



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

Melle MOKHDAR Meryem

Melle MOKHEFI Amina

Sur le thème

Celluloses modifiées : Nouveaux Matériaux Hétérogènes dans l'Extraction des Métaux

Soutenu publiquement le 8 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BERRICHI Amina	MCA	Université d'Ain Témouchent	Présidente
Mr BENABDALLAH Med	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme AZZI Hajer	MCA	Université d'Ain Témouchent	Examinatrice

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Remerciements

Ce mémoire est le fruit des efforts fournis et des sacrifices consentis par plusieurs personnes que nous ne pouvons pas oublier de remercier.

Nous remercions s'adressent d'abord à Dieu, créateur de toutes choses, pour son souffle et tous ses innombrables bienfaits.

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen dirigé par Monsieur **ZIANI CHERIF Chewki**; aussi au sein du laboratoire de graduation de chimie appliquée du département de chimie faculté des sciences.*

*Nous voudrions adresser tous nos gratitude à notre encadrant **Mr BENABDALLAH Mohammed** de ce mémoire pour sa patience, sa disponibilité et surtout des judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexions.*

*Un grand merci aux membres du jury **Mme AZZI Hajer** (Examinatrice) & **Mme BERRICHI Amina** (Présidente) pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptante de juger ce travail, merci à vous tous.*

Aussi nos remercions s'adressent en particulière à tous les enseignants de département de chimie qui ont participé à notre formation, ainsi les ingénieurs du laboratoire, Mme MOKRI Fatima et à tous les membres du laboratoire LCSCO sans exception pour leur soutien.

Enfin, que tous ceux qui, de loin ou de près, ont participé à la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

Dédicace

Je dédié ce travail :

A mon très cher père

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

A ma très chère mère

Qui que je fasse ou que je dise, je ne saurai te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Mon cher frère et sœurs

Ismail, Ilham et Fatima, pour leur dévouement, leur compréhension et leur grande tendresse, qui en plus de m'avoir encouragé tout le long de mes études, m'ont consacré beaucoup de temps et disponibilité, et qui par leur soutien, leurs conseils et leur amour, m'ont permis d'arriver jusqu'à ici car ils ont toujours cru en moi, Merci d'avoir toujours soutenu et merci pour tous les bons moments passé ensemble, et ce n'est pas fini.

A mon neveu et ma nièce

Racim et Zineb ; Avoir un neveu et une princesse est le plus beau cadeau qu'une sœur puisse vous faire. Leurs petites mains, leurs enthousiasmes, leurs sourires, leurs yeux brillants sont incomparables. Vous avez apporté beaucoup de bonheur à notre famille. Je t'aime

À mon cher fiancé

SERIR Islem pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitude.

A mes chères amies

Marwa, Douaa, Farah, Manel et Amina Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A ma famille et toutes les personnes que j'aime

Meryem

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect :
mon cher père

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère.

A ma chère sœur **Soumia** et son marie **DJELTI Younes** qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir à mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A mes frères **Djamel**, **Khiereddine** et **Mohamed Oussama**, pour leur patience. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A monsieur **BENABDALLAH Mohammed** pour sa patience, ses précieux conseils et son aide durant toute la période de travail et tous mes enseignants tout au long des cycles de mes études.

A ma chère binôme et sœur **Meryem** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension, qui m'a partagé les bons ainsi que les mauvais moments durant tout au long de ce projet.

A tous mes chères collègues de la promotion et de laboratoire avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables.

A mes cher amies **SALHI Douaa**, **BELGACEM Soumia**, **BERGHAM Asma**, Amina, Fatiha, Ouahiba, Chourouk, Rania, Karima, Rym, Soumia, Sara **SEBIENE**, Asmae **RAMDANE**, Farah, Marwa, Manel, Ilham, Meriem, Asma, Souad ...

A tous les cousins, les voisins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant, Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Amina

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.	Introduction :.....	13
II.	La Cellulose :.....	13
1.	Définition.....	13
2.	Structure.....	14
3.	Propriétés physico-chimiques de la cellulose.....	15
4.	Les sources naturelles de la cellulose.....	17
a)	Les Fibres d'Alfa.....	18
b)	La Banane.....	18
c)	Le Blé :.....	18
d)	Le Bambou :.....	19
e)	Le Bois :.....	19
III.	Les applications.....	20

Chapitre II : Partie Expérimentale

I.	Introduction :.....	24
II.	Les méthodes de caractérisations.....	24
1.	La diffraction des rayons X (DRX).....	24
2.	Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	25
3.	La spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	26
4.	La résonance magnétique nucléaire (RMN).....	28
IV.	Mode opératoire.....	29
1.	Produit & Matériels utilisés.....	29
2.	Extraction.....	29
a)	Précipitation.....	30
b)	Blanchiment.....	30
c)	Test de solubilité.....	31
d)	Préparation des matériaux.....	31
e)	Test d'extraction des métaux.....	31

Table des matières

Chapitre III : Résultat et Discussions

I.	Introduction.....	33
II.	Résultats :.....	33
1.	L'extraction de l'acétate de cellulose (CA).....	33
i.	Test de solubilité	35
2.	Caractérisations de l'acétate de cellulose (CA).....	35
a.	FT-IR.....	35
b.	DRX.....	36
c.	R MN.....	37
3.	Préparation des matériaux MgO-CA, Al ₂ O ₃ -CA, KSF-CA.....	39
a)	FT-IR.....	39
b)	DRX.....	40
4.	Application de la cellulose-Acétate et de matériaux dans l'absorption des métaux (Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺).....	42

Conclusion générale.

Liste des figures et tableau

Liste des Figures :

Figure I-1: Représentation de la structure moléculaire de la Cellulose	14
Figure I-2: Biosynthèse de la cellulose	15
Figure I-3: Les régions cristallines et amorphes dans les micro-fibrilles de Cellulose	16
Figure I-4: Modifications chimiques les plus rencontrées avec la structure du Cellulose.....	17
Figure II- 1: Appareil de DRX Rigaku	25
Figure II- 2: principe de la diffraction rayons X.....	25
Figure II- 3: Appareil de la Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier	26
Figure II- 4: Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR	26
Figure II- 5: Appareil de SAA	27
Figure II- 6: Schéma de fonctionnement de la spectroscopie d'absorption atomique de flamme.....	27
Figure II- 7: Extraction de la cellulose acétate	30
Figure II- 8: Formation de la cellulose acétate	30
Figure II- 9: Etapes de blanchiment.....	31
Figure III- 1: structure de plan expérimental.....	33
Figure III- 2: Etapes d'extraction de la cellulose-acétate à partir des cotons commerciaux ..	35
Figure III- 3: Spectre IR de la Cellulose-Acétate	36
Figure III- 4: Spectre DRX de CA.....	37
Figure III- 5: Spectre de ^1H RMN et ^{13}C RMN.....	38
Figure III- 6: Spectres d'IR de matériaux MgO-CA, KSF-CA et Al_2O_3 -CA.....	39
Figure III- 7: diffractogramme de DRX de matériaux MgO-CA, KSF-CA et Al_2O_3 -CA.....	41
Figure III- 8: Résultats SAA 10^{-3} CA :(1) $\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -(2) $\text{Cd} (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -(3) $\text{Cu} (\text{NO}_3)_2$ -(4) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
Figure III- 9: Résultats SAA $\text{Fe} (\text{NO}_3)_3$ (a) 10^{-3} (b) 10^{-4} , (c) 10^{-5} avec les matériaux (MgO-CA, KSF-CA, Al_2O_3 -CA)	44

Liste des figures et tableau

Liste des Tableaux :

Tableau I-1: l'extraction de la cellulose à partir des fibres d'Alfa dans littérature.	18
Tableau I-2: l'extraction de la cellulose à partir de la peau de banane dans littérature.....	18
Tableau I- 3: l'extraction de la cellulose à partir du blé dans littérature.	18
Tableau I-4: l'extraction de la cellulose à partir du Bambou dans littérature.	19
Tableau I-5: l'extraction de la cellulose à partir du bois dans littérature.	20
Tableau I-6: domaines d'applications de la cellulose.....	21
Tableau II-1: Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans l'extraction de l'acétate de cellulose.....	29
Tableau II-2: Masse des métaux dans 100 mL / $10^{-3}M$	31
Tableau II-3: Masse des métaux pour $10^{-3}M$, $10^{-4}M$ et $10^{-5}M$	31
Tableau III- 1: Résultats de solubilité de triacétate de cellulose.....	35
Tableau III- 2: interprétation de spectre IR de Al_2O_3-CA	40
Tableau III- 3: interprétation de spectre IR de $MgO-CA$	40
Tableau III- 4: interprétation de spectre IR de $KSF-CA$	40

Liste des abréviations

Al₂O₃	Alumine basique
CA	Cellulose-acétate
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
DS	Degré de substitution
FT-IR	Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier
KBr	Bromure de potassium
KSF	Montmorillonite
MgO	Oxyde de magnésium basique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique

Introduction Générale

Introduction Générale

L'utilisation excessive et la dépendance à l'égard de matériaux non durables (synthétiques ou à base de pétrole) provoquent une crise économique mondiale. Ce qui a conduit les chercheurs à trouver des alternatives qui devraient être des matériaux durables issus de ressources renouvelables, notamment la biomasse lignocellulosique. Ces matériaux du vivant montrent des propriétés mécaniques remarquables, fréquemment inégalées en laboratoire en raison de leurs conditions très spécifiques d'élaboration. Au cours des dernières décennies, ces matériaux ont progressé au sein du milieu industriel et remplacé le matériau unique dans un grand nombre d'applications. L'utilisation de produits élaborés à partir de biomasse lignocellulosique présente de nombreux avantages par rapport aux produits dérivés de distillats de pétrole, notamment : renouvelabilité, biodégradabilité, coût et efficacité énergétique, et respect de l'environnement. Parmi les différents types de source de biomasse, le coton est l'une des biomasses préférées au monde en raison de sa teneur élevée en cellulose et de sa disponibilité toute l'année. [1]

La cellulose est le biopolymère le plus abondant dans la biosphère. Elle est composée d'unités monomères de glucose liées par des liaisons β -1,4-glycosidiques. De plus, la conversion de la cellulose en nanoparticules de cellulose a augmenté la surface spécifique et le rapport d'aspect, ainsi que des propriétés thermomécaniques améliorées. Ces propriétés font des nanoparticules de cellulose l'une des particules les plus attrayantes et innovantes pour de nouvelles applications allant des composites de cellulose, des médias filtrants, des revêtements, des emballages, des produits biomédicaux et des adsorbants. [1]

C'est dans ce contexte notre problématique s'entoure :

- ❖ Nous sommes intéressés à valoriser une source végétale pour l'extraction des biomatériaux ou bien des biopolymères végétale (acétate de cellulose), particulièrement dans le coton.
- ❖ Notre deuxième objectif est de vérifier si ce biopolymère non supporté ou supporté sur des solides (MgO , KSF , Al_2O_3) a la capacité d'adsorber les métaux tels que Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ... etc

Ce mémoire est structuré comme suit : débutera par une introduction générale suivi par :

Chapitre 1 : est consacré à une étude bibliographique sur l'extraction de cellulose à partir des sources naturelles et leurs applications.

Chapitre 2 : présente la partie expérimentale qui décrit les méthodes et les conditions opératoires de l'extraction, les étapes suivies pour la préparation des matériaux et métaux.

Chapitre 3 : présente l'interprétation et à la discussion des résultats obtenus.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I. Introduction :

Depuis la nuit des temps, les humains sont à la recherche de ressources naturelles et renouvelables dans différents domaines. Parmi ces derniers, la biomasse, un ensemble des matériaux (biopolymères) produits par les animaux, les végétaux, et les micro-organismes, est une source de matière organique et de molécules d'intérêt économiques et respectueuse de l'environnement. Cela se concrétise par une augmentation rapide du nombre d'applications industrielles. Beaucoup de recherches sont dirigées sur le développement et l'élaboration de composites à matrices biopolymères à partir de ressources renouvelables [2].

Parmi les biomasses potentielles, les fibres cellulosiques contenues à l'intérieur des végétaux montrent l'avantage d'être moins coûteuses, peu denses, et possèdent des caractéristiques comparables aux fibres synthétiques. Toutefois, les végétaux ne sont actuellement pas utilisés à leur plein potentiel [3]. La littérature montre qu'il existe de nombreuses synthèses sur l'extraction des fibres de cellulose, des fibrilles et des nanocristaux dans leur structure.

Ces dernières années, la cellulose s'est généralisée importante comme matière première. C'est le biopolymère le plus abondant, le plus important et le plus attrayant sur terre. Aussi, La cellulose est un matériau écologique, renouvelable, assiste la recherche fondamentale et appliquée et des progrès significatifs en science des polymères.

Également, ses propriétés non toxiques, facilement biodégradables et surtout ses propriétés physiques et chimiques adaptables aux applications, elle est aujourd'hui largement utilisée dans différents secteurs tels que la pharmacie, l'alimentaire, le textile, la papeterie, la construction, l'emballage alimentaire, l'automobile, les nanotechnologies, les membranes polymères piézoélectriques souples etc. Ceci est principalement dû à la présence de nombreuses liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires [4].

II. La Cellulose :

1. Définition

Le terme "cellulose" a été utilisé pour la première fois dans un rapport de **1839** de l'Académie française de Payen [5].

Le nom cellulose indique qu'il s'agit d'un sucre "ose" dérivé de cellules. La découverte de la cellulose en tant que substance chimique remonte à Payen (**1838**) [6], c'est un polymère naturel non ramifié composé d'unités de glucose répétitives et considérée comme la matière organique les plus abondants sur terre. Sa composition élémentaire massique est de 49,4 % en oxygène, 44,4 % en carbone et de 6,2 % en hydrogène [7].

La cellulose peu se trouver sous une forme très cristalline dans certaines algues comme la *valonia ventricosa* [8]. Pareillement, C'est un polysaccharide biosynthétisé selon un processus différent par une bactérie : *acetobacter xylinum*, constitué de chaînes linéaires de plusieurs centaines à plus de 15 000 unités de *D*-glucose répétitives.

