

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique

Par : kina messaouda

THEME

Extraction et analyse physico-chimique de la cellulose

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

<i>M. Gherib Abed Aziz</i>	<i>Pr.</i>	<i>Président</i>
<i>M. Taouti Mohamed B.A</i>	<i>Pr.</i>	<i>Examineur</i>
<i>Melle Batana Fatima Zohra</i>	<i>MCA</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M. Saïdat Boubakeur</i>	<i>Pr.</i>	<i>Encadrant</i>

Année Universitaire 2022/2023

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire Physico-Chimie des Matériaux (LPCM) sous la direction de Monsieur Taouti Med BenAbdAllah qu'il trouve ici tous mes remerciements et respects.

Je suis très reconnaissante à mon directeur de mémoire monsieur le professeur **Saïdat Boubakeur**, qui a mené ce projet avec une grande rigueur scientifique, pour sa patience, ses conseils et sa grande disponibilité lors de la rédaction de ce mémoire, ainsi que pour le temps qu'il a eu la gentillesse d'y consacrer.

Je tiens également à exprimer mon respect et mes remerciements aux membres de jury :

Je remercie monsieur le professeur **Gherib A.Aziz** d'évaluer ce travail, et qui nous a fait L'honneur de présider ce jury.

Je remercie monsieur le professeur **Taouti Med BenAbdAllah** qui a consacré son temps pour examiner mon travail

Je remercie Melle Dr. **Batana F.Zohra** pour avoir accepté d'examiner ce modeste mémoire.

Je tiens également à remercier monsieur Monsieur Faidjel Brahim l'ingénieur de laboratoire de m'avoir fourni tout le matériel dont j'avais besoin.

Je remercie aussi tous mes collègues de la promotion 2021/2022 et les étudiants de master et je leur souhaite beaucoup de réussite.

Finalement, je tiens à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Un grand merci à tous.

Dédicaces

الحمد لله الذي وفقنا لثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتي هذه ثمرة الجهد و النجاح بفضل الله تعالى

مهداتنا ل:

الى سندي في هذه الحياة ومصدر

الامان الذي استمد منه قوتي

الى نور عيني وحظي الجيد وفوزي وفخري

الى بهجة ايامي وظلي وجناحي وآمالي كلها

الى أبي الحبيب

الى من كانت الداعم الاول لتحقيق طموحاتي الى من كانت ملجأ يدي اليمنى في هذه المرحلة الى من ابصرت بها

طريق حياتي واعتزازي بذاتي الى القلب الحنون الى من كانت دعواتها تحيطني

اليك أمي الحبيبة

الى الأيادي الطاهرة التي ازلت من طريقي أشواك الفشل الى من ساندوني عند ضعفي وساقوني بالحب

الى من رسمولي المستقبل بخطوط من الثقة والحب

اليكم اخواتي (صليحة عقيلة سوريا) واولادهم (ادم طه سناء معز إسحاق محمد) وأزواجهم

(شيخ عبد الرحمان اشرف)

الى من اخذ بيدي نحو ما اريد, واعاد ألي ثقتي بقدرتي على التقدم اليك بلال

الى جميع صديقاتي (فطيمة)

الى كل من ساندني ولو بالدعاء.

Sommaire

INTRODUCTION DÉTAILLÉE	9
I. LE PAPIER	10
<i>I.1. Définition.....</i>	<i>10</i>
<i>I.2. La fabrication de papier.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3. Fabrication de la feuille du papier</i>	<i>11</i>
II. CELLULOSE.....	11
<i>II.1. Définition.....</i>	<i>11</i>
<i>II.2. Structure.....</i>	<i>11</i>
<i>II.3. La Micro cellulose.....</i>	<i>12</i>
<i>II.4. Nano cellulose</i>	<i>13</i>
<i>II.5. Acétate de cellulose.....</i>	<i>13</i>
<i>II.6. Utilisation de la cellulose</i>	<i>14</i>
<i>II.7. Les sources</i>	<i>15</i>
III. LA PECTINE.....	16
<i>III.1. Application de la pectine</i>	<i>17</i>
IV. L'AMIDON.....	17
IV.1. DÉFINITION	17
<i>IV.2. la source.....</i>	<i>18</i>
<i>IV.3. utilisation</i>	<i>18</i>
V. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	18
V.1. EXTRACTION DE LA CELLULOSE	18
<i>V.1.1. La matière</i>	<i>18</i>
<i>V.1.2. Equipement et réactifs utilisés</i>	<i>18</i>
<i>V.1.3. Méthode utilisée.....</i>	<i>19</i>
<i>V.1.4. Méthode d'extraction.....</i>	<i>20</i>
V.2. MODIFICATION DE LA CELLULOSE.....	21
<i>V.2.1. Acétate de cellulose</i>	<i>21</i>
V.3. L'élaboration Biofilm cellulose-amidon	23

V.4.	EXTRACTION DE LA PECTINE	24
V.4.1.	Matériel végétal	24
V.4.2.	Méthode d'extraction.....	25
V.5.	MEMBRANE DE PECTINE	26
VI.	LA CARACTÉRISATION	26
VI.1.	SPECTROMÉTRIE FTIR	26
VI.2.	LA SPECTROSCOPIE UV	27
VI.3.	MICRO CALORIMÉTRIE	27
VII.	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	28
VII.1.	RENDEMENT DE L'EXTRACTION	28
VII.2.	ANALYSE FTIR.....	28
VII.3.	L'ANALYSE DE SPECTROSCOPIE UV	34
VII.4.	ANALYSE CALORIMÉTRIE	35
	INTERPRÉTATION DES THERMOGRAMMES	36
VIII.	ESTIMATION DU COÛT DE PRODUCTION DE LA CELLULOSE ET	
	L'ACÉTATE DE CELLULOSE:.....	37
X.	CONCLUSION.....	39
XI.	Perspectives.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

Liste des abréviations

CNC : cellulose nano cristalline.

CNF : cellulose nano-fibrillé.

CMF : cellulose micro fibrillé.

DF : degré de polymérisation.

Liste des Figures

Figure 1: La fabrication de la pâte à papier	10
Figure 2: structure chimique de la cellulose	11
Figure 3:Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose	12
Figure 4: Schéma réactionnel d'acétylation de la cellulose	14
Figure 5:sources de la cellulose	15
Figure 6: la structure chimique de la pectine	16
Figure 7: la structure de l'amidon.....	17
Figure 8 : extraction de la cellulose par hydrolyse acide.....	20
Figure 9 : l'extrait la cellulose	21
Figure 10 : préparation d'acétate de cellulose	22
Figure 11 : Acétate de cellulose Par acétylation standard	22
Figure 12 : Acétate de cellulose Par acétylation standard	22
Figure 13 : méthode de l'élaboration Biofilm cellulose-amidon.....	23
Figure 14 : Orange (Thomson)	24
Figure 15 : poudre de zeste d'orange.....	24
Figure 16 : extrait de la pectine.....	25
Figure 17 : spectromètre infrarouge.....	26
Figure18 : spectroscopie UV	27
Figure 19 : Calorimétrie différentielle à balayage	27
Figure 20 : Le spectre FTIR d'extrait de cellulose	29
Figure 21 : Le spectre FTIR d'acétyle cellulose obtenus par les deux méthodes.....	30
Figure 22: Le spectre FTIR de biofilm cellulose-amidon.....	31
Figure 23: Le spectre FTIR d'extrait de pectine	32
Figure 24: Membrane de pectine	33
Figure 25: Le spectre UV d'acétylation standard et vert.....	34
Figure 26 : Thermogrammes d'acétate de cellulose préparée par : A- la méthode standard et B- la méthode verte.....	35

Liste des tableaux

Tableau 1: Principales sources de pectines d'intérêt industriel	16
Tableau 2: Réactifs utilisés	19
Tableau 3: Les différents réactifs chimiques utilisés pour extraction de la pectine	25
Tableau 4: Interprétation de spectre IR de la cellulose.....	29
Tableau 5: Interprétation de spectre IR de biofilm cellulose-amidon.....	31
Tableau 6: les effets thermiques pour acétate de cellulose	36
Tableau 7: le prix et la quantité pour préparer la cellulose et l'acétate de cellulose.	38

Introduction détaillée

يقول الله تعالى في محكم تنزيله { أَلَمْ تَرَوْا أَنَّ اللَّهَ سَخَّرَ لَكُمْ مَّا فِي السَّمٰوٰتِ وَمَا فِي الْأَرْضِ وَأَسْبَغَ عَلَيْكُمْ نِعْمَهُ ظَهْرًا وَبَاطِنًا }

L'environnement est la clé de l'existence de la vie sur Terre, mais il y a des changements environnementaux radicaux dus au réchauffement climatique, à la pollution excessive et à l'industrie. Plusieurs tentatives ont été élaborées pour trouver des solutions pour protéger l'environnement. L'utilisation de matériaux biodégradables est l'une des solutions les plus prometteuses. Parmi ces matériaux, les biopolymères sont des polymères produits par des organismes vivants tels que l'alginate et le carraghénane (qui sont des polysaccharides anioniques naturels isolés des algues), le chitosane (trouvé dans les coquilles d'insectes et des crustacés) et la cellulose. Les unités monomères des biopolymères sont des sucres, des acides aminés et des nucléotides. Les biopolymères et leurs dérivés sont variés, abondants et très importants pour la vie comme la cellulose, la pectine, et l'amidon. Parmi les nombreux types de candidats de polymère biodégradable, la cellulose est l'un des matériaux les plus prometteurs pour les plastiques biodégradables, car il s'agit d'un biopolymère abondant dans le monde végétal polyvalent avec un potentiel immense et un prix très bas.

