



Mémoire de Master

Présenté par :

- Ladoui Nora
- Makhoukh Serina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Modification chimique de la cellulose

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BENKHODJA Zahra	Chimie	Président
DJERADA Farida	Chimie	Examinateur
AZOUZ L'Hachemi	Chimie	Encadrant

2021-2022

Remerciements

Nous tenons à remercier le bon **DIEU** tout puissant tout miséricordieux de nous avoir donné le courage et la volonté pour mener notre mémoire de master à terme.

Nous tenons à remercier sincèrement notre promoteur Monsieur AZOUZ.L qui a toujours été à notre écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que son aide et le temps qu'il nous a consacré.

Ce travail a été effectué au niveau de laboratoire de recherche (laboratoire des matériaux organique) à Université A. MIRA - Bejaïa

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour leur présence, pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'ils vont nous adresser lors de cette soutenance afin d'améliorer notre travail.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui nous a aidée à la réalisation de ce modeste travail.

DEDICACES I

J'adresse un remerciement particulier aux membres de ma famille.

Ma **MERE**

Mon **PERE**

Ma sœur **MELLISSA**

Mon frère **NABIL**

A mes amis Les proches d'entre eux

Et les plus proches

NORA

DEDICACES II

Je dédie entièrement ce travail à **mon père**, à **ma mère**, mes piliers, mes exemples, mes premiers supporteurs et ma plus grande force. Merci pour votre présence, votre soutien, votre aide, et surtout votre amour, merci de n'avoir jamais douté de moi. Tout ce que j'espère, c'est que vous soyez fiers de moi aujourd'hui.

Aux personnes les plus idéales qui fussent dans ce monde je dédie ce travail,

MALIKA, CYLIA, ALI, SISSIH, CHERIF

YOULAN, TANIA, NATHALIE

Je termine avec la personne qui a partagé tout le travail, qui a supporté mon humeur au moment de stress, mon binôme est ma meilleure amie **NORA**.

A mes amis Les proches d'entre eux

Et les plus proches

A tous ceux qui œuvrent chaque jour pour nous faire découvrir tous ce que l'univers recèle d'aussi ahurissant. Ceux qui puisent dans leur savoir, leurs expériences et dans leurs idées pour susciter le progrès, éveiller les consciences, et nous instruire.

SERINA

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Résumé	
Introduction générale	1

Chapitre I : Section bibliographique

PARTIE I : LA CELLULOSE	3
I-1 Généralités	3
I-2 Structure	4
I-2-1 La structure chimique	4
I-2-2 La structure moléculaire	5
I-2-3 La Structure Cristalline	6
I-3 Caractéristiques Physico-chimiques.....	6
I-3-1 Les liaisons hydrogène	7
I-3-2 Solubilité.....	8
I-3-3 Gonflement	8
I-4 Modification chimique	9
I-4-1 Estérification.....	11
I-4-1-1 Rappel	11
I-4-1-2 Estérification de la cellulose par un anhydride carboxylique.....	11
I-4-2 Ethérification	11
I-5 Utilisation de la cellulose et ses dérivés	12
PARTIE II : TRIACETATE DE CELLULOSE (TAC)	14
II-1 Généralités.....	14

II-2 Structure	15
II-2-1 Structure chimique	15
II-2-2 Structure cristalline	15
II- 3 Propriétés physicochimiques	16
II-4 Propriétés thermiques.....	17
II- 5 Quelques autres propriétés générales du TAC	18
II- 6 Applications.....	18

Chapitre II : Section expérimentale

I- MATERIEL ET METHODES	20
I-1 Matériel.....	20
I-1-1 Cellulose	20
I-1-2 Anhydride acétique	20
I-1-3 Acide acétique.....	21
I-1-4 Acide sulfurique.....	21
I-1-5 Glycérol	21
I-1-6 Hydroxyde de sodium	21
I-1-7 Acide chlorhydrique.....	21
I-1-8 Chloroforme.....	22
I-1-9 Acétone.....	22
I-1-10 Diméthylsulfoxyde (DMSO)	22
I-1-11 Phénolphtaléine	22
I-2 Matériel.....	22
I-2-1 Matériel de laboratoire utilisés	22
I-2-2 Verreries utilisées.....	23
I-3 METHODES.....	23
I-3-1 Synthèse du triacétate de cellulose.....	23

I-4 Détermination du pourcentage d'acétylation (PA) et du degré de substitution (DS) du TAC synthétisé	24
I-4-1 Modes opératoires	25
I-5 Test de solubilité du TAC.....	26
I-6 Caractérisation structurale du TAC.....	27
II- Résultats et discussion	28
II- 1 Synthèse du TAC	28
II-2 Détermination du pourcentage d'acétylation (PA) et du degré de substitution (DS)	33
II-3 Test de solubilité.....	37
II- 4 Analyse structurale (IR-TF)	38
II- 4-1 Spectre IR-TF de la cellulose pure	38
II- 4-2 Spectre IR-TF du TAC.....	39
II-4-3 Evolution du DS en fonction de la surface du pic du carbonyle ester du TAC.....	40
Conclusion générale	Error! Bookmark not defined.
Références bibliographiques	43
Résumé	

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I-1 : Structure chimique de la cellulose.....	4
Figure I-2 : La structure moléculaire de la cellulose.....	5
Figure I-3 : Conditions de conversion morphologique de la cellulose.....	6
Figure I-4 : Structures de la cellulose montrant (a) liaisons H intramoléculaires et (b) liaisons H intermoléculaires.....	7
Figure I-5 : Schéma représentatif des réactions de la modification chimique de la cellulose.....	10
Figure I-6 : Schéma général de la réaction d'estérification.....	11
Figure I-7 : La réaction chimique globale pour l'obtention du triacétate de cellulose au moyen d'anhydride acétique et d'un catalyseur.....	15
Figure I-8 : Structure chimique du triacétate de cellulose.....	15

Chapitre II

Figure II-1 : Représentation de la chaîne cellulosique.....	20
Figure II-2 :Formule semi-développée de l'anhydride acétique.....	20
Figure II-3 : Formule semi-développée de l'acide acétique.....	21
Figure II-4 : Photo du montage à reflux utilisé.....	24
Figure II-5 : Réaction globale de la synthèse du TAC.....	28
Figure II-6 : Effet du temps sur le rendement de la réaction de synthèse du TAC.....	33
Figure II-7 : Tracé du pourcentage d'acétylation en fonction du temps de la réaction.....	34
Figure II-8 : Tracé du DS en fonction du temps de la réaction d'acétylation.....	35
Figure II-9 : Spectre IR-TF de la cellulose.....	38
Figure II-10 : Spectres IR-TF du triacétate de cellulose (a) et de la cellulose (b).....	39
Figure II-11 : Tracé du DS en fonction de la surface du pic C=O (2000 – 1674 cm ⁻¹).....	41

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I-1 : Teneur en cellulose de certaines espèces végétales.....	3
Tableau I-2 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose de différentes espèces végétales.....	5
Tableau I-3 : Quelques exemples d'éthers cellulosiques de synthèse.....	12
Tableau I-4 : Les paramètres de la structure cristalline de TAC I et TAC II.....	16
Tableau I-5 : Solubilité des acétates de cellulose pour différents DS.....	17

Chapitre II

Tableau II-1 : Photos des TAC obtenus et les observations importantes.....	31
Tableau II-2 : Masses expérimentales et les rendements des différents TAC synthétisés.....	32
Tableau II-3 : Volumes de soude versés au titrage et les pourcentages d'acétylation correspondants.....	34
Tableau II-4 : Les Résultats du degré de substitution.....	35
Tableau II-5 : Masse molaire d'une AGU pour chaque DS.....	36
Tableau II-6 : Température de transition vitreuse pour chaque DS.....	36
Tableau II-7 : Résultats du test de solubilité.....	37
Tableau II-8 : Attribution des bandes de vibration caractéristiques de la cellulose.....	39
Tableau II-9 : Surface de la bande carbonyle ester du TAC ($2000 - 1674 \text{ cm}^{-1}$) pour différents DS.....	40

LISTE DES ABREVIATIONS

AGU : Unité d'anhydroglucose

TAC : Triacétate de cellulose

DAC : Diacétate de cellulose

CA : Acétate de cellulose

DP : Degré de polymérisation

DS : Degré de substitution

PA : Le pourcentage d'acétylation

% Acétyle : Pourcentage massique en acétyle

FT-IR: Infra rouge a transformé de fourrier

DRX : Analyses de matériaux par diffraction des rayons X

RMN : La résonance magnétique nucléaire

T_g : Température de transition vitreuse

DMSO : Diméthylsulfoxyde

PVC : Polychlorure de vinyle

PP : Polypropylène

PE : Polyéthylène

PS : Polystyrène

Introduction générale

Introduction générale

La majorité des polymères utilisés dans l'industrie sont des polymères synthétiques obtenus à partir des ressources fossiles, non renouvelables, en raison de leur faible coût de production et de leurs excellentes propriétés. La solution proposée à ce problème consiste à l'utilisation de polymères naturels issus de ressources renouvelables. C'est pour cela que, le développement de nouveaux polymères biosourcés à caractère renouvelable a connu un grand essor ces dernières années (Decroix, 2019).

Parmi ces polymères qui ont attiré fortement l'attention récemment on trouve la cellulose. La découverte de cette dernière en tant que substance chimique revient à Payen en 1838 (Berlitz, 2009). La cellulose est une macromolécule de très longue chaîne formée exclusivement d'unités D-glucopyranoses liées entre elles par des liaisons osidiques de type $\beta(1\rightarrow4)$. C'est le biopolymère naturel le plus répandu sur Terre, représentant plus de 50% de la biomasse. Ce biopolymère est présent majoritairement dans les parois cellulaires des plantes comme le coton, le lin, le chanvre ou la ramie et dans le bois. Son utilisation est fortement répandue dans le monde en tant que matière première pour la fabrication des matériaux de construction (utilisation directe du bois), de textiles (coton, viscose), de papiers et cartons ainsi que d'autres produits plus ciblés tels que les éponges, les tubes de dialyse, la cellophane etc. (Spinu, 2010). Cependant, l'utilisation de la cellulose dans de nombreux domaines d'application est souvent freinée par certains inconvénients. La cellulose est plus ou moins sensible à l'humidité, ce qui fait que souvent, ce biopolymère perd ses propriétés mécaniques et dimensionnelles en présence d'eau. La mise en forme des produits cellulosiques est difficile (Berlitz, 2007). De plus, à cause de sa cristallinité élevée, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants organiques traditionnels.

Une des approches proposées pour améliorer l'utilisation de la cellulose est bien sa modification chimique au niveau de ses hydroxyles libres. Cette approche a permis la création de divers dérivés cellulosiques citant par exemple le carboxyméthylcellulose, l'acétate de cellulose et le méthylcellulose (Viera et al., 2006).

L'acétate de cellulose est l'un des dérivés les plus importants de la cellulose, qui peut être élaboré par voie de synthèse homogène ou hétérogène. Ce dérivé est classiquement obtenu après l'acétylation de la cellulose à l'aide d'un excès d'anhydride acétique, dans un solvant d'acide acétique et en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. Généralement, avec cette méthode, le triacétate de cellulose (TAC) est obtenu où tous les hydroxyles de la cellulose sont transformés en acétates.

Pour contrôler la valeur du DS, une étape d'hydrolyse partielle est donc nécessaire (Shaikh et al 2022).

L'acétate de cellulose (CA) est couramment utilisé dans de nombreuses applications, telles que les revêtements, les films, les filtres membranaires, les textiles, les produits à haut pouvoir absorbant, les thermoplastiques, les feuilles pour les emballages alimentaires, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et les produits chirurgicaux hypoallergéniques (Hindi et al., 2015).

C'est donc dans ce contexte que se situe ce travail de master portant sur la modification chimique de la cellulose via une réaction d'acétylation hétérogène. Nous nous sommes donc proposé dans ce travail de faire le greffage de groupements acétyles sur les hydroxyles libres de la cellulose. Le greffage a été réalisé par une réaction d'acétylation (ou estérification) hétérogène liquide/solide.

Pour présenter l'ensemble du travail réalisé, le présent document s'articule en deux chapitres : Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique traitant de la structure, les propriétés et l'application de la cellulose et du triacétate de cellulose.

Le second chapitre concerne le travail expérimental réalisé au laboratoire. IL est divisé en deux parties. La première partie aura comme objectif de présenter les matières premières, les différents protocoles expérimentaux et techniques utilisées. La seconde partie présentera l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion nécessaire.

Chapitre I

Section bibliographique

PARTIE I : LA CELLULOSE

I-1 Généralités

La découverte de la cellulose sous forme de substance chimique revient à Anselme Payen en 1838 qui suggère que la quasi-totalité des cellules de la plante sont composées d'une même substance fibreuse qui résiste à des traitements acides ou à l'ammoniaque. Le terme « cellulose » a d'abord été employé pour la première fois en 1839. Même si la cellulose est utilisée depuis des siècles dans diverses applications, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie ont longtemps été ignorées (Benkaddour, 2014).

Cette macromolécule est produite principalement grâce au processus biochimique de la photosynthèse. Sa quantité annuelle est estimée à 10^{11} à 10^{12} tonnes (Alfred et al., 2003).

La cellulose est extraite de ressources renouvelables, très abondantes et facilement accessibles. On la retrouve dans les organismes végétaux ayant un poids sec compris entre 15 et 99 %. C'est un composant structurel essentiel du bois, du blé, du coton...

Le tableau (I.1) regroupe la teneur (%) en cellulose de certaines espèces végétales.

Tableau I-1 : Teneur en cellulose de certaines espèces végétales

Espèce végétale	Teneur en cellulose (%)
Coton	95-99
Lin	70-75
Blé	40-50
Maïs	17-20

On la retrouve aussi dans plusieurs autres organismes vivants comme certaines algues (Valonia), quelques champignons (Allomyces, oomycètes (Saprolegnia) et dans des bactéries. Enfin, la cellulose existe dans le monde animal, notamment dans la tunique d'animaux marins comme les tuniciers ou les salpes (Benkaddour, 2014).