Encore, elle est considérée comme les polymères, biodégradables hydrophiles et biocompatibles qui se trouvent principalement dans la nature sous forme des micro-fibrilles

Chapitre 01 : Etude Bibliographique.....

dans les parois cellulaires des arbres et des plantes, les tissus algaux et les membranes des cellules cutanées enkystées [9].

Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse, insipide, inodore et insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Sa production annuelle de biomasse est estimée d'environ $1,5 \times 10^{12}$ tonnes [5].

2. Structure

Comme tout un composé organique ou exactement un dérivé polymérique, la détermination de la structure est la clé de connaître leurs propriétés, leurs caractérisations physico-chimiques et surtout leurs intérêt chimique ou biologique. La première découverte et isolement de ce biopolymère « Cellulose » a été décrite par le chimiste français Anselme Payen à partir de tissus végétaux après un traitement avec des acides, de l'ammoniac et ensuite extraction avec de l'eau, l'alcool et l'éther di-éthylique.

La formule moléculaire exacte de la cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ a été déterminée par la suite par Willtatter et Zechmeister en **1913** [10]. Par exemple, la pâte à papier produit de la cellulose contenant entre 300 et 1700 AGU, des plantes fibreuses entre 800 et 1000 et de la cellulose régénérée seulement entre 150 et 300 AGU.

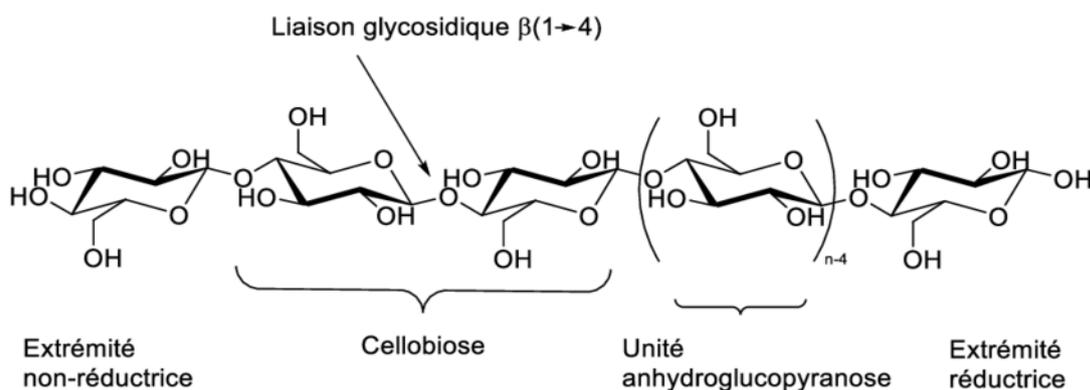


Figure I-1: Représentation de la structure moléculaire de la Cellulose

La masse molaire de la chaîne cellulosique varie 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.

L'analyse de la structure de Cellulose montre qu'il existe deux extrémités : extrémité réductrice (R) correspond à l'unité β -D-anhydroglucopyranose « AGU » qui se trouvent en conformation chaise et possèdent 3 fonctions hydroxyles dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique. De ce fait, il existe un équilibre minoritaire entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde réductrice.

L'autre extrémité non-réductrice (NR) se situe à l'autre bout de la chaîne cellulosique dont le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique $\beta(1 \rightarrow 4)$. Donc, il ne peut pas y avoir d'équilibre entre l'hémiacétale et l'aldéhyde.

Chapitre 01 : Etude Bibliographique.....

La cellulose n'a pas été synthétisée par un système catalytique chimique, mais résulte d'un processus enzymatique dans lequel les précurseurs de glycosides s'assemblent pour créer des molécules de cellulose, donc c'est un polymère naturellement produit par des plantes, des bactéries, des animaux marins, des algues et des champignons. Elle peut être modifiée chimiquement par substitution au niveau des groupes hydroxyles par des groupes fonctionnels, tels que des acides spécifiques, des chlorures et des oxydes, pour élever leurs propriétés ou pour développer de nouvelles caractéristiques souhaitées[9]. Les matériaux cellulosiques peuvent être facilement modifiés pour donner d'autres produits très utiles [9].

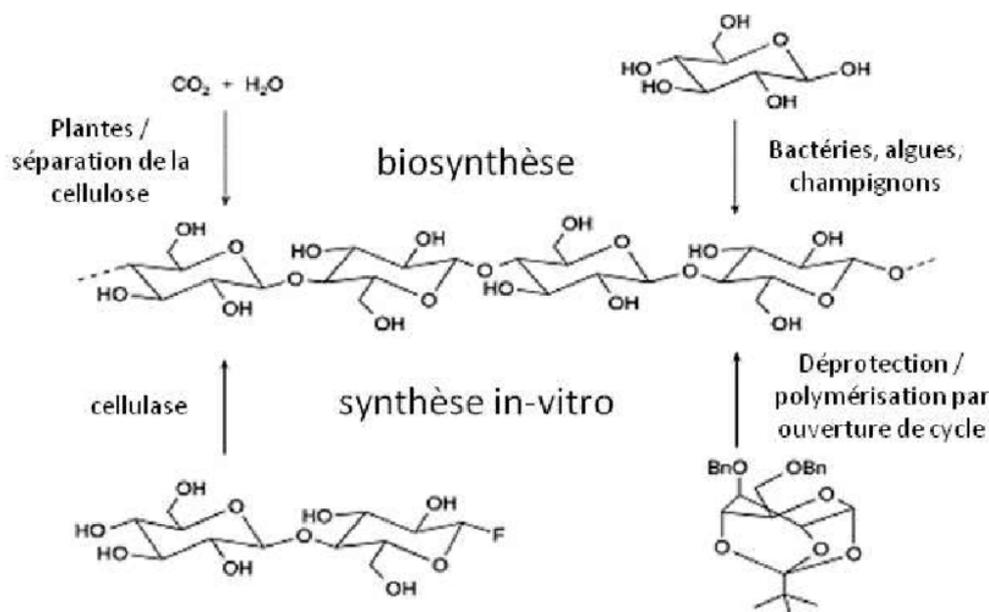


Figure I-2: Biosynthèse de la cellulose

3. Propriétés physico-chimiques de la cellulose

La cellulose se présente sous deux formes de fibres et fibrilles imbriquées, chaque chaîne de ce biopolymère possédant des zones amorphes et d'autres cristallines. La structure cristalline de la cellulose est très complexe et il existe plusieurs classes de cellulose peuvent être définies :

- La cellulose I (la forme naturelle), composée d'unités triclinique I_α (majoritaire dans la cellulose provenant d'algues et de bactéries) et monoclinique I_β (majoritaire dans la cellulose végétale et thermodynamiquement plus stable).
- La cellulose II, formée par dissolution-précipitation ou par traitement avec de la soude (mercerisation) qui permet d'obtenir une structure monoclinique encore plus stable.
- La cellulose III, préparée à partir des deux premières avec de l'ammoniaque.
- La cellulose IV, formée en chauffant de la cellulose III ou bien à l'état naturel dans certaines cellules végétales.

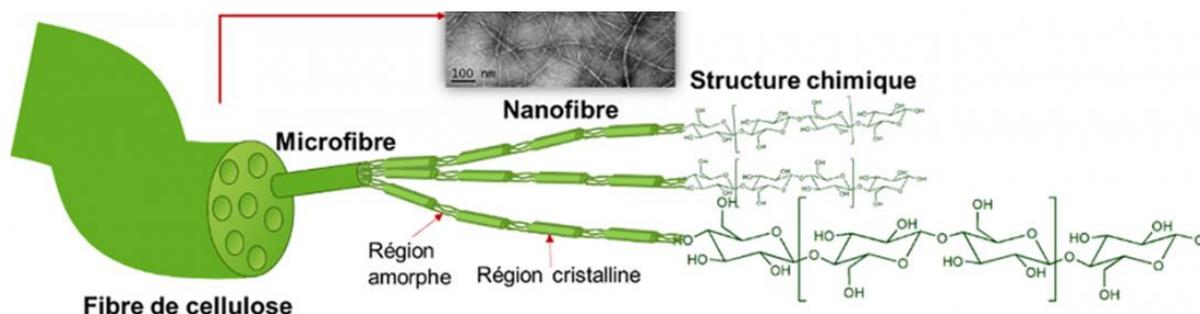


Figure I-3: Les régions cristallines et amorphes dans les micro-fibrilles de Cellulose

Le taux de cristallinité joue un rôle important dans la détermination de la réactivité de la cellulose. En effet, cela est lié à l'accessibilité des fonctions hydroxyles aux différents réactifs. Afin d'apporter plus facilement les réactifs au cœur de la fibre cellulosique, on employait des traitements de gonflement ou de dissolution de la cellulose.

Le double caractère de la cellulose (à la fois cristalline et amorphe) provoque une pénétration en deux étapes d'un composé au sein de la cellulose. La première étape, est l'infiltration de la zone amorphe de la cellulose. Il induit un gonflement intercrystallin. L'eau par exemple n'engendre qu'un gonflement intercrystallin de la fibre de cellulose[11]. Aussi, des solvants protiques présentent des pouvoirs gonflants plus importants que l'eau tels que le diméthyle sulfoxyde, le formamide et l'éthanolamine alors que les alcools gonflent beaucoup moins la cellulose [12, 13]. D'autre part, certains composés sont capables de passer au travers de la barrière de la cristallinité et entraînent un gonflement intracrystallin par exemple les hydroxydes de sels alcalins et les amines liquide font partie de cette catégorie[12].

Par ailleurs, la cellulose ne se dissout pas dans l'eau et dans une grande majorité de solvants organiques, vue de leur structure supramoléculaire.

En outre, il est possible d'obtenir des synthèses efficaces des dérivés cellulosiques par activation à la soude ou par interactions avec le milieu de synthèse (gonflement). En fonction des changements apportés au polymère (cellulose), on peut classer les réactions en deux catégories (figure 03) :

- Modifications des groupements hydroxyles
- Modifications du squelette en lui-même

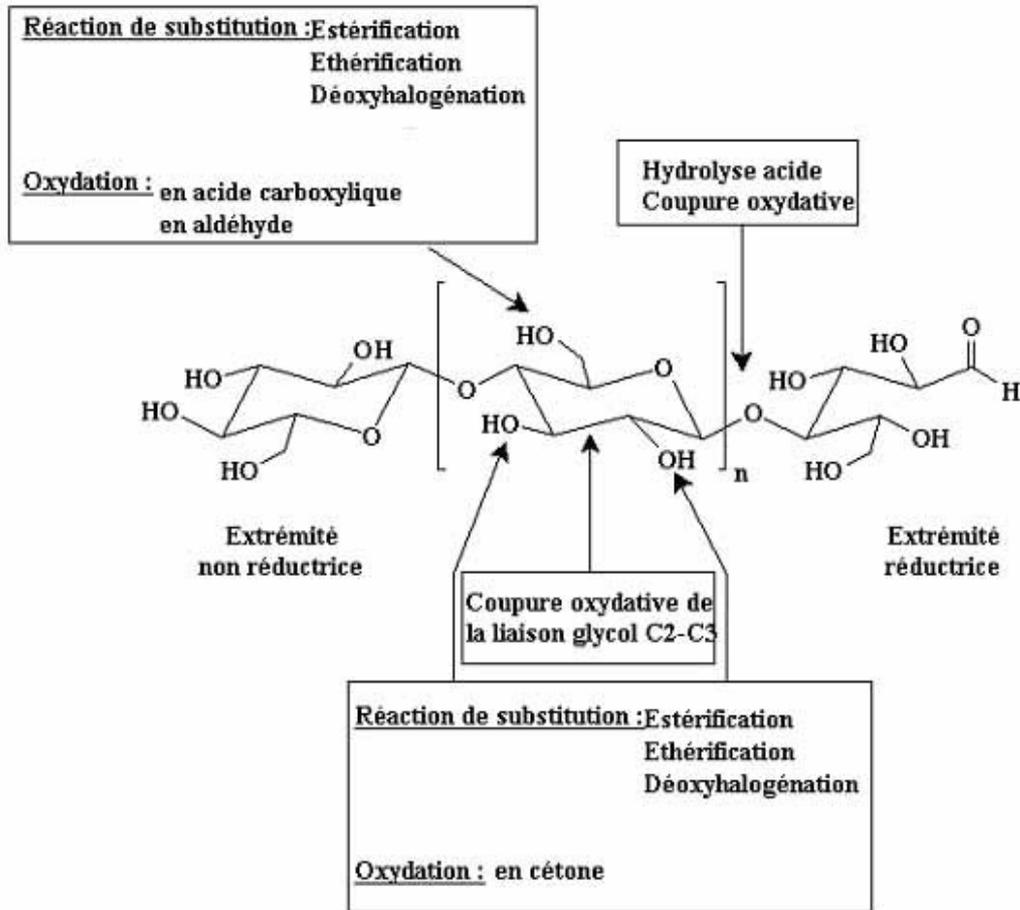


Figure I-4: Modifications chimiques les plus rencontrées avec la structure du Cellulose

Les modifications les plus importantes ont été réalisées sur les hydroxy de la cellulose pour obtenir divers dérivés, les plus intéressants sont la carboxyméthyl de cellulose (CMC) aussi appelée *carmellose* et l'acétate de cellulose (CA). Ce dernier représente l'ester organique de Cellulose le plus important, synthétisé à grande échelle industriel à partir des années **1920** [12]. Le premier qui a synthétisé cet acétate est Schützenberger en **1865**.

Ce produit est utilisé dans de nombreux domaines, notamment pour la fabrication de fibres (textiles ou de filtres pour cigarettes), de matières plastiques et aussi dans les membranes (membranes de dessalement ou séparation), dans l'optique car ils présentent de bonnes propriétés mécaniques et optiques. Sa production annuelle est d'environ 10^6 tonnes [14].

4. Les sources naturelles de la cellulose

La cellulose est l'un des principaux constituants des parois cellulaires des plantes ($\sim 33\%$ de la masse végétale), associé à la lignine, à l'hémicellulose et à la pectine et non digérable par les humains, constituant une fibre alimentaire. Contrairement aux certains animaux, en particulier les ruminants, peuvent digérer la cellulose à l'aide de microorganismes symbiotiques (méthanogénèse).