Une quantité considérable de déchets du papier provenant des utilisations quotidiennes joue un rôle important dans la destruction de l'écologie de la terre. Le recyclage d'une tonne de vieux papiers peut sauver 17 arbres et 7000 gallons d'eau (26497.89 litres), ce qui présente de grands avantages environnementaux et économiques. Par conséquent, comment transformer ce papier de déchet en richesse et l'utiliser dans de nouvelles approches, c'est-à-dire le recyclage des vieux papiers de bureau, est devenu un travail significatif et stimulant. Nous donnons par la suite une description détaillée sur le papier et de ses composants.

I. Le papier:

I.1. Définition:

Le papier est une matière fabriquée à partir de fibres cellulosiques végétales et animales. Il se présente sous forme de feuilles minces et est considéré comme un matériau de base dans les domaines bureautiques tels que l'impression et l'emballage. Il est également utilisé dans la fabrication de composants divers, comme les filtres.[1]

I.2. La fabrication de papier:

- Une feuille de papier est un support fabriqué à partir de fibres de cellulose. Ces fibres sont principalement extraites à partir de la matière végétale ou à partir du Papiers et Cartons recyclés.
- La pâte à papier est fabriquée à partir des fibres cellulosiques contenues dans le bois. Elle est obtenue soit grâce à un procédé chimique à température élevée qui permet d'isoler la cellulose de la lignine, soit mécaniquement en broyant le bois dans un défibreur. Pour l'édition de livres illustrés, on utilise des procédés chimiques, car le papier ainsi obtenu est de meilleure qualité. Ensuite, les fibres sont lavées, épurées et éventuellement blanchies[2].

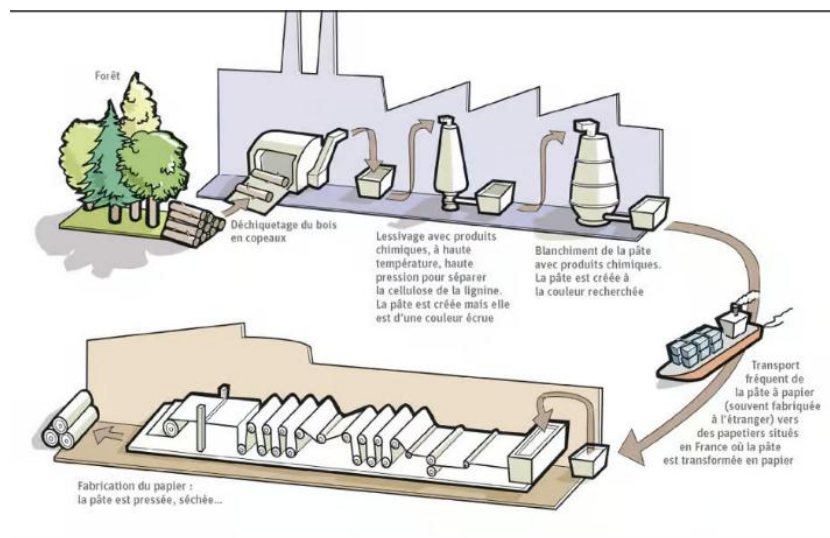


Figure 1: La fabrication de la pâte à papier

I.3. Fabrication de la feuille du papier:

La pâte, mélangée à l'eau, est assouplie dans un raffineur, puis on y ajoute : colles, agents pour renforcer la résistance, colorants, azurants optiques pour accentuer la blancheur, antimousses. Ensuite, elle est répartie sur une toile de tamisage très fines, égouttée, pressée à chaud, lissée et séchée. Le papier ressort alors sous la forme d'une immense bobine.

La cellulose est le constituant majeur du papier, nous allons en donner une description de ses composants de son extraction et ses différentes modifications.[2]

II. Cellulose:

II.1. Définition:

La cellulose est la substance organique la plus abondante dans la nature, elle représente à ce titre plus de 50% de la biomasse, soit environ 90 milliards de tonnes par an synthétisées par les végétaux terrestres, et est l'un des principaux polysaccharides constitutifs de la paroi végétale (polysaccharides pariétaux). C'est un composant structurel important du coton 95 à 99% et du bois 45 à 50% en masse sèche. Sa production mondiale annuelle est approximativement de 1012 tonnes[3].

II.2. Structure:

La formule brute de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n, La cellulose est un homopolysaccharide linéaire formée par la répétition d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU) liées entre elles par des liaisons osidiques de type β (1→4).[4, 5]

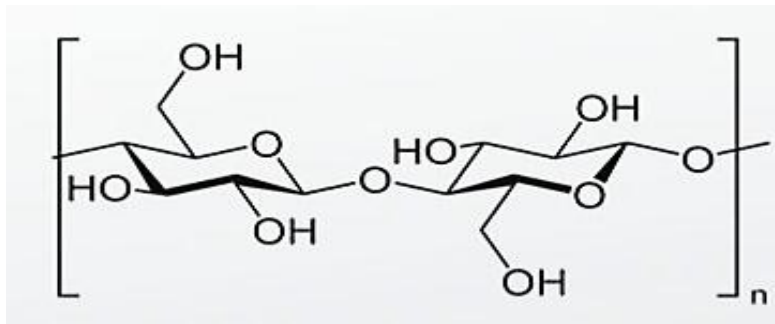


Figure 2: structure chimique de la cellulose

- Le nombre d'unités glucose (n), ou degré de polymérisation (DP), détermine la longueur des chaînes
- La masse molaire de la cellulose, ou directement son DP, peuvent être déterminés par diverses méthodes telles que : le viscosimètre, la diffusion de la lumière, ou la chromatographie d'exclusion stérique
- Les macromolécules de cellulose sont susceptibles de former de multiples liaisons hydrogène intramoléculaires, mais également intermoléculaires qui s'établissent d'une macromolécule à une autre, à partir des groupements hydroxyles. Les chaînes de cellulose peuvent donc s'associer et ainsi constituer des microfibrilles de taille variable, dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes). La réunion de ces fibrilles constitue des fibres, la forme sous laquelle se présente la cellulose.

II.3. La Micro cellulose:

La cellulose microfibrillée (MFC), également appelée microfibre de cellulose, la cellulose microfibrillaire MFC peut être considéré comme un matériau cellulosique, composé de cellulose expansée à haut volume, modérément dégradée et fortement expansé en surface, et obtenu par une homogénéisation processus. La MFC est en fait constitué d'agrégats de microfibrilles de cellulose. Son diamètre est compris entre 20 et 60 nm et il a une longueur de plusieurs micromètres. Si l'on considère que les microfibrilles ont une structure fibreuse de cellulose de 2 à 10 nm d'épaisseur et une longueur de plusieurs dizaines de microns, alors le MFC est composé de 10 à 50 microfibrilles[6].

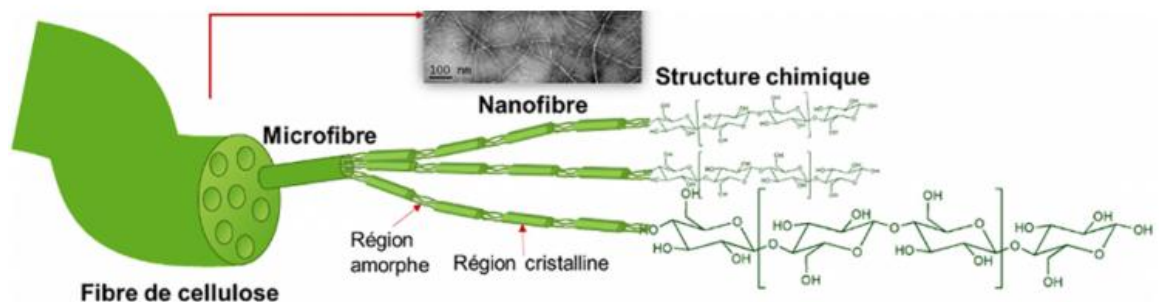


Figure 3: Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose

II.4. Nano cellulose:

La nanocellulose est une structure nanométrique, 10 000 fois plus petite qu'un cheveu. Elle existe sous trois formes :

- Les nanofibres de celluloses obtenues par traitement mécanique.
- La nanocellulose cristalline. Par exemple le CNF peut être isolé par homogénéisation, broyage, microfluidisation, hydrolyse acide et oxydation.
- La nanocellulose bactérienne, synthétisée par des bactéries.

Les CNC promettent de nouveaux matériaux aux propriétés uniques, notamment Dimension à l'échelle nanométrique, résistance et module spécifiques élevés, haute surface, cristallinité élevée et propriétés optiques uniques, etc.

La nanocellulose peut également être obtenue (extrait) à partir de fibres natives par une hydrolyse acide, donnant naissance à des nanoparticules cristallines et rigides plus courtes (100 à 1000 nanomètres) que les nanofibrilles obtenues par homogénéisation, microfluidisation ou voies de broyage. Le matériau résultant est appelé nanocristal de cellulose (CNC).

Il existe de nombreuses des modifications de la cellulose telles que : éthyle cellulose/méthyl cellulose et estérification de la cellulose tel que l'acétylcellulose.