I-2 Structure

I-2-1 La structure chimique

La cellulose est un homopolysaccharide à chaînes linéaires. Ce glucide est formé d'unités D-anhydroglucopyranose (UAG) en conformation chaise reliées entre elles par des liaisons β -(1 \rightarrow 4)-glycosidiques (Perez and Mazeau, 2005).

Ce type de liaison caractéristique, engendre une rotation de 180° par rapport à l'unité glucose suivante conduisant à la formation d'un motif de répétition de deux unités de glucose appelé cellobiose. Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles libres : deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3 et un alcool primaire sur le carbone 6 (Figure I.1).

Ces groupements sont responsables de la forte réactivité de la cellulose et peuvent donner lieu à des réactions d'estérification ou de carboxylation, typiques des alcools primaires et secondaires (Crepy, 2010).

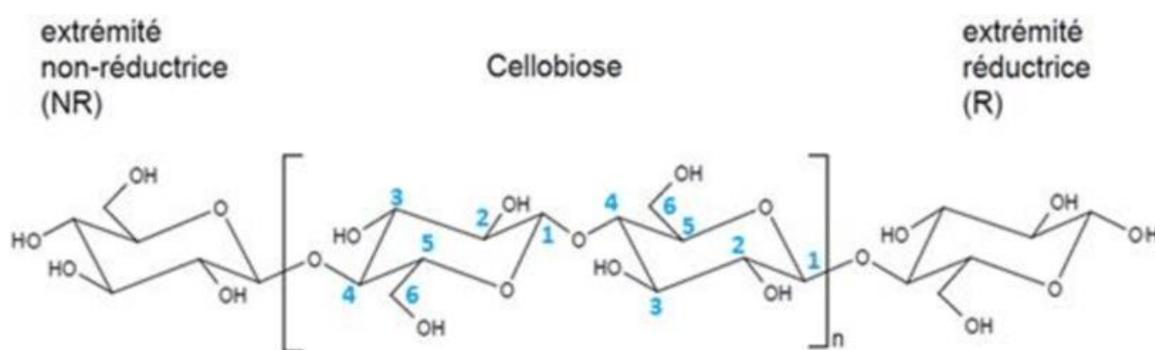


Figure I-1. Structure chimique de la cellulose

La longueur des chaînes est déterminée par le degré de polymérisation (DP), et varie selon la nature végétale et pariétale. La valeur de DP peut être comprise entre 100 et 26500 Tableau I-2 (Tayeb, 2013).

Tableau –I-2 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose de différentes espèces végétales

Espèce végétale	DP
Cellulose d'algue Valonia	20000 – 26500
Coton natif	jusqu'à 12000
Cellulose bactérienne	2000 – 2700
Cellulose issue du bois	600- 1200
Cellulose régénérée (fibre de viscose,...)	250 – 500
Poudre de la cellulose	100-200

I-2-2 La structure moléculaire

La structure moléculaire de la cellulose se compose de trois parties (figure I-2) :

- Une extrémité non réductrice en bout de chaîne où le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique;
- Une partie centrale linéaire composée d'un nombre variable de n unités UAG en conformation chaise 4C_1 (plus stable énergétiquement) où les groupements hydroxyles occupent les positions équatoriales ;
- Une extrémité réductrice située à l'autre bout de chaîne où le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique. Cette extrémité contient fonction aldéhyde facilement oxydable en acide carboxylique (Rebiere, 2017).

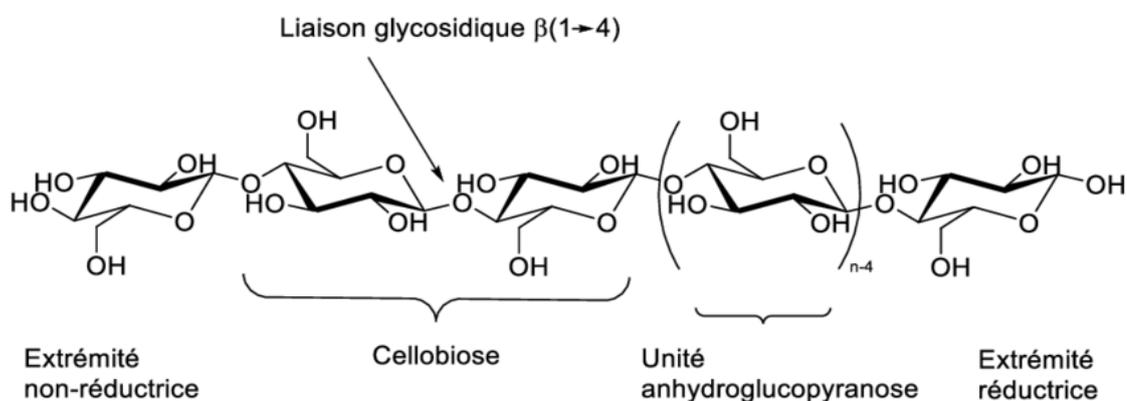


Figure I-2 : La structure moléculaire de la cellulose

I-2-3 La Structure Cristalline

La cellulose présente un taux de cristallinité qui varie entre 43 et 56% pour le bois et est d'environ 60% pour le coton. La cellulose est donc un polymère semi-cristallin formé de régions cristallines où les molécules sont bien organisées et forment un réseau stabilisé par des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires ; et de régions amorphes où les molécules sont orientées de manière aléatoire (Decroît, 2019). La structure cristalline de la cellulose est donc complexe et présente des polymorphismes importants. Démontrées par des techniques de caractérisation RMN, FTIR et DRX, la cellulose possède six morphologies différentes I, II, III, IIII, IVI, IVII. La cellulose dans son état naturel se trouve dans la morphologie I (structure native). Cependant, on peut passer de la cellulose I à la cellulose II par mercerisation dans une solution de soude à 18%. Les celluloses III et IV quant à elles, sont obtenues respectivement par un traitement à l'ammoniaque et par chauffage dans le glycérol. La figure I-3 montre les conditions de conversion morphologiques de la cellulose (Berlioz, 2007).

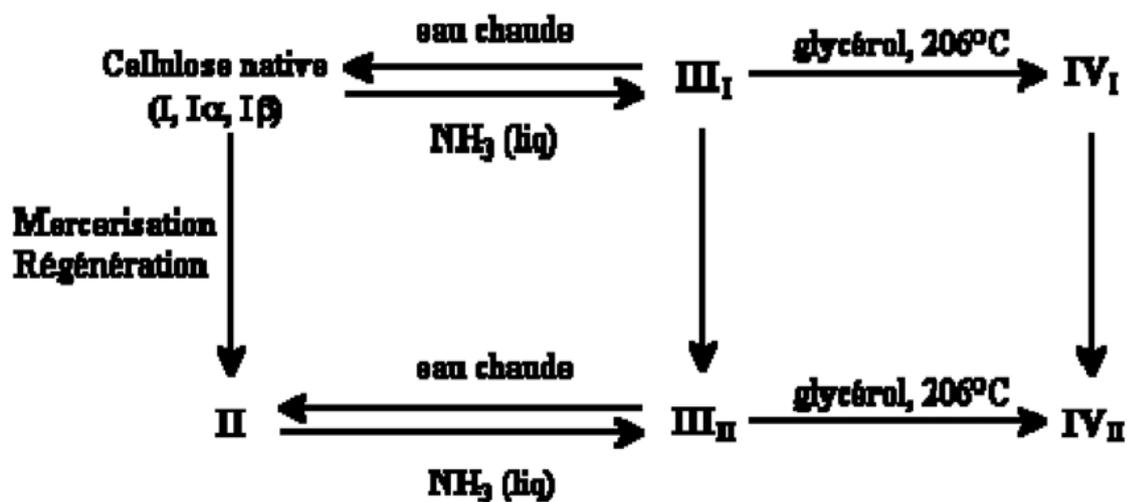


Figure I-3 : Conditions de conversion morphologique de la cellulose

I-3 Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose

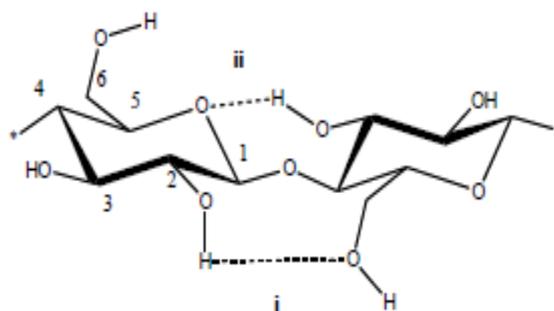
La cellulose est caractérisée par ses liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires qui se concentre beaucoup plus dans les régions cristallines, sa solubilité et son gonflement. Dans ce qui suit, nous discuterons avec plus de détaille les caractéristiques physico-chimiques de la cellulose.

I-3-1 Les liaisons hydrogène

La réactivité de la cellulose est fortement liée à la présence de deux hydroxyles secondaires en C₂ et C₃ et d'un hydroxyle primaire en C₆. Entre ces hydroxyles peut apparaître des liaisons hydrogène de deux façons différentes. La première consiste à des liaisons H entre des -OH de la même molécule (liaisons intramoléculaire). Ces liaisons s'effectuent entre un -OH en C₂ et un autre en C₆, et entre un -OH en C₃ et l'atome d'oxygène du cycle (Figure I-4 a). L'autre façon est celle où deux chaînes cellulose interagissent entre elles via des liaisons H intermoléculaires entre un -OH en C₃ et un autre en C₆, et aussi entre un -OH en C₂ et un autre en C₆ (Figure I-4 b).

Il est important de signaler que la rigidité de la cellulose est due principalement à la présence des interactions H, aux liaisons β -glycosidiques entre les unités du glucose et aussi à la forme pyranne des unités du glucose (Granström, 2009).

a)



b)

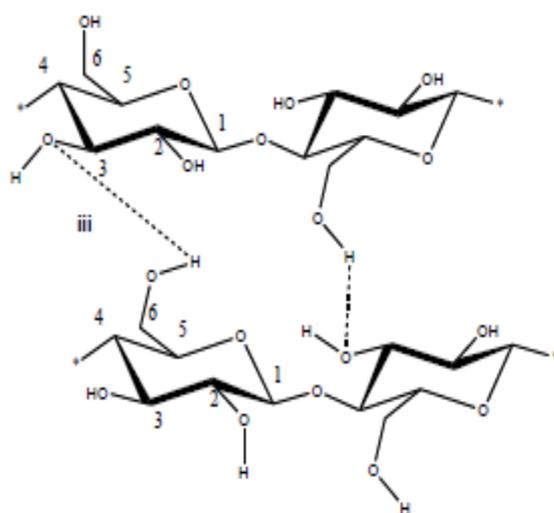


Figure I-4 : Structures de la cellulose montrant (a) liaisons H intramoléculaires et (b) liaisons H intermoléculaires.

I-3-2 Solubilité

Grâce à son caractère semi-cristallin, la cellulose se caractérise par une réactivité chimique différente de celle d'un polyalcool ordinaire. En effet, l'alternance de zones amorphes (facilement accessibles) et de zones cristallines (peu réactives et très organisées) affecte grandement sa réactivité. L'existence de plusieurs groupes hydroxyles lui confère un caractère polaire et une affinité préférentielle pour les systèmes de solvant de type polaire.

On distingue deux types de solvants pour la cellulose : solvants dérivatisants et non dérivatisants. Les systèmes de solvants dérivatisants dissolvent la cellulose par modification covalente pour produire des éthers, des esters et des acétals instables. Les solvants dérivatisants réagissent avec la cellulose pour former des intermédiaires cellulosiques organo-solubles. Par exemple, la transformation de la cellulose en xanthate de cellulose permet sa dissolution dans des solutions d'hydroxyde de sodium. 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 carbone (CS_2) pour former du xanthate de cellulose (Mazza, 2009).

Contrairement aux solvants dérivatisants, les solvants non dérivatisants n'altèrent chimiquement par la cellulose durant le procédé de sa dissolution. Ils peuvent être de nature aqueuse sous forme de sels inorganiques ou de complexes de métaux lourds avec des amines ou l'ammoniac. 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 peuvent être aussi sous forme d'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 allant jusqu'à 1500 (Mazza, 2009).

I-3-3 Gonflement

Le caractère semi-cristallin de la cellulose induit une pénétration en deux étapes d'un composé au sein de la cellulose. La première étape, facilement réalisable, consiste à la pénétration à la zone amorphe de la cellulose, ce qui induit un gonflement intercrystallin. Le gonflement intercrystallin a aussi été étudié avec des solvants organiques. Comparés à l'eau, des solvants (le formamide, le diméthylsulfoxyde et l'éthanolamine) présentent des pouvoirs gonflants plus importants que l'eau. Tandis que les alcools gonflent beaucoup moins la cellulose.

La seconde étape, difficilement réalisable, consiste à la pénétration à la zone cristalline appelée gonflement intracristallin. Les hydroxydes de sels alcalins (dont la soude utilisée dans le procédé de mercerisage), les amines et l'ammoniac liquide peuvent provoquer un gonflement intracristallin de la cellulose. Les produits engendrant un gonflement inter et intracristallin de la cellulose sont utilisés pour des réactions en phase hétérogène. Pour mener des réactions en phase homogène, il est nécessaire de faire dissoudre la cellulose (Mazza, 2009).

I-4 Modification chimique de la cellulose

La cellulose est connue par ses propriétés multiples telles que sa capacité hygroscopique, sa haute résistance, sa durabilité, sa haute bonne stabilité thermique, biocompatibilité, coût relativement faible, faible densité et bonnes propriétés mécaniques. Cependant, ce matériau présente certains inconvénients, notamment son caractère hydrophile élevé (non adapté à certaines applications composites), sa faible solubilité dans les solvants organiques, sa faible stabilité dimensionnelle, etc.

Pour pallier à ces inconvénients, une modification physique ou chimique contrôlée de la structure cellulosique est nécessaire. La modification de la structure de la cellulose peut toucher les groupes hydroxyles, ou le squelette de la macromolécule par oxydation (Benkaddour, 2014).

On peut envisager à priori tous les types de réactions chimiques auxquelles se prêtent les fonctions alcools comme le montre le schéma de la figure (I-4).