Chapitre 01 : Etude Bibliographique.....

La cellulose est une matière naturelle et renouvelable que l'on retrouve dans un certain nombre de plantes et fruits comme le coton (95-99% de teneur en cellulose (% de la matière sèche)), le bois, la fibre d'alfa, la banane ... etc.

a) Les Fibres d'Alfa

Le tableau suivant regroupe les rendements obtenus de l'extraction de la cellulose à partir des fibres d'alfa.

Tableau I-1: l'extraction de la cellulose à partir des fibres d'Alfa dans littérature.

Auteurs	Méthodes d'extraction	Année	Teneur en cellulose (% de la matière sèche)
A. Ben Mabrouk et Al	Soxhlet à reflux d'un mélange de solvants composé de toluène/éthanol	2012 [15]	70
Z. Belouadah et Al	L'ébullition et l'évaporation	2014 [16]	58
S. Ben Cheikh et Al	Exfoliation en polyvinyle solution d'alcool (PVA)	2018 [17]	-

b) La Banane

Une autre source naturelle très importante pour l'extraction de la cellulose à partir des déchets de la peau de banane.

Tableau I-2: l'extraction de la cellulose à partir de la peau de banane dans littérature.

Auteurs	Méthodes d'extraction	Année	Teneur en cellulose (% de la matière sèche)
H. Tibolla et Al	Hydrolyse à la xylanase	2014 [18]	58,6
H. Tibolla et Al	Hydrolyse acide	2014 [18]	49.2
K. Harini et Al	Digestion par micro-ondes	2018 [19]	55.48

c) Le Blé :

Le blé est une autre source naturelle intéressante de l'extraction de la cellulose avec une teneur variant entre 81 à 86 %.

Tableau I-3: l'extraction de la cellulose à partir du blé dans littérature.

Chapitre 01 : Etude Bibliographique.....

Auteurs	Méthodes d'extraction	Année	Teneur en cellulose (% de la matière sèche)
U. Qasim et Al	Peroxyde d'hydrogène alcalin	2020 [1]	79
U. Qasim et Al	Chlorite de sodium acidifié	2020 [1]	81,4
B. Yu et Al	Procédé en deux étapes via simplement température variable et concentration de H ₂ SO ₄	2021 [20]	86,8

d) Le Bambou :

Le bambou est une autre source naturelle remarquable d'extraction de la cellulose dont la teneur varie entre de 50 à 73 %.

Tableau I-4: l'extraction de la cellulose à partir du Bambou dans littérature.

Auteur	Méthodes d'extraction	Année	Teneur en cellulose (% de la matière sèche)
A. Ribas Batalha et Al	Auto-hydrolyse (AH) avec le procédé NaOH/AQ	2012 [21]	49,3
J. Wijaya et Al	Hydrolyse acide	2019 [22]	50,67
J. Wang et Al	L'acide nitrique avec du peroxyde d'hydrogène	2020 [23]	73

e) Le Bois :

Ces derniers temps, le **Bois est** devenu une second source naturelle attirante de l'extraction de la cellulose après le coton, le blé et les fibres d'alfa avec une proportion qui variée entre 40-95 %.

Entre **2004** et **2018**, une nouvelle série de biomasse de type nanofibres de cellulose ont été extraites de manière conventionnelle à partir du bois, avec un pourcentage de 57 % [24].

Chapitre 01 : Etude Bibliographique.....

Tableau I-5: l'extraction de la cellulose à partir du bois dans littérature.

Auteurs	Méthodes d'extraction	Année	Teneur en cellulose (% de la matière sèche)
A.R. Wan et Al	Traitements enzymatiques, chimiques et mécaniques	2016 [24]	90-95
P. Kumar et Al		2009 [24]	40-50

III. Les applications

D'après la littérature, il existe plusieurs applications sur l'utilisation de la cellulose et ses dérivés en tant que biomasse dans beaucoup domaines.

Dans le tableau suivant, différentes propriétés et applications des principales formes de dérivés de la cellulose ont été mentionnées dans la littérature présentée.

Dérivés de cellulose	Structure	Propriétés et applications
Cellulose microcristalline	Partie cristalline de la cellulose séparée par hydrolyse acide	- Médicaments (agent de gonflement), - Renfort de matériaux composites
Nanocellulose / microfibrilles (MFC)	Cellulose pressée et affinée	- Films transparents
Cellulose nanocristalline	Préparation par hydrolyse acide à partir de MFC	- Modification des cristaux - Fonctionnalisation - Nanocomposites

- Dans le domaine de la catalyse hétérogène :

La cellulose supporté sur un support solide est l'un des nouveaux matériaux les plus employé dans la catalyse hétérogène verte et rentable tel que les nanoparticule de cellulose@Fe₂O₃ ont été employé en d quantité catalytique dans la synthèse des 3-aminoimidazo[1,2-a]pyridines en utilisant une réaction de condensation de 2-aminopyridine, d'un aldéhyde et d'un isocyanure d'alkyle ou d'aryle en one-pot avec des rendements élevés, Une activité catalytique élevée et une bonne réutilisabilité de catalyseur (schéma 02) [25].

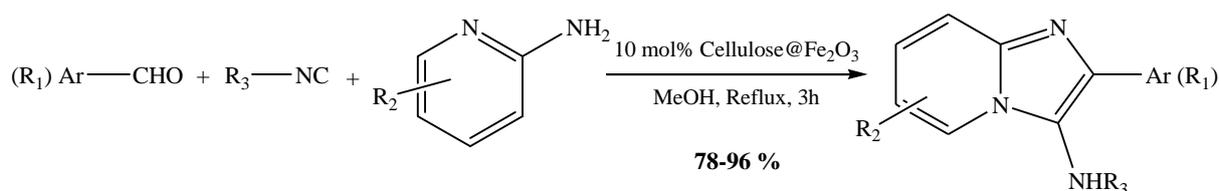


Schéma I-1 : synthèse des 3-aminoimidazo[1,2-a]pyridines en présence de cellulose@Fe₂O₃

Chapitre 01 : Etude Bibliographique.....

Dans d'autres travaux, la cellulose est greffée au chitosane par EDTA (Cs-EDTA-Cell) pour préparer un nouveau nanocatalyseur hétérogène thermiquement stable et qui porte de nombreux sites acides et basiques à la surface. Il est utilisé en tant qu'organocatalyseur multifonctionnel, pour procéder à la synthèse à trois composants de dérivés de 2-amino-4*H*-pyrane à température ambiante dans l'éthanol avec bon rendement et une excellente activité catalytique (schéma 03) [26].

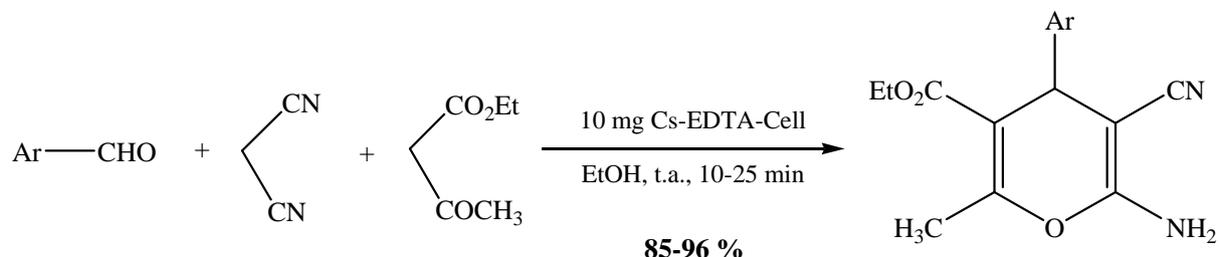


Schéma I-2 : synthèse des 2-amino-4*H*-pyranes en présence de Cs-EDTA-Cell

- Dans la dégradation des déchets des eaux usées :

Les eaux usées dans le monde posent un vrai problème dans leur traitement qui est très coûteux. Vers 70 % des eaux usées sont traitées en moyenne dans les pays à revenu élevé. Or, environ 80 % des eaux usées sont rejetées sans traitement [27].

La cellulose possède une capacité très importante pour résoudre ce problème en adsorbant les colorants cationiques (ex. bleu de méthylène et métaux toxiques) et par flocculant efficace avec une excellente capacité de coagulation-floculation pour la suspension de kaolin avec 99,5% de suppression de la turbidité [12].

- Dans d'autres domaines quotidiens :

Le tableau suivant regroupe d'autres domaines d'applications de la cellulose.

Tableau I-6: domaines d'applications de la cellulose. [28]

Dérivés cellulosiques	Type	Principales applications	Référence(s)
Ether de cellulose	Méthyl-cellulose	Industrie alimentaire, Création de tissus	Dicastillo et al (2016) Nasatto et al (2015) Schutz et al 2017)
	CMC	Création de tissus, Médicaments, Peintures à base d'eau	Capanema et al (2018) Mondal et al (2015) Mousavi et al (2017) Ogyshi et al (2007)

Chapitre 01 : Etude Bibliographique.....

Ester de cellulose	Éthyl-cellulose	Création de tissus, Industrie du papier	Hakulinene (1988) Wang et al (2017)
	Hydroxy-éthyl-cellulose	Cosmétique, solutions de nettoyage	D. Cavagna et al (1989) Kazłowska et al (2018)
	Hydroxy-propyl-cellulose	Création de tissus, technologie des capteurs médicaments	Li et al (2019) Yamada et al (1999) Zhang et al (2019)
	Acétate de cellulose	Industrie de la séparation, Textiles, emballages alimentaires	Dairi et al (2019) Ionita et al (2018) Liakos et al (2018)
	Nitrate de cellulose	Enrobage, peinture, matériaux explosifs	Schoenbein (1849) Shashoua et al (1992) Soylak et al (2002)
	Sulfate de cellulose	Immobilisation/encaps ulation cellulaire, médicaments	Palaninathan et al (2018) Su et al (2019)

Chapitre II : Partie Expérimentale

I. Introduction :

Ce chapitre décrit le protocole expérimental général d'extraction d'acétate de cellulose à partir de coton et la préparation des différents matériaux associés avec MgO, Al₂O₃ basique et KSF, ainsi les différentes techniques de caractérisations et d'analyses de ces matériaux avec leurs appareils.

Une fois l'extraction de l'acétate de cellulose et les différents matériaux préparés sont achevés, la première question qui se pose est comme suit :

« **Le matériau final obtenu est-il de l'acétate de cellulose ?** »

La réponse à cette question, demande plusieurs analyses et caractérisations par différentes méthodes tels que ¹H RMN, ¹³C RMN, IR, DRX et RAMAN.

II. Les méthodes de caractérisations

1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode de choix pour élucider la structure fine des matériaux. Initialement, il n'était utilisé que pour déterminer les structures cristallines. Depuis, d'autres applications ont été développées et aujourd'hui la méthode s'applique non seulement à la détermination de structure mais aussi à de nombreux autres problèmes tels que l'analyse chimique, les mesures de déformation, les études d'équilibres de phases, les mesures granulométriques, c'est-à-dire la détermination de l'orientation des particules. Orientation des cristaux ou de tous les agrégats polycristallins [29].

Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin par **Rigaku -Mini Flex 600** une partie du rayonnement est diffractée selon des angles θ_i bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances d_i entre plans atomiques par la formule de Bragg : $2d_i \sin \theta_i = n\lambda$ [29].

Où :

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident.

n : un nombre entier.

θ_i : angle de Bragg.

d_i : distance réticulaire.

L'analyse a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre RigakuMiniflex600, sous les conditions : 2θ compris entre 5° et 80°, un pas de 0.02°, durée de 5°/min, la tension d'accélération et le courant sont de 40 kV et 15 mA respectivement.



Figure II- 1: Appareil de DRX Rigaku

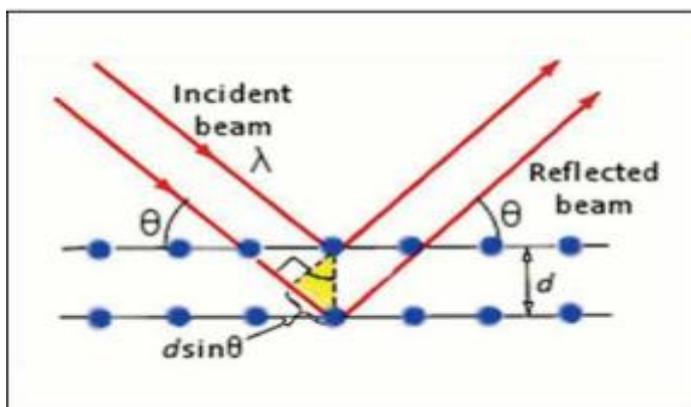


Figure II- 2: principe de la diffraction rayons X

2. Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge est la première technique spectroscopique moderne à trouver une application générale en catalyse. L'application la plus courante de cette technique en catalyse est d'identifier les espèces absorbées et d'étudier comment ces espèces sont chimisorbées à la surface des catalyseurs quel que soit leur état (solide, liquide ou gazeux). De plus, il est utile d'identifier les phases présentes dans l'étape de préparation du catalyseur à partir du précurseur [30].

La spectrométrie IR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge selon la matière analysée. Elle permet par la détection des vibrations caractéristiques de liaison chimique, réaliser une analyse des groupes fonctionnels présents dans le matériau [30].



