

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



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT: GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS
LABORATOIRE DE RECHERCHE DE TRAITEMENT ET MISE EN FORME
DES POLYMERES

THESE

Présentée par:

M^{me} MEKAHLIA née GHEMATI Djamila

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTORAT

OPTION: GENIE DES POLYMERES

SPECIALITE: CHIMIE ET PHYSIQUE DES POLYMERES
THEME

**MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMERES CELLULOSIQUES.
GREFFAGE ET FORMATION DE COMPLEXES D'INCLUSION AVEC
LA CYCLODEXTRINE**

Soutenue publiquement le 21 juin 2011 devant le jury composé de:

M ^r ABADLIA M-T.	Professeur	UMB Boumerdes	Président
M ^{me} OUDIA A.	M.C (Ass. Prof)	U.Beira Int. (Portugal)	Examinatrice
M ^r LAMOURI S.	Professeur	E.M.P Bordj El Bahri	Examinateur
M ^r KACI M.	Professeur	U. A. Mira Béjaia	Examinateur
M ^r DJELALI N-E.	Professeur	UMB Boumerdes	Examinateur
M ^r ALIOUCHE D.	Professeur	UMB Boumerdes	Directeur de thèse

Boumerdes 2011

DEDICACE

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon très cher père

A ma mère pour sa grande affection et ses encouragements

A mon mari Adel

A ma petite fille: Alaà Nour El-Houda

A mes très chers frères Djamel, Omar

A mes très chères sœurs Razika, Farida

A ma belle-famille et toute ma famille

A mes amies et mes collègues de travail: Nesrine, Wassila, Khadîdja, Nabila, Amel

A tout le personnel du Laboratoire de recherche: Traitement et Mise en Forme des Polymères, en particulier Nadia Bouguettaya

Djamila

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Recherche Traitement et Mise en Forme des Polymères de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur à l'Université de Boumerdes, sous la direction de M^r D. Aliouche, Professeur à la faculté des Sciences de l'Ingénieur à l'Université de Boumerdes. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir proposé ce thème de recherche et avoir suivi sa réalisation avec compétence, et pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail:

Merci à Monsieur M-T. Abadlia Professeur et Directeur de centre universitaire de Bouira pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette thèse.

Merci à Madame Atika Oudia Assistant professeur, à l'Université de Beira Intérieur (Portugal) pour le soutien et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Merci à Messieurs S. Lamouri Professeur à l'Ecole Militaire polytechnique Bordj El Bahri, M. Kaci Professeur à l'Université A. Mira de Bejaia et N-E. Djelali, Professeur à la faculté des sciences de l'Université de Boumerdes d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je tiens à remercier mon mari Adel pour ses encouragements, son soutien, ses conseils pour terminer ce travail.

Je suis très reconnaissante à M^{lle} Helouane Chef du Département de Biologie de la faculté des Sciences, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Microbiologie sans oublier M^r Mahfoud qui m'a aidé dans l'analyse microbiologique.

Je remercie Madame Talantikite et M^{lle} Maiza du Laboratoire de Microbiologie au département Technologie Alimentaire de la faculté des sciences de l'ingénieur pour leur soutien matériel.

Je remercie M^r A. Nouani, chef du département Technologie Alimentaire de

m'avoir accueilli au sein du laboratoire d'analyse spectroscopique et M^{lle} Haderbeche, Maitre Assistante pour avoir pris le temps de me former à l'analyse spectroscopie UV-Visible.

Je remercie M^r A. Mazouz, chef du département génie des procédés industriels de la faculté des sciences de l'ingénieur pour son aide et soutien.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et mon amitié à M^{lle} Kh. Tahar, ingénieur au laboratoire de contrôle de la qualité chargé de l'analyse physicochimique - filiale Biotic SAIDAL (El Harrach), pour son soutien.

Enfin je remercié toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

Merci à tous

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale	4
Chapitre I: Mise en œuvre des polymères à activité biologique	7
I.1. Introduction	7
I.2. Méthodes de mise en œuvre des fibres antibactériennes	9
I.2.1. Méthode par dépôt	10
I.2.2. Méthode par apprêtage	11
I.2.3. Méthode par dissolution	12
I.2.4. Méthode par fusion	12
I.2.5. Méthode par micro-encapsulation	12
I.2.6. Méthode par greffage radiochimique	13
I.2.7. Méthode par greffage chimique	15
I.2.8. Méthode par inclusion des molécules actives	16
I.2.8.1. Fixation des cyclodextrines sur les fibres de polymère	20
I.2.8.2. Mécanisme d'inclusion de molécules actives dans les cyclodextrines	21
Chapitre II: Mécanismes de modification de la cellulose	23
II.1. Structure et propriétés de la cellulose	23
II.2. Méthodes de modification chimique de la cellulose	27
II.2.1. Modification du squelette de la cellulose	27
II.2.2. Modification des groupes hydroxyles de la cellulose	28
II.2.2.1. Les désoxy-substitutions	28
II.2.2.2. Ethers de cellulose et analogues	29
II.2.2.3. Esters de cellulose et analogues	29
II.2.3. Modification de la cellulose par greffage chimique et copolymérisation	31
II.2.4. Autres méthodes de modification de la cellulose	36
II.2.4.1. Greffage par rayonnement ionisant	36
II.2.4.2. Greffage par rayonnement lumineux	37

II.2.4.3. Greffage induit par irradiation plasma	38
II.2.4.4. Greffage induit par laser	38
II.3. Conclusion	38
Chapitre III: Partie expérimentale	41
III.1. Introduction	41
III.2. Matériels et méthodes	43
III.2.1. Matières	43
III.2.1.1. Caractéristiques et prétraitements de la cellulose du coton	43
III.2.1.2. Caractéristiques et prétraitements de la cellulose du bois	44
III.2.1.3. Caractéristiques des réactifs	44
III.2.2. Méthodes d'essais et de caractérisation	47
III.2.2.1. Caractérisation	47
III.2.2.2. Mesure de l'absorption et la rétention des fibres	47
III.2.2.3. Mesure du gonflement des fibres	48
III.2.2.4. Analyse de l'activité antibactérienne des fibres fonctionnalisées	48
III.2.2.5. Adsorption des colorants	49
III.2.2.6. Adsorption des polluants organiques	50
Chapitre IV: Imprégnation des fibres par les sels d'ammoniums quaternaires	51
IV.1. Procédure d'imprégnation	52
IV.2. Résultats et discussion	52
IV.2.1. Caractérisation	52
IV.2.2. Etude du gonflement des fibres imprégnées	54
IV.2.3. Etude de l'activité antibactérienne des fibres imprégnées	57
Chapitre V: Formation de complexes cellulose-cyclodextrine	61
V.1. Méthode de synthèse	62
V.1.1. Synthèse de la CDNMA	62
V.1.2. Synthèse du complexe CDNMA/IC	63
V.1.3. Greffage des complexes CDNMA/IC sur les supports cellulose	63
V.2. Résultats et discussion	64

V.2.1. Caractérisation de la cellulose modifiée	64
V.2.2. Etude du gonflement des fibres	66
V.2.3. Etude de l'activité antibactérienne de la cellulose-g-CDNMA-IC	68
V.2.4. Adsorption des polluants organiques sur la cellulose-g-CDNMA	68
V.2.4.1. Adsorption des colorants	69
V.2.4.2. Adsorption des composés aromatiques	80

Chapitre VI: Greffage chimique et préparation de thiocarbamates de cellulose	86
VI.1. Modification de la cellulose par greffage et copolymérisation de l'acrylonitrile	86
VI.1.1. Greffage et copolymérisation de l'acrylonitrile sur la cellulose	88
VI.1.2. Hydrolyse des celluloses greffées	88
VI.1.3. Caractérisation	89
VI.1.4. Capacité d'absorption et gonflement des cellulose-g-polyacrylonitrile	91
VI.2. Préparation de thiocarbamates de cellulose	94
VI.2.1. Caractérisation	95
VI.2.2. Etude de l'activité antibactérienne de la cellulose-thiocarbamate-g-polyacrylonitrile	97
Conclusion générale	99
Références bibliographiques	103

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I: mises en œuvre des polymères à activité biologique

Tableau I.1: Principaux antibactériens utilisés dans les polymères	9
Tableau I.2: Propriétés physiques et chimiques des cyclodextrines.....	18

Chapitre IV: Imprégnation des fibres par les sels d'ammoniums quaternaires

Tableau IV.1: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-co-Aliquat 1529 (concentration initiale =3%).....	58
Tableau IV.2: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-co-Aliquat 336 (concentration initiale =3%).....	58
Tableau IV.3: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-co-Aliquat 1529 (concentration initiale =0,1%).....	59
Tableau IV.4: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-co-Aliquat 336 (concentration initiale =0,1%).....	59

Chapitre V: Formation de complexes cellulose- cyclodextrine

Tableau V.1: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-g-CDNMA-IC... 68	68
Tableau V.2: Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant réactif par la cellulose-g-CDNMA.....	75
Tableau V.3: Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant réactif par la cellulose-g-CDNMA.....	75
Tableau V.4: Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Méthyle orange par la cellulose-g-CDNMA.....	77
Tableau V.5: Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle orange par la cellulose-g-CDNMA.....	77
Tableau V.6: Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par la cellulose-g-CDNMA.....	79
Tableau V.7: Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par la cellulose-g-CDNMA.....	80

Chapitre VI: Greffage chimique et préparation de thiocarbamates de cellulose

Tableau VI.1: Taux de greffage de l'acrylonitrile sur les fibres cellulosique.....	91
Tableau VI.2: Absorption et rétention des liquides par les celluloses greffées et hydrolysées.....	92
Tableau VI.3: Taux de réduction bactérienne de la cellulose thiocarbamate-g-polyacrylonitrile.....	97

LISTE DES FIGURES

Chapitre I: mises en œuvre des polymères à activité biologique

Figure I.1: Schéma d'une fibre imprégnée d'un agent antibactérien par dépôt	10
Figure I.2: Mécanisme d'action des ammoniums quaternaires sur les bactéries.....	11
Figure I.3: Schéma d'un polymère imprégné par apprêtage.....	11
Figure I.4: Schéma d'un polymère fonctionnalisé par un agent antibactérien par fusion..	12
Figure I.5: Schéma d'un polymère avec des molécules actives fixées par micro encapsulation ou microsphère	13
Figure I.6: Schéma général d'une micro capsule et une microsphère.....	13
Figure I.7: Représentation schématique d'un greffage radiochimique sur un polymère synthétique.....	14
Figure I.8: Schéma d'un polymère greffé chimiquement avec un antibactérien.....	15
Figure I.9: Schéma représentatif des procédés de fixation polymère- antibactérien...	16
Figure I.10: Structures tridimensionnelles des cyclodextrines naturelles (α , β , et γ -CD) avec de haut en bas: une vue de la face des hydroxyles secondaires, une vue latérale et, une vue de la face des hydroxyles primaires. En bas, les dimensions respectives des CD obtenues d'après les données cristallographiques.....	17
Figure I.11: Structure des cyclodextrines.....	18
Figure I.12: Inclusion de l'acide benzoïque dans la cavité de la β -CD	19

Chapitre II: Mécanismes de modification de la cellulose

Figure II.1: Représentation de la chaîne de cellulose.....	24
Figure II.2: Liaison hydrogène O-H-3' intramoléculaire	24
Figure II.3: Représentation des micros fibrilles constituant la fibre de cellulose...	25
Figure II.4: Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle.....	25
Figure II.5: Projection des chaînes des celluloses I et II dans le plan ab.....	26
Figure II.6: Disposition des liaisons hydrogène: (a) dans la cellulose I; (b) dans la cellulose II.....	26
Figure II.7: Oxydation de la cellulose par le nitrate d'ammonium cérique.....	28
Figure II.8: Préparation de polymères industriels par modification chimique de la cellulose.....	30

Figure II.9: Création d'un radical libre sur le squelette de la cellulose.....	32
Figure II.10: Copolymérisation d'un monomère vinylique sur la cellulose.....	32
Figure II.11: Formation d'un radical oxygène sur le groupe méthyle primaire.....	33
Figure II.12: Greffage et copolymérisation par oxydation de l'unité anhydroglucose...	34
Figure II.13: Mécanisme de formation des copolymères en bloc par greffage sur la cellulose.....	35

Chapitre III: Partie expérimentale

Figure III.1: Structure de la Cyclodextrine.....	44
Figure III.2: Formule semi détaillée de l'Aliquat1529.....	45
Figure III.3: Formule semi détaillée de l'Aliquat 336.....	45
Figure III.4: Formule semi détaillée du colorant réactif commercial.....	46
Figure III.5: Formule semi détaillée du Bleu de méthylène.....	46
Figure III.6: Formule semi détaillée du Méthyle orange.....	46

Chapitre IV: Imprégnation des fibres par les sels d'ammoniums quaternaires

Figure IV.1: Micrographie des fibres de cellulose écrue.....	52
Figure IV.2: Micrographie des fibres de cellulose imprégnées par les ammoniums quaternaires.....	53
Figure IV.3: Adsorption des ammoniums quaternaires sur la pâte cellulose.....	53
Figure IV.4: Adsorption des ammoniums quaternaires sur les fibres de coton.....	54
Figure IV.5: Gonflement des fibres de coton dans l'eau déionisée.....	55
Figure IV.6: Gonflement de fibres de coton dans NaCl à 0,9%.....	55
Figure IV.7: Gonflement des fibres de fluff cellulosique dans l'eau déionisée.....	56
Figure IV.8: Gonflement de fibres de fluff cellulosique dans NaCl à 0,9%.....	56

Chapitre V: Formation de complexes cellulose- cyclodextrine

Figure V.1: Réaction de synthèse de la CDNMA.....	62
Figure V.2: Réaction de synthèse du complexe CDNMA-IC.....	63
Figure V.3: Réaction de greffage du complexe CDNMA-IC sur la cellulose.....	64
Figure V.4: Spectre FTIR de CDNMA (a), cellulose (b) et CDNMA/IC greffe cellulose(c).....	64
Figure V.5: Micrographie des fibres de cellulose écrues.....	65
Figure V.6: Micrographie des fibres de la cellulose-g-CDNMA.....	66

Figure V.7: Gonflement des fibres de cellulose-g-CDNMA dans l'eau déionisée.....	67
Figure V.8: Gonflement des fibres de cellulose-g-CDNMA dans la solution saline (NaCl à 0,9%).....	67
Figure V.9: Equilibre d'adsorption du colorant réactif sur les fibres de cellulose écrue (T=25°C; C ₀ =0,025%).....	71
Figure V.10: Equilibre d'adsorption du colorant réactif sur les fibres de cellulose-g-CDNMA (T=25°C; C ₀ =0,025%).....	72
Figure V.11: Equilibre d'adsorption du Méthyle Orange sur les fibres de cellulose écrue (T=25°C; C ₀ =0,025%).....	76
Figure V.12: Equilibre d'adsorption du Méthyle Orange sur les fibres de cellulose-g-CDNMA (T=25°C; C ₀ =0,025%).....	76
Figure V.13: Equilibre d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les fibres de cellulose écrue (T=25°C; C ₀ =0,025%).....	78
Figure V.14: Equilibre d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les fibres de cellulose-g-CDNMA (T=25°C; C ₀ =0,025%).....	78
Figure V.15: Equilibre d'adsorption du Phénol sur les fibres de cellulose écrue (T=25°C; C ₀ =0,20g/l).....	81
Figure V.16: Equilibre d'adsorption du Phénol sur les fibres de cellulose-g-CDNMA (T=25°C; C ₀ =0,20g/l).....	82
Figure V.17: Equilibre d'adsorption de l'Hydroquinone sur les fibres de cellulose écrue (T=25°C; C ₀ =0,20g/l).....	84
Figure V.18: Equilibre d'adsorption de l'Hydroquinone sur les fibres de cellulose-g-CDNMA (T=25°C; C ₀ =0,20g/l).....	84
Chapitre VI: Greffage chimique et préparation de thiocarbamates de cellulose	
Figure VI.1: Micrographie des fibres de cellulose-g-PAN avant (a) et après (b) hydrolyse.....	89
Figure VI.2: Spectre FTIR de la cellulose (a) et la cellulose-g-PAN (b).	90
Figure VI.3: Gonflement des fibres cellulosiques dans l'eau déionisée.....	93
Figure VI.4: Gonflement des fibres cellulosiques dans la solution saline.....	93
Figure VI.5: Réaction de formation de thiocarbamate de cellulose.....	94
Figure VI.6: Spectre FTIR de la cellulose (a) et le thiocarbamate de cellulose-g-PAN (b).	96

LISTE DES ABREVIATIONS

A.Q: Ammonium quaternaire

CD: Cyclodextrine

AB: Acide benzoïque

MCT: Monochlorotriazinyl

HPTMAC: Hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride

CAN: Nitrate d'ammonium cérique

FTIR : Infra Rouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscope électronique à balayage

AATCC: Association Américain de Textile Chimiste et Coloriste

NMA: N-methylol acrylamide

AN: Acrylonitrile

CD-NMA : Cyclodextrine acrylamidométhylée

CD-NMA/IC: Cyclodextrine acrylamidométhylée avec le complexe d'inclusion

IC: Complexe d'inclusion

UV: Ultra Violet

E.coli: *Escherichia Coli*

P. Aeruginosa: *Pseudomonas Aeruginosa*

B. Subtilis: *Bacillus Subtilis*

EDTA : Acide éthylène diamine- tétra acétique

.MEB
(AATCC 100-1999)

Gram⁻

FTIR

) Gram⁺

β

RESUME

Ce travail est consacré à la modification des polymères cellulosiques, en vue de leur conférer des nouvelles propriétés antibactériennes et absorbantes d'un coté, et d'un autre coté de leur attribuer de nouvelles propriétés adsorbantes pour l'utilisation dans l'élimination des colorants et des composés organiques de l'eau polluée.

Dans ce but, trois méthodes de modification des polymères ont été exploitées,

Dans une première partie, la fonctionnalisation a été effectuée par imprégnation des supports cellulosiques dans des solutions d'ammoniums quaternaires à différentes chaînes alkyl aliphatiques, puis leur activité antibactérienne a été étudié.

Dans la seconde étape, et afin de montrer l'importance de la modification chimique, un complexe entre la β-cyclodextrine et le méthylol acrylamide a été synthétisé, puis greffé et copolymérisé sur les fibres de cellulose activée. L'inclusion de l'acide benzoïque dans la cavité de la cyclodextrine a pour but d'un agent antibactérien.

Dans la troisième étape, les supports cellulosiques ont été traités par la thio-urée pour obtenir un thiocarbamate de cellulose. Pour fonctionnaliser ce dernier, l'acrylonitrile a été par la suite greffé puis copolymérisé sur la chaîne macromoléculaire du thiocarbamate.

Le greffage et l'imprégnation ont été confirmés par des analyses FTIR et MEB.

Pour confirmer l'activité antibactérienne des polymères fonctionnalisés, des tests bactériologiques (norme AATCC100-1999) ont été effectués avec des souches *Gram*⁺ (*Bacillus subtilis*) et *Gram*⁻ (*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*).

La capacité d'absorption des échantillons modifiés a été nettement améliorée,

L'application de ces matériaux dans l'adsorption des colorants (colorant réactif, anionique, cationique) et des composés organiques (phénol, hydroquinone) à différents pH a montré des résultats encourageants pour leur utilisation dans la décoloration des effluents industriels.

Mots Clés: Cellulose; imprégnation; greffage; ammoniums quaternaires; β- cyclodextrine; acrylonitrile; activité antibactérienne; adsorption.

ABSTRACT

This work is devoted to the modification of cellulosic polymers, to give them new antibacterial and absorbent properties on one side and another side to give them new adsorbent properties for use in the removal of dyes and organic compounds from polluted water.

For this purpose, three methods of polymer modification have been exploited. In the first part, the functionalization was performed by impregnation of cellulosic materials in a solution of quaternary ammonium compounds at different aliphatic alkyl chains and their antibacterial activity was studied. In the second step and to show the importance of chemical change, a complex between β -cyclodextrin and methylol acrylamide was synthesized and then copolymerized and grafted on the cellulose fibers activated. The inclusion of benzoic acid in the cyclodextrin cavity is designed to an antibacterial agent.

In the third step, the cellulose supports were treated with thiourea to obtain a cellulose thiocarbamate. To functionalize the latter, acrylonitrile was then subsequently grafted copolymer on the macromolecular chain of thiocarbamate.

The grafting and impregnation have been confirmed by FTIR analysis and SEM. To confirm the antibacterial activity of functionalized polymers, bacteriological tests (standard AATCC100-1999) were performed with *Gram*⁺ strains (*Bacillus subtilis*) and *Gram*⁻ (*Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*).

The absorption capacity of the modified samples was significantly improved. The application of these materials in adsorption of dyes (reactive dye, anionic, cationic) and organic compounds (phenol, hydroquinone) at different pH showed encouraging results for use in bleaching effluents.

Key words: Cellulose; impregnation; grafting quaternary ammonium; β -cyclodextrin; acrylonitrile; antibacterial activity; adsorption

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

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

A l'heure actuelle, il est important de modifier les propriétés d'un polymère selon des caractéristiques sur mesure conçues pour des applications cibles. L'essentiel des efforts de recherche a été réservé à des tentatives pour transformer les polymères en produits biocides et en matériaux doués d'une grande capacité d'absorption, la plupart de ces travaux ont impliqué l'usage de l'enduction, le greffage, l'imprégnation, ou la technologie des mélanges. Tous ces procédés s'accompagnent d'une modification de la surface des polymères. La nature de cette surface est d'une grande importance parce que c'est la surface qui d'abord entre en contact avec l'environnement et détermine donc toutes sortes d'interactions telles que la mouillabilité, l'adhérence et la réponse biologique.