II.5. Acétate de cellulose:

L'acétylation est une méthode efficace pour réduire le nombre de groupement hydroxyle dans la cellulose sous l'action d'un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique en présence d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique, ce qui augmente d'autant l'hydrophobicité et diminue les liaisons hydrogène. SCHÜTZENBERGER a été le premier à synthétiser de l'acétate de cellulose en 1865, Produit à grande échelle à partir du début des années 1920.[7]

- Mécanisme de la réaction d'acétylation[8] :

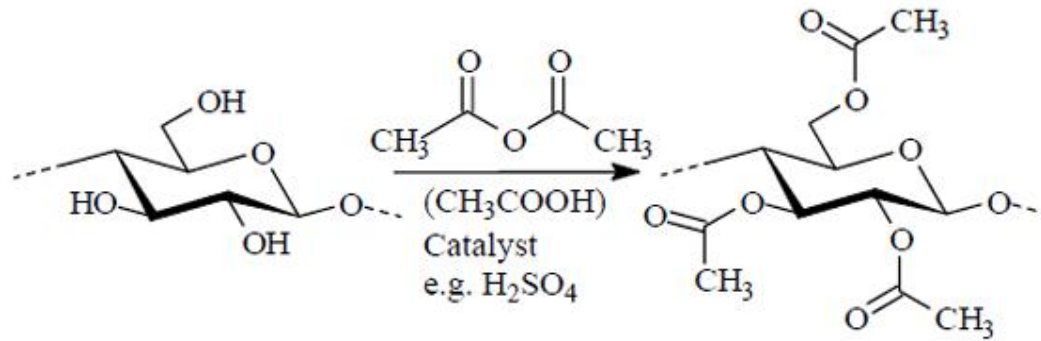


Figure 4: Schéma réactionnel d'acétylation de la cellulose

- Les applications pratiques de la cellulose acétylée :
 - Le triacétate de cellulose est largement utilisé en tant que films en photographie, isolants électriques, plastiques optiquement transparents et textiles [9].
 - Le diacétate de cellulose peut être utilisé comme matériau de monture de lunettes, comme fibre synthétique dans la fabrication de filtres de cigarette et de cartes à jouer, dans l'administration des médicaments osmotiques et comme matériau de renforcement dans des dispositifs optoélectroniques [7].
 - L'acétate de cellulose est utilisé comme additif pour améliorer la résistance à la traction et le module de Young de la matrice polymère hôte dans les applications nanocomposites Utilisation de la cellulose. [10]

II.6.Utilisation de la cellulose :

Il existe de nombreuse application de la cellulose dans plusieurs domaines :

- L'industrie alimentaire (emballages films alimentaires, emballages films divers, agent de dispersion, antiagglomérant, émulsifiant, épaississant et stabilisant)
- L'industrie pharmaceutique (diluant et agent de remplissage dans les comprimés et les gélules : Excipient)
- Pour les composites comme agent de renfort [11].

Dans ce qui suit, nous discuterons des sources de cellulose et des éléments qu'elle contient.

II.7. Les sources:

Il existe de nombreuses sources naturelles de la cellulose. Elle est aussi obtenue à partir des de différentes sources de déchet. La figure 5 présente quelques sources de la cellulose [12].

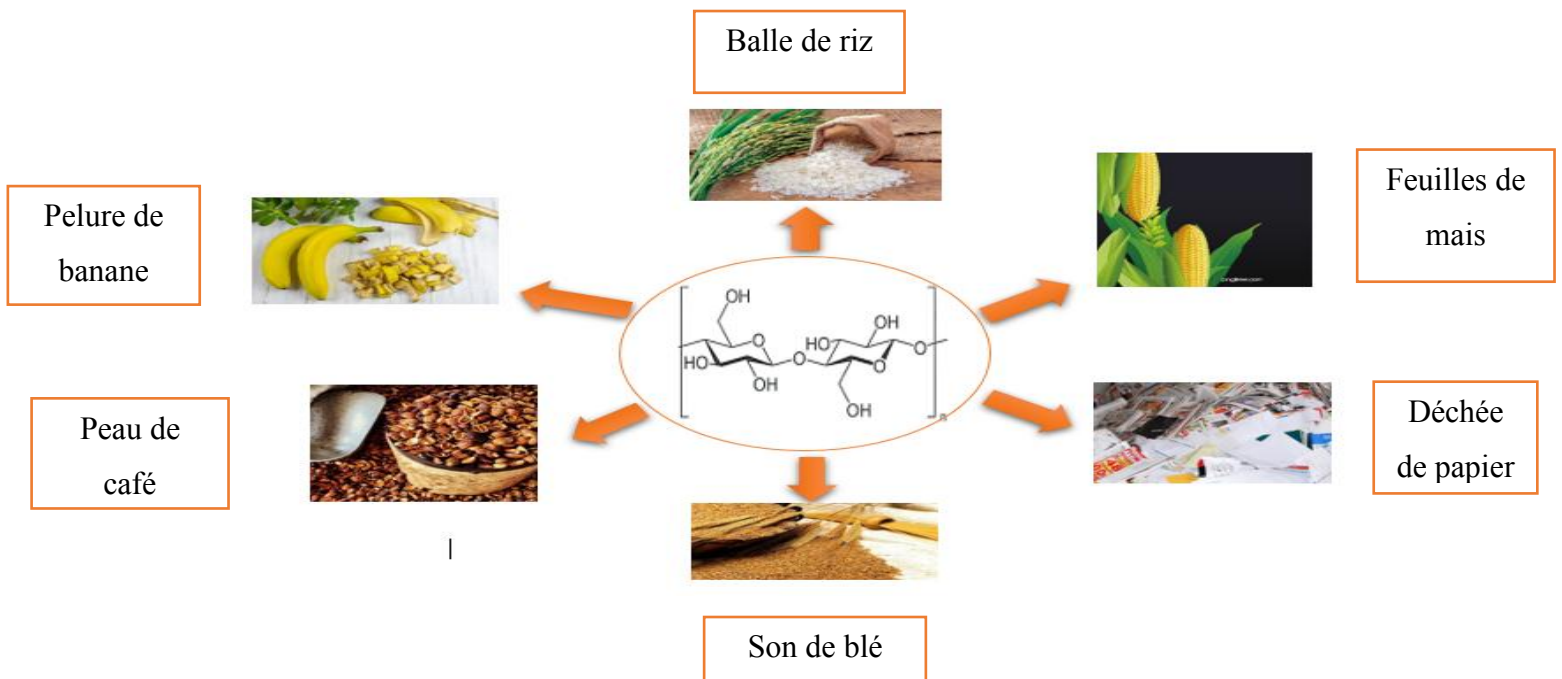


Figure 5: sources de la cellulose

Parmi les autres polymères naturels et dérivés de cellulose, la pectine. Nous aborderons la méthode d'extraction et la méthode d'obtention d'un biofilm à partir de pectine.

III. La pectine:

Les pectines sont des substances d'origine végétale et dérivés de la structure de la cellulose. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures[13].

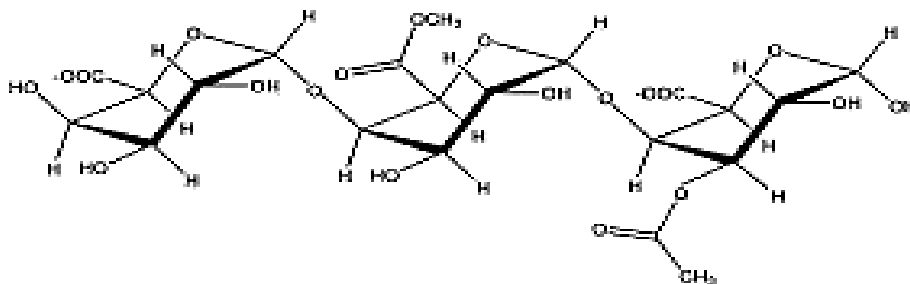


Figure 6: la structure chimique de la pectine

- La pectine est soluble dans l'eau, formant une solution, opalescente, colloïdale et insoluble dans l'éthanol.
- Bien que les pectines puissent être extraites d'un grand nombre de végétaux comme le montre le (Tableau I), les sources industrielles principales sont les écorces d'agrumes (citron, orange) et de pommes. D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des fibres solubles ayant une forte capacité de rétention d'eau. Ils forment un gel.

Tableau 1: Principales sources de pectines d'intérêt industriel [14]

Fruit	Teneur en substances pectiques (% m/m)
Zeste d'orange	3,5-5,5
Pulpe de citron	2,5-4,0
Pomme	0,5-1,6
Banane	0,7-1,2
Pêche	0,1-0,9

III.1. Application de la pectine:

La pectine a de nombreuses applications dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques les industries. Par exemple :

- ❖ il est utilisé dans la fabrication de plusieurs produits alimentaires (par exemple, confitures, gelées, bonbons, sirops, conserves, sauces, etc.) où il agit comme gélifiant, épaississant Texturant, émulsifiant, stabilisant et substitut de sucre dans les régimes doux boissons.
- ❖ La pectine est également employée dans l'industrie pharmaceutique comme Médicament porteur en billes de gel, matrice et comprimés pelliculés.
- ❖ nombreux avantages pharmacologiques de la pectine, tels que l'abaissement du taux de cholestérol, antioxydant, modulation de l'immunité], anticancéreux et réduction de la concentration postprandiale de glucose et d'insuline.

Un autre biopolymère aussi possède une structure très similaire à la cellulose et très abondant, C'est l'amidon nous donnons par la suite sa description.

IV. L'amidon :

IV.7. Définition :

L'amidon est un sucre polyside de formule brute $(C_6H_{12}O_6)_n$, l'amidon, qui constitue la réserve en sucre des végétaux, se présente sous forme de granules relativement denses, insolubles dans l'eau froide étant une taille variant de 1 à 100 μm selon l'origine botanique[15].