Figure II- 3: Appareil de la Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier

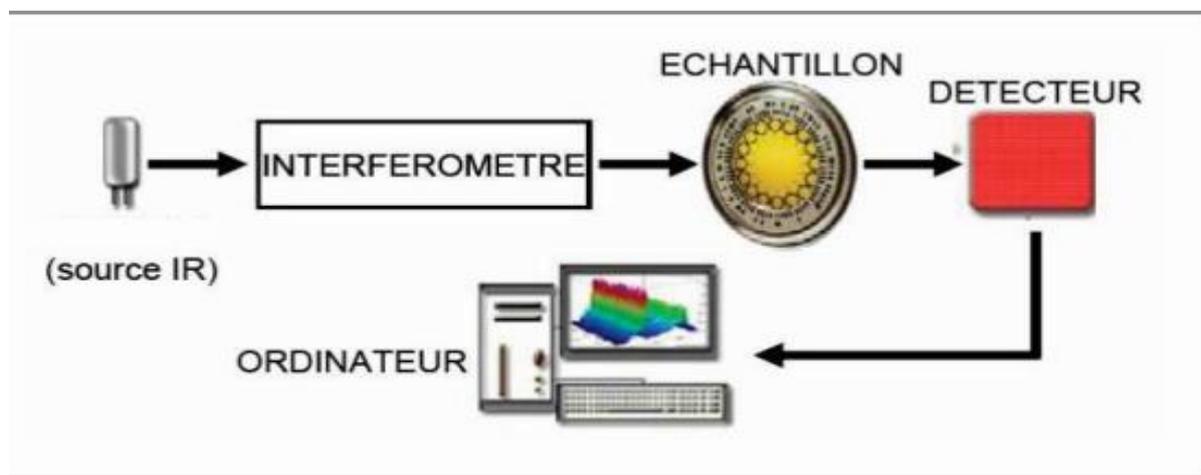


Figure II- 4: Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre a transformé de Fourier (FTIR) de type Agilent Technologies Cary 600 Series piloté par un micro-ordinateur.

Les mesures sont réalisées sur des pastilles de KBr (KBr-poudres de produit à analyser).

Pour la préparation des pastilles nous avons pris une masse \sim de 10^{-3} g de la poudre, préalablement broyée dans un mortier en agate, est intimement mélangée à 0,2 g de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange.

3. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique largement utilisée pour l'analyse de plus de 70 éléments de la classification périodique parfois à l'état de traces.

Chapitre 02 : partie expérimentale

Elle met en jeu des atomes libres à l'état gazeux. C'est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité. On résulte un spectre de raies noires sur un fond clair (Spectre d'absorption) [31].

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solutions. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse [31].



Figure II- 5: Appareil de SAA

La technique met en jeu des atomes libres à l'état de vapeur. L'appareillage va donc produire une vapeur atomique à partir de l'échantillon ce qui induit la destruction de la molécule à analyser, il est ainsi possible de doser simultanément toutes les formes d'un même élément [31].

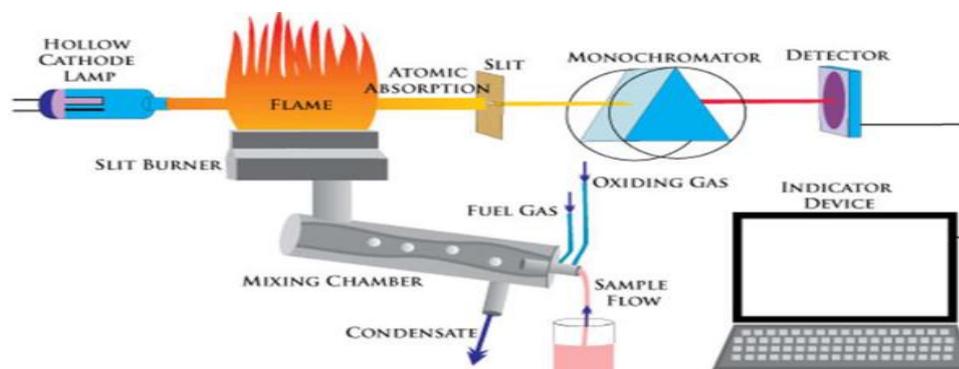


Figure II- 6: Schéma de fonctionnement de la spectroscopie d'absorption atomique de flamme

Chapitre 02 : partie expérimentale

En spectrométrie d'absorption atomique, on mesure l'absorbance selon la Loi de Beer-Lambert : $A = K C A$

A : absorbance (sans unité)

C : Concentration de l'élément

K : Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie

Les résultats de la spectrométrie d'absorption atomique sont obtenus à l'aide d'un spectromètre de marque PerkinElmer du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen (Figure II.5) du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen avec une température de 2400K.

• Dosage des échantillons

Modèle pour $Pb(NO_3)_2$:

Les solutions filles : 20 ppm, 15 ppm, 10 ppm, 5 ppm et 2,5 ppm.

Pour 100 ppm (solution mère) : $M_{Pb} = 207,2 \text{ g/mol}$ & $M_{Pb(NO_3)_2} = 331,2 \text{ g/mol}$

$$C = \frac{100 \times 10^{-3}}{207,2} \times 331,2 \Rightarrow C = 0,158 \text{ g/L}$$

0,158 g de $Pb(NO_3)_2$ \longrightarrow 1 L de solution

0,0158 g \longrightarrow 100 mL de solution

Les volumes prennent pour préparer les solutions filles :

20 ppm	2,0 mL
15 ppm	1,5 mL
10 ppm	1,0 mL
5 ppm	0,5 mL
2,5 ppm	0,25 mL

4. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique permettant de déterminer la structure de composés chimiques (liquides ou solides), de caractériser leur arrangement atomique et d'obtenir des informations sur l'environnement nucléaire (les propriétés des noyaux voisins). Cette méthode analytique est puissante et très efficace et est utilisée à la fois pour les analyses structurales et quantitatives. Le phénomène RMN correspond à l'absorption sélective d'énergie par les noyaux atomiques par leurs moments magnétiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et irradiés par des ondes électromagnétiques. La combinaison d'un appareil puissant avec un ordinateur donne des résultats étonnants [32].

La RMN est principalement utilisée pour déterminer la structure des composés chimiques organiques. Vous pouvez voir la formule structurale et la stéréochimie de la molécule. Il est particulièrement important en chimie organique, biochimie et chimie macromoléculaire

(polymères, gels, matériaux). Il a également été démontré pour la caractérisation de biomolécules et de molécules minérales (verres, céramiques, etc.) et trouve des applications dans l'agroalimentaire (contrôle qualité) et la pharmacie. Enfin, à l'instar de la RMN in vivo, l'imagerie RMN médicale communément appelée (appelée IRM) se développe également fortement aujourd'hui. Selon les principes d'ingénierie, tous les noyaux atomiques doivent avoir une charge rotative connue sous le nom de spin nucléaire (les noyaux sont équivalents à de petits aimants, ils peuvent donc présenter des moments magnétiques nucléaires) [32].

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H , ^{13}C) ont été enregistrés à 60 MHz à l'aide d'un appareil Spinsolve 60. Les produits ont été analysés dans le DMSO ou le chloroforme deutéré.

Les déplacements chimiques (δ_H) sont donnés en partie par million (ppm) et les constantes de couplage (J) en Hertz (Hz).

La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes : s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; q, quadruplet ; m, multiplet, massif. Les données spectrales en RMN 1H sont présentées dans l'ordre : déplacement chimique, nombre de proton, position du proton multiplicité, constantes de couplage.

IV. Mode opératoire

1. Produit & Matériels utilisés

- ❖ Le coton utilisé pour faire l'extraction de la cellulose a été obtenu de la pharmacie (commercial).
- ❖ Montage à reflux (ballon & réfrigérant), des béchers, des tubes, des produits chimiques (tableau 1), des plaques agitatrices,

Tableau -1: Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans l'extraction de l'acétate de cellulose.

Produit chimique	Acide acétique	Acide sulfurique	Anhydride acétique	Coton
Quantité utilisée	40 mL	2,5 mL	60 mL	10 g
Formule	CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	C ₄ H ₆ O ₃	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Masse molaire (g/mol)	60,052	98,079	102,088	-

2. Extraction

Dans un ballon de 500 mL, on introduit la moitié de la quantité de coton 5 g en petites boules, on verse 40 mL d'acide acétique et 0,5 mL d'acide sulfurique. Puis, on ajoute le reste

Chapitre 02 : partie expérimentale

de la quantité du coton 5 g avec les 40 mL d'acide acétique et 2 mL d'acide sulfurique. Le mélange est porté à température de 75 °C pendant 40 min.

On diminue la température jusqu'à la température ambiante, on ajoute 60 mL d'anhydride acétique, la température re-augmente jusqu'à 58 °C lors de l'ajout.

Le mélange est chauffé de nouveau à 70 °C jusqu'à ce que le coton soit disparu totalement pendant environ 1 h. Le milieu est refroidi jusqu'à la température ambiante.

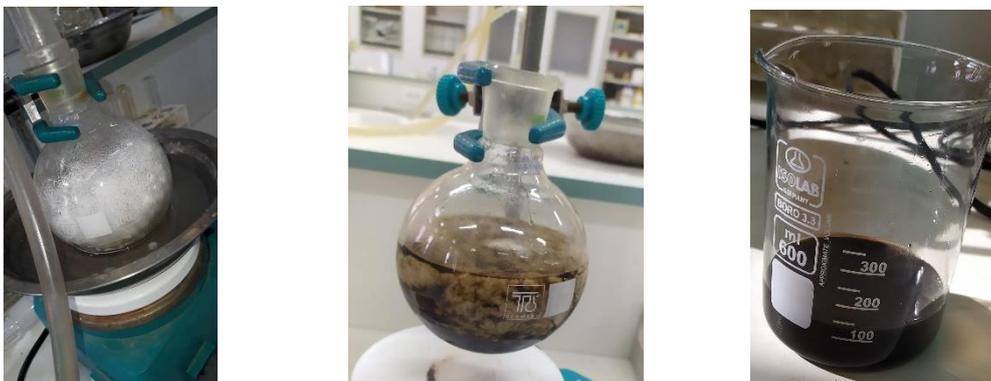


Figure II- 7: Extraction de la cellulose acétate

Après refroidissement, le contenu est versé dans un bécher de 500 mL puis on ajoute 400 mL d'eau froide, un précipité se forme, on le filtre sur un Büchner.

Le produit final (solide) obtenu est séché dans une étuve à 60°C pendant une nuit.

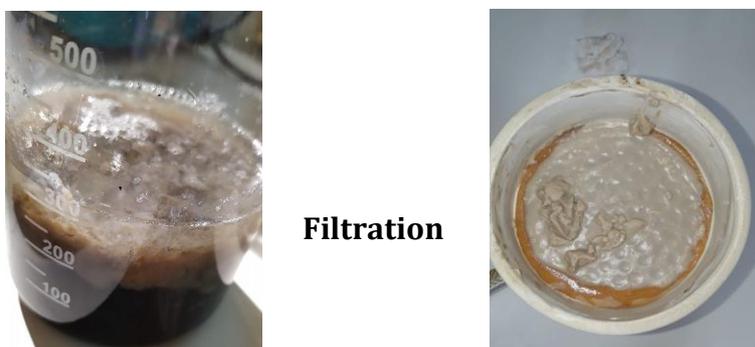


Figure II- 8: Formation de la cellulose acétate

a) Blanchiment

Le produit séché est lavé avec un mélange d'eau et d'eau de javel, filtré sur un Büchner sous vide puis séché une autre fois dans l'étuve pendant une nuit.



Figure II- 9: Etapes de blanchiment

b) Test de solubilité

Après avoir extrait le triacétate de cellulose, le test de solubilité de ce dernier est réalisé dans différents solvants pour mettre en évidence la modification chimique du squelette cellulosique.

Pour cela, dans un tube, on test la solubilité du produit triacétate de cellulose avec les solvants : Acétate d'éthyle, Acétonitrile, Dichlorométhane, Ethanol absolue, Eau.

c) Préparation des matériaux

Dans un bécher contenu 10 mL de dichlorométhane, on mélange 0,5 g de triacétate de cellulose avec 0,5 g de Al_2O_3 basique (ou MgO ou KSF). Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 24 h. Le matériau final obtenu est séché dans une étuve à 60 °C jusqu'à une masse constante.

d) Test d'extraction des métaux

Dans une fiole de 100 mL, on prépare des solutions des métaux (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) de concentration de 10^{-3} M, 10^{-4} M et 10^{-5} M, puis on ajoute une quantité de triacétate de cellulose à différent masse (25, 50, 100 mg). Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant une nuit. Une centrifugation est réalisée pour séparer le solide précipité de la solution ensuite une analyse par SAA est faite pour déterminer la quantité de métal absorbée sur le matériau.

Tableau II-2: Masse des métaux dans 100 mL / 10^{-3} M

	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Pb(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$CuCl_2$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	$Fe(NO_3)_3$
La masse molaire (g/mol)	308,48	331,20	228,99	143,45	280,86	241,86
La masse (g)	0,030	0,033	0,024	0,009	0,028	0,024

Tableau II-3: Masse des métaux pour 10^{-3} M, 10^{-4} M et 10^{-5} M.

	La masse (g) / 10^{-3}M	La masse (g) / 10^{-4}M	La masse (g) / 10^{-5}M
$Pb(NO_3)_2$	0.033	$3.312 \cdot 10^{-3}$	$3.312 \cdot 10^{-4}$
$Fe(NO_3)_3$	0.0241	$2.418 \cdot 10^{-3}$	$2.418 \cdot 10^{-4}$

Chapitre III : Résultat et Discussions

I. Introduction

Ces derniers temps, la pollution des usines qui émettent des déchets de métaux tels que le plomb, le cuivre, le nickel, le cadmium, le zinc ... etc augmente considérablement dans la nature, d'une part. D'autre part, le coût élevé d'extraction de ces produits pousse les chercheurs d'innover de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés. Beaucoup de travaux ont été décrites dans la littérature traitant ce problème d'extraction par des procédés avec différents matériaux.

Tout en basant sur cette bibliographie, nous avons cherchés de trouver des nouveaux matériaux basés sur des sources naturelles avec des coûts bas et des procédés respectueux à l'environnement, pour éliminés certains métaux toxiques.

L'objectif de travail et structurer selon un plan expérimental (figure 01) :

- ❖ Extraction de cellulose-acétate (CA) à partir de coton selon un procédé vert.
- ❖ Caractérisations de ce matériau par les méthodes spectrales et structurales IR, DRX, RMN, ...
- ❖ Préparation des nouveaux matériaux supportés tels que MgO-CA, Al₂O₃-CA, KSF-CA.
- ❖ Application de ces matériaux dans l'extraction de quelque métal tels que Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, ...