L'augmentation des coûts et les considérations environnementales liées à l'utilisation des matériaux commerciaux, a induit des travaux de recherches significatifs visant à développer des biomatériaux de faible coût, dérivés des ressources renouvelables. Dans ce contexte, les avantages d'utiliser la cellulose comme base pour la conception de nouveaux biomatériaux absorbants sont liés principalement à sa large abondance, son faible coût et à la facilité relative avec laquelle elle peut être modifiée chimiquement.

En offrant une surface spécifique impressionnante, associée à une possibilité de mise en forme pratiquement infinie, la cellulose constitue un lieu d'échange sans égal. Plusieurs voies sont possibles pour apporter une fonction additionnelle à la cellulose. Les

approches pour modifier la cellulose, passées en revue dans le deuxième chapitre, sont basées autour d'une méthodologie chimique directe de modification ou par un greffage de chaînes polymères appropriées sur la macromolécule de cellulose suivie de sa fonctionnalisation.

Cependant les matériaux fibreux cellulosiques peuvent être de bons médias pour la croissance des bactéries, selon des rapports récents les micro-organismes peuvent survivre sur ces matériaux pendant plus de 90 jours dans un environnement hospitalier. Un taux de survie si élevé de microbes pathogènes sur des matériaux d'utilisation médicale peut contribuer aux transmissions des maladies dans les hôpitaux. En tant que moyen pour réduire la croissance bactérienne et d'arrêter les probables infections pathogènes provoquées par les matériaux fibreux, l'utilisation de fibres antimicrobiennes modifiées dans les environnements hospitaliers est considérée comme une solution potentielle.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de montrer l'importance croissante de la modification chimique de supports cellulosiques afin d'obtenir un matériau avec une capacité d'absorption et une activité antibactérienne améliorées.

Notre démarche expérimentale a été effectuée selon une double orientation pour parvenir à un matériau cellulosique doué d'une activité biologique et de biosorption, elle a concerné quatre méthodes de modification des fibres de cellulose:

- Dans une première étape nous avons d'abord considéré le traitement des supports cellulosiques par imprégnation des fibres par des ammoniums quaternaires. Les structures quaternaires sont efficaces sur les bactéries gram positive et gram négative, à des concentrations appropriées elles sont très actives contre l'attaque fongique.
- Dans la seconde étape, par greffage, nous avons exploité la capacité d'inclusion de la β -cyclodextrine pour la fixer sur les supports cellulosiques activés, en y incluant l'acide benzoïque connu pour son activité antibactérienne. La cyclodextrine a été au préalable fixée sur le méthylol acrylamide puis le complexe obtenu a été copolymérisé à la surface des fibres. Les complexes cellulose-cyclodextrine ont été également appliqués pour fixer les molécules de colorants ou de polluants aromatiques. Une modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption a été

réalisée afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des molécules de polluants sur les fibres.

- Dans la troisième partie expérimentale, selon la procédure classique d'activation et de greffage de la cellulose nous avons préparé un hydrogel sur support fibreux: la cellulose-g-polyacrylonitrile qui va subir une hydrolyse pour multiplier son pouvoir d'absorption et de rétention des liquides.
- Enfin dans la dernière partie, en accord avec la réaction d'estérification de la cellulose par carbamation, les échantillons fibreux ont été traités par la thiourée pour obtenir un thiocarbamate de cellulose. Pour fonctionnaliser les fibres obtenues, l'acrylonitrile a été par la suite greffé puis copolymérisé sur la chaîne macromoléculaire du thiocarbamate de cellulose.

Dans toutes les expériences de greffage la cellulose a été activée chimiquement par action des ions cériques, nous avons employé le complexe nitrate d'ammonium cérique.

Les deux premiers chapitres ont été consacrés à une étude théorique sur les biomatériaux et les techniques de leur élaboration, avec:

- D'abord une revue des techniques de mise en œuvre des polymères à activité biologique et leur mécanisme d'action.
- Ensuite une étude du polymère objet de notre travail, la cellulose, dont la structure et les propriétés ont été passées en revue, les mécanismes de sa modification chimique ont été approfondis.

CHAPITRE I :

MISE EN ŒUVRE DES POLYMERES

A ACTIVITE BIOLOGIQUE

Chap. I: MISE EN ŒUVRE DES POLYMERES A ACTIVITE BIOLOGIQUE

I. 1. Introduction

Depuis le début du siècle dernier le développement de la science des polymères s'est accompli grâce aux progrès de la chimie. La chimie apporte des fonctions nouvelles ou assemble différentes fonctions pour répondre aux nouveaux besoins de l'industrie dans les applications biomédicales, pharmaceutiques, dans les industries agro-alimentaires ou des loisirs. En effet, les traitements chimiques et physico-chimiques confèrent aux matériaux polymériques des performances originales telles l'inertie chimique, le caractère hydrophile ou hydrophobe, la résistance mécanique, l'élasticité, la résistance aux rayonnements divers, l'isolation ou la conduction électrique, attendues par le consommateur [1].

Récemment, l'essentiel des efforts de recherche a été réservé à des expérimentations physiques et surtout chimiques pour transformer les polymères en des produits biocides; la plupart des efforts ont impliqué l'utilisation de l'enduction, le greffage, l'imprégnation, ou les techniques des mélanges qui peuvent donner des propriétés antibactériennes ou au moins bactériostatiques [2].

Théoriquement toute réaction de la chimie organique peut être appliquée à un polymère, cependant les mécanismes et la cinétique peuvent être très différents dans le cas de la petite molécule et du polymère. Dans la synthèse des polymères par polymérisation ou par polycondensation, la chaîne est construite à partir de composés de faible masse moléculaire appelés monomères. Dans la modification chimique, un polymère est transformé en un autre par réaction intramoléculaire ou par réaction intermoléculaire avec lui-même ou avec d'autres composés. Cette transformation permet de préparer des polymères dont le monomère n'existe pas, par exemple le poly (vinyle alcool), ou de modifier les polymères naturels pour obtenir une gamme très large de produits à partir d'un seul polymère. La modification chimique des polymères a été l'objet de nombreuses études synthétisées dans des livres et monographies [3-5]. Les polymères fibreux mettent en œuvre une chimie nouvelle, généralement associée à une technologie d'avant-garde qui les place au premier rang de l'innovation des industries chimiques. Les procédés associés sont soit des traitements traditionnels par application de résines, soit des technologies émergentes telles que le greffage, le plasma ou le laser. Les applications des polymères

fibreuse comme matières premières dans des secteurs non traditionnels connaissent aujourd'hui une forte dynamique de croissance.

L'usage des fibres en médecine et en chirurgie est connu depuis longtemps, les systèmes fibreux ont trouvé une large gamme d'applications, comme par exemple dans les bandages, les fils chirurgicaux, les membranes semi-perméables, organes artificiels et différents types d'implants [6, 7]. Les fibres synthétiques et naturelles sont d'un grand intérêt non seulement pour leur haute résistance chimique et mécanique, mais aussi pour leur facilité de contrôle en fabrication et en processus de stérilisation. Un grand nombre de modifications sur les fibres cellulosiques, acrylique, polyamide, polyester, polyoléfine ont été employées pour acquérir différentes propriétés biomédicales selon les besoins des systèmes biologiques [8].

Les matériaux fibreux deviennent de plus en plus fonctionnels dans leurs applications techniques, en particulier dans les secteurs de la santé. Ils représentent près de 10% du volume mondial des polymères techniques qui sont employés dans le médical et la santé. Les produits biomédicaux à base de polymères fibreux sont partout et ils sont aujourd'hui, au même titre qu'un médicament, un moyen de guérir les malades et également un moyen de prévention [9]. Par conséquent, les propriétés biocides de ces polymères doivent être une caractéristique nécessaire pour un usage médical [10]. Traditionnellement, le coton reste la fibre la plus utilisée dans les établissements de soins; auparavant c'est le coton 100% qui a été utilisé dans le bloc opératoire, notamment du fait de son excellent confort pour les usagers, sa bonne résistance mécanique et son pouvoir d'absorption des liquides. Cependant, les microorganismes ainsi que les petites particules peuvent traverser facilement cette barrière dont les pores ont un diamètre d'environ 8µm, surtout lorsque le coton est mouillé ou trempé.

Le coton est une matière cellulosique utilisée pour produire des polymères fibreux; il possède une structure formée d'unités monomériques de β -D-glucopyranose, liées à travers des liaisons 1,4- β glucosidiques. Les polymères sélectionnés en fonction de l'usage final (issues du bois et des végétaux), les fibres de transformation (viscose), les fibres synthétiques et les mélanges peuvent recevoir certains traitements ou être associés à des compléments selon les qualités recherchées: hydrophilie ou hydrophobie, perméabilité, traitements antibactériens, les divers champs sont encore conditionnés afin de tenir compte des différentes exigences inhérentes au domaine biomédical.

Les molécules antibactériennes capables d'être intégrées à des polymères ou à des fibres de polymères sont maintenant très nombreuses, le Tableau I.1 recense les molécules

les plus utilisées dans ce domaine. Ces molécules revendiquent également des propriétés antifongiques [11]. L'intégration de ces molécules à la surface des polymères est réalisée suivant plusieurs méthodes et chacune d'elles nécessite une mise en œuvre spécifique selon le caractère du produit et le but à atteindre (traitement permanent ou provisoire).

Tableau I.1: Principaux antibactériens utilisés dans les polymères [11]

Principaux antibactériens utilisés dans les polymères
Triclosan et dérivés
Zéolithes (aluminosilicates)
Ammoniums quaternaires
Poudres minérales Ag et Cu
Dérives de l'arsenic
Phénols et acide benzoïque
Peroxyde de Magnésium
Chitine et Chitosane; Polyéthylène glycols (PEG)
Chloramine
Oxyde de Zinc; Ions Ag (support céramique)
Pyridine et thiol
N-Halamine

I.2. Méthodes de mise en oeuvre des fibres antibactériennes

La fonctionnalisation des polymères fibreux est un traitement d'incorporation de nouveaux agents fonctionnels sur les fibres, elle peut être appliquée par modification chimique ou physique de la structure des polymères [12, 13]. Le traitement antibactérien doit assimiler aux polymères la durabilité au lavage, la compatibilité avec les processus chimiques (absorption, teinture), la simplicité d'utilisation, et la non détérioration de la fibre [14, 15]. Il existe plusieurs méthodes pour préserver les matériaux fibreux contre les micro-organismes et la prolifération des bactéries [16], nous allons citer, ci-dessous, les différentes manières d'incorporation d'éléments antibactériens au polymère.

En conclusion, l'usage de l'une des méthodes de préparation des polymères antibactériens dépend du type d'agent antibactérien désiré dans la fonctionnalisation de ces polymères, ainsi que du domaine d'application. Les effets antibactériens dépendent de

l'hydrophobicité moléculaire, de la capacité d'absorption, et de la surface active.

I.2.1. Méthode par dépôt

Les molécules antibactériennes sont juste déposées sur les fibres sans qu'aucun liant ne soit ajouté (Figure I.1). Le polymère est plongé dans une solution aqueuse contenant le principe actif et un tensioactif servant d'agent mouillant. Cette méthode simple et efficace est d'usage limité car les structures ainsi préparées ne résistent pas au lavage, cette méthode convient donc généralement aux produits à usage unique.



Figure I.1: Schéma d'une fibre imprégnée d'un agent antibactérien par dépôt [15]

Les molécules antibactériennes utilisées sont généralement des ammoniums quaternaires qui possèdent la structure d'un azote cationique et dont la formule générale est $R_4N^+X^-$. Dans la structure quaternaire, l'atome d'azote est lié de façon covalente avec quatre groupes et la charge positive est équilibrée par une autre négative.

Le pouvoir antibactérien des ammoniums quaternaires résulte de leur structure amphiphilique et leurs propriétés tensioactives [17], l'action antimicrobienne est basée sur leur activité de dégradation de la membrane cytoplasmique des bactéries. Cette dégradation résulte dans la perte de perméabilité de la membrane, qui peut, à des concentrations appropriées provoquer la destruction de la cellule bactérienne [18] (Figure I.2).

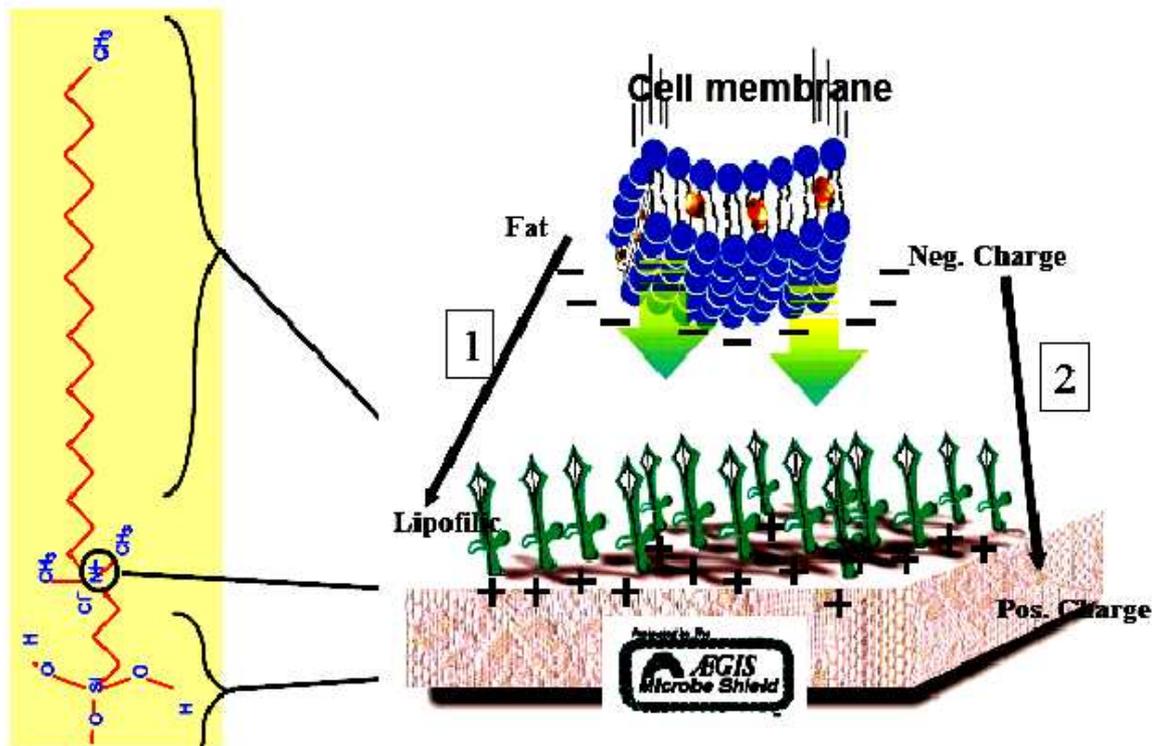


Figure I.2: Mécanisme d'action des ammoniums quaternaires sur les bactéries [19]

Les structures quaternaires sont efficaces sur les deux types de bactéries Gram positive et Gram négative, elles sont largement utilisées grâce à leurs propriétés non toxiques et non irritantes [20, 21], ainsi qu'à leurs propriétés polycationiques poreuses et absorbantes [22]. L'efficacité de l'ammonium quaternaire contre les micro-organismes est directement liée à sa surface de contact avec le milieu des microorganismes [23, 24].

I.2.2. Méthode par apprêtage

Le polymère est plongé dans la même solution contenant le principe actif, un tensioactif, mais également un liant permettant au principe actif de rester collé au polymère (Figure I.3). L'activité biologique résiste donc un peu mieux aux lavages (pas plus de 20 lavages). Ces polymères sont connus sous le nom de "polymères traités antibactériens".

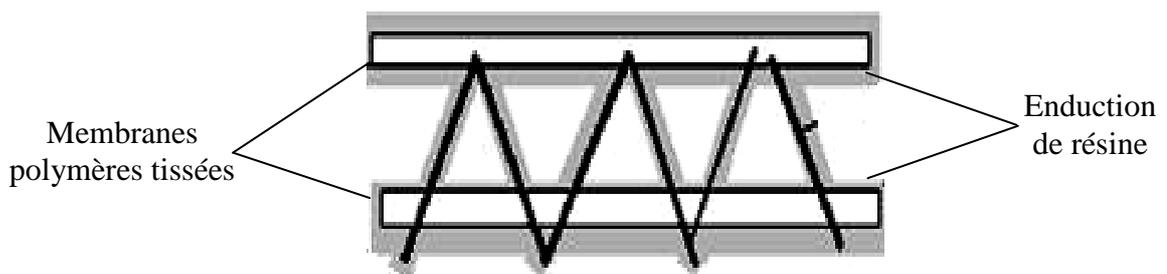


Figure I.3: Schéma d'un polymère imprégné par apprêtage [19]

I.2.3. Méthode par dissolution

L'antibactérien est mis en solution avec des granulés de polymère fibreux avant la dissolution, le filage et le tissage de membranes polymères. Ce système peut supporter environ 40 lavages en présence de détergent.

I.2.4. Méthode par fusion

Après synthèse, le polymère est fondu à haute température (240°C) en présence de l'agent antibactérien puis le mélange est bien mixé (l'antibactérien est choisi pour ne pas se dégrader à haute température). La masse fondue obtenue est filtrée sous pression et filée pour obtenir des filaments très fins prêts à être tissés. Dans ces conditions, l'agent actif étant intimement piégé au sein de la fibre (Figure I.4), le polymère peut être lavé un très grand nombre de fois (jusqu'à 100 fois) sans perdre ses propriétés: c'est le cas des zéolithes.

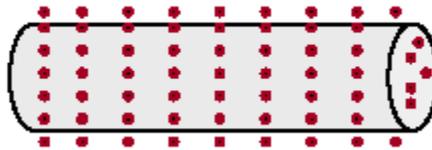


Figure I.4: Schéma d'un polymère fonctionnalisé par un agent antibactérien par fusion[19]

I.2.5. Méthode par micro-encapsulation

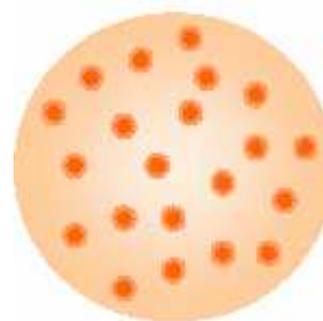
L'antibactérien est stocké dans des microcapsules elles-mêmes fixées au polymère par dépôt ou apprêtage (Figure I.5). La substance active diffuserait par la membrane poreuse des microcapsules ou bien les capsules éclatent sous une action mécanique et libèrent le principe actif (Figure I.6). Lorsque toutes les microcapsules sont vidées, le polymère n'a plus de propriétés antibactériennes [19].



Figure I.5: Schéma d'un polymère avec des molécules actives fixées par micro-encapsulation ou microsphère [19]



Microcapsule



Microsphère

Figure I.6: Schéma général d'une microcapsule et une microsphère [19]

I.2.6. Méthode par greffage radiochimique

L'institut textile de France à Lyon développe une nouvelle génération de matériaux par greffage radiochimique [25]. Par greffage, il devient possible de conférer à un polymère, quelle que soit sa nature chimique, des propriétés originales et permanentes. Cette technologie ouvre la voie à une nouvelle génération de produits « grand public » ou à forte valeur ajoutée. Ce sont des matériaux hybrides, aux potentialités étendues (cellulose oléophile, bactéricide ou à propriétés complexantes). Pour comprendre le concept de greffage, il faut savoir que tous les supports fibreux peuvent être activés, et modifiés de façon imperceptible, pour acquérir des propriétés qui ne se révèlent qu'à l'usage. Dans le schéma général, les propriétés acquises vont être apportées par la nature chimique des monomères utilisés, leur intensité sera définie, en première approximation, par le taux de greffage.

Un faisceau d'électron crée des radicaux libres à la surface des polymères actifs

permettant de greffer des molécules organiques actives. Des sites actifs sont créés sur la matière polymérique par coupure de liaisons covalentes. Le greffage des molécules antiseptiques sur des fibres synthétiques crée des liaisons chimiques covalentes entre l'antiseptique et les fibres, de sorte que le biopolymère ainsi obtenu résiste à de nombreux lavages successifs.

Pour réaliser ce greffage, on expose les fibres à un faisceau d'électrons (a) qui engendre des radicaux libres sur les molécules constitutives des fibres (b). Quand on expose ces fibres activées à des monomères antibactériens, ces derniers se lient aux radicaux (c), et polymérisent: les chaînes des polymères antibactériens greffés s'allongent progressivement (d) et sont solidement ancrées sur les polymères fibreux (Figure I.7).

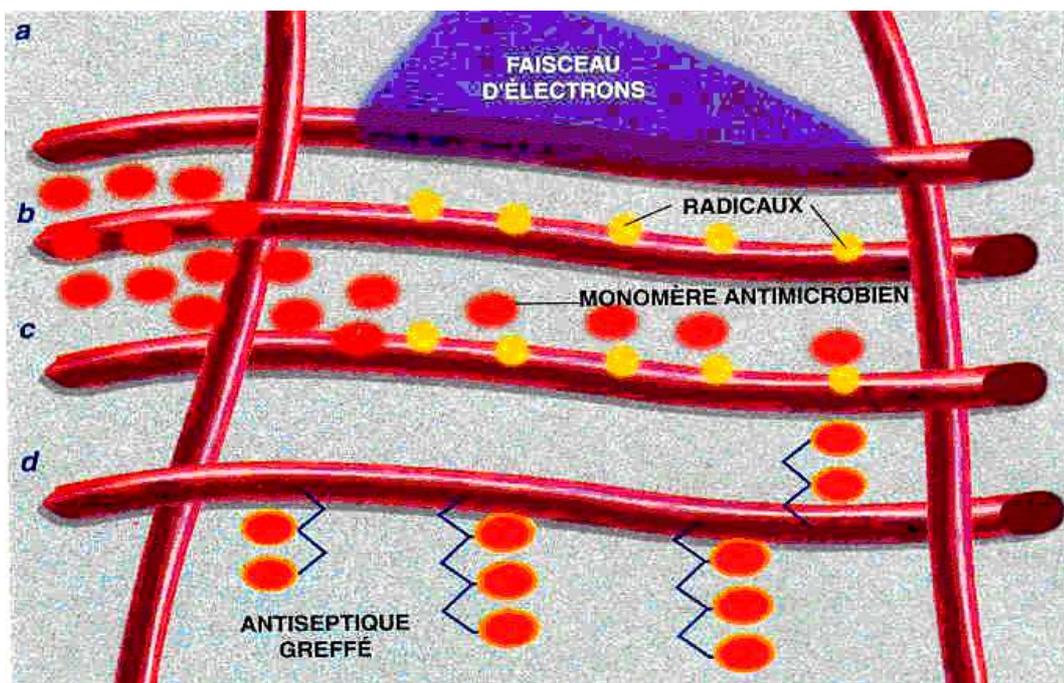


Figure I.7: Représentation schématique d'un greffage radiochimique sur un polymère synthétique [16]

C'est un nouveau pas en avant dans le domaine des polymères traditionnels et techniques. Les différents produits greffés à propriétés antiseptiques sont en cours d'industrialisation et cette méthode reste encore au stade expérimental [26].