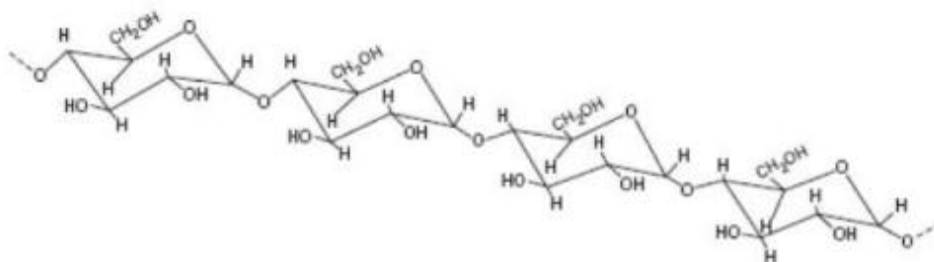


Figure 7: la structure de l'amidon

L'amylose est un homopolymère linéaire de 600 à 6000 unités D-glucosyl liées par des liaisons α -D-glucopyranoses (1-4) ce qui lui confère une structure non-linéaire contrairement à celle de la cellulose (les monomères glucoses de la cellulose sont liés par des liaisons

β -D-glucopyranoses (1-4)[15].

IV.2. la source:

Il existe de nombreuses sources d'amidon notamment : les céréales, les farines dérivées le pain la semoule les légumes secs (lentilles, flageolets, haricots rouges, flageolets, haricots blancs) les maïs, les pommes de terre, la banane.

IV.3. utilisation:

L'amidon est très utilisé dans l'industrie alimentaire, sous forme native ou modifiée, pour épaississantes, stabilisantes ou gélifiantes. Il sert également dans l'industrie de la papeterie. On peut même fabriquer des sacs biodégradables à base d'amidon. Il est aussi très présent dans la formulation pharmaceutique des médicaments, les produits cosmétiques, le textile, la confiserie, les boissons, les aliments pour animaux, les matériaux biodégradables, les colles, produits chimiques, carburant à l'éthanol, etc.

Dans le présent notre travail, nous nous sommes intéressé à :

- L'extraction de la cellulose à partir du papier bureautique et son modification chimique
- L'extraction de la pectine à partir du zest d'orange et l'élaboration d'une membrane
- L'élaboration d'une membrane à partir de l'amidon du blé renforcé par la cellulose

Pour ce faire, nous avons utilisé le matériel suivant

V. Matériel et méthodes:

V.1.Extraction de la cellulose:

V.7.1. La matière :

Dans notre travail, le papier est la source d'extraction de la cellulose, et le papier utilisateur de marque : XEROPAP ; A4 ; 21×21.7, 80g.

V.1.2. Equipement et réactifs utilisés:

- Broyeur électrique :

Utilisé pour le broyage de papier pour obtenir de petits morceaux de papier

- Réactifs chimiques :

Les différents réactifs chimiques utilisés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous

Tableau 2: Réactifs utilisés

Réactifs utilisés pour l'extraction de la cellulose
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄) 98%
Réactifs utilisés pour l'acétylation
Anhydride acide 98%
Iode I ₂
Acide acétique
Méthanol
Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)

V.1.3. Méthode utilisée:

- Calcul du rendement de l'extraction r :

Le rendement calculé représente le rendement global de toutes les étapes d'extraction, depuis le découpage des papiers jusqu'au séchage et stockage. En considérant que la masse des papiers découpés utilisés depuis le début est la masse brute. Le rendement r est comme suit :

$$r (\%) = \frac{\text{masse de extra}}{\text{masse brut}} \times 100$$

V.1.4. Méthode d'extraction:

La méthode la plus utilisée pour la préparation des CNC est hydrolyse acide de matières cellulosiques à l'aide d'acide sulfurique, nous avons utilisé différentes concentrations pour extraire la cellulose 64 %, 60 %, et 55%. Le dernier pourcentage est retenu pour la suite. Un gramme de matière papier broyé et mélangé à 30 ml de solution (acide sulfurique 99% 14 ml + eau distille 16 ml) sous agitation continue pendant 45 min à une température 40 °C. L'hydrolyse est arrêtée ajoutant un excès d'eau froide (1000 ml) au mélange réactionnel. La suspension liquide est restée au repos pendant 1 h, puis lavé plusieurs fois avec l'eau jusqu'à ce que la solution soit neutre.

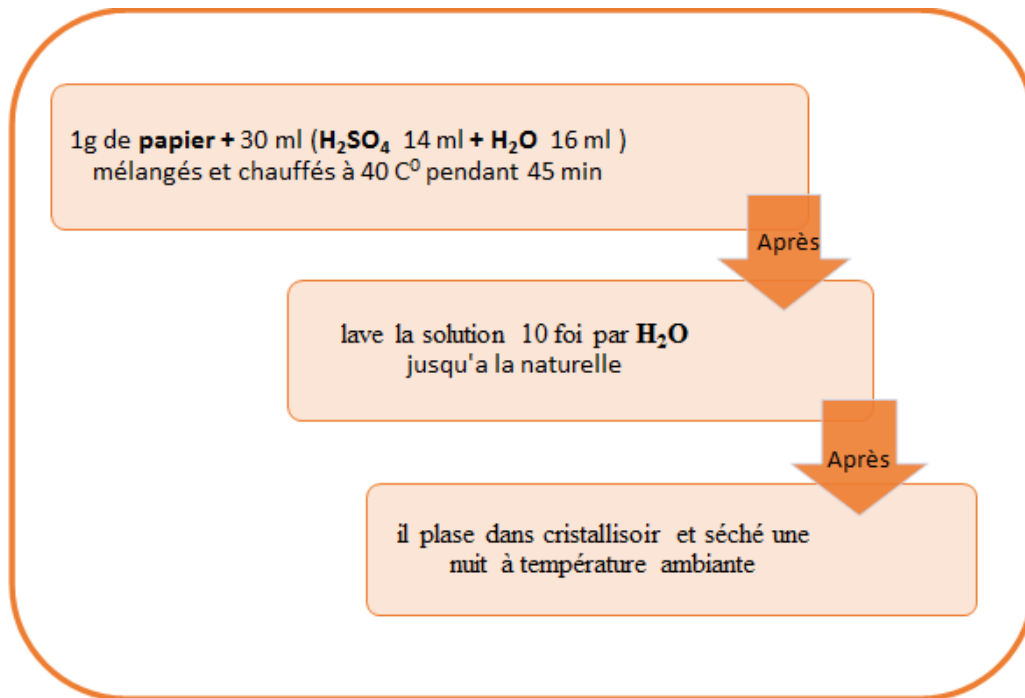


Figure 8 : extraction de la cellulose par hydrolyse acide



Figure 9 : l'extrait la cellulose

V.2. Modification de la cellulose

V.8.1. Acétate de cellulose:

L'objectif de l'estérification est de greffer sur les fibres cellulosiques extraites précédemment des chaînes aliphatiques par l'action d'acide carboxylique sur les groupements hydroxyles de la cellulose, nous avons effectué, alors, une acétylation sur la cellulose extraite du papier pour obtenir un film mince transparent. Deux méthodes d'acétylation différentes ont été réalisées, appelées acétylation verte, et une autre mentionnée comme acétylation standard.

➤ Mode opératoire:

✓ Méthode 1 (acétylation verte) :

Dans un ballon de 250 mL nous avons mis 0.2 g de la cellulose avec 10 mL anhydre acide et 0.3 g de iode I_2 , à des températures entre 70 - 90 °C sous agitation continue pendant 4h, comme le montre la figure 10. La disparition de la suspension de la cellulose indique le bon fonctionnement de la réaction. La solution est refroidie à température ambiante, puis 10 ml de solution saturée de thiosulfate de sodium (1,5g) sous agitation sont ajoutés pour éliminer l'iode, puis le béccher du mélange réactionnel et mis dans un cristalliseur d'eau froide, et 30 mL d'éthanol ont été ajoutés et agités pendant 1h. La solution est filtrée et le filtrat est lavé par 100 mL de mélange (75mL éthanol + 30 mL eau) pour éliminer l'acide acétique n'ayant pas réagi et les sous-produits. Le matériau solide obtenu est séché à 60 °C. Le produit est dissous dans du dichlorométhane puis filtré. L'Acétate de cellulose formée sous forme de film à l'intérieur du flacon après évaporation lente à l'air.



Figure 10 : préparation d'acétate de cellulose

✚ Méthode 2 (acétylation standard) :

Dans un ballon de 250 ml nous avons mis 0.14 g de la cellulose avec 5 ml acide acétique et 2 ml anhydride acétique et gouttes d'acide sulfurique. Le mélange a été chauffé à 40 °C et agité pendant 3 h. Ensuite, il est refroidi à température ambiante, 50 mL de méthanol sont ajoutés au mélange et agités pendant une nuit à température ambiante. Après filtration et séchage à $t = 60$ °C. L'acétate de cellulose séché obtenu a été dissous dans du dichlorométhane, filtré et recueilli sous forme de film après évaporation du filtrat (dichlorométhane). Les figures suivantes illustrent les films d'acétate de cellulose obtenus par les deux méthodes.

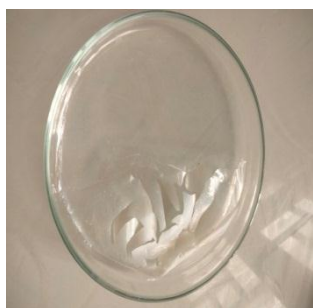


Figure 12 : Acétate de cellulose Par acétylation standard



Figure 11 : Acétate de cellulose Par acétylation verte

V.9. L'élaboration Biofilm cellulose-amidon :

Les biofilms produits à partir de cellulose modifiée sont des plastiques faibles, nous avons donc dû améliorer la résistance mécanique des bioplastiques

➤ Mode opératoire :

Dans un ballon nous avons mis 0.125 g de l'extrait cellulose avec 2.5 g de l'amidon avec 50 ml H₂O mélange et agiter pendant une 15 min, après on ajoutée 0.01 g de éthylène glycol mélangés et chauffés à 88°C pendant 30 min sous agitation jusqu'à ce qu'il soit parfaitement gélatinisé. C'était puis ajouté avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 5g à dissoudre le mélange. L'eau a été évaporée à la pièce température pendant la nuit.