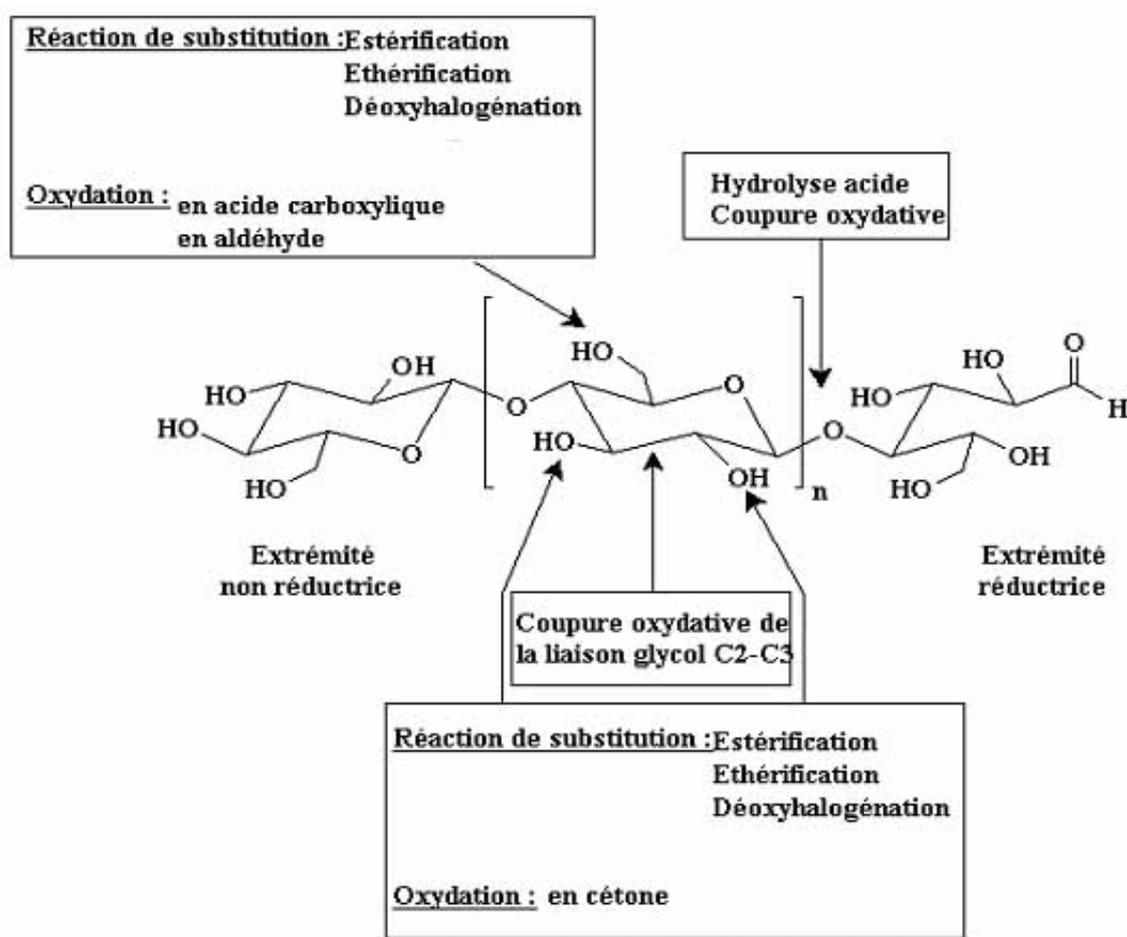


Figure I-5 : Schéma représentatif des réactions de la modification chimique de la cellulose.

Le schéma de la figure (I-4) montre bien que la réactivité de la cellulose est due principalement à la présence de fonctions alcools primaires et secondaires dans sa structure.

On peut citer les réactions suivantes :

- Les alcools primaires sont transformés en aldéhydes par oxydation. Alors que les alcools secondaires sont oxydés en cétones ou, en cas de coupure entre C2 et C3, en dialdéhydes, puis en diacides ;
- Réactions d'estérification et d'éthérification des groupements hydroxyles primaires et secondaires ;
- Possibilité d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux liaisons cétales (C2-C3), aux liaisons glycosidiques (liaisons β (1 \rightarrow 4)) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère) (Tayeb, 2013).

I-4-1 Estérification de la cellulose

I-4-1-1 Rappel

L'estérification est une réaction au cours de laquelle un groupe OH est condensé sur un groupe acide carboxylique (RCOOH), avec élimination d'une molécule d'eau, ce qui forme une liaison ester (Krouit, 2006).

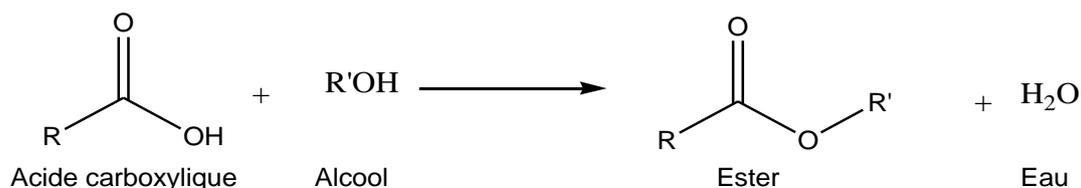


Figure I-6 : Schéma général de la réaction d'estérification

I-4-1-2 Estérification de la cellulose par un anhydride carboxylique

L'estérification (ou acétylation) de la cellulose est réalisée par un anhydride carboxylique comme l'anhydride acétique (C₄H₆O₃ ou Ac₂O, Ac : groupe acétyl CH₃CO) en présence de l'acide sulfurique (H₂SO₄) comme catalyseur. Cette méthode est couramment utilisée pour la production d'acétate de cellulose.

Au cours du processus d'estérification, les fibres de cellulose se dissolvent. En effet, le remplacement d'un groupe hydroxyle par un groupe acétyl fait disparaître le réseau de liaisons hydrogène et libère la chaîne polymère. La dissolution complète indique la fin de la réaction d'estérification et elle ne se produit qu'en présence d'un large excès d'anhydride acétique. En fin de réaction on obtient du triacétate de cellulose (Decroix, 2019)

I-4-2 Ethérification

Les éthers cellulosiques sont obtenus par un processus complexe, car c'est difficile de rendre la cellulose accessible à une réaction chimique. La cellulose est d'abord finement broyée, puis mise en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium pour former l'alcali-cellulose (Cell – ONa) (1) :

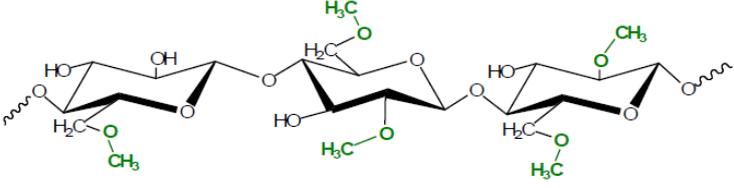
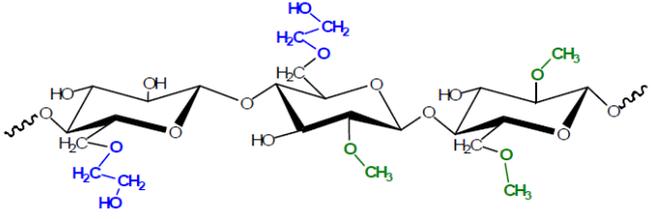
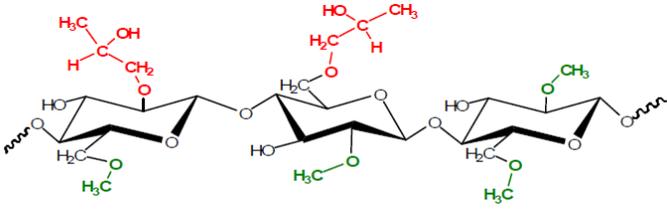


L'alcali-cellulose formé réagit dans une seconde étape avec un halogéno-alcane (R – X) par une réaction de substitution nucléophile pour former l'alkyle de cellulose (Cell – OR) (2) :



En fonction de l'halogéno-alcane utilisé, différents éthers de cellulose peuvent être synthétisés. Le tableau suivant regroupe quelques exemples d'éthers cellulosiques et les R – X utilisés pour leur synthèse (Patural, 2011 ; Parker, 2001).

Tableau I-3 : Quelques exemples d'éthers cellulosiques de synthèse.

Halogénoalkane (R – X)	Ether cellulosique et sa formule chimique
CH ₃ – Cl (monochlorométhane)	
Oxyde d'éthylène + monochlorométhane (CH ₃ – Cl + C ₂ H ₄ O)	
Oxyde de propylène + monochlorométhane (CH ₃ – Cl + C ₃ H ₆ O)	

I-5 Utilisation de la cellulose et ces dérivés

Les matériaux à base de cellulose et de ses dérivés ont été utilisés depuis 150 ans dans une grande variété d'applications telles que :

- Biomatériaux ;
- La fabrication du papier ;
- L'industrie alimentaire (emballages films alimentaires, emballages films divers, agent de dispersion, anti-agglomérant, émulsifiant, épaississant et stabilisant (Messiouri, 2019) ;
- L'industrie pharmaceutique (diluant et agent de remplissage dans les comprimés et les gélules (Messiouri, 2019) ;

- Application médicale (encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse (Souza Lima et Borsali, 2004) ;
- Les Composants de base des thermoplastiques tels que PE, PP, PS et PVC (Decroix, 2019) ;
- Agent de contrôle de la viscosité : Augmente ou diminue la viscosité des cosmétiques ;
- Application cosmétique (agent adsorbant et épaississant (Raymond, 2009).

PARTIE II : TRIACETATE DE CELLULOSE (TAC)

II-1 Généralités

La cellulose peut être chimiquement modifiée en remplaçant ses groupes hydroxyles natifs par des groupes fonctionnels, tels que des acides, des chlorures et des oxydes spécifiques, pour traiter des propriétés moins favorables ou pour développer de nouvelles caractéristiques souhaitées (Seddiqi, 2021).

Parmi les dérivés cellulosiques, l'acétate de cellulose a connu une grande importance applicative et industrielle. En effet, le processus d'acétylation est l'une des dérivations les plus efficaces de la cellulose. Industriellement, presque tous les acétates de cellulose sont obtenus en faisant réagir la cellulose avec l'anhydride acétique dans un solvant d'acide acétique et en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur (Tang et al. 1997 ; Hummel, 2004). Il a été constaté qu'avec cette méthode des di- et triacétates de cellulose peuvent être obtenus (Israel et al. 2008). Le triacétate s'obtient à partir de diverses sources primaires, notamment des journaux recyclés, des fibres de coton, des fibres de ramie, des déchets vides d'huile de palme, des graines de palmier dattier et de la pulpe d'eucalyptus (Aghmih, 2022).

Historiquement, le dérivé d'acétate de cellulose a été mis au point pour la première fois par Paul Schützenberger en 1865. Ce dernier, pour obtenir ce dérivé, a fait réagir de l'anhydride acétique sur de la cellulose de coton chauffée dans un tube fermé à 180 °C. Malgré certains inconvénients qu'a connus cette méthode à savoir la durée de la réaction et longue, la température est élevée et le rendement est faible, les conditions opératoires utilisés ont été un pôle de recherche important pour ce polymère biosourcé. L'exploitation industrielle des acétates de cellulose a débuta au XX^{ème} siècle, une fois que le procédé d'élaboration fut amélioré (Fischer, 2006 ; Dreux, 2019).

La méthode la plus courante d'acétylation de la cellulose reste celle qui se fait au moyen des anhydrides d'acide et catalysée par de l'acide sulfurique en phase hétérogène. Les groupements hydroxyles peuvent être substitués totalement ou partiellement par des groupements acétates (Figure I-7).

- Diacétate de cellulose (DAC), lorsque deux des trois groupes hydroxyle sont remplacés par des groupes acétyle.
- Triacétate de cellulose (TAC), lorsque tous les groupes sont estérifiés (Decroix, 2019).

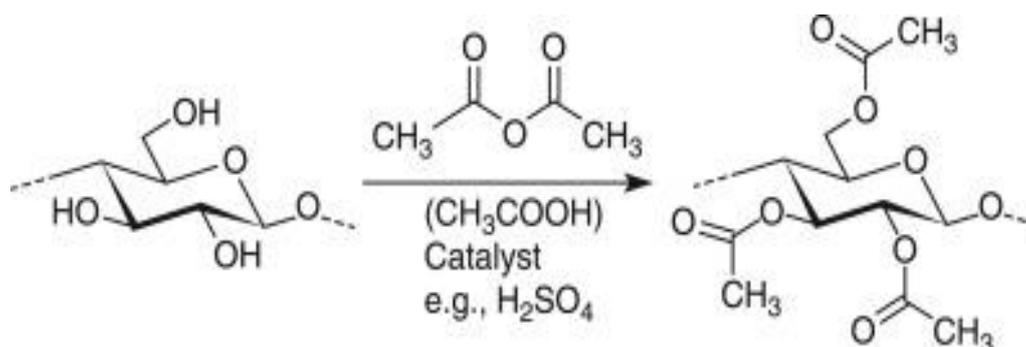


Figure I-7 : La réaction chimique globale pour l'obtention du triacétate de cellulose au moyen d'anhydride acétique et d'un catalyseur.

II-2 Structure

II-2-1 Structure chimique

Le triacétate de cellulose (TAC) est l'ester organique de cellulose. Sa structure chimique dérive donc de celle de la cellulose où les groupements hydroxyles sont remplacés par des groupements acétates (Figure I-8). Tous les groupements d'hydroxyles (-OH) de la cellulose sur les carbones C2, C3 et C6 sont transformés en groupements acétates au moyen d'une réaction d'estérification (Guido, 2017).