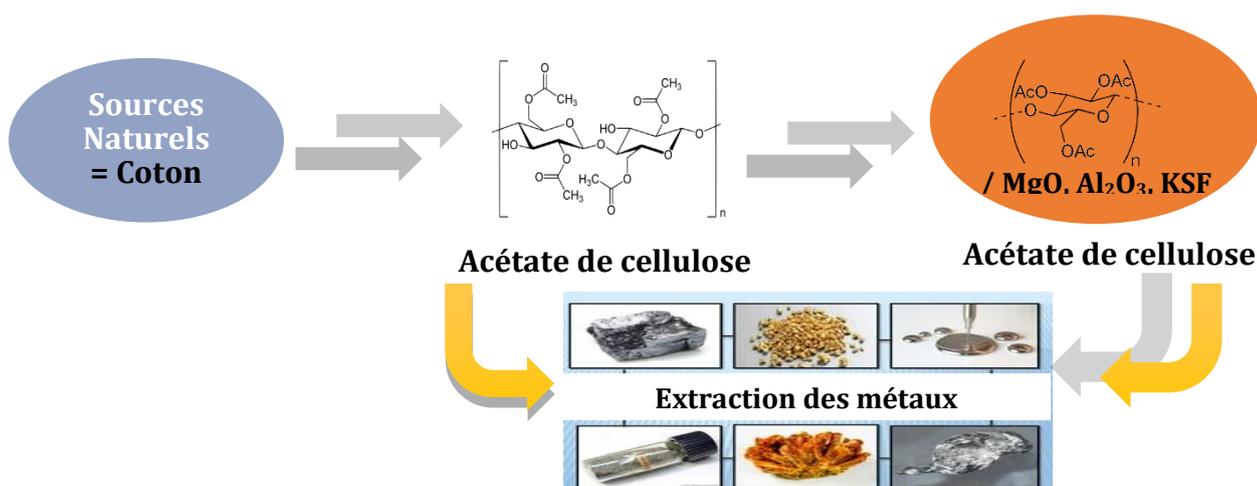


Figure III- 1: structure de plan expérimental

II. Résultats :

1. L'extraction de l'acétate de cellulose (CA)

L'objectif de ces travaux visait l'extraction de cellulose à partir de coton par hydrolyse acide à l'aide d'acide sulfurique. Or, Le coton étant riche en cellulose, il contient 90% de cellulose [33], les 10% restants sont des composants non cellulosiques situés dans les zones les plus extérieures de la couche de fibres, c'est-à-dire principalement dans la cuticule et la primaire paroi cellulaire [34]. Il peut potentiellement être utilisé comme source d'extraction de l'acétate de cellulose, en particulier dans la production de micro composite hydrophile.

Chapitre 03 : Résultat et Discussions.....

Dans notre étude, on a utilisé le coton commercial dans l'extraction de cellulose qui contient un pourcentage élevé (presque 99%) par une extraction simple et facile qui ne nécessite pas beaucoup de produits, pas de grand matériel et moins de temps. Par contre, l'extraction de charpenterie (déchets du bois) nécessite un *soxhlet* qui n'est pas disponible et libre au niveau de notre laboratoire, et demande un mode opératoire lent avec des étapes très compliquées.

Selon la littérature l'extraction de cellulose à partir de coton se fait par plusieurs méthodes tels que :

- **A partir d'une hydrolyse basique :**

Cette méthode est basée sur l'utilisation de la solution basique d'hydroxyde de sodium dans l'eau pendant le traitement de l'extraction de la cellulose à partir du déchet de coton. De même, l'égreneuse de déchets de coton ont été exposé à la vapeur, qui ont été convertis en cellulose microcristalline à l'aide d'un mélange d'acide chlorhydrique/ d'acide sulfurique, puis ce matériau a été blanchi difficile avec du peroxyde d'hydrogène [35]. La cellulose microcristalline qui a résulté avait des propriétés semblables à celle des propriétés commerciales.

- **A partir d'une hydrolyse acide (ce protocole est adopté dans notre extraction) :**

Une autre méthode a été employé dans l'extraction de la cellulose est basé sur le traitement d'une hydrolyse acide.

Le linter de coton a été broyé dans un broyeur et hydrolysé en milieu acide sans aucun prétraitement chimique. Le linter était mécaniquement agité dans une solution aqueuse d'acide sulfurique concentré à 45°C pendant 60 min. La suspension de nano-moustaches a été centrifugée pendant 15 min à 13 000 tr/min dans une centrifugeuse réfrigérée à grande vitesse, et le précipité a été remis en suspension dans de l'eau distillée et dialysé avec de l'eau du robinet jusqu'à ce qu'un pH 6 à 7 soit atteint. Le processus de la centrifugation à la dialyse a été répété trois fois [36].

En se basant sur ce protocole décrit en **2013**, la méthode d'hydrolyse acide a été appliquée avec des adaptations mineures dans notre extraction de la cellulose-acétate à partir du coton commercial. Dans une solution d'acide acétique, on introduit des petites boules de coton commercial avec l'ajout de quelques millilitres d'acide sulfurique. Le mélange est porté à température de 75°C pendant 40 min. Ensuite, On diminue la température jusqu'à la température ambiante, on ajoute d'anhydride acétique. Le mélange est chauffé de nouveau à 70 °C jusqu'à ce que le coton soit disparu totalement pendant environ 1 h. Après refroidissement et le traitement par l'eau, Le résidu solide obtenu est séché dans une étuve à 60°C pendant une nuit.

Le produit final obtenu, après un blanchiment par l'eau de javel, à un aspect d'une poudre beige et brillante avec un rendement massique de 92,2 %.

Chapitre 03 : Résultat et Discussions.....

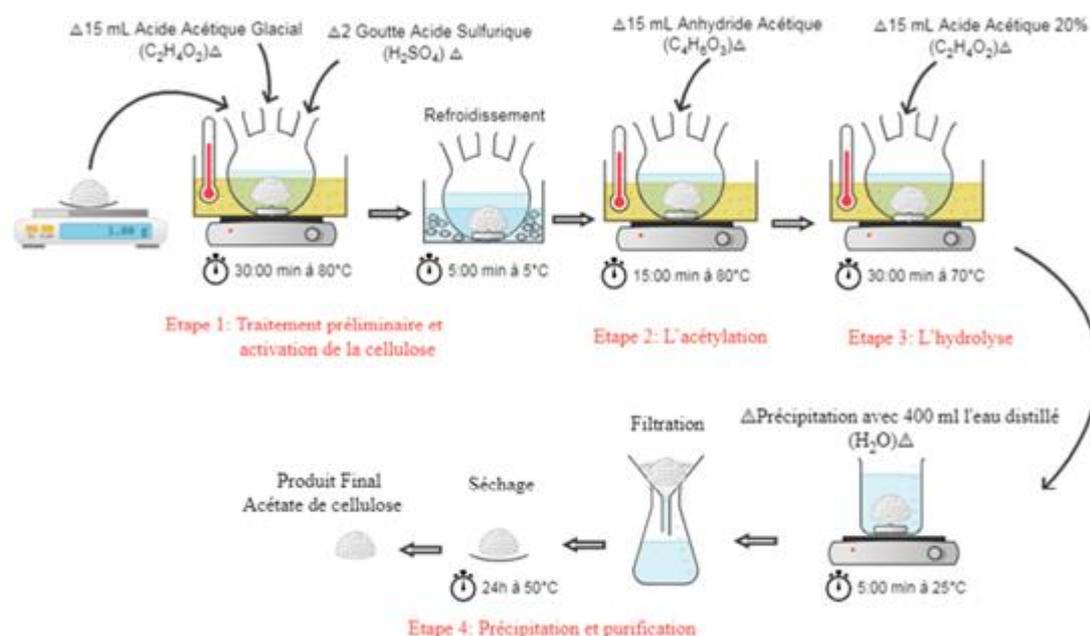


Figure III- 2: Etapes d'extraction de la cellulose-acétate à partir des cotons commerciaux

i. Test de solubilité

Une série de test de solubilité dans différents solvant est réalisé sur le produit final.

Tableau III- 1: Résultats de solubilité de triacétate de cellulose

Solvant	Acétate d'éthyle	Acétonitrile	Dichlorométhane	Ethanol	Eau	DMSO
Résultat de test	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble	Peu soluble

2. Caractérisations de l'acétate de cellulose (CA)

Afin de vérifier la nature de produit final obtenu, est ce que c'est la cellulose protégé (CA) ou non protégé, une série de caractérisation a été réalisé au niveau de laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique, laboratoire de graduation de chimie appliqué du département de chimie-faculté des sciences.

a. FT-IR

Lors d'une analyse par spectroscopie IR à transformée de Fourier de résidu obtenu, l'échantillon a préparé in situ sur des pastilles de KBr (figure 04). Le spectre obtenu après analyse montre ou confirme la disparition presque totale des fonctions d'hydroxyles sur la chaîne de glucose. Ceci est expliqué par : l'intensité faible de la bande de vibration de valence des fonctions alcools dans la région 3 600 et 3 100 cm^{-1} du spectre ainsi représente la présence d'eau dans la fibre. Ceci est approuvé par d'autre recherche décrite dans la littérature de la cellulose [37].

On retrouve également la bande intense caractéristique de la vibration de valence de double liaison non conjugué de C=O à 1754 cm⁻¹. Cette bande n'existe pas pour la cellulose non protégée : il ne peut provenir que des groupements acétates (COCH₃) greffés lors l'extraction par acétylation de la cellulose [38]. Aussi, lorsque la double liaison est sur le groupe alcoxy (-OR) de l'ester, on observe un déplacement vers des valeurs plus élevées comme notre cas. Cependant, une autre bande à 1049 cm⁻¹ caractérisé par la présence unique d'élongation de la liaison C-O en position C₃. Une bande à 1373 cm⁻¹ a été attribuée à la vibration de déformation symétrique C-H dans -C-CH₃ du groupe acétate, une bande caractéristique important pour les glucides structuraux.

Encore, Les bandes inférieurs à 3000 cm⁻¹ sont dus à la vibration d'élongation de symétrie et d'asymétrie C-H du CH₂ aliphatique dans la cellulose acétate [39].

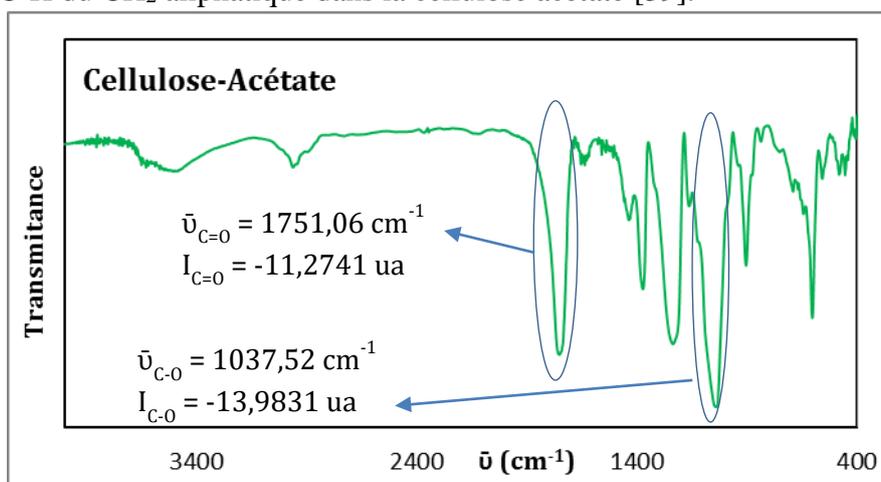


Figure III- 3: Spectre IR de la Cellulose-Acétate

Pour bien confirmer la structure obtenue de ce produit est celle de la cellulose-acétate, un **degré de substitution (DS)** est calculé à partir de l'équation suivante [40] :

$$DS = \frac{WG \cdot 3}{0,7} \quad \text{avec } WG = R \cdot 0,7 \quad \text{et } R = \frac{I_{C=O}}{I_{C-O}} \quad \text{ou } DS = R \cdot 3$$

R : rapport entre Intensité de C=O (I_{C=O}) sur Intensité de C-O (I_{C-O}) ;

WG : Masse calculée par IR

A partir du spectre IR de la cellulose-acétate : **DS** = $\frac{11,2741}{13,9831} \times 3 = 2,42$

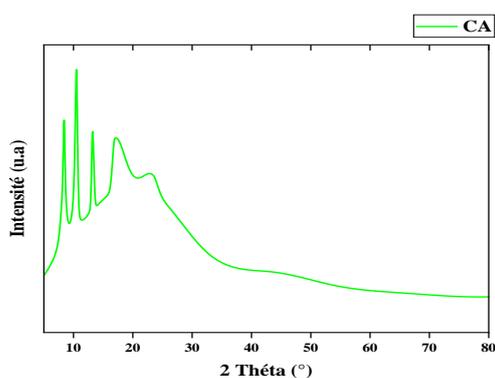
Cette valeur du degré de substitution **DS = 2,42** confirme la structure de cellulose-acétate trois fois acétylée [40] au niveau des hydroxyles en C₂, C₃, C₆ des glucoses).

b. DRX

En se basant sur le diffractogramme de la cellulose décrit dans la littérature, le diffractogramme de DRX du CA obtenu de notre projet montre une diminution et un élargissement des intensités des pics à environ 2θ = 13,00°, 17,40° et 22,5° qui sont affectés aux plans de diffraction de (101), (002) et (040), respectivement. Tandis que l'intensité du pic à 33,5° a disparu correspondant à une caractéristique de la cellulose non protégé. La réduction de la cristallinité par rapport à la cellulose non dérivatisée pourrait être attribuée à la

substitution des groupes hydroxyle par des groupes acétyle. Aussi, les groupes méthyle ont été impliqués dans la faible cristallinité des polyesters substitués. Des nouveaux pics de diffraction allant de 8,0° à 10,46° sont observés, ce qui sont cités comme la principale caractéristique de la cellulose acétylée semi-cristalline et indiquent la génération de désordre lorsque la cellulose a été acétylée [41].