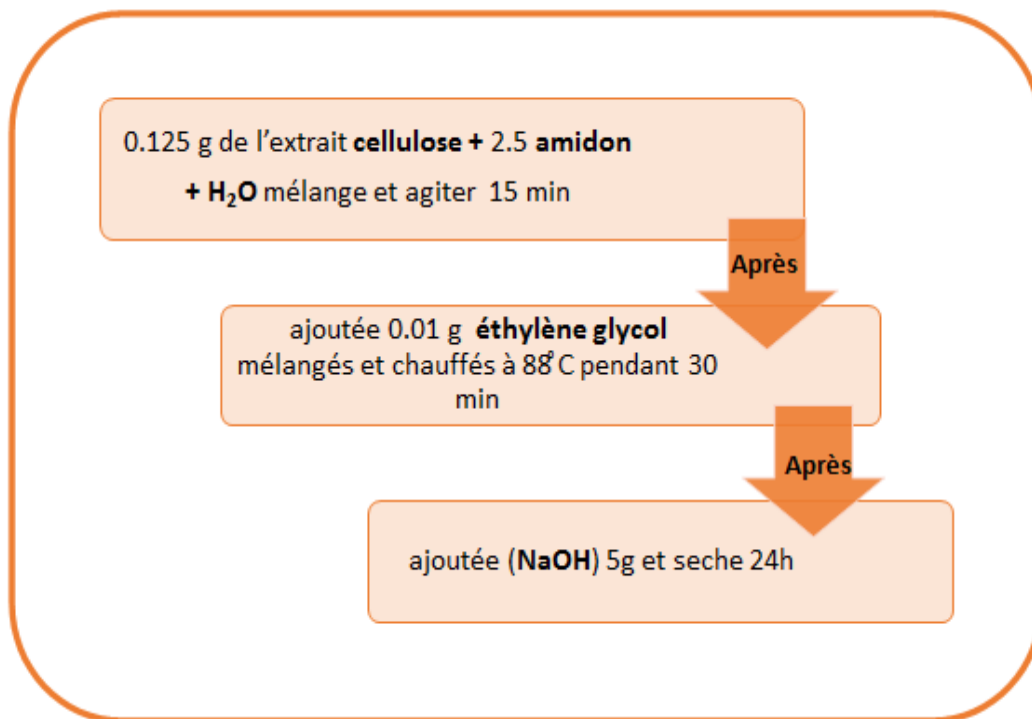


Figure 13 : méthode de l'élaboration Biofilm cellulose-amidon

Parmi les nombreux polysaccharides, il y a la pectine, nous parlerons et comment l'extraire

V.10. Extraction de la pectine:

V.10.1. Matériel végétal:

Les matières premières utilisées dans cette étude le zeste d'orange obtenu à partir des fruits d'oranges de la wilaya de Mascara.



Figure 14 : Orange (Thomson)

- ✓ Nous avons lavé les oranges puis peeling la peau des oranges.
- ✓ Les écorces d'orange sont séchées et broyées jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (figure 15).



Figure 15 : poudre de zeste d'orange

V.4.2. Méthode d'extraction:

➤ Réactifs chimiques:

Les différents réactifs chimiques utilisés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3: Les différents réactifs chimiques utilisés pour extraction de la pectine

Réactifs utilisés pour extraction de la pectine
Acide acétique
Eau distille
Ethanol

➤ La Méthode:

Dans un bécher nous avons mis 1 g de zeste d'orange avec 30 ml de solution de (14 ml acide acétique + 16 eau distille) à température 80 °C pendant 1h, Ensuite, le mélange et refroidi puis filtré. A La solution obtenue, nous avons ajouté une quantité d'éthanol (inférieur à 50mL) et laissé pendant une nuit. La pectine est obtenue par filtration et séchée à l'air (figure 16).

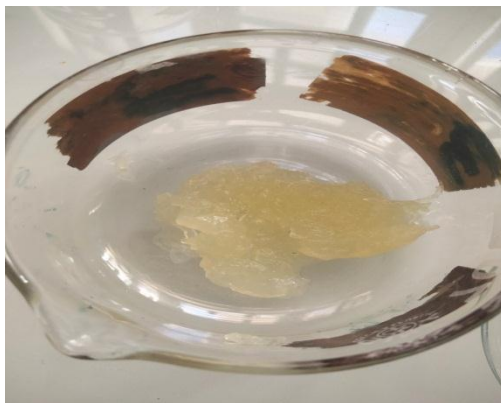


Figure 16 : extrait de la pectine

V.5. Membrane de pectine :

Dans ce travail, nous allons créer un biofilm à partir de la pectine polymère naturelle extraite des écorces d'orange

➤ Pectine- $MgCl_2$:

Tout d'abord, nous dissolvons 0.12 g $MgCl_2$ dans 10 ml de l'eau distillée à température ambiante, après on ajoute 0.12 g de la pectine à la solution et agitons pendant 1.30 h et chauffons à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour obtenir une solution homogène. La solution homogène obtenue a été versée dans une boîte de Pétri et séchée dans un four à air chaud à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures. (Méthode 1)

VI. La caractérisation:

Après le processus de préparation des échantillons, ils sont caractérisés par différentes méthodes :

VI.1. Spectrométrie FTIR:

Les analyses de spectrométrie infrarouge ont été réalisées par l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de marque (JASCO, FR/IR-4200), FTIR a été réalisé pour confirmer la présence des compositions chimiques, et les spectres FTIR de tous les échantillons ont été enregistrés dans la bande d'onde allant de $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$ Figure 15



Figure 17 : spectromètre infrarouge (JASCO, FR/IR-4200)

VI.2. La spectroscopie UV :

Les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés sur un spectrophotomètre UV-visible : UV line 9000 (Figure 18) entre 200 et 800 nm avec un pas de 4 nm. Les cuves utilisées sont en quartz.



Figure : 18spectroscopie UV

V.3.Micro Calorimétrie :

L'étude thermique de l'acétate de cellulose obtenu par les deux méthodes est réalisée sur un microcalorimètre type SETARAM sous courant. Les thermogrammes sont enregistrés à la montée et à la décente avec une vitesse de chauffage 1 K.min^{-1} allant de la température ambiante 25°C jusqu'à la température de 190°C et puis jusqu'à la température ambiante avec une vitesse de 1.2 K.min^{-1} et les masses respectives sont l'échantillon le poids $m_1 = 3.3 \text{ mg}$ standard et $m_2 = 3.1 \text{ mg}$. Verte. La figure suivante donne les conditions expérimentales :



Figure 19 : Calorimétrie différentielle à balayage (SETARAM)

VII. Résultats et discussion:

Nous aborderons dans Cette partie l'interprétation et la discussion des résultats obtenus de notre travail à savoir l'extraction de la cellulose, modification de la cellulose et l'extraction de la pectine :

VII.1. rendement de l'extraction:

Le rendement d'extraction de la cellulose varie entre deux valeurs, en raison de la perte de masse lors du processus de neutralisation du pH :

$$R (\%) = 19.26 \% \text{ jusqu'à } R(\%) = 24.55 \%$$

VII.2. Analyse FTIR :

Les spectres FTIR ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre FTIR dans la gamme 4000 à 400 cm^{-1} ont été réalisés pour caractériser la composition chimique structure en identifiant les groupes fonctionnels présents dans chaque échantillon :

➤ L'extrait de la cellulose:

Les spectres FTIR ont été réalisés pour caractériser la composition chimique structure en identifiant les groupes fonctionnels présents dans chaque échantillon. Les spectres FTIR d'extrait de cellulose sont montrés dans la figure 20. Le tableau 4 regroupe les différentes bandes caractéristiques des liaisons présentes dans la cellulose.

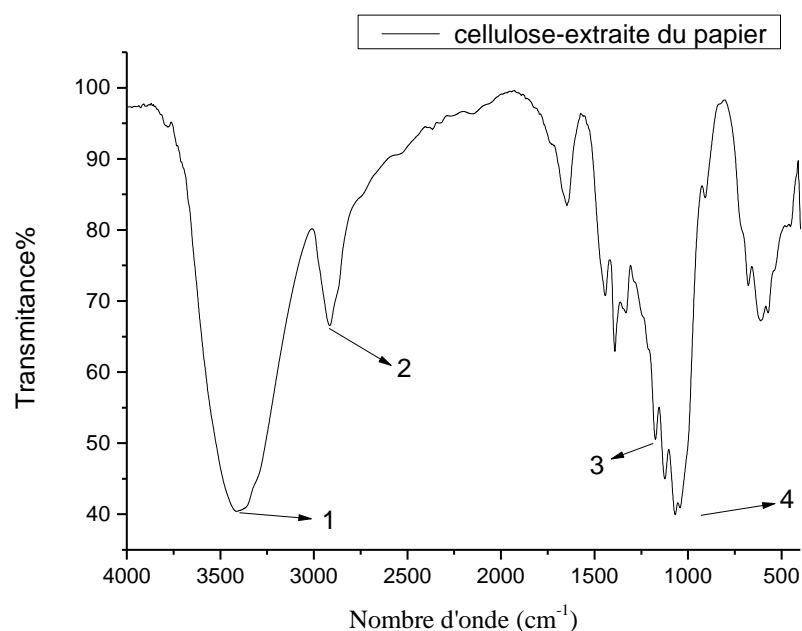


Figure 20 : Le spectre FTIR d'extrait de cellulose

Tableau 4: Interprétation de spectre IR de la cellulose.