I.2.7. Méthode par greffage chimique

La possibilité des traitements de greffage performants dans les tissus est très importante et de nombreuses données sont déjà disponibles [27-30]. Cette voie va assurer moins de dégât sur la ténacité des tissus et un haut niveau de traitement de surface [31]. Des systèmes d'oxydation (systèmes Redox) créent des liaisons covalentes entre les groupements réactifs du polymère et les molécules actives [32] (Figure I.8).

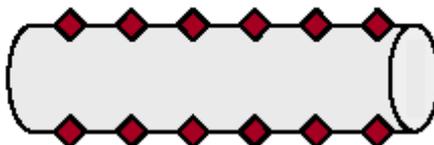


Figure I.8: Schéma d'un polymère greffé chimiquement avec un antibactérien [19]

Cependant, la plupart des modifications chimiques de la cellulose qui ont réussi étaient réalisées par le greffage chimique ou les modifications chimiques des groupes hydroxyles sur le polymère. Beaucoup d'autres polymères, particulièrement les polymères synthétiques, manquent de tels groupes réactifs ou sites sur leurs chaînes polymériques et donc sont difficiles à être modifiés chimiquement par des agents fonctionnels [33]. Cette méthode est aussi en expérimentation.

La Figure I.9 représente un schéma général des différentes méthodes de fonctionnalisation antibactérienne d'un polymère. En **(a)** est représenté le dépôt d'un antibactérien et son imprégnation sur la fibre; en **(b)** l'apprêtage où la fibre est recouverte d'un liant associé à l'antibactérien; en **(c)** l'association fibre-antibactérien est réalisée au cours de la fusion (zéolithes); enfin en **(d)** sont représentées les techniques de micro-encapsulation et de greffage.

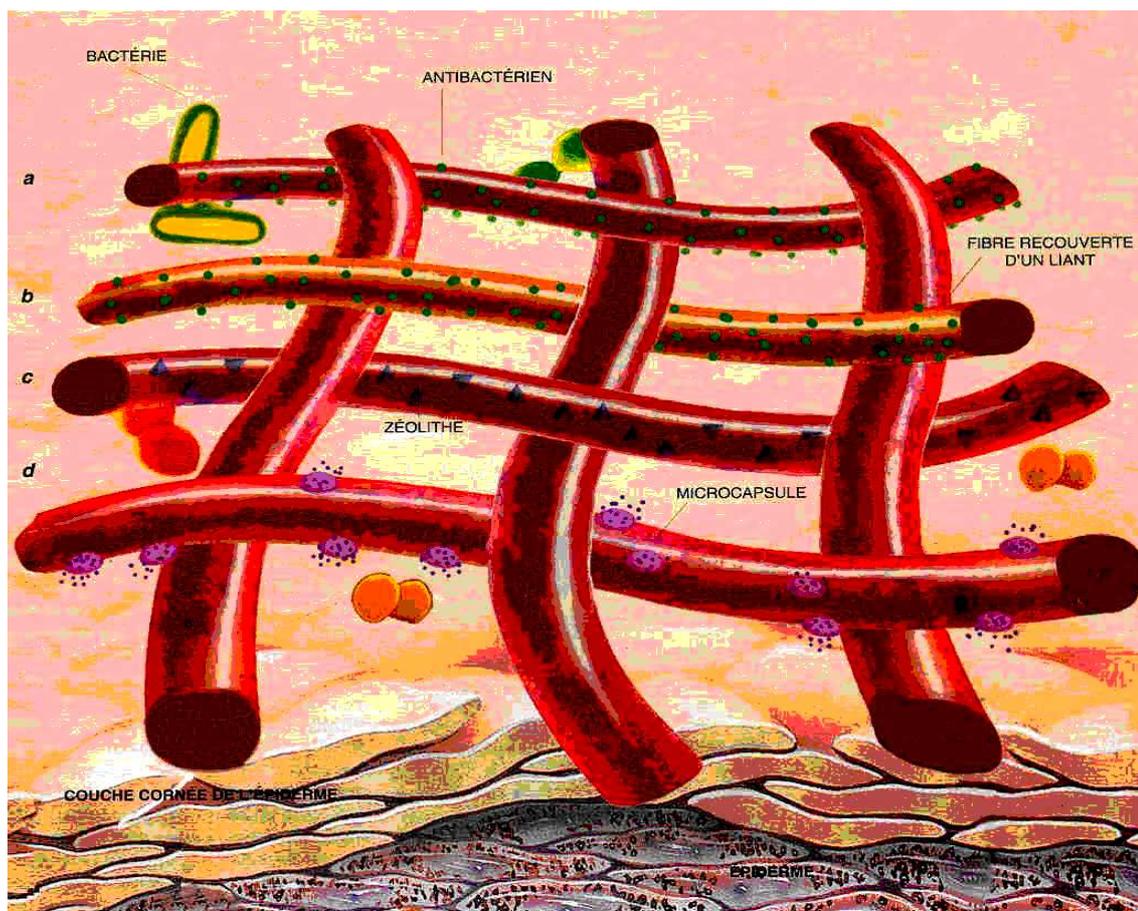


Figure I.9: Schéma représentatif des procédés de fixation polymère-antibactérien [16]

I.2.8. Méthode par inclusion des molécules actives

Diverses stratégies ont été utilisées pour modifier la vectorisation des principes actifs à partir des matrices polymères hydrophiles, y compris l'utilisation des cyclodextrines. Dans ce principe, le développement des polymères fonctionnels est basé sur la fixation permanente des composés supramoléculaires sur la surface des polymères [34]. Ces composés sont des ligands avec une structure spécifique tridimensionnelle permettant l'inclusion de différentes molécules chimiques, notamment les molécules actives. Le processus moléculaire d'identification entre ligand (hôte) et le composé complexe inclus (molécule incluse) ressemble dans certains aspects à la relation enzyme-substrat [35].

Les cyclodextrines (CD) sont des oligosaccharides cycliques issus de la dégradation enzymatique de l'amidon [36]. Elles sont bien connues en chimie supramoléculaire pour leur capacité à former des complexes d'inclusion (type hôte-invité) avec plusieurs classes

de composés comprenant les molécules actives [37-39]. Les α -, β - et γ - cyclodextrines sont des oligomères cycliques des unités D-glucopyranose du glucose, formés de six (α), sept (β) ou huit (γ) unités D-glucopyranose liées par des ponts α -glucosidiques. Les cyclodextrines possèdent la forme d'un cône tronqué avec un contour extérieur hydrophile et une cavité intérieure hydrophobe; celle-ci est de forme toroïdale, apolaire et riche en électrons, avec un diamètre interne de 5; 6 et 8 Å selon le type respectivement [40] (Figure I.10).

En raison de leurs propriétés inhérentes, les cyclodextrines sont largement appliquées dans les sciences pharmaceutiques pour améliorer la stabilité des médicaments, améliorer les mécanismes de dissolution des molécules actives ainsi que pour leur compatibilité biologique.

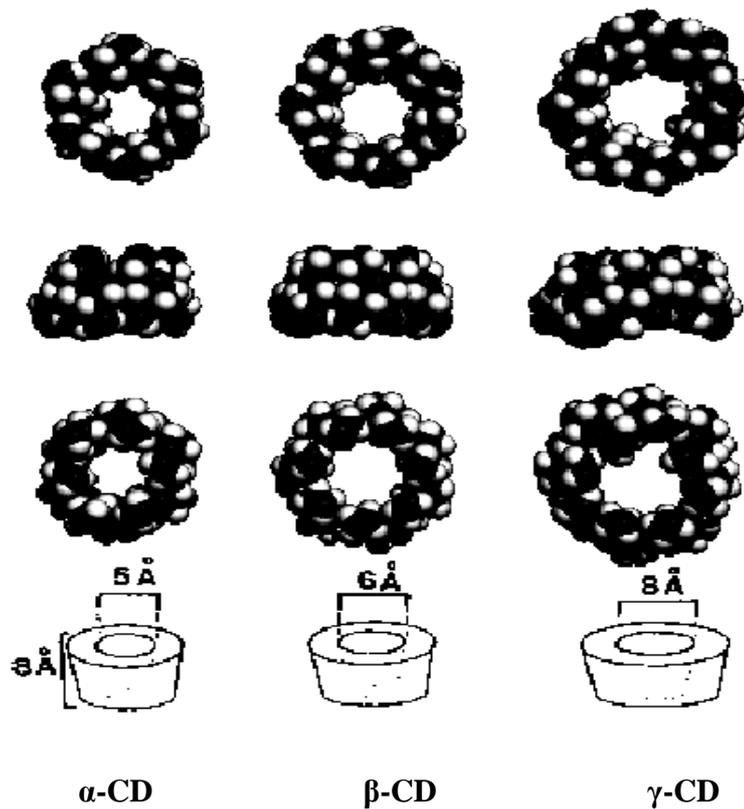


Figure I.10: Structures tridimensionnelles des cyclodextrines naturelles (α , β , et γ -CD) avec de haut en bas: une vue de la face des hydroxyles secondaires, une vue latérale et, une vue de la face des hydroxyles primaires. En bas, les dimensions respectives des CD obtenues d'après les données cristallographiques [40].

Le Tableau I.2 présente quelques propriétés physiques et chimiques des trois types de cyclodextrines:

Tableau I.2: Propriétés physiques et chimiques des cyclodextrines [40]

Propriétés	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre d'unité glucose	6	7	8
M (g/mole)	972	1135	1297
Formule brute	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Solubilité dans l'eau à 298 °K (g/l)	145	185	232
Volume approximatif de la cavité (10^6 pm^3)	174	262	427

Des études ont permis de montrer que l'extérieur de la cyclodextrine est recouvert par les fonctions hydroxyles des unités glucose, tandis que les atomes de carbone et d'hydrogène tapissent l'intérieur de la cavité. La structure des cyclodextrines, alliée à l'orientation particulière adaptée par les diverses fonctions hydroxyles des unités glucopyrannose, leur confère un caractère amphiphile caractéristique, dû à un extérieur relativement hydrophile (surface de contact avec le solvant) et à un cœur relativement hydrophobe (surface de contact avec la molécule hôte) [41] (Figure I.11).

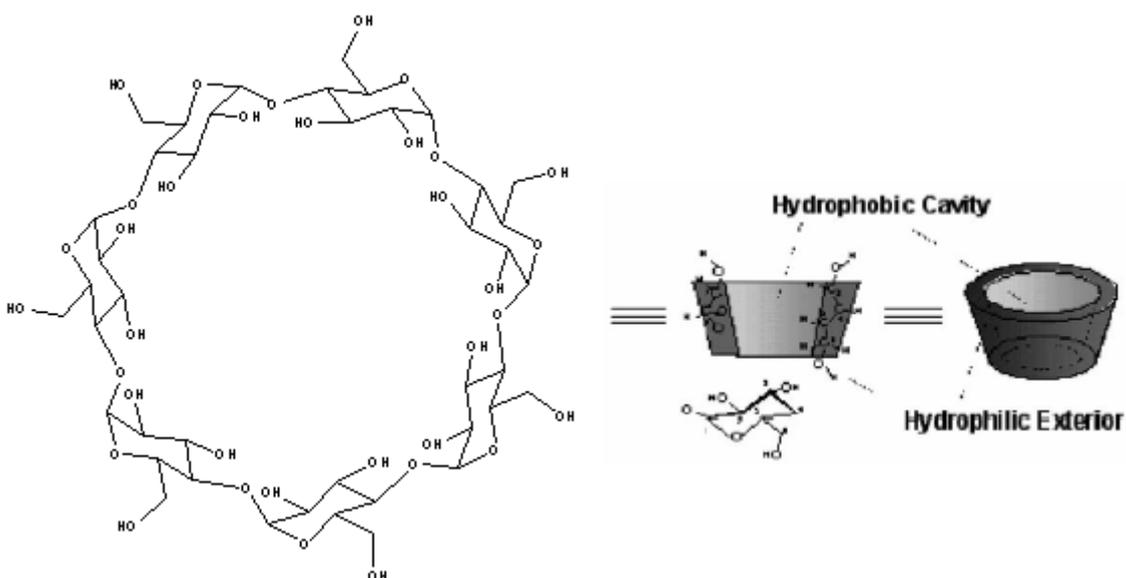


Figure I.11: Structure des cyclodextrines [41]

Les cyclodextrines (CD's) sont des composés supramoléculaires connus comme molécules hôtes capables d'inclure avec un grand degré de sélectivité une large gamme de molécules (grâce à des interactions non covalentes) dans leur cavité hydrophobe et par conséquent former des complexes d'inclusion avec plusieurs types des molécules, fixées partiellement ou complètement dans leur cavité comme montré par des résultats de cristallographie.

L'utilité des complexes CD-polymères a été reconnue pour beaucoup d'applications. Par exemple, ces polymères ont été employés en catalyse, en chromatographie (séparation des molécules) et dans d'autres domaines tels que les industries alimentaires, pharmaceutiques ou dans le traitement des effluents et rejets industriels [42-45].

Ces opérations utilisent la propriété des cyclodextrines de former des complexes d'inclusion (IC) avec divers composés, particulièrement les composés aromatiques. La capacité de former des complexes d'inclusion dépend de la taille et de la polarité de la molécule hôte, ainsi que de sa forme. Ainsi des complexes obtenus par l'inclusion de l'acide benzoïque dans les cavités des cyclodextrines α et β ont montré une large activité antibactérienne [46], le principe de cette réaction d'inclusion est schématisé sur la Figure I.12:

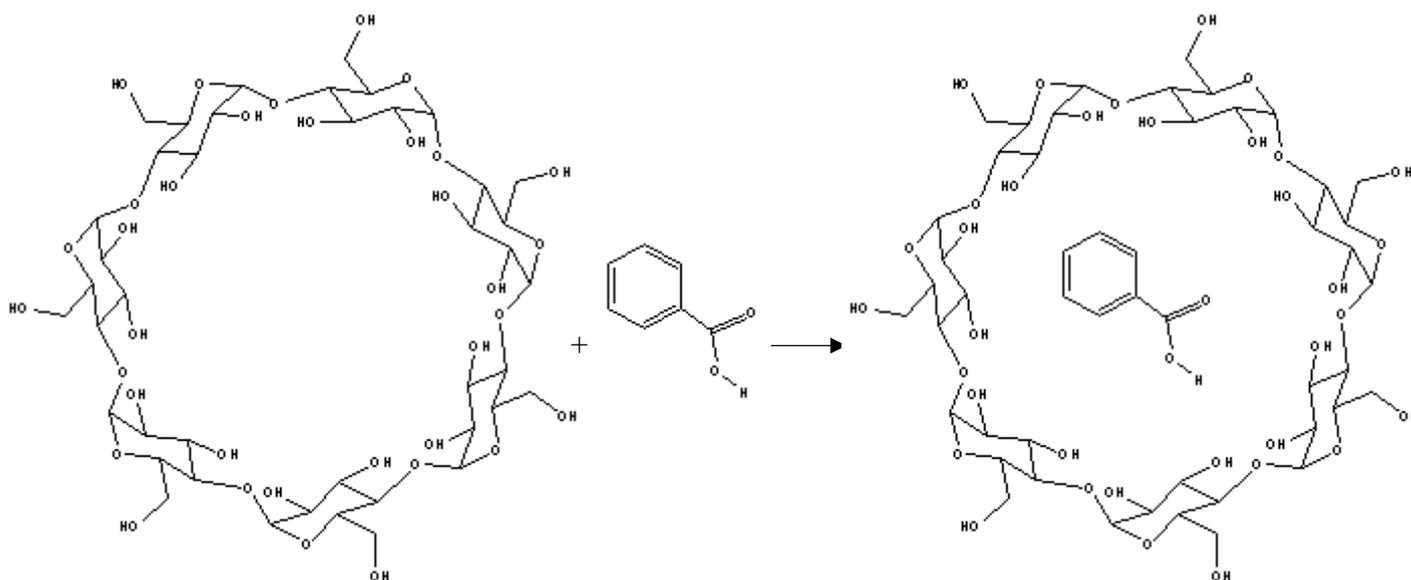


Figure I.12: Inclusion de l'acide benzoïque dans la cavité de la β -CD [46]

I.2.8.1. Fixation des cyclodextrines sur les fibres de polymère

Plusieurs modifications des cyclodextrines sont possibles. Les dérivés obtenus par modification peuvent être:

- réactifs (comme la cyclodextrine avec le groupe monochlorotriazine (MCT),
- plus hydrophiles (au moyen de groupes hydrophiles, tels les groupes hydroxypropyle et hydroxyéthyle),
- moins hydrophiles (au moyen de groupes lipophiles tel le groupe éthylhexyle glycidyl),
- ou ioniques (au moyen de groupes ioniques, tel le groupe hydroxypropyle triméthyle ammonium chlorure).

Les cyclodextrines ont été également immobilisées sur les tissus de polymères avec succès. Il existe un grand nombre de moyens de lier la molécule au polymère, ces moyens sont classés en deux principales catégories:

- Fixation physique

Un premier exemple spécifique, qui peut être considéré est la captation puis l'attachement, lorsque la cyclodextrine est piégée dans une fibre de polymère. Ceci peut être réalisé seulement quand les fibres sont fabriquées par fusion ou filage du polymère en solution, comme par exemple dans le cas du polyamide associé aux cyclodextrines. Celles-ci migrent à la surface des fibres et deviennent accessibles aux molécules actives.

Le deuxième exemple concerne les dérivés de cyclodextrines appelés groupes d'ancrage. Ces dérivés sont capables de pénétrer dans les polymères fibreux quand ces derniers sont dans leur état amorphe, ces groupes sont principalement de nature hydrophobe, tels les groupes alkyles ou aryles. La surface extérieure hydrophile de la cyclodextrine va favoriser une pénétration complète dans la fibre; et donc la cavité fonctionnelle devient accessible sur la surface fibreuse. A une température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g), les polymères fibreux sont restreints dans leur mouvement et les groupes d'ancrage sont captés, les cyclodextrines sont donc fixées.

Lorsque les dérivés de cyclodextrines sont ioniques, la fixation sur le polymère doit être basée sur les interactions électroniques. L'exemple spécifique est l'interaction du complexe Hydroxypropyle triméthyle ammonium chlorure- β -cyclodextrine (HPTMAC- β -CD) avec les fibres de polyacrylonitrile.

- Fixation chimique

La fixation chimique des cyclodextrines peut être réalisée par réaction des groupes fonctionnels d'un polymère fibreux (hydroxyle, carboxyle, amide ou autre groupe acide ou base) avec les groupes fonctionnels de la cyclodextrine (hydroxyles). Les dérivés de cyclodextrines peuvent avoir d'autres groupes fonctionnels, tel le groupe MCT, qui réagit à travers la substitution de l'atome de chlore par un groupe anionique du polymère.

Une autre fixation comparable utilise une troisième molécule comme intermédiaire entre la fibre et la cyclodextrine: ainsi au cours de la polymérisation les composés d'un polymère réagissent avec les groupes hydroxyles des cyclodextrines et les groupes fonctionnels du polymère (par exemple le groupe hydroxyle de la cellulose) [47].

I.2.8.2. Mécanisme d'inclusion de molécules actives dans les cyclodextrines

Les cyclodextrines peuvent se comporter comme des molécules "refuges" ou molécules "cages" capables d'inclure dans leur cavité hydrophobe, de façon réversible, des molécules et donner ainsi des complexes d'inclusion. Ces complexes d'inclusion sont des associations hôte-invité, plus ou moins stables; on parle également d'encapsulation moléculaire.

R. B. Friedman [48] puis J. Szejtli [49] ont montré que le phénomène de complexation est la résultante d'une multitude d'interactions (substrat/solvant, solvant/solvant et cyclodextrine/solvant) qui conduisent à l'état thermodynamique le plus stable. En solution aqueuse, la cavité de la cyclodextrine est occupée par des molécules d'eau qui se trouvent dans un état énergétique défavorable, du fait des interactions polaire-apolaire, et sont donc facilement remplacées par des molécules appropriées, moins polaires que l'eau. De plus, les composés organiques dissous dans l'eau présentent une préférence pour les environnements hydrophobes. La stabilité des complexes formés dépend de plusieurs types d'interactions (comme les effets stériques, les liaisons hydrogène, ou encore les interactions électrostatiques et hydrophobes).