Figure III- 4: Spectre DRX de CA



Pic	2θ de références	2θ mesurable
1	8,00	8,44
2	12,00	10,46
3	13,00	13,22
4	17,40	17,36
5	22,50	22,82

c. RMN

Pour bien confirmé la structure de la cellulose-acétate, une autre analyse spectrale a été réalisé par ¹H RMN et ¹³C RMN.

Le spectre d'¹H RMN montre clairement que le produit obtenu d'extraction de coton correspond à la cellulose-acétate. Le spectre présent plusieurs pics caractéristiques aux différents protons sur le motif glucose et leurs groupements fonctionnels, ce qui confirme la structure de polymère protégé dans le présent travail. Les attributions de ces signaux sont :

- Les pics de déplacement chimique entre 2,25 ppm < δ > 1,75 ppm sont propres aux protons de CH₃ des groupes acétates.
- Les pics de déplacement chimique dans la région δ = 3,25 – 5,25 ppm sont attribués aux protons de motif glucose.

De la même chose, le spectre enregistré pour ¹³C RMN présente aussi les mêmes pics caractéristiques pour la cellulose-acétate, ce qui confirme la structure de ce dernier. Les attributions de ces signaux sont :

- Deux pics à δ = 20,66 ppm et 20,91 ppm son propre au le carbone de CH₃ du groupe acétate.
- Trois pics à δ = 169,44 ppm, 169,89 ppm et 170,36 ppm son propre au le carbone de C=O du groupe acétate.

De la même façon de l'IR, RMNH peuvent déterminer le degré de substitution du tiacétate-cellulose, qui joue un rôle important et fondamental sur les propriétés physico-chimiques de ce composé, selon l'équation décrite par Ahmed El Nembr et ses coll. en 2015 hydroxyle [40] :

$$DS = \frac{7 \cdot I_{acétyl}}{3 \cdot I_{AGU}} = \frac{7 \times 9}{3 \times 7,06} = 2,97 \Rightarrow DS = 2,97, \text{ ce résultat réaffirme toujours l'acétylation du trois}$$

Chapitre 03 : Résultat et Discussions.....

hydroxyle [40] au niveau des carbones C₂, C₃, C₆ des glucoses).

Avec I_{acétyl} : l'intégrale des protons méthyle des groupes acétyle

I_{AGU} : l'intégrale de tous les protons de l'unité anhydroglucose

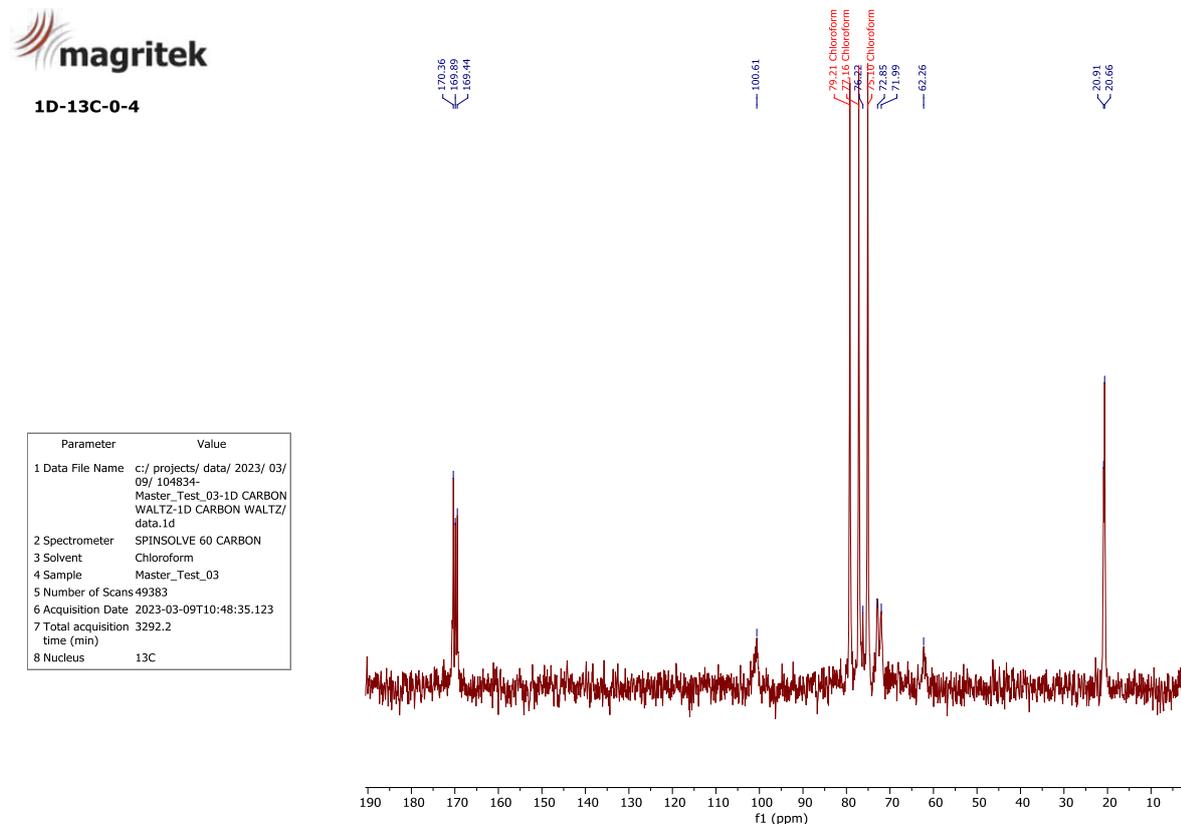
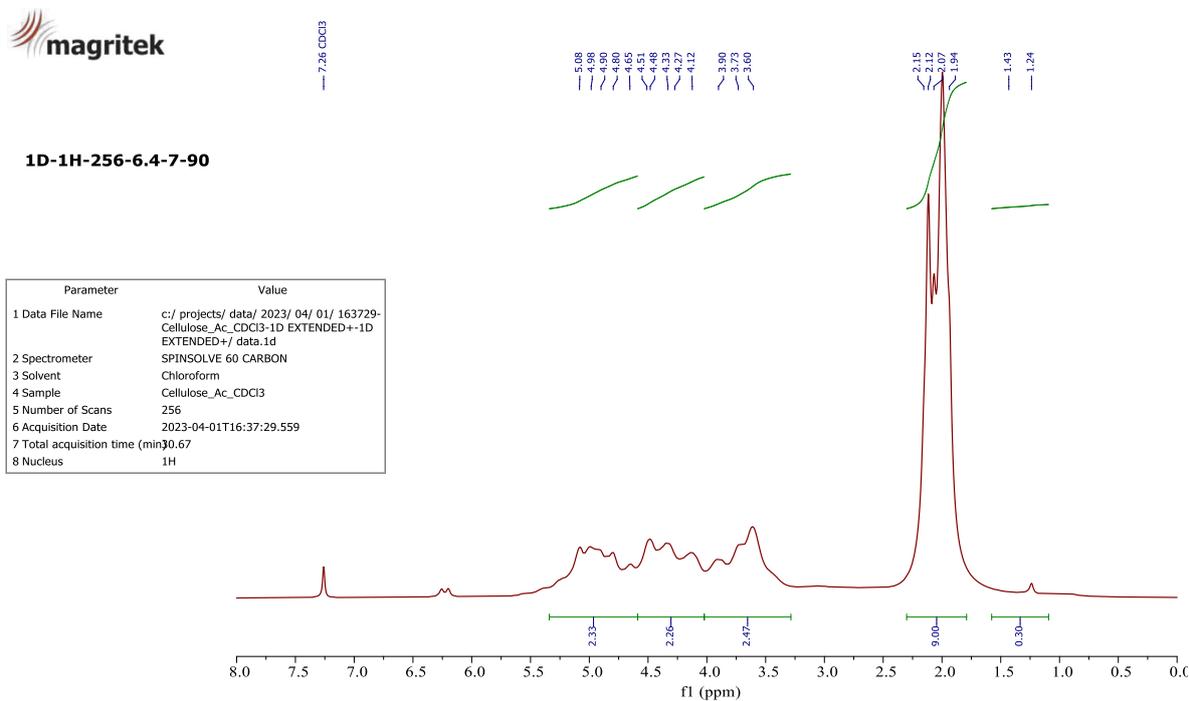


Figure III- 5: Spectre de ¹H RMN et ¹³C RMN

3. Préparation des matériaux MgO-CA, Al₂O₃-CA, KSF-CA

Dans le but d'augmenter l'efficacité de la surface de la cellulose-acétate, de nouveaux matériaux ont été préparé par l'introduction de quelques supports tels que MgO, KSF et Al₂O₃-basique. La préparation de ces matériaux a été faite par un simple mélange massique entre le support et la CA dans une quantité de dichlorométhane à température ambiante pendant une nuitée d'agitation.

Le résidu obtenu est séché à l'air libre puis à l'étuve pendant une nuit à 60°C. Ensuite, une série de caractérisation (IR, DRX ... etc) a été faite.

a) FT-IR

La figure 04 regroupe les spectres d'IR à transformée de Fourier de matériaux préparés, l'échantillon a préparé in situ sur des pastilles de KBr. L'analyse de deux matériaux MgO-CA et KSF-CA montre que les deux supports masquent presque toutes les bandes de la CA, et l'apparition de nouvelles bandes caractérises les deux supports. Ce résultat n'est pas observé chez le troisième support Al₂O₃-basique dont lequel il a toujours l'apparition des bandes de CA.

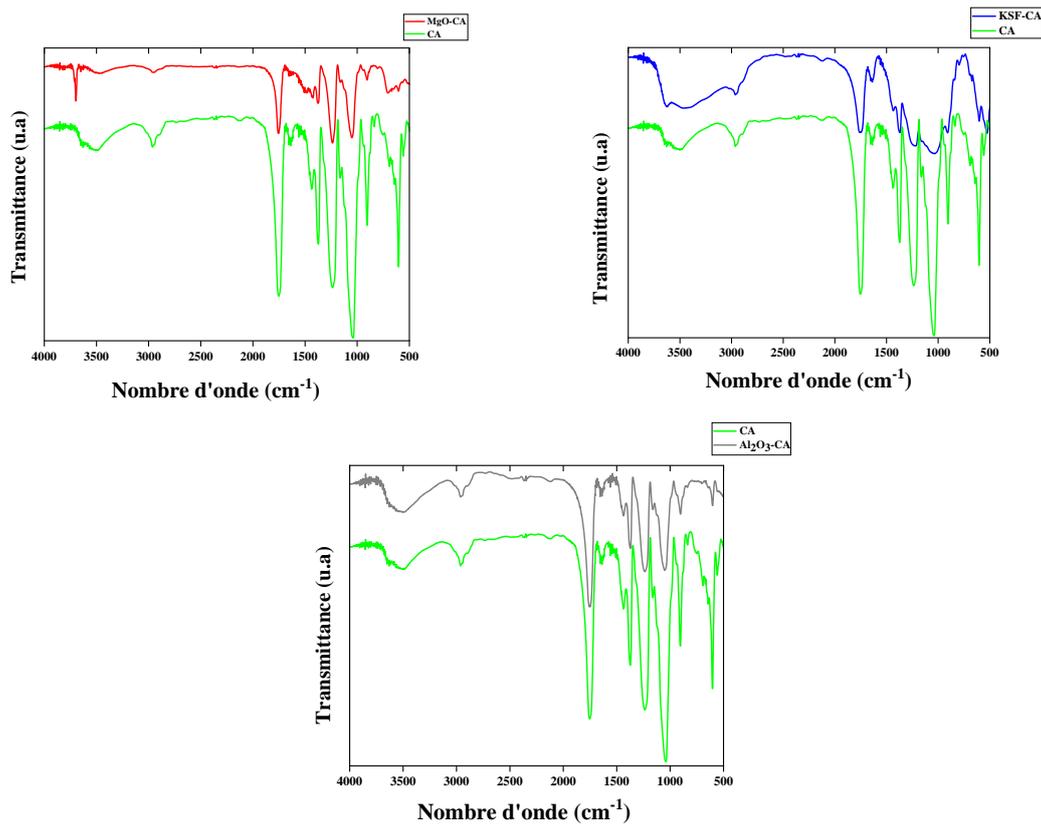


Figure III- 6: Spectres d'IR de matériaux MgO-CA, KSF-CA et Al₂O₃-CA

Les tableaux suivants regroupent les bandes caractéristiques pour chaque matériau.

Tableau III- 2: interprétation de spectre IR de Al₂O₃-CA [42].

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) de référence Al ₂ O ₃	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) mesurés	Les bandes caractéristiques
3200-3700	3621,321	-OH vibration d'étirements qui est liés à Al ³⁺
2750-2990	2965,247	Liaison C-H
915	906,272	Les bandes de vibrations [Al-OH-Al]
472,53	479,243	Vibrations de la bande Al-O
600	604,232	L'oxyde d'Aluminium

Tableau III- 3: interprétation de spectre IR de MgO-CA [43].

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) de référence (MgO)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) mesurés	Les bandes caractéristiques
3461	3696,186	La fréquence d'étirement d'H-O-H
1418	1429,276	Vibrations d'étirement asymétrique et symétrique de carboxylate (O-C=O)
1381	1375,793	La fréquence d'étirement de C=O qui montre la présence d'un cycle
854	908,170	Caractéristique de MgO cubique
433-769	431,819 – 710,628	Vibration de flexion Mg-Oxygène

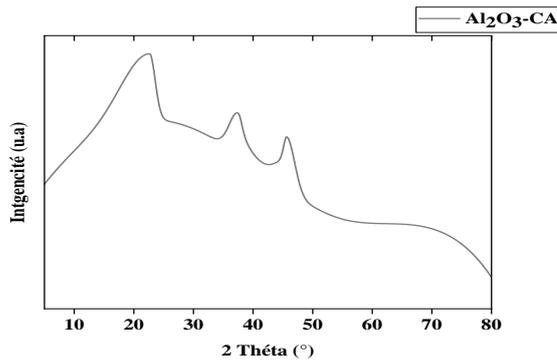
Tableau III- 4: interprétation de spectre IR de KSF-CA [44].