Nombre d'onde	Les bandes caractéristiques
3200~3500 cm ⁻¹ (1)	vibration d'étirement des liaisons O-H liés de la cellulose
2900 cm ⁻¹ (2)	vibrations d'élongation des liaisons C-H
1160 cm ⁻¹ (3)	vibrations de déformation des liaisons C-C cycliques de la cellulose
900~1055 cm ⁻¹ (5)	vibrations d'élongation des liaisons C-O-C des cycles pyranose et des liaisons glucosidiques (β-1,4)

L'identification de ces bandes confirme bien la structure de la cellulose et elle en accord avec la bibliographie[16].

➤ Acétate de cellulose:

Les spectres FTIR de l'acétyle cellulose obtenus par acétylation standard et verte de la cellulose confirme bien sa synthèse. En effet, en le comparant avec le spectre de la cellulose extraite du papier, nous pouvons observer, en plus des bandes caractéristiques de la structure cellulosique, l'apparition des bandes qui caractérisent le groupement acétyle.

Une bande à 1734 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison carbonyle (C=O). Une autre bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison du groupe CH_3 . [17]

Nous avons remarqué que les spectres FTIR obtenus pour les types de synthèse (standard et verte) sont quasiment identiques. Sachant que nous favorisons la méthode verte puisqu'elle utilise moins de produits dangereux et agressifs (absence des deux acides H_2SO_4 et l'acide acétique) la réaction catalysée par la présence d'iode la figure illustre les Spectres FTIR obtenus et le tableau suivant regroupe l'identification des bandes.

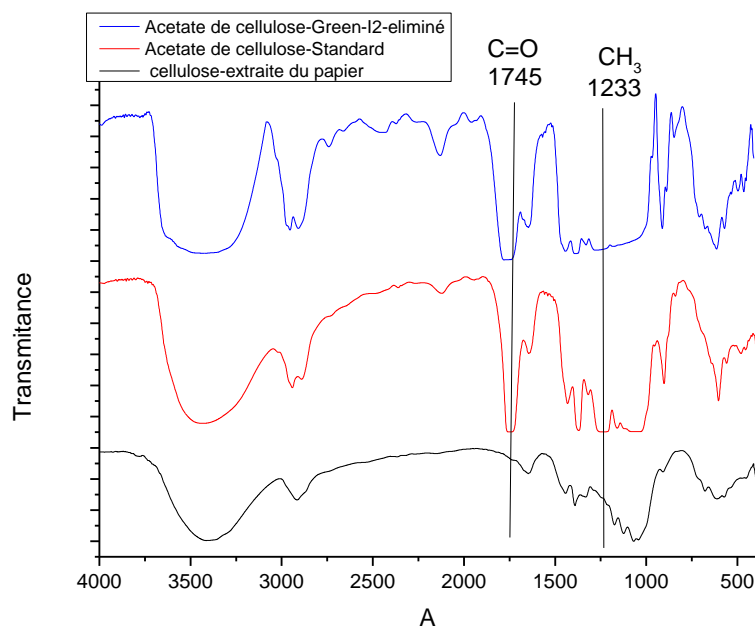


Figure 21 : Le spectre FTIR d'acétyle cellulose obtenus par les deux méthodes

➤ **Biofilm cellulose-amidon :**

La membrane élaborée a aspect d'un film plus au moins transparent et élastique l'œil nu comme le montre la figure. Les résultats des analyses obtenus par FTIR ont caractérisé la structure de cette membrane en identifiant les groupes fonctionnels présents (figure22).

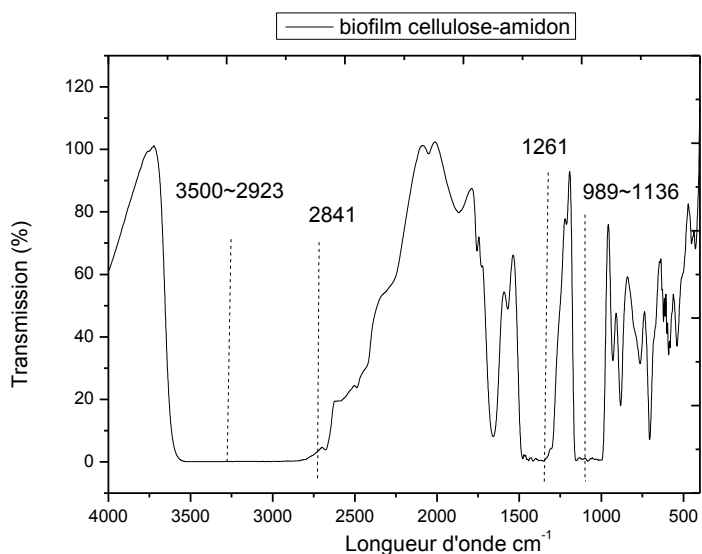


Figure 22: Le spectre FTIR de biofilm cellulose-amidon

Tableau 5: Interprétation de spectre IR de biofilm cellulose-amidon [18]

Nombre d'onde	Les bandes caractéristiques
3500~2923 cm ⁻¹	vibration d'étirement des liaisons O-H liés d'amidon
2841 cm ⁻¹	vibrations d'élongation des liaisons C-H d'amidon
1261 cm ⁻¹	vibrations de déformation des liaisons C-C cycliques d'amidon
989~1136 cm ⁻¹	vibrations d'élongation des liaisons C-O-C des cycles pyranose et des liaisons glucosidiques (α -1,4)

➤ **Extrait de pectine :**

Le résultat de l'analyse (FTIR) nous a montré la composition de la pectine extraite de la poudre d'écorce d'orange. Un pic a pu être observé à une large plage entre 3000 et 3700 cm^{-1} qui est due à la présence de groupes fonctionnels OH (1) dans la structure moléculaire de la pectine. Un autre le pic trouvé dans la région entre 2800 et 3000 cm^{-1} a été attribué à la présence du groupe CH (2). Dans la région entre 1680 et 1810 cm^{-1} , un pic d'absorption a été détecté en raison de la vibration d'étirement des groupes fonctionnels carbonyle (C=O) (3) des groupes carboxyliques estérifiés méthyle. De plus, un pic au nombre d'onde compris entre 1490 et 1700 cm^{-1} représentait la vibration d'étirement du groupe C=O (4) des groupes fonctionnels carboxylate (COO⁻) dans la structure de la pectine.[18]

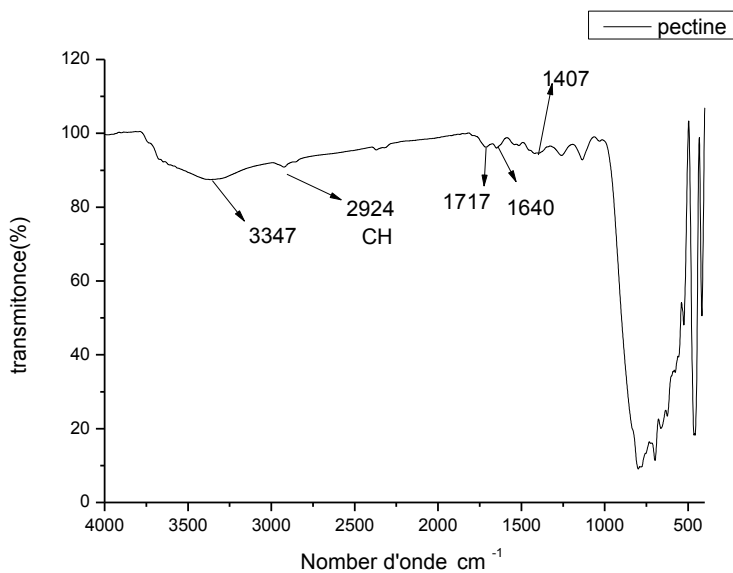


Figure 23: Le spectre FTIR d'extrait de pectine

➤ **Membrane de pectine :**

Le résultat de l'analyse (FTIR) nous a montré que la membrane obtenue a la même structure que la pectine mise avec des intensités des bandes caractéristiques intenses. Cela est dû probablement au mode de préparation des échantillons. En effet, la pectine extraite de l'écorce d'orange est séchée puis mélangée avec du KBr pour former des pastilles. Alors que dans le cas de la membrane préparée par un mélange avec du $MgCl_2$ comme il a été indiqué dans le mode opératoire, le spectre FTIR est déterminé directement à partir du film obtenu par évaporation lente.

D'où la différence observée des intensités des bandes.

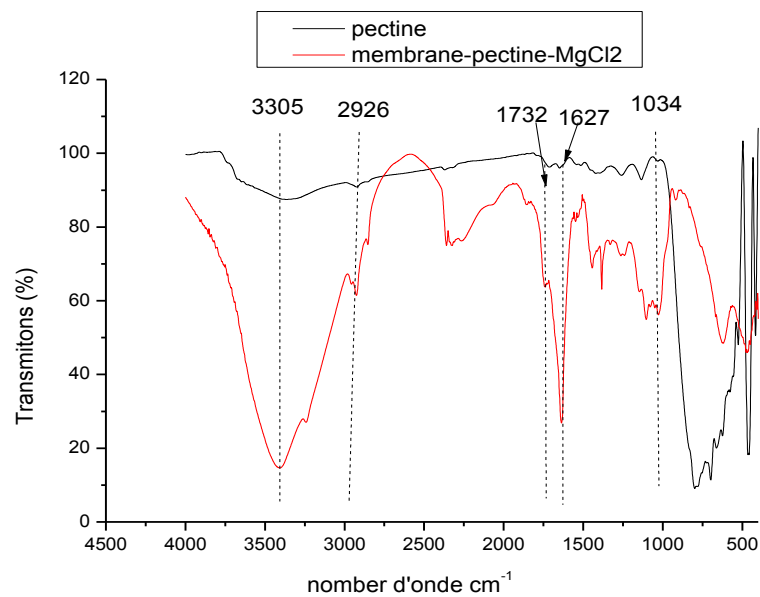


Figure 24: Membrane de pectine

VII.3. l'analyse de spectroscopie UV :

l'analyse par spectroscopie UV-visible des deux biofilms obtenu par acétylation par la méthode standard et la méthode verte a donné les spectres d'absorption illustrés dans la figure suivante .Le spectre d'absorption de l'acétate de cellulose a diminué à partir de 300 nm et atteint un plateau à 800 nm.