L'inclusion d'une molécule "hôte" dans une cavité de cyclodextrine constitue donc une encapsulation moléculaire susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques et biologiques du substrat. Les avantages qui en découlent sont multiples et permettent aux cyclodextrines d'être largement utilisées dans différents domaines industriels. La structure macrocyclique, l'hydrophilie externe et l'espace interne apolaire confèrent aux cyclodextrines des propriétés très particulières. Ce sont des candidats

potentiels à la synthèse de systèmes adsorbants pour piéger et complexer d'autres molécules. En effet, elles peuvent avoir un intérêt dans le domaine du traitement des eaux, à cause notamment de leur capacité à piéger toute une série de composés, notamment les dérivés aromatiques (colorants, phénols...).

Cependant, les cyclodextrines sont solubles dans l'eau et pour être utilisées comme matériaux adsorbants, elles doivent être modifiées afin de les rendre insolubles. Il existe trois grandes méthodes de préparation:

- réticulation des cyclodextrines en utilisant des agents réticulants,
- polymérisation des cyclodextrines entre-elles,
- greffage d'une matrice insoluble (silice, billes organiques synthétiques, fibres de polymère).

CHAPITRE II:
MECANISMES DE MODIFICATION
DE LA CELLULOSE

Chap. II: MECANISMES DE MODIFICATION DE LA CELLULOSE

Les fibres à activité biologique ou biologiquement actives sont produites par la modification des fibres synthétiques ou naturelles à l'aide d'agents chemo-thérapeutiques soit dans le substrat polymère, soit à la surface de la fibre. Les fibres biologiquement actives adaptées à des applications biomédicales doivent être "biocompatibles", au moins à la surface. La modification proprement dite doit conduire à la formation de fibres associées à des agents antibactériens, fongicides ou hémo-actifs (influencer la coagulation de sang) [50, 51].

Parmi les polymères les plus reconnus, la cellulose est la matière première organique la plus abondante dans la nature. Elle est la moins chère, biodégradable, renouvelable et qui possède plusieurs propriétés utiles. En offrant une surface spécifique impressionnante, associée à une possibilité de mise en forme pratiquement infinie, la cellulose constitue un lieu d'échange sans égal. Plusieurs voies sont possibles pour apporter une fonction additionnelle aux fibres: introduction de nouvelles fibres, modification de la structure fibreuse, traitement physique ou chimique par un apprêt spécifique. Ces nouvelles fonctionnalités peuvent amener soit une protection contre les risques (fonction « anti »), soit un apport d'effets positifs (fonction « pro »). Ainsi, par l'apport de fonctions, la cellulose autrefois passive devient active, ce qui implique des opportunités de développement pour les polymères cellulosiques fibreux. Mais pour certaines applications, la cellulose nécessite d'être modifiée pour adapter les standards des polymères synthétiques: ainsi la résistance à la chaleur, l'élasticité, la résistance à l'usure, la rétention des liquides et l'activité antibactérienne de la cellulose doivent être améliorées.

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois, ce polysaccharide constitue la structure principale de nombreux végétaux, la teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton.

II.1. Structure et propriétés de la cellulose

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière et appartient à la famille des β -D- glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D- glucose reliées entre elles par des liaisons de types β (1-4). L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (Figure II.1).

L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyle en position anomérique est libre, la forme hémi-acétale est en équilibre avec la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'extrémité non réductrice est nommée ainsi car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique. Le nombre de maillons glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale.

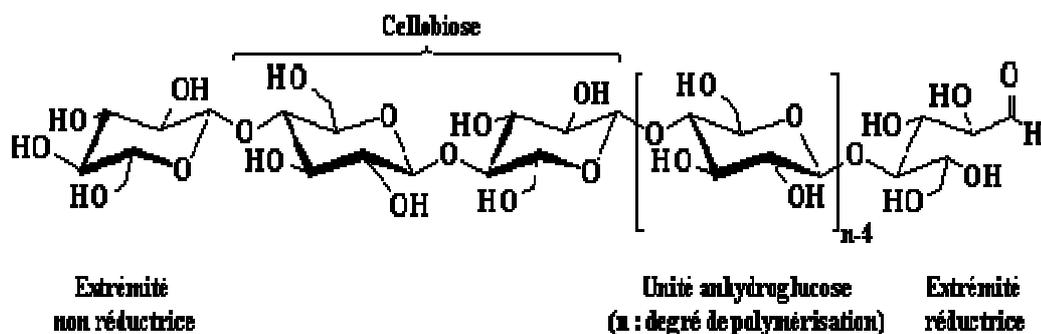


Figure II.1: Représentation de la chaîne de cellulose [52]

La diffraction des rayons X par des monocristaux de cellulose a permis d'établir que les deux motifs β -D-glucopyranosyles adjacents ne se trouvent pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle en position 3' (Figure II.2).

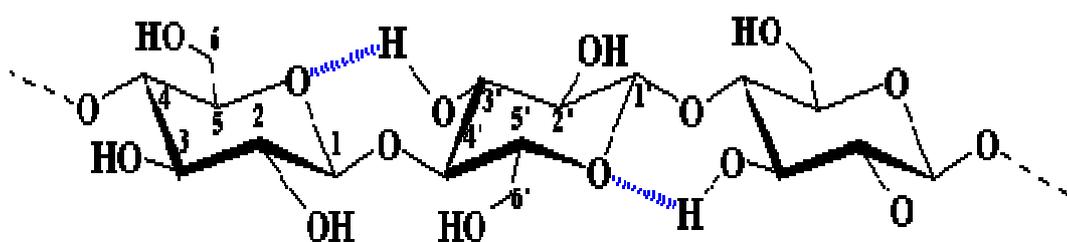


Figure II.2: Liaison hydrogène O-H-3' intramoléculaire [52]

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (Figure II.3). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire totalement désordonnées.

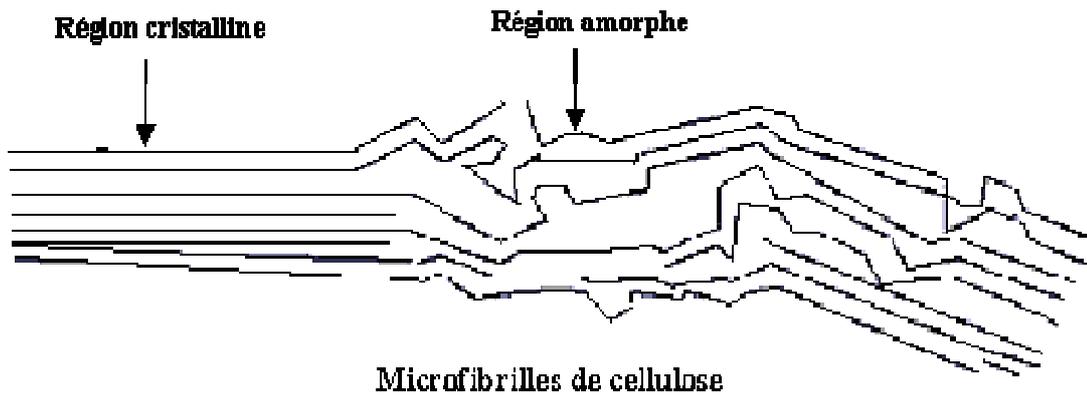


Figure II.3: Représentation des micros fibrilles constituant la fibre de cellulose [52]

La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est-à-dire sous la forme du mélange des celluloses $I\alpha$ et $I\beta$. La cellulose II est obtenue de deux manière irréversibles à partir de la cellulose native par deux procédés distincts:

- traitement alcalin (mercerisage) par immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18%.
- régénération de la cellulose à partir de son dérivé xanthate (procédé viscosse).

La cellulose II peut être obtenue à partir de la cellulose I par action d'une solution de soude concentrée. Il est possible de schématiser la transition entre deux formes par le changement d'orientation de la chaîne du polymère (Figure II.4).

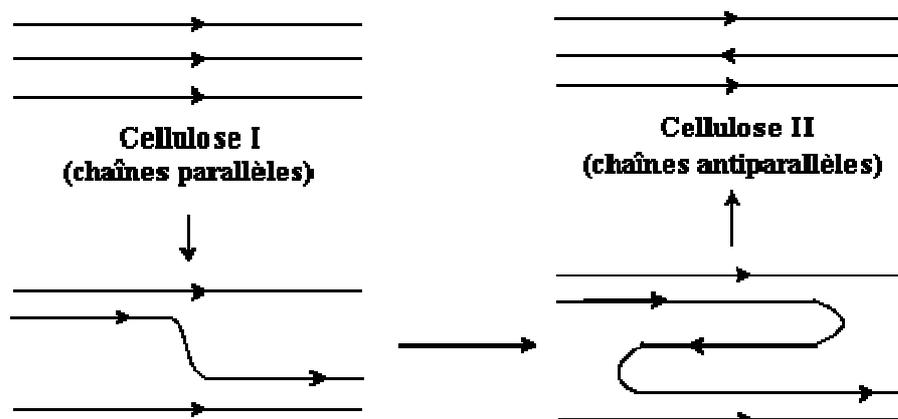


Figure II.4: Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle [52]

Les formes I et II sont des états cristallins différenciés par l'orientation de l'empilement des chaînes. Des études en diffraction des rayons X ont montré que la cellulose I est constituée d'enchaînements parallèles, alors que la cellulose II consiste en des enchaînements antiparallèles des chaînes glucosidiques [53]. Le nombre de liaisons hydrogène inter-chaînes dépend du positionnement des chaînes entre elles (Figure II.5). La structure antiparallèle présente les caractéristiques idéales du point de vue des liaisons hydrogènes entre les chaînes.

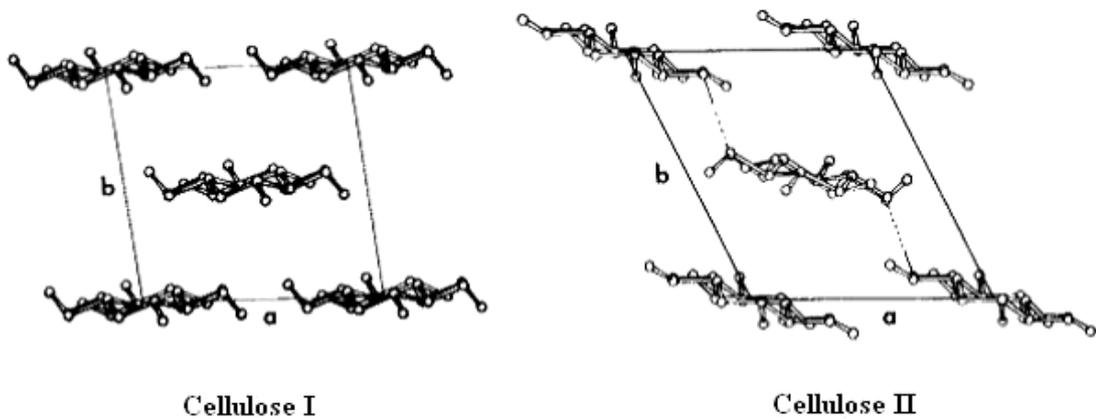


Figure II.5: Projection des chaînes des celluloses I et II dans le plan ab [52]

En effet, dans la structure de la cellulose I, les chaînes ne sont reliées que par des liaisons hydrogène (OH du C₆ et O du C₃) selon l'axe **a** et forment des feuillets, la cohésion entre ces feuillets n'étant assurée que par des interactions de type Van der Waals, du fait de leur décalage selon l'axe **b** (Figure II.6).

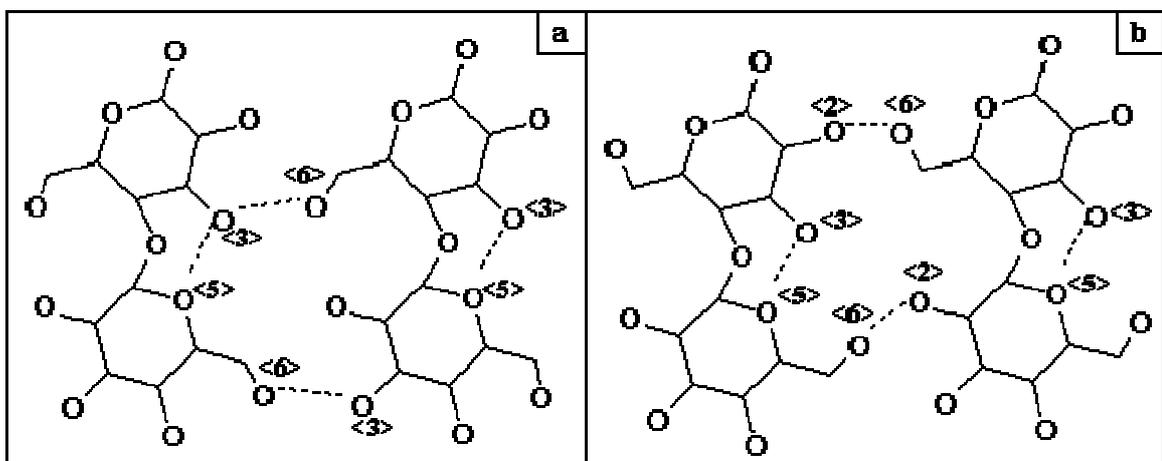


Figure II.6: Disposition des liaisons hydrogène [52]:

(a) dans la cellulose I; (b) dans la cellulose II

Au contraire, dans la cellulose II, les chaînes sont liées selon l'axe **a** par des liaisons hydrogène (OH du C₆ et O du C₂). De plus, selon l'axe **b**, les chaînes constitutives des feuillets étant antiparallèles, la cohésion entre ces feuillets est assurée par des liaisons hydrogènes de type (OH du C₂ et O du C₂) [52] (Figure II.5).

II.2. Méthodes de modification chimique de la cellulose

Les modifications de la cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes chimiques de modification. Il existe cependant d'autres types de transformation, telles la déoxyhalogénéation et l'oxydation.

Il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C₆) et secondaires (C₂, C₃), aux liaisons cétales (C₂-C₃), aux liaisons éthers (liaisons β(1-4)) et à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes.

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère.

- Modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire)
- Modifications des groupements hydroxyles [53].

Cependant la cellulose peut être également modifiée chimiquement par greffage et copolymérisation de différents types de molécules monomères.

II.2.1. Modification du squelette de la cellulose

La cellulose peut être considérée comme un poly triol, possédant une fonction alcool primaire et deux hydroxyles secondaires contigus. L'hydroxyle primaire, présent sur le carbone C₆ du squelette cellulosique, peut être transformé en acide carboxylique par action d'un agent oxydant. D'autres types d'oxydation peuvent avoir lieu au niveau des hydroxyles secondaires. L'une d'entre elles a permis la déstructuration de la cellulose par rupture de la liaison (C₂ - C₃) et l'oxydation des alcools en aldéhydes. Celle-ci est le plus souvent réalisée en présence du périodate de sodium (NaIO₄) et est appelée oxydation périodique. Ce type de coupure oxydative peut également être réalisé par action, sur la cellulose, du complexe nitrate d'ammonium cérique [Ce (NH₄)₂(NO₃)₆] qui va, comme dans le cas du périodate de sodium, entraîner la rupture de la liaison C₂ - C₃ pour former une fonction aldéhyde et une fonction radicalaire sur un carbone portant un groupement

hydroxyle (Figure II.7). Ce composé peut être, par la suite, greffé par un monomère vinylique comme l'acrylonitrile qui, après polymérisation, conduit à la formation d'un copolymère greffé: cellulose-co-poly (acrylonitrile). Les fonctions hydroxyles en position 2 et 3 peuvent aussi être transformées en cétones [54-56].

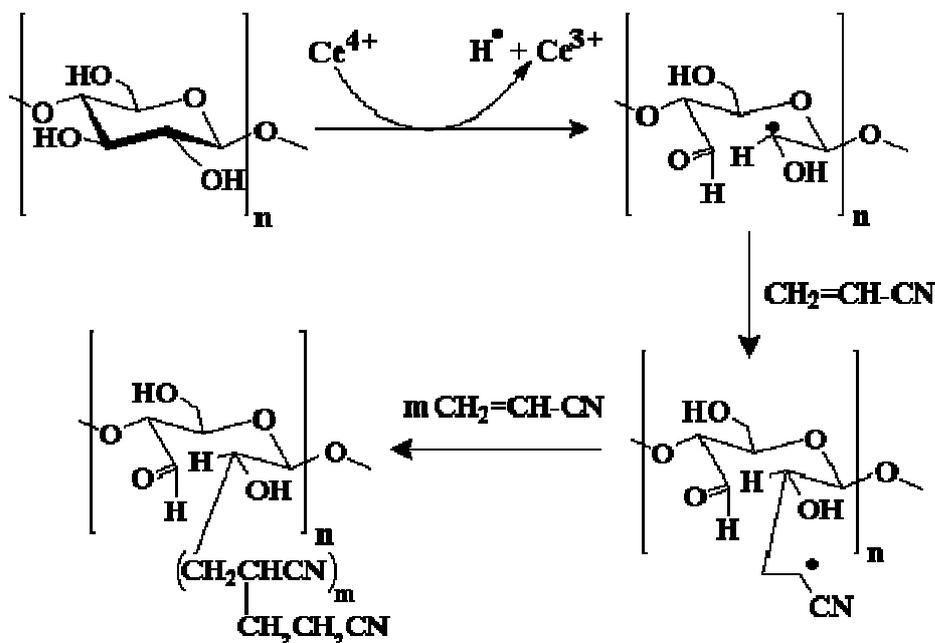


Figure II.7: Oxydation de la cellulose par le nitrate d'ammonium cérique [55]

II.2.2. Modification des groupes hydroxyles de la cellulose

II.2.2.1. Les désoxy- substitutions

Les réactions de désoxy-substitutions les plus courantes sont les désoxyhalogénations et la synthèse de l'aminocellulose.

- La désoxyhalogénéation

Les dérivés halogénés peuvent être utilisés comme matière première pour les réactions de substitution en vue de fonctionnaliser la cellulose. Cette réaction a lieu préférentiellement sur le carbone C_6 , puis sur la position C_3 . La disubstitution peut être réalisée en phase homogène par action du chlorure de sulfuryl ou du mélange tribromoimidazole/ triphenylphosphine sur la cellulose.

- L'amination

J. C. Tiller et al. ont réalisé l'amination de la cellulose après protection des positions C_2 et C_3 , et tosylation de la position C_6 , cette position C_6 est substituée par une

diamine en milieu basique pour donner un composé cellulosique aminé [57]. La chaîne fixée est dans ce cas, une longue chaîne aminée en position terminale ou une polyamine aromatique. Ces aminocelluloses ont été synthétisées pour servir de support pour l'immobilisation d'enzymes pour être utilisés comme capteurs biologiques.

II.2.2.2. Ethers de cellulose et analogues

La cellulose peut être étherifiée par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques: carboxyméthylcellulose (CMC), ou des groupements hydroxyles: hydroxypropylcellulose (HPC), hydroxyéthylcellulose (HEC).

La carboxyméthylation de la cellulose est réalisée par action de l'acide monochloro-acétique sur la cellulose en présence d'une base. Cette CMC peut être ensuite modifiée par amidation de la fonction carboxylique par une amine à longue chaîne (en phase homogène), le produit ainsi obtenu est un polymère ayant des propriétés hydrophobes.

De plus, les celluloses partiellement étherifiées (HPC, HEC et CMC), sont solubles dans l'eau et les hydroxyles libres peuvent être substitués par réaction avec des halogénures d'alkyle ou d'époxydes à longue chaîne pour donner des polymères cellulosiques hydrosolubles.

II.2.2.3. Esters de cellulose et analogues

Les esters inorganiques de cellulose représentent une grande famille de dérivés de la cellulose, ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple par réaction de phosphorylation ou de sulfatation. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulants ou ayant des bonnes propriétés filmogènes, telles les tosylcelluloses. Enfin, notons la possibilité de synthèse du nitrate de cellulose, utilisé notamment en tant que vernis à bois.

La synthèse de carbamates tient aussi une part importante dans le cadre des modifications de cellulose. Williamson et al. ont synthétisé des carbamates aromatiques de cellulose par action d'un isocyanate sur la cellulose en présence de pyridine et en phase homogène [58]. Ces carbamates de celluloses sont le plus souvent utilisés comme phase stationnaire chirale pour la séparation d'énantiomères en chromatographie liquide.

En règle générale, à partir du polymère de départ sous forme de fibres ou de pâte on peut préparer un nombre important de polymères dérivés. Nous avons regroupé sur la

Figure II.8 quelques réactions chimiques permettant de préparer, à partir de la cellulose, des dérivés ayant une grande importance industrielle [59].