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) de référence (KSF)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) mesurés	Les bandes caractéristiques
3623	3621,307	Al ₂ OH (couche octaédrique)
1636	1631,438	Vibrations de flexion de H ₂ O
1047	1073,520	Vibrations d'élongation asymétriques des tétraèdres SiO ₂
912	901,137	Vibrations de flexion d'Al ₂ OH
795	794,363	Vibration d'étirement des tétraèdres Al(IV)
674	612,970	Vibrations d'étirement asymétriques Si-O-Si
524 - 468	532 – 461	Vibration de flexion d'Al-Si-O

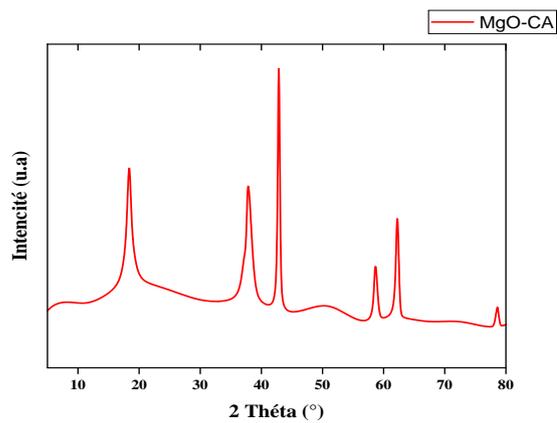
b) DRX

De la même manière, les matériaux préparés sont analysés aussi par DRX.

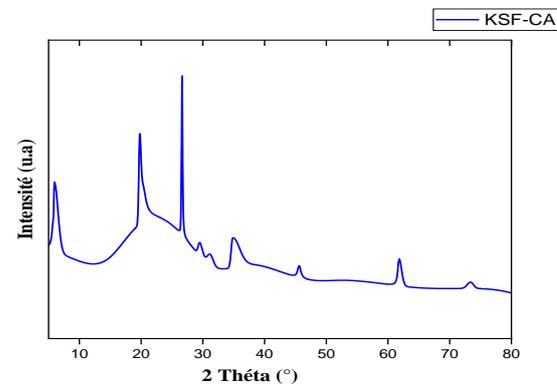
Les diagrammes de DRX sont regroupés dans la figure suivant avec leurs 2θ correspondants.



Pic	2θ de référence Al ₂ O ₃	2θ mesurable
1	31,90	23,04
2	37,30	37,56
3	45,70	45,56



Pic	2θ de référence MgO	2θ mesurable
1	36,63	37,94
2	42,45	42,82
3	61,84	58,88
4	74,11	62,16
5	78,04	78,74



Pic	2θ de référence KSF	2θ mesurable
1	6,00	6,08
2	21,40	19,88
3	26,70	26,62
4	27,40	34,7

Figure III- 7: diffractogramme de DRX de matériaux MgO-CA, KSF-CA et Al₂O₃-CA

A partir de cette figure et ces résultats :

- **Al₂O₃-CA** : Les larges pics du diffractogramme montrent la structure amorphe de l'alumine indiquant une faible cristallinité, les pics de diffraction à $2\theta = 31,9^\circ, 37,3^\circ$ et $45,7^\circ$ qui correspondent aux plans de réflexion (220), (311), (400) respectivement, vérifient la structure de l'alumine [45].
- **MgO-CA** : Le modèle DRX de la poudre de MgO-CA a montré des pics cristallins typiques avec une intensité à 2θ de $36,63^\circ, 42,45^\circ, 61,84^\circ, 74,11^\circ$ et $78,04^\circ$ qui concerne les

plans cristallins de (111), (200), (220), (311) et (222) avec une structure cubique. Cela confirme l'obtention de produit désiré [46].

- **KSF-CA :** Le diffractogramme présente un pic à $2\theta = 6,0^\circ$, correspondant au plan (001) du groupe argilo-minéral smectite associé qui indique la présence du groupe des smectites (S). Le matériau préparé a montré une forte réflexion correspondant à ($2\theta = 26,7^\circ$) et un mineur à ($2\theta = 27,4^\circ$), suggérant que le quartz (Q) était le minéral prédominant en eux. Le reflet de la smectite apparaît à $2\theta = 21,4^\circ$, suggérant une réflexion d (003). Le pic argileux-minéral correspondant d'un groupe de smectites était plus prononcé dans les argiles naturelles que dans les argiles acides. [47]

4. Application de la cellulose-Acétate et de matériaux dans l'adsorption des métaux (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}).

Après l'identification de la cellulose-acétate (CA) et les matériaux MgO-CA, Al_2O_3 -CA et KSF-CA par les méthodes de caractérisations, une étude d'évaluation de ces dernières dans l'adsorption des métaux lourds et d'autres a été accomplie, d'où l'intérêt de disposer d'une méthode d'analyse ou d'extraction simple de ces métaux par un dosage par SAA.

L'étude a été faite sur quelques métaux tels que Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} selon un protocole expérimental décrit dans le chapitre 02. L'expérience est faite après un mélange entre une solution de sel de métal de trois concentrations différentes (10^{-3} M, 10^{-4} M et 10^{-5} M) avec une quantité de différente masse (25, 50, 100 mg) de CA ou de matériaux préparés MgO-CA, Al_2O_3 -CA et KSF-CA sous une agitation douce pendant une nuit à température ambiante du laboratoire.

Une fois le temps est échoué, une centrifugation est réalisée pour séparer le solide précipité de la solution, ensuite un dosage ou une analyse par SAA est faite pour déterminer la quantité de métal adsorbée sur le matériau.

Les résultats des analyses SAA sur l'extraction de certains métaux par l'acétate de cellulose et les matériaux préparés à différentes masses (25, 50, 100 mg) et concentrations (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M) sont regroupés dans les schémas suivant (Figure III- 8, Figure III-9).

Dans cette partie d'étude de la spectroscopie d'absorption atomique SAA, les résultats obtenus est permis de dire que l'utilisation de l'acétate de cellulose également les matériaux (MgO-CA, Al_2O_3 -CA et KSF-CA) conclure un effet positif sur l'extraction de certains métaux.

La quantité de CA ajouté aux solutions par différents masses adsorbe les traces des métaux selon le type de métal (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}).

- Le cadmium (Cd^{2+}) a été parfaitement adsorbé par le CA dans les trois masses ; Notamment pour le cuivre (Cu^{2+}) et le nickel (Ni^{2+}) une faible extraction a été obtenue par rapport à la quantité de cadmium extrait.
- L'adsorption de fer (Fe^{3+}) à 10^{-3} M, 10^{-5} M donne des bons résultats en générale et spécialement avec les 100 mg pour les deux matériaux : à 10^{-3} M de KSF-CA et 10^{-5} M

Chapitre 03 : Résultat et Discussions.....

de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CA}$, contrairement à 10^{-4} M, l'extraction de fer a été augmentée à différents teneur de CA, MgO-CA et KSF-CA

- Le test d'extraction de Pb^{2+} par ces matériaux a donné des résultats inexplicables, ce qui nous a poussés d'enlever cette partie de métal.

On résume que le triacétate-cellulose et surtout avec le MgO donne un bon résultat pour l'extraction de ces métaux étudiés.

Figure III- 8: Résultats SAA 10^{-3} CA :(1) $\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -(2) $\text{Cd (NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -(3) $\text{Cu (NO}_3)_2$ -(4) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

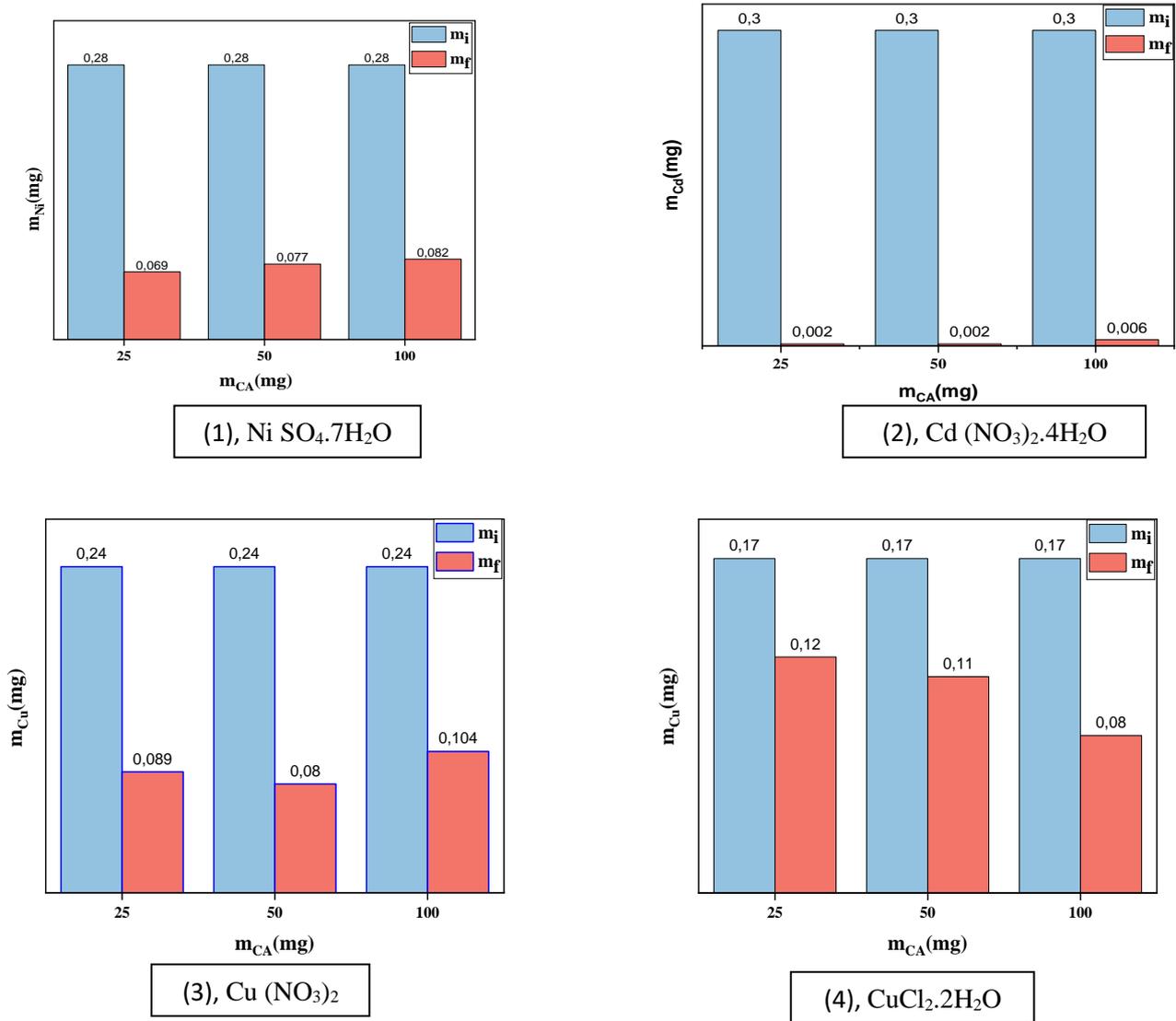
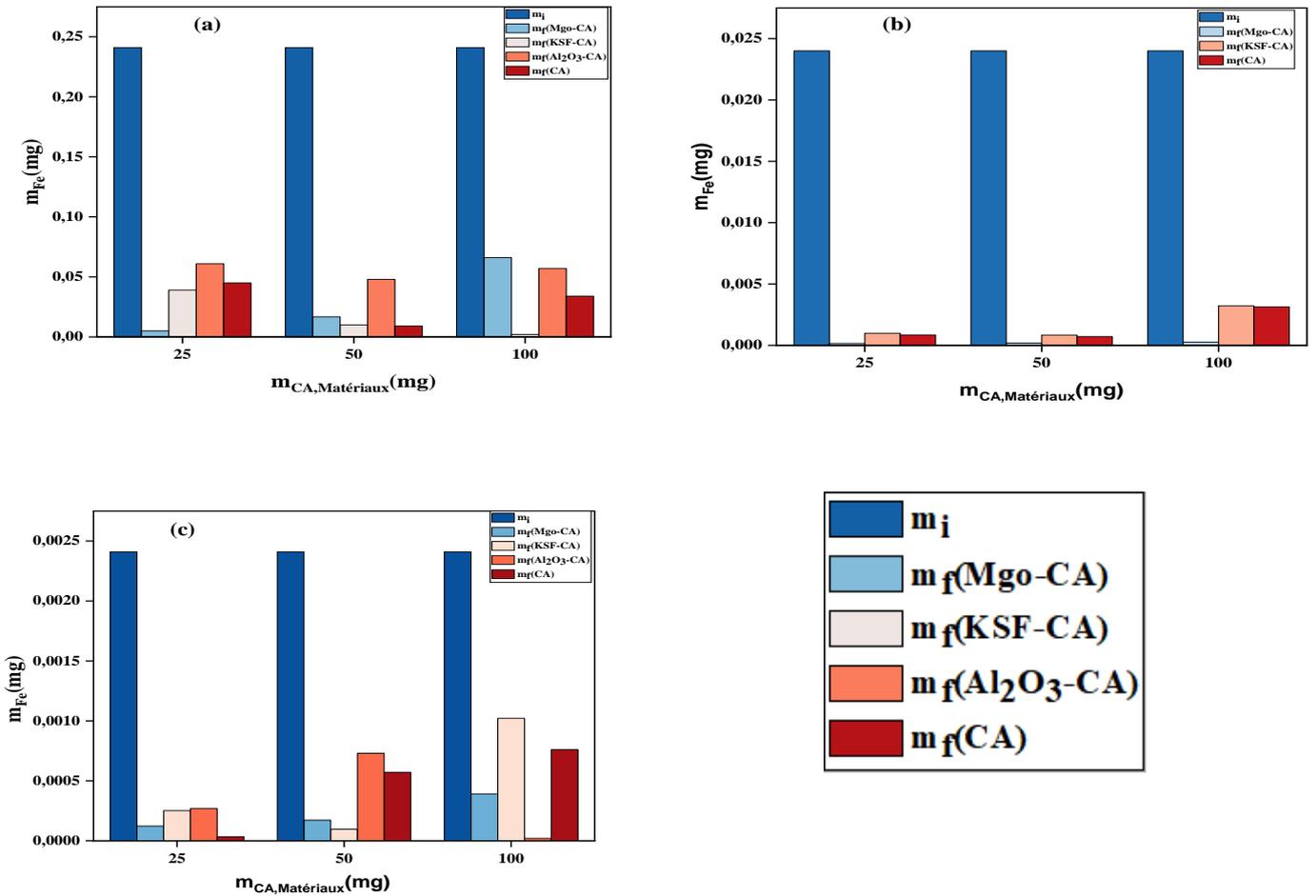


Figure III-9 : Résultats SAA Fe (NO₃)₃ (a) 10⁻³ (b) 10⁻⁴, (c) 10⁻⁵ avec les matériaux (MgO-CA, KSF-CA, Al₂O₃-CA).



