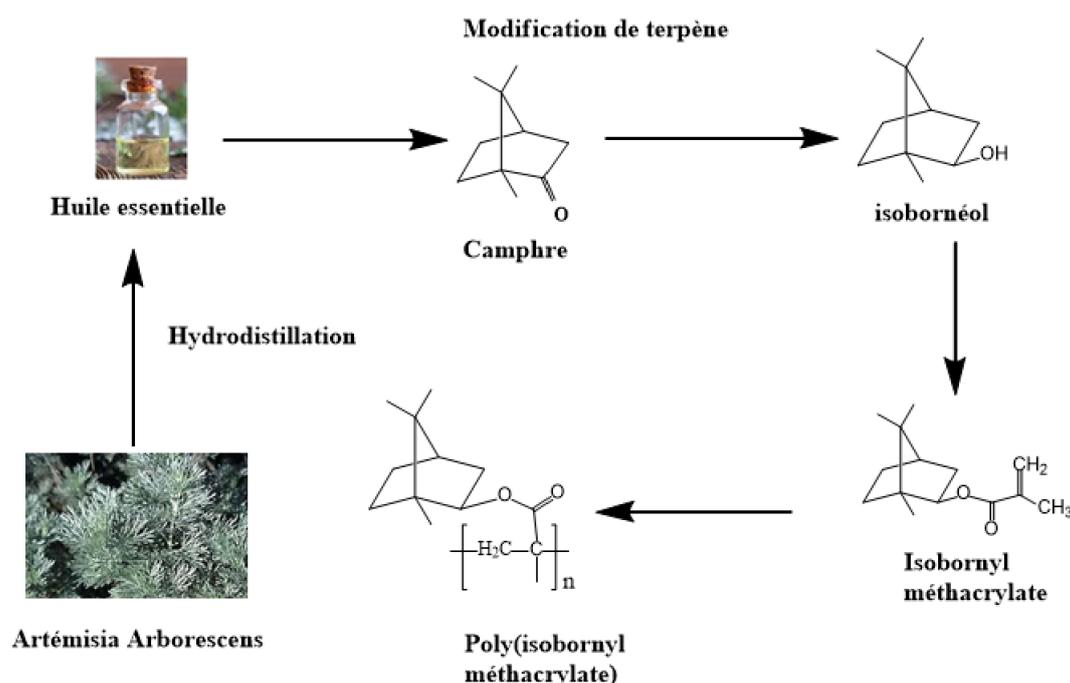


Schéma 1 : Mécanisme de synthèse du poly (isobornyl méthacrylate)

Avant d'aborder les différentes synthèses réalisées pour arriver à notre polymère (schéma 1), il est important de rappeler brièvement les différentes techniques d'analyses qui vont être utilisés pour la caractérisation de nos différents produits tel que : la GC-MS, la RMN, le RAMAN, l'ATG-DSC et le MEB.

I. TECHNIQUES D'ANALYSE

I.1 Méthode chromatographique couplé à la spectroscopie de masse (GC-MS) :

La chromatographie en phase gazeuse est l'une des techniques de séparation la plus utilisée au laboratoire de chimie pour séparer des composés organiques de faible masse. Son couplage avec la spectrométrie de masse permet l'identification des espèces présentes dans un échantillon.

Après injection, le mélange gaz vecteur (phase mobile : Argon) échantillon à séparer passe dans la colonne (phase stationnaire : HP5 MS). Il passe ensuite dans la chambre d'ionisation pour une ionisation et la fragmentation. Les molécules instables électroniquement sont aspirées par un vide secondaire créé par un champ magnétique dans l'analyseur. Les informations sont données par le détecteur (MS) sous forme de pic (spectre de masse). Le nombre de spectre de masse est égale au nombre de fragments ionisées.



Figure I-1: Dispositif GC-MS Bruker SCION 50 (LCSCO)

I.2 La spectroscopie de RMN :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique basée sur le magnétisme nucléaire. Beaucoup de noyaux peuvent être examinés par la technique RMN, mais les plus courants sont ceux de l'atome d'hydrogène et du carbone. Tout comme la spectroscopie IR révèle les types de groupe fonctionnels présents dans une molécule, la RMN fournit des informations sur le nombre d'atomes du type étudié qui sont magnétiquement distincts. En étudiant les noyaux d'hydrogène par exemple, on peut établir le nombre de chacun des types de ces noyaux et obtenir des informations sur la nature de l'environnement proche de chaque type. Des renseignements similaires peuvent être obtenus pour les noyaux de carbone³⁰. Les noyaux atomiques fréquemment concernés sont ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O et ^{19}F .

Nos analyses ont été effectuées sur deux appareils, l'un est de type Magritek Spinsolve 60 carbon du LCSCO (figure I-2a) et l'autre sur l'appareil de type Bruker Ascend 400 du CRAPC (Figure I-2b).

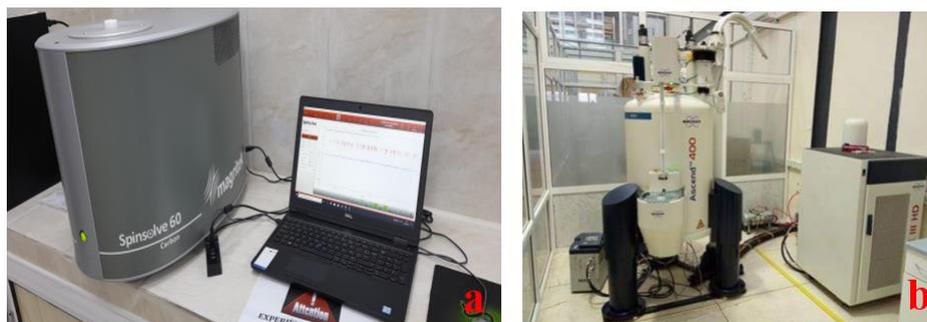


Figure I-2: Appareils RMN : a) Magitek Spinsolve 60 carbon LCSCO, b) Bruker Ascend 400 C.R.A.P.C

I.3 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse basée sur la détection des photons diffusés lors d'un échange entre un échantillon et un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser. Elle fut découverte pour la première fois en 1928 par le chercheur C.V RAMAN et répond aux mêmes principes que la spectroscopie infrarouge.

Cette technique fournit une nouvelle méthode d'analyse pour étudier avec précision les orientations des molécules dans les biomatériaux à une échelle locale³¹. L'appareil utilisé est de type HORIBA LabRAM HR Evolution (figure I-3). Il se compose de trois (03) lasers avec différentes longueurs d'onde (785, 633 et 325 nm), De deux détecteurs et d'un microscope optique avec différents lentilles d'agrandissement.

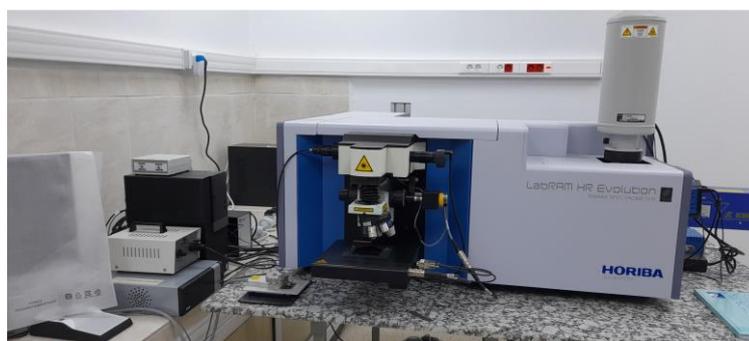


Figure I-3: Dispositif Raman LabRAM HR Evolution L.C.S.C.O

I.4 Analyses thermiques couplés ATG-DSC :

L'analyse thermogravimétrique couplé à la calorimétrie à balayage différentielle (ATG-DSC) est une méthode d'analyse basée sur la variation de la masse, du flux de chaleur d'un échantillon soumis à une plage de température, sous une atmosphère contrôlée. L'analyse thermogravimétrique du polymère sera réalisée sur l'appareil de type TA instruments SDT Q600 (figure I-4) avec un intervalle de température ambiante à 800 °C.



Figure I-4: Appareil ATG-DSC SDT QS600 C.R.A.P.C

I.5 Microscopie électronique à balayage M.E.B :

Technique d'analyse qualitative basée sur la visualisation de surface de structure, la microscopie électronique à balayage a le même principe que la microscopie photonique. La source est un faisceau d'électron qui balaie chaque point de la surface de l'échantillon à analyser grâce à un ensemble de bobines magnétiques parcourues par un courant électrique variable.

L'appareil utilisé pour l'analyse de nos polymères est de type HITACHI-TM 1000 Tabletop Microscope (figure I-5).



Figure I-5: Appareil MEB HITACHI TM-1000 FS université Tlemcen

II. EXTRACTION ET CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE

II.1 Extraction de l'huile essentielle d'*Artemisia arborescens* :

L'*Artemisia Arborescens* est une plante ligneuse aux feuilles persistantes ressemblant à celles de l'absinthe. Elle atteint environ un mètre de hauteur avec une fleuraison entre juin et juillet³². Le tableau 1 donne la systématique de notre plante utilisée.