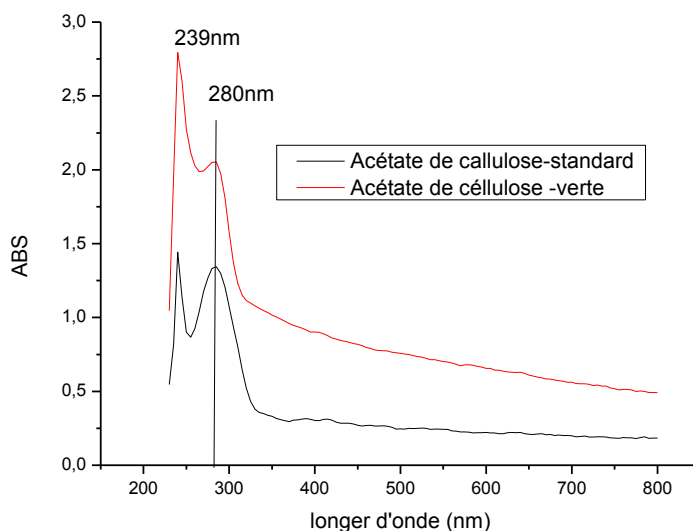


Figure 25: Le spectre UV d'acétylation standard et vert

Les deux spectres montrent une grande similitude. Deux maximums d'absorption sont obtenus à 239 et 280 nm. Ces bandes d'absorption sont dû principalement aux groupements carbonyles, Au-delà de 300nm et jusqu'à la région du domaine visible les deux acétates de cellulose sont transparentes et elles peuvent être entré dans l'élaboration des nanocomposites [19] .

VII.4. Analyse calorimétrie :

Dans le but de voir les propriétés thermiques de nos deux biopolymères acétate de cellulose obtenu par les deux méthodes de synthèse (standard et verte).

Nous avons déterminé les thermogrammes suivants :

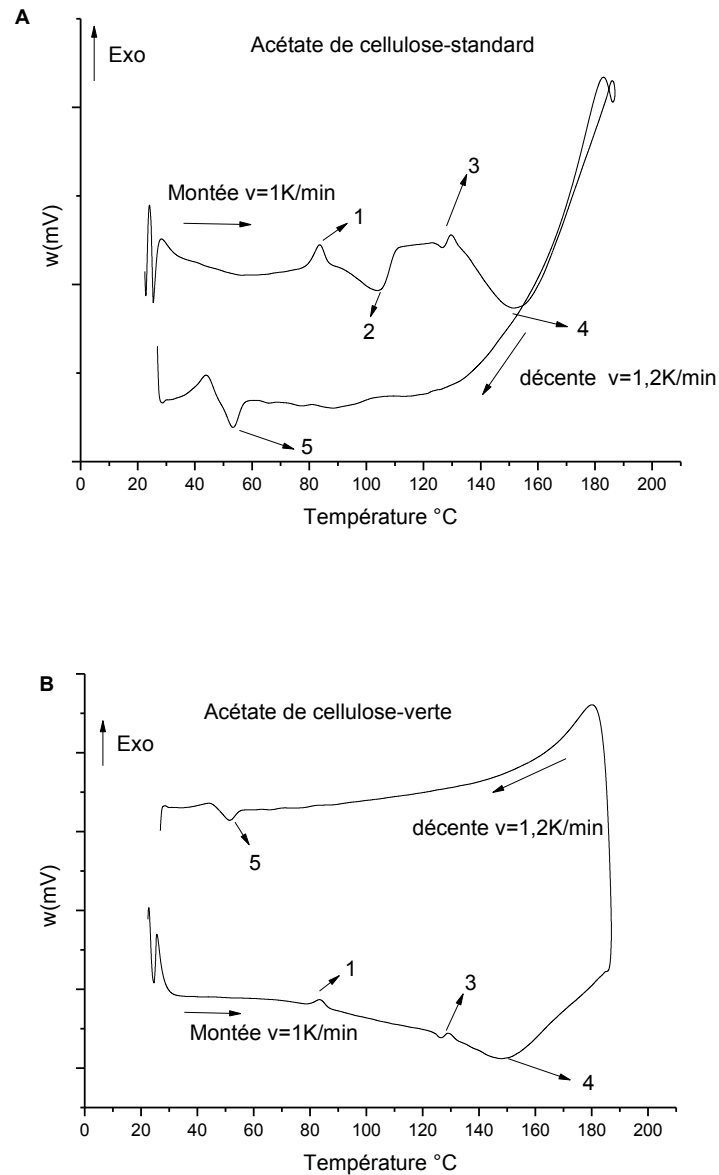


Figure 26 : Thermogrammes d'acétate de cellulose préparée par : A- la méthode standard et B- la méthode verte

D'après ces figures, nous constatons les effets thermiques qui sont illustré dans le tableau suivant observés pour chaque acétate de cellulose :

Tableau 6: les effets thermiques pour acétate de cellulose

Effet thermique	Nature	Température en °C	
		Acétate de cellulose-standard	Acétate de cellulose-verte
A la montée			
1	Pic exothermique	79.44	80.207
2	Pic endothermique	92.01	/
3	Transition vitreuse	128.42	128.1
4	Pic exothermique	156.39	129.63
A la décente			
5	Pic endothermique	57.4	55.01

➤ **Interprétation des Thermogramme :**

Nous essayons d'interpréter le comportement thermique observé pour les deux biopolymères pour chaque effet thermique numéroté dans le tableau ci-dessus et en se basant sur les études bibliographique antérieurs [20, 21]:

- 1- Thermogramme A et B : A la montée, nous observons :
 - a- Pic 1 : un pic exothermique est observé pour les deux acétates presque à la même température ce pic est attribué probablement à une transition de phase
 - b- Pic 2 : endothermique présent seulement dans le cas de l'acétate de cellulose standard et absent pour l'acétate de cellulose verte. Ce pic est attribué principalement à la capacité d'adsorption de l'eau par le biopolymères.
 - c- Pic 3- Transition vitreuse : Une transition vitreuse est observée dans le sens endothermique pour les deux biopolymères (c'est le point d'inflexion) à la même température aux alentours de 128°C. Cependant un pic exothermique est apparaît juste après la température de transition vitreuse. D'après la référence [22] .ce pic disparaît après plusieurs cycles.

- d- Pic 4 : Un pic endothermique qui précède directement la transition vitreuse et qui correspond au pic de fusion des biopolymères nous observons une différence de cette température entre les deux acétates. L'acétate de cellulose préparé par la méthode standard à le point de fusion le plus élevé.
- e- A la descente un pic exothermique (5) est observé pour les deux matériaux est presque à la même température et disparition des autres effets thermiques.

Il faut noter que le comportement thermique est lié étroitement au poids moléculaire ou au degré et de polymérisation et à la structure cristalline. En effet, le degré de polymérisation augmente les températures de la transition vitreuse et les températures de fusion. De ce fait, et en comparant nos résultats obtenus et ceux de la bibliographie ($T_g=201^{\circ}\text{C}$ et $T_f=235^{\circ}\text{C}$) [23].

VIII. Estimation du coût de production de la cellulose et l'acétate de cellulose:

Nous aimerions connaître le coût du procédé d'extraction de la cellulose, et le procédé de préparation du biofilm d'acétate de cellulose, pour masse de papier : 1kg,

L'estimation est calculée à partir de prix des produits chimiques en monnaie européenne l'Euro. Les prix et la quantité sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Pour extraire la cellulose d'1 kg de papier, il faut 14 L d'acide Acide sulfurique (H_2SO_4) 98% et 16 L d'eau distillée, avec un rendement d'extraction = 200 g.

Pour préparer l'acétate de cellulose 1 Kg de cellulose il faut 1.5 kg de iode I_2 et 1.5 kg de thiosulfate de sodium et 50L de anhydride acide et 1L de dichlorométhane et 150L méthanol et 50 L d'eau distillée, avec un rendement d'acétylation = 200 g.

Tableau 7: le prix et la quantité pour préparer la cellulose et l'acétate de cellulose.

	Les produits	la quantité	le prix
Extraction de la cellulose	Acide sulfurique H ₂ SO ₄	14L	21117.6 DA
	Eau distille H ₂ O	16L	9901.76 DA
Coût de traitement d'un Kg papier			31019.36 DA
Acétate de cellulose	Anhydride acide	50 L	10410.55 DA
	Iode I ₂	1.5 Kg	85292.46 DA
	Thiosulfate de sodium	1Kg	22742.32 DA
	Éthanol	150 L	21121 DA
	Eau distille	50 L	30943 DA
Coût de traitement d'un Kg cellulose extraite			44793.88 DA

L'estimation établie est une tentative de connaître le coût de recyclage du papier et de la transformation de la cellulose extraite en acétyle cellulose. Reste à faire une étude complète et rigoureuse pour estimer correctement l'opération.

Il faut noter que cette estimation est établie en fonction des conditions expérimentales choisies dans ce mémoire. Ces conditions ne sont pas optimisées.