Conclusion générale

Conclusion générale.....

Dans ce projet de fin d'étude de master de chimie appliquée, nous avons pu réaliser l'extraction de la cellulose sous sa forme protégée acétate de cellulose à partir du coton commercial selon un procédé modifié et qui respecte certains critères de la chimie verte, en utilisant l'anhydride acétique en tant qu'un agent acétylant en présence d'acide sulfurique et d'acide acétique à 70 °C. Ce procédé permet d'obtenir un rendement massique de C-A de 92,2 %.

L'ensemble des caractérisations sur l'ester de cellulose réalisée donnent des résultats cohérents qui permettent d'établir des conclusions claires sur la structure :

- ✓ Un degré de substitution de $DS = 2,97$ (RMN^{1H}) & $DS = 2,42$ (IR) selon l'analyse utilisé, confirme la structure de cellulose-acétate trois fois acétylée au niveau des hydroxyles.
- ✓ Infra-rouge a permis de démontrer la disparition presque totale des fonctions hydroxyles sur la chaîne cellulosique.
- ✓ La RMN ^{1H} et ^{13C} est en accord avec la structure préconisée.
- ✓ DRX a révélé que le polymère est un polymère amorphe.

La modification de l'ester de la cellulose préparé dans ce travail a fait l'objet de la préparation de trois matériaux par l'ajout des différents supports solide tels que MgO, KSF et Al₂O₃-basique selon une préparation simple et facile. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Infra-Rouge (IR).

Une étude d'évaluation de ces matériaux a été faite par l'extraction de quelques métaux tels que Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ par le phénomène d'adsorption. Les résultats obtenus ont été analysés par spectroscopies d'absorption atomique qui nous amènent à conclure qu'il y a une bonne adsorption de Cd²⁺ et de Fe²⁺ vis-à-vis le polymère d'ester extrait et les matériaux préparés ; cette conséquence est moins observée chez les deux autres métaux le Ni²⁺ et le Cu²⁺. Ce résultat présente une implication environnementale à l'extraction de quelques métaux, ce qui constitue une contribution à la recherche de solution sur la problématique liée à la pollution.

Néanmoins, La grande diversité des substrats cellulosiques disponibles, leur diversité morphologique et les nombreuses possibilités de variation de structure laisse espérer un grand nombre d'applications potentielles ou la recherche de spécificités nouvelles. De nombreux aspects restent à clarifier afin de compléter cette étude. Notamment, l'extraction de la cellulose à partir d'autre source naturelle ou des déchets tels que la peau de banane, cire de bois ... etc n'a été pas exploré au cours de cette étude vue la disponibilité de matériels.

A la lumière des conclusions tirées à partir de notre travail nous envisageons dans un avenir proche à la chimie verte.

Références Bibliographiques

Références

- [1] U. Qasim, F. Jamil, A.a.H. Al-Muhtaseb, S. Rafiq, M. Ali, M.B. Khan Niazi, N.M. Ahmad, S. Ullah, A. Mukhtar and S. Saqib, *Advances in Polymer Technology*, 2020 (2020) 1.
- [2] P.C. Ani, P.U. Nzereogu, A.C. Agbogou, F.I. Ezema and A.C. Nwanya, *Applied Surface Science Advances*, 11 (2022) 100298.
- [3] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink and A. Bohn, *Angewandte chemie international edition*, 44 (2005) 3358.
- [4] M.I.H. Mondal, *Cellulose and Cellulose Derivatives: Synthesis, Modification and Applications*, Nova Publishers, 2015.
- [5] S. Eyley and W. Thielemans, *Nanoscale*, 6 (2014) 7764.
- [6] Y. Habibi, H. Chanzy and M.R. Vignon, *Cellulose*, 13 (2006) 679.
- [7] S. Pérez and K. Mazeau, *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*, 2 (2005).
- [8] S. Pérez, *Structure et morphologie de la cellulose*, l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France, (2000).
- [9] H. Seddiqi, E. Oliaei, H. Honarkar, J. Jin, L.C. Geonzon, R.G. Bacabac and J. Klein-Nulend, *Cellulose*, 28 (2021) 1893.
- [10] S. Berlioz, *Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites*, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [11] L. Valentine, *Journal of Polymer Science*, 27 (1958) 313.
- [12] H. Tayeb, *ACETATE DE CELLULOSE, SYNTHÈSE, PROPRIETES ET APPLICATIONS MEMOIRE DE MASTER*, 2013.
- [13] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze and W. Wagenknecht, *Comprehensive cellulose chemistry. Volume 1: Fundamentals and analytical methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [14] G. Français d'études, *Modifications, Applications*, 13 (2000).
- [15] A.B. Mabrouk, H. Kaddami, S. Boufi, F. Erchiqui and A. Dufresne, *Cellulose*, 19 (2012) 843.
- [16] Z. Belouadah, A. Ati, M. Rokbi, A. Bezazi and A. Imad, *Journal of Materials, Processes and Environment*, 2 (2014) 51.
- [17] S. Ben Cheikh, R. Ben Cheikh, E. Cunha, P.E. Lopes and M.C. Paiva, *Plastics, Rubber and Composites*, 47 (2018) 297.
- [18] H. Tibolla, F.M. Pelissari and F.C. Menegalli, *LWT-Food Science and Technology*, 59 (2014) 1311.
- [19] A.L.R. Costa, A. Gomes, H. Tibolla, F.C. Menegalli and R.L. Cunha, *Carbohydrate polymers*, 194 (2018) 122.
- [20] B. Yu, G. Fan, S. Zhao, Y. Lu, Q. He, Q. Cheng, J. Yan, B. Chai and G. Song, *Applied Biological Chemistry*, 64 (2021) 1.
- [21] L.A. Ribas Batalha, J.L. Colodette, J.L. Gomide, L.C. Barbosa, C.R. Maltha and F.J. Borges Gomes, *BioResources*, 7 (2012).
- [22] C.J. Wijaya, S. Ismadji, H.W. Aparamarta and S. Gunawan, *Heliyon*, 5 (2019) e02807.
- [23] J. Wang, X. Li, J. Song, K. Wu, Y. Xue, Y. Wu and S. Wang, *Nanomaterials*, 10 (2020) 943.
- [24] J. Pennells, I.D. Godwin, N. Amiralian and D.J. Martin, *Cellulose*, 27 (2020) 575.
- [25] A. Shaabani, H. Nosrati and M. Seyyedhamzeh, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 3719.
- [26] N. Rostami, M.G. Dekamin, E. Valiey and H. Fanimoghadam, *Scientific Reports*, 12 (2022) 8642.
- [27] U. Water, *Place de Fontenoy*, 75352 (2017).
- [28] O. Nechyporchuk, M.N. Belgacem and J. Bras, *Industrial Crops and Products*, 93 (2016) 2.
- [29] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Hermès, 2002.

Références

- [30] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh and J. Sfez, *Méthodes Spectroscopiques pour la chimie organique*, Masson, 1997.
- [31] M. Pinta and G. Barroin, *Spectrométrie d'absorption atomique*, Masson Paris, 1971.
- [32] J. Keeler, *Comprendre la RMN*, PPUR Presses polytechniques, 2015.
- [33] T. Topalovic, V.A. Nierstrasz, L. Bautista, D. Jovic, A. Navarro and M.M. Warmoeskerken, *Cellulose*, 14 (2007) 385.
- [34] V.W. Tripp, A.T. Moore and M.L. Rollins, *Textile Research Journal*, 21 (1951) 886.
- [35] F.A. Agblevor, M.M. Ibrahim and W.K. El-Zawawy, *Cellulose*, 14 (2007) 247.
- [36] J.P.S. Morais, M. de Freitas Rosa, L.D. Nascimento, D.M. Do Nascimento and A.R. Cassales, *Carbohydrate polymers*, 91 (2013) 229.
- [37] A. Céline, O. Gonçalves, F. Jacquemin and S. Fréour, *Revue des composites et des matériaux avancés*, 24 (2014) 81.
- [38] J.-S. Park and E. Ruckenstein, *Carbohydrate polymers*, 46 (2001) 373.
- [39] H.M. Shaikh, A. Anis, A.M. Poulouse, S.M. Al-Zahrani, N.A. Madhar, A. Alhamidi, S.H. Aldeligan and F.S. Alsubaie, *Molecules*, 27 (2022) 1434.
- [40] A. El Nemr, S. Ragab, A. El Sikaily and A. Khaled, *Carbohydrate polymers*, 130 (2015) 41.
- [41] X. Sun, C. Lu, W. Zhang, D. Tian and X. Zhang, *Carbohydrate polymers*, 98 (2013) 405.
- [42] S.A. Naayi, A.I. Hassan and E.T. Salim, *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 11 (2018) 1.
- [43] M.H. Zahir, M.M. Rahman, K. Irshad and M.M. Rahman, *Nanomaterials*, 9 (2019) 1773.
- [44] Z.B. Molu and K. Yurdakoç, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (2010) 50.
- [45] J. El Gaayda, R.A. Akbour, F.E. Titchou, H. Afanga, H. Zazou, C. Swanson and M. Hamdani, *Groundwater for Sustainable Development*, 12 (2021) 100540.
- [46] N.K. Nga, N.T.T. Chau and P.H. Viet, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5 (2020) 65.
- [47] R.A. Villegas, M.R. de Aguiar, M. Mattos, A.W. Guarino, L.M. Barbosa and L.C.F. Assumpção, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 (2004) 150.

المخلص: الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو استخلاص السليلوز على شكل الإستر من القطن عبر عملية الأسترة باستخدام أنيدريد الخل كعامل أسيتيل في وجود حامض الكبريتيك وحامض الأسيتيك عند 70 درجة مئوية ، والتي تم الحصول على مردودية الكتلية منها. 92.2 %.

بعد ذلك تم وضع هذا الإستر على حوامل مختلفة مثل MgO و KSF و Al₂O₃-basic ، عدة تحاليل أجريه على هذه المواد مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) ، الأشعة السينية (XRD) ، الرنين المغناطيسي النووي ليعطيه درجة الاستبدال DS = 2.97 (IR) & DS = 2.42 (NMR¹H).

تم عمل دراسة تقييمية عن طريق استخلاص بعض المعادن مثل Cd²⁺ ، Ni²⁺ ، Cu²⁺ ، Fe²⁺ بظاهرة الامتصاص الذي قادنا التحليل بواسطة التحليل الطيفي للامتصاص الذري إلى استنتاج أن هناك امتصاصاً جيداً لـ Cd²⁺ و Fe²⁺ مقابل بوليمر الإستر المستخرج والمواد المحضرة ؛ هذه النتيجة أقل ملاحظة في المعدنين الآخرين Ni²⁺ و Cu²⁺.

الكلمات المفتاحية: ثلاثي أسيتات السليلوز، أنهيدريد الخل، الامتصاص، المعادن السامة

Résumé : L'objectif principal de cette étude est basé sur l'extraction de la cellulose sous la forme ester à partir du coton via un procédé d'estérification en utilisant l'anhydride acétique comme agent acétylant en présence d'acide sulfurique et d'acide acétique à 70 °C, dont le rendement massique obtenu est de l'ordre de 92,2%. Puis la supporté sur différents supports tels que MgO, KSF & Al₂O₃-basique. Un bon accord entre les différentes techniques de caractérisations utilisées pour quantifier le degré de substitution (DS = 2,97 (RMN¹H) & DS = 2,42 (IR)) et la structure obtenue (diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infra-Rouge (IR) ainsi par RMN (¹H & ¹³C) a pu être observé.

Une étude d'évaluation a été faite par l'extraction de quelques métaux tels que Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ par le phénomène d'adsorption. L'analysé par spectroscopies d'absorption atomique nous conduisent à conclure qu'il y a une bonne adsorption de Cd²⁺ et de Fe²⁺ vis-à-vis le polymère d'ester extrait et les matériaux préparés ; cette conséquence est moins observée chez les deux autres métaux le Ni²⁺ et le Cu²⁺.

Mots clés : triacétate de la cellulose, l'anhydride acétique, adsorption, métaux.

Abstract: The main objective of this study is based on the extraction of cellulose in the ester form from cotton via an esterification process using acetic anhydride as acetylating agent in the presence of sulfuric acid and acetic acid at 70° C, of which the mass recovery obtained is of the order of 92.2%. Then supported on different supports such as MgO, KSF and Al₂O₃-basic. A good agreement between the different characterization techniques used to quantify the degree of substitution (DS = 2.97 (¹H NMR) & DS = 2.42 (IR)) and the structure obtained (X-ray diffraction (XRD), Infra spectroscopy -Red (IR) as well by NMR (¹H & ¹³C)) could be observed.

An evaluation study was made by the extraction of some metals such as Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ by the phenomenon of adsorption. The analysis by atomic absorption spectroscopy lead us to conclude that there is a good adsorption of Cd²⁺ and Fe²⁺ vis-à-vis the extracted ester polymer and the prepared materials; this consequence is less observed in the two other metals Ni²⁺ and Cu²⁺.

Keywords: Cellulose triacetate, acetic anhydride, adsorption, metals