

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



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID –TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques

Mémoire de Master en Chimie

Option: Chimie Macromoléculaire

Présenté par

HOCINE Tayeb

ACETATE DE CELLULOSE, SYNTHESE, PROPRIETES ET APPLICATIONS

Soutenu à Tlemcen le 01 juillet 2013 devant le jury composé de:

Mme CHOUKCHOU BRAHAM Esma	Présidente	Maître de Conférences A Université de Tlemcen
Mr TENNOUGA Lahcène	Examineur	Maître de Conférences A EPST Tlemcen
Mr BENABADJI Kamel Ismet	Examineur	Maître de Conférences B Université de Tlemcen
Mr MANSRI Ali	Encadreur	Professeur Université de Tlemcen

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A mes chers neveux

A tous qui sont chers pour moi

*Puisqu'on ne peut être universel en sachant
tout ce qui peut se savoir sur tout, il faut
savoir un peu de tout, car est bien plus beau de
savoir quelque chose de tout que de tout savoir
d'une chose. Cette universalité est la plus belle. Si
on pouvait avoir les deux encore mieux mais s'il
faut choisir, il faut choisir celle là.*

Pascal

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé aux Laboratoire de Recherche Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de la Faculté des Sciences de à l'Université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur Ali MANSRI. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordé, pour m'avoir proposé ce thème de recherche et avoir suivi sa réalisation avec compétence, et pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

J'ai l'honneur de soumettre ce mémoire au jugement d'une assemblée remarquable. Je remercie Mme CHOUKCHOU BRAHAM Esma pour l'avoir présidé. de même, je voudrais exprimer ma gratitude à Mr TENNOUGA Lahcène et Mr BENABADJI Kamel Ismet pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examineurs.

Je suis très reconnaissant aux membres de l'équipe de formation de LAEPO Messieurs A.MANSRI, L.TENNOUGA, K.I.BENABADJI, K.MEDJAHED et Madame E.CHOUKCHOU BRAHAM pour leurs aides, leur soutien moral et pour leurs encouragements.

Je tien à remercier Mr B.BOURAS pour ces conseil et l'aide qu'il m'a fourni au cours de la réalisation de mon travail, Moumen pour son aide à la réalisation des analyses élémentaires et spectroscopiques IR et Mr K. BENHABIB Maître de Conférences à l'Université de Picardie France pour son savoir des techniques membranaires.

Mes remerciements vont également à tous mes amis chercheurs du LAEPO, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail et particulièrement à Rachid, El Hadj, Ahmed, Hichem, Abderahim, Nossaïba, Anissa, Wassila... qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période.

Un grand merci pour ma mère, mon père, mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements et leur soutien.

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde amitié.

Bref, un grand merci à tous

HOCINE Tayeb

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Données bibliographiques	
I.1 LA CELLULOSE	4
I.1.1 Généralités	4
I.1.2 Structure	4
I.1.3 Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose	7
I.1.3.1 Les liaisons hydrogène	7
I.1.3.2 Les différentes morphologies de la cellulose	8
I.1.3.3 Le gonflement de la cellulose.....	10
I.1.3.4 Les solvants de la cellulose	10
I.2 MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA CELLULOSE	14
I.2-1 Généralités	14
I.2.2 Réaction en phase homogène et hétérogène sur la cellulose	14
I.2.2.1 Phase homogène	14
I.2.2.2 Phase hétérogène	15
I.2.3 Modifications les plus courantes	15
I.2.4 Estérification de la cellulose.....	16
I.3 ACETATE DE CELLULOSE	17
I.3.1 Généralités	17
I.3.2. Elaboration et composition chimique	17
Références bibliographiques	20
Chapitre II : Techniques membranaires	
II.1 GENERALITES SUR LES MEMBRANES DE FILTRAION	23
II.2 LES DIFFERENTS TYPES DE MEMBRANES DE FILTRAION	23
II.2.1. Nature de la membrane	24
II.2.2 Structure de la membrane	25
II.2.2.1 Membranes poreuses et membranes denses	25
II.2.2.2 Membranes symétriques et membranes asymétriques	27
II.2.3 Géométrie	28
II.2.3.1 Les modules plans	28
II.2.3.2 Les modules spirales.....	29
II.2.3.3 Les module des fibres creuses	29
II.2.3.4 Les modules tubulaires	30
II.3 FORMATION DES MEMBRANES PAR SEPARATION DE PHASE	32
II.3.1 Séparation de phases induite par la température	32
II.3.2 Séparation de phases induite par évaporation.....	32
II.3.3 Séparation de phases induite par la vapeur de non-solvant	33
II.3.4 Séparation de phases par précipitation après immersion	33
Références bibliographiques	34
Chapitre III : Matériel et méthodes	
III.1 PRODUITS ET MATERIAUX UTILISES	35
III.1.1 Les produits	35
III.1.2 Les matériaux	35
III.2 PREPARATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE	36
III.2.1 La transestérification de la cellulose	36
III.2.2 Acétylation directe de la cellulose	37
III.3 PURIFICATION DE L'ESTER PREPARE	37
III.4 METHODES DE CHARACTERISATION.....	38

III.4.1 La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI).....	38
III.4.2 Potentiomètre	39
III.4.2.1 Définition	39
III.4.2.1 Appareillage	39
III.4.3 Conductimétrie	39
III.4.3.1 Rappels théoriques	39
III.4.3.2 Principe de fonctionnement d'un conductimètre	40
III.4.3.3 Conductance et résistance	40
III.4.3.4 Appareillage	41
III.4.4 Analyse élémentaire	42
Références bibliographiques	43
<i>Chapitre IV : Résultats et discussion</i>	
IV.1 INTRODUCTION	44
IV.2 CHOIX DE MATERIAU.....	44
IV.3 MODIFICATION CHIMIQUE DE LA CELLULOSE	45
IV.3.1 La transestérification.....	38
IV.3.1.1 Mode opératoire	
IV.3.1.2 Résultats	39
IV.3.2 Acétylation par l'anhydride acétique	39
IV.3.2.1 Mode opératoire	39
IV.3.2.2 Résultats	39
IV.4 PURIFICATION DE L'ESTER PREPARE	47
IV.5 SOLUBILITE DE L'ESTER PREPARE.....	47
IV.6 CARACTERISATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE.....	48
IV.6.1 Calcul de degré de substitution	48
IV.6.1.1 Hydrolyse totale du Triacétate de cellulose	48
IV.6.1.2 Dosage potentiométrique	48
IV.6.1.3 Dosage conductimétrique.....	49
IV.6.1.4 Résultats	50
IV.6.2 Analyse élémentaire	51
IV.6.3 Spectroscopie infra-rouge	51
IV.6.3.1 Attribution des différentes bandes de vibrations.....	54
IV.7 PREPARATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE PARTIELLEMENT SUBSTITUE	56
IV.7.1 Dosage potentiométrique	56
IV.7.2 Dosage conductimétrique	57
IV.7.3 Résultats	57
IV.8 PREPARATION DES MEMBRANES A BASE D'ACETATE DE CELLULOSE	58
IV.8.1 Membranes a base de Triacétate de cellulose	58
IV.8.2 Membranes a base de Diacétate de cellulose	59
IV.7.3 Résultats	60
CONCLUSION GENERALE et perspectives	62
Annexes	63

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I. 1 : Représentation de la molécule de cellulose	5
Figure I.2 Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de Cellulose	7
Figure I.3 : Numérotation des carbones d'une unité cellobiose	8
Figure I.4 Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose	8
Figure I.5 : Polymorphisme de la cellulose	9
Figure I.6 : Liquides ioniques utilisé pour la dissolution de la cellulose	12
Figure I.7 : Xanthate de cellulose	14
Figure I.8 : Modifications chimiques les plus rencontrées	16
Figure I.9: Composition chimique des acétates de cellulose	18
Figure I.10: Acétylation de la cellulose	19

Chapitre II

Figure II.1 : Représentation schématique d'une	23
Figure II.2 : Représentation schématique des différentes structures membranaires	27
Figure II.3 : Représentation schématique d'une membrane multicouche	28
Figure II.4 : Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-pressé	28
Figure II.5 : Structure interne d'une membrane à spirale	29
Figure II.6 : Module à fibres creuses.	30
Figure II.7 : Module tubulaire	30
Figure II.8 : Principe de la filtration membranaire	32
Figure II.9 : Schéma illustrant le processus de précipitation par immersion	33

Chapitre III

Figure III.1 : Représentation de la chaîne cellulosique	36
Figure III.2 : Formule semi développée de l'anhydride acétique	36
Figure III.3 : Exemples de valeurs des vibrations de valence	38
Figure III.4 : pH-mètre	39
Figure III.5 : Schéma d'une cellule électrolytique	40
Figure III.6 : Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique	41
Figure III.7 : Appareil utilisé pour l'analyse élémentaire	42

Chapitre IV

Figure IV.1 : Transestérification de la cellulose	45
Figure IV.2 : réaction mise en jeu dans la synthèse de CTA	46
Figure IV.3 : Triacétate de Cellulose non purifié	46
Figure IV.4 : Triacétate de Cellulose purifié	47
Figure IV.5 : Dosage potentiométrique des solutions des différentes durées d'hydrolyse ..	48
Figure IV.6 : Dosage conductimétrique des solutions des différentes durées d'hydrolyse ..	49
Figure IV.7 : Spectre IR théorique de la cellulose	52
Figure IV.8 : Spectre IR de la cellulose régénérée (CR)	52
Figure IV.9 : Spectre IR théorique de l'acétate de cellulose	53
Figure IV.10 : Spectre IR de l'acétate de cellulose préparé	53
Figure IV.11 : Spectres IR de CTA et CR	54
Figure IV.12 : courbes de titration potentiométrique des solutions d'hydrolyse partielle	56
Figure IV.13 : courbes de titration conductimétrique des solutions d'hydrolyse partielle ...	57
Figure IV.14 : Préparation de membrane à base de CTA	58
Figure IV.15 : Préparation de membrane à base de CDA par immersion	59
Figure IV.16 : Préparation de membrane à base de CDA par évaporation de solvant	60

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 Teneur en cellulose de différentes espèces végétales 4

Tableau I.2 : \overline{DP}_v de la cellulose provenant de différentes espèces végétales 7

Chapitre II

Tableau II.1 : Exemples de membranes couramment utilisées 25

Tableau II.2 : Classification des procédés membranaires en fonction de la taille des pores et des espèces retenues 26

Tableau II.3 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires 31

Chapitre III

Tableau III.1 : Solvants et produits utilisés 35

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Résultats de solubilité de produit de la transestérification 45

Tableau IV.2 : Résultats de solubilité de CTA purifié 47

Tableau IV.3 : Résultats de calcul de DS par potentiométrie et conductimétrie 50

Tableau IV.4 : Résultats des analyses élémentaires de TCA et CR 51

Tableau IV.5 : Attribution des différentes bands de vibration de CR et CTA 55

Tableau IV.6 : Résultats de DS partiels obtenus par conductimétrie et potentiométrie 57

LISTE DES ABREVIATIONS

AGU :	Unité d'anhydroglucose
CA :	Acétate de cellulose
CDA :	Diacétate de cellulose
CMA :	Monoacétate de cellulose
CTA :	Triacétate de cellulose
CR :	Cellulose régénérée
DP :	Degré de polymérisation
DS :	Degré de substitution
FT-IR:	Infra rouge a transformé de fourrier
M _v :	Masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique
% Acétyle	Pourcentage massique en acétyle



Introduction générale

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

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

Théoriquement, toute réaction de la chimie organique peut être appliquée à un polymère, cependant les mécanismes et la cinétique peuvent être très différents dans le cas de la petite molécule et du polymère. Dans la synthèse des polymères par polyaddition ou par polycondensation, la chaîne est construite à partir de composés de faible masse moléculaire appelés monomères. Dans la modification chimique, un polymère est transformé en un autre par réaction intramoléculaire ou par réaction intermoléculaire avec lui-même ou avec d'autres composés. Cette transformation permet de préparer des polymères dont le monomère n'existe pas, par exemple le poly (alcool vinylique), ou de modifier les polymères naturels pour obtenir une gamme très large de produits à partir d'un seul polymère. La modification chimique des polymères a été l'objet de nombreuses études synthétisées dans des livres et des monographies [2,3]. Les polymères fibreux mettent en œuvre une chimie nouvelle, généralement associée à une technologie d'avant-garde qui les place au premier rang de l'innovation des industries chimiques. Les procédés associés sont soit des traitements traditionnels par application de résines, soit des technologies émergentes telles que le greffage, le plasma ou le laser. Les applications des polymères fibreux comme matières premières dans des secteurs non traditionnels connaissent aujourd'hui une forte dynamique de croissance.

Le coton est une matière cellulosique pratiquement pure utilisée pour produire des polymères fibreux [4]; il possède une structure formée d'unités monomériques de β -D-glucopyranose, liées à travers des liaisons 1,4- β glucosidiques. Les polymères sélectionnés en fonction de l'usage final (issues du bois et des végétaux) [5], les fibres de transformation (viscose), les fibres synthétiques et les mélanges peuvent recevoir certains traitements ou être

associés à des compléments selon les qualités recherchées: hydrophilie ou hydrophobie, perméabilité.

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

Le deuxième objectif est d'ajuster les paramètres expérimentaux influençant la réaction d'estérification (température, temps de réaction, rapport (anhydride acétique / cellulose)), ainsi de caractériser les esters préparés, après avoir synthétisé les acétates de cellulose à différents DS une préparation d'une série des membranes sera réalisée par la méthode d'inversion de phase par immersion/précipitation [6].

Le compte rendu de cette recherche, est présenté en quatre chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à la description du polymère naturel : la cellulose dont la structure et les voies de modification seront détaillées.
- Le deuxième chapitre décrit l'application de la cellulose modifiée à la filtration membranaire, différents types de membranes peuvent être préparées à partir de l'acétate de cellulose.
- Le troisième chapitre décrit les produits et les matériaux utilisés ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des différents produits obtenus.
- Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats de la synthèse, la caractérisation des divers esters préparés par IR, conductimétrie, potentiométrie et l'analyse élémentaire et les essais sur la préparation des membranes par des esters de DS différents.

Références bibliographiques

- [1] K. H. Hsieh, T. H. Young, J. C. Salamone, In *Polymeric materials encyclopedia*, (Ed.), CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [2] B. D. Ratner, *Surface modification of polymeric biomaterials*, B. D. Ratner and D.G. Castner Eds., Plenum Press, New York, 1996.
- [3] M. Lazar, T. Bleka, J. Rychly, *Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, Wiley, New York, 1989.
- [4] D.Klemm, B.Heublein, HP.Fink, A.Bohn, *Angrew.Chem, Int.Edit*,44,3358, 2005.
- [5] E. Fredon, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de toulouse, pp173, 2001.
- [6] S.A Altinkaya, H.Yenal, B.Ozbas. Membrane formation by dry-cast process. *Journal of Membrane Science*, 249: 163-172. 2005.

Chapitre 1

*La cellulose, généralités et
structures*

I.1. La cellulose

I.1.1 Généralités

La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre. Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. Sa production annuelle est estimée entre 10^{11} et 10^{12} tonnes [1].

La macromolécule de cellulose est présente dans toutes les espèces végétales sous la forme de fibrilles avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillus) contient entre 40 et 50 % en masse sèche de cellulose alors que les fibres de coton entre 85 et 95 % [2].

Tableau I.1 Teneur en cellulose de différentes espèces végétales [3].

Espèces végétales	Teneur en cellulose (%)
Coton	95-99
Bois	40-50
Son de maïs	17-20
Paille	50-60

Les fibrilles cellulosiques assurent le soutien et la protection des parois cellulaires des végétaux. Ce polysaccharide est également biosynthétisé selon un processus différent par une bactérie: *acetobacter xylinum*. On trouve aussi de la cellulose sous une forme très cristalline dans certaines algues comme la *valonia ventricosa* [1].

I.1.2 Structure

Le nom cellulose indique qu'il s'agit d'un sucre « ose » issu de cellules. La cellulose a été isolée pour la première fois en 1838 par le français Anselme Payen qui lui donna également son nom [4]. Ce n'est que 50 ans plus tard, grâce aux travaux de Weillstater et Zechmeister que sa formule chimique fut établie [5]. La composition élémentaire massique des macromolécules de cellulose est de 49,4 % en oxygène, 44,4 % en carbone et de 6,2 % en hydrogène [2].

La cellulose est un polysaccharide de la série des β -D glucanes (Figure 1. 1). Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux β -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise et liés par une liaison glycosidique

$\beta(1\rightarrow4)$ ce qui lui confère une structure linéaire contrairement à celle de l'amidon (les monomères glucoses de l'amidon sont liés par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$ et $\alpha(1\rightarrow6)$).

L'extrémité réductrice (R) du polymère correspond à l'unité AGU dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique. Il existe donc un équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice (NR) car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$. De ce fait, il ne peut pas y avoir d'équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde [6]. Certaines réactions de dégradation commencent par l'extrémité réductrice.

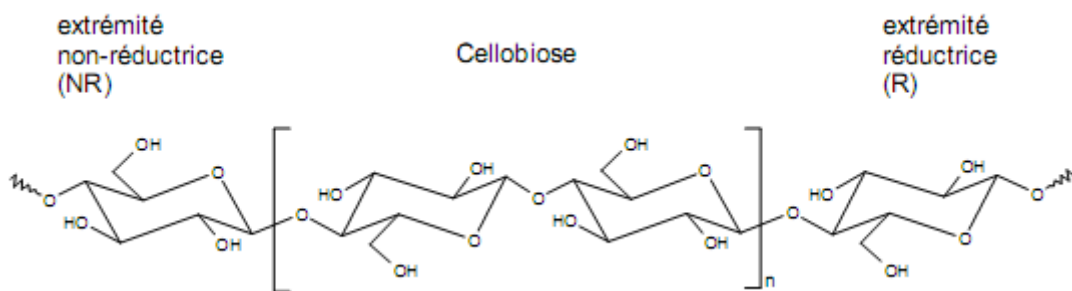


Figure I.1 : Représentation de la molécule de cellulose [4]

La masse molaire de la chaîne cellulosique varie beaucoup (entre $1,5 \cdot 10^4$ et $2,5 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹) en fonction de l'origine du végétal et du traitement d'extraction utilisé.

Elle est caractérisée par le degré de polymérisation, noté DP. Celui-ci exprime le nombre de monomère présent dans la chaîne de cellulose.

La masse molaire du motif élémentaire de la cellulose (AGU) est de 162,1 g.mol⁻¹.

Différentes grandeurs caractéristiques classiques permettent de définir les longueurs de chaînes moyennes des polymères. Pour une population de $n = \sum_i n_i$ polymères, n_i correspondant au nombre de polymères avec une masse molaire égale à (M_i).

(\overline{M}_n) est la masse moléculaire moyenne en nombre définie par

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} \quad (1)$$

et \overline{DP}_n correspond au degré de polymérisation moyen en nombre.

(\overline{M}_w) Est la masse moléculaire moyenne en poids définie par

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (2)$$

et \overline{DP}_w correspond au degré de polymérisation moyen en poids.

Les techniques de diffusion de la lumière et de sédimentation permettent de déterminer le couple $(\overline{M}_w, \overline{DP}_w)$, alors que les techniques par osmométrie donnent le couple $(\overline{M}_n, \overline{DP}_n)$ [5,7]. La technique de chromatographie sur gel perméable (encore appelée chromatographie d'exclusion stérique) plus exhaustive, permet d'obtenir les deux masses molaires moyennes [8].

En pratique, on utilise souvent la méthode de viscosité intrinsèque d'une solution cellulosique pour évaluer la longueur moyenne des chaînes. La viscosité est intimement liée à l'intensité des forces de cohésion entre les molécules. Plus le poids moléculaire est élevé (chaînes longues), plus les forces de cohésion sont grandes. Il en résulte une plus grande résistance à l'écoulement. En conséquence, la viscosité intrinsèque de la solution cellulosique est directement proportionnelle à la longueur moyenne des chaînes. On définit M_v comme la masse molaire moyenne viscosimétrique déterminée par cette méthode (et \overline{DP}_v le degré de polymérisation moyen correspondant). Pour la cellulose et ses dérivés, M_v est généralement très proche de \overline{M}_w [5].

La distribution en masses du polymère dans son état naturel est difficile à déterminer car il faut solubiliser la cellulose dans un solvant approprié pour pouvoir mesurer son \overline{DP}_v , or ce procédé peut modifier plus ou moins la structure. On peut cependant donner des intervalles de \overline{DP}_v pour différentes sources de cellulose classiques.

Tableau I.2 : \overline{DP}_v de la cellulose provenant de différentes espèces végétales [1,5].

Espèce végétale	\overline{DP}_v
Cellulose de l'algue valonia	20000-26000
Coton natif	jusqu'à 12000
Cellulose bactérienne	2000-2700
Cellulose issue du bois	600-1200
Cellulose régénérée (fibre de viscose,...)	250-500
Poudre de cellulose (issue d'une dégradation hydrolytique)	100-200

I.1.3 Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose

La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus nombreuses dans la première. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et supérieur à 70% pour certaines algues marines [9]. Dans ce paragraphe nous étudierons la cause de cette cristallinité et ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques de la cellulose.

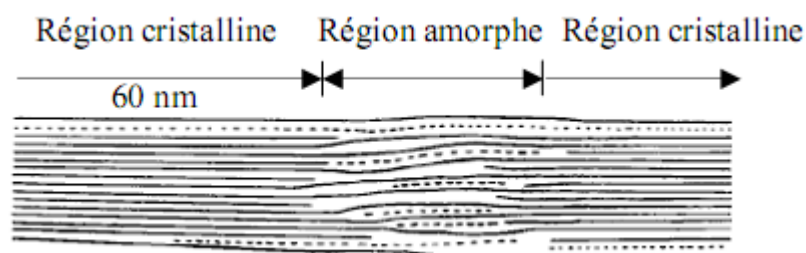


Figure I.2 : Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de Cellulose (Navi & Heger, 2005)

I.1.3.1 Les liaisons hydrogène

Les AGU possèdent 3 groupements hydroxyles dont 2 fonctions alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces groupes hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle (Figure I.3).

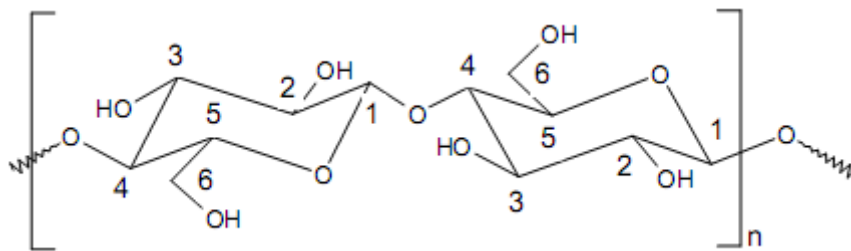


Figure I.3 : Numérotation des carbones d'une unité cellobiose

Cette conformation favorise la formation de liaisons hydrogènes intra et surtout intermoléculaires (Figure I. 4).

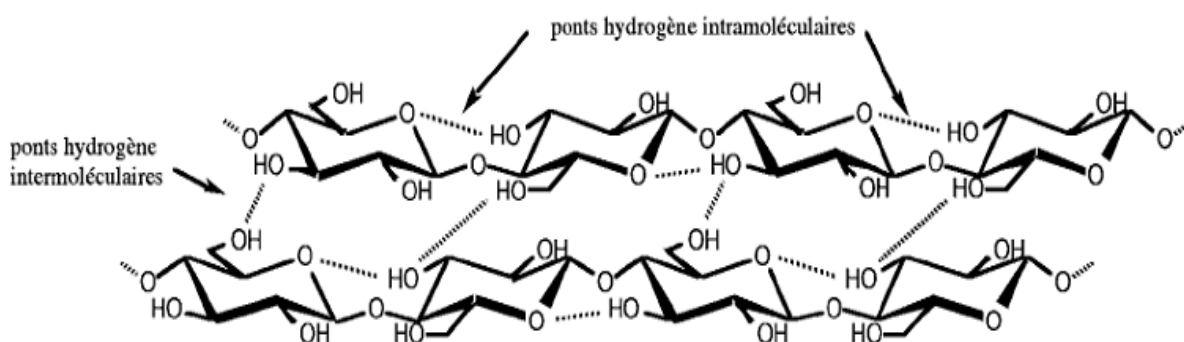


Figure I.4 Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux Macromolécules adjacentes de cellulose (Navi & Heger, 2005)

Ces liaisons hydrogènes ont plusieurs conséquences, elles confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. Puis, la cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions.

Enfin, elle n'est pas fusible car la température nécessaire à la rupture de ces liaisons hydrogènes est supérieure à celle de la décomposition de la molécule, qui a lieu par rupture du cycle glucopyranosique.

I.1.3.2 Les différentes morphologies de la cellulose

La structure cristalline de la cellulose est très complexe et il existe différentes organisations cristallines appelées I, II, III, IV, ou encore I_{α} , I_{β} , III_I , III_{II} , IV_I et IV_{II} .

Dans son état naturel, la cellulose est en configuration cristalline I. Après de nombreuses études, il a été découvert un dimorphisme de la cellulose I [10,11]. En réalité, la cellulose I est constituée de deux structures différentes, les celluloses I_{α} et I_{β} Il aura fallu

attendre l'apparition de la RMN du ^{13}C par « cross-polarisation - magic angle spinning » (CP-MAS) pour décrire ces deux états natifs de la cellulose. La cellulose I_α est composée d'une phase triclinique à chaîne unique alors que la cellulose I_β est composée d'une phase monoclinique à deux chaînes parallèles [12,13]. La cellulose I_α est majoritaire dans la cellulose produite par les bactéries et les algues alors que la cellulose I_β est plus commune dans la cellulose produite par les végétaux.

La cellulose I devient cellulose II après traitement à la soude concentrée à 18% (mercerisage). Ce traitement induit un changement dans les liaisons hydrogènes modifiant le polymorphisme de la cellulose. Le mercerisage produit un renforcement mécanique des fibres de cellulose et la cellulose II peut aussi capter une quantité d'eau supérieure.

Les autres formes polymorphiques de la cellulose possèdent deux configurations: une parallèle (III_I et IV_I) et une antiparallèle (III_II et IV_II) [6]. Le passage d'une polymorphie à une autre n'est pas toujours réversible. Les possibilités et les modes d'obtention sont résumés dans (Figure I.5)

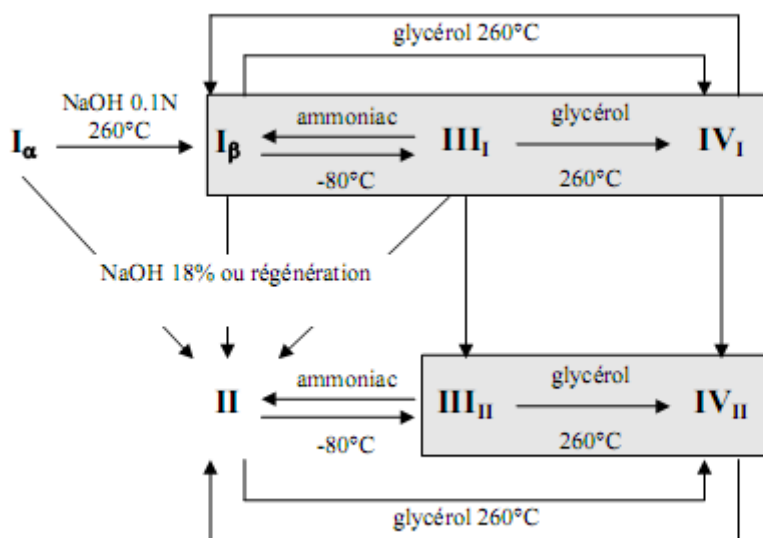


Figure I.5 : Polymorphisme de la cellulose

Le taux de cristallinité de la cellulose peut être mesuré par plusieurs méthodes. Les plus courantes sont la spectroscopie infrarouge (rapport des aires de bandes caractéristiques), la diffraction des rayons X (différence de spectres entre la cellulose I et la cellulose II) et la spectroscopie RMN du ^{13}C . Un résumé détaillé des différences entre les allomorphes de la

cellulose et de leur caractérisation par toutes les méthodes usuelles a été fait par Pérez en 2005 [6].

Le taux de cristallinité joue un rôle majeur dans la réactivité de la cellulose. En effet, il est lié à l'accessibilité des fonctions hydroxyles aux différents réactifs. Afin d'amener plus facilement les réactifs au cœur de la fibre cellulosique, des traitements de gonflement ou de dissolution de la cellulose sont utilisés.

I.1.3.3 Le gonflement de la cellulose

Le double caractère de la cellulose (à la fois cristalline et amorphe) induit une pénétration en deux étapes d'un composé au sein de la cellulose. La première étape, la plus aisée, est la pénétration de la zone amorphe de la cellulose. Il provoque un gonflement intercrystallin. Lorsque le composé pénètre dans les régions cristallines, il induit un gonflement intracrystallin. Tous les composés ne peuvent pas atteindre l'intérieur de la zone cristalline. L'eau par exemple n'entraîne qu'un gonflement intercrystallin de la fibre de cellulose [14]. Le gonflement intercrystallin a aussi été étudié avec des solvants organiques [15, 16]. Comparés à l'eau, des solvants aussi bien protiques qu'aprotiques présentent des pouvoirs gonflants plus importants que l'eau (le formamide, le diméthyl sulfoxyde et l'éthanolamine) alors que les alcools gonflent beaucoup moins la cellulose [17, 18].

Certains composés sont capables de passer au travers de la barrière de la cristallinité et engendrent un gonflement dit intracrystallin. Bien que pénétrant la cellulose au plus profond de sa structure, ils ne sont pas capables de la dissoudre. Les hydroxydes de sels alcalins (dont la soude utilisée dans le procédé de mercerisation), les amines et l'ammoniac liquide font partie de cette catégorie [19].

Les produits engendrant un gonflement inter et intracrystallin de la cellulose sont utilisés pour des réactions en phase hétérogène. Pour mener des réactions en phase homogène, il faut solvater la cellulose.

I.1.3.4 Les solvants de la cellulose

Bien que très organisée, la cellulose peut être dissoute dans certains systèmes. Une analyse de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de ces systèmes. Ils peuvent être classés en deux catégories : soit la dissolution de la cellulose se fait sans aucune modification chimique de celle-ci (on dit que les solvants sont non dérivatisants), soit la

dissolution est réalisée grâce à une modification du biopolymère (on parle dans ce cas de solvant dérivatisant) [20].

I.1.3.4.1 Les solvants non dérivatisants

Les solvants non dérivatisants peuvent être séparés en trois catégories :

Les solvants aqueux [21]

Ce sont principalement des solutions de sels inorganiques ou des complexes de métaux de transitions avec des amines ou NH_3 . Les plus connus sont le Cuam (Hydroxyde de cuprammonium) et le Cuen (hydroxyde de cupriethylenediamine). Les deux composés permettent de solubiliser la cellulose jusqu'à des concentrations de 10% si son degré de polymérisation ne dépasse pas 1000. Ils sont aussi utilisés pour la mesure du degré de polymérisation de la cellulose : le degré de polymérisation est directement lié à la viscosité de solution de cellulose dans ces solvants (méthode décrite dans la norme TAPPI T230 pour le Cuen). Il y a deux inconvénients majeurs à l'utilisation des Cuen et Cuam : ils ne sont pas stables à la lumière et ils dégradent la cellulose par oxydation. Des solutions de soude (NaOH) de concentration comprise entre 6 et 10% en masse permettent la dissolution de la cellulose à faible température. La solubilisation est améliorée en ajoutant de l'urée au système (2 à 4 % en masse) [22].

Des solutions d'acides inorganiques ont aussi été utilisées pour la dissolution de la cellulose mais celles-ci dégradent fortement la cellulose (dépolymérisation de la cellulose).

Les hydrates de sels inorganiques et les liquides ioniques

Des hydrates de sels inorganiques fondus de formules générales $\text{LiX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{I}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}^-$ ou ClO_4^-) ont permis de dissoudre la cellulose avec un DP jusqu'à 1500 [23-24]. Des solutions de cellulose sont obtenues avec $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Des réactions de carboxyméthylation de la cellulose en phase homogène sont réalisables dans $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 110°C avec un excès de monochloroacétate.

Les liquides ioniques sont des sels organiques possédant un point de fusion inférieur à 100°C . Cette nouvelle classe de produits permet de dissoudre la cellulose jusqu'à 25% en masse [25]. La figure suivante résume les liquides ioniques les plus utilisés comme solvant non dérivatisants de la cellulose

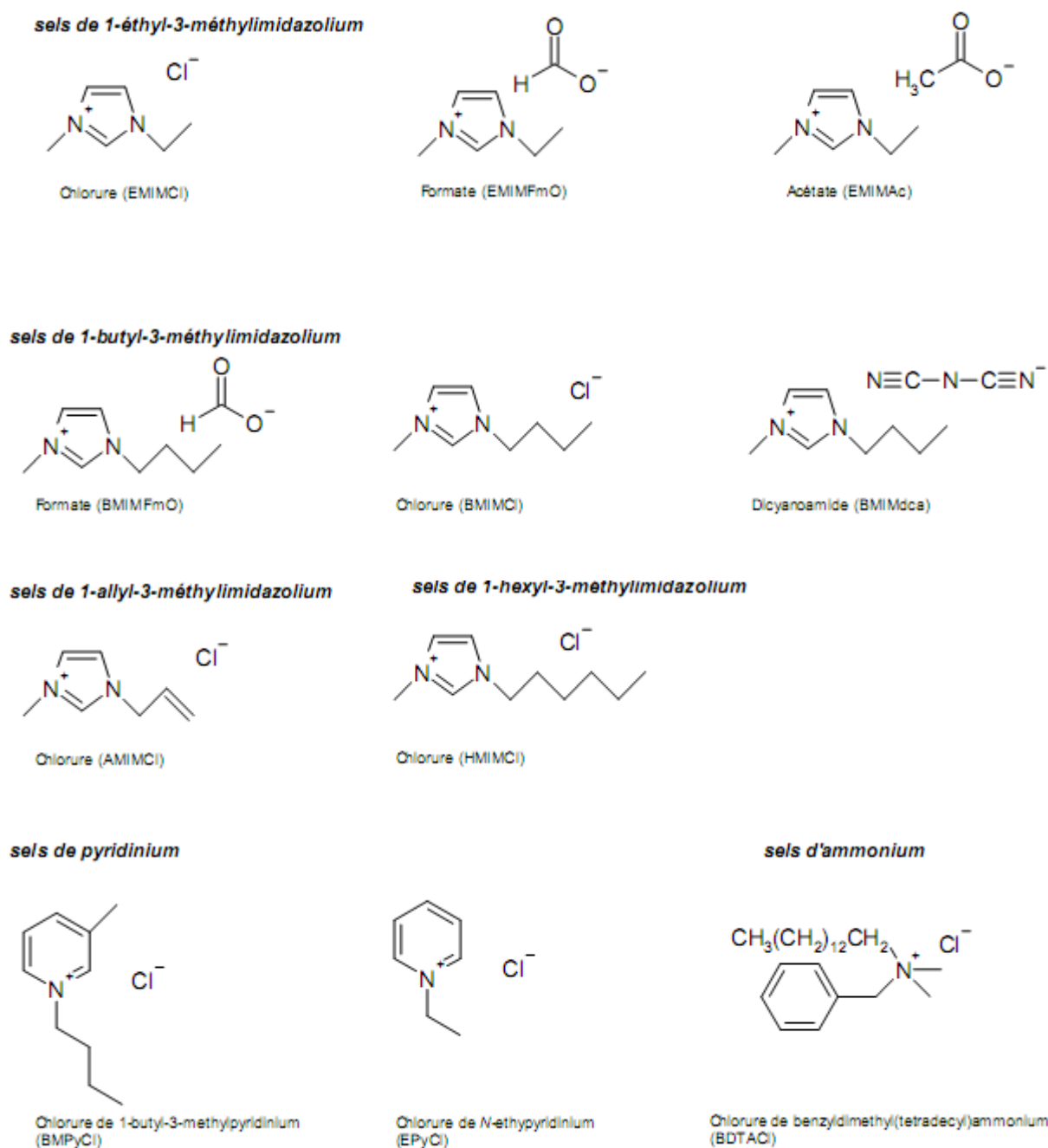


Figure I.6 : Liquides ioniques utilisés pour la dissolution de la cellulose [26, 27].

Les solvants non-aqueux :

Des systèmes de sels dans des solvants non-aqueux sont très répandus pour dissoudre la cellulose [24]. Le premier exemple est un mélange de 72,1% de thiocyanate d'ammonium, 26,5% d'ammonium et 1,4% d'eau, et il permet de dissoudre jusqu'à 14% de cellulose en masse. Le deuxième exemple est le système LiCl/DMAc (chlorure de lithium dans le N,N-

diméthylacétamide) est un solvant très utilisé pour la fonctionnalisation de la cellulose. La concentration optimum pour dissoudre la cellulose est 9% de LiCl dans le DMAc.

des solutions jusqu'à 16% en masse peuvent être réalisées avec des celluloses de faibles degrés de polymérisation. Les solutions de cellulose sont très stables mais il faut activer la cellulose pour les obtenir. Le dernier exemple est l'un des plus utilisés industriellement : c'est le N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMMO). Ce système est connu pour la régénération de la cellulose dans le procédé Lyocell [28].

Un dernier système permettant de dissoudre la cellulose est le mélange DMSO/TBAF (N,N-diméthylformamide / fluorure de tetrabutylammonium trihydraté). Ce système permet de dissoudre la cellulose possédant un degré de polymérisation de 650 maximum rapidement (en quelques minutes) sans aucun prétraitement. Un autre avantage vient de la possibilité de réaliser des spectres RMN haute résolution de la cellulose dissoute dans ce système (réalisés avec du DMSO deutéré).

I.1.3.4.2 Les solvants dérivatisants

Tous les solvants traités dans le paragraphe précédent ont montré la dissolution physique de la cellulose sans changement de sa structure chimique. Les solvants suivants entraînent une modification chimique de la cellulose créant des intermédiaires instables solubles. Parmi les exemples relevés dans la littérature nous pouvons citer le système DMF/N₂O₄ (N,N-diméthylformamide / tétraoxyde de diazote). Le mélange conduit à la formation de trinitrine de cellulose. A partir de ce mélange, des synthèses de sulfate de cellulose peuvent être conduites [29, 30]. Le deuxième système conduisant à la formation d'intermédiaire est le mélange de DMSO / paraformaldehyde. il conduit à la formation de methylol cellulose soluble dans des solvants non-aqueux ce système a été utilisé pour la formation d'esters à partir d'anhydrides [31].

La transformation de la cellulose en xanthate de cellulose (Figure I.7) permet sa dissolution dans des solutions de soude. Ce procédé est connu sous le nom de procédé « Viscose ». La cellulose est gonflée dans une solution de soude et ensuite mélangée à du disulfure de carbon (CS₂) pour former du xanthate de cellulose.

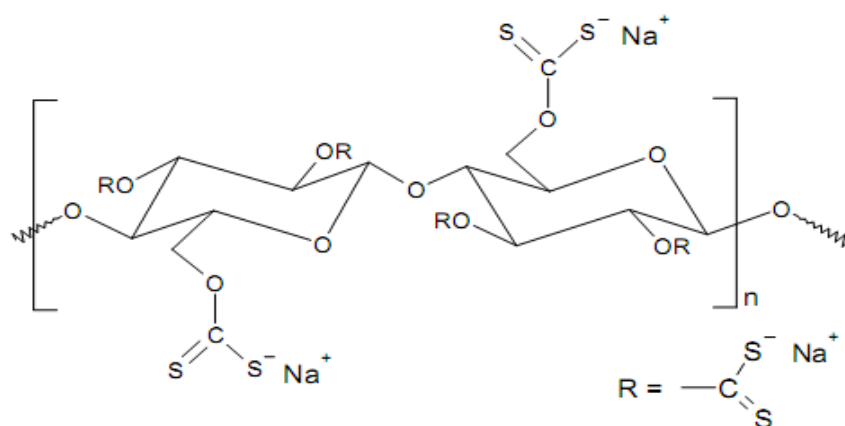


Figure I.7 : Xanthate de cellulose

L'extrusion de la viscose (nom donné à la solution de xanthate de cellulose) dans un bain d'acide permet d'obtenir une fibre textile appelé rayonne ou soie artificielle. Ce procédé est très toxique à cause de l'utilisation du disulfure de carbone.

I.2-MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA CELLULOSE

I.2-1 Généralités

La modification chimique de la cellulose fait l'objet de nombreuses études qui se poursuivent toujours non seulement pour l'intérêt que présentent les matériaux d'origines végétales mais également pour élucider des mécanismes souvent complexes qui sont mis en jeu avec la cellulose. La structure supramoléculaire de la cellulose rend délicat le transfert des réactions de chimie organique classique sur la cellulose [18].

I.2.2 Réaction en phase homogène et hétérogène sur la cellulose

I.2.2.1 Phase homogène

Les procédés et méthodes de modifications des polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion est difficilement observable car elle se décompose avant de fondre. Un de seuls moyens d'observer sa fusion est de la soumettre au faisceau d'un laser CO₂ [32]. Pour la modifier, il est donc souvent nécessaire de la dissoudre de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires si l'on souhaite augmenter la réactivité de la cellulose et permettre ainsi une modification de type homogène.

Le système de solvant le plus utilisé pour la dissolution de la cellulose à l'échelle du laboratoire est le chlorure de lithium/N,N-diméthylacétamide (LiCl/DMAc) car il présente

l'avantage de ne pas dégrader la cellulose [33].

I.2.2.2 Phase hétérogène

Il est important de distinguer les traitements hétérogènes dits « non-gonflant » pour lesquelles les chaînes suffisamment dérivées deviennent solubles dans le milieu réactionnel et quittent donc la surface du cristal ce qui se traduit par une diminution de la section de ce dernier des traitements hétérogènes dits « gonflant ». En effet, outre la solubilisation de la cellulose, des synthèses efficaces de dérivés cellulosiques peuvent être réalisées par activation préalable (ex. traitement à la soude) ou par des interactions avec le milieu de synthèse (gonflement). Les propriétés visées au départ et une bonne reproductibilité peuvent ainsi être obtenues non seulement à l'échelle du laboratoire mais également au niveau industriel.

De façon industrielle, l'acétate de cellulose est produit par action de l'anhydride dans de l'acide acétique glacial en 15 minutes environ. Il est ensuite désacétylé afin de lui conférer des propriétés intéressantes.

I.2.3 Modifications les plus courantes

Selon les modifications apportées au polymère, les réactions peuvent être classées en deux catégories :

- modifications des groupements hydroxyles
- modifications du squelette en lui-même.

On peut envisager à priori tous les types de réactions chimiques auxquelles se prêtent les fonctions alcools comme par exemple l'oxydation. Cette réaction transforme les alcools primaires en aldéhydes, eux-mêmes très facilement oxydables en fonctions acides hydrophiles. Les alcools secondaires sont oxydés en cétones ou, en cas de coupure entre C2 et C3, en dialdéhydes, puis en diacides. Les réactions d'oxydation n'ont pas pour but de diminuer l'hydrophilie de la cellulose. Afin de satisfaire ce dernier point, les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles.

Outre les modifications des alcools, il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux liaisons cétales (C2-C3), aux liaisons glycosidiques (liaisons β (1-4)) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère). Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la (figure I.8) [34].

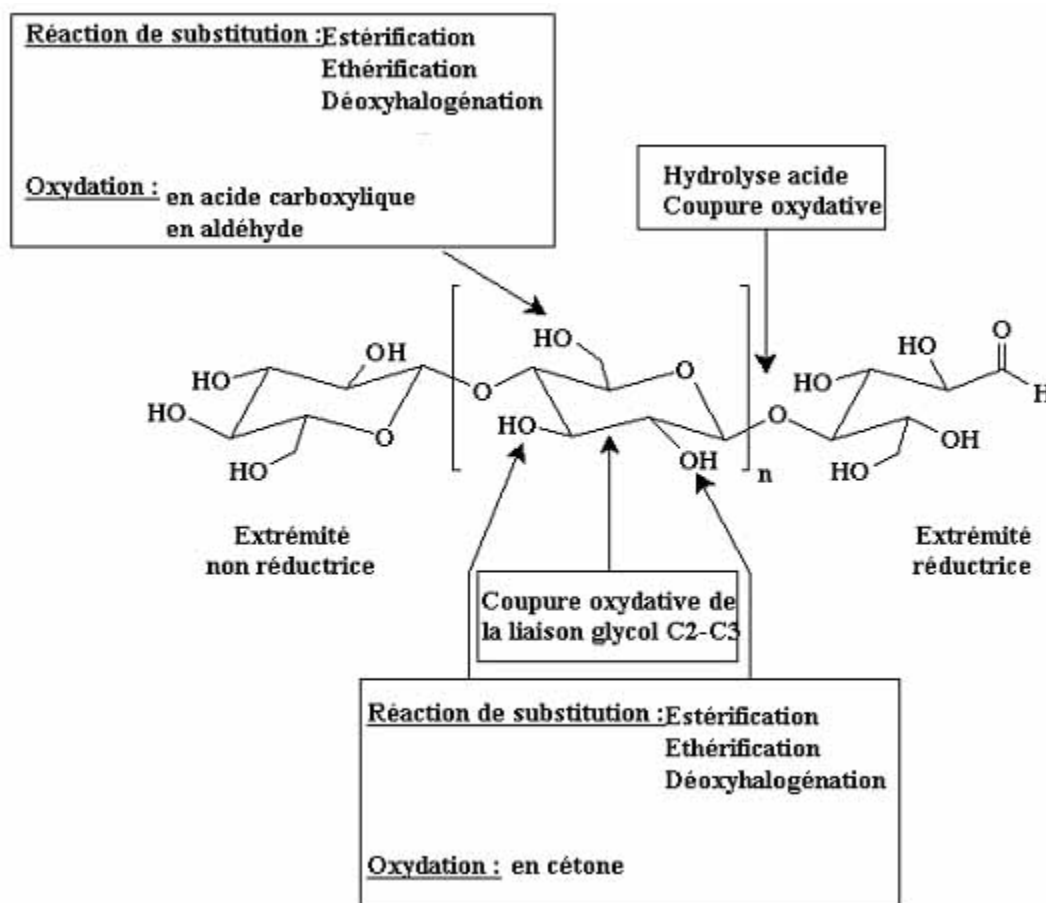


Figure 1.8 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère. (Isogai, 2000)

I.2.4 Estérification de la cellulose

Depuis 25 ans, l'intérêt pour les esters de cellulose est réel ainsi qu'en atteste un très grand nombre de références bibliographiques et brevets, classifiables selon trois thèmes principaux:

- La synthèse, caractérisation et utilisation d'esters cellulosiques à longues chaînes.
- La combinaison d'esters de cellulose avec d'autres polymères dans la formulation de nouveaux matériaux plastiques,
- Les esters de celluloses comme plastiques biodégradables,

Les esters de cellulose peuvent être de différentes natures :

✓ Les esters inorganiques de cellulose : Ils représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation [35] ou de sulfatation. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulant ou ayant de bonnes propriétés filmogènes (ex : tosylcellulose).

- ✓ Les esters organiques de cellulose dont l'acétate de cellulose est le plus connu et qui fait l'objet principal de mon travail, il sera décrit dans le paragraphe suivant.

I.3 ACETATE DE CELLULOSE

I.3.1 Généralités

Schützenberger a été le premier à synthétiser de l'acétate de cellulose en 1865. En faisant réagir de l'anhydride acétique sur de la cellulose de coton chauffée dans un tube fermé à 180 °C [36] Produit à grande échelle à partir du début des années 1920, il reste encore de nos jours le plus important des esters organiques de la cellulose au niveau industriel. Dans le procédé le plus classique d'acétylation, les fibres de cellulose natives sont converties progressivement en acétate de cellulose sous l'action d'un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique en présence d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique [37].

Une fois que le procédé d'élaboration fut amélioré. Ce composé est utilisé dans de nombreux domaines, notamment pour la fabrication de fibres (pour les textiles comme la Célanèse® ou de filtres pour cigarettes comme la filter tow® de Rhodia), de matières plastiques (thermoplastiques pour moulage) mais également de films (membranes de filtration). Sa production annuelle est d'environ 10^6 t [38].

I.3.2. Elaboration et composition chimique

Les acétates de cellulose sont des esters organiques de cellulose (Figure I.9). Leur structure chimique dérive de celle de la cellulose, les groupements hydroxyles ayant été substitués (en totalité ou en partie) par des groupements acétates. Dans le procédé d'estérification de la cellulose, on accorde une grande importance au degré de substitution en acétyle (noté DS qui représente aussi la teneur massique en groupements acétyle). Celui-ci est compris entre 0 et 3. Sa valeur est fondamentale car les propriétés physico-chimiques du polymère résultant en dépendent.

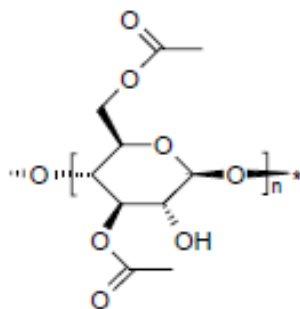


Figure I.9: Composition chimique des acétates de cellulose

L'estérification de la cellulose au moyen des anhydrides d'acide est la méthode la plus répandue pour la production d'acétate de cellulose. Cette fabrication se décompose en 4 phases distinctes:

1) Un **traitement préliminaire d'activation** de la cellulose est nécessaire. La cellulose utilisée se caractérise par une forte teneur en cellulose dite alpha (au moins 94 %, cellulose très pure, elle est classiquement issue des linters de coton) et par un DP_v élevé (typiquement entre 1000 et 7000). On préfère idéalement réaliser le séchage avec de l'acide acétique glacial et non pas par un sur séchage afin d'avoir la cellulose la plus réactive possible. La cellulose est ensuite broyée et malaxée avec de l'acide acétique pur. L'augmentation de la température et de la durée du malaxage augmente l'efficacité du prétraitement. Celui-ci permet de faire gonfler la cellulose (afin de la rendre plus réactive).

2) L'**acétylation** est réalisée en ajoutant l'anhydride acétique et le catalyseur acide (H_2SO_4). Il se forme alors un triacétate de cellulose (Figure I.10). Les fibres cellulosiques se dissolvent progressivement à mesure que la réaction avance. La dissolution complète ne se produit qu'en présence d'un excès important d'anhydride acétique. Elle indique alors la fin de l'estérification. Cette réaction provoque deux phénomènes : la réaction des groupements hydroxyles de la cellulose, et la fission des chaînes cellulosiques et donc la diminution du DP de la cellulose. La température favorisant l'hydrolyse de la cellulose, il faut veiller à son contrôle précis, d'autant plus que cette réaction est très exothermique.

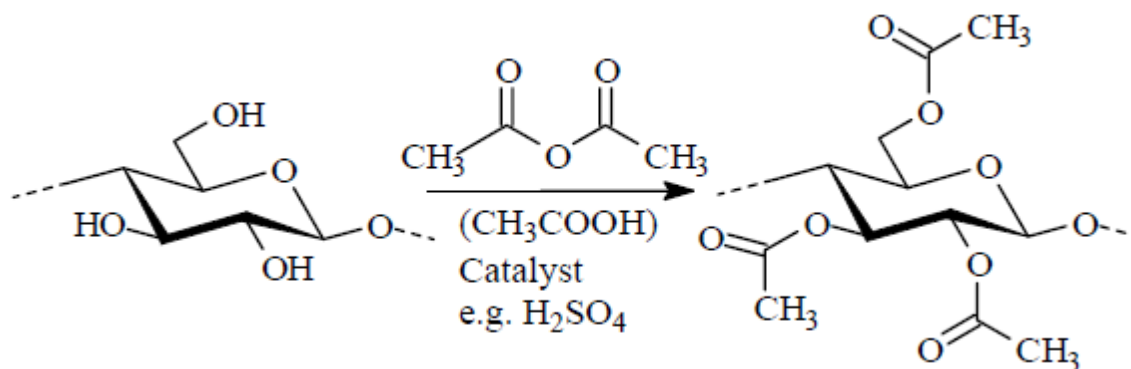


Figure I.10: Acétylation de la cellulose [39]

3) L'**hydrolyse** a pour but de transformer le triacétate obtenu lors de l'acétylation en un dérivé soluble dans l'acétone. On additionne de l'eau au mélange précédent (solution d'acide acétique) pour permettre l'hydrolyse du triacétate en diacétate. Cette étape est catalysée également par de l'acide sulfurique. Elle permet surtout de moduler le DS de dérivé synthétisé.

4) La dernière étape correspond à la **précipitation** et à la **purification**. Une fois que le DS de l'acétate a été ajusté, on précipite l'acétate cellulosique en ajoutant de l'eau à la solution et on lave à nouveau le précipité à l'eau. Cette purification est primordiale afin d'éliminer les traces d'agents chimiques et de recycler l'acide acétique.

Après la synthèse et la purification de l'acétate de cellulose on passe à l'exploitation de dérivé cellulosique dans l'application en techniques membranaire, le chapitre suivant sera consacré pour la description des différentes techniques utilisé dans le domaine de séparation via les membranes.

Références Bibliographiques

- [1] D. Alfred, R. Bertoniere, R. M. Brown, H. Chanzy Gray, K. Hattori, W. Glasse Cellulose, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley. 2003.
- [2] H. Krassig. J Schurz., Cellulose, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6 ed, Wiley, 2002.
- [3] D.Klemm, B.Heublein, HP.Fink, A.Bohn, Angrew.Chem, Int.Edit 44,3358, 2005.
- [4] A. Payen Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux, Compt. Rend. 7,1052, 1838.
- [5] D. Klemm , B.Philipp, T. Heinze Heinze, W, Wagenknecht., Comprehensive Cellulose Chemistry, volume 1, Fundamentals and analytical methods, Wiley. 1998.
- [6] S.Perez, and K.Mazeau, "Conformations, structures, and morphologies of celluloses", In Polysaccharides (2nd Edition), New York. p. 41-68. 2005.
- [7] J Lesecc., Masses molaires moyennes, A3060, Techniques de l'ingénieur, Paris, 1996.
- [8] J Lesecc., Chromatographie par perméation de gel/ chromatographie par exclusion stérique, P1465, Techniques de l'ingénieur, Paris, 1994.
- [9] J.S Lin, M.Y Tang, et J.F. Fellers, The structures of cellulose. ACS Symposium Series. 340:233-254, 1987.
- [10] R.H Atalla, et D.L.Vanderhart, Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. Science. 223: 283-285, 1984.
- [11] R.A. Young, "Cellulose: Structure, Modification, and Hydrolysis", ed. ROWELL, R.M. Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [12] K.H. Gardner, and J.Blackwell, Structure of native cellulose. Biopolymers. 13: 1975-2001, 1974.
- [13] A. Sarko, and R., Muggli, Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. Valonia cellulose and cellulose II. Macromolecules. 7: 486-494, 1974.
- [14] L.Valentine, Sorption of moisture by polymers. I. Effect of crystallinity. Journal of Polymer Science. 27: 313-333, 1958.
- [15] A.A.Robertson, Interactions of liquids with cellulose. Tappi. 53: 1331-1339, 1970.
- [16] A.A.Robertson, Cellulose-liquid interactions. Pulp & Paper Magazine of Canada. 1964.
- [17] S.H.Zeronian, "Intercrystalline swelling of cellulose", in Cellulose Chemistry and Its Application, Horwood, Chichester. p. 138-158, 1985,

- [18] D.Klemm, B.Philipp, T.Heinze, U. Heinze, and W.Wagenknecht, "Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1". Wiley, New York. 1998,
- [19] S.H.Zeronian, "Intracrystalline swelling of cellulose", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Horwood, Chichester. p. 159-180, 1985.
- [20] B.Philipp, Organic solvents for cellulose. *Polymer News*. 6: 170-175, 1990.
- [21] D.C.Johnson, "Solvents for cellulose", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Ed. T.P.Nevell, and S.H. Zeronian, Horwood, Chichester. p. 181-201, 1985.
- [22] M.Egal, T. Budtova, and P.Navard, The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions. *Cellulose*. 15: 361-370, 2008.
- [23] H.Leipner, S.Fischer, E. Brendler, and W.Voigt, Structural changes of cellulose dissolved in molten salt hydrates. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201: 2041-2049, 2000.
- [24] S. Fischer, H.Leipner, E.Brendler, W. Voigt, and K.Fischer, Molten inorganic salt hydrates as cellulose solvents. *ACS Symposium Series*. 737: 143-150, 1999.
- [25] R.P.Swatloski, S.K.Spear, J.D. Holbrey, and R.D.Rogers, Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 124: 4974-4975, 2002.
- [26] O.A.EL Seoud, A.Koschella, L.C. Fidale, S. Dorn, and T. Heinze, Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry. *Biomacromolecules*. 8: 2629-2647, 2007.
- [27] S.Zhu, Y.WU, Q.Chen, Z.YU, C.Wang, S. Jin, Y. Ding, and G.WU, Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application. *Green Chemistry*. 8: 325-327, 2006.
- [28] T.Heinze, "Chemical functionalization of cellulose", in *Polysaccharides (2nd Edition)*, Marcel Dekker, Inc, New York. p. 551-590, 2005.
- [29] B.Philipp, I. Nehls, W. Wagenknecht, and M.Schnabelrauch, Carbon-13 NMR Spectroscopic study of the homogeneous sulfation of cellulose and xylan in the dinitrogen Tetroxide-DMF system. *Carbohydrate Research*. 164: 107-116, 1987.
- [30] W. Wagenknecht, I. Nehls, and B.Philipp, Studies on the regioselectivity of cellulose sulfation in a nitrogen oxide (N₂O₄)-N,N-dimethylformamide-cellulose system. *Carbohydrate Research*. 245-252, 1993.
- [31] C.N.Saikia, N.N. Dutta, and M.Borah, Thermal behavior of some homogeneously esterified products of high α -cellulose pulps of fast growing plant species. *Thermochimica Acta*. 1993.
- [32] S.B. Nordin, J.O.Nyren, E.L.Back, *Textile Research Journal*, 44 (2), 1974.
- [33] C. L. McCormick, D. K.Lichatowich, *J.Polym Sci*, 17(8), 479-84, 1979.

- [34] A. Isogai, Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. N. Shiraishi, chap 14,599-625. 2000,
- [35] P.L.Granja, L. Pouységu, , Petraud, M., De Jéso, B., Baquey, C., Barbosa J.Appl.Polym. Sci., 82, 3341-3353. 2001.
- [36] K. Balsler, Hope L., T. Eeicher, M. Wandel, HJ. Astheimer, H. Steinmeir, Cellulose Esters, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Editions Wiley. 2000.
- [37] G.A. Serad, Fibers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience, New York, 3, 200-226, 1985,
- [38] Groupe français d'étude et d'application des polymères (GFP), Initiation à la chimie et à La physico-chimie macromoléculaire Vol 13 : Les polymères naturels: structures, modifications, applications, Edition Strasbourg. 2000.
- [39] R. E.Lapointe, Précis de chimie de la cellulose, 2nd edition, CCDMD. 2000.

Chapitre II

Techniques

Membranaires

II.1 GENERALITES SUR LES MEMBRANES DE FILTRATION

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective ou semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur séparant deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (figure II.1). Dans le cas des procédés de filtration membranaire, la force de transfert nécessaire à la réalisation de la séparation est une différence de pression hydrostatique appliquée de part et d'autre de la membrane.

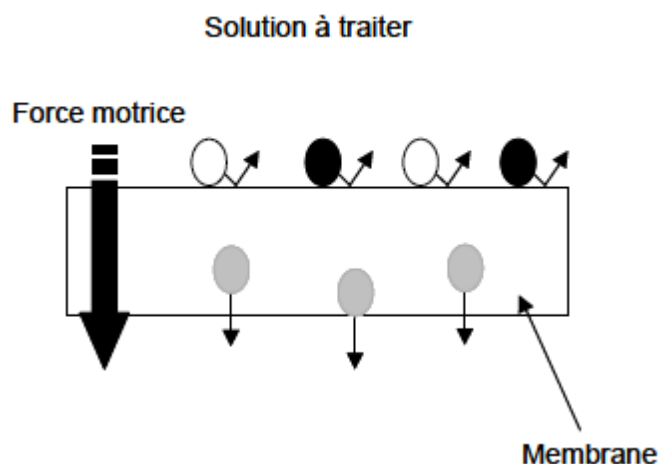


Figure II.1 : Représentation schématique d'une membrane. Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane perméable [1].

II.2 LES DIFFERENTS TYPES DE MEMBRANES DE FILTRATION

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (traitement des eaux usées, des effluents industriels, des fluides alimentaires...).

Nous détaillons ici les différents types de membranes utilisées dans les procédés industriels de filtration membranaire.

II.2.1 Nature de la membrane

Les matériaux qui constituent les membranes sont très nombreux. Ils peuvent être classés en 3 groupes [2]:

✓ Polymères naturels modifiés :

Dites de 1^{ère} génération à base d'acétate de cellulose qui sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché ; Ce sont des matériaux possédant de bonnes propriétés de perméabilité mais qui souffrent de conditions limites d'utilisation relativement contraignantes en raison de leur sensibilité chimique (plage de pH limitée, faible tenue aux agents oxydants), biologique (contamination par des micro-organismes) et aux températures élevées.

✓ Polymères synthétiques :

Membranes de 2^{ème} génération, ils sont fabriqués à partir de polymères de synthèse (polyamide, polybenzimidazole, polysulfone, polyfurane, acétate de polyvinyle, chlorure de polyvinyle). Ces membranes organiques résistent mieux aux températures élevées (70-80°C) et ont une plus grande plage d'utilisation de pH (2 à 12) mais elles résistent mal aux désinfectants chlorés.

✓ Membranes minérales :

les membranes inorganiques qui ne sont apparues que plus récemment sur le marché ; Constituées à base de matériaux céramiques (alumine, dioxyde de titane, dioxyde de zirconium), elles sont plus résistantes mécaniquement, chimiquement et thermiquement que leurs concurrentes organiques, ce qui justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux agressifs et/ou non aqueux ; De plus, elles peuvent être stérilisées à la vapeur sans altération de leur structure, ce qui les rend attractives dans certaines branches du secteur agroalimentaire comme l'industrie laitière par exemple.

Dans le tableau suivant une comparaison est faite entre les trois générations des membranes.

Tableau II.1 : Exemples de membranes couramment utilisées [3].

Matériau	Température de travail (°C)	Gamme de pH	Avantage(s)	Inconvénient(s)
Membranes de 1 ^{ère} génération à base d'acétate de cellulose	30-40	3-8	Les 1 ^{ères} sur le marché. Bonne perméabilité. Nettoyage facile.	Sensibilité (pH extrêmes, température, oxydants).
Membranes de 2 ^{ème} génération : • polyamide aromatique • polysulfone • polyacrylonitrile • polyfluorure de vinylidène	60-80 60-100 60 130-150	2-11 1-13 1-10 1-13	Bon marché. Bonne résistance.	Fragile au contact avec les agents chlorés (nettoyage). Problème aux fortes pressions.
Membranes céramiques : • Al ₂ O ₃ α • TiO ₂ • ZrO ₂	> 900 350 400	1-14 1-14 1-14	Meilleure résistance chimique, thermique et mécanique. Stérilisation à la vapeur possible.	Prix élevé.

II.2.2 Structure de la membrane

II.2.2.1 Membranes poreuses et membranes denses

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires.

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm

Il faut noter que cette terminologie est assez rarement employée du fait de la confusion qu'elle génère avec les dénominations des différents procédés membranaires (tableau II.2). A titre d'exemple, en adoptant la terminologie recommandée par l'IUPAC, la nanofiltration fait appel à des micropores tandis que la microfiltration utilise des macropores. La technique d'ultrafiltration recouvre quant à elle les deux catégories : mésopores et macropores.

Tableau II.2 : Classification des procédés membranaires en fonction de la taille des pores et des espèces retenues [4].

	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose Inverse
Diamètre de pore	0,1 -10 μ m	2-100 nm	0,5 -2 nm	Membrane dense
Rétention	Microorganismes et particules	Macromolécules	Ions multivalents et molécules	Ions
Perméation	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Pression transmembranaire (bar)	0,1 à 5	0,5 à 9	4 à 20	≥ 20

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane. Une membrane poreuse doit posséder une très bonne résistance mécanique tout en permettant un débit de perméation élevé. La séparation dépend des effets stériques (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir), mais aussi des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire.

II.2.2.2 Membranes symétriques et membranes asymétriques [5]

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent. On distingue pour cela :

Les membranes symétriques (ou isotropes) dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur (figure II.2.a). Etant donné que la résistance intrinsèque d'une membrane est proportionnelle à son épaisseur, il est donc nécessaire qu'une membrane symétrique soit la plus mince possible.

Les membranes asymétriques (ou anisotropes) dont la structure varie d'une couche à l'autre (figure II.2.b). Celles-ci présentent une structure hétérogène. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites). Toutes les membranes de nanofiltration disponibles sur le marché possèdent une structure asymétrique car celle-ci permet d'allier une bonne résistance mécanique et un débit volumique de perméat élevé.

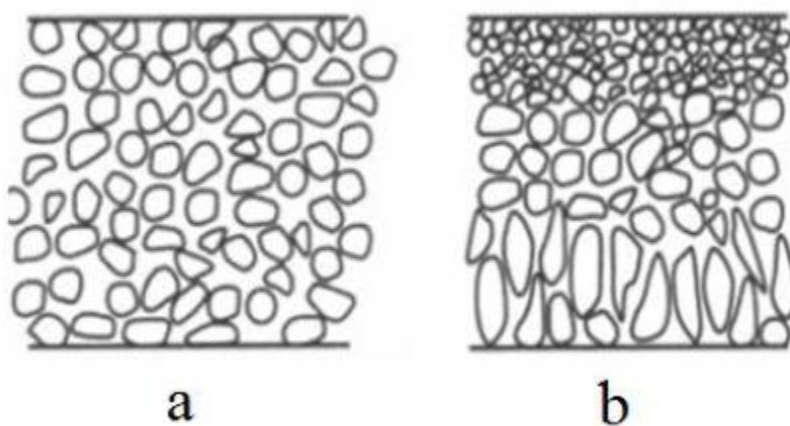


Figure II.2 : Représentation schématique des différentes structures membranaires
(a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique [Baker, 2004].

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant les propriétés de séparation) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression (figure II.3).

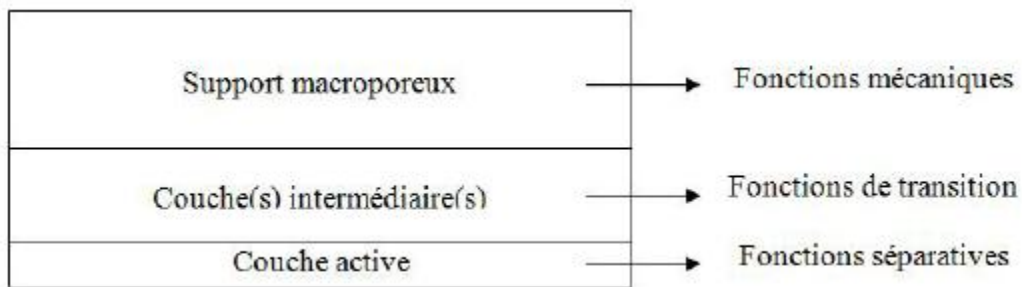


Figure II.3 : Représentation schématique d'une membrane multicouche.

II.2.3 Géométrie

Les membranes peuvent se présenter sous forme de feuilles (membranes organiques), de plaques (membranes céramiques), de tubes (membranes organiques et céramiques) ou de fibres creuses (membranes organiques et céramiques). Selon leur géométrie, elles sont mises en œuvre dans les modules suivants :

II.2.3.1 Les modules plans [6]

Les membranes en feuilles sont montées de part et d'autre de cadres rigides, empilés selon le principe du filtre-presse (Figure II.4). Cet arrangement présente beaucoup de flexibilité, et un bon accès aux membranes pour le nettoyage ou le remplacement. Ces systèmes sont cependant peu adaptés aux débits élevés, se colmatent facilement et nécessitent généralement une préfiltration.

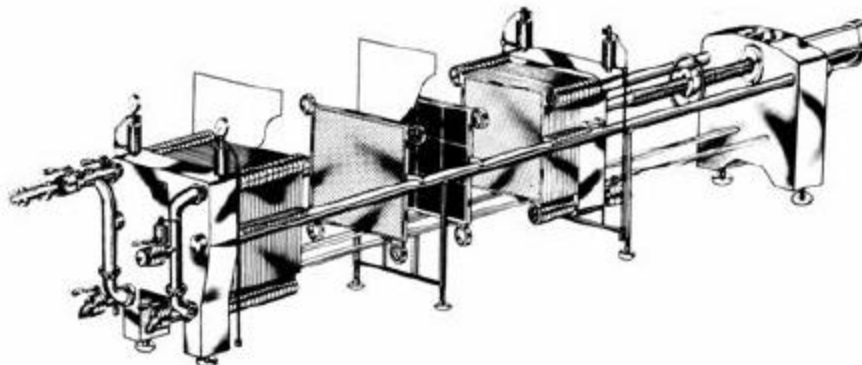


Figure II.4 : Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse

II.2.3.2 Les modules spirales [7]

Au sein des *modules spirales*, une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multicouche où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux.

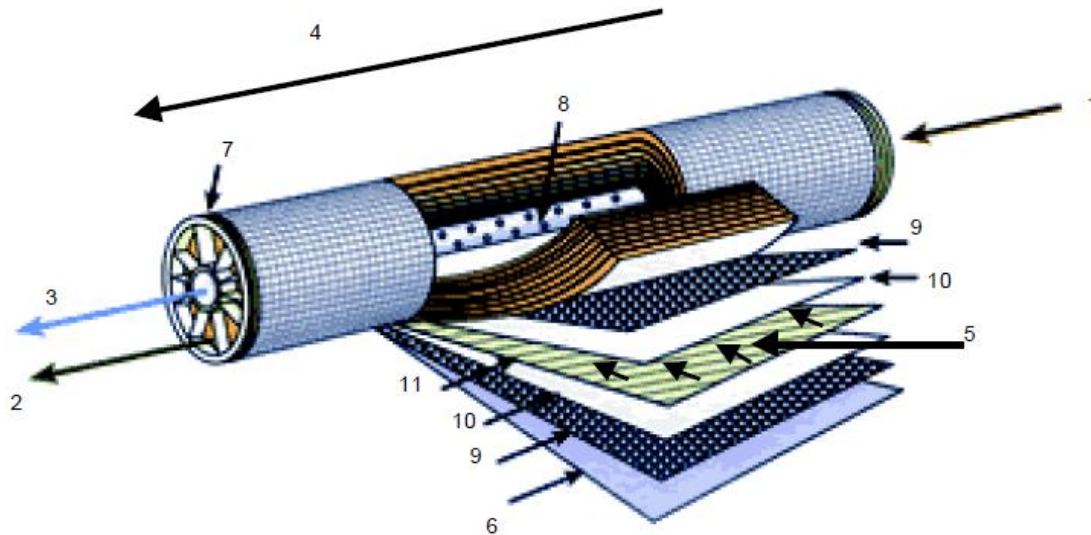


Figure II.5 : Structure interne d'une membrane à spirale

- 1 Entrée d'eau
- 2 Sortie de concentrat
- 3 Sortie de perméat
- 4 Sens d'écoulement de l'eau brute
- 5 Sens d'écoulement du perméat
- 6 Matériau de protection
- 7 Joint d'étanchéité entre module et enveloppe
- 8 Perforations collectant le perméat
- 9 Espaceur
- 10 Membrane
- 11 Collecteur de perméat

II.2.3.3 Les modules de fibres creuses

Ce type de module se présente comme un ensemble de fibres creuses regroupées dans une enveloppe. La peau est localisée à l'intérieur ou à l'extérieur de chaque fibre selon que le perméat est collecté à l'extérieur ou à l'intérieur des fibres. Ces systèmes sont très compacts, peu coûteux, particulièrement adaptés pour des fluides peu visqueux présentant de faibles risques de colmatage. Une pré-filtration est donc fortement recommandée [8].

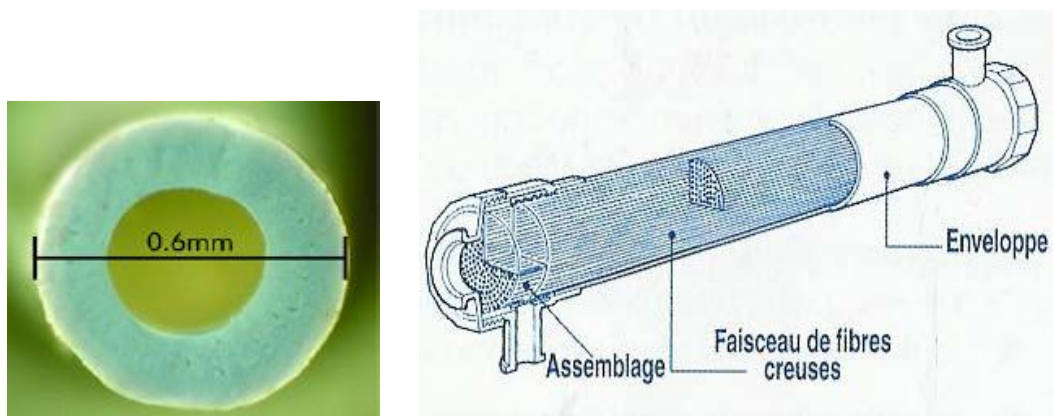


Figure II.6 : Module à fibres creuses.

II.2.3.4 Les modules tubulaires

Les modules tubulaires (figure II.7); Ils sont constitués par des faisceaux de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur. Ils sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une très faible surface d'échange par unité de volume (compacité réduite) [9].

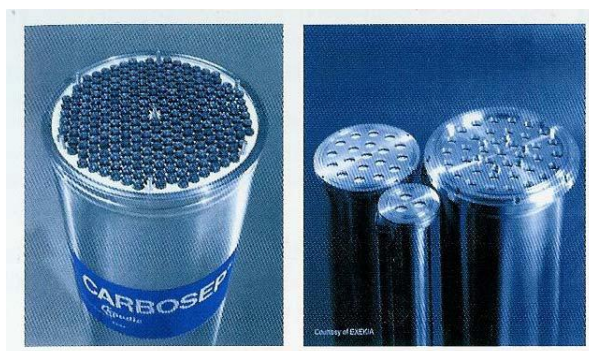


Figure II.7 : Module tubulaire

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries des membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans (le tableau II.3).

Tableau II.3 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [3]

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	Compacité Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	Très peu d'exigences de pré-traitement Nettoyage in situ facilité	Consommation énergétique élevée Compacité limitée
Fibre creuse	Compacité élevée Faible consommation énergétique Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire

Quel que soit le type de module utilisé, celui-ci est composé d'un carter rigide dans lequel vient s'insérer la ou les membrane(s), d'une entrée et de une ou deux sorties selon le mode de filtration (figure II.8). Lorsque la solution arrive perpendiculairement à la surface de la membrane, on parle de filtration frontale ; on distingue alors deux courants, la solution d'alimentation et le filtrat ou perméat. Dans le second mode de filtration, dite tangentielle, le flux d'alimentation est parallèle à la surface de la membrane. Dans ce cas, on distingue, trois courants, la solution d'alimentation, le rétentat ou concentrat et le perméat. Il est à noter que la plupart des procédés de filtration mis en oeuvre actuellement dans l'industrie utilisent le mode tangentiel [10].

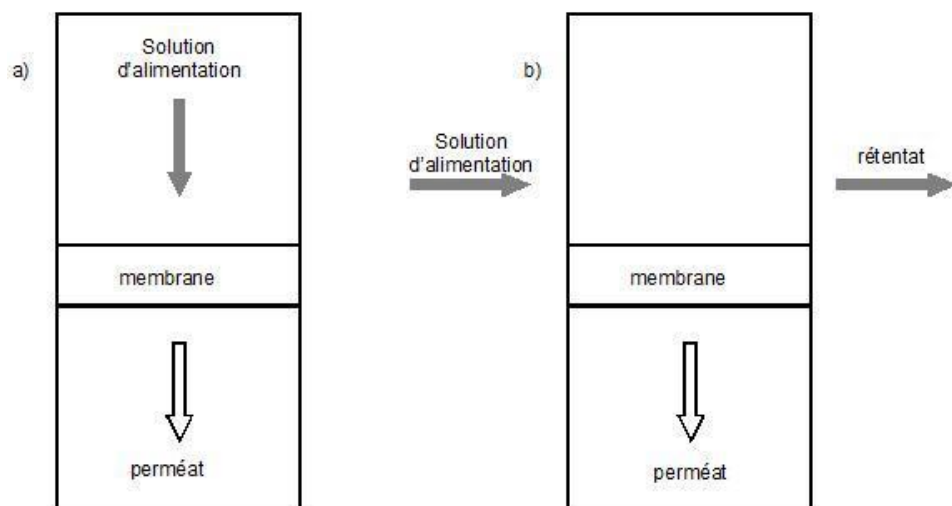


Figure II.8 : Principe de la filtration membranaire a) mode frontal et b) en mode tangential

II.3 FORMATION DES MEMBRANES PAR SEPARATION DE PHASE

Il existe différentes techniques pour préparer des membranes synthétiques. Les plus importantes sont : le frittage, l'étirement, le "track-etching" (procédé permettant de créer une porosité contrôlée des membranes) et l'inversion de phase [11]. La plupart des membranes commerciales disponibles sur le marché sont préparées par inversion de phases.

Dans cette technique, une solution polymérique homogène devient thermodynamiquement instable et se sépare en deux phases : une phase riche et une autre pauvre en polymère [12]. La phase riche forme la matrice de la membrane alors que la phase pauvre en polymère constitue les pores.

II.3.1 Séparation de phases induite par la température

Une solution de polymère dans un solvant est brusquement refroidie pour induire la séparation de phases. Après démixtion, le solvant est éliminé par extraction, évaporation ou lyophilisation. L'évaporation du solvant permet la formation d'une fine membrane. Cette méthode est fréquemment utilisée pour préparer des membranes de microfiltration.

II.3.2 Séparation de phases par évaporation

Dans ce cas, le polymère est dissous dans un mélange de solvant volatil et d'un autre non-solvant moins volatil. Pendant l'évaporation du solvant, la solubilité du polymère décroît et la séparation de phases peut avoir lieu.

II.3.3 Séparation de phases induite par la vapeur de non-solvant

Dans ce cas, un film formé d'un polymère et d'un solvant est placé dans une atmosphère, où la phase vapeur est celle du non-solvant saturée par le solvant. La membrane est formée par diffusion de la vapeur du non-solvant dans le film polymérique. Une membrane poreuse est ainsi obtenue mais sans couche sélective.

II.3.4 Séparation de phases par précipitation après immersion

Une solution de polymère est étalée sous forme d'un film sur un support, puis celui-ci est immergé dans un bain de non-solvant. La précipitation a lieu car le solvant dans la solution s'échange contre le non-solvant du bain de coagulation.

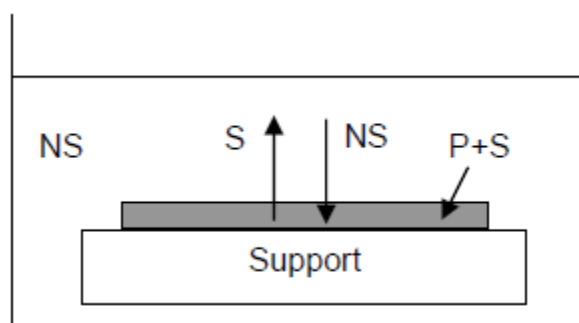


Figure II.9 : Schéma illustrant le processus de précipitation par immersion.
P, polymère ; S, le solvant ; NS, le non-solvant.

Différents facteurs expérimentaux influent sur la structure de la membrane finale [13]

- choix du polymère,
- choix du solvant et du non-solvant,
- composition de la solution de polymère,
- composition du bain de coagulation,
- comportement de gélification et de cristallisation du polymère,
- localisation de la région de démixtion liquide-liquide,
- température de la solution de polymère et du bain de coagulation,
- temps d'évaporation du film polymérique avant immersion.

La différence entre les quatre méthodes provient des mécanismes de désolvatation. Parmi les techniques de séparation de phases, la précipitation par immersion est la plus efficace et la plus exploitée en industrie. Nous avons préparé nos membranes suivant cette méthode.

Références Bibliographiques

- [1] A Szymczyk, P Fievet, Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation chimique. Chapitre 2, 2007.
- [2] M Parmentier, J Fanni, M Linder, Technologies membranaires en lipotechnie. In Lipides et corps gras alimentaires, Ed. J. Graille, Editions Tec & Doc, Paris, 107-146. 2003.
- [3] P Fievet, G Crini. Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthode et intérêts – Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté. Chapitre 11, 2009.
- [4] Les Cahiers du CFM n°4, « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD Coordinateurs Maxime Pontié / Christian Larchet, Juillet 2008.
- [5] R.W Baker., Membrane Technology and applications. John Wiley and Sons Chichester, 2004.
- [6] Les cahiers du CFM n°2, « Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes ». Traitements des eaux et effluents. Coordinateurs : Philippe Aptel / Philippe Moulin 2002.
- [7] L Durand-Bourlier., I Baudin, K Glucina. Treatment combinations with ultrafiltration and its application to drinking water production ; Journées Internationales de CEBEDÉAU: L'eau et les techniques membranaires ; Liège, Belgique, 4-5 avril 2000.
- [8] H Buisson, T Lebeau, C Lelievre, L Herremans. Les membranes : poindre sur les évolutions d'un outil incontournable en production d'eau potable, pp 42-47. 1998.
- [9] C Bouchard, P Kouadio, D Ellis, M Rahni, R.E Lebrun. Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable, Environnement; 33:4:28-38. 2000.
- [10] A Szymczyk, P Fievet, J. Membr. Sci., 252, 77. 2005.
- [11] M Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic, Dordrecht, p372.1991,
- [12] S.A Altinkaya, H Yenil, B Ozbas, Membrane formation by dry-cast process. Journal of Membrane Science, 249: 163-172. 2005.
- [13] H.Jai Lee, B.Jung, Y.Soo kang, H.Lee, Phase separation of polymer casting solution by nonsolvent vapor, Journal of Membrane Science, 245: 103-112. 2004.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, les différents produits et matériaux utilisés seront présentés et nous donnons ainsi sur les principes fondamentaux des différentes méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées dans notre travail.

III.1 PRODUITS ET MATERIAUX UTILISES

III.1.1 les produits

Tous les solvants et les produits utilisés dans notre travail ont été utilisés sans purification complémentaire, le tableau 3.1 résume les produits utilisés dans chaque étape de travail.

Tableau III.1 : Solvants et produits utilisés

Partie expérimentale	Produits	Source
Transestérification	Acétate d'éthyle	Biochem
Acétylation(Estérification)	Anhydride acétique	-
	Acide acétique glacial	Biochem
	Acide sulfurique	Biochem
Caractérisation	Acétone	Biochem
	Dichlorométhane	Biochem
	Chloroforme	Biochem
	Acide chlorhydrique (35-38%)	Sigma-Aldrich
	Hydroxyde de sodium (98%)	Techanal

III.1.2 les matériaux

III.1.2.1 La cellulose

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

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

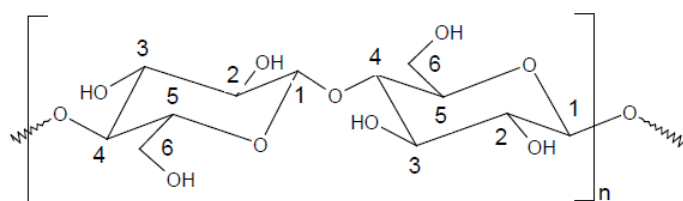


Figure III.1: Représentation de la chaîne cellulosique [2]

Dans notre travail le coton hydrophile est utilisé comme une source de la cellulose durant toute la partie expérimentale, ce choix a été fait en raison de la structure, la réactivité, la pureté et de la disponibilité de ce matériau [3].

III.1.2.2 L'Anhydride acétique

L'anhydride éthanoïque ($M = 102,09 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho = 1,08 \text{ g.cm}^{-3}$, $T_{\text{Eb}} = 140,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$) est lacrymogène, ses vapeurs sont irritantes.

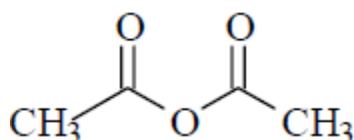
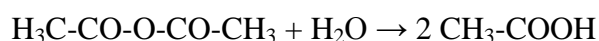


Figure III.2: Formule semi développée de l'anhydride acétique

Il réagit avec l'eau en formant de l'acide éthanoïque selon la réaction suivante:



Cette réaction exothermique peut être violente.

III.2 PREPARATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE

III.2.1 La transestérification de la cellulose

Dans un ballon de 500ml, on a mis à réagir 5g de coton sous forme des petites boules, 100 ml d'acétate d'éthyle et 5 ml d'acide sulfurique comme catalyseur, le mélange est en suite porté à reflux à $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3h.

Le produit de transformation est filtré sur Buchner, lavé avec de l'eau distillé puis séché dans l'étuve à $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

III.2.2 acétylation directe de la cellulose

Dans un ballon de 500ml on met 10 g de Coton (cellulose) mis en petites boules, 60 ml d'acide acétique glacial et quelques gouttes d'acide sulfurique à 95 %, le mélange est adapté a un reflux à (80-90 °C) pendant 30 min, après refroidissement on ajoute 60 ml d'anhydride acétique et on chauffe de nouveau jusqu'à ce que le coton ait disparu totalement .

On ajoute a la fin de réaction une solution aqueuse d'acide acétique à 20% et on chauffe de nouveau a 70 °C pendant 10 min.

Après avoir refroidi la solution on verse le contenu dans un bécher de 250 ml et on ajoute lentement en agitant, le triacétate de cellulose se précipite, on filtre sur Buchner et on lave avec de l'eau froide jusqu'à un pH neutre. Le produit est séché dans l'étuve a 90 °C jusqu'à une masse constante.

III.3 PURIFICATION DE L'ESTER PREPARE

Les esters cellulosiques peuvent être purifiés par trois méthodes couramment rencontrés en littérature :

- ✓ La première consiste en dissolution- précipitation ; l'ester cellulosique est dissous dans un minimum de solvant. Ensuite il est récupéré par précipitation dans le méthanol ou l'éthanol [4,5].
- ✓ La deuxième est le lavage des esters. Si la réaction se déroule en phase homogène, l'ester est tout d'abord précipité à l'eau. Le solide est lavé ensuite avec de l'eau (dans le cas d'un ester à courte chaîne) [6] ou avec un solvant organique comme le méthanol ou l'éthanol [7,8].
- ✓ La troisième est l'extraction au Soxhlet. C'est la méthode la plus couramment rencontrée. Le solvant d'extraction utilisé peut être de l'eau dans le cas d'agent acylant à courte chaîne [9]. Dans tous les cas de longueur de chaîne, on peut utiliser du méthanol [10] ou un mélange d'éthanol et d'acétone [11].

III.4 METHODES DE CHARACTERISATION

III.4.1 La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI)

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

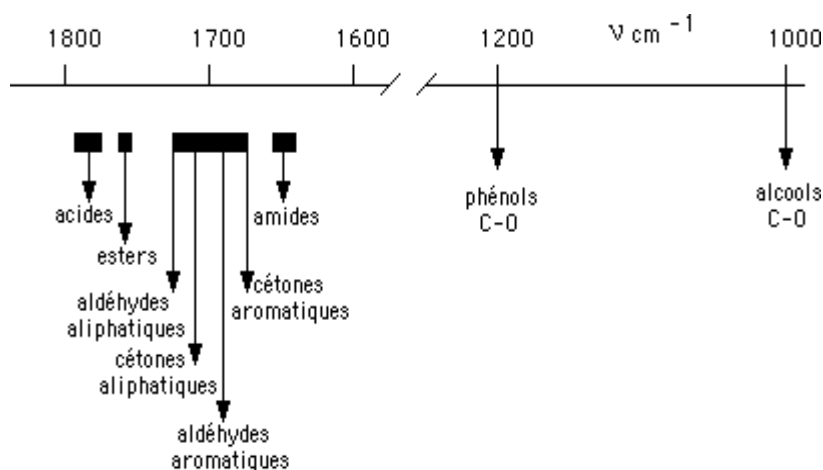


Figure III.3: Exemples de valeurs des vibrations de valence ($\nu \text{ C=O}$ ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers [12]

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol®), ou solide (pastillage dans du KBr).

Dans notre travail les spectres d'absorption infra-rouge ont été enregistrés sur un spectromètre « Mattson Genesis II FTIR », les valeurs de fréquences sont exprimées en cm^{-1} .

III.4.2 Potentiométrie

III.4.2.1 définition

Une méthode classique pour mesurer le degré de substitution consiste à la titration du polymère après une hydrolyse totale par une solution acide de concentration connue.

Le dosage acido-basique permet de remonter à l'estimation quantitative de la fonction acétate fixées sur le polysaccharide lors de la synthèse.

III.4.2.1 Appareillage

Les titrage potentiométrique ont été effectués à l'aide d'un pH-mètre OHAUS 2C



Figure III.4: pH-mètre OHAUS 2C

Nous ajoutons goutte à goutte de la solution titrante de HCl (1M) à l'aide d'une burette. Les différentes solutions à titrées sont laissées sous agitation pendant 30 min et les dosages sont fait à température ambiante ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$). La mesure du pH est prise à agitation constante est après stabilisation.

III.4.3 Conductimétrie

III.4.3.1 Rappels théoriques

La conductivité ionique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire.

III.4.3.2 Principe de fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur L . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [13] (Figure III.5).

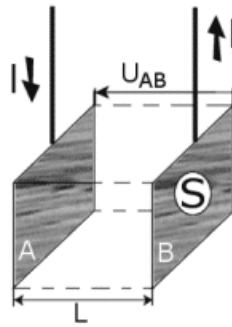


Figure III.5: Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [13].

III.4.3.3 Conductance et résistance

La conductance électrique, G , est la mesure de l'aptitude d'un corps de forme et de dimensions connues à conduire le courant électrique.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou } S) \quad (1)$$

Où R : résistance de la solution

K : constante de cellule

σ : conductivité de la solution

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre est donnée dans l'équation suivante:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (2)$$

Le rapport $\frac{L}{S} = K$ est appelé constante de cellule et a pour unité m^{-1} ou cm^{-1} .

ρ : Résistivité de la solution ($\Omega \cdot \text{m}$)

σ : Conductivité de la solution ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)

III.4.3.4 Appareillage

Pour un but analytique les conductivités des différentes solutions d'hydrolyse ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans un bain thermostaté à $(25 \pm 0,1)$. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (ρ) soit celle de la conductivité (σ) de la solution (Figure III.6).



Figure III.6: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

III.4.5 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est utilisée dans notre travail comme une méthode de caractérisation qualitative, dont la composition élémentaire (% C, % O, % H) de l'acétate de cellulose préparé va être calculée et comparé avec celle de la cellulose native [14].

Comme l'appareil utilisé ne donne que la composition en carbone, hydrogène et azote. Le pourcentage élémentaire en Oxygène est calculé manuellement suivant la formule suivante :

$$\% \text{ O} = 100 \% - (\% \text{ C} + \% \text{ H}) \quad (3)$$

Les microanalyses ont été effectuées sur un appareil (**LECO CHN-900**).

- étalonnage : acétanilide
- température four de réduction : 650°C
- température four oxydation : 1000°C
- gaz vecteur : hélium à une pression de 40 psi



Figure III.7: Appareil utilisé pour l'analyse élémentaire

Références bibliographiques

- [1] J.S.Lin, M.Y Tang, and J.F.Fellers, The structures of cellulose. ACS Symposium Series. 340:233-254.2007.
- [2] W. Benadem, Thèse de magister, Université de TLEMCEM, pp 44, 2009.
- [3] J.S, Lin, M.Y.Tang, The structures of cellulose. ACS Symposium Series. 340:233-254 1987.
- [4] a) P. Wang ; B.Y. Tao, J. Appl. Polym. Sci., 1994, 52, 755-761. b) P. Wang, B.Y. Tao, J. Environmental Polym. Degrad., 1995, 3, 115-119. c) C. Gourson, R. Benhaddou, R. Granet P. Krausz, B. Verneuil, P. Branland, G. Chauvelon, J.F. Thibault et L. Saulnier, J. Appl. Polym. Sci., 74, 3040-3045, 1999.
- [5] D. Gräbner, T. Liebert et T. Heinze, Cellulose, 9, 193-201, 2002.
- [6] C.J. Malm, J.W. Hench, D.L. Kendall et G.D. Hiatt, Ind. Eng. Chem., 43, 684-688. 1951,
- [7] T.L. Vigo, N. Sachinvala, Polym. Adv. Technol, 10, 311-320, 1999.
- [8] W.G. Glasser, B.K. Mc. Cartney , Biotechnol. Prog, 10, 214- 219. 1994.
- [9] B. Tosh, C.N. Saikia et N.N. Dass, Carbohydr. Res, 327, 345-352. 2000.
- [10] A.M. Regiani, E. Frollini, G.A. Marson et O.A. El Seoud, Proceedings of the international symposium on natural polymers and composites, 2nd, Atibaia, Brazil, 235-239, 1998.
- [11] C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud, ME Borredon et G Gozzelino, J. Am. Oil Chem. Soc., 75, 315-319, 1998.
- [12] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, Polymers and characterization, p.99, 1998.
- [13] G,Milazzo, C Furlani, H Hilbert, M Lederer, E Levart. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris 1969.
- [14] H, Krassig. J Schurz., Cellulose, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6 ed, Wiley, 2002.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1 INTRODUCTION

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre synthétisé par la photosynthèse de monde végétale. Son abondance naturelle est estimée à 50-100 milliards de tonnes par ans [1]. La cellulose demeure, malgré l'essor considérable des polymères synthétiques, le matériau renouvelable le plus utilisé dans le monde industriel [2].

Depuis le début de siècle dernier, alors que les connaissances sur la structure et la morphologie qui gouverneraient éventuellement la réactivité de la cellulose progressaient, sa modification chimique s'est développée malgré le peu d'information disponibles visant le développement de nouveaux débouchés pour ce bio-ressource [3].

Avec les avancées technologiques connues ces dernières années ainsi que le développement de l'état des connaissances des différents aspects de la cellulose, les dérivés de la cellulose se sont multipliés avec une croissance considérable. Ces dérivés qui trouvent des applications dans divers domaines pharmaceutiques, agroalimentaires, papeteries, textiles et chimiques [4].

Parmi les réactions développées, l'estérification des fonctions hydroxyles de la cellulose a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années [5]. D'une part, pour les propriétés Intéressantes des esters de cellulose, et d'autre part pour la possibilité de poursuivre la modification sur le support polysaccharide modifié par une vaste gamme des produits. C'est ainsi que nous avons opté, dans le but de modifier la cellulose chimiquement, pour l'estérification par l'anhydride acétique. Dans cette partie de travail nous donnons une description de la voie de synthèse des dérivés cellulosique à différents degrés de substitution ainsi que leur purification.

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des produits obtenus seront également exprimées.

IV.2 CHOIX DE MATERIAU

Le coton hydrophile est choisi comme matière première dans notre travail, en raison de plusieurs critères dont les plus importants sont les suivants :

- Abondance naturelle [6]
- La pureté élevée en cellulose de l'ordre de 94% [7]
- La réactivité vis-à-vis des réactions de modifications (sans prétraitement d'activation)
- La structure fibrille

IV.3 MODIFICATION CHIMIQUE DE LA CELLULOSE

IV.3.1 la transestérification

IV.3.1.1 mode opératoire

5 g de la coton ont été pesés est introduits dans un ballon de 250 ml contenant 100 ml d'acétate d'éthyle, 5 ml d'acide sulfurique a été ajoutées. Le mélange est porté a reflux à T=80 °C sous agitation constant pendant 6 h , après avoir refroidi le mélange, le produit est filtré sur Buchner puis séché dans l'étuve à 70 °C jusqu'à une masse constante.

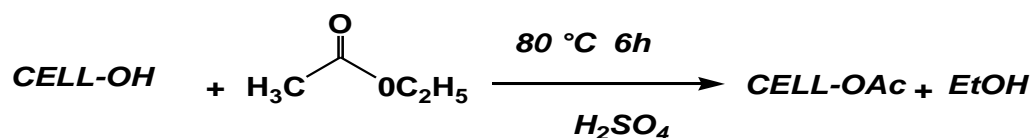


Figure IV.1 : Transestérification de la cellulose

IV.3.1.2 Résultats

Un test de solubilité a été effectué pour le produit obtenu dans différents solvants de l'acétate de cellulose.

Tableau IV.1 : Résultats de solubilité de produit de la transestérification

Solvant	Résultat de test	
	à froid	à chaud
1- AcOH	×	×
2- H ₂ O	×	×
3- acétone	×	×
4- AcOEt	×	×
5- EG	×	×

Le produit obtenu par la transestérification à un aspect fibreux il a montré une insolubilité dans la majorité des solvants de l'acétate de cellulose donnés dans la littérature. Pour cela aucune autre caractérisation n'a été faite et une autre voie de synthèse a été suivi ,elle sera décrite dans les paragraphes suivants.

IV.3.2 Acétylation par l'anhydride acétique

L'anhydride acétique est l'agent acétylant le plus utilisé pour la synthèse d'acétate de cellulose, une estérification directe est réalisée en utilisant un catalyseur acide pour l'obtention d'un ester cellulosique pratiquement totalement substitué (DS~ 3) [8].

IV.3.2.1 Mode opératoire

Synthèse : dans un ballon de 500 ml on introduit 10 g de coton mis en petites boules, on ajoute 15 ml d'acide acétique glaciale et 1 ml d'acide sulfurique à 95 %, le mélange est porté a reflux entre 80-90 °C pendant 30 min, on dégage le bain marié et on refroidit avec de l'eau, on ajoute après 15 ml d'anhydride acétique, le mélange est chauffé de nouveau a T= 70 °C jusqu'à ce que le coton ait disparu totalement (environ 15 min). Le milieu est refroidit et 15 ml d'une solution aqueuse d'acide acétique à 20 % en volume.

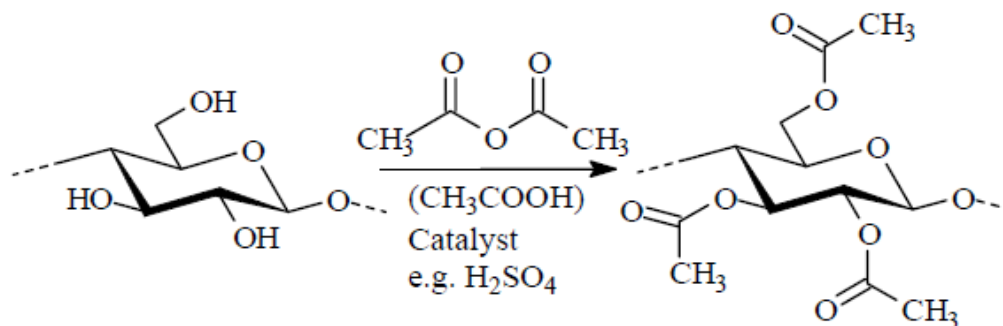


Figure IV.2: Réaction mise en jeu dans la synthèse de CTA

Précipitation : après un refroidissement complet le contenu de ballon est versé dans un bécher de 500 ml, 400 ml d'eau distillé froide a été ajoutée lentement en agitant, le triacétate de cellulose se précipité, on filtre sur Büchner puis on lave le produit avec de l'eau ,l'opération de lavage est refaite plusieurs fois jusqu'à la neutralisation des eaux de lavage(pH prélevé a l'aide de papier pH), le produit finale est séché dans l'étuve à 85 °C jusqu'à une masse constante.

IV.3.2.2 Résultats

Le produit obtenu est une poudre beige. L'estérification a été réalisée avec un rendement massique de 87 %.



Figure IV.3: Triacétate de Cellulose non purifié

IV.4 PURIFICATION DE L'ESTER PREPARE

Dans notre travail la méthode de purification par solubilisation/précipitation en utilisant un couple solvant/non solvant est utilisée.

Dans un grand bécher on fait solubiliser une quantité de l'ester cellulosique CTA dans le minimum de solvant qu'est l'acide acétique, on centrifuge le mélange à 4000 tr/min pendant 15 min puis on filtre sur un verre fritté, le filtrat est précipité dans un excès de non solvant qu'est l'eau froide, une filtration sur Büchner est réalisée pour récupérer l'ester purifié, ce dernier est séché dans l'étuve à 80 °C jusqu'à une masse constante, un aspect poudreux d'une couleur blanche est obtenu. Le rendement massique de purification est de 97 %.



Figure IV.4: Triacétate de Cellulose purifié

IV.5 SOLUBILITE DE L'ESTER PREPARE

Après avoir synthétisé le triacétate de cellulose et le purifié, la solubilité de ce dernier est testée dans des différents solvants communs de TCA donnés par la littérature pour mettre en évidence la modification chimique du squelette cellulosique, pour cela dans un tube à essai on met à l'aide d'une spatule 0,2 g de l'échantillon et on ajoute 3 ml de solvant dans lequel la solubilité veut être testée. Tous les tests ont été réalisés à une température ambiante.

Le tableau suivant résume les résultats des différents tests de solubilité.

Tableau IV.2 : Résultats de solubilité de CTA purifié

<i>Solvants</i>	H ₂ O	AcOH	Acétone	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	AcOEt
<i>Solubilité</i>	IN	S	IN	S	S	IN

IN : insoluble, S : soluble

IV.6 CARACTERISATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE

IV.6.1 Calcul de degré de substitution

Le calcul de degré de substitution du triacétate synthétisé est indispensable, il joue un rôle fondamental sur les propriétés chimiques. Ce degré de substitution est traditionnellement déterminé par une réaction totale d'hydrolyse basique. On fait réagir une quantité connue d'acétate de cellulose avec un excès de soude (ce qui produit de l'acide acétique) et on dose en retour la soude n'ayant pas réagi [9,10]. On obtient ainsi le contenu en acétyle et donc le DS.

La formule utilisée pour le calcul de DS est la suivante [11] :

$$DS = (3,86 \times \% \text{ acétyle}) / (102,4 - \% \text{ acétyle}) \quad (1)$$

IV.6.1.1 hydrolyse totale du triacétate de cellulose

Dans un erlen de 100 ml on met 0,5 g de l'ester cellulosique (pesée avec précision), on ajoute 50 ml de la solution de soude de titre 0,5 M (préparée et dosée précédemment par HCl 1M), on porte le mélange sous reflux à T= 65 °C, on ne sait pas le temps suffisant pour l'hydrolyse, pour cela la réaction d'hydrolyse est refaite trois fois en changeant la durée d'hydrolyse (0,5 h, 1 h et 3 h). Une quantité de l'eau est ajoutée pour laver le réfrigérant a fin d'éviter tout perte e la soude

A la fin de chaque hydrolyse on filtre sur Büchner et on dose la solution d'hydrolyse par deux différentes méthodes (potentiométrie et conductimétrie) en utilisant le HCl 1M

IV.6.1.2 dosage potentiométrique

On prélève 20 ml de chaque solution d'hydrolyse et on dose par le HCl 1M à T= 25 °C les courbes de titration donnant le pH en fonction de volume de HCl ajouté sont données ci-dessous.

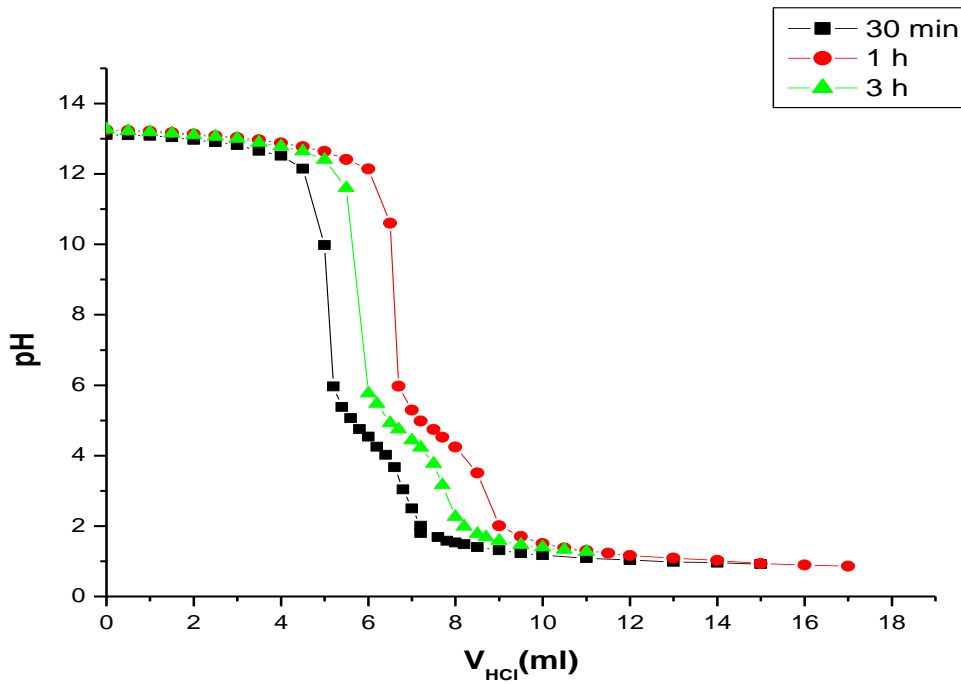


Figure IV.5: Dosage potentiométrique des solutions des différentes durées d'hydrolyse

IV.6.1.3 dosage conductimétrique

Dans un bécher on met 20 ml de la solution d'hydrolyse et on dose par le HCl 1M à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans cette technique seules les deux premières solutions ont été dosées (0,5 h et 1 h) la figure suivante nous montre les résultats des dosages donnant la conductivité (σ) en fonction de volume de HCl.

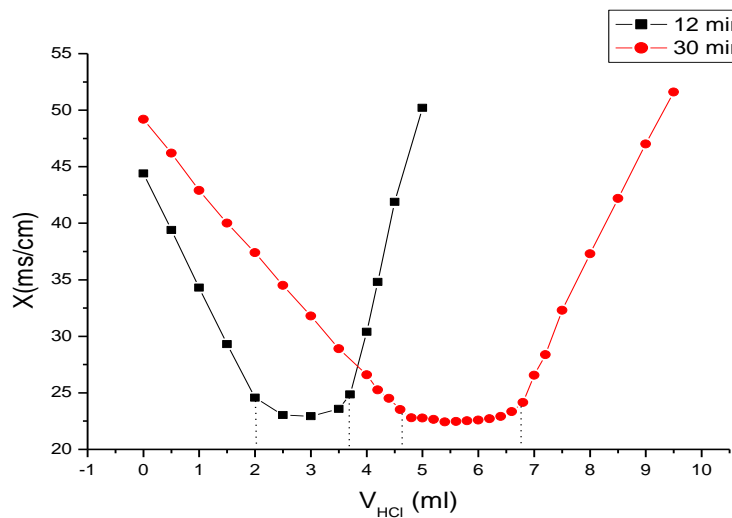


Figure IV.6: Dosage conductimétrique des solutions des différentes durées d'hydrolyse

IV.6.1.4 Résultats

Après avoir dosé les différentes solutions d'hydrolyse par les deux méthodes précédentes et estimé la quantité de l'acide acétique libéré à chaque hydrolyse un calcul de DS est effectué, le tableau suivant résume tous les résultats concernant le % acétyl et les valeurs de DS.

Tableau IV.3 : Résultats de calcul de DS par potentiométrie et conductimétrie
(pot) : résultat obtenu par potentiométrie, (cond) : résultat obtenu par conductimétrie

EXPERIENCE	1	2	3
Masse de L'acétate de cellulose (g)	0,5	0,5	0,5
Masse de l'échantillon après hydrolyse (g)	0,23	0,184	0,180
Température (°C)	65-70	65-70	65-70
Temps d'hydrolyse (h)	0,5	1	3
n_{AcO^-} (pot) . 10³ (mole)	5,03	5,11	5,17
n_{AcO^-} (cond) . 10³ (mole)	5,08	5,15	/
wt % acetyl (pot)	43,3	44	44,5
wt % acetyl (cond)	43,7	44,3	/
DS(pot)	2,77	2,9	2,95
DS(cond)	2,87	2,89	/

Les résultats de DS obtenus par les deux méthodes sont très proches. On peut aussi conclure que l'acétate de cellulose obtenu dans notre travail est pratiquement entièrement acétylé (DS~ 3)

IV.6.2 Analyse élémentaire

Toujours dans le but de la mise en évidence de l'acétylation totale des fibres cellulosique, l'analyse élémentaire est effectuée sur deux échantillon , le premier est le triacétate synthétisé dans notre travail (CTA) et le deuxième est le produit résultant de l'hydrolyse totale du triacétate qu'est la cellulose régénérée (CR) , les pourcentage des trois éléments C,O et H sont comparés avec ceux donnés par la littérature [12], dans le tableau suivant on compare les résultats obtenu dans le cas des deux produits.

Tableau IV.4 : Résultats des analyses élémentaires de TCA et CR

Produits	CTA			CR		
	C	O	H	C	O	H
% Théorique	50,00	44,45	5,54	44,4	49,4	6,2
% Expérimentale	49,75	44,9	5,35	44,6	49,5	5,9

Les pourcentages obtenus par l'analyse élémentaires sont très proches de ceux donnés théoriquement, on peut alors conclure que l'estérification est prouvée par la variation de la composition élémentaire de la cellulose native, la composition de dérivé cellulosique est identique a celle du triacétate de cellulose.

IV.6.3 Spectroscopie infra-rouge (FTIR)

En raison de la présence des nouveaux groupements fonctionnels (acétate) dans la structure de l'ester préparé, nous avons utilisé la technique Infra-rouge a transformé de fourrier pour le caractérisé.

Dans ce travail les spectres d'absorbance IR sont réalisés au centre de mesure du laboratoire COSNA, enregistrés sur un spectromètre « Mattson Genesis II FTIR ». Les échantillons sont déposés sur pastille de KBr et les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} .

La figure IV.7 nous montre le spectre IR théorique de la cellulose

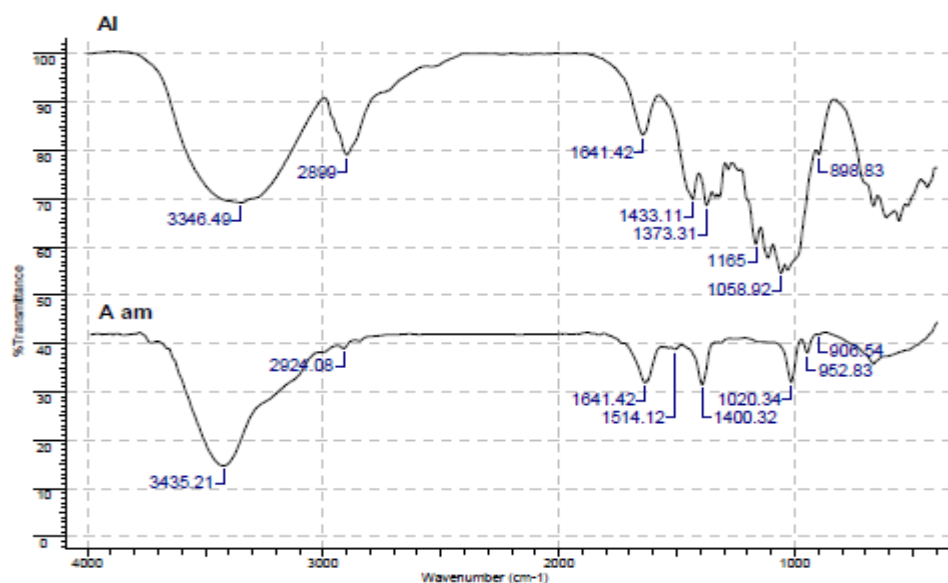


Figure IV.7 : Spectre IR théorique de la cellulose, cristalline (Al) et amorphe (A am).

Le produit d'hydrolyse totale (CR) est caractérisé par IR son spectre est donné sur la figure suivante

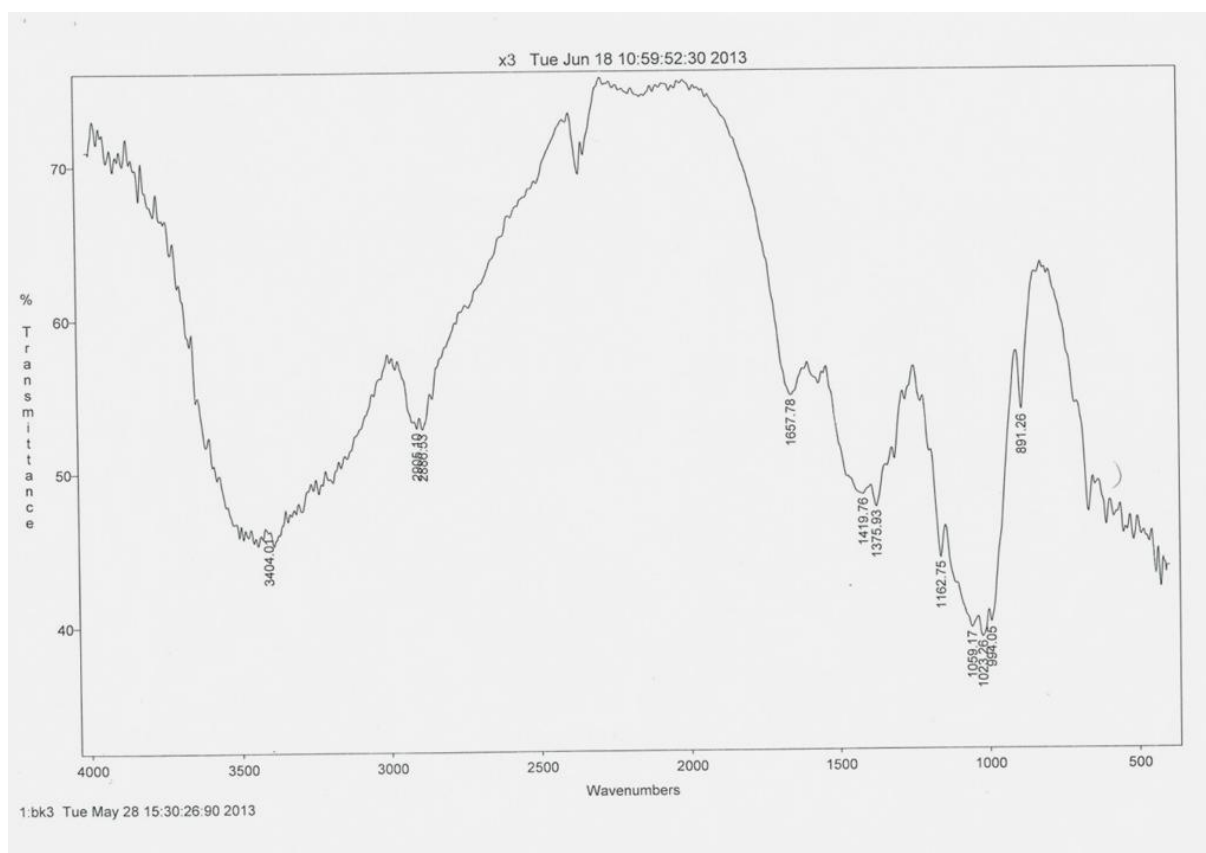


Figure IV.8 : Spectre IR de la cellulose régénérée (CR)

La figure IV.9 montre le spectre IR théorique de l'acétate de cellulose [13].

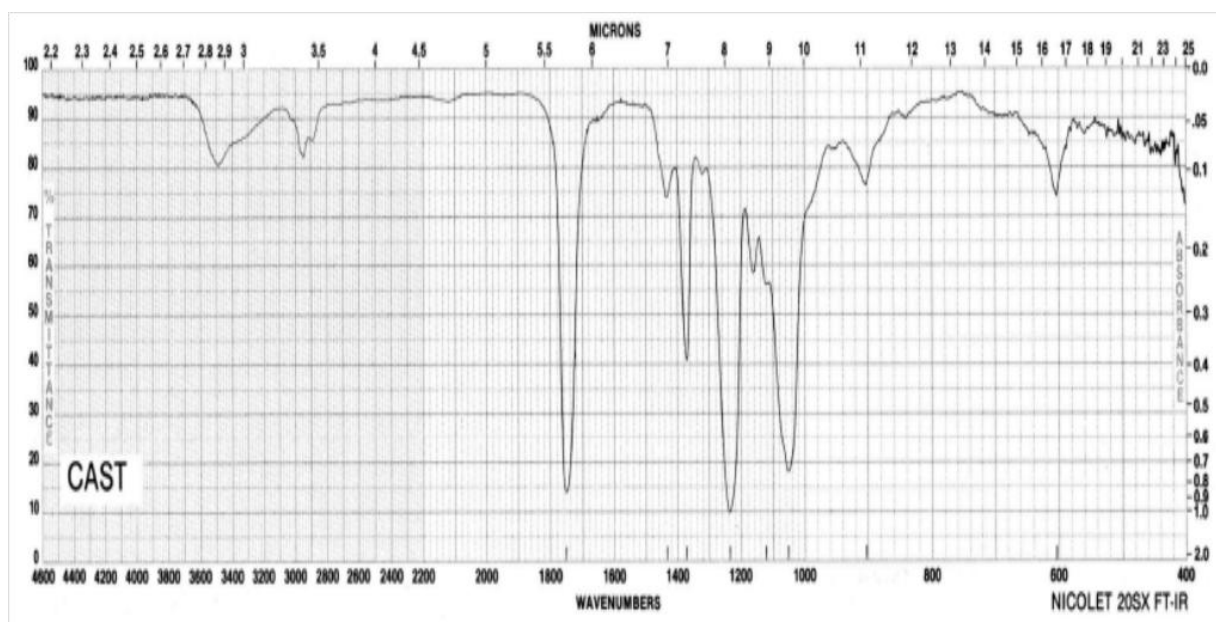


Figure IV.9 : Spectre IR théorique de l'acétate de cellulose

La figure IV.10 montre le spectre IR de la cellulose modifiée par l'anhydride acétique (CTA)

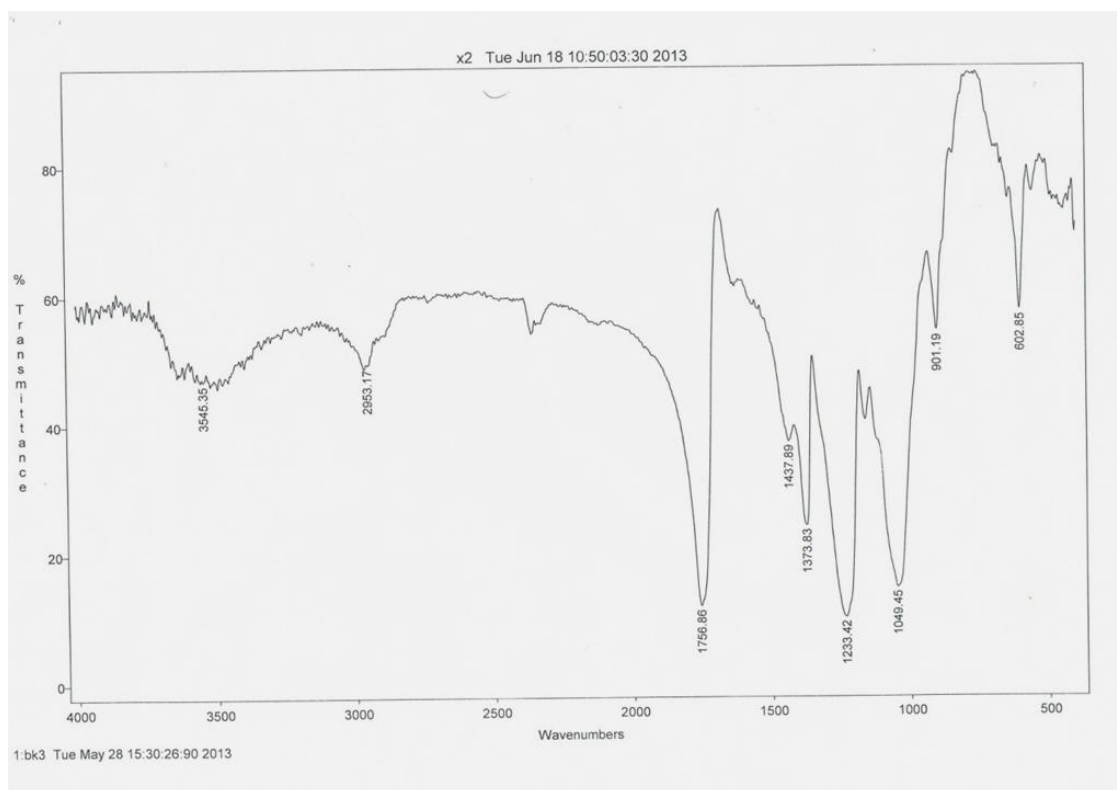


Figure IV.10 : Spectre IR de l'acétate de cellulose préparé

La figure IV.11 montre la comparaison des spectres IR de la cellulose modifiée par l'anhydride acétique (CTA) et la cellulose régénérée (CR).

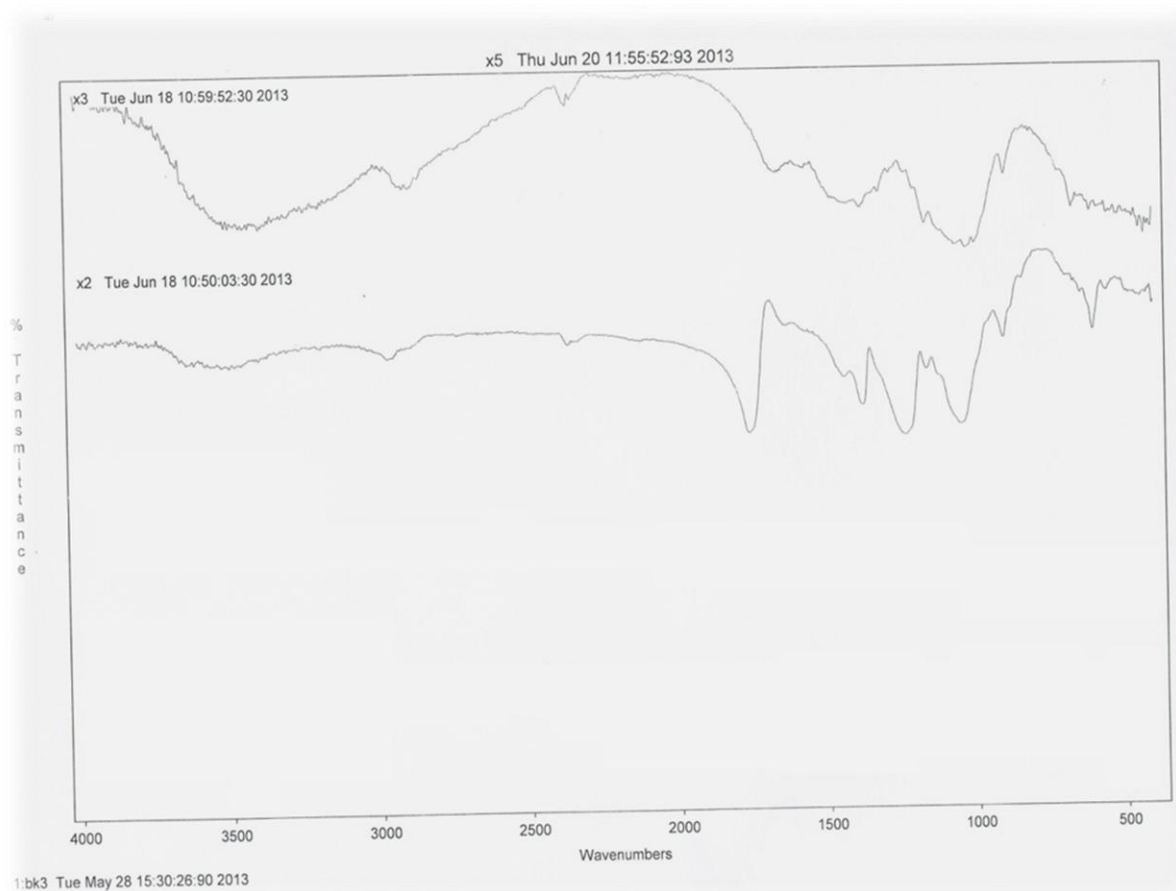


Figure IV.11 : Spectres IR de CTA et CR

Les spectres IR obtenu expérimentalement sont très proches des ceux théoriques ce qui nous confirme l'obtention de produit désiré par estérification, on remarque bien que le spectre de CR est très proche de spectre théorique de la cellulose amorphe ce qui confirme la destruction des liaisons hydrogènes sur le squelette cellulosique.

IV.6.3.1 Attribution des différentes bandes de vibrations

Les résultats de la caractérisation par spectroscopie infra-rouge du triacétate et de la cellulose régénérée (produit de l'hydrolyse totale du TCA) sont regroupés dans le tableau IV.4, l'attribution des bandes caractéristiques des deux produits ainsi la nature de vibration seront données.

Tableau IV.5: Attribution des différentes bands de vibration de CR et CTA [14,15,16,17].

Nombre d'onde : ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
891,26	Liaison β glucosidique des unités glucose	déformation
1059,17	Liaison C-O symétrique d'un alcool primaire	élongation
1162,75	Liaison C-O-C antisymétrique	élongation
1333,42	Liaison C-H des groupes CH ₂	déformation
1373,83	Liaison O-H dans le plan	déformation
1419,76 - 1437,89	Liaison C-H	déformation
2905,10	C-H et C-H ₂ de squelette de polysaccharide	élongation
1657,78	H ₂ O absorbée	déformation
1757,78	C=O d'un ester non conjugué	élongation
3404,01	O-H liée avec les C=O par liaison hydrogène	élongation
3545,35	O-H libre	élongation

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'acétate de cellulose utilisé comme, confirme la disparition presque totale des fonctions hydroxyles sur la chaîne. Bien entendu, l'intensité du pic de vibration de valence des fonctions alcools (vers 3500 cm⁻¹) est beaucoup moins intense que pour une cellulose régénérée, car une grande partie des groupements hydroxyles a été transformée en groupements acétates. On retrouve également le pic caractéristique de la vibration de valence des doubles liaisons C=O à 1757 cm⁻¹. Ce pic n'existe pas pour la cellulose: il ne peut provenir que des groupements acétates (COCH₃) greffés lors de l'acétylation de la cellulose.

IV.7 PREPARATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE PARTIELLEMENT SUBSTITUE

Comme on avait dit précédemment la synthèse directe des dérivés cellulose à faibles degrés de substitution par une modification hétérogène de la cellulose est très difficile, la voie de l'hydrolyse partielle est une bonne solution pour pouvoir aboutir à des ester cellulose avec une diversité de degré de substitution [8]. Pour cela on réalise le même mode opératoire de l'hydrolyse totale du triacétate de cellulose en changeant les deux paramètres expérimentales, température et durée d'hydrolyse.

Les réactions d'hydrolyse ont été effectuées par la solution de soude 0,5 M à la température ambiante ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), l'une des réactions a été stoppée à 30 min et l'autre à 12 min.

À la fin de chaque réaction on filtre sur Büchner, on sèche le produit dans l'étuve jusqu'à une masse constante, un volume précis du filtrat contenant la quantité de l'acétate de sodium ($\text{AcO}^- \text{Na}^+$) produite par l'hydrolyse et la soude non réagie est dosé par HCl 1 M en utilisant deux méthodes de titration (potentiométrie et conductimétrie) comme pour la détermination de DS de TCA on calcule le DS partiel résultant de chaque hydrolyse.

IV.7.1 Dosage potentiométrique

Dans la figure suivante nous donnons les courbes de titration potentiométrique des deux solutions d'hydrolyse.

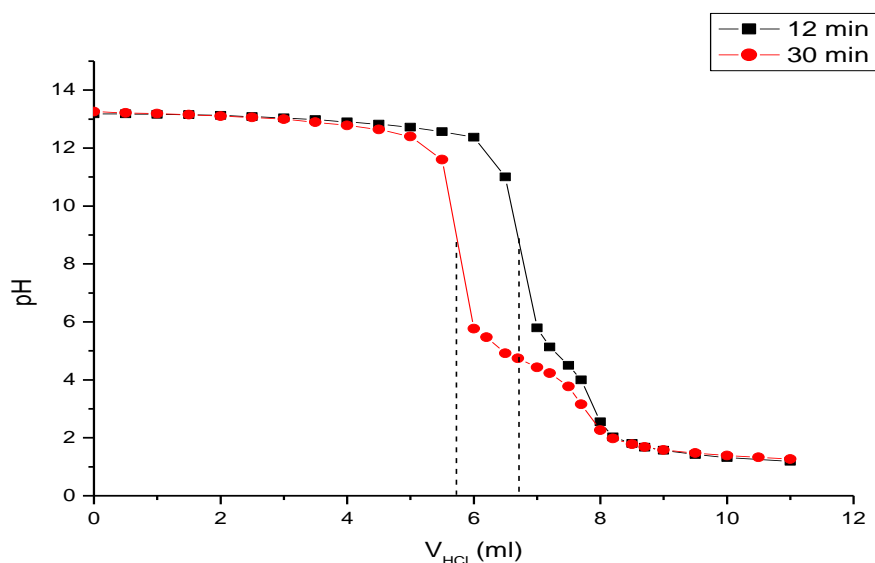


Figure IV.12 : courbes de titration potentiométrique des solutions d'hydrolyse partielle

IV.7.2 Dosage conductimétrique

La figure suivante nous montre les courbes de dosage conductimétrique des deux solutions d'hydrolyse

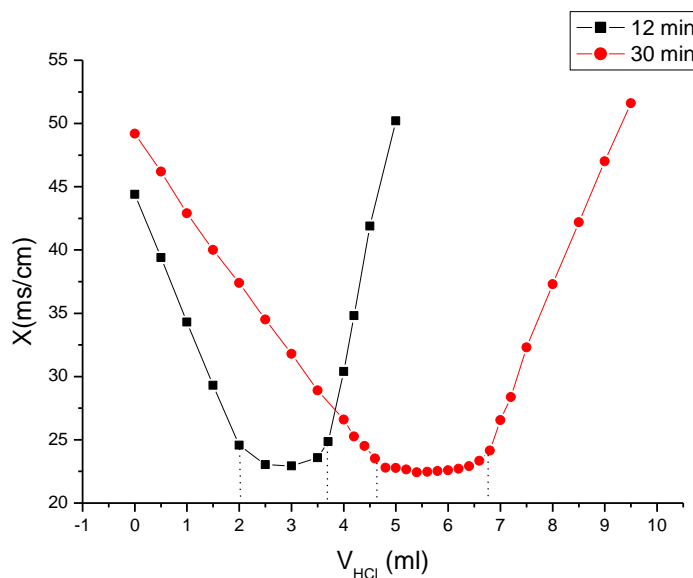


Figure IV.13 : courbes de titration conductimétrique des solutions d'hydrolyse partielle

À partir des deux dosages on peut conclure que la quantité d'acétate de sodium libérée par la réaction d'hydrolyse pendant 30 min est plus importante que celle libérée durant 12 min d'hydrolyse.

IV.7.3 Résultats

Tableau IV.6: Résultats de DS partiels obtenus par conductimétrie et potentiométrie

Produit d'hydrolyse	CMA	CDA
Temps d'hydrolyse(min)	30	12
Température d'hydrolyse (°C)	25	25
% Acetylé	25.8	40
DS	1.3	2.47

CDA : diacétate de cellulose, CMA : monoacétate de cellulose

Après avoir obtenu le dérivé cellulosique avec trois valeur gamme différentes degrés de substitution et les caractérisé on passe à l'application des deux dérivés cellulosiques CTA et CDA dans la préparation des membranes a base d'acétate de cellulose.

IV.8 PREPARATION DES MEMBRANES A BASE D'ACETATE DE CELLULOSE

Dans cette partie de notre travail on réalise des essaies sur la préparation des membranes à bases de CTA et CDA en utilisant deux méthodes qui sont :

- La précipitation par immersion
- La précipitation par évaporation de solvant

IV.8.1 Membranes a base de Triacétate de cellulose

Une solution de 17,5 % (m/V) de TCA est préparée dans l'acide acétique ce dernier qu'est un bon solvant pour l'acétate de cellulose a un DS élevé ~ 3 , le mélange est agité pendant 2 h à une température ambiante, puis la solution est laissée au repos pendant 30 min.

Précipitation par immersion

La moitié de la solution est étalée sur une plaque de verre (5cm×5cm) est laissé a l'aire pendant 2 min, puis elle est plongée pendant 2 heures dans un bain de coagulation composé de l'acide acétique et de l'eau.

Les bains de coagulation avec les ratios AcOH/ H₂O de 50/50, 70/30 ont été testés, tout les essaies ont été réalisé à une température ambiante T= 25 °C.

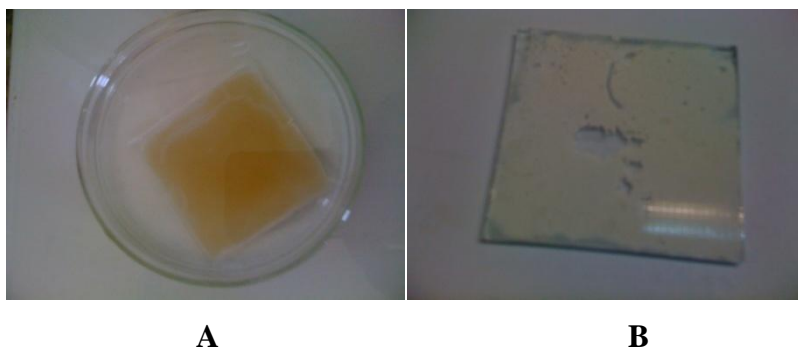


Figure IV.14 : Préparation de membrane a base de CTA (A : dans le bain de coagulation, B : après séchage)

Précipitation par évaporation de solvant

La deuxième moitié de la solution de polymère est étalée dans une boîte pétrée de diamètre de 5 cm, cette dernière est exposée à l'aire libre pendant 24 h, durée nécessaire pour l'évaporation entière du solvant.

IV.8.2 Membranes a base de Diacétate de cellulose

On procède comme la partie précédente, les essais sur les préparations des membranes sont effectuée par les deux méthodes (immersion et évaporation de solvant)

Dans ce qua le solvant de CDA (DS~2,5) est l'acétone qu'est volatil que l'acide acétique.

Précipitation par immersion

Une solution de CDA dans l'acétone à 17,5 % (m/V) est agitée pendant 2 heures puis conservée en repos pendant 30 min, on étale sur une plaque de verre 5 ml de la solution de polymère, on attend 2min avant de plonger la plaque dans le bain de coagulation composé d'Acétone/eau, les bains avec la composition 50/50, 70/30 et 60/40 ont été testés.



Figure IV.15 : Préparation de membrane à base de CDA par immersion

Précipitation par évaporation de solvant

On prépare une solution de CDA dans l'acétone à 2,5 % (m/V) agitée pendant 2 heures Dan une boîte pétrée on étale 10 ml de la solution de polymère. La boîte est exposée a l'aire libre pendant 24 heures.



Figure IV.16 : Préparation de membrane à base de CDA par évaporation de solvant

IV.8.3 Résultats

Dans tous les essais réalisés pour la préparation des membranes, le dérivé cellulosique n'a pas montré un caractère plastique, une discontinuité de surface a été observée. L'aspect de ce dernier varie suivant le système avec le quel on procède la préparation.

L'échantillon obtenu par précipitation de système Diacétate de cellulose/Acétone dans le bain de coagulation Acétone/eau avec le ratio 60/40 a montré une surface peu discontinuée

Références bibliographiques

- [1] M. Loo, R.Hashim, C,Peng Leh Cellulose acetate fm paper dust . *BioResources* 7(1) 1068-1083. 2012.
- [2] F. Fredon,Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de TOULOUSE, pp173 2001.
- [3] A.Isogai et N.Shiraishi, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded chap 14, pp599-625. 2000.
- [4] W.Benadem, Thèse de magister, Université de TLEMCEM, pp61. 2009.
- [5] T. Heize, T.Liebert, A. Koschelle et F. Schiller, *Estérfication of Polysaccharides*, Universitat Jena New York, ISBN : 3-540-32103-9, 2006.
- [6] H, Krassig. J Schurz., *Cellulose*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6 ed, Wiley, 2002.
- [7] D.Klem, B.Heublein, H.P Fink, A, Bohn, *Angew. Chem, Int.Edit* 44,3358, 2005.
- [8] F. Fisher, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, pp 28-30 2006.
- [9] K.Balsler, L Hope, T.Eeicher, M.Wandel, H.Astheimer , H Steinmeir , *Cellulose Esters*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Editions Wiley. 2000.
- [10] P.Rustemeyer, *Cellulose acetates: properties and applications*, Macromolecular symposia 208, Wiley, 2003.
- [11] E.Samios, R.K. Dart, *Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates*, *Polymer* 38(12), 3045-3054. 1997
- [12] H, Krassig. J Schurz., *Cellulose*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6 ed, Wiley. 2002.
- [13] C.J.Pouchert, *The aldrich library of FT-IR spectra*, 1985.
- [14] D.Puleo,R.Paul,*Jurnal of membrane sciences*, 47,301, 2000.
- [15] Park et E,Buckenstein, *Carbohydrate Polymers*, 46, 373,2001.
- [16] R.G.P Viera, G.R. Fillo, *Carbohydrate polymers*, 67, 373, 2007.
- [17] P.Jandura, B.Riedl et BV Kokta, *Polym. Degrad. Stab*, 70, 387-394,2000.



Conclusion générale

Et perspectives

Au cours de ce travail, un procédé de modification chimique de la cellulose par l'anhydride acétique a été étudié. Ce procédé novateur consiste en une estérification de la cellulose par un procédé, qui respecte a priori un certain nombre de principes de la chimie verte, comme l'absence de solvant ou le caractère renouvelable du substrat et des produits obtenus.

Le procédé d'estérification en phase hétérogène a permis de modifier avec succès, et de façon relativement simple le substrat cellulosique naturel (le coton) dont un rendement de 86 % a été obtenu. La morphologie, la structure ainsi que les objectifs de la modification sont autant des paramètres qui déterminent le degré d'avancement de la réaction. Le coton en raison de sa forte réactivité nous a permis d'avoir des esters cellulosiques avec un degré de substitution quasiment total ($DS \sim 3$) qui peut conférer des propriétés plastiques et hydrophobes au substrat. Alors qu'un degré de substitution de 2.5 est nécessaire pour l'application à la préparation des membranes de microfiltration.

L'hydrolyse basique partielle nous a permis d'obtenir des acétates de cellulose avec des degrés de substitution différents, un ester de $DS = 2,47$ a été obtenu par l'hydrolyse de TCA à température ambiante pendant 12 minutes dont un $DS = 1,3$ a été obtenu pendant 30 min à la même température.

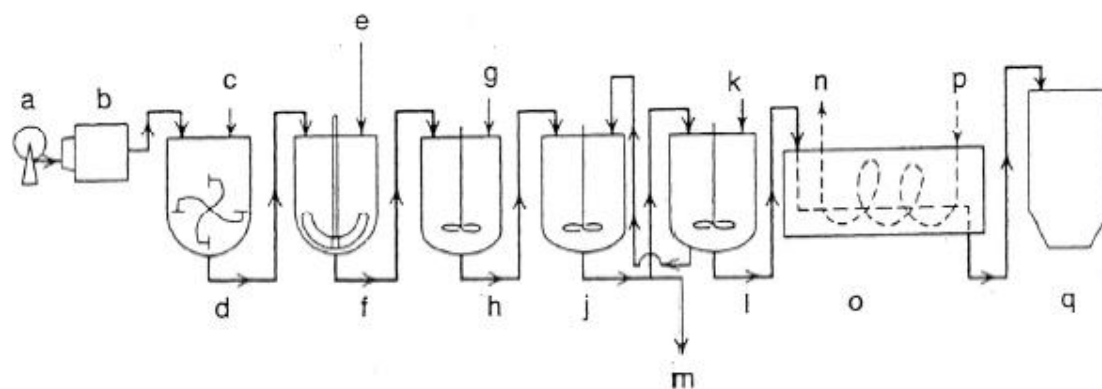
Quatre méthodes de caractérisation ont permis de prouver la modification chimique de la cellulose par estérification. La potentiométrie et la conductimétrie ont servi à la caractérisation quantitative de l'acétate de cellulose obtenu en donnant les degrés de substitution. Les analyses, élémentaire et spectrale Infra-Rouge ont vérifié la structure des esters obtenus dont les résultats obtenus sont très comparables avec ceux de la littérature.

Les diacétates et les triacétates obtenus ont été utilisés pour la préparation des membranes de filtration, les essais n'ont pas donné le résultat désiré.

Ce travail prévoit un nombre de perspectives. Il sera très intéressant de modifier la cellulose par différents agents pour l'application à la préparation des membranes mixtes et plus sélectives, d'étudier le comportement rhéologique des esters préparés avant leur application et de vérifier d'autres méthodes pour la préparation des membranes.



Annexes



- | | |
|--|---------------------------------------|
| a: rouleau de pâte à dissolution | j: précipitation |
| b: broyeur | k: eau |
| c: acide acétique glacial | l: lavage |
| d: traitement préliminaire | m: récupération de l'acide dilué |
| e: réactif (anhydride acétique + catalyseur) | n: échappement d'air |
| f: acétylation | o: séchage |
| g: eau | p: air chaud |
| h: hydrolyse | q: stockage de l'acétate cellulosique |

Figure 1 : Procédé d'élaboration industriel de l'acétate de cellulose

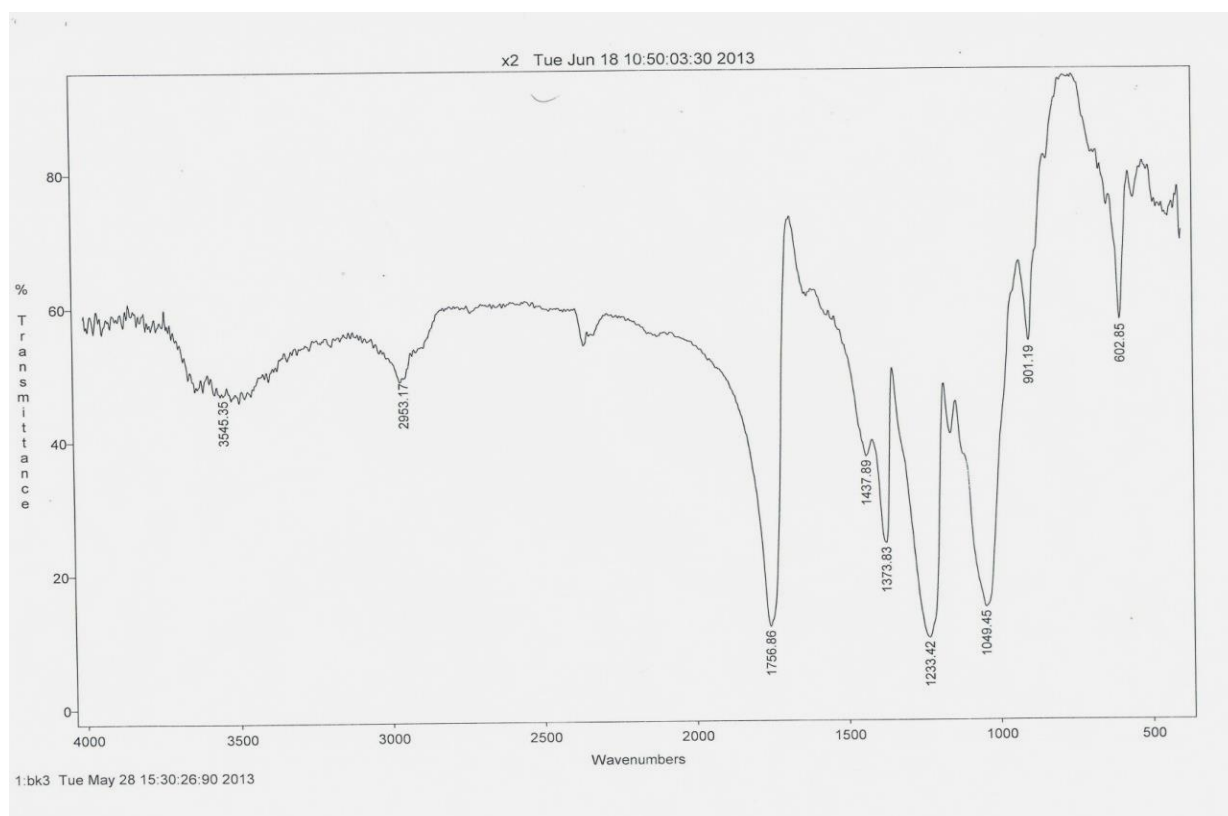


Figure 2 : spectre IR l'acétate de cellulose préparé

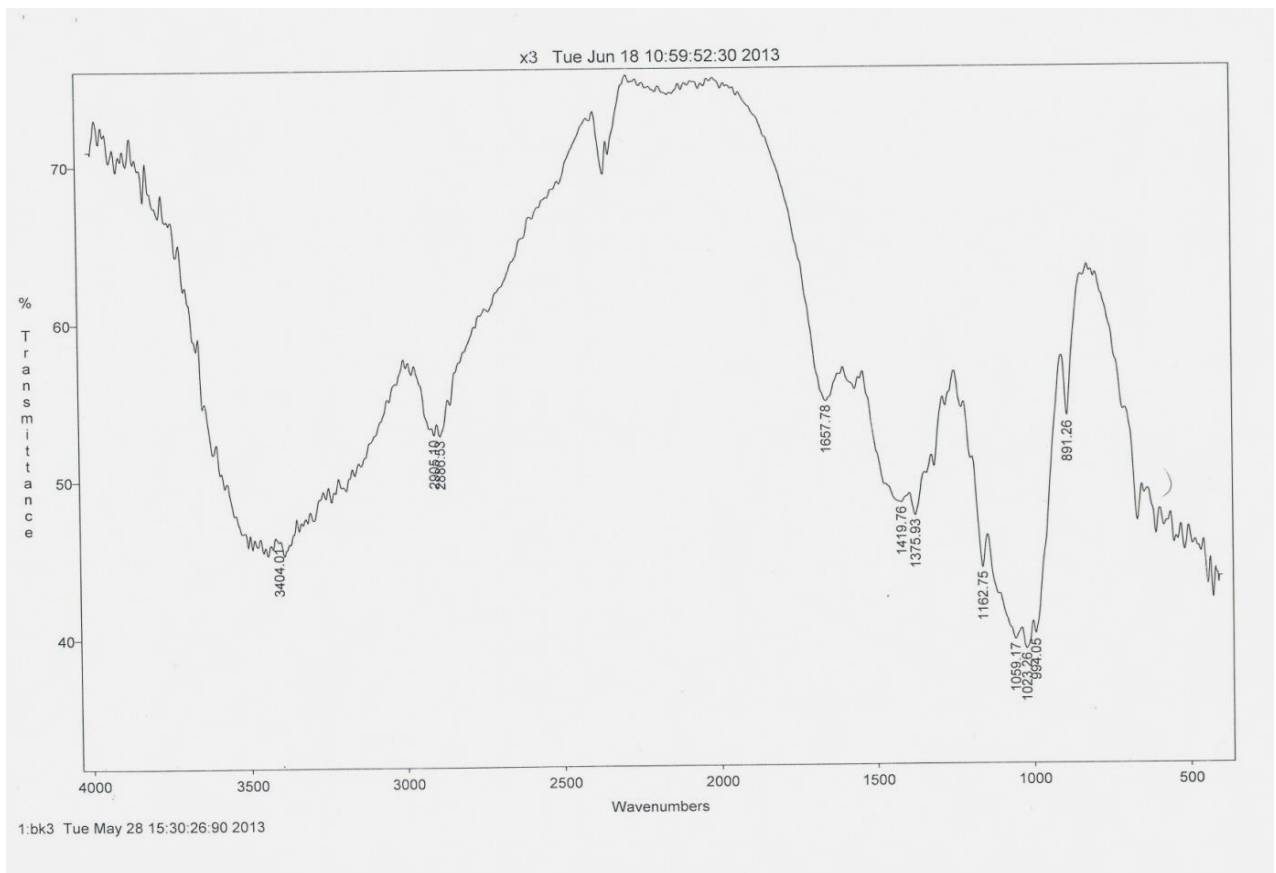


Figure 3: spectre IR cellulose produite de l'hydrolyse totale de CTA

ملخص

يكمُن الهدف الرئيسي لدراستنا في التحويل الكيميائي للسليلوز (القطن) وذلك باستبدال زمر الهيدروكسيل بزمر الاستينات. تبدي الاسترات المتحصل عليها بواسطة هذا التعديل قابلية ضعيفة للماء و خصائص بلاستيكية. يمكن استغلالها في تحضير الاغشية النفوذة المستعملة في الترشيح من اجل تحلية المياه. تم الحصول علي استينات السيلولوز بواسطة تفاعل الاسترة باستعمال بلا ماء الخللات. تم الحصول علي مجموعة من استرات السيلولوز بدرجات استعاضة مختلفة بواسطة الاماهة القاعدية الجزئية. و اخيرا, و بعد الحصول علي استرات السيلولوز نقوم بتشخيصها عن طريق المعايرة حمض-اساس, قياس الناقلية, التحليل العنصري, مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR).

الكلمات المفتاحية: السيلولوز, انهيدريد الخل, الاسترة, اغشية التصفية, الترشيح الدقيق

Résumé

L'objectif principal de notre étude est de modifier la cellulose de coton chimiquement en introduisant la substitution des groupements hydroxyles par des fonctions acétate, les esters obtenus par cette modification ont un caractère hydrophobe et partiellement plastifiés. Ils pourraient servir, entre autre, à la préparation des membranes de microfiltration.

Les acétates de cellulose ont été obtenus à partir du coton via une réaction d'estérification en utilisant l'anhydride acétique comme agent acétylant.

Une série d'acétates de cellulose à différents degrés de substitution a été préparée par l'hydrolyse basique partielle de l'ester totalement acétylé.

Enfin, les différents acétates de cellulose ont été caractérisés par potentiométrie, conductimétrie, analyse élémentaire et par spectroscopie Infra-Rouge (IR). Ils ont été utilisés pour la préparation d'une série de membranes.

Mots clés : Cellulose, Anhydride Acétique, Acétylation, Membrane, Microfiltration

Abstract

The general aim of our study is to modify the cotton's cellulose by chemical treatment by introducing the substitution of hydroxyls groups by the acetates functions. The cellulose esters obtained by this modification have a hydrophobic character and plastics properties. They could serve, in another way, to the preparation of filtration membranes.

The cellulose acetates were obtained from cotton via an esterification reaction using acetic anhydride as an acetylating agent.

A set of cellulose acetate with various substitutions degree was prepared by the partial basic hydrolysis of the full acetylated cellulose ester.

Lastly, the cellulose acetates were characterized by potentiometry, conductimetry, elemental analysis and Fourier transformed Infra-Red (FT-IR). They were used in the preparation of a set of membranes.

Key words: Cellulose, Acetic anhydride, Acetylation, Membrane, Microfiltration