X. CONCLUSION

Dans ce présent travail de mémoire, nous nous sommes intéressé à l'extraction de la cellulose à partir du papier du bureau. La cellulose est extraite du papier et nous l'avons modifié chimiquement pour obtenu l'acétate de cellulose par deux méthodes ; une méthode dite standard et l'autre dite verte. Nous avons aussi procédé à l'extraction de la pectine dérivée de la cellulose à partir des déchets d'agrumes. Nous avons aussi essayé d'élaborer deux membranes, la première à partir du mélange pectine chlorure de Magnésium. La deuxième membrane est à base d'amidon de blé renforcé par la cellulose extraite en utilisant l'éthylène glycol comme agent plastifiant Les biopolymères ainsi obtenus ont été caractérisé par FTIR.

Les spectres FTIR obtenus ont confirmé les structures de nos biopolymères.

L'analyse infrarouge nous a permis distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans la cellulose extraite. Tous les pics indiquant la formation de la cellulose sont apparus. Dans le spectre d'acétylation de la cellulose, l'apparition de nouveaux pics qui n'étaient pas présents dans le spectre de la cellulose est la preuve du succès du processus d'acétylation. L'aspect de film plastique est obtenu pour tous les biopolymères préparés.

Les analyses spectrophotométrie UV-Visible des acétates de cellulose obtenue par les deux méthodes standard et verte ont donné des bandes d'absorption dû principalement aux groupements carbonyles, Au-delà de 300nm et jusqu'à la région du domaine visible les deux acétates de cellulose sont transparents

Les propriétés thermiques des acétates de cellulose synthétisée par les deux méthodes standard et verte obtenus par microcalorimétrie ont montré des effets thermiques similaires.

Notamment la température de transition vitreuse qui a pour valeur de 128°C. En comparant cette valeur à la bibliographie, cette température est influencée par le degré de polymérisation et le taux cristallinité. En effet, les températures de fusion de transition vitreuse augmentent avec le poids moléculaire.

XI. Perspectives :

Plusieurs aspects doivent encore être clarifiés concernant la cellulose modifiée :

- ✓ La Préparation et l'extraction d'amidon des pelures de pommes de terre (une alternative à l'amidon manufacturé) et son utilisation dans la fabrication de biofilm amidon-cellulose pour fabriquer du plastique naturel.
- ✓ L'élaboration des membranes à base de pectine et cellulose dopé par des sels métalliques doués de propriétés conductrices.
- ✓ Il serait également intéressant de réaliser une série de tests pour évaluer l'impact du composé sur l'environnement, tant par sa formulation que par sa dégradation.
- ✓ L'utilisation des techniques de caractérisation poussées pour déterminer la structure l'aspect des membranes ainsi formé ces techniques sont DRX ; DSC, et TG, MEB et autres technique spectroscopiques.

D'un point de vue plus personnel, ce travail de mémoire fût vraiment très enrichissant autant sur le plan du travail que sur le plan relationnel. Il s'agit d'un travail intéressant qui demande de la patience, de la rigueur et une grande curiosité pour pouvoir avancer.

Résumé :

L'environnement est la clé de l'existence de la vie sur terre, il est donc devenu nécessaire de trouver des solutions pour le protéger l'environnement, comme l'utilisation de matériaux biodégradables comme la cellulose et la pectine et l'amidon. Dans ce travail, nous avons discuté de la méthode d'extraire la cellulose du papier de bureau et de la modification de la cellulose pour obtenir un biopolymères (acétate de cellulose), ainsi que pour extraire de la pectine et l'élaboration d'une membrane de pectine, et élabore un biofilm cellulose-amidon. L'analyse FTIR confirmé la structure de la cellulose, de l'acétyle cellulose, la pectine et la membrane d'amidon. La spectroscopie UV-Visible du biofilm obtenu par acétylation de la cellulose par les deux méthodes a donné une maximum absorption à 239 et 280 nm. Ces bandes d'absorption sont principalement dues aux groupes carbonyle de l'acétate. L'analyse thermique de l'acétate de la cellulose (verte et standard) a montré des pics exothermiques et endothermiques et la température de transition vitreuse $T_g = 128\text{ C}^\circ$.

Mots clés : cellulose, pectine, acétylation de cellulose, membrane d'amidon, biofilm.

Abstract:

The environment is the key to the existence of life on earth, so it has become necessary to find solutions to protect our environment, such as the use of biodegradable materials such as cellulose, pectin and starch. In this work, we discussed the method of extracting cellulose from desk paper and the modification of cellulose to obtain a biopolymer (cellulose acetate), as well as for extracting pectin and elaborating pectin membrane, and elaborate a cellulose-starch biofilm. The FTIR analysis showed the characteristics of cellulose and acetyl cellulose, pectin structure of this membrane. The UV-Visible spectroscopy of the biofilm obtained by acetylating the cellulose with standard method and the green method gave a maximum absorption at 239 and 280 nm. These absorption bands are mainly due to the carbonyl groups of the acetate. The thermal analysis of cellulose acetate (green and standard) showed exothermic and endothermic peaks and the glass transition temperature $T_g = 128\text{ C}^\circ$.

Key words: cellulose, pectine, acetyl cellulose, starch membrane, biofilm.

المخلص :

البيئة هي المفتاح لوجود الحياة على الأرض لذلك أصبح من الضروري إيجاد حلول لحمايتها .كاستعمال المواد القابلة للتحلل بدائل للبلاستيك ،منها البوليمر الحيوي السليلوز و البكتين . في هذا العمل تطرقنا الى كيفية استخراج السليلوز من ورق المكتبات ومعالجته للحصول على بوليمر طبيعي وكذلك بالنسبة للبيكتين أظهرت نتائج الاختبار نجاح لعملية الاستخلاص حيث : أظهر تحليل FTIR الخصائص التي تميز السليلوز و اسيتيل السليلوز وكذلك لتحليل FTIR للبيكتين الخصائص التي تميزه وأعطى التحليل بواسطة التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية للغشاء الحيوي الذي تم الحصول عليه بواسطة الأسيتيل بالطريقة القياسية والطريقة الخضراء الحد أقصى للامتصاص عند 239 و 280 نانومتر. ترجع نطاقات الامتصاص هذه أساساً إلى مجموعات الكربونيل للأسيتات .كما اظهر التحليل الحراري لاسيتات السليلوز الحيوي باستخراج قمم طاردة للحرارة و قمم ماصة للحرارة و درجة حرارة التحول الزجاجي 128 درجة مئوية .

الكلمات المفتاحية : السليلوز , البكتين , استلات السليلوز , اغشية , غشاء النشأ .

Références bibliographiques :

1. Prouteaux, A., *Guide pratique de la fabrication du papier et du carton* 1864: Lacroix.
2. <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-fabrication-livre-son-impact-ecologique-1335/page/4/>.
3. Peciulyte, A., et al., *Impact of the supramolecular structure of cellulose on the efficiency of enzymatic hydrolysis*. *Biotechnology for biofuels*, 2015. **8**(1): p. 1-13.
4. Fischer, F., *Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques*, 2006, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
5. Privas, E., *Matériaux ligno-cellulosiques: "Élaboration et caractérisation"*, 2013, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
6. Lavoine, N., et al., *Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*. *Carbohydrate polymers*, 2012. **90**(2): p. 735-764.
7. Zhou, X., et al., *Effect of the degree of substitution on the hydrophobicity of acetylated cellulose for production of liquid marbles*. *Cellulose*, 2016. **23**: p. 811-821.
8. Lapointe, R.E. and C. de Trois-Rivières, *Précis de chimie de la cellulose* 1997: Centre collégial de développement de matériel didactique.
9. Puls, J., S.A. Wilson, and D. Hölder, *Degradation of cellulose acetate-based materials: a review*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011. **19**: p. 152-165.
10. Jonoobi, M., et al., *A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012. **20**: p. 991-997.
11. Ahola, S., M. Österberg, and J. Laine, *Cellulose nanofibrils—adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive*. *Cellulose*, 2008. **15**: p. 303-314.
12. Lavanya, D., et al., *Sources of cellulose and their applications—A review*. *International Journal of Drug Formulation and Research*, 2011. **2**(6): p. 19-38.
13. Pinheiro, M.C.C., et al., *The combination of three faecal parasitological methods to improve the diagnosis of schistosomiasis mansoni in a low endemic setting in the state of Ceará, Brazil*. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, 2012. **107**: p. 873-876.
14. Tappy, L., et al., *Fructose and metabolic diseases: new findings, new questions*. *Nutrition*, 2010. **26**(11-12): p. 1044-1049.
15. Copeland, L., et al., *Form and functionality of starch*. *Food hydrocolloids*, 2009. **23**(6): p. 1527-1534.
16. Lei, W., et al., *Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing materials*. *Carbohydrate polymers*, 2018. **181**: p. 376-385.
17. Araujo, D., et al., *Green synthesis of cellulose acetate from corncob: Physicochemical properties and assessment of environmental impacts*. *Journal of Cleaner Production*, 2020. **260**: p. 120865.
18. Lubis, M., et al., *The effect of ethylene glycol as plasticizer against mechanical properties of bioplastic originated from jackfruit seed starch and cocoa pod husk*. *Nusantara Bioscience*, 2018. **10**(2): p. 76-80.

19. Arman, M., M. Ahmed, and M.M. El-Masry, *Cellulose Acetate polymer spectroscopic study comprised LaFeO₃ perovskite and graphene as a UV-to-visible light converter used in several applications*. Journal of Molecular Structure, 2023. **1281**: p. 135153.
20. Gonçalves, S.M., et al., *Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol*. Carbohydrate polymers, 2019. **209**: p. 190-197.
21. TIP, T., *Interprétation des courbes DSC Partie 1: mesures dynamiques*.
22. Kamide, K. and M. Saito, *Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92*. Polymer Journal, 1985. **17**(8): p. 919-928.
23. Dairi, N. and H. Ferfera-Harrar, *Elaboration et Caractérisation de Nano-biocomposites d'Acétate de Cellulose/Montmorillonite-Chitosane*.