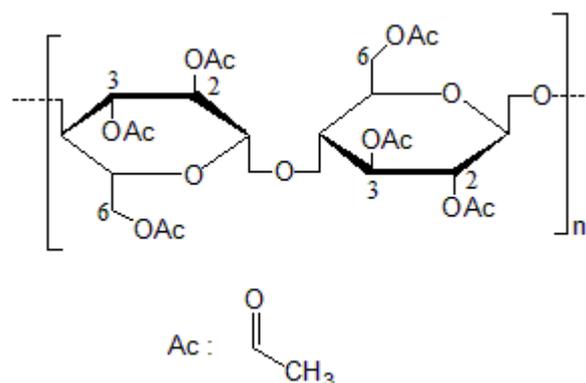


Figure I-8 : Structure chimique du triacétate de cellulose

II-2-2 Structure cristalline

Dès 1929, Hess et Trogus ont identifié deux types de structures cristallines appelés polymorphes qui sont le TAC I et le TAC II.

- Le TAC I est obtenu par acétylation hétérogène de la cellulose native sans jamais dissoudre le matériau de départ. La première tentative d'établir sa structure cristalline et moléculaire a été faite par Stipanovic et Sarko.

- Le TAC II peut être obtenu soit par acétylation homogène, soit par une réaction hétérogène de cellulose II. Son premier modèle structural a été proposé par Dulmage en 1957, et ce n'est qu'en 1978 qu'une structure fiable a été obtenue.

Les deux polymorphes reviennent à leur polymorphe d'origine, la cellulose I et la cellulose II, après saponification (Pérez, 2010). Le tableau (I-4) suivant regroupe les paramètres de la structure cristalline des deux polymorphe du TAC.

Tableau I-4 : Les paramètres de la structure cristalline de TAC I et TAC II
(Pérez, 2010)

Paramètre	TAC I	TAC II
a (Å)	5,94	24,68
b (Å)	11,43	11,52
c (Å)	10,46	10,54
γ (°)	95,4	45 – 85
Maille	Orthorhombique	orthorhombique
Groupe spatial	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Densité	1,375	1,29

II- 3 Propriétés physico-chimiques du TAC

- Les acétates de cellulose sont résistants aux acides faibles et stables dans acides minéraux, huiles grasses et pétrole ;
- En fonction de la teneur en groupements acétyle, noté DS, l'acétate de cellulose peut être soluble dans différents solvants organiques. Le tableau (1-5) suivant montre la solubilité des acétates de celluloses de différents DS dans certains solvants organiques (Fischer, 2006).

Tableau I-5 : Solubilité des acétates de cellulose pour différents DS

DS _{acétyle}	% _{massique} en acétyle	Solvant approprié
2,8 – 3,0	43 – 44,8	Dichlorométhane (ou chloroforme)
2,2 – 2,7	37 – 42	Acétone
1,2 – 1,8	24 – 32	2-méthoxyéthanol
0,6 – 0,9	15 – 20	Eau

La solubilité des acétates de cellulose a été largement étudiée du fait que ces polymères synthétiques sont solubles dans des solvants organiques classiques. Par exemple (Akpabio et al., 2012) ont étudié la solubilité des acétates de cellulose dans l'acétone, le chloroforme et un mélange de chloroforme et de méthanol dans un rapport de 9:1, v/v. Le test de solubilité a été réalisé à température ambiante pendant environ 30 minutes et sous agitation continue. Les résultats de l'étude ont montré que le diacétate de cellulose est soluble dans l'acétone et que le triacétate de cellulose est soluble dans le chloroforme et dans le mélange de chloroforme et de méthanol.

- Le mélange éthanol-eau est le plus souvent utilisé comme agent de gonflement pour le TAC. En effet, lorsque le TAC sec est bouilli pendant 15 min dans le mélange éthanol-eau le volume va augmenter d'environ 40%.

Le TAC forme plutôt un gel dans d'autres solvants, comme par exemple le 1,4 dioxane et le diméthoxyéthane, car le TAC se gonfle trop fortement (Dingenen, 2000).

- La masse volumique des acétates de cellulose est légèrement inférieure à celle des celluloses. Elle varie entre 1,27 et 1,32 g.cm⁻³.

II-4 Propriétés thermiques

- Contrairement à la cellulose qui ne subit pas de fusion du réseau organique lors d'une montée en température, les acétates de cellulose sont des polymères thermoplastiques. Ils possèdent des températures de dégradation plus élevées que celles des celluloses (310 – 330 °C). La température de fusion des acétates de cellulose varie entre 250 et 305 °C ;

- La dégradation thermique se produit par étapes. La première étape qui commence vers 170 °C est associée à la perte d'eau absorbée par la matière. La deuxième qui se déclenche vers 240 °C et due à la souplesse du polymère. La troisième vers 300 °C, associée à la fusion du polymère. Enfin, la dernière qui se déclenche vers 380 °C correspond à la décomposition du polymère. On note ici que les deux dernières valeurs sont liées à la température de décomposition du TAC à partir de 300 °C (Melo Brites et al, 2019).

II- 5 Quelques autres propriétés générales du TAC

- Le TAC est une fibre légère, soyeuse et chatoyante ;
- Il peut être plus ou moins dégradé par des produits qu'on trouve généralement dans les détachages comme l'acétone, l'acide acétique, l'ammoniaque, ... ;
- Il possède une meilleure stabilité à la température et au pH ; il possède aussi une résistance plus élevée aux produits chimiques et aux attaques biologiques ;
- Il est un polymère écologique (plastique biosourcé) (Nakao et al., 2021) ;
- Il a une résistance à l'abrasion plus faible que la plupart des fibres synthétiques, il est donc fréquemment utilisé en combinaison avec d'autres polymères synthétiques ;
- Il est connu pour avoir une meilleure stabilité hydrolytique et une plus grande résistance aux réactions avec le chlore utilisé pour les lavages chimiques et la biodégradation ;
- Quand il est mouillé, il résiste moins bien à la traction (Basavaraja, 2011) ;
- Le film à base de TAC est relativement dur qui doit être plastifié pour pouvoir être utilisé à diverses fins (John, 1958).

II- 6 Applications

L'acétate de cellulose est l'ester de cellulose le plus produit dans le monde. Grâce à ces propriétés qui varient selon le degré de substitution (DS), ce polymère biosourcé peut être employé dans différents domaines d'applications. Nous donnerons les applications importantes des acétates de cellulose :

- Utilisé pour la fabrication des filtres à cigarettes (Dreux, 2019) ;
- Utilisé dans le domaine électronique comme film de protection pour les écrans électroniques (Aghmih, 2022) ;

- Utilisé pour préparer des fibres à utiliser dans les tissus pour feuilles (John, 1958) ;
- Le TAC est utilisé pour élaborer des membranes à haute performance caractérisées par des pores bien définis ;
- Il a été reconnu comme un puissant absorbant polymérique chiral pour la séparation chromatographique des énantiomères (Nabili, 2017) ;
- Le TAC est largement utilisé en tant que films en photographie ;
- Isolants électriques ;
- Plastiques optiquement transparents et textiles (Raggab, 2021) ;
- Est un filtre pour la purification en profondeur des produits médicaux et biologiques (Zavadskii, 2009) ;
- Il est aussi utilisé pour la production de films de protection pour les écrans LCD, de revêtements de surfaces, d'adhésifs, d'emballages alimentaires, de lunettes de protection et de pièces thermoplastiques biosourcées ;
- Il est aussi utilisé comme excipient dans le développement de formes pharmaceutiques à libération prolongée.

Chapitre II

Section expérimentale

I- MATERIEL ET METHODES

Dans cette première partie de la section expérimentale, nous présenterons les caractéristiques des produits utilisés lors de la réalisation des expériences. Nous décrirons aussi avec suffisamment de détails les méthodes utilisées pour la préparation et la caractérisation du triacétate de cellulose (TAC).

I-1 Matériel

I-1-1 Cellulose

La cellulose (C_6H_5O)_n, BIOCHEMChemopharma, France). C'est un solide blanc cristallisé. Nous rappelons ici que la macromolécule de cellulose est formée d'unités de D-glucopyranoses liées par des liaisons osidiques de type $\beta(1\rightarrow4)$ (Figure II-1). La cellulose est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques.

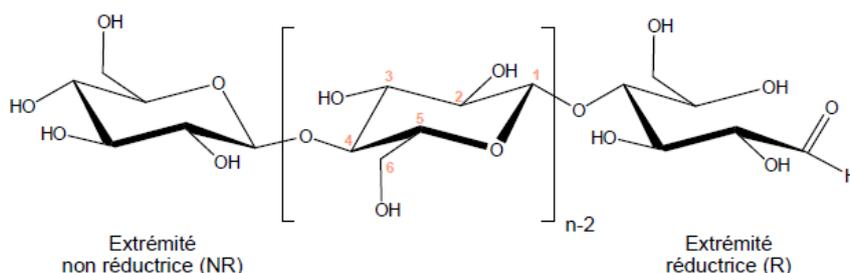


Figure II-1 : Représentation de la chaîne cellulose

I-1-2 Anhydride acétique

L'anhydride acétique ($C_4H_6O_3$, 99 %) (Sigma Aldrich, USA). Sa formule chimique semi-développée est donnée dans la figure (II-2) ci-dessous. C'est un liquide incolore, très mobile, lacrymogène et d'odeur piquante. Il dégage des vapeurs irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires.

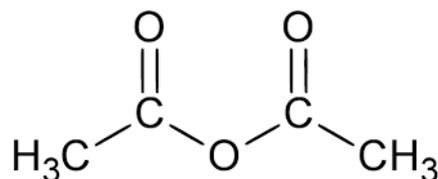


Figure II-2: Formule semi-développée de l'anhydride acétique

Il est important de signaler aussi que l'anhydride acétique réagit avec l'eau en formant de l'acide acétique (équation 3). C'est une réaction exothermique qui peut être violente



Il faut donc le manipuler sous hotte aspirante.

I-1-3 Acide acétique

L'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Honeywell FLUKA, France). Sa formule chimique semi-développée est donnée dans la figure (2-3) ci-dessous. C'est un liquide incolore et volatil émettant une odeur douceâtre relativement forte. Il est inflammable et hygroscopique.

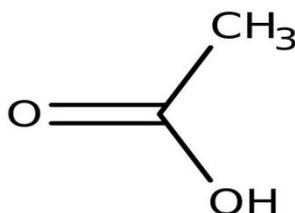


Figure II-3: Formule semi-développée de l'acide acétique

I-1-4 Acide sulfurique

L'acide sulfurique (H_2SO_4 , Honeywell FLUKA, France). C'est un liquide visqueux, incolore et inodore. Il provoque de graves brûlures en contact avec la peau.

I-1-5 Glycérol

Le glycérol (appelé aussi glycérine) ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Sigma Aldrich, USA). C'est un solvant incolore, visqueux et inodore au goût sucré. Il est faiblement toxique.

I-1-6 Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium ou soude caustique (98 %) (NaOH , BIOCHEM Chermopharma, France). C'est une base minérale forte ; Il est solide à température ambiante et sa solution aqueuse est transparente.

I-1-7 Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique (35-38 %) (HCl , BIOCHEM Chermopharma, France). C'est un acide fort, très corrosif qui se trouve sous forme d'une solution aqueuse incolore à l'odeur piquante. Il a un effet corrosif sur les tissus humains.

I-1-8 Chloroforme

Le chloroforme ou le trichlorométhane (99,5 %) (CHCl_3 , BIOCHEM Chermopharma, France). C'est un liquide incolore, très volatil. Absorbé ou inhalé à forte concentration, le chloroforme peut entraîner des troubles respiratoires et cardiaques.

I-1-9 Acétone

L'acétone (99,5 %) ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Honeywell Riedel-de HaenTM, France). C'est un liquide transparent, très inflammable, volatil et d'odeur caractéristique. Il peut provoquer des irritations de la peau et dans certains cas une perte de conscience.

I-1-10 Diméthylsulfoxyde (DMSO)

Diméthylsulfoxyde (DMSO) (99,9 %) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, Sigma-Aldrich, USA). C'est une molécule organique très polaire qui se présente sous forme d'un liquide incolore, peu volatil et fortement hygroscopique. Il peut induire même à de faibles doses une apoptose des cellules ganglionnaires de la rétine

I-1-11 Phénolphtaléine

La Phénolphtaléine ou phtaléine de phénol ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, BIOCHEM Chermopharma). C'est un indicateur coloré de pH (incolore en milieu acide, rose en milieu basique), utilisé dans le titrage acido-basique.

I-2 Matériels

I-2-1 Matériel de laboratoire utilisé

- Plaque chauffante avec agitation magnétique
- Etuve
- Agitateur pour tubes à essais
- Pompe à vide
- Balance analytique
- Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier
- Presse manuelle de laboratoire

I-2-2 Verrerie utilisée

- Ballon bicol de 250 mL ;
- Réfrigérant à eau ;
- Pipette de 1 et 2 mL ;
- Poires ;
- Fiole jaugée de 100 mL ;
- Tubes à essais ;
- Bêchers ;
- Burette ;
- Support pour montage de synthèse ;
- Epprouvettes graduées de 5, 10 et 100 mL ;
- Seringues de 5 mL ;
- Papier filtre, papier absorbant, papier aluminium et para film ;
- Spatules, pissettes ;
- Barreaux magnétiques.

I-3 METHODES

I-3-1 Synthèse du triacétate de cellulose

Mode opératoire :

La synthèse du triacétate de cellulose (TAC) a été réalisée avec une méthode conventionnelle en accord avec la littérature (Nabili et al., 2017 ; Homem et al., 2020), mais avec quelques modifications. Dans un premier temps, on introduit dans un ballon bicol de 250 mL un mélange de 3,0 g de cellulose sous forme de poudre et 22,75 mL d'acide acétique. Le mélange est ensuite laissé sous agitation magnétique pendant 1 h à température ambiante pour bien mouiller la cellulose. Cette étape sert à préparer la cellulose à réagir avec l'anhydride acétique.

Dans un second temps, on ajoute au mélange 9,75 mL d'anhydride acétique comme réactif et 0,24 mL d'acide sulfurique comme catalyseur. Ensuite, le mélange est porté à reflux à 80 °C et avec agitation magnétique pendant des temps variables : 1, 2, 4, 6, 8 et 24 h. La figure (II-4) suivante montre une photo du montage à reflux qu'on a utilisé lors de la synthèse du TAC.

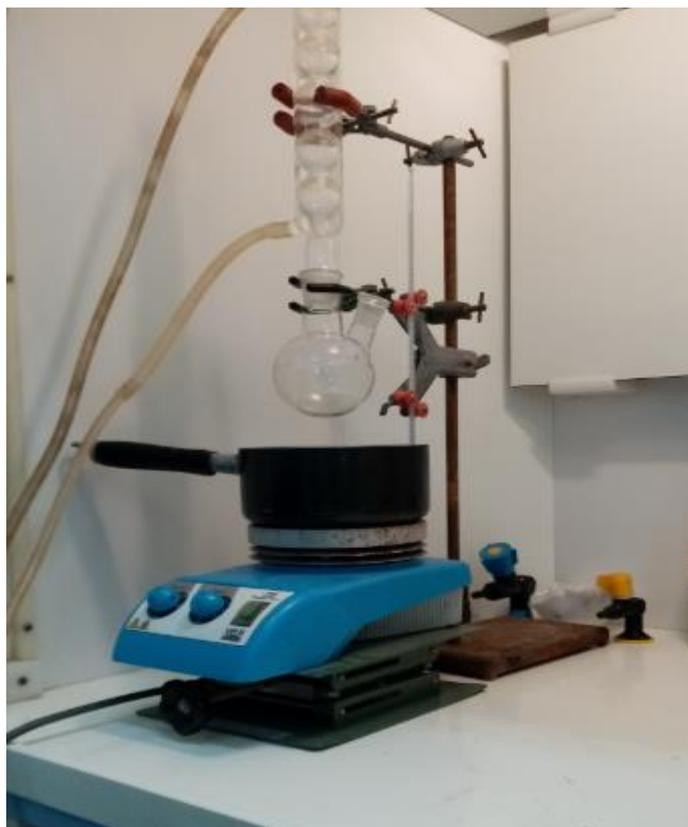


Figure II-4: Photo du montage à reflux utilisé.

A la fin de la réaction, le mélange est laissé refroidir à température ambiante pendant quelques minutes. Il est ensuite versé dans un grand bécher et un excès d'eau tiède est ajouté lentement au mélange tout en agitant constamment afin de précipiter le TAC synthétisé.

Le TAC obtenu est ensuite récupéré par filtration sous vide et lavé plusieurs fois à l'eau froide jusqu'à avoir un pH neutre. Le produit obtenu est enfin laissé sécher à température ambiante jusqu'à avoir une masse constante. La masse du produit sec est utilisée pour calculer le rendement de la synthèse.

I-4 Détermination du pourcentage d'acétylation (PA) et du degré de substitution (DS) du TAC synthétisé

Les esters cellulosiques peuvent être caractérisés par la détermination de leur degré de substitution, DS. Ce dernier correspond au nombre de substituant greffés par unité anhydroglucose (AG) ; les valeurs de DS sont généralement comprises entre 0 et 3, selon le nombre moyen de groupements hydroxyles substitués (Crepuy, 2010).

Le (DS) dépend des paramètres de la réaction savoir le temps de la réaction, la température, la quantité et la longueur de la chaîne du réactif.

- Une augmentation du temps, de la température et de la quantité du réactif conduit à l'augmentation du DS.
- Un réactif de longue chaîne carbonée engendre une diminution du DS. Ceci est évidemment dû aux encombrements stériques (Benkaddour, 2014).

La valeur du DS des esters celluloses peut être déterminée en utilisant plusieurs méthodes. La volumétrie est l'une de ces méthodes qui est très ancienne, mais encore très utilisée aujourd'hui. Cette méthode a été développée par Genung et Mallatt en 1941. Elle a été utilisée dans de nombreuses études avec de légères modifications. L'ester de cellulose est saponifié dans une première étape, suivi d'un dosage en retour de l'acide chlorhydrique ajouté en excès après l'hydrolyse basique, dans une seconde étape (Berlioz, 2007).

Pour notre cas, la valeur du DS des différents échantillons synthétisés a été déterminée à l'aide de la méthode de titrage acido-basique.

I-4-1 Mode opératoire

➤ *Préparation de la solution de NaOH (0,25M)*

La solution aqueuse de NaOH à 0,25 mol/L est préparée en faisant dissoudre une masse de 0,05 g de NaOH dans un volume de 5 mL d'eau distillée. Après agitation, on obtient une solution limpide de soude.

➤ *Préparation de la solution HCl (0,25M)*

La solution aqueuse de HCl à 0,25 mol/L est préparée en diluant la solution HCl concentrée (12 N) dans une fiole avec de l'eau distillée. Alors, dans une fiole de 100 mL, on introduit 2,1 mL d'HCl 12,1 N, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

➤ *Préparation des échantillons pour le titrage*

Les cinq (05) échantillons sont préparés dans des tubes à essai en verre. Dans chaque tube à essai, on a introduit 0,1 g de TAC, 5 mL d'éthanol aqueux à 96 % et 5 mL de la solution de NaOH à 0,25 M. Les tubes à essai ont été bien fermés et laissés à température ambiante avec agitation pendant 24 h. Ensuite, à chacun des cinq tubes, on a ajouté 10 mL d'HCl à 0,25 M et laisser reposer pendant 30 min. Enfin, l'excès de la solution de HCl a été titré à l'aide de la solution de NaOH à 0,25 M en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré. Ces expériences ont été effectuées 3 fois afin de minimiser les erreurs de manipulation.

- **Pourcentage d'acétylation (PA)**

Le pourcentage d'acétylation est déterminé à l'aide de l'équation I (Nabili et al., 2017) :

$$PA = \frac{[(V_{bi}+V_{bt})\times U_b - (V_a \times U_a)] \times M \times 100}{m_{TAC}} \quad (\text{I})$$

V_{bi} : Volume de NaOH ajouté au mélange ;

V_{bt} : Volume de NaOH versé au titrage ;

U_b : Concentration de NaOH ;

V_a : Volume de HCl ajouté au mélange ;

U_a : Concentration de HCl ;

M : Masse molaire du groupe acétyle ;

m_{TAC} : Masse du TAC utilisé.

- **Degré de substitution**

Il est possible de déterminer la valeur du DS à partir du PA en utilisant l'équation II (Nabili et al., 2017) :

$$DS = \frac{(3,82 \times PA)}{(102,4 - PA)} \quad (\text{II})$$

I-5 Test de solubilité du TAC

La valeur de DS joue à une influence fondamentale sur les propriétés chimiques de l'acétate de cellulose. En effet, en fonction de la teneur en groupement acétyle, l'acétate de cellulose est soluble dans différents solvants organiques ou l'eau.

C'est pour cela dans notre étude, nous avons décidé de tester la solubilité du TAC synthétisé dans différents solvants organiques à savoir l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ce test de solubilité a été aussi utilisé pour mettre en évidence la modification chimique de la cellulose de départ.

Mode opératoire :

Dans cinq (5) tubes à essai numérotés de 1 à 5, on a introduit 2 mg du TAC et 2 mL de solvant. Après une bonne agitation manuelle, des observations ont été notées afin d'évaluer la solubilité de chaque TAC synthétisé. Le test de solubilité est réalisé dans 4 solvants et à température ambiante.

I-6 Caractérisation structurale du TAC

La caractérisation structurale du TAC synthétisé a été faite par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

L'IR-TF est 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 caractéristique (Tayeb, 2013).

Les spectres IR-TF ont été obtenus à l'aide d'un appareil infrarouge de type thermo-scientific Les échantillons (cellulose pure, TAC) ont été préalablement broyés et mélangés soigneusement avec le bromure de potassium (KBr). Les différents échantillons sont ensuite mis sous forme de pastilles transparentes à l'aide d'une presse manuelle de laboratoire. Les spectres IR-TF ont été enregistrés à température ambiante entre 4000 et 400 cm^{-1} .

II- Résultats et discussion

Dans cette seconde partie de la section expérimentale, vous trouverez tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que la discussion et l'interprétation nécessaire.

II-1 Synthèse du TAC

Le TAC a été synthétisé en faisant réagir la cellulose avec l'anhydride acétique dans l'acide acétique comme solvant et en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur. La structure chimique de la cellulose a été donc modifiée via une réaction d'estérification où les hydroxyles libres de la cellulose sont transformés en acétates. La cellulose pour qu'elle puisse réagir avec l'anhydride acétique, une étape de prétraitement a été effectuée en utilisant l'acide acétique comme agent gonflant. Il s'agit d'une étape d'activation de la cellulose. Cette étape permet d'ouvrir les pores afin d'améliorer l'accessibilité et la réactivité de la cellulose vis-à-vis les réactifs utilisés dans les étapes suivantes. Lors du gonflement, la surface active de la cellulose augmente ce qui conduit à une augmentation de la disponibilité des groupements hydroxyles libres (Decroix, 2019).

La réaction globale de cette synthèse est schématisée sur la figure (II-5) suivante.

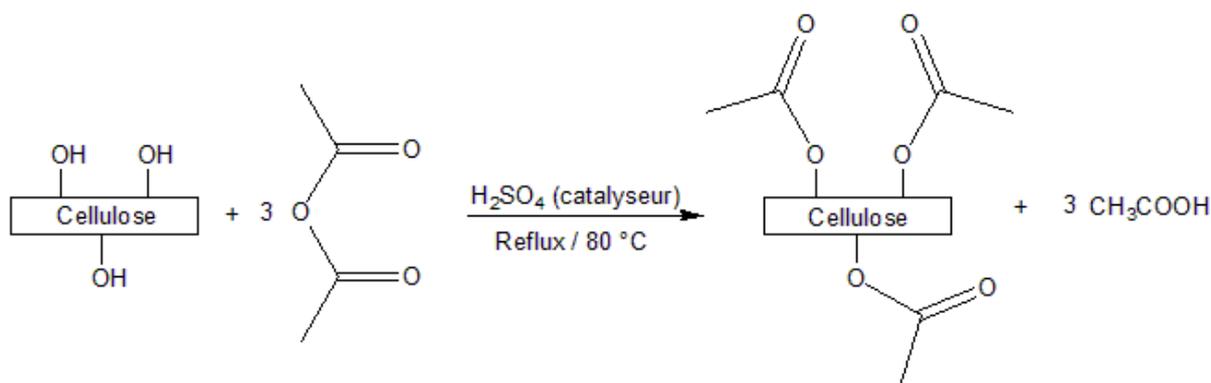


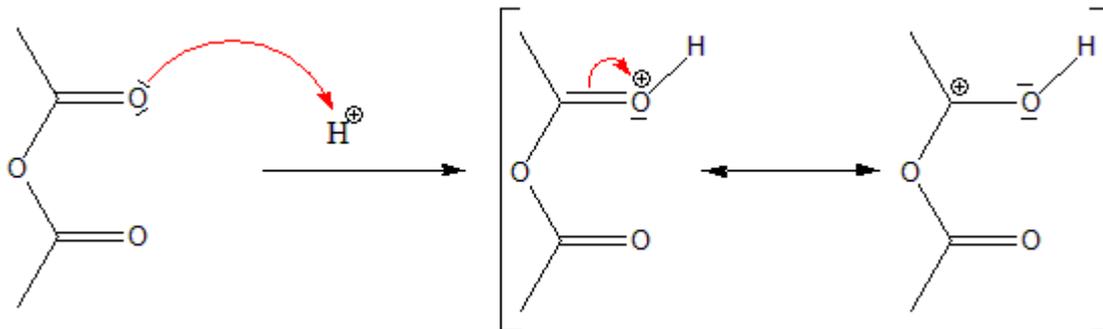
Figure II-5 : Réaction globale de la synthèse du TAC.

Au cours la réaction d'acétylation la cellulose se dissout. Ce phénomène ne peut être expliqué que par la transformation des groupements hydroxyles en groupements acétates. Ceci va entraîner la disparition du réseau de liaisons hydrogène et libérer ainsi les chaînes du polysaccharide. La dissolution complète de la cellulose indique donc la fin de la réaction d'acétylation (Decroix, 2019).

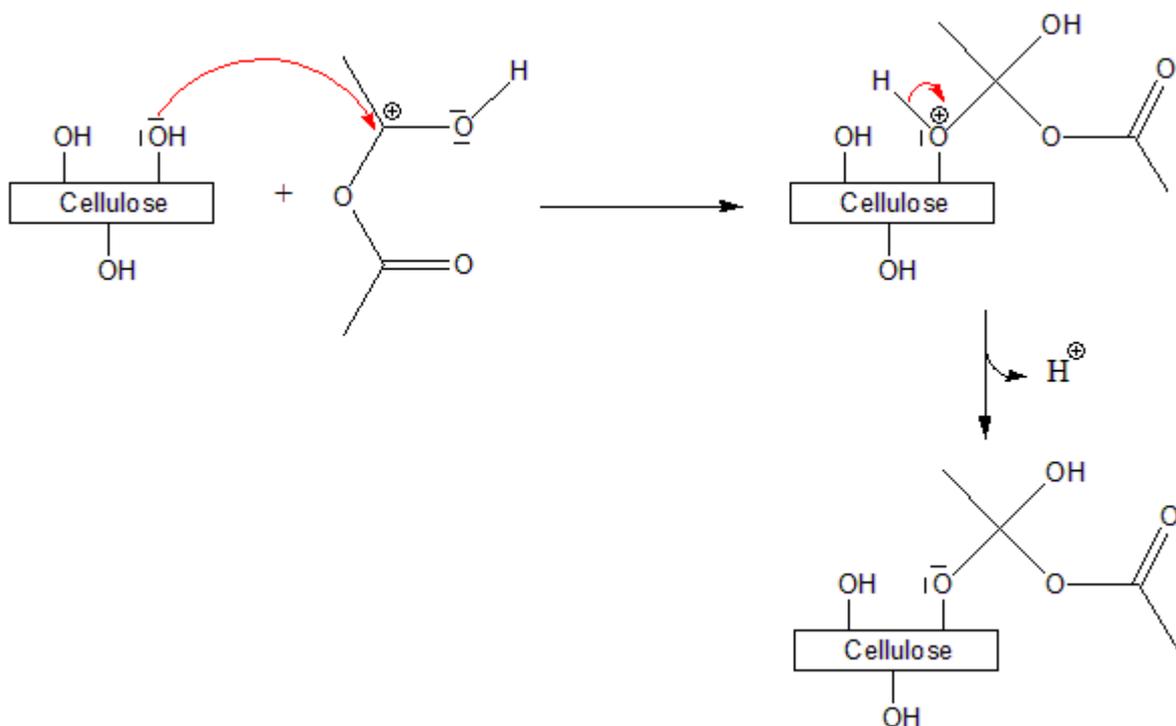
On se basant sur nos connaissances en chimie organique acquises durant notre parcours de formation, nous proposons le mécanisme réactionnel détaillé suivant pour expliquer la

transformation de la cellulose en triacétate de cellulose. Il s'agit d'une addition nucléophile sur un groupe carbonyle qui se fait en plusieurs étapes.

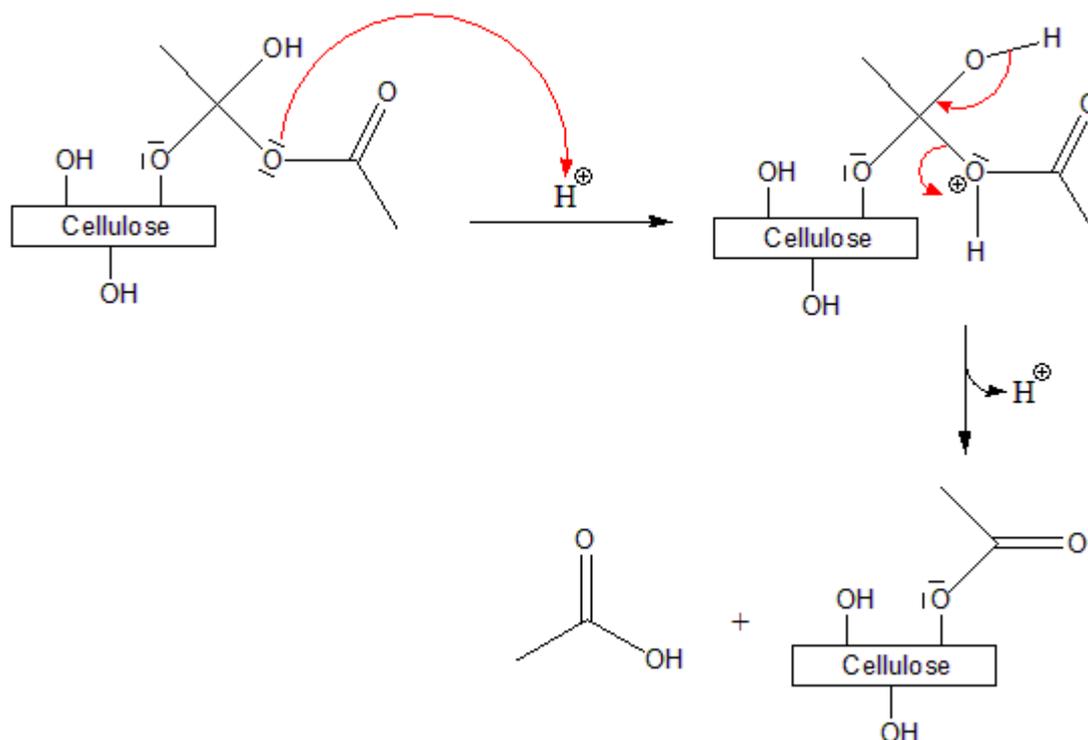
- Première étape : formation d'un carbocation par activation du groupe carbonyle de l'anhydride acétique grâce aux protons qui vient de l'acide sulfurique.



- Seconde étape : attaque nucléophile sur le carbocation formé



- Troisième étape : Elimination d'une molécule d'acide acétique et formation de l'acétate

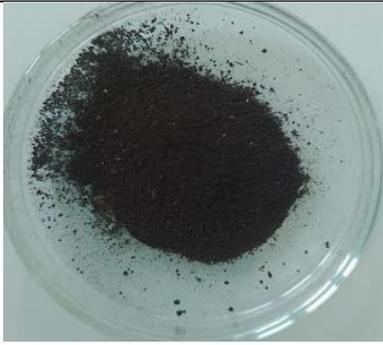


Six (06) échantillons du TAC ont été synthétisés en faisant varier la durée de la réaction (1, 2, 4, 6, 8 et 24 h). Comme c'est déjà indiqué dans la partie « **matériels et méthodes** », toutes ces synthèses ont été réalisées en gardant la température et les quantités des réactifs constantes. Le tableau (2-1) ci-dessous montre les photos des six échantillons et les observations importantes.

On a remarqué que tous les échantillons obtenus se présentent sous forme d'une poudre de couleur qui variée en fonction de la durée de la réaction. Jusqu'à 4 h de réaction, on a obtenu du TAC de couleur blanche, mais au-delà de 4 h (6 et 8 h) de réaction la couleur devient beige. Par contre après 24 h de réaction, du TAC couleur noir a été obtenu. En fait, nous pensons que l'échantillon obtenu après cette durée n'était pas du TAC intact mais partiellement dégradé. C'est pour cela qu'on a supprimé cet échantillon dans la suite du travail.

Tableau II-1 : Photos des TAC obtenus et les observations importantes

Durée de la réaction (h)	Photo de l'échantillon	Observations
1		Une poudre de couleur blanche
2		Une poudre de couleur blanche
4		Une poudre de couleur blanche
6		Une poudre de couleur beige
8		Une poudre de couleur beige foncé

24		Une poudre de couleur noir
----	---	----------------------------

Le rendement de la réaction de synthèse des différents TAC, qui est défini par le rapport $\text{masse}_{\text{expérimentale}}(\text{TAC})/\text{masse}_{\text{théorique}}(\text{TAC})$, obtenus varié entre 51 et 67 %. On remarque que le rendement de la synthèse est légèrement faible. Ceci est probablement dû à l'existence de réactions secondaires telle que la réaction d'hydrolyse en parallèle avec la réaction principale.

Le tableau (II-2) regroupe les masses expérimentales et les rendements correspondants aux différents TAC synthétisés.

Tableau II-2 : les masses expérimentales et les rendements des différents TAC synthétisés.

Temps (h)	Masse expérimentale (g)	Rendement massique (%)
1	3,56	66,42
2	3,59	66,98
4	3,47	65,00
6	2,89	53,92
8	2,71	51,00

La figure (II-6) montre l'effet du temps sur le rendement de la réaction de synthèse du TAC.

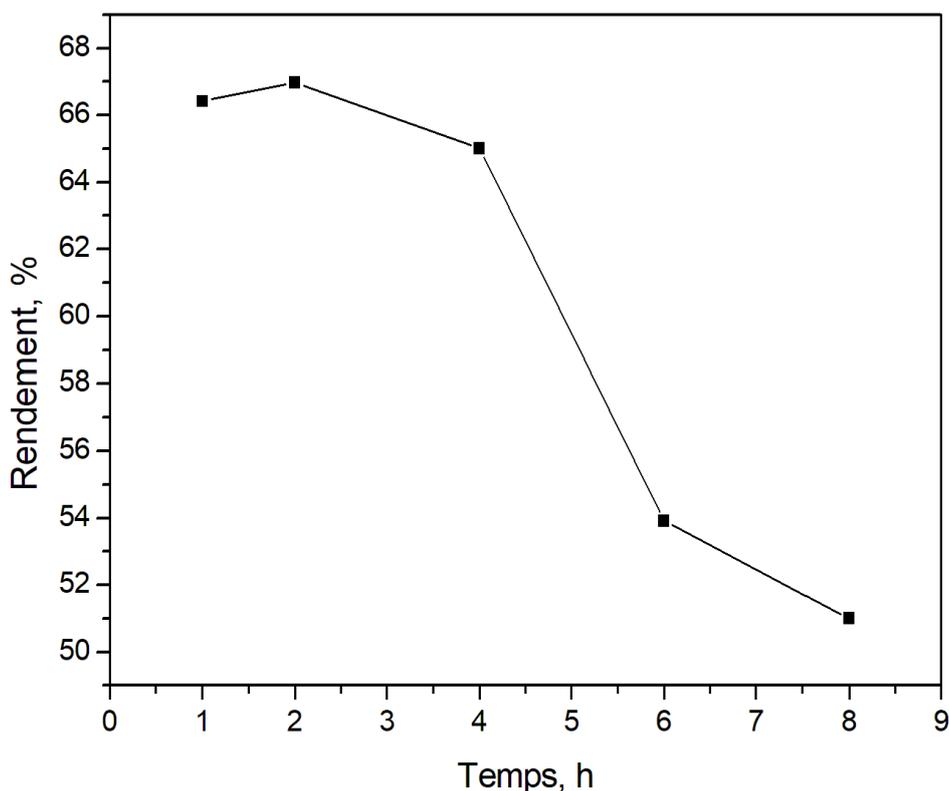


Figure II-6 : Effet du temps sur le rendement de la réaction de synthèse du TAC.

Le graphe de la figure (II-6) montre bien que le rendement de la réaction d'acétylation varie en fonction du temps. Le rendement augmente légèrement en passant de 1 à 2 h de réaction, puis il diminue fortement au-delà de 2 h. Donc, le rendement maximum est enregistré à 2 h de réaction.

II-2 Détermination du pourcentage d'acétylation (PA) et du degré de substitution (DS)

Pour rappel, le PA a été déterminé à l'aide de l'équation (I) suivante que nous avons déjà citée dans la partie « matériel et méthode » (Nabili et al., 2017)

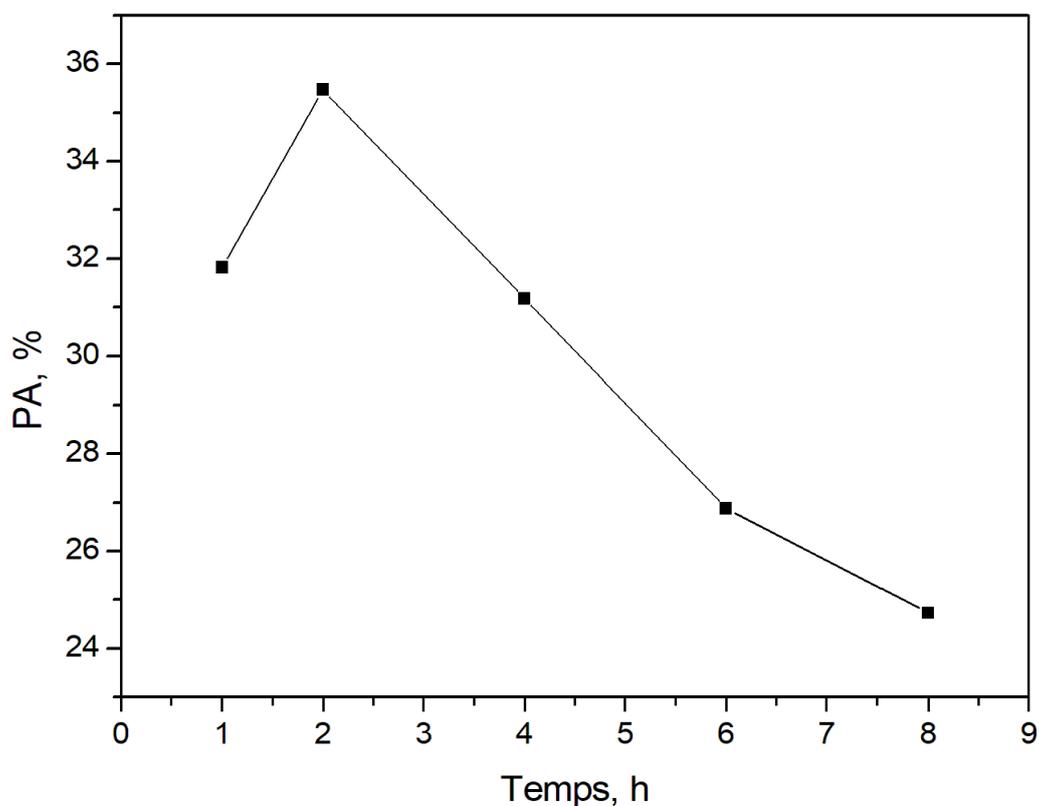
$$PA = \frac{[(V_{bi} + V_{bt}) \times U_b - (V_a \times U_a)] \times M \times 100}{m_{TAC}} \quad (I)$$

Le dosage de l'excès d'acide chlorhydrique par une solution de soude (0,25 M) a permis de déterminer les volumes de soude versés, noté V_{bt} . Ce dernier est utilisé pour la détermination des PA. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II-3) suivant.

Tableau II-3 : Volumes de soude versés au titrage et les pourcentages d'acétylation correspondants

Temps (h)	Volume moyen (mL)	PA (%)
1	7,96	31,82
2	8,3	35,48
4	7,9	31,18
6	7,5	26,88
8	7,3	24,73

La figure (II-7) montre le tracé du pourcentage d'acétylation de la cellulose en fonction du temps de la réaction. L'allure générale de ce graphe est similaire à celle du graphe de figure (II-6). Le PA augmente pour atteindre un maximum d'acétylation à 2 h de réaction, puis il diminue fortement au-delà de 2 h.

**Figure II-7 : Tracé du pourcentage d'acétylation en fonction du temps de la réaction**

Les valeurs de DS ont été déterminées à l'aide de l'équation (II) suivante que nous avons déjà donnée dans la partie « **matériels et méthodes** ».

$$DS = \frac{(3,82 \times PA)}{(102,4 - PA)} \quad (II)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau (II-4) suivant.

TableauII-4 : Les résultats du degré de substitution

Temps (h)	1	2	4	6	8
DS	1,72	2,03	1,67	1,40	1,22

La figure (II-8) suivante montre le tracé du DS en fonction du temps de la réaction d'acétylation. On remarque également que l'allure générale du graphe DS en fonction du temps est similaire à l'allure des graphes rendement et PA en fonction du temps. Le DS augmente de 1,72 à 2,03 correspondants à 1 et 2 h de réaction, respectivement. Au-delà de 2 h, le DS diminue fortement jusqu'à atteindre une valeur de 1,22 après 8 h de réaction.

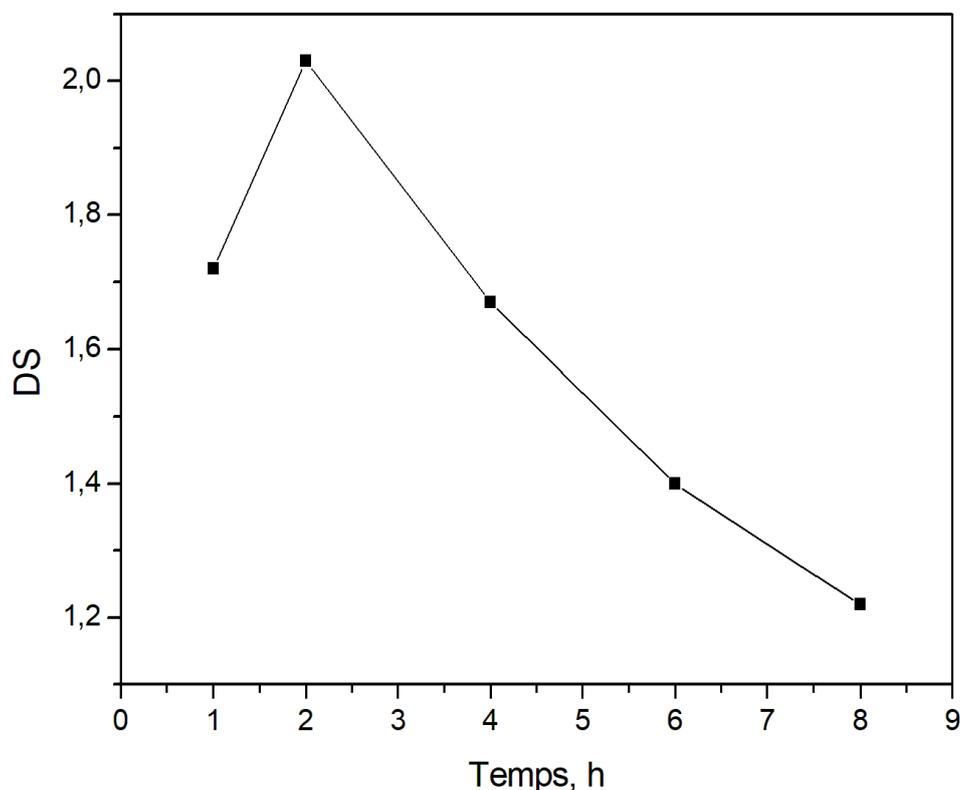


Figure II-8 : Tracé du DS en fonction du temps de la réaction d'acétylation

On remarque aussi que la valeur du DS est bien inférieure à 3 (valeur maximale du DS). Ceci est probablement lié à la présence d'unités anhydroglucoses (AGU) non-, mono-, di- et tri-substituées dans le même échantillon. Par conséquent, l'acétate de cellulose obtenu à la fin de la réaction n'est pas homogène (Decroix, 2019).

Exploitation des valeurs du DS

Il est possible de calculer la masse molaire d'une unité AGU substituée à partir de la valeur du DS en utilisant la relation :

$$M_{AGU} = 159 + DS * 43 + (3 - DS) \quad (III)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau (II-5)

Tableau II-5 : Masse molaire d'une AGU pour chaque DS

DS	1,72	2,03	1,67	1,40	1,22
M_{AGU} (g/mol)	234,24	247,26	232,14	220,80	213,24

Il est possible aussi d'estimer la température de transition vitreuse (T_g) à partir de la valeur du DS en utilisant l'équation (9) suivante :

$$T_g(K) = 523 - 20,3 * DS \quad (IV)$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II-6.

Tableau II-6 : Température de transition vitreuse pour chaque DS

DS	1,72	2,03	1,67	1,40	1,22
T_g (K)	488,08	481,79	489,10	494,58	498,23
T_g (°C)	214,93	208,64	215,95	221,43	225,08

La T_g désigne la température à laquelle un matériau part d'un état caoutchouteux à un état vitreux (rigide). L'analyse des résultats donnés dans le tableau ci-dessus (II-6) montre bien que la T_g du TAC diminue avec l'augmentation du DS. Par exemple, le TAC de DS = 2,03

possède une T_g inférieure à celle du TAC de DS = 1,40 ($208,64\text{ °C} < 221,43\text{ °C}$). En effet, pour un DS élevé la densité des groupements hydroxyles libres est faible, et donc l'énergie de cohésion des molécules du TAC est faible. Les chaînes polysaccharidiques sont donc très faiblement liées, ce qui nécessite une T_g faible (Decroix, 2019).

II-3 Test de solubilité

Le test de solubilité a été réalisé à température ambiante dans 04 solvants organiques polaires : acide acétique, acétone, chloroforme et Diméthylsulfoxyde (DMSO).

Les résultats sont regroupés dans le tableau (II-7) suivant.

Tableau II-7 : Résultats du test de solubilité

Echantillon (DS)	Solubilité			
	Acide acétique	Acétone	Chloroforme	DMSO
1,72	Peu soluble	Très peu soluble	Soluble	Très soluble
2,03	Peu soluble	Très peu soluble	Soluble	Très soluble
1,67	Peu soluble	Soluble	Très peu soluble	Très soluble
1,40	Peu soluble	Soluble	Très peu soluble	Très soluble
1,22	Peu soluble	Soluble	Très peu soluble	Très soluble
0 (cellulose pure)	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble

L'analyse du tableau II.7 montre bien que les TAC obtenus sont peu solubles dans l'acide acétique, et ils sont très solubles dans le DMSO. Par contre, la solubilité du TAC dans l'acétone et le chloroforme dépend de son DS. En effet, les TAC de DS supérieur à 1,67 sont très peu solubles dans l'acétone, mais ils sont solubles dans le chloroforme. Les TAC de DS sont inférieurs ou égaux à 1,67 sont par contre solubles dans l'acétone, et ils sont très peu solubles dans le chloroforme.

De plus, le non solubilité de la cellulose pure dans les quatre solvants, et la solubilité des échantillons préparés confirme la transformation de la cellulose en triacétate de cellulose.

II- 4 Analyse structurale (IR-TF)

La cellulose avant et après modification a été caractérisée par IR-TF afin de vérifier la structure de la cellulose d'une part, et de confirmer sa modification chimique d'autre part. L'analyse IR-TF a été aussi utilisée pour confirmer la variation dans les valeurs du DS calculées par titrage volumétrique.

II- 4-1 Spectre IR-TF de la cellulose pure

Le spectre IR-TF de cellulose est présenté sur la figure (II-9) ci-dessous. La comparaison de ce spectre avec ceux donnés dans la littérature (Tayab, 2013 ; Li et al, 2009), nous a permis de repérer et indexer les bandes d'absorption IR caractéristiques de la cellulose. Le Tableau (II-8) ci-dessous regroupe les bandes d'absorption caractéristiques de la cellulose ainsi les liaisons et les types de vibration correspondants.

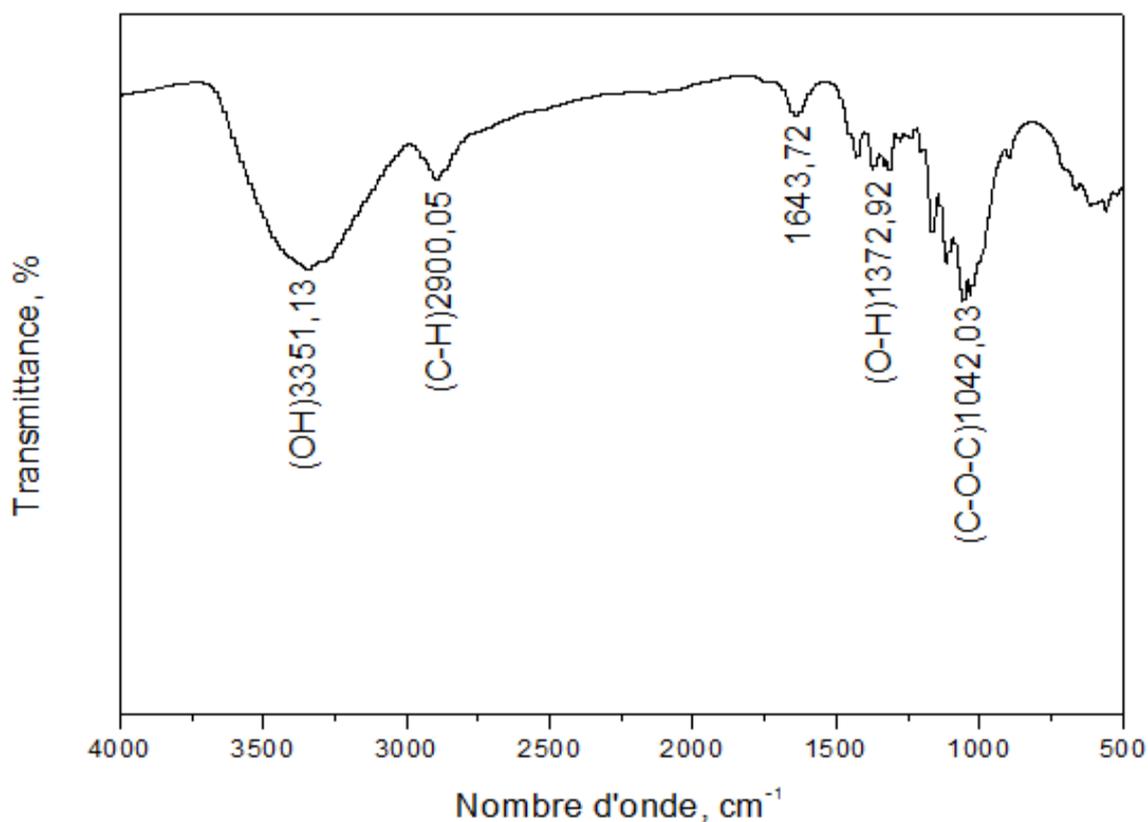


Figure II-9 : Spectre IR-TF de la cellulose

Tableau II-8 : Attribution des bandes de vibration caractéristiques de la cellulose

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Type de liaison et vibration
3351,13	Vibration d'élongation des hydroxyles (ν(OH))
2900,50	Vibration d'élongation des liaisons C-H (ν(C-H))
1643,72	Vibration de déformation des molécules d'eau absorbée
1372,92	Vibration de déformation des O-H
1042,03	Vibration d'élongation des liaisons C-O-C du squelette pyranose

II- 4-2 Spectre IR-TF du TAC

La figure (II-10) montre les spectres IR-TF de la cellulose et du TAC obtenu à 2 h de réaction.

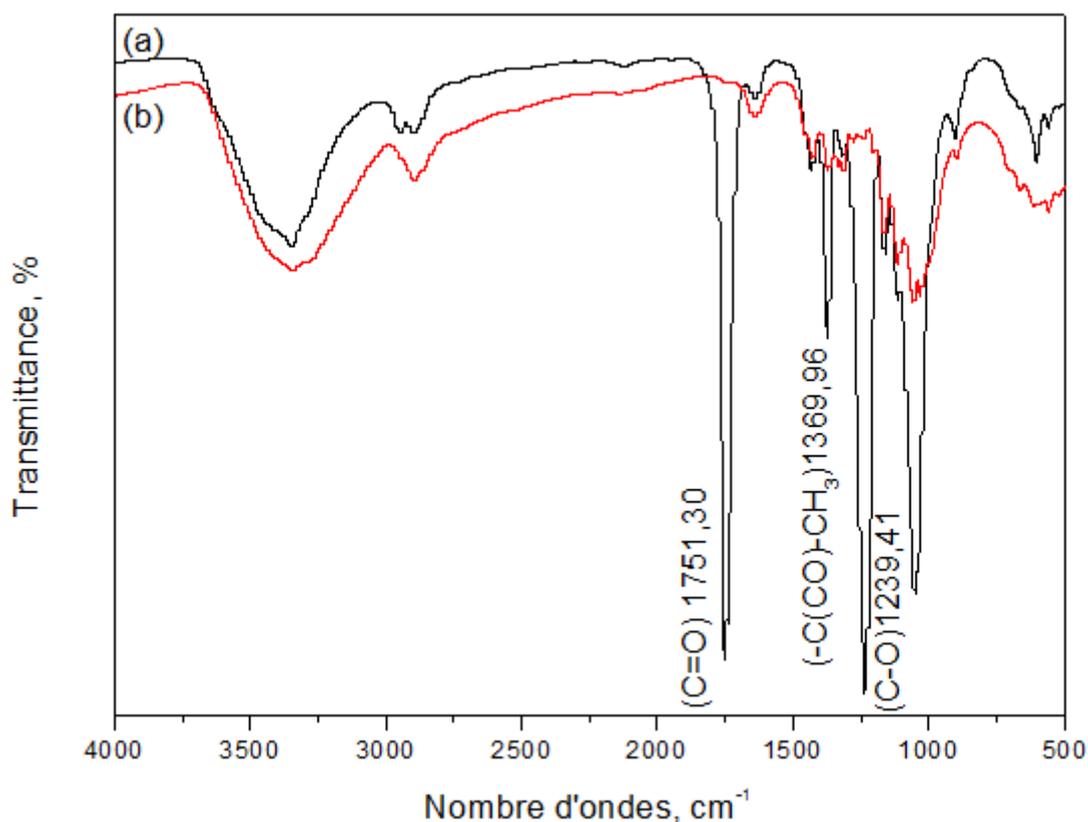


Figure II-10 : Spectres IR-TF du triacétate de cellulose (a) et de la cellulose (b)

La comparaison des deux spectres IR-TF révèle l'apparition de trois (03) nouvelles bandes d'absorption situées à 1751,30, 1369,92 et 1239,41 cm⁻¹. Ces trois bandes sont attribuées, respectivement, à la vibration d'élongation du groupe carbonyle ester, à la vibration

d'élongation des liaisons C-H du groupe $-O(CO)CH_3$ et à la vibration d'élongation de la liaison C-O du groupe acétyle. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature (Ayoub et al., 2013).

Une autre remarque importante a été observée sur le spectre IR-TF du TAC qui la diminution de l'intensité de la bande de vibration d'élongation des OH vers $3351,13\text{ cm}^{-1}$ comparée à celle de la cellulose non modifiée.

De plus, l'absence de bandes d'absorption dans la région $1840 - 1760\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre du TAC indique l'absence de l'anhydride acétique dans le produit obtenu. L'absence d'une bande d'absorption à 1700 cm^{-1} indique la disparition de l'acide acétique dans le produit (Li et al., 2009).

Toutes ces remarques confirment bien la transformation de la cellulose en triacétate de cellulose.

II-4-3 Evolution du DS en fonction de la surface du pic du carbonyle ester du TAC

La surface des pics du carbonyle ester des différents TAC synthétisés a été déterminée à l'aide du logiciel « **OriginLab version 8,0** » entre 2000 et 1674 cm^{-1} . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II-9) suivant.

Tableau II-9 : Surface de la bande carbonyle ester du TAC ($2000 - 1674\text{ cm}^{-1}$) pour différents DS

Temps (h)	1	2	4	6	8
DS	1,72	2,03	1,67	1,40	1,22
Surface du pic C=O (2000 et 1674) cm^{-1}	70,47	125,54	103,17	78,20	39,32

La figure (II-11) montre l'évolution du DS en fonction de la surface du pic C=O ($2000 - 1674\text{ cm}^{-1}$). L'analyse de cette figure révèle l'existence d'une corrélation linéaire positive entre la surface du pic C=O enregistré à $1751,13\text{ cm}^{-1}$ et le DS ($R^2 = 0,87$, $p = 0,0524$). L'augmentation observée dans la surface du pic C=O pourra expliquer la relation entre la proportion du groupe ester dans les molécules du TAC et l'augmentation du DS. Autrement dit, les valeurs des surfaces trouvées sont compatibles avec les valeurs du DS

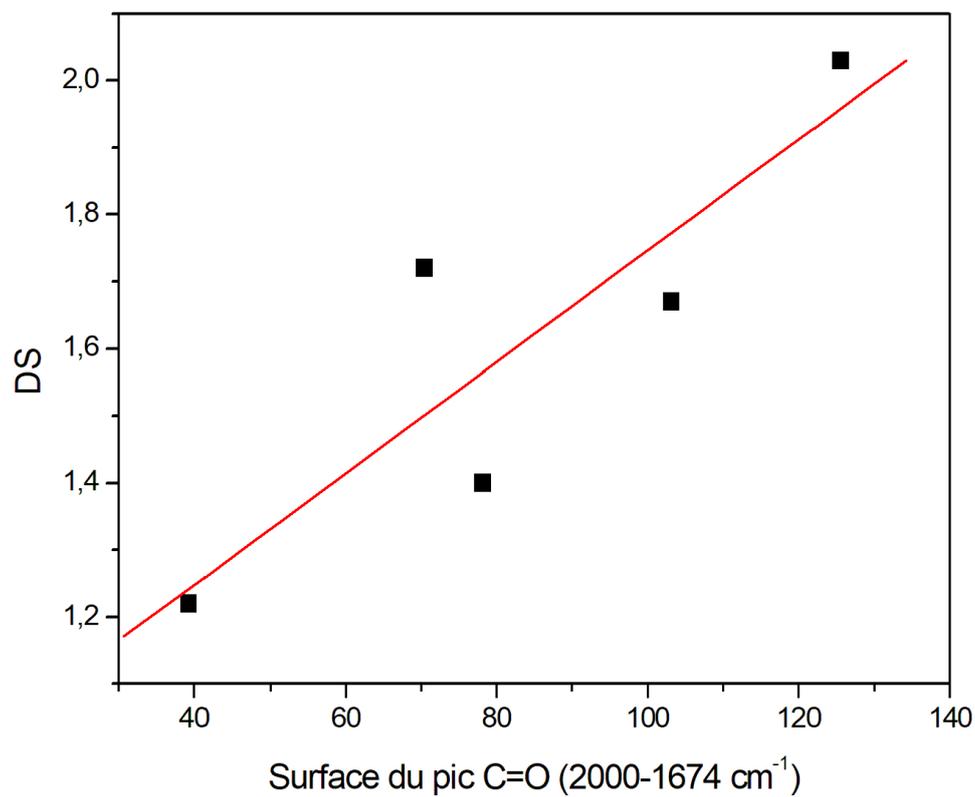


Figure II-11 : Tracé du DS en fonction de la surface du pic C=O (2000 – 1674 cm⁻¹). La ligne continue représente la courbe de tendance linéaire.

Conclusion générale

L'objectif du présent travail de master est d'étudier l'effet du temps sur le degré de substitution de la cellulose par des groupements acétyles.

Au terme de cette étude, on peut conclure que :

- ✓ Le greffage de groupements acétyles sur les hydroxyles libres de la cellulose a été réalisé avec succès en faisant réagir la cellulose avec un excès d'anhydride acétique dans un solvant d'acide acétique et en présence d'acide sulfurique comme catalyseur ;
- ✓ La réaction a été réussie mais avec un rendement légèrement faible ;
- ✓ Le DS augmente avec le temps et atteint son maximum à 2 h de réaction ;
- ✓ La non solubilité de la cellulose dans les quatre solvants (chloroforme, Acide acétique, Acétone et DMSO) et la solubilité des produits obtenus confirme bien la transformation de la cellulose en acétate de cellulose ;
- ✓ La structure du TAC synthétisé a été caractérisée par IR-TF, et les résultats ont révélé l'apparition de 03 nouvelles bandes d'absorption indiquant la présence de groupements acétyle greffés à la surface de la cellulose

Références bibliographiques

- Ahmad Ida R., Cane D., Townsend J.H., Triana C., Mazzeid L., Curran K., 2020. Are we overestimating the permanence of cellulose triacetate cinematographic films? A mathematical model for the vinegar syndrome, Department of Chemical Engineering, University College London.
- Aghmih K., Boukhriss A., El Bouchti M., Ait Chaoui M., Gmouh S., 2022. Introduction of Ionic Liquids as Highly Efficient Plasticizers and Flame Retardants of Cellulose Triacetate Films, *Journal of Polymers and the Environment* 30, 2905–2918.
- Akpabio U.D., Effiong, I. E., et Akpakpan, A. E, 2012. Préparation de la pâte et de l'acétate de cellulose à partir de feuilles de palmier nypa, *Journal international de l'environnement et de la bioénergie* 1(3) 179-194
- Ayoub A., Venditti R.A., Pawlak J.J., Sadeghifar H., Salam A., 2013. Development of an acetylation reaction of switchgrass hemicellulose in ionic liquid without catalyst, *Industrial Crops and Products* 44, 306–314.
- Basavaraja C., Eun A.J., Seong Kim B., Do Sung H., 2011. Electromagnetic interference shielding of cellulose triacetate/ Multiwalled carbon nanotube composite films, Thèse de doctorat, Inje University, Kimhae, Kyungnam 621-749, South Korea.
- Benkaddour A., 2014. Production de nanocellulose et modification chimique de sa surface par des agents hydrophobes, Thèse de doctorat, Université du Québec.
- Berlitz S., 2009. Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- Brites M.M, Cerón A.A., Costa S.M., Oliveira R.C., Ferraz H.G., Catalani L.H., Costa S.A., 2019. Bromelain immobilization in cellulose triacetate nanofiber membranes from sugarcane bagasse by electrospinning technique, *Enzyme and Microbial Technology* 132, 1-9.

- Crepy L., 2010. Conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles, Thèse de doctorat, Université D'Artois.
- Decroix C., 2019. Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion, Thèse de doctorat, Université de Lyon.
- Dingenen J., 2000. Cellulose and Cellulose Derived Phases in Encyclopedia of Separation Science, science direct.
- French A.D., Bertoniere N.R., Brown R.M., Chanzy H., Gray D., Hattori K., Glasser W., 2003. Chapter: Cellulose, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Copyright John Wiley & Sons, Inc.
- Granström M., 2009. Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications, Academic Dissertation, University of Helsinki Finland.
- Guido T., Sanjiv K.J., Gopinath S., Manoj S., 2017. Adsorption of TNT, DNAN, NTO, FOX7, and NQ onto cellulose, chitin, and cellulose triacetate. Insights from Density Functional Theory calculations, Surface Science 668, 54-60.
- Hindi S.Z., Aohassan A.R., 2015. Synthèse du triacétate de cellulose à partir de déchets cellulosiques par des réactions hétérogènes, Université King Abdullaziz, P.O. Box 80208, Jeddah 21589, Arabie Saoudite.
- Israel A.U., Obot I.B., Umoren S.A., Mkpennie V., Asuquo J.E., 2008. Production of cellulosic polymers from agricultural wastes, Journal of Chemistry 5, 81-85.
- John R., 1958. Invention concerns a modification of cellulose triacetate with vinyl polymers in order to improve the cellulose triacetate fibers., United States Patent New Jersey.
- Krouit M., 2006. Vers de nouveaux films photobactéricides élaborés à partir de cellulose et de porphyrines, Thèse de doctorat, Université de Limoges.

- Li J., Zhang L.-P., Peng F., Bian J., Yuan T.-Q., Xu F., Sun R.-C., 2009. Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst, *Molecules* 14, 3551-3566.
- Mazza M., 2009. Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO supercritique, Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- Messiouri R., Oumeriche S.R., 2019. Elaboration des nanocomposites à base de cellulose extraite de plantes et de déchets, Mémoire de master, Université Saad Dahlab, Blida 1.
- Moliton J.P., Vareille J.C., Teyssier J.L., 1974. Étude par spectrométrie d'absorption Infrarouge de l'interaction d'ions lourds avec un triacétate de cellulose. *Revue de Physique Appliquée, Société française de physique*, pp.731-741.
- Nabili A. Fattoum A., Brochier-Salon M.-C., Bras J., Elaloui E., 2017. Synthesis of cellulose triacetate-1 from microfibrillated date seeds cellulose (*Phoenix dactylifera* L), *Iranian Polymer journal* volume 26, 137-147.
- Nakao T., Miura Y., Furuichi K., Yasukawa M., 2021. Cellulose Triacetate (CTA) Hollow-Fiber (HF) Membranes for Sustainable Seawater Desalination: A Review. *Membranes* 11, 183.
- Patural L., 2011. Modes d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne.
- Parker G., 2001. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. In, *Guide-Wave Optical Communications : Materials Elsevier*, pp. 3703-3707.
- Perez S., Mazeau K., 2005. Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses (Chapitre 2), In *Polysaccharides*, Marcel Dekker, Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Grenoble, France.

- PérezS., SamainD., 2010. Structure and Engineering of Celluloses, in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry sciences directe*, 64, 25-116.
- Raggab R.,Zedadra A., 2021. Extraction et caractérisation du biopolymère à partir d'une plante médicinale et optimisation des procédés d'extraction, mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma.
- Rebiere J., 2017. Nouvelle méthodologie pour la caractérisation de distributions de masses molaires d'échantillons cellulosiques complexes,Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Sabba N., ArousO., et al. 2013. Extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur Lead (II) extraction by polymer inclusion membranes using Aliquat 336 as a mobile carrier, *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science* 26, 107–117.
- SeddiqiH., ErfanO., HonarkarH., JianfengJ., Lester C.G., BacabacG.R., Jenneke K.N., 2021. Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications, *springer link, cellulose* 28, 1893-1931.
- Shaik H.M., Anis A., Poulouse A.M., Al Zahirani S.M., Madhar N.A.,Alhamidi A., Aldelihan S.H., Alsubaie F.S., 2022. Synthesis and characterization of cellulose triacetate obtained from date palm (phoenix dactyifera l.) Trunk Mesh dérivés cellulose, King Saud University, P.O. Box 800, Riyadh 11421.
- Souza Lima M.M., Borsali R., 2004. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties and applications. *Macromol. Rapid Commun.* 25, 771-787.
- Spinu M., 2010. Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose,Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris.
- TangL.-G., Hon D.N.-S., et ZhuY.-Q. 1997. An investigation in solution acetylation of cellulose by microscopic techniques, *Journal of Applied Polymer Science* 64, 1953 – 1960.

TayebH., 2013. Acétate de cellulose, synthèse, propriétés et applications, Thèse de doctorat, Université Aboubakrbelkaid – Tlemcen.

Zavadskii A.E., Kuvshinova S.A., 2009. Effect Of Tetraphenylporphine On The Supramolecular Structure Of Cellulose Triacetate, *Fibre Chemistry*, Vol. 41, No. 5.

Résumé

Le présent travail de master porte sur la modification chimique de la cellulose au moyen d'une réaction d'acétylation hétérogène. La modification a été réalisée en faisant réagir la cellulose avec un excès d'anhydride acétique dans un solvant d'acide acétique et en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur.

Les résultats ont révélé que le degré de substitution (DS) du TAC obtenu augmente avec le temps de la réaction et atteint son maximum à 2 h de réaction.

Le test de solubilité a révélé que le TAC obtenu est peu soluble dans l'acide acétique, très soluble dans le diméthylsulfoxyde et plus ou moins soluble dans l'acétone et le chloroforme. Ce résultat confirme bien la modification chimique de la cellulose.

La structure chimique du TAC obtenu a été caractérisée par IR-TF. Le résultat a montré l'apparition de trois nouvelles bandes caractéristiques des groupements acétyles.

Mots clés : cellulose, triacétate de cellulose, acétylation, estérification, degré de substitution.

Abstract

In the present work, cellulose triacetate (CTA) was produced from cellulose microcrystalline, using an excess acetic anhydride in heterogeneous conditions. The modification was conducted in acetic acid as solvent and in the presence of sulfuric acid as catalyst.

The results revealed that the degree of substitution (DS) of the obtained CTA increases with reaction time and reaches its maximum at 2 h of reaction.

The solubility test revealed that the CTA sample is poorly soluble in acetic acid, very soluble in dimethylsulfoxide and more or less soluble in acetone and chloroform. This result confirms the acetylation of cellulose.

The chemical structure of the CTA sample was characterized by IR-TF. The result showed the appearance of three new bands characteristic of acetyl groups.

Key words: cellulose, cellulose triacetate, acetylation, esterification, degree of substitution