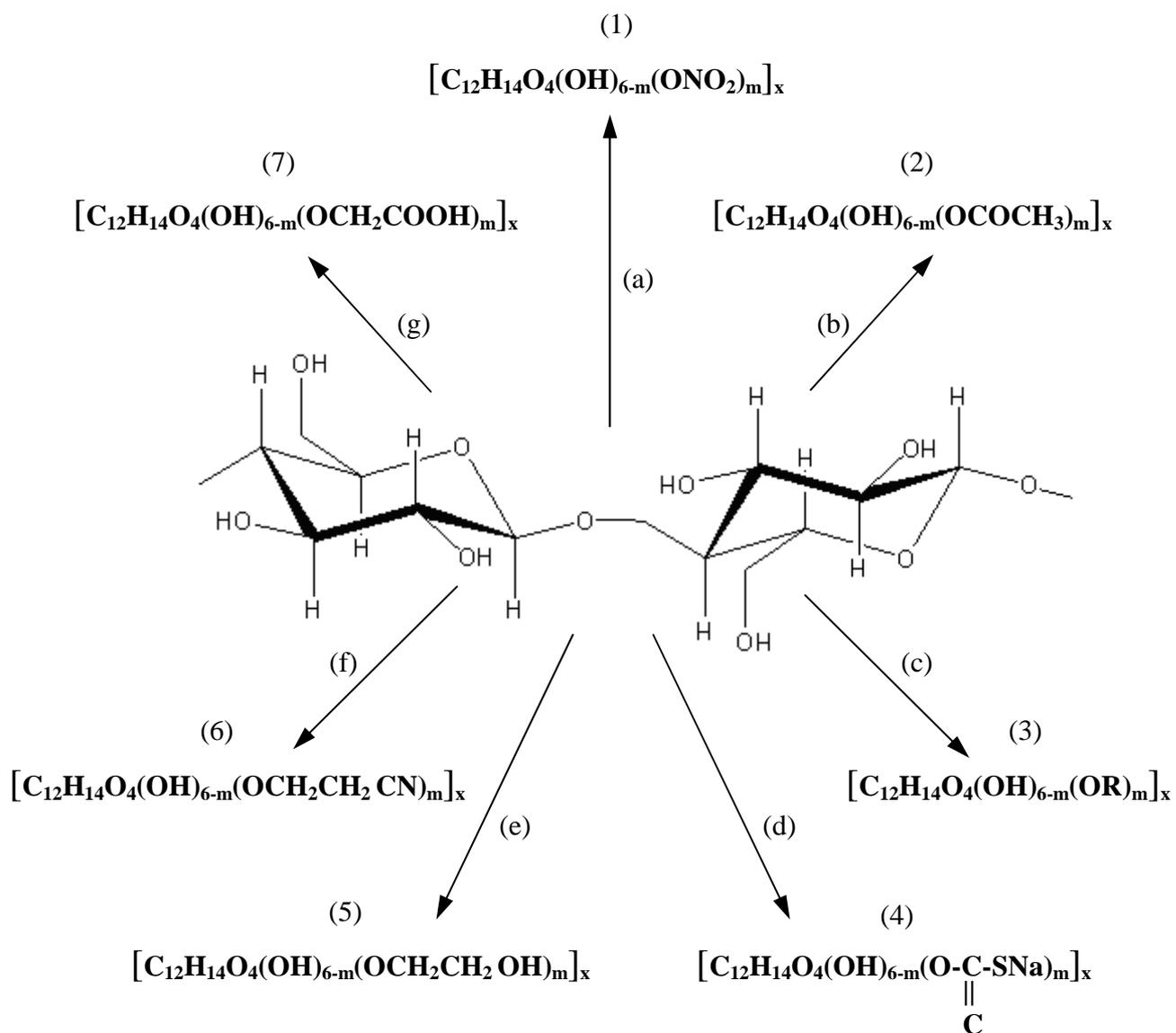


Figure II.8: Préparation de polymères industriels par modification chimique de la cellulose.

- (1) Nitrates de cellulose: mélange sulfo-nitrique (a).
- (2) Acétates de cellulose: anhydride acétique (b).
- (3) Ethers de cellulose: chlorures ou sulfates d'alkyle (c).
- (4) Xanthates de cellulose: soude + sulfure de carbone (d).
- (5) Hydroxyethylcelluloses: soude + oxyde d'éthylène (e).
- (6) Cyanoéthylcelluloses: soude + acrylonitrile (f).
- (7) Carboxyméthylcelluloses : soude + chloracétate de sodium (g).

II.2.3. Modification de la cellulose par greffage chimique et copolymérisation

Des modifications peuvent être apportées à des polymères en ayant recours à des associations de produits, en particulier sous forme de copolymères. Ceux-ci peuvent être à structure linéaire ou des copolymères greffés dont le squelette porte latéralement des ramifications ou greffons. Dans une telle optique les polymères naturels et en particulier la cellulose ne peuvent conduire qu'à des copolymères greffés, il est en effet impossible d'en modifier la biogénèse afin d'obtenir des copolymères linéaires, et ce à l'encontre des polymères synthétiques qui peuvent se prêter à diverses modifications de synthèse.

De plus, la cellulose est une macromolécule chimiquement active par ses fonctions alcool et cette particularité élargit le domaine des méthodes utilisables pour la modification chimique. L'obtention de copolymères greffés, à partir de la cellulose, passe par le stade de la création de centres actifs sur le polymère tronc; puis l'utilisation de ces sites en initiateurs de polymérisation. Plusieurs procédés d'activation peuvent être utilisés, on en dénombre deux voies possibles: les irradiations diverses (rayonnements α , γ , β , RX, ultraviolet, micro-ondes) et les procédés chimiques.

Les irradiations créent des radicaux libres ou des hydroperoxydes sur les macromolécules; de telles espèces peuvent évidemment intervenir comme centres amorceurs de polymérisation radicalaire. Relativement peu de travaux sur l'irradiation de la cellulose ont expliqué les mécanismes d'action et de dégradation de la macromolécule [60-64].

Dans les voies chimiques d'activation de la cellulose on peut distinguer deux catégories: les processus radicalaires et les procédés ioniques.

Dans les processus radicalaires, il est possible de créer des radicaux sur le polymère tronc par plusieurs méthodes: par transfert, par action de système Redox ou en formant des dérivés générateurs de radicaux. Le principe de la formation des radicaux par les systèmes Redox réside dans l'interaction des hydroxyles de la cellulose avec les couples Redox.

Parmi les systèmes Redox c'est l'action des ions cériques qui nous intéresse le plus. Ce procédé ayant connu de nombreuses applications étendues à tout le domaine cellulosique. Il semble que le greffage ne se produise que dans les zones très accessibles et que le domaine cristallin ne soit ni affecté, ni modifié. Cette méthode peut être utilisée en phase liquide ou en phase vapeur [57].

Quand les sels de cérium, tel le nitrate d'ammonium cérique $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$, sont utilisés pour initier un greffage par copolymérisation sur la cellulose, il a été proposé que le

complexe cellulose-ion cérique est initialement formé comme résultat du transfert d'un seul électron. Puis l'ion cérique est réduit en ion cérique et un radical est créé sur le squelette cellulosique, comme indiqué sur la Figure II.9.

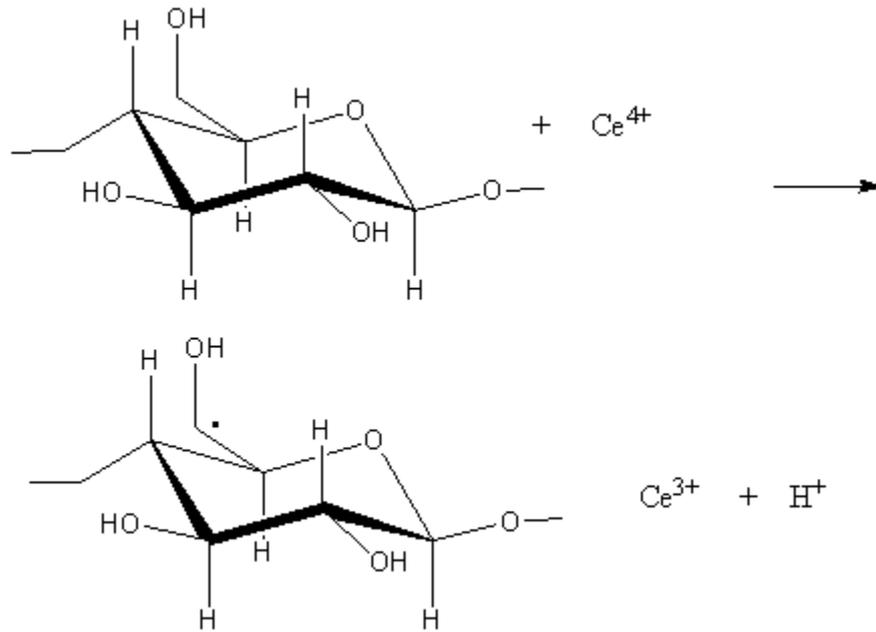


Figure II.9: Création d'un radical libre sur le squelette de la cellulose

Le site radical sur la cellulose va initier par la suite le greffage et copolymérisation d'un monomère vinylique polaire, qui est présent dans le mélange réactionnel (Figure II.10).

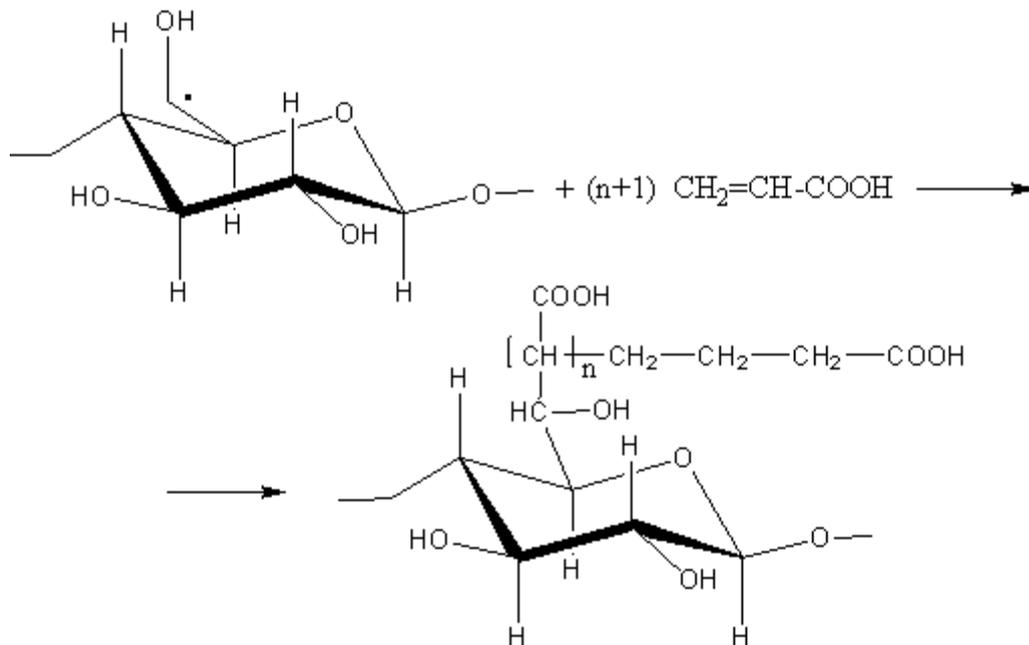


Figure II.10: Copolymérisation d'un monomère vinylique sur la cellulose

La formation d'un radical oxygène sur le groupe méthyle primaire dans le squelette cellulosique est également possible, comme il est illustré sur la Figure suivante (Figure II.11):

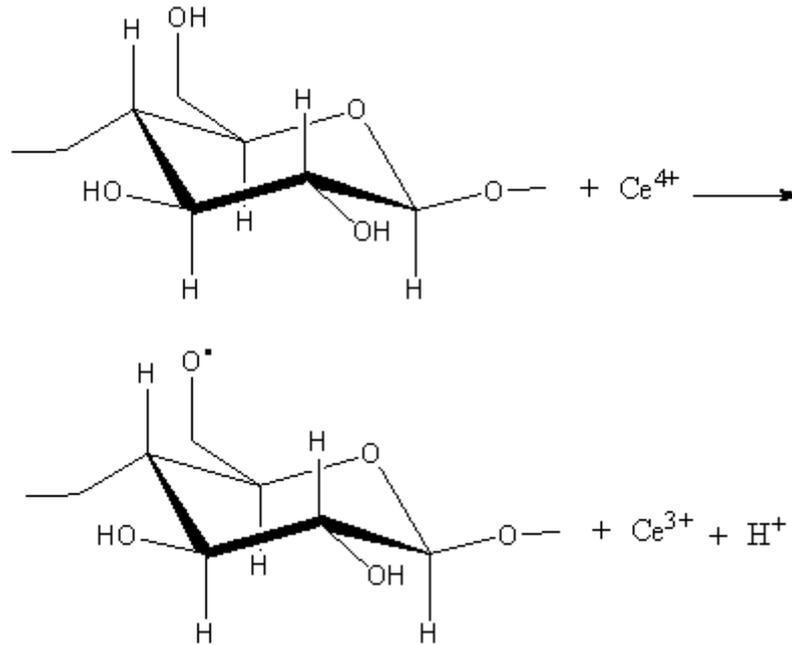


Figure II.11: Formation d'un radical oxygène sur le groupe méthyle primaire

Un autre site de greffage subséquent propose l'oxydation de l'unité anhydroglucose, comme présenté sur la Figure suivante (Figure II.12):

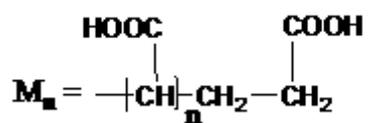
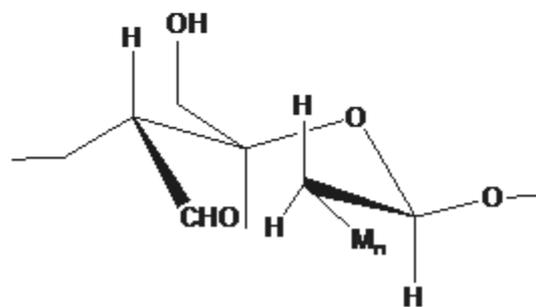
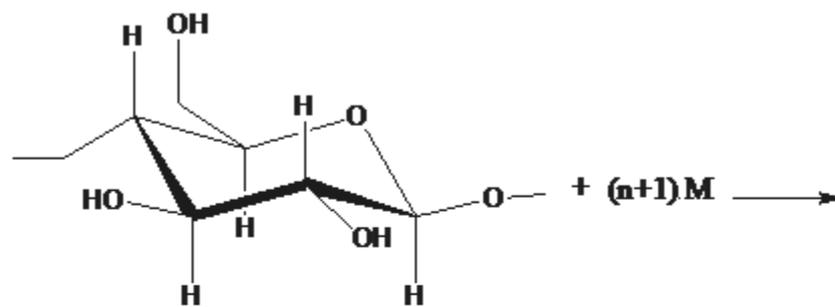
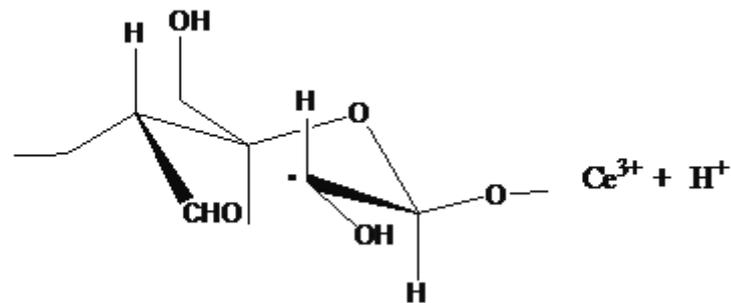
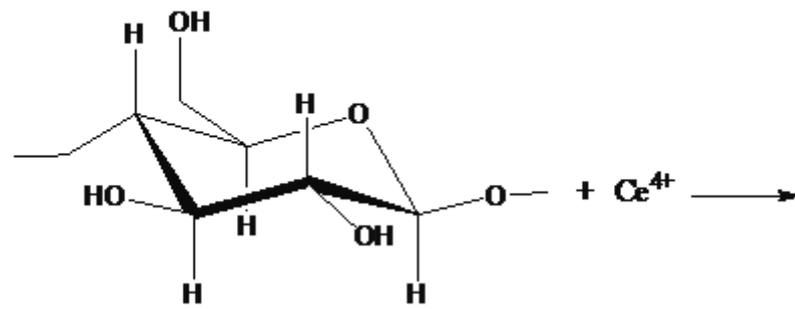


Figure II.12: Greffage et copolymérisation par oxydation de l'unité anhydroglucose

D'autres mécanismes d'initiation ont été proposés, ils donnent lieu à la formation de copolymères en bloc [65], la Figure II.13 montre ces nouvelles possibilités.

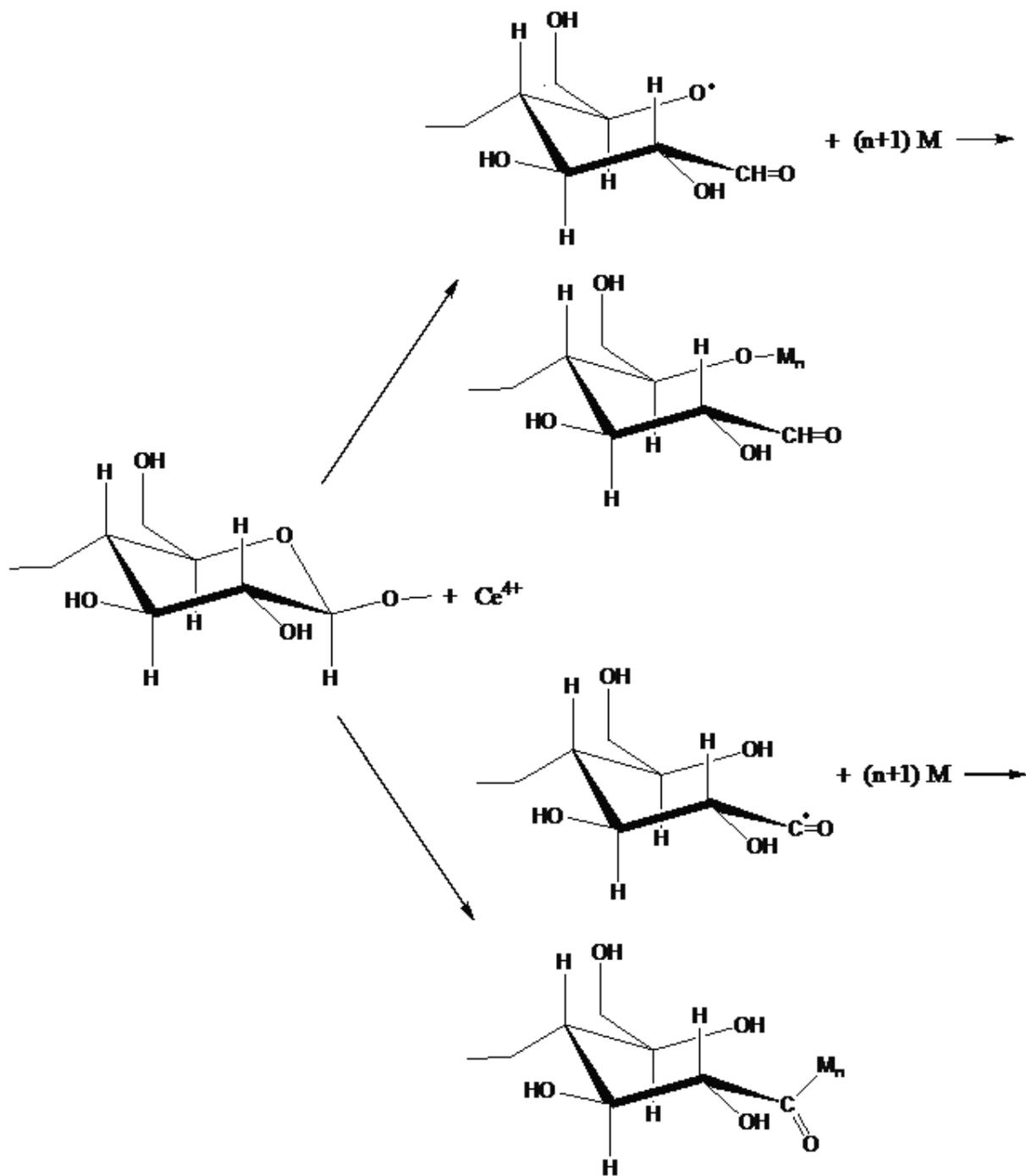


Figure II.13: Mécanisme de formation des copolymères en bloc par greffage sur la cellulose

II.2.4. Autres méthodes de modification de la cellulose

Récemment, et pour différentes raisons il a été envisagé d'utiliser une nouvelle technique de traitement par irradiation de substrats polymériques afin de modifier certaines de leurs propriétés. Ces nouvelles techniques, bien que relativement coûteuses, apportent des solutions sur le plan environnemental et dans la préservation des propriétés intrinsèques du matériau polymérique. Pour la fonctionnalisation d'un polymère, un certain nombre de ces nouvelles techniques est utilisé.

- Bombardement par des rayonnements ionisants;
- Bombardement par des rayonnements lumineux;
- Plasma, Laser.

II.2.4.1. Greffage par rayonnement ionisant

Il existe deux grandes catégories de radiations ionisantes. La première catégorie comprend les radiations de particules chargées: électrons, protons, particules alpha, ions lourds. La deuxième catégorie, électriquement neutre, est composée des radiations de photons et de neutrons. Les radiations de photons comprennent les rayonnements X et γ .

Le procédé de greffage par rayonnement de grande énergie est connu pour améliorer les qualités physico-chimiques de beaucoup de polymères. La polymérisation par irradiation (greffage, traitement des monomères et des oligomères), la réticulation et la dégradation contrôlée des polymères sont les principales applications commerciales de la technologie d'irradiation.

L'irradiation des macromolécules peut provoquer une fission homolytique et former ainsi des radicaux libres sur le polymère. Dans la technique d'irradiation, la présence d'un initiateur n'est pas nécessaire. Le milieu est important dans ce cas, par exemple si l'irradiation est effectuée en présence d'air, des peroxydes peuvent se former sur le polymère. La durée de vie du radical dépend de la nature de la chaîne du polymère. Le greffage procède de trois voies différentes: (a) pré-irradiation (b) peroxydation et (c) technique mutuelle d'irradiation.

Dans la technique de pré-irradiation [66-68], la chaîne du polymère est d'abord irradiée sous vide ou en présence d'un gaz inerte pour former des radicaux libres. Le substrat polymère irradié est alors traité par le monomère, dans l'état de liquide ou de vapeur ou comme une solution dans un solvant convenable.

Dans la méthode de greffage par peroxydation, le polymère tronc est soumis à un rayonnement de grande énergie en présence de l'air ou de l'oxygène pour former des

hydroperoxydes ou des diperoxydes, selon la nature de la chaîne du polymère et des conditions d'irradiation. Les peroxydes stables produits sont alors traités par le monomère à température élevée, où ils subissent une décomposition en radicaux, qui amorcent alors le greffage. L'avantage de cette technique est que les peroxydes intermédiaires produits peuvent être stockés pendant de longues périodes avant d'initier l'étape de greffage.

D'autre part, dans la technique d'irradiation mutuelle, le polymère et les monomères sont irradiés simultanément, pour former des radicaux libres et la polyaddition ultérieure [69-73]. Comme les monomères ne sont pas exposés au rayonnement dans la technique de preirradiation, l'avantage évident est qu'il n'y a pas de formation d'homopolymère, qui est produit avec la technique simultanée.

Le greffage par irradiation peut également procéder par un mode ionique, des ions sont formés par une irradiation de haute énergie. Le greffage ionique peut être de deux types différents: cationique ou anionique. Le polymère est irradié pour former l'ion polymère, et puis mis en réaction avec le monomère pour former un copolymère greffé. L'avantage potentiel du greffage ionique est le rendement élevé de la réaction.

II.2.4.2. Greffage par rayonnement lumineux

Quand un chromophore présent sur une macromolécule absorbe la lumière, il passe à un état excité et peut se dissocier en radicaux libres réactifs qui amorcent le processus de greffage.

Si l'absorption de la lumière ne conduit pas à la formation de sites radicaux libres à travers la rupture des liaisons, ce processus peut être favorisé par l'addition de photosensibilisateurs, tels par exemple l'éther éthylique de benzoïne, les colorants ou les cétones aromatiques.

Cela signifie que le processus de greffage photochimique peut procéder de deux manières: avec ou sans un sensibilisateur [74, 75]. Le mécanisme sans sensibilisateur induit une formation de radicaux libres sur la chaîne macromoléculaire, ceux-ci réagissent avec le radical du monomère pour former le copolymère greffé. D'autre part, dans le mécanisme de greffage en présence de photosensibilisateur, celui-ci forme des radicaux libres qui peuvent diffuser et enlever des atomes d'hydrogène du polymère, produisant ainsi des sites radicaux requis pour le greffage.

II.2.4.3. Greffage induit par irradiation plasma

Ces dernières années, la technique de polymérisation sous irradiation plasma a suscité un intérêt croissant. Les conditions de plasma qui sont atteints à travers une décharge lente offrent des possibilités à peu près identiques à celles obtenues avec les rayonnements ionisants [76, 77]. Les processus principaux dans les plasmas sont l'excitation électroniquement induite, l'ionisation et la dissociation. Ainsi, les électrons accélérés à partir du plasma possèdent l'énergie suffisante pour provoquer la rupture des liaisons chimiques dans la structure du polymère, et former des radicaux sur la macromolécule, qui vont plus tard initier le greffage par copolymérisation.

II.2.4.4. Greffage induit par laser

La lumière laser est extrêmement directionnelle. De plus le rayonnement émis est d'une grande pureté puisqu'il ne contient qu'une longueur d'onde précise. Dans ce cas la modification par Laser offre la possibilité d'un traitement sans utilisation d'effluents toxiques qui peut pallier le problème de pollution des procédés chimiques conventionnels [78].

II.3. Conclusion

Dans cette section, l'influence des nombreuses variables sur le greffage sera discutée, parmi ces variables nous citerons la nature de la chaîne macromoléculaire, du monomère, du solvant, de l'initiateur, des additifs, de la température, etc.

Comme le greffage implique la formation d'une liaison covalente entre le monomère et la chaîne du polymère, la nature de la chaîne (à savoir nature physique, composition chimique) joue un rôle important dans le processus, NG et al. [79] ont signalé la grande résistance de la cellulose aux réactions de greffage en milieu aqueux à cause de son insolubilité.

Quoique la chaîne de la cellulose soit fortement structurée et encombrante, le gonflement du polymère peut avoir lieu en présence d'un solvant approprié, ceci augmente la mobilité des radicaux produits dans le monomère aux emplacements actifs sur la chaîne du substrat pour effectuer le greffage. Ibrahim et Nada [80] ont montré que la cristallinité de la cellulose diminue avec l'augmentation du degré de substitution, affectant par exemple le greffage de l'acrylamide sur une cellulose de bois acétylée. Comme la cristallinité diminue, le désordre de la chaîne facilite la réaction de greffage, la fraction amorphe et le solvant peuvent également jouer un rôle.

Comme avec la nature de la chaîne, la réactivité du monomère est également importante dans le greffage. La réactivité des monomères dépend de divers facteurs: la nature polaire, l'encombrement stérique, le gonflement des fibres en présence des monomères ainsi que la concentration des monomères. L'ordre d'efficacité du greffage sur la cellulose initié par les ions cériques Ce^{4+} est le suivant: méthyle acrylate > éthyle acrylate > butyle acrylate > méthyle méthacrylate. Cette réactivité est expliquée en termes d'effets stériques et polaires. Il a été également proposé que le greffage dépende de la stabilité du radical. En général l'efficacité du greffage dépend de la concentration en monomère: l'efficacité du greffage augmente avec la concentration en monomère jusqu'à une certaine limite et puis diminue avec un accroissement ultérieur de la concentration en monomère[81]. Ce comportement peut refléter une augmentation initiale de la concentration en monomère à une proche proximité de la chaîne macromoléculaire. Après une certaine limite, l'accroissement de la concentration en monomère accélère la réaction d'homopolymérisation plutôt que le greffage.

Dans les mécanismes de greffage, le solvant est le vecteur par lequel les monomères sont transportés à proximité de la chaîne macromoléculaire. Le choix du solvant dépend de plusieurs paramètres, telles la solubilité du monomère dans le solvant, les propriétés de gonflement du polymère; la miscibilité des solvants si plusieurs sont employés, la génération du radical en présence du solvant, etc.

En dehors des techniques de greffage sous rayonnement, toutes les réactions de greffage chimique exigent un initiateur; et sa nature, sa concentration, sa solubilité ainsi que sa fonctionnalité doivent être considérées. Le taux de greffe dépend de la concentration en initiateur ainsi que du monomère et de la nature de la chaîne du polymère [82].

La température est également l'un des facteurs importants qui contrôlent la cinétique du greffage par copolymérisation. Généralement le taux de greffage augmente avec l'augmentation de la température, jusqu'à une certaine limite. Avec l'augmentation de la température, une diffusion plus rapide des monomères vers la chaîne du polymère peut être un facteur facilitant le greffage.

L'augmentation de la température, avec l'accroissement initial du taux de greffage, facilite la décomposition des peroxydes. L'accroissement initial du greffage est dû à la décomposition des peroxydes formés après initiation, rendant les radicaux requis disponibles pour le greffage, et la réduction subséquente est due à l'accroissement de l'agitation moléculaire avec l'augmentation de la température, avec pour résultat un ralentissement de la croissance en radicaux. Une observation intéressante est que le

rendement maximum de greffage se produit pour une température proche de la température de transition vitreuse [83].

Les exemples cités dans ce chapitre montrent que le greffage peut être un moyen de contrôler la structure et la fonctionnalité de la cellulose. Bien que les techniques de greffage sont vieilles de plus de 75 années, malgré un énorme volume de recherche ingénieuse, aucune exploitation commerciale à grande échelle de cette technique ne s'est développée. Néanmoins, les signes prometteurs commencent à apparaître. Heureusement, le processus de greffage se développe aujourd'hui plus rapidement à travers les procédés d'irradiation qui peuvent être réalisés dans une fraction de seconde, et les produits obtenus en une étape sans davantage de purification. Indépendamment des divers avantages du greffage, la recherche s'oriente maintenant vers la biodégradabilité. Elle peut résoudre certains des problèmes de la pollution environnementale provoqués par des composés qui résistent à la biodégradation.

CHAPITRE III :

PARTIE EXPERIMENTALE

Chap. III: PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Introduction

Les matériaux textiles, particulièrement ceux obtenus à partir de fibres naturelles peuvent fournir un excellent environnement pour le développement des micro-organismes, réduisant de ce fait leur propriété d'inhibition en raison de leur grande surface spécifique et de leur hygroscopicité. La modification chimique des fibres naturelles s'est avéré ainsi une méthode efficace pour leur donner une large activité antimicrobienne.

Ces dernières années, le développement de ces nouveaux matériaux fibreux a réduit les risques de contamination, les tissus barrières et les microfilaments peuvent fournir un filtrage physique des particules et des liquides. Une voie plus récente consiste à inclure un traitement chimique antiseptique dans les fibres; le dernier développement dans ce domaine est l'application des techniques de greffage sur des fibres. Ceci mène à de nouveaux matériaux appelés « biotextiles ». Le finissage antimicrobien pour les fibres de cellulose a attiré beaucoup d'attention; récemment, on a présenté des tissus de cellulose modifiés avec des propriétés bactériostatiques permanentes incluses dans le polymère fibreux [84].

Beaucoup d'attention a été accordée dans les deux dernières décennies pour développer des fibres avec une activité antimicrobienne forte; un certain nombre de produits chimiques pourraient être utilisés pour conférer une activité antimicrobienne aux polymères fibreux [85, 86]. Parmi ces réactifs, les sels d'ammonium quaternaire se sont avérés d'excellents agents antimicrobiens pour le coton [87], le problème majeur rencontré dans le cas de la cellulose du coton est la carence en sites attractifs, c.-à-d., des emplacements anioniques pour les composés cationiques comme les sels d'ammonium quaternaire.

L'un des objectifs de ce travail de thèse est de montrer l'importance croissante de la modification chimique de supports cellulosiques afin d'obtenir un matériau avec une capacité d'absorption et une activité antibactérienne améliorées.

L'augmentation des coûts et les considérations environnementales liées à l'utilisation des adsorbants commerciaux, a induit des travaux de recherches significatifs visant à développer de nouveaux adsorbants de faible coût, dérivés des ressources renouvelables. Dans ce contexte, les avantages d'utiliser la cellulose comme base pour la conception de nouveaux adsorbants sont liés principalement à sa large abondance, son

faible coût et à la facilité relative avec laquelle elle peut être modifiée chimiquement. Les approches pour modifier la cellulose, passées en revue dans le chapitre II, sont basées autour d'une méthodologie chimique directe de modification ou par un greffage de chaînes polymères appropriées sur la macromolécule de cellulose suivie de sa fonctionnalisation. Cette dernière a été réalisée par l'addition de divers types de ligands amine, amide, amidoxime, carboxylique, hydroxyle et imidazole sur la chaîne absorbante.

Notre démarche expérimentale a été effectuée selon une double orientation pour parvenir à un matériau cellulosique doué d'une activité biologique et de biosorption, elle a concerné trois méthodes de modification de la cellulose:

- Dans une première étape nous avons d'abord considéré le traitement des supports cellulosiques par imprégnation des fibres par des ammoniums quaternaires.
- Dans la seconde étape, nous avons exploité la capacité d'inclusion de la β -cyclodextrine pour la fixer sur les supports cellulosiques activés, en y incluant l'acide benzoïque connu pour son activité antibactérienne. La cyclodextrine a été au préalable fixée sur le méthylol acrylamide.
- Dans la troisième partie expérimentale, en accord avec la réaction d'estérification de la cellulose par carbamation, les échantillons fibreux ont été traités par la thiourée pour obtenir un thiocarbamate de cellulose. Pour fonctionnaliser les fibres obtenues, l'acrylonitrile a été par la suite greffé puis copolymérisé sur la chaîne macromoléculaire du thiocarbamate.

Dans les expériences de greffage, la cellulose a été activée par les ions cériques à travers le complexe nitrate d'ammonium cérique.

Les fibres fonctionnalisées ont été caractérisées par microscopie électronique, par spectroscopie IRTF. L'activité biologique des fibres a été suivie à travers la réduction bactérienne sur trois souches bactériennes Gram⁺ (*Bacillus Subtilis*) et Gram⁻ (*Escherichia Coli* et *Pseudomonas Aeruginosa*) après 3 heures puis 24 heures de contact. Pour étudier la stabilité des échantillons traités après lavage domestique l'activité antibactérienne a été également testée après un cycle de lavage au Launder-Ometer.

La capacité de la cyclodextrine d'inclure une large variété de réactifs chimiques a été également exploitée à travers l'adsorption des colorants ou de molécules toxiques pour montrer les potentialités de la cellulose greffée dans les procédés de traitement des effluents de l'industrie manufacturière. L'adsorption des colorants, du phénol et de

l'hydroquinone sur les fibres greffées a été par conséquent étudiée.

Comme nous l'avons vu au deuxième chapitre, les propriétés et les caractéristiques de la cellulose dépendent de son origine, dans notre expérimentation nous avons utilisé des échantillons de deux types de cellulose fibreuse: des fibres courtes de coton issues des déchets des filatures textiles de COTITEX Drâa Ben Khedda (Tizi-Ouzou) et une pulpe de bois (pâte Kraft) basée sur un mélange de pin maritime et de déchets de scierie (Biofluff TD) fourni par la société Tartas S.A. (France).

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Matières

III.2.1.1. Caractéristiques et prétraitements de la cellulose du coton

Le support fibreux en déchets de coton est constitué de fibres courtes, récoltées au niveau des cardes et du système de grosse préparation des filatures de coton, c'est une variété de *Gossypium Syrien*.

Aspect physique: fins rubans blancs, spiralés, Densité: 1,54 g/cm³

Longueur des fibres: 8 - 14 mm, Teneur en α -cellulose: 88 - 92 %

Teneur en hémicellulose: < 1 %, Taux d'humidité conventionnel: 8,5 %

Le prétraitement des déchets de coton doit garantir:

- l'élimination des impuretés présentes dans les fibres pour améliorer leur uniformité, leurs caractéristiques hydrophiles et leur affinité aux réactifs et aux traitements chimiques,
- l'amélioration de leur capacité d'absorption uniforme des réactifs,
- la relaxation des tensions dans les fibres pour éviter une irrégularité et des instabilités dimensionnelles.

Le prétraitement des fibres comprend deux opérations au mouillé, à savoir: le débouillissage et le blanchiment.

Le débouillissage ou dégraissage a pour but l'extraction d'impuretés présentes dans la fibre brute ou captées à un stade ultérieur, ce sont: les pectines, la graisse et les cires, les protéines, les substances inorganiques. L'action du débouillissage est accomplie par NaOH en présence d'un tensioactif, d'un agent complexant (EDTA) et d'un dispersant.

L'objet du blanchiment est d'obtenir certains critères de qualité des fibres en matière de blancheur, de stabilité de blancheur, de propreté et de résistance. On utilise le plus fréquemment des produits de blanchiment oxydant, notamment: le peroxyde d'hydrogène

(H₂O₂), l'hypochlorite de sodium (NaClO) ou le chlorite de sodium (NaClO₂).

III.2.1.2. Caractéristiques et prétraitements de la cellulose du bois

- La pulpe de cellulose employée est du type BIOFLUFF TD. C'est une pâte Kraft traitée à base d'un mélange de rondins de pin maritime et de déchets de scierie.

Aspect physique: fibres courtes blanches et brillantes, population: 4.10^6 fibres /g.

Longueur des fibres: 2,2mm, Masse linéique: 30mg/100m

Taux d'humidité conventionnel: 7%, teneur en α - cellulose: >85%

Densité (cellulose): 1,50g/ cm³.

La pâte cellulosique utilisée est déjà épurée et blanchie en usine, elle ne subit pas de traitement ultérieur. Avant utilisation les fibres de coton et de bois sont conditionnées à 60°C dans l'étuve pendant 24 heures.

III.2.1.3. Caractéristiques des réactifs

- Les monomères utilisés pour les opérations de greffage et copolymérisation sur la cellulose sont l'acrylonitrile (AN) et le N-méthylol acrylamide (NMA). Les deux monomères fournis par Aldrich sont purifiés avant usage: l'acrylonitrile est d'abord lavé à l'aide d'une solution de NaOH (Panreac) à 10% pour extraire l'inhibiteur (hydroquinone), puis distillé sous pression réduite à T° 75-77°C. Le méthylol acrylamide (N-hydroxyméthyle acrylamide) est distillé à 60°C sous pression réduite.

- La β -Cyclodextrine hydratée C₄₂H₇₂O₃₆.H₂O (Aldrich) est une molécule-cage d'origine naturelle (oligosaccharide), elle possède une structure en tronc de cône avec une cavité en son centre (Figure III.1) lui permettant d'encapsuler diverses molécules, elle est utilisée telle que reçue.

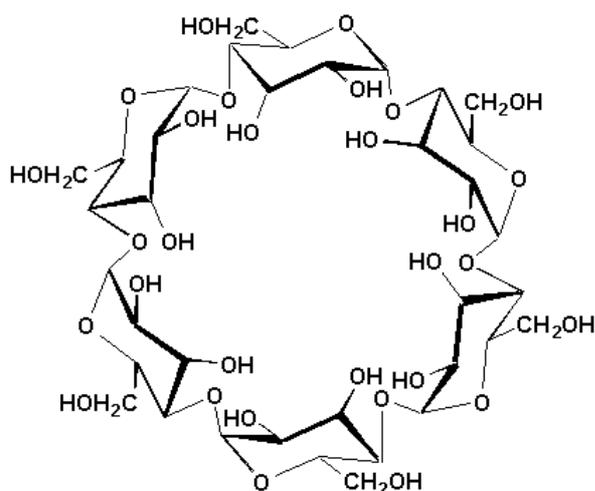


Figure III.1: Structure de la Cyclodextrine [41]

- L'initiateur, le nitrate d'ammonium cérique $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_6]$ (Aldrich), l'acide nitrique (Aldrich), l'acide formique $HCOOH$ (99%), l'acide benzoïque (Merck), le carbonate de sodium, la thiourée (Merck) et l'acétone (Panreac) utilisés dans le procédé de greffage sont de grade réactif et utilisés tels que reçus.
- Le Diméthyle Formamide (Aldrich) employé pour l'extraction des homopolymères des fibres après greffage est de grade réactif et utilisé tel que reçu.
- Les liquides d'imprégnation sont des ammoniums quaternaires fournis par Aldrich, ils sont utilisés tels que reçus:

Aliquat 1529: Hexadecyl trimethyl ammonium chloride, liquide clair soluble dans l'eau, température d'ébullition $100^\circ C$ et une masse moléculaire 320 g/mole. La formule brute est la suivante $CH_3 (CH_2)_{15}N(CH_3)_3 Cl$, la formule semi détaillée est montrée sur la Figure III.2:

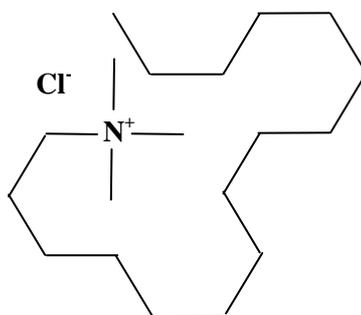


Figure III.2: Formule semi détaillée de l'Aliquat1529

Aliquat 336: 1-Octanaminium, N-méthyl- N, N dioctyle-, chlorure, liquide visqueux incolore, température d'ébullition $225^\circ C$ et une masse moléculaire 404,17 g/mole. La formule brute est $C_{25}H_{54}N.Cl$, la formule semi détaillée est montrée sur la Figure III.3:

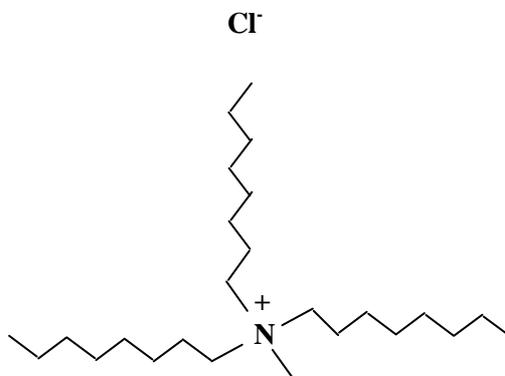


Figure III.3: Formule semi détaillée de l'Aliquat 336

Les essais d'adsorption ont été effectués avec divers réactifs: trois colorants dont un commercial, le phénol et l'hydroquinone.

- le colorant commercial est un colorant réactif fourni par Bezema CHT une société suisse spécialisée dans les colorants textiles. Il est basé sur un groupe fonctionnel vinyle sulfone qui, une fois appliqué à une fibre dans un bain alcalin, forme une liaison chimique avec un groupe hydroxyle sur la fibre cellulosique.

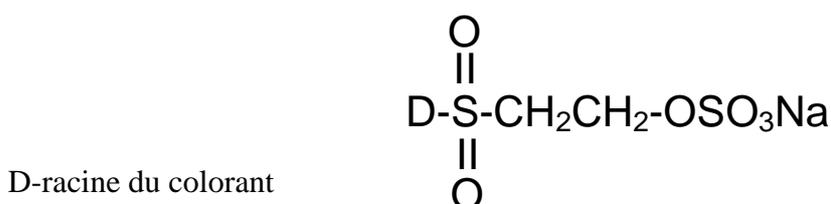


Figure III.4: Formule semi détaillée du colorant réactif commercial

- le colorant cationique (basique): Bleu de méthylène (Aldrich), ou Chlorure de méthylthioninium, cristaux bleu foncé. Il est soluble dans l'eau et plus faiblement dans l'alcool, avec une formule brute: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ et une masse molaire: 319,853 g/mole.

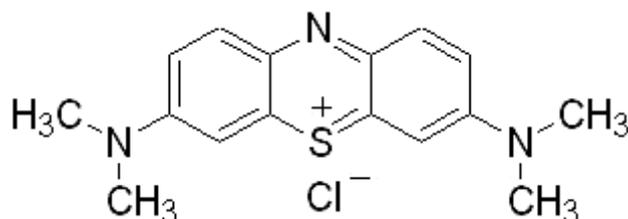


Figure III.5: Formule semi détaillée du Bleu de méthylène

- un colorant anionique (acide): le Méthyle orange (Aldrich) ou Hélianthine, cristaux orange. Soluble dans l'eau à 20°C, avec une formule chimique $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$ lorsqu'il est sous la forme d'un sel de sodium, avec une masse moléculaire de 327,335 g/mole, sous sa forme acide, sa formule brute est $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ avec une masse moléculaire de 305,354 g/mole.

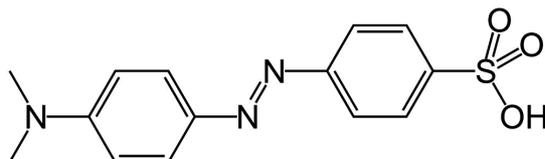


Figure III.6: Formule semi détaillée du Méthyle orange

- Les polluants organiques phénoliques utilisés, fournis par Aldrich, sont le phénol et l'hydroquinone. Ils sont utilisés tels quels, sans autre purification.

- Pour plusieurs applications, en particulier dans les domaines médicaux et pharmaceutiques, il est significatif de connaître le comportement des matériaux absorbants dans les milieux physiologiques, habituellement simulés par une solution de NaCl à 0,9% et par l'urine synthétique (dont la composition exacte pour 100 g de solution est: eau distillée 97g; urée 1,95g ; NaCl 0,85g; MgSO₄ 0,12g et CaCl₂ 0,08g) [88].

L'eau déionisée, la solution physiologique saline (0,9% NaCl) et l'urine synthétique sont par conséquent utilisées pour les mesures du gonflement et l'étude de l'absorption.

- Les propriétés antimicrobiennes ont été quantitativement évaluées selon la méthode de test AATCC 100-1999 à l'aide de cultures bactériennes fournies par l'Institut Pasteur d'Alger. Ce sont deux variétés de cultures Gram⁺ *Bacillus Subtilis* et Gram⁻ *Escherichia Coli* et *Pseudomonas Aeruginosa*.

III.2.2. Méthodes d'essais et de caractérisation

Après modification chimique des supports fibreux, ceux-ci ont été caractérisés puis soumis au gonflement dans des liquides de test normalisés. Par la suite l'activité biologique (activité antibactérienne et adsorption des polluants organiques et des colorants synthétiques) des échantillons a été précisée.

III.2.2.1. Caractérisation

- Analyse par spectroscopie IRTF: les spectres FTIR des échantillons écrus et modifiés ont été obtenus par la technique du pastillage dans le KBr sur un spectrophotomètre IRTF Schimadzu du type Model M 850, avec 20 scans et une résolution de 2 cm⁻¹.

- Analyse par microscopie électronique MEB: les micrographies de la structure externe des échantillons fibreux écrus et greffés ont été obtenues par la technique de métallisation sur un microscope MEB Philips du type XL 30 ESEM.

III.2.2.2. Mesure de l'absorption et la rétention des fibres

- L'absorption, ainsi définie, mesure la quantité de liquide qui reste associée au matériau après un temps d'imprégnation et un temps d'égouttage.

- La rétention est la quantité de liquide retenue après centrifugation d'un échantillon qui a été auparavant imprégné dans le liquide puis égoutté (rétention sous pression).

Dans les deux cas la procédure, utilisée dans des travaux précédents [89, 90], est inspirée de la norme STN2: 117/87 de la pharmacopée allemande. L'échantillon fibreux placé dans un sachet en voile non-tissé de polypropylène (dont le poids est bien fixé) est

séché, pesé puis immergé dans le liquide de test pendant une durée définie (30 mn). Il est, ensuite, égoutté pendant 5 mn sur un support statif avec tiges. La quantité de liquide absorbé peut être déterminée en pesant à nouveau le polymère. Pour mesurer la rétention, le polymère est centrifugé pendant 0,5 mn à 2800 tr/mn (800 G) dans une centrifugeuse BIOBLOCK Scientific (modèle 55702), puis pesé une dernière fois.

III.2.2.3. Mesure du gonflement des fibres

L'évaluation de gonflement est effectuée en mesurant la quantité de liquide absorbée par le matériau en fonction du temps, jusqu'à la saturation. La technique de mesure a été également décrite dans les mêmes travaux précédents. L'échantillon fibreux est séché, pesé puis placé dans un petit sachet en voile non-tissé de polypropylène (tea bag) dont le poids est bien connu. Le sachet est fixé à un support relié au fléau d'une balance analytique, il est ensuite immergé trempé dans le liquide de test, puis pesé à intervalles de temps réguliers jusqu'à ce que l'équilibre ait été atteint.

Le taux de gonflement est déterminé suivant la relation:

$$\text{Taux de gonflement (\%)} = 100 \times \frac{W_{\text{éq}} - W_{\text{sec}}}{W_{\text{sec}}} \quad (\text{III.1})$$

Où $W_{\text{éq}}$ et W_{sec} représentent la masse de l'échantillon après absorption et sec respectivement. Dans tous les cas les déterminations expérimentales ont été effectuées trois fois pour chaque échantillon, en atmosphère normale et à la température de 20°C.

III.2.2.4. Analyse de l'activité antibactérienne des fibres fonctionnalisées

D'un point de vue biologique nous avons mesuré l'activité antibactérienne des supports fonctionnalisés afin de confirmer l'effet antibactérien et la durabilité aux lavages des polymères cellulosiques fonctionnalisés. L'activité antibactérienne d'un substrat dépend du contact direct des bactéries avec l'agent chimique actif, elle a été évaluée quantitativement selon la norme AATCC 100-1999 (American Association of Textile Chemicals & Colourists) où l'activité antimicrobienne de surface est déterminée en comparant simultanément les résultats de l'échantillon aux tests de contrôle.

L'échantillon, est mis en contact avec une suspension bactérienne contenant 10^{5-6} unités formant colonies (UFC) de bactéries dans une fiole jaugée de 250ml stérilisée. Après un certain temps de contact, une quantité d'eau distillée stérilisée, est ajoutée et le mélange soigneusement agité, la suspension résultante est diluée à 10, 10^2 , 10^3 , 10^4 fois

respectivement. Puis une quantité de chaque dilution est placée sur le milieu de culture et incubée à 37°C pendant 24 heures. La même procédure est appliquée à l'échantillon de contrôle non traité.

Finalement, les colonies bactériennes sur le milieu de culture sont comptées et la réduction bactérienne est déterminée selon la relation suivante:

$$\text{Pourcentage de réduction (\%)} = 100 \times \frac{A - B}{A} \quad (\text{III.2})$$

Où A et B représentent respectivement les colonies bactériennes sur l'échantillon de contrôle et sur l'échantillon fonctionnalisé.

Dans une deuxième étape nous avons étudié la durabilité de l'activité antibactérienne des fibres au lavage. Pour cela nous avons employé la norme d'essai AATCC 61-2001 qui permet d'examiner la stabilité chimique des traitements textiles après lavage domestique, dans notre cas nous avons évalué la permanence de l'activité biologique des fibres fonctionnalisées après lavage, l'appareil utilisé est un Atlas Launder-Ometer. Dans cette méthode, un cycle du lavage de Launderomètre a été considéré équivalent à cinq lavages manuels [91]. Le Launder-Ometer est équipé d'un cylindre rotatif en acier inoxydable, un volume de 150 ml d'eau additionnée de 0,15 % de détergent et des billes d'acier inoxydable est introduit dans le cylindre qui est mis en rotation pour 45 minutes à 42±1 tr/min et à 48°C. Ces conditions sont estimées équivalentes à cinq cycles de lavage domestique. Les échantillons fibreux sont par la suite rincés dans le cylindre trois fois par trois volumes (300 ml) d'eau distillée puis séchés à l'air et à la température ambiante.

III.2.2.5. Adsorption des colorants

La teinture par les colorants réactifs est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour le finissage des fibres cellulosiques, à cet effet nous avons choisi d'étudier d'abord l'adsorption d'un colorant réactif sur les fibres écruées et greffées. Nous avons par la suite considéré l'adsorption de deux autres types de colorants sur les échantillons cellulosiques: un colorant acide le méthyle orange et un colorant basique le bleu de méthylène.

Les solutions du colorant ont été préparées en dissolvant le soluté dans l'eau déionisée aux concentrations requises sans ajustement de pH. Toutes les expériences cinétiques ont été effectuées au pH normal des solutions témoin (courbe d'étalonnage).

Les concentrations des solutions de colorant sont déterminées par spectroscopie UV-visible. Les valeurs d'absorbance ont été mesurées, sur un spectrophotomètre UV-visible Jasco V-530 aux longueurs d'onde suivantes: 547 nm pour le colorant réactif, 463 nm pour le méthyle orange et 660 nm pour le bleu de méthylène.

Des échantillons de 0,2 g de cellulose fibreuse sont ensuite immergés dans 50 ml de solution, avec une concentration initiale de colorant bien connue, puis agités pendant 24 heures. Dans ces cas les solutions utilisées dans l'expérience sont préparées par la méthode de dilution à partir d'une solution mère à 0,025% préparée par dissolution des solutés dans l'eau déionisée, le pH de la solution est ajusté par ajout de NaOH ou HCl. Les concentrations des solutions de colorant sont déterminées par spectroscopie UV-visible. Chaque essai est reproduit dans des conditions identiques et à température ambiante (23°C).

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e (g/kg) est déterminée selon la relation suivante:

$$q_e = \frac{V \times (C_{in} - C_{\acute{e}q})}{W} \quad (\text{g/Kg}) \quad (\text{III.3})$$

Où C_{in} et $C_{\acute{e}q}$ sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre de la phase liquide en g/m^3 . V est le volume de la solution en m^3 et W : le poids de l'échantillon fibreux (Kg).

La même procédure que celle du colorant commercial (réactif) est ensuite appliquée pour évaluer l'adsorption de deux autres colorants.

III.2.2.6. Adsorption des polluants organiques

Comme polluants organiques nous avons fait adsorber le phénol et l'hydroquinone (fournis par Aldrich) sur des échantillons de fibres écrues et greffées.

Les solutions utilisées dans l'expérience sont préparées par la méthode de dilution à partir d'une solution du polluant mère à 0,20g/l. Une quantité connue de l'échantillon est immergée dans la solution aqueuse du polluant dans des flacons fermés et régulièrement agités. Après 24 heures à la température ambiante, la concentration du polluant dans le bain est mesurée sur un spectrophotomètre UV/visible Jasco V-530, à $\lambda_{\text{max}} = 270\text{nm}$ pour le Phénol et 292nm pour l'hydroquinone. Chaque essai est répété trois fois dans des conditions identiques. Puis la concentration est étudiée en fonction de pH de la solution dans l'intervalle(3,6,11).

CHAPITRE IV :

IMPREGNATION DES FIBRES PAR LES
SELS D'AMMONIUMS QUATERNAIRES

Chap. IV: IMPREGNATION DES FIBRES PAR LES SELS D'AMMONIUMS QUATERNAIRES

Les produits textiles, particulièrement ceux obtenus à partir de fibres naturelles peuvent fournir un excellent environnement pour le développement des micro-organismes, réduisant de ce fait leur propriété d'inhibition en raison de leur grande surface spécifique et leur hygroscopicité. Ainsi, la modification chimique des fibres naturelles s'est avéré une méthode efficace pour leur donner une large activité antimicrobienne, la première technique que nous avons utilisée est l'imprégnation des fibres par des ammoniums quaternaires.

La structure des fibres régit leurs propriétés biologiques. Les réponses biologiques des fibres modifiées sont dominées par leur structure et leur chimie de surface. Ainsi, le principe de la modification de surface des biomatériaux est de maintenir les principales propriétés physiques tout en modifiant seulement, leur surface extérieure afin d'influencer la bio-interaction.

Si la modification de surface est correctement effectuée, les propriétés mécaniques et la fonctionnalité du dispositif seront inchangées, mais la performance biologique sera améliorée. Les améliorations de certaines propriétés physiques importantes telles que la mouillabilité sont également facilement obtenues grâce à la modification de surface.

Avant imprégnation la cellulose est purifiée et blanchie au cours d'un prétraitement pour:

- l'élimination des impuretés présentes dans les fibres pour améliorer leur uniformité, leurs caractéristiques hydrophiles et leur affinité aux réactifs.
- l'amélioration de leur capacité d'absorption uniforme des réactifs (ce qui est le cas en blanchiment).
- la relaxation des tensions dans les fibres (à défaut de cette relaxation, une irrégularité et des instabilités dimensionnelles risquent de se produire).

Les procédés et les techniques de prétraitement dépendent:

- de la nature et origine de la fibre à traiter (en effet, les fibres naturelles sont accompagnées d'une quantité plus élevée de substances étrangères).
- de la forme de la fibre (fibres, fils, tissus) et de la quantité de matière à traiter

Le prétraitement de la cellulose comprend différentes opérations au mouillé, tel le débouillissage, la caustification et le blanchiment. Ces traitements sont réalisés en milieu alcalin ou fortement oxydant pour le blanchiment. L'objet du blanchiment de la cellulose

est d'obtenir certains critères de qualité des fibres en matière de blancheur, de stabilité de blancheur, de propreté et de résistance

IV.1. Procédure d'imprégnation

Avant imprégnation, les fibres cellulosiques sont d'abord hydrolysées dans une solution de NaOH à 10%, puis trempées dans l'eau distillée pendant 24 heures.

Les échantillons fibreux pressés et égouttés sont ensuite traités par les solutions de sels d'ammoniums quaternaires (Aliquat 1529 et Aliquat 336) à différentes concentrations de 0,1 à 3 %, dans un bain thermostaté à T=30°C pendant une heure sous agitation. Les échantillons sont finalement pressés, rincés cinq fois à l'eau distillée pour éliminer les sels non adsorbés, ensuite filtrés, séchés sous pression réduite, puis pesés.

La quantité d'ammonium quaternaire fixée sur les fibres est déterminée à partir de la relation suivante [22, 24]:

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (\text{g/g}) \quad (\text{IV.1})$$

Où m_1 et m_2 représentent la masse de l'échantillon fibreux avant et après imprégnation respectivement.

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Caractérisation

D'un point de vue morphologique, la fixation des ammoniums quaternaires est difficile à détecter mais nous pouvons remarquer sur la Figures IV.2, représentant une vue des fibres imprégnées, un enduit de surface adhérent sur les fibres qui semblent plus régulières.

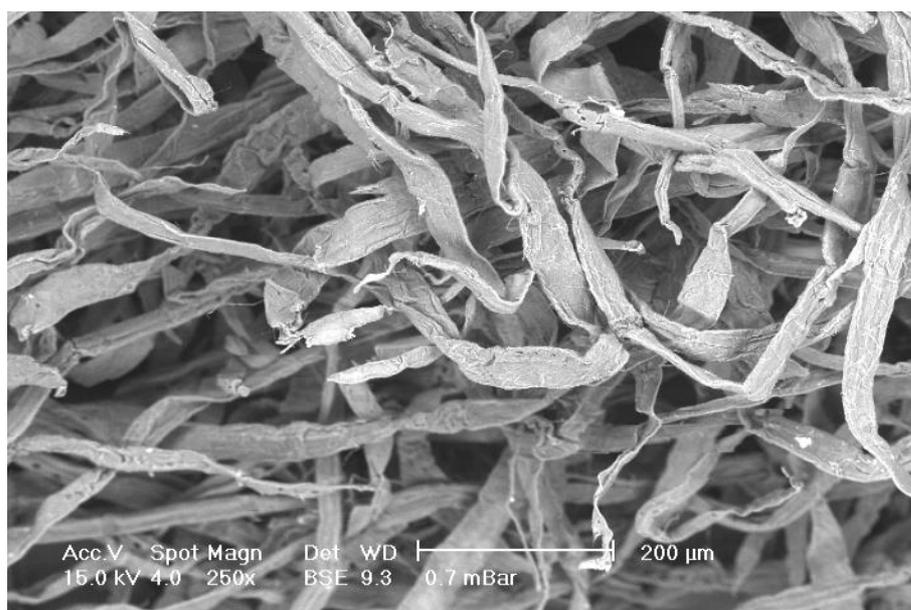


Figure IV.1: Micrographie des fibres de cellulose écrue



Figure IV.2: Micrographie des fibres de cellulose imprégnées par les ammoniums quaternaires.

La présence des sels d'ammoniums quaternaires sur la cellulose a été confirmée par leurs isothermes d'adsorption sur les fibres. Les mesures ont été menées jusqu'à l'équilibre (saturation). Les Figure IV.3 et IV.4 montrent des isothermes de type Langmuir (adsorption en monocouche) des deux sels sur la pâte "fluff" de cellulose et sur les fibres de coton.

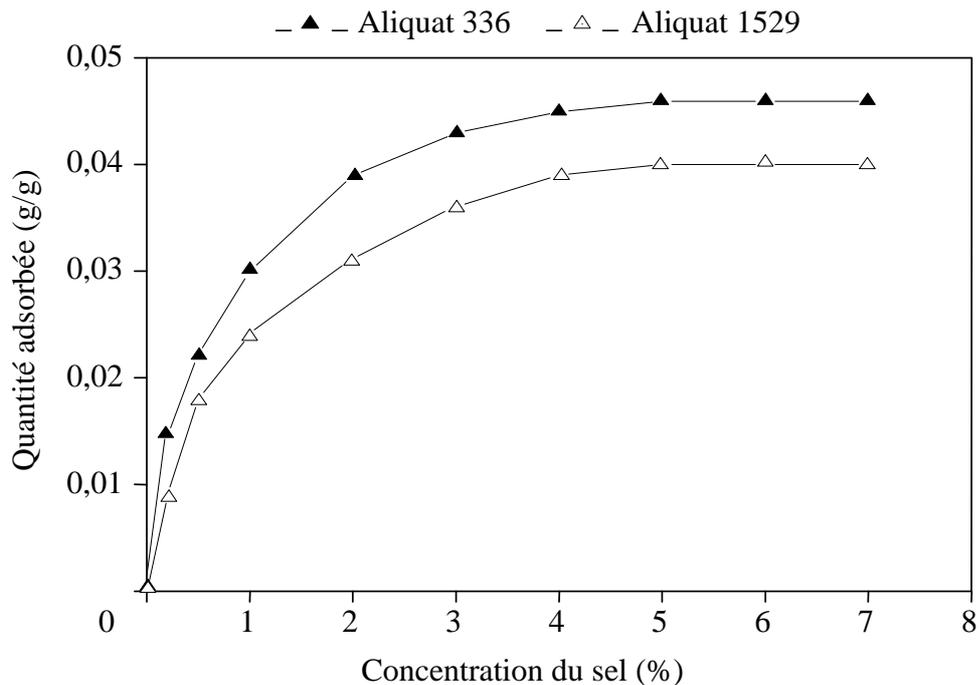


Figure IV.3: Adsorption des ammoniums quaternaires sur la pâte cellulose

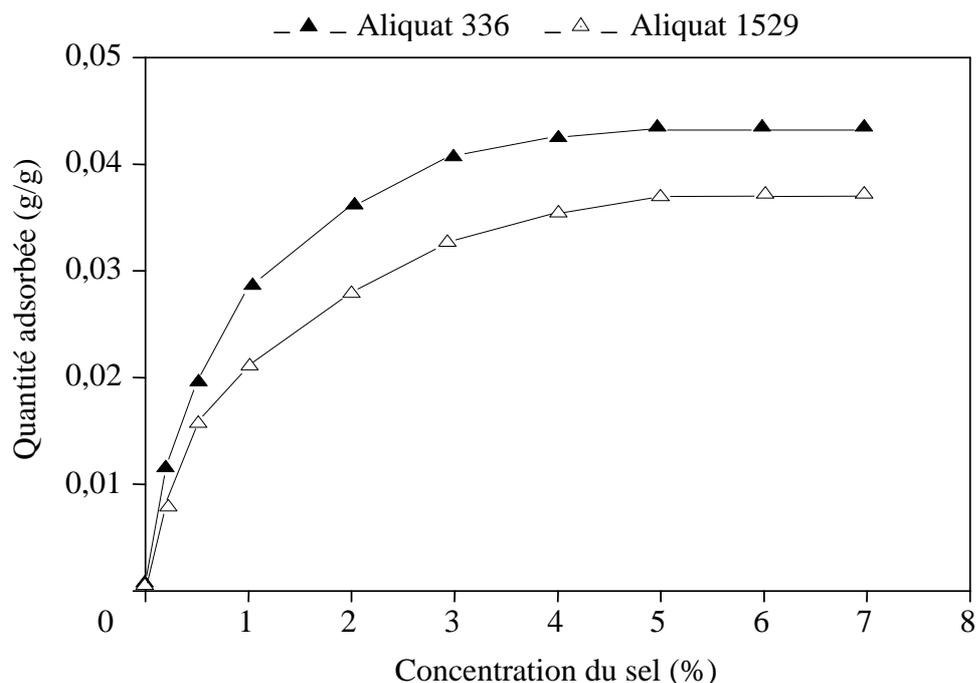


Figure IV.4: Adsorption des ammoniums quaternaires sur les fibres de coton

Le niveau d'adsorption plus élevé de l'Aliquat 336 par rapport à l'Aliquat 1529 peut être expliqué par sa plus longue chaîne alkyle (augmentation de l'hydrophobicité et des interactions de Van der Waals), ce phénomène a été également observé par M. Ma et G. Sun dans une étude sur le finissage antibactérien des fibres acryliques [17].

D'un autre point de vue, la pâte cellulosique semble se prêter mieux que le coton à l'adsorption. Cela est dû à son caractère plus amorphe susceptible de fixer une quantité plus grande de sels d'ammoniums quaternaires.

IV.2.2. Etude du gonflement des fibres imprégnées

Les propriétés de rétention des liquides des matériaux cellulosiques résultent de l'interaction entre les groupes hydroxyles de la cellulose et les molécules de liquide. La mesure des propriétés d'absorption des réseaux de fibres donne un résultat complexe composé du gonflement des fibres et de l'absorption du liquide dans les capillaires entre les fibres.

Le gonflement des fibres dans l'eau et dans la solution physiologique (NaCl à 0,9%) est illustré sur les Figures IV.5 et IV.6 pour les fibres de coton et les Figures IV.7 et IV.8 pour la pâte de cellulose.

En général, le niveau d'absorption des fibres non traitées est nettement amélioré grâce à la

présence des sels d'ammoniums quaternaires fixés sur la cellulose.

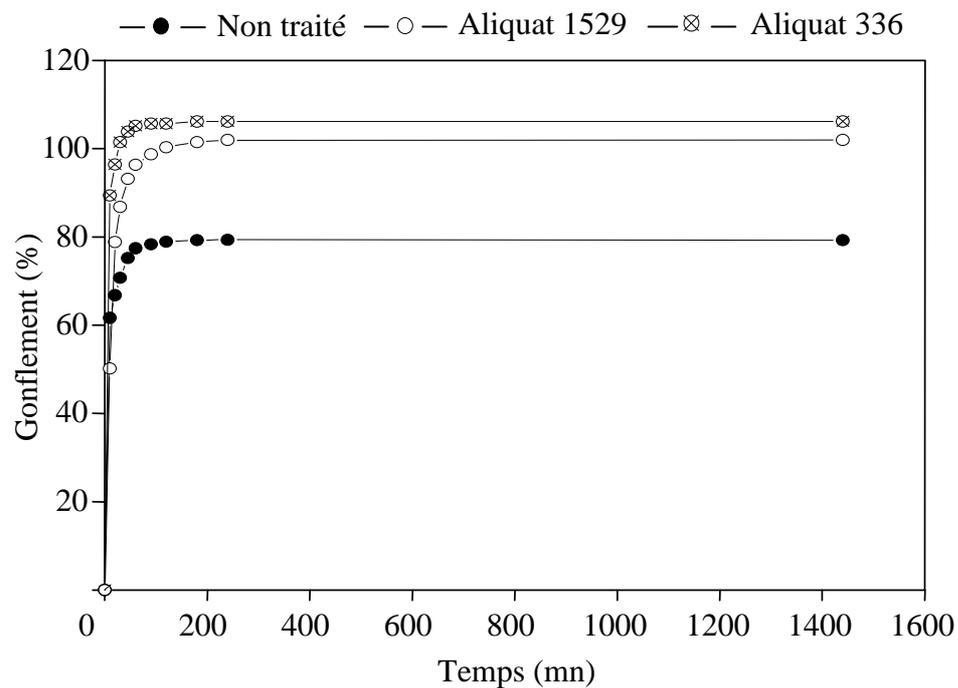


Figure IV.5: Gonflement des fibres de coton dans l'eau déionisée

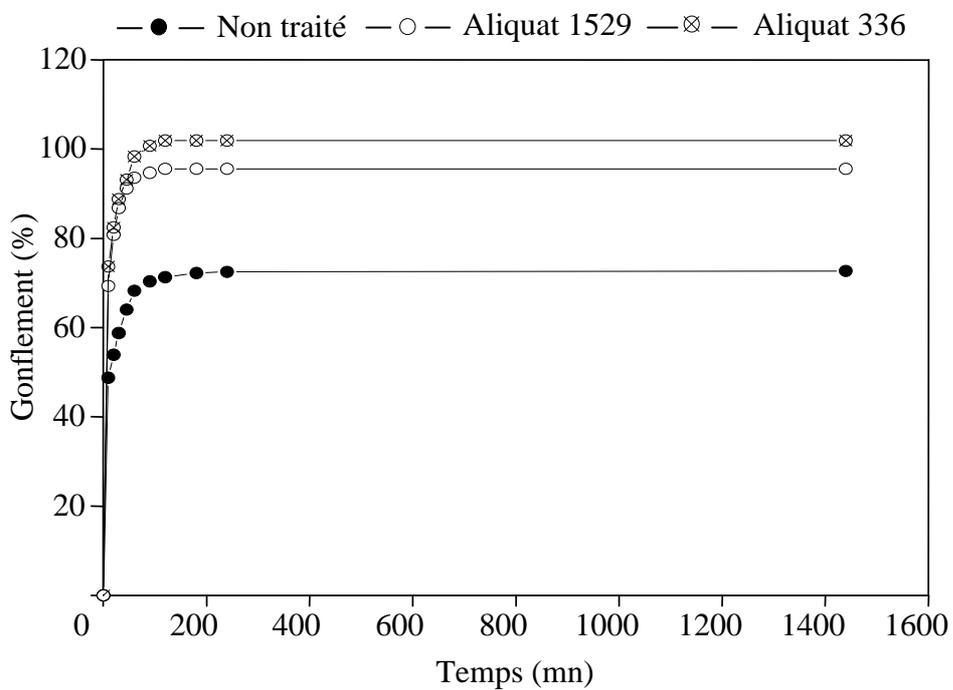


Figure IV.6: Gonflement des fibres de coton dans NaCl à 0,9%

Comme nous pouvons le constater dans les Figures suivantes, une distribution des liquides pratiquement équivalente est observée pour les deux supports fibreux (coton et pâte de cellulose); la même tendance est obtenue dans les deux cas: une absorption rapide puis un étalement avec une saturation analogue aux mêmes intervalles de temps.

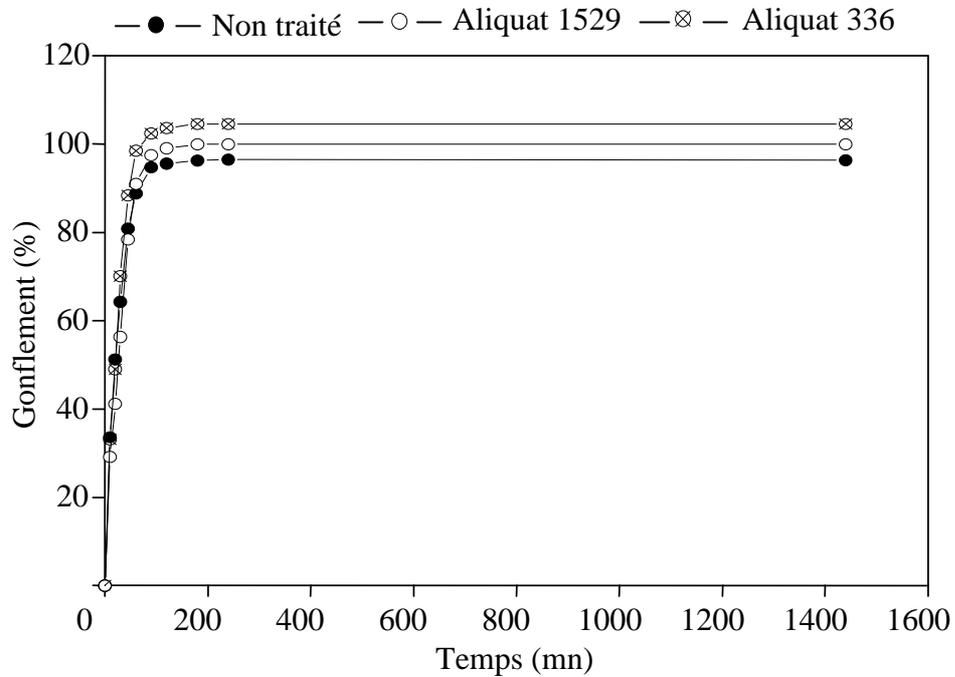


Figure IV.7: Gonflement des fibres de fluff cellulosique dans l'eau déionisée

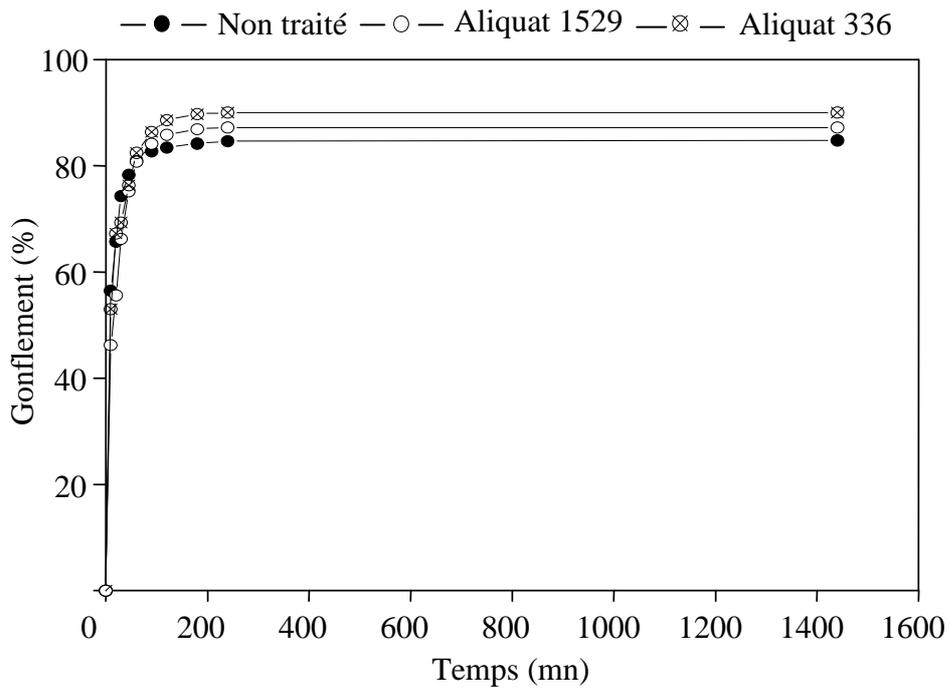


Figure IV.8: Gonflement de fibres de fluff cellulosique dans NaCl à 0,9%

Les courbes obtenues montrent une tendance faible au gonflement pour l'échantillon non traité, celui-ci montre un taux d'absorption plus faible avec une saturation plutôt rapide. D'une part, la saturation relativement plus lente des échantillons imprégnés se produit distinctement à un niveau d'absorption plus élevé. Ce comportement montre une cinétique qui semble suivre un mécanisme d'absorption en deux étapes: au début, une absorption rapide et forte du noyau hydrophile capillaire, suivie d'une phase de saturation: le noyau fibreux est complètement imbibé.

Les résultats obtenus dans l'adsorption des ammoniums quaternaires semblent se confirmer par le niveau un peu plus important du gonflement de la pâte cellulosique par rapport au coton; ce qui est dû, comme nous l'avons déjà expliqué auparavant, au caractère plus amorphe de la pâte. D'un autre point de vue, les celluloses imprégnées par l'Aliquat 336 semblent se prêter mieux à l'absorption grâce à une présence plus importante à la surface des fibres, ces résultats semblent en accord avec les quantités de sels d'ammoniums adsorbés précédemment.

Le phénomène de limitation du gonflement en présence de la solution saline (NaCl à 0,9%) a été également observé par C.C. Chen et al. Il résulte des effets contre-ion des cations Na^+ autour du polymère fibreux, ces effets induisent une contraction du réseau interne du polymère [7].

IV.2.3. Etude de l'activité antibactérienne des fibres imprégnées

Le traitement biocide doit conférer à la cellulose une durabilité au lavage, une compatibilité avec les processus chimiques et une facilité d'application, sans changement de la structure fibreuse après traitement.

Dans le but de confirmer l'efficacité et la durabilité au lavage du traitement antibactérien des fibres cellulosiques modifiées par les sels d'ammoniums quaternaires, des tests de réduction bactérienne ont été réalisés. Les échantillons fibreux ont été ainsi traités par les solutions d'ammoniums quaternaires à deux concentrations 0,1% et 3%; pour évaluer la durabilité du traitement le nombre de lavages au Launderometer a été fixé à 5. Les essais ont été menés en utilisant les trois souches bactériennes précédemment citées; les tableaux IV.1 et IV.2 montrent les résultats obtenus dans le cas de l'Aliquat 1529 et l'Aliquat 336 respectivement.

Pour les échantillons fibreux traités par l'Aliquat 1529 nous avons constaté une

efficacité maximum après 24 heures, aucune croissance des bactéries n'a été détectée, particulièrement pour l'*E. Coli*. Cette activité reste assez efficace même après cinq lavages, ce qui améliore nettement les normes de ce type de matériau.

Tableau IV.1: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-co-Aliquat 1529
(concentration initiale =3%)

Souches bactériennes	Réduction bactérienne (%) et Temps de contact (heures)					
	0 lavage			5 lavages		
	1	3	24	1	3	24
<i>Escherichia Coli</i>	93,0	95,6	100	75,4	93,9	97,8
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	93,2	96,9	99,7	72,5	80,3	93,9
<i>Bacillus Subtilis</i>	93,4	97,0	99,4	90,0	94,8	92,2

Erreurs: $\pm [2-3\%]$ (1h de contact); $\pm [1-2,4\%]$ (3h de contact); $\pm [0,5-1,2\%]$ (24h de contact)

Les résultats des échantillons traités par l'Aliquat 336 montrent une efficacité encore meilleure; la réduction bactérienne est constatée seulement après trois heures de contact, car généralement avec l'augmentation de la chaîne alkyl de l'ammonium quaternaire, l'efficacité antibactérienne augmente [92, 93].

Tableau IV.2: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-co-Aliquat 336
(concentration initiale =3%)

Souches bactériennes	Réduction bactérienne (%) et Temps de contact (heures)					
	0 lavage			5 lavages		
	1	3	24	1	3	24
<i>Escherichia Coli</i>	98,9	100	100	80,4	89,1	92,2
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	94,4	95,4	99,0	70,4	74,2	78,0
<i>Bacillus Subtilis</i>	94,6	97,0	98,0	84,8	84,8	89,2

Erreurs: $\pm [2-2,6\%]$ (1h de contact); $\pm [1,6-2,8\%]$ (3h de contact); $\pm [1-1,5\%]$ (24h de contact)

Dans les deux cas nous avons noté un effet plus efficace sur *E.coli*, celle-ci étant plus vulnérable à la rupture mécanique de sa membrane cytoplasmique [94]. Le mécanisme d'intervention des sels d'ammoniums quaternaires est lié à la destruction de cette membrane [95], nos résultats sont logiques; les spores *subtilis* des *bacillus* résistent mieux aux agents désinfectants [96]. L'efficacité des sels d'ammoniums quaternaires sur les bactéries est directement liée à leur surface de contact avec le milieu de ces microorganismes. Leur présence en faible concentration est suffisante pour un début de protection.

Dans les tableaux (IV.3 et IV.4), nous exposons les résultats de la réduction bactérienne obtenus pour une concentration initiale de 0,1% en ammoniums quaternaires, la résistance au lavage est relativement faible:

Tableau IV.3: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-co-Aliquat 1529
(concentration initiale =0,1%)

Souches bactériennes	Réduction bactérienne (%) et Temps de contact (heures)		
	0 lavage		
	1	3	24
<i>Escherichia Coli</i>	80,0	86,9	100
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	90,0	92,4	95,4
<i>Bacillus Subtilis</i>	60,8	62,9	99,3

Erreurs: ± [1-2,2%] (1h de contact); ± [1-2%] (3h de contact); ± [1-2%] (24h de contact)

Tableau IV.4: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-co-Aliquat 336
(concentration initiale =0,1%)

Souches bactériennes	Réduction bactérienne (%) et Temps de contact (heures)		
	0 lavage		
	1	3	24
<i>Escherichia Coli</i>	95,6	97,6	99,6
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	93,6	96,9	98,0
<i>Bacillus Subtilis</i>	96,6	97,6	98,5

Erreurs: ± [1,2-1,8%](1h de contact); ± [1-2%] (3h de contact); ± [0,5-1%](24h de contact)

Les ammoniums quaternaires sont efficaces sur les deux types de bactéries: *Gram positive* et *Gram négative*, ils sont largement utilisés grâce à leur propriétés non toxiques, non irritantes, ainsi pour leur propriétés poreuses polycationiques et absorbantes.

CHAPITRE V:

FORMATION DE COMPLEXES
CELLULOSE-CYCLODEXTRINE

Chap. V: FORMATION DE COMPLEXES CELLULOSE- CYCLODEXTRINE

Beaucoup d'attention a été accordée ces dernières décennies pour développer des fibres avec une activité antimicrobienne forte; un certain nombre de produits chimiques peuvent être utilisés pour conférer une activité antimicrobienne aux polymères fibreux. Parmi ces réactifs, nous avons vu dans le chapitre précédent que les sels d'ammoniums quaternaires se sont avérés d'excellents agents antimicrobiens pour les fibres cellulosiques. Cependant, le problème majeur de la cellulose de coton est le déficit en sites actifs qu'il faut créer par modification chimique afin de fonctionnaliser la cellulose. Parmi les diverses techniques, le greffage est certainement la meilleure manière de fonctionnaliser la cellulose. Suivant la structure chimique du monomère greffé sur la cellulose, les copolymères greffés gagnent de nouvelles propriétés telles que le caractère hydrophile, l'absorption d'eau améliorée, l'adsorption de colorant et les possibilités d'échange ionique. Le greffage est une réaction hétérogène dans laquelle la structure physique et l'état d'agrégation de la cellulose jouent un rôle important. Parmi les procédés d'activation, le greffage proprement dit peut faire intervenir de nombreux monomères, en général des dérivés vinyliques.

Dans notre expérimentation nous avons d'abord formé un complexe entre la β -cyclodextrine et le méthylol acrylamide; puis ce complexe a été greffé et copolymérisé sur les fibres de cellulose activée. Enfin nous avons procédé à l'inclusion de l'acide benzoïque, en tant qu'agent antibactérien, dans les cavités de la cyclodextrine.

L'utilité des complexes CD-polymères a été reconnue pour beaucoup d'applications, telles les industries alimentaires, pharmaceutiques, le traitement des effluents industriels. Ces opérations utilisent la propriété des cyclodextrines de former des complexes d'inclusion avec divers composés, particulièrement les composés aromatiques.

Le greffage de différents monomères sur la cellulose exige habituellement la formation de radicaux libres sur la surface des fibres, l'activation chimique par des systèmes Redox est un procédé très efficace dans le cas de la cellulose. Comme système redox, nous avons utilisé le nitrate d'ammonium cérique $Ce(IV)$. Les ions cériques génèrent des sites réactifs sur la chaîne du polymère sans formation de radicaux intermédiaires dans la solution, ils minimisent ainsi la formation d'homopolymères. Lorsque les sels cériques sont utilisés comme initiateurs dans le greffage sur la cellulose, il

est proposé que le complexe cellulose-ion cérique soit initialement formé comme le résultat du transfert d'un électron. Puis l'ion cérique est réduit en ion céreux et un radical libre est créé sur le squelette de la cellulose. Les centres radicalaires sur la cellulose initient alors le greffage du complexe cyclodextrine-méthylol acrylamide qui est présent dans le mélange réactionnel.

V.1. Méthode de synthèse

Le greffage de différents monomères sur la cellulose exige habituellement la formation de radicaux libres sur la surface des fibres, il est initié par des produits oxydants tels les ions $S_2O_8^{2-}$ ou $Ce(IV)$. Les ions cériques génèrent des sites réactifs sur la chaîne du polymère sans formation de radicaux intermédiaires dans la solution.

Le greffage est réalisé en trois étapes: d'abord la synthèse de la cyclodextrine acrylamidométhylée (CDNMA), ensuite synthèse du complexe CDNMA/IC (inclusion de la molécule active), enfin greffage du complexe obtenu sur la cellulose.

V.1.1. Synthèse de la CDNMA

Une quantité bien connue de β -Cyclodextrine (β -CD) est additionnée à une solution aqueuse de N-Méthylol Acrylamide (NMA) dans un ballon Bicol équipé d'un réfrigérant et un thermomètre. Ensuite on ajoute une quantité d'acide formique comme catalyseur et la réaction est conduite à $80^\circ C$ pendant 30 mn sous agitation. La réaction est stoppée par addition de l'acétone puis le mélange obtenu est stocké à $5^\circ C$ pendant 24 h pour une précipitation complète du CD-NMA. Après filtration et lavage par l'acétone, le produit obtenu sous forme de poudre blanche est séché sous vide et stocké dans le dessiccateur. La réaction est illustrée comme suit:

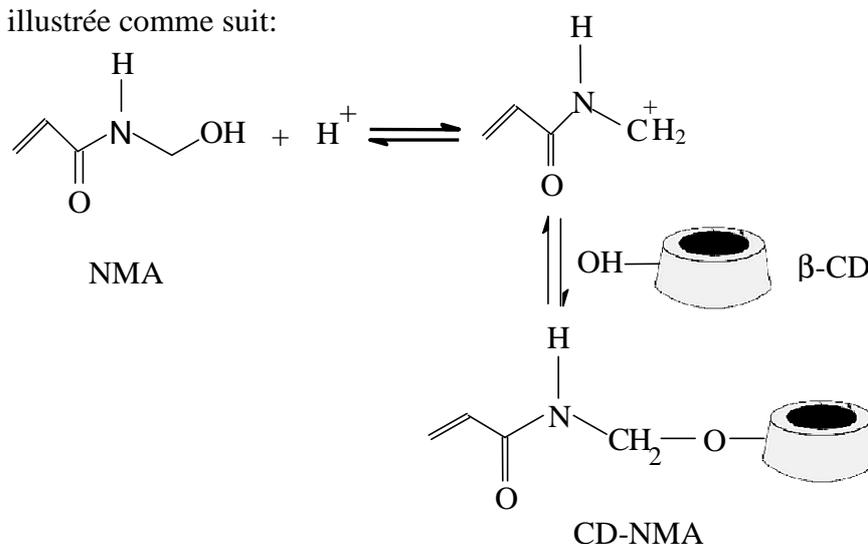


Figure V.1: Réaction de synthèse de la CDNMA

V.1.2. Synthèse du complexe CDNMA/IC

La CD-NMA et l'acide benzoïque (hôte chimique de la cyclodextrine) sont mélangés dans un ballon avec l'eau distillée pendant 30mn sous agitation. Le complexe CD-NMA/IC est précipité par addition de l'acétone puis, il est filtré, lavé, et séché sous vide. Le produit nommé CDNMA-IC (IC pour inclusion compound) est utilisé, après greffage pour l'étude de l'activité antibactérienne. La réaction est illustrée sur la