Tableau 2: Systématique de la plante utilisée

Règne	Plantae
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Asterales
Famille	Asteraceae
Genre	Artemisia
Espèce	Artemisia arborescens L.
Nom vernaculaire	Armoise, Armoise arborescente

La partie aérienne de la plante a été récoltée dans la localité de Nedroma au Nord-Ouest de la ville de Tlemcen (Algérie). Les coordonnées du lieu de récolte sont données sur la figure II-1 :

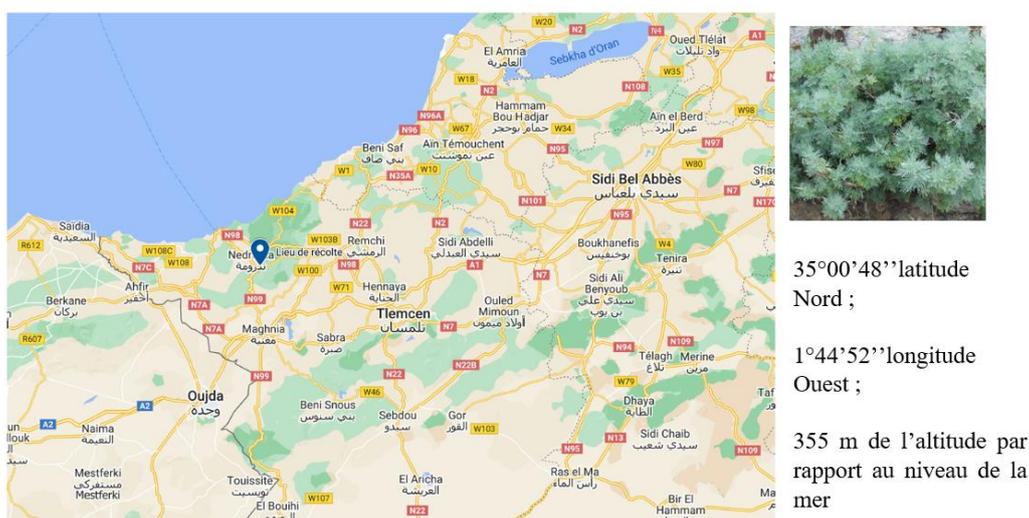


Figure II-1: Coordonnées GPS du lieu de la récolte

La plante récoltée a été séchée à température ambiante dans une enceinte fermée. L'huile essentielle est obtenue par hydrodistillation²⁸ de 161.1g de la plante pendant 3 h en utilisant un appareil de type Clevenger (figure II-2). Le rendement de l'huile essentielle extraite a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$R (\%) = (m_{HE}/m_p) \times 100$$

R (%) rendement exprimé en %

m_{HE} (en gramme) est la masse de l'huile essentielle extraite

m_p (en gramme) la masse de la plante utilisée pour l'extraction

Chapitre II : Synthèses et caractérisations

L'huile essentielle obtenue est pesée (1.79g) et stockée dans des flacons en verres scellés entre 4-5°C, nous avons obtenus un rendement de 1.11%.

En comparant ces résultats avec ceux de la littérature, nous constatons les mêmes composés majoritaires de l'huile essentielle d'Artemisia arborescents avec un changement de pourcentage du camphre selon les régions.³³



Figure II-2 : Dispositif d'hydrodistillation³⁴ LCSCO

II.2 Caractérisation de l'huile essentielle :

L'huile essentielle obtenu après l'hydrodistillation est de couleur bleu foncé³⁵. Elle est analysée par GC-MS afin de déterminer sa composition chimique. Les résultats sont présentés dans le tableau 2. Les composés sont disposés par rapport à leur ordre d'élution dans la colonne apolaire HP-5MS. L'analyse de l'huile essentielle a permis d'identifier neuf (09) composés représentant 90,7% de l'huile au total dont les principaux constituants sont le camphre (71,8%), le chamazulène (4,9%) et l' α -Thujone (3,4%). En comparant ces résultats avec ceux de la littérature, nous constatons les mêmes composés majoritaires de l'huile essentielle d'Artemisia arborescents avec un changement de pourcentage des constituants principaux^{36,35}.

Tableau 3: Composition chimique de l'huile essentielle de A. Arborescens

N°	Composés	RI _{lit}	RI _{Cal}	%	Identification
1	α -Thujone	913	915	3,4	RI,MS
2	Artemisiatriene	922	922	2,7	RI,MS
3	Camphène	946	942	2,2	RI,MS
4	Sabinene	952	955	0,9	RI,MS
5	β -Pinene	979	979	2,1	RI,MS
6	Camphre	1143	1041	71,8	RI,MS
7	Terpinen-4-ol	1171	1168	1,6	RI,MS
8	α -Terpineol	1185	1184	1,1	RI,MS
9	Chamazulene	1735	1732	4,9	RI,MS
Total identification %				90,7	
Monoterpènes hydrocarbonés				11,3	
Monoterpènes oxygénés				74,5	
Sesquiterpènes hydrocarbures				4,9	

RI_{lit} : Indice de rétention de la littérature, RI_{Cal} : Indice de rétention calculé

II.3 Fractionnement de l'huile essentielle :

II.3.1 Chromatographie sur couche mince :

Rappelons que la CCM est l'une des techniques utilisées pour connaître la composition moléculaire d'un échantillon. Elle est basée sur la séparation des molécules selon leur polarité et l'affinité avec la phase stationnaire ainsi que leur vitesse d'éluion. La CCM de l'huile essentielle est réalisée en diluant trois(03) gouttes de l'huile dans 1 ml d'hexane. La même opération est effectuée avec le camphre pur. A l'aide d'un capillaire, chacun des échantillons est déposé sur une plaque de silice, l'hexane est l'éluant utilisé dans cette opération. Après quelques minutes, la plaque est retirée, séchée puis passée à l'UV. L'huile essentielle étant constituée majoritairement de terpènes, il est difficile d'observer la migration du camphre. Un révélateur iodique est donc utilisé pour confirmer la présence du camphre dans notre huile essentielle. La phase mobile préalablement utilisée (100% hexane) ne révèle pas la présence de notre produit recherché (figure II-4-b). Différents tests sont donc réalisés avec des mélanges hexane/diethyl éther (98 :2), (95 : 5), (90 : 10) et (80 : 20). Le mélange (98 :2) permet d'observer la migration et donc une bonne séparation (figure II-4-c).

II.3.2 Chromatographie sur colonne :

La CC répond aux mêmes principes que la CCM à la différence que la migration des composés se fait par gravité. Les fractions ont été obtenues en utilisant 70 ml de l'hexane pur, puis 70ml du mélange hexane/éther (98 : 2). Huit (08) fractions sont obtenues et passées à la CCM. Les fractions 6, 7 et 8 révèlent la présence du camphre avec d'autres produits inconnus. Un second

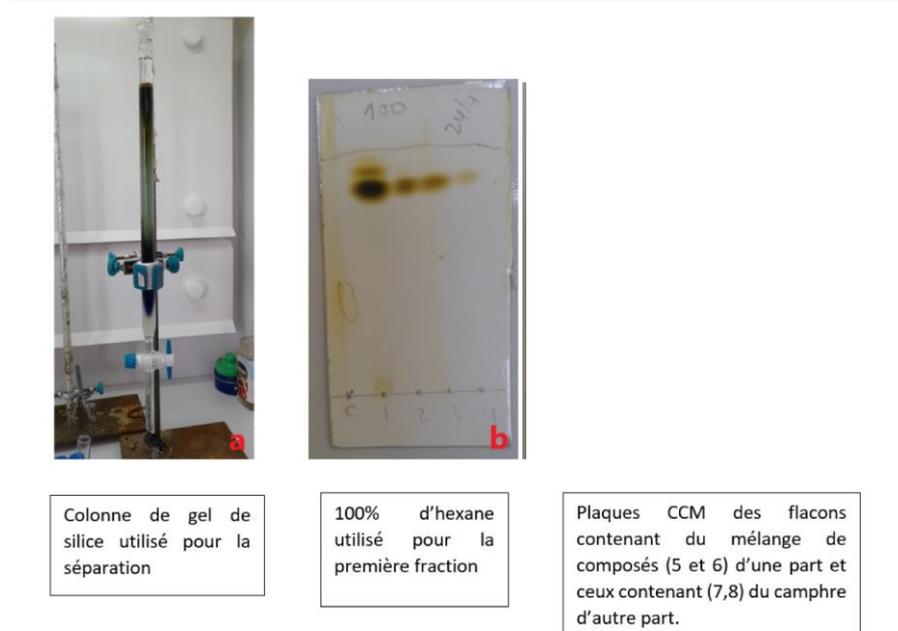


Figure II-4: Plaques CCM des différentes fractions réalisées

Le spectre RMN-¹H du camphre après séparation montre des déplacements chimiques à 0.81 ppm et 0.92 ppm attribués aux six (6H) protons des méthyles, un déplacement chimique à 0.95 ppm caractéristique du groupement méthyle CH₃ (e, f, figure II-5); 1,35 ppm attribuable au

Chapitre II : Synthèses et caractérisations

déplacement chimique du proton de CH₂ (c figure II-5) ; 1.70 ppm assimilé au déplacement de CH₂ (triplet, d figure II-5) ; 1.95 ppm déplacement chimique du proton de CH (c figure II-5) et 2.35 ppm (2H) assigné au déplacement chimique du proton de CH₂ (doublet, a figure II-5).

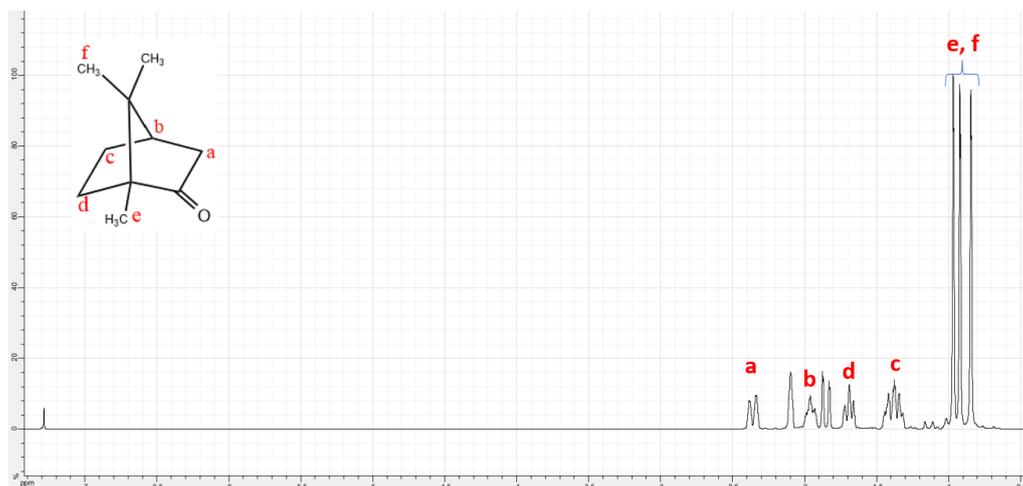


Figure II-5: Spectre RMN du camphre synthétisé (RMN 400HZ)

III. SYNTHÈSE DU POLY (ISOBORNYL METACRYLATE)

III.1 Synthèse de l'isobornéol :

La synthèse de l'isobornéol a été réalisée par réduction du camphre récupéré après fractionnement avec le tétrahydruroborate de sodium comme réducteur dans le méthanol en dessous de 60°C (schéma 2)³⁷.

Chapitre II : Synthèses et caractérisations

obtient un solide blanc qu'on a caractérisé par RMN. Le composé synthétisé a été caractérisé par RMN comme le montre la figure III-1.

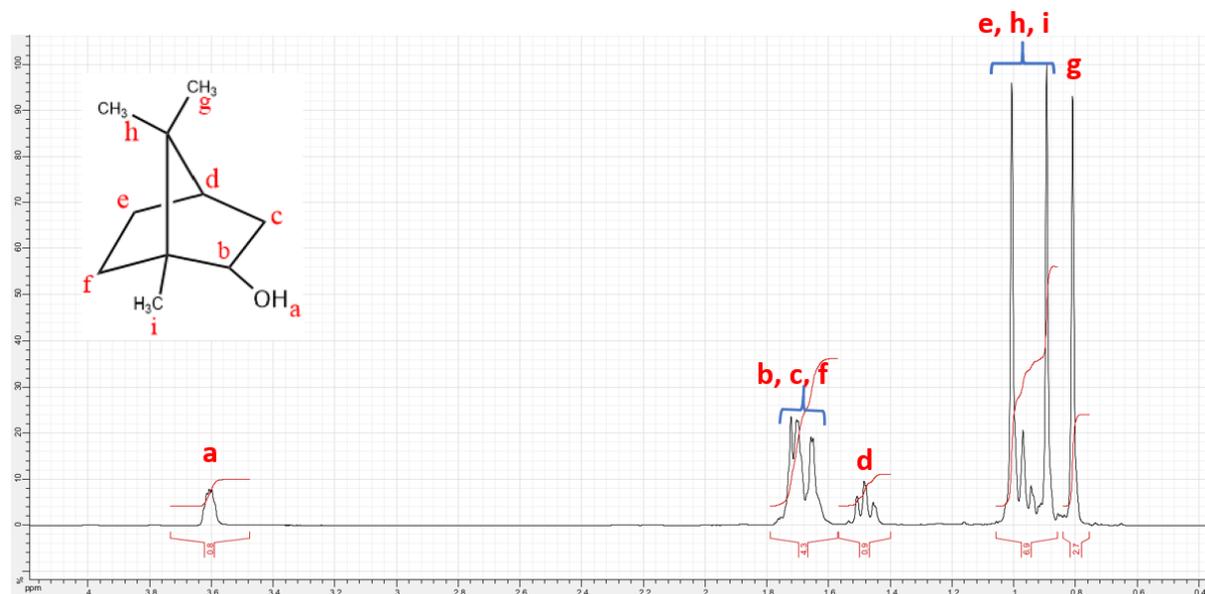


Figure III-1: Spectre RMN du proton de l'isobornéol(RMN 400HZ)

On note premièrement le nombre exact de protons contenus dans la molécule donné par la somme des aires de chaque pic. L'analyse du spectre nous permet d'attribuer à chaque pic le proton correspondant. Ainsi, le singulet qui apparaît à 3.6 ppm (1H), est caractéristique du déplacement chimique du proton lié à l'hétéroatome ; un déplacement chimique entre 1.8-1.6 ppm (5H, multiplet), attribué aux protons -CH, -CH₂ et -CH₂ (figure III-1, b, c et f), un quintuplé à 1.48 ppm chimique attribué au déplacement chimique du proton de -CH (d) ; un multiplet à 0.88-1.04 ppm correspondant aux huit protons (8H, e, h et i figure III-1) ; singulet à 0.8 ppm attribuable au proton du CH₃ (3H, g figure III-1).

III.2 Synthèse du monomère : l'isobornyl méthacrylate :

Pour réaliser la synthèse de l'isobornyl méthacrylate, nous avons adopté la méthode décrite par Ghannam et Col.²¹ dont le schéma réactionnel est donné sur le schéma 3.

Schéma 3: synthèse de l'isobornyl méthacrylate

Le composé obtenu a été caractérisé par RMN au LCSCO et montre, un déplacement chimique à 0.85 ppm qui correspond aux six (06) protons de CH₃ (i, figure III-2) ; 1.01 ppm caractéristique du déplacement chimique de CH₃ (h figure III-2) ; 1.48 ppm correspondant au déplacement chimique du proton CH (e figure III-2).

Un multiplet qui apparait à 1.8 ppm, attribuables au déplacement chimique des CH₃ de l'acrylate, ainsi que les protons CH₂ (b, d et f figure III-2) ; un triplet qui apparait 4.70 ppm correspondant au déplacement du proton CH (c, figure III-2) ; 5.5 ppm et 6.1 ppm correspond au déplacement de deux protons CH₂ (a).

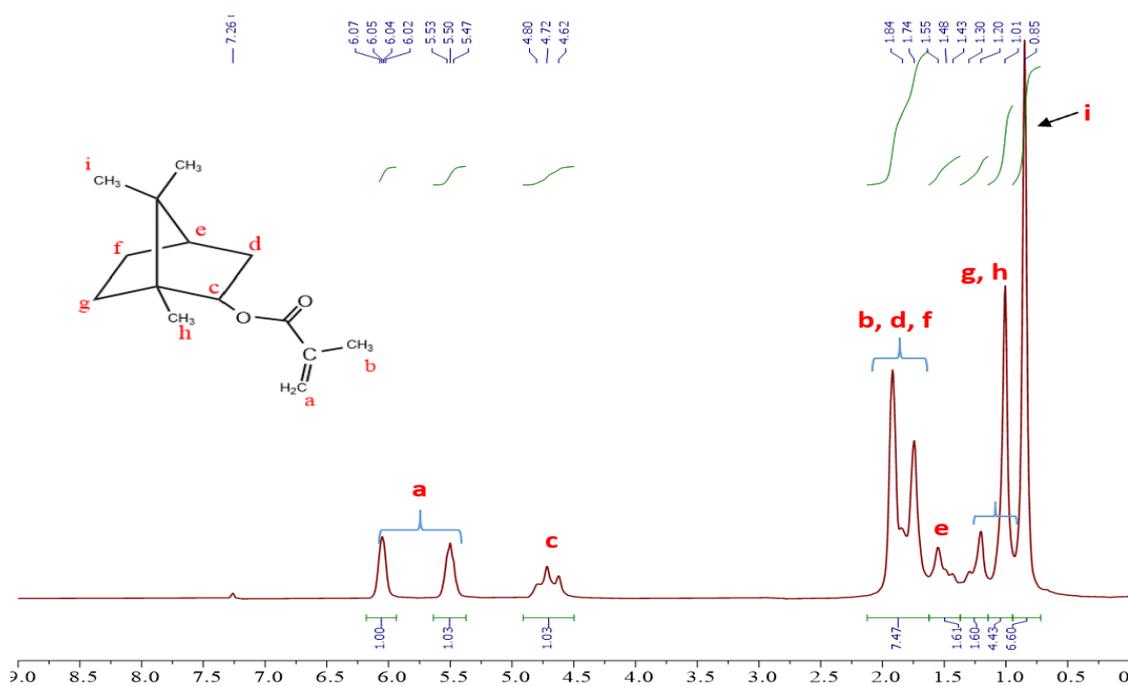


Figure III-2: Spectre RMN de l'isobrnyl méthacrylate (IBoMA) RMN 60

III.3 Synthèse du polymère :

La figure III-3 montre le spectre RMN ^1H du PIBoMA synthétisé. Les déplacements chimiques, $\delta = 0.97$ ppm, $\delta = 1.20$ ppm et $\delta = 1.33$ ppm sont associés aux protons des CH_3 et des CH_2 - (d, e, h et i dans la figure III-3). Les déplacements chimiques, correspondent aux protons $-\text{CH}_2-$ issus de la réaction de polymérisation apparaît entre 1.97 et 2.06 ppm (b sur la figure III-3).

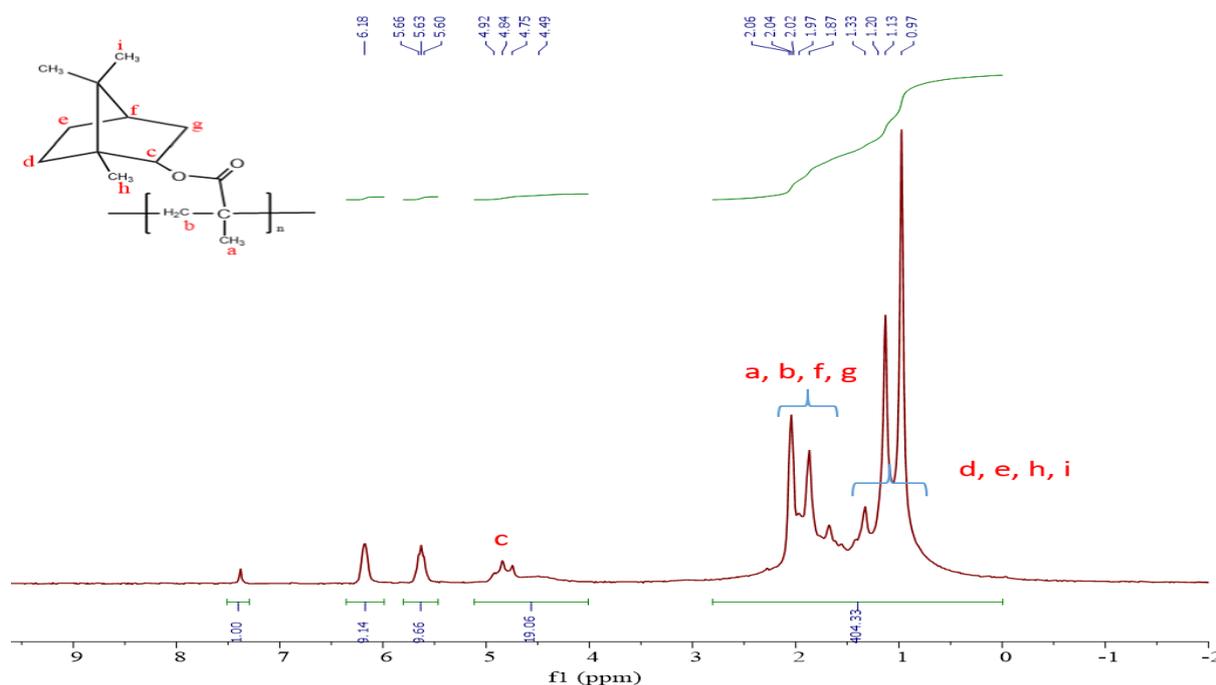


Figure III-3: Spectre RMN du PIBoMA (RMN 60)

Le spectre Raman comme indiqué sur la figure III-4 montre une bande intense à 2990 cm^{-1} , cette bande attribuée à l'étirement de CH_2 dans la structure du polymère. Les bandes apparaissant à 1715 et 1740 cm^{-1} peuvent être attribuées à la distorsion du groupement COO et $\text{C}=\text{O}$. Par ailleurs, le pic à 1485 cm^{-1} est attribuable à la déformation de CH . D'autre part, la bande à 630 cm^{-1} est affectée à $\text{C}-\text{C}$ du niveau du cycle.

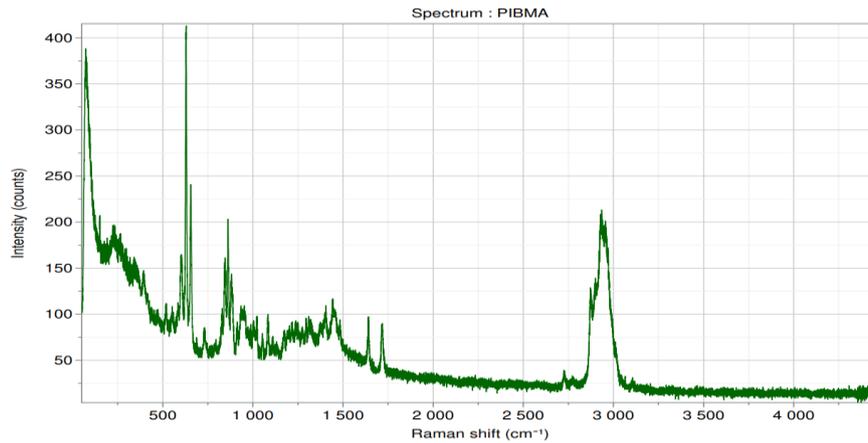


Figure III-4: Spectre RAMAN du PIBoMA

Td(°C) : température de dégradation à °C ; **T10(°C)** : température de dégradation à 10% ;
T10(°C) : température de dégradation à 50 % ; **Sdr** : Température de dégradation maximale,
R500(%) : résidus à 500° C

Pour réaliser l'analyse thermique différentielle à balayage (DSC) de notre polymère, on a effectué trois (03) passages : Un chauffage, un refroidissement et un chauffage entre 25°C et

Chapitre II : Synthèses et caractérisations

180°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/ min sous azote. Le résultat du troisième passage a été pris en compte et donné sur la figure III-5b.

L'analyse du thermogramme DSC indique une température de transition vitreuse à $T_g \approx 111^\circ\text{C}$. Cette valeur est presque égale à celle citée dans la littérature ($T_g \approx 110^\circ\text{C}$)³⁸.

Conclusion

Nous venons de voir tout au long de ce chapitre les différentes étapes suivies pour la mise en valeur des terpènes, en partant d'une huile essentielle jusqu'à la synthèse d'un polymère.

Les différentes méthodes ont permis la bonne caractérisation de nos matériaux à différentes étapes, la RMN montrant la réussite de la synthèse du polymère poly (isobornyl méthacrylate) PIBoMA. Par ailleurs, l'analyse thermique du polymère a permis la détermination de la température de dégradation et de la température de transition vitreuse ($T_g \approx 111^\circ\text{C}$). Ainsi, l'objet de la partie suivante est de développer un matériau fonctionnel à base du polymère synthétisé.



**CHAPITRE III :
APPLICATION,
FILAMENT POUR
IMPRIMANTE 3D**

Introduction

Après avoir présenté dans la partie précédente le processus d'extraction, de synthèse et caractérisation des polymères à partir d'un composé terpénique (le camphre), il est donc nécessaire de mettre en valeur le polymère synthétisé avec une application en impression 3D. De ce fait, nous envisageons dans un premier temps introduire une brève description sur l'extrusion des plastiques en particulier le Polyéthylène Téréphtalate, ensuite concevoir un filament à base de ce dernier, le caractériser et tester pour concevoir une pièce 3D. Enfin, concevoir un filament en PIBoMA et imprimé en suivant le mécanisme décrit dans le schéma 1.

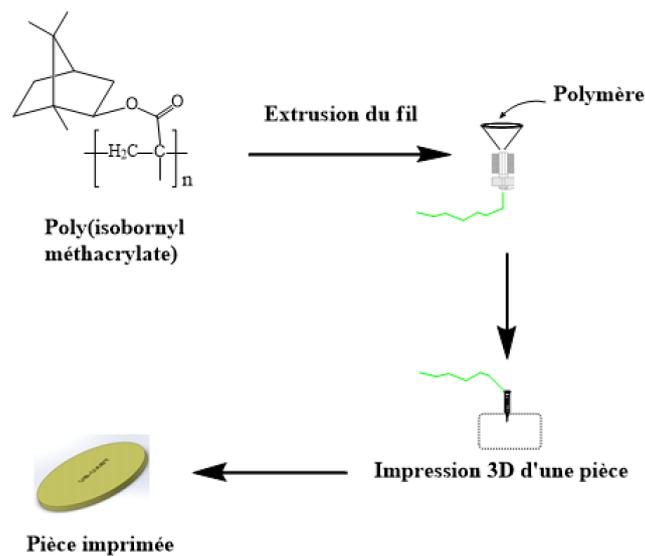


Schéma 1 : Mécanisme d'extrusion et d'impression 3D à partir du PIBoMA

L'utilisation des plastiques crée des menaces pour l'environnement. Il est nécessaire d'envisager une technique de recyclage de ces polymères sans entraîner la dégradation de l'environnement. L'extrusion des bouteilles en (PET) utilisées dans les ménages pour produire des filaments à impression 3D est envisageable pour pallier au risque environnemental.

La technique d'extrusion résulte d'un transfert de technologie entre l'industrie des matériaux plastiques et l'industrie agroalimentaire. Le premier extrudeur a été conçu en 1873. C'est en 1940 que l'extrudeur fait son apparition dans le domaine des matériaux. Depuis lors, l'extrusion a connu des grandes avancées aussi bien dans l'industrie des polymères qu'agroalimentaire. Il est à rappeler qu'il existe différents types d'extrudeuse : le monovis et les bivis (schéma 4). Mais l'objectif de notre travail dans cette partie est la conception d'un filament en PET à partir d'une extrudeuse simple et accessible à tous.

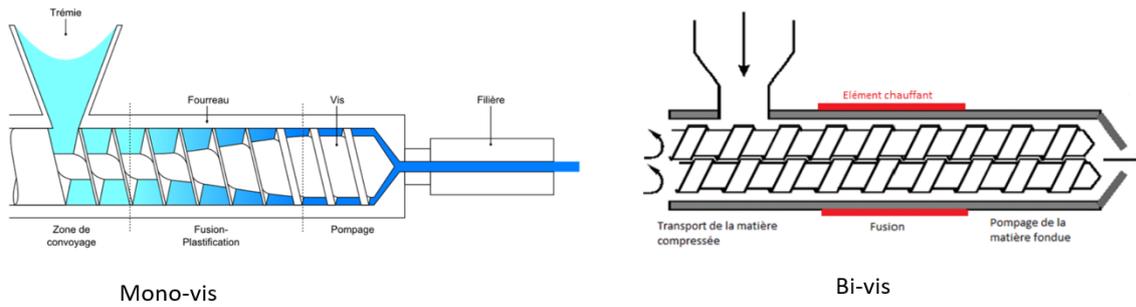


Schéma 2 : Différents type d'extrudeuse^{39,40}

I. Pré-prototype de l'extrudeur, extrusion de polymère en PET

Pour la conception du prototype de la mini extrudeuse, nous avons acquis une résistance électrique (Figure I-1a). L'ensemble est fixé à un support et alimenté par un adaptateur de 12V soit 8A. L'extrémité de la buse est munie d'une tête en cuivre de 0,4 et 1,5 mm de diamètre pouvant résister à plus de 200° C. La figure I-1c illustre le pré-prototype réalisé⁴¹.

Quelques bouteilles en PET ont été récupérées, lavées et coupées en lamelles²⁵ (figure I-1b). Après chauffage de la tête, on introduit les lamelles comme illustré par la figure I-1d pour obtenir des filaments extrudés. Ces derniers ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage.



Figure I-1: a) résistance électrique avec tête d'extrusion, b) bouteille en PET coupée, c) Prototype d'extrudeur conçu, d) Processus d'extrusion.

I.1 Analyse par microscopie électronique à balayage :

La surface des différents filaments obtenus a été observée au microscope électronique à balayage (figures I-2 et I-3).

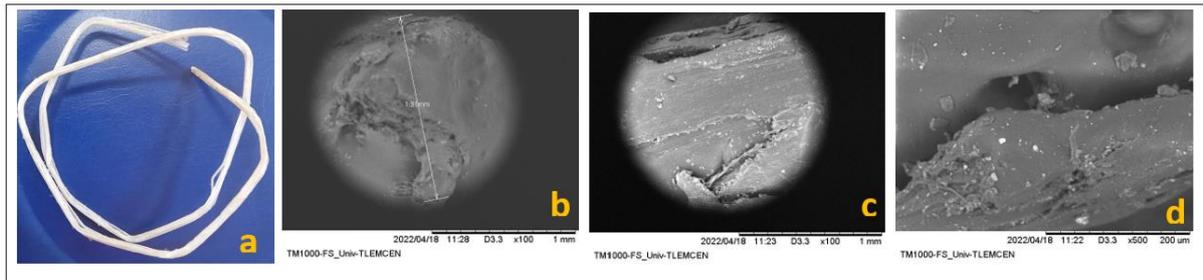


Figure I-2: a) PET extrudé avec une tête de 1.5mm de diamètre, observations par MEB b) de la coupe transversale, c) de la surface x100 à 1mm, d) de la surface x500 à 200 μm .

La figure I-2a présente un filament de bouteille plastique en PET extrudé avec une buse de 1.5 mm de diamètre et les micrographies MEB réalisées. La micrographie (b) représente une coupe sur le filament et les micrographies (c) et (d) montrent une observation des surfaces à différent agrandissement⁴².

A l'issue de ces résultats, on constate que le polymère extrudé avec la buse de 1.5 mm présente une structure lamellaire régulière du filament (figure I-2c et d).

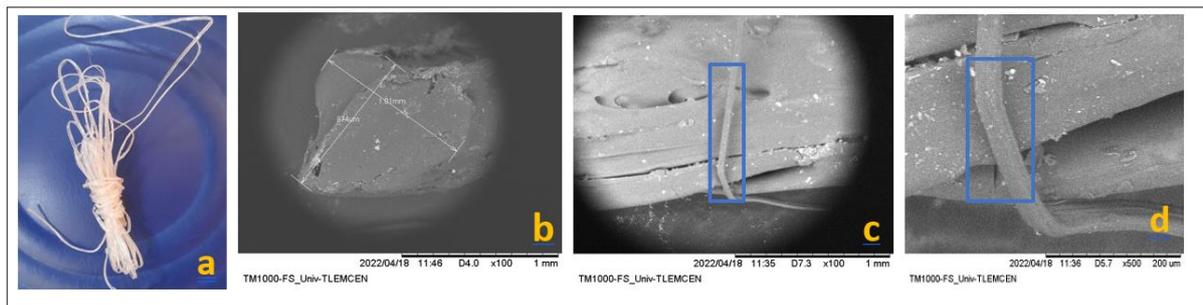


Figure I-3: PET extrudé avec une tête de 0.4 mm de diamètre, observations par MEB, b) de la coupe transversale, c) de la surface x100 à 1mm, d) de la surface x500 à 200 μm .

La morphologie du fil extrudé avec la petite buse (0.4mm) par contre laisse voir une structure en fibre moins régulière avec des imperfections visibles en MEB, avec des filaments qui se détachent (figure I-3c et d).

I.2 Impression 3D d'une pièce à partir du filament en PET extrudé et le filament en PIBMA :

La pièce à imprimé a été conçu sur le logiciel de dessin SOLIDWORKS 2018 avec un diamètre de 40mm. Il est à noter que pour chaque millimètre de pièce à imprimer, il faut son double pour le filament utilisé.



Figure I-4: capture d'écran du logiciel SOLIDWORK 2018.

Notons que l'impression avec le filament en PET recyclé n'était pas réalisée. Ce problème est dû à la morphologie du filament discuté dans les paragraphes précédents. L'irrégularité du polymère empêche la roue crantée de faire avancer le filament vers la tête d'impression. Nous avons donc envisagé imprimer notre pièce avec un filament en PLA industriel. La figure I-5 montre la pièce imprimée.



Figure I-5: Pièce imprimée avec le filament en PLA (25/05/2022).

La pièce imprimée est rigide et résistante avec une adhérence parfaite entre les couches. Le polymère (PLA) étant considéré comme semi-cristallin, avec une température de fusion autour de 180°C et une température de transition vitreuse autour de 60°C, il peut être utilisé avec le polymère synthétisé.

II. Extrusion et caractérisation du PIBoMA

L'extrusion du polymère synthétisé a été réalisée en suivant le même principe expérimental que celui du PET. Le polymère a été déposé dans le creux avant de la buse. Après ramollissement sous l'effet de la température, le bout du polymère est tiré avec soin vers le bas comme l'indique la figure II-1. Le filament obtenu a été caractérisé par microscopie électronique à balayage.

Notons que le filament extrudé n'a pas été caractérisé par microscopie électronique à balayage à cause d'un problème technique survenu au laboratoire. Toutefois, nous avons utilisé une caméra à haute définition afin de visualiser la surface du polymère (figure II-2).

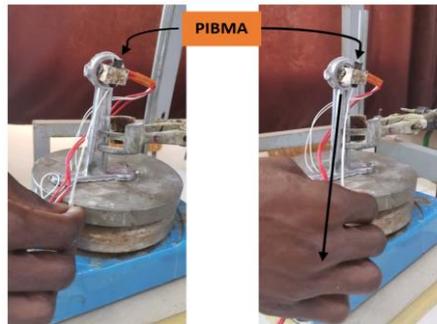


Figure II-1: extrusion du PIBoMA

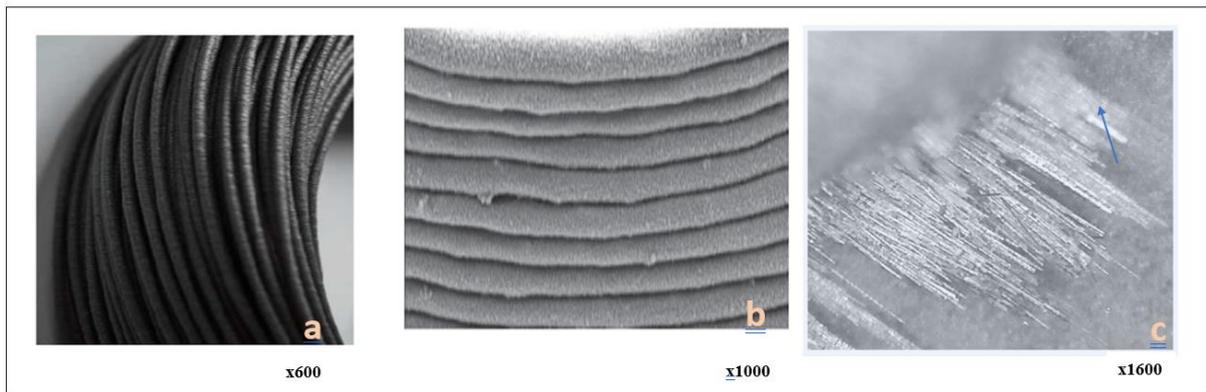


Figure II-2 : Images du filament en PIBoMA observées par caméra HD

Les images prises montrent une superposition de fils de polymère les uns sur les autres. Les fibres sont clairement visibles sur la figure II-2c. Le filament étant plus stable que les tests fait par le PET, dû essentiellement à la Tg de notre polymère qui est supérieure à celle du PET. La figure II-3 montre la pièce réimprimée avec le filament en poly (isobornyl méthacrylate) en fixant uniquement les lettres.



Figure II-3: Pièce imprimée avec le filament en PLA (bleu) + PIBoMA(bleu)

Une image microscopique RAMAN marquant la limite PLA/PIBoMA a été prise avec différents agrandissements ($\times 5$ et $\times 50$) (figure II-4). Cette frontière a ensuite été caractérisée par Raman dont le spectre est donné sur la figure II-5a⁴³. Le rectangle bordé de bleu indique la surface de la pièce cartographiée sur laquelle un mapping a été réalisé (figure II-5b).

Chapitre III : Application : filament pour imprimante 3D

Le pic à 1550 cm^{-1} a été pris comme référence pour le PLA d'une part et celui à 1700 cm^{-1} pour le PIBoMA pour faire le mapping et montrer la distribution entre le PIBoMA et le PLA dans les différentes la zone déterminer dans le figure II-5.

La figure II-5c laisse entrevoir une partie bleue impliquant une région dans laquelle le PLA est abondant et une partie verte qui indique la région d'abondance du PIBoMA. Par ailleurs, nous remarquons la présence de part et d'autre de la frontière les deux polymères ce qui laisse apparaître une certaine miscibilité entre les deux polymères (PLA et PIBoMA) utilisés pour l'impression de notre pièce en 3D.

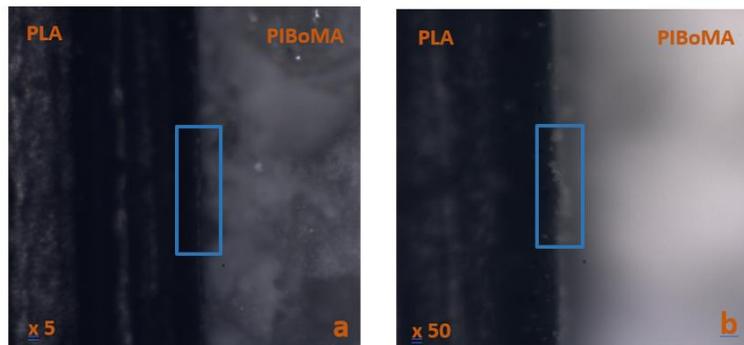


Figure II-4: surface de la pièce imprimée prise par différents agrandissements : (a) x5 et (b) x50

Conclusion

Nous venons de démontrer tout au long de ce chapitre la mise en application de nos différents polymères. De la conception du pré prototype d'extrudeuse aux caractérisations des filaments en PET et PIBoMA, les polymères étudiés fournissent des résultats très prometteurs pour l'avenir, pour des applications dans le domaine médical, cosmique, ...

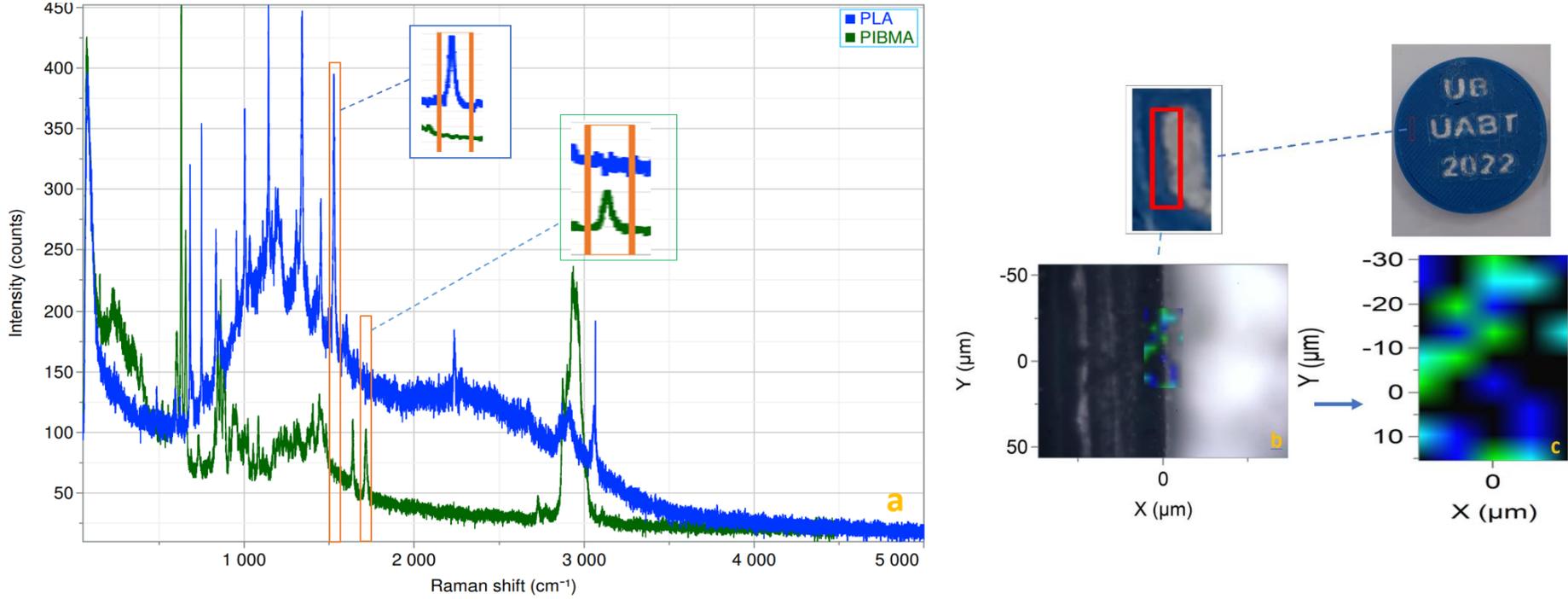
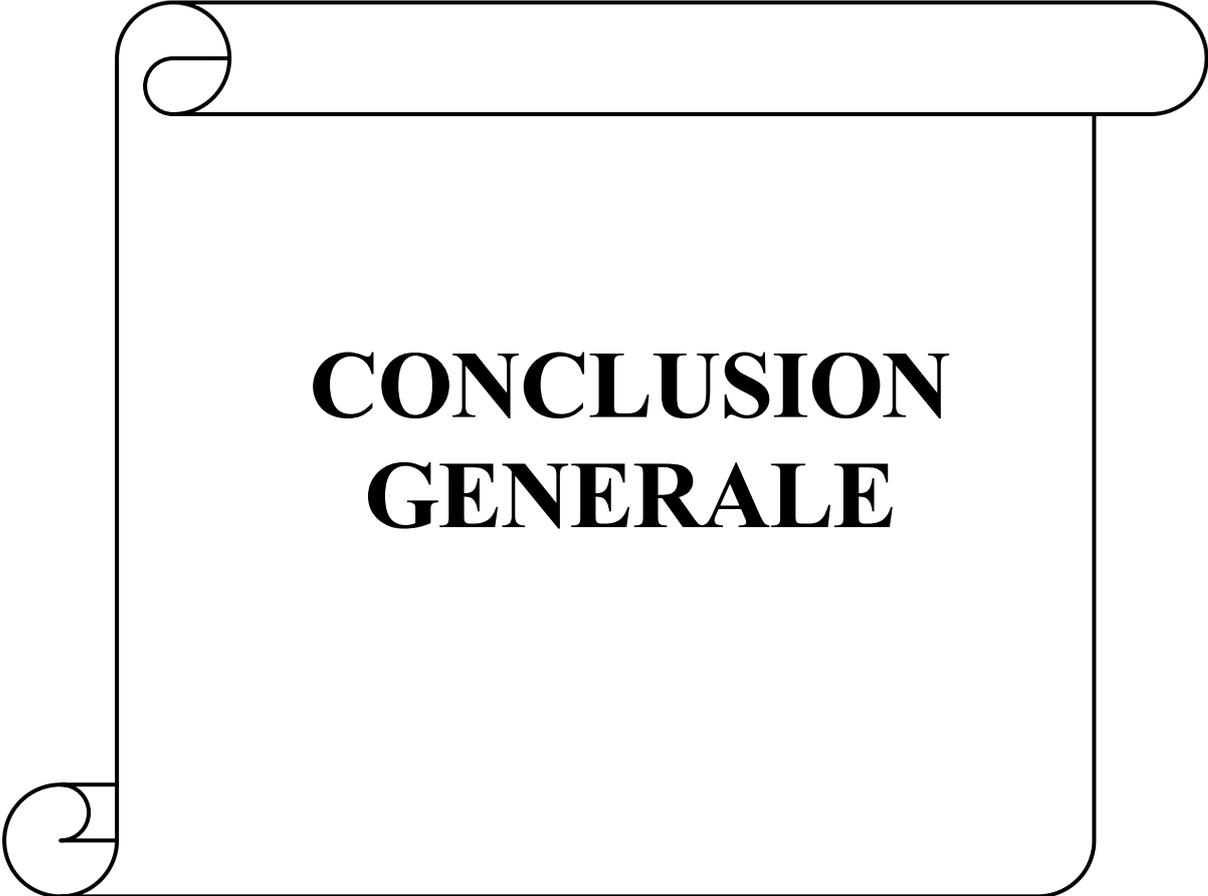


Figure II-5: (a) spectre RAMAN du PLA et PIBoMA, (b) Image agrandissement ×50 PLA-PIBoMA, (c) Mapping PLA-PIBoMA



**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion générale

Les travaux entrepris lors de ce projet de master avaient pour but dans un premier temps, mettre en exergue le potentiel de l'extraction des huiles essentielles dont les constituants principaux sont des terpènes. Dans un second temps, de synthétiser un polymère thermoplastique de ces terpènes et enfin, mettre en application les polymères pour extrusion en filament pour imprimante 3D.

L'analyse quantitative de l'huile essentielle de l'*Artemisia Arborescens* par GC-MS a révélé 71,8% du camphre un monoterpène bicyclique comme composé majoritaire avec un rendement global de 1,11%. Ce terpène a été ensuite extrait de l'huile essentielle par fractionnement.

Plusieurs méthodes de synthèse des polymères sont citées dans la littérature. Cependant, la méthode de polymérisation radicalaire simple à réaliser a été adoptée pour la synthèse du poly(isobornyl méthacrylate) qui s'est révélé réussit à la spectroscopie RMN et au Raman. Cependant, le spectre du polymère présente des traces du monomère. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique du PIBoMA a montré une température de décomposition du PIBoMA (370°C) et une température de transition vitreuse 111°C déterminée par DSC.

Une autre partie importante de notre travail était la mise en application du polymère synthétisé. De ce fait, un pré prototype d'extrudeuse a été conçu pour l'extrusion des polymères thermoplastiques en filament pour impression 3D, dont les micrographies ont révélé des structures fibreuses. Ces résultats sont très intéressants et pourront faire l'objet de recherche futur. Nous pouvons donc affirmer que l'objectif de ce travail a été atteint. Toutefois, quelques recommandations sont à envisager pour l'amélioration future de la qualité des produits.

Perspectives :

Nous envisageons dans l'avenir de :

- Réaliser un prototype d'extrudeuse avec toutes les composantes nécessaires : un système de contrôle de température, un entonnoir adapté pour contenir le polymère, un système de traction pour garder le filament uniforme à la sortie de buse ;
- Orienter la recherche vers dans le domaine médical ;
- Etudier la miscibilité de ces polymères ;
- Optimiser le procédé d'extrusion des bouteilles plastiques pour l'imprimante 3D.

Bibliographie

- [1] Hussein, R. A.; El-Anssary, A. A. Plants Secondary Metabolites: The Key Drivers of the Pharmacological Actions of Medicinal Plants. *Herbal Medicine*.
- [2] Nagegowda, D. A.; Gupta, P. Advances in Biosynthesis, Regulation, and Metabolic Engineering of Plant Specialized Terpenoids. *Plant Science* **2020**, *294*, 110457. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2020.110457>.
- [3] Christianson, D. W. Structural and Chemical Biology of Terpenoid Cyclases. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (17), 11570–11648. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00287>.
- [4] Mostafa, M. The Metabolism of Terpenoides in Caprins. phdthesis, AgroParisTech, 2008.
- [5] Jilo, K. The Role of Terpene (Secondary Metabolite). *Natural Products Chemistry & Research* **2021**, *11*.
- [6] Dickschat, J. Terpenes. *Beilstein journal of organic chemistry* **2019**, *15*, 2966–2967. <https://doi.org/10.3762/bjoc.15.292>.
- [7] Bakkali, F.; Averbeck, S.; Averbeck, D.; Idaomar, M. Biological Effects of Essential Oils – A Review. *Food and Chemical Toxicology* **2008**, *46* (2), 446–475. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>.
- [8] Kushiro, T.; Ebizuka, Y. Triterpenes. In *Comprehensive Natural Products II*; Elsevier, 2010; pp 673–708. <https://doi.org/10.1016/B978-008045382-8.00007-1>.
- [9] Soualeh, N.; Soulimani, R. Huiles essentielles et composés organiques volatils, rôles et intérêts. *Phytothérapie* **2016**, *14* (1), 44–57. <https://doi.org/10.1007/s10298-016-1024-9>.
- [10] Shaaban, H. A. E.; El-Ghorab, A. H.; Shibamoto, T. Bioactivity of Essential Oils and Their Volatile Aroma Components: Review. *Journal of Essential Oil Research* **2012**, *24* (2), 203–212. <https://doi.org/10.1080/10412905.2012.659528>.
- [11] Lovkova, M. Ya.; Buzuk, G. N.; Sokolova, S. M.; Kliment'eva, N. I. [No Title Found]. *Applied Biochemistry and Microbiology* **2001**, *37* (3), 229–237. <https://doi.org/10.1023/A:1010254131166>.
- [12] Sharmeen, J. B.; Mahomoodally, F. M.; Zengin, G.; Maggi, F. Essential Oils as Natural Sources of Fragrance Compounds for Cosmetics and Cosmeceuticals. *Molecules* **2021**, *26* (3), 666. <https://doi.org/10.3390/molecules26030666>.
- [13] Koziol, A.; Stryjewska, A.; Librowski, T.; Salat, K.; Gawel, M.; Moniczewski, A.; Lochynski, S. An Overview of the Pharmacological Properties and Potential Applications of Natural Monoterpenes. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry* *14* (14), 1156–1168.
- [14] Mercier, B.; Prost, J.; Prost, M. The essential oil of turpentine and its major volatile fraction (α - and β -pinenes): a review. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health* **2009**, *22* (4). <https://doi.org/10.2478/v10001-009-0032-5>.

Bibliographie

- [15] Olagnier, D.; Costes, P.; Berry, A.; Linas, M.-D.; Urrutigoity, M.; Dechy-Cabaret, O.; Benoit-Vical, F. Modifications of the Chemical Structure of Terpenes in Antiplasmodial and Antifungal Drug Research. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2007**, *17* (22), 6075–6078. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2007.09.056>.
- [16] Sainz, M. F.; Souto, J. A.; Regentova, D.; Johansson, M. K. G.; Timhagen, S. T.; Irvine, D. J.; Buijsen, P.; Koning, C. E.; Stockman, R. A.; Howdle, S. M. A Facile and Green Route to Terpene Derived Acrylate and Methacrylate Monomers and Simple Free Radical Polymerisation to Yield New Renewable Polymers and Coatings. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (16), 2882–2887. <https://doi.org/10.1039/C6PY00357E>.
- [17] Bouyahya, A.; Abrini, J.; Bakri, Y.; Dakka, N. Les huiles essentielles comme agents anticancéreux : actualité sur le mode d'action. *Phytothérapie* **2018**, *16* (5), 254–267. <https://doi.org/10.3166/s10298-016-1058-z>.
- [18] Ghoullami, S.; Il Idrissi, A.; Fkih-Tetouani, S. Synthèse de nouveaux hétérocycles à partir de l'oxyde de pipériténone. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42* (11), 2107–2109. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)02355-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)02355-8).
- [19] P. WEISS. La chimie des polymères, 2009.
- [20] Charles E. Carraher Jr. *Introduction to Polymer Chemistry*, Taylor&Francis.; Fourth Edition; CRC Press, 2017.
- [21] Ghannam, L.; Garay, H.; Shanahan, M. E. R.; François, J.; Billon, L. A New Pigment Type: Colored Diblock Copolymer–Mica Composites. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (15), 3837–3843. <https://doi.org/10.1021/cm0478024>.
- [22] Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. Controlled/"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1997**, *30* (7), 2216–2218. <https://doi.org/10.1021/ma961796i>.
- [23] Shah, J.; Snider, B.; Clarke, T.; Kozutsky, S.; Lacki, M.; Hosseini, A. Large-Scale 3D Printers for Additive Manufacturing: Design Considerations and Challenges. *Int J Adv Manuf Technol* **2019**, *104* (9–12), 3679–3693. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04074-6>.
- [24] Anderson, I. Mechanical Properties of Specimens 3D Printed with Virgin and Recycled Polylactic Acid. *3D Printing and Additive Manufacturing* **2017**, *4* (2), 110–115. <https://doi.org/10.1089/3dp.2016.0054>.
- [25] Mikula, K.; Skrzypczak, D.; Izydorczyk, G.; Warchoń, J.; Moustakas, K.; Chojnacka, K.; Witek-Krowiak, A. 3D Printing Filament as a Second Life of Waste Plastics—a Review. *Environ Sci Pollut Res* **2021**, *28* (10), 12321–12333. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10657-8>.
- [26] Wojtyła, S.; Klama, P.; Baran, T. Is 3D Printing Safe? Analysis of the Thermal Treatment of Thermoplastics: ABS, PLA, PET, and Nylon. *Journal of Occupational and*

Bibliographie

- Environmental Hygiene* **2017**, *14* (6), D80–D85.
<https://doi.org/10.1080/15459624.2017.1285489>.
- [27] Fiche_recommandation_impression_Machines3D.Pdf.
- [28] Nadjib, B. M.; Amine, F. MÉTHODES D'EXTRACTION ET DE DISTILLATION DES HUILES ESSENTIELLES : REVUE DE LITTÉRATURE. **2019**, *7*.
- [29] Menut, C.; Lamaty, G.; Bessière, J.-M.; Koudou, J. Aromatic Plants of Tropical Central Africa. XIII. Rhizomes Volatile Components of Two Zingiberales from the Central African Republic. *Journal of Essential Oil Research* **1994**, *6* (2), 161–164.
<https://doi.org/10.1080/10412905.1994.9698347>.
- [30] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. A. *Introduction to Spectroscopy*, Fifth Edition.; Cengage Learning, 2014.
- [31] He, J.; Bismayer, U. Polarized Mapping Raman Spectroscopy: Identification of Particle Orientation in Biominerals. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2019**, *234* (6), 395–400. <https://doi.org/10.1515/zkri-2019-0004>.
- [32] *Propriétés hydrolat Armoise arborescente / Artemisia arborescens - Myrtéa Formations*.
<https://www.myrtea-formations.com/index.php?mod=aromatheque&rubrique=H&act=fiche&ind=286>
(accessed 2022-05-15).
- [33] Younes, K. Chemical Composition, Antibacterial and Antioxidant Activities of a New Essential Oil Chemotype of Algerian Artemisia Arborescens L. *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* **2012**, *6* (42), 2912–2921. <https://doi.org/10.5897/AJPP12.122>.
- [34] Bendiabdellah, A.; El Amine Dib, M.; Djabou, N.; Allali, H.; Tabti, B.; Muselli, A.; Costa, J. Biological Activities and Volatile Constituents of Daucus Muricatus L. from Algeria. *Chemistry Central Journal* **2012**, *6* (1), 1–10.
- [35] Russo, A.; Bruno, M.; Avola, R.; Cardile, V.; Rigano, D. Chamazulene-Rich Artemisia Arborescens Essential Oils Affect the Cell Growth of Human Melanoma Cells. **2020**, *19*.
- [36] Lai, F.; Loy, G.; Manconi, M.; Manca, M. L.; Fadda, A. M. Artemisia Arborescens L Essential Oil Loaded Beads: Preparation and Characterization. *AAPS PharmSciTech* **2007**, *8* (3), E126–E132. <https://doi.org/10.1208/pt0803067>.
- [37] Brown, H. C. REDUCTION WITH NaBH₄: STERIC AND CONJUGATION. *5*.
- [38] Kaya, İ.; Özdemir, E. Thermodynamic Interactions and Characterisation of Poly(Isobornyl Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography at Various Temperatures. *Polymer* **1999**, *40* (9), 2405–2410. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00457-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00457-1).
- [39] *Figure I-7: Schéma simplifié d'une extrudeuse monovis*. ResearchGate.
https://www.researchgate.net/figure/7-Schema-simplifie-dune-extrudeuse-monovis_fig4_278637605 (accessed 2022-06-05).

Bibliographie

- [40] Valentin, L. Rapport de veille technologique : 46.
- [41] Whyman, S.; Arif, K. M.; Potgieter, J. Design and Development of an Extrusion System for 3D Printing Biopolymer Pellets. *Int J Adv Manuf Technol* **2018**, *96* (9–12), 3417–3428. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-1843-y>.
- [42] Adnan, M.; Azad, M. O. K.; Ju, H. S.; Son, J. M.; Park, C. H.; Shin, M. H.; Alle, M.; Cho, D. H. Development of Biopolymer-Mediated Nanocomposites Using Hot-Melt Extrusion to Enhance the Bio-Accessibility and Antioxidant Capacity of Kenaf Seed Flour. *Applied Nanoscience* **2019**, *10*, 1305–1317. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01205-z>.
- [43] Alsubari, S.; Zuhri, M. Y. M.; Sapuan, S. M.; Ishak, M. R.; Ilyas, R. A.; Asyraf, M. R. M. Potential of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites in Sandwich Structures: A Review on Its Mechanical Properties. *Polymers* **2021**, *13* (3), 423. <https://doi.org/10.3390/polym13030423>.

Résumé :

Les terpènes hydrocarbonés ou oxygénés représentent une classe très importante de composés et variée sur le plan structurel, de nouvelles méthodes sont utilisées en faisant recours à la chimie verte afin d'extraire les substances bioactives, ces techniques permettent de concevoir de nouveaux thermoplastiques biosourcés en utilisant des composés terpéniques. Pour arriver à la conception de bon matériau thermoplastique biosourcés. Lors de ce projet de master, on a pour but dans un premier temps, mettre en exergue le potentiel de l'extraction des huiles essentielles dont les constituants principaux sont des terpènes. Dans un second temps, de synthétiser un polymère thermoplastique de ces terpènes et enfin, mettre en application les polymères pour extrusion en filament pour imprimante 3D. les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques tel que : RMN 1H, ATG-DSC, GCMS, MEB. Une autre partie importante de notre travail était la mise en application du polymère synthétisé. De ce fait, un pré prototype d'extrudeuse a été conçu pour l'extrusion des polymères thermoplastiques en filament pour impression 3D.

Mots clés : Artemisia Arborescens, Terpènes, camphre, polymère, impression 3D

Abstract

Hydrocarbon or oxygenated terpenes represent a very important and structurally varied class of compounds, new methods are used using green chemistry to extract bioactive substances, these techniques make it possible to define new biobased thermoplastics using terpene compounds. To arrive at the design of good biobased thermoplastic material. During this master's project, the aim was first to highlight the potential of extracting essential oils whose main constituents are terpenes. In a second step, to synthesize a thermoplastic polymer of these terpenes and finally, to apply the polymers for filament extrusion for 3D printers. the materials obtained were characterized by different techniques such as: 1H NMR, ATG-DSC, GCMS, SEM. Another important part of our work was the application of the synthesized polymer. Therefore, a pre-prototype extruder was designed for the extrusion of thermoplastic polymers in filament for 3D printing.

Key words: Artemisia Arborescens, Terpene, camphor, 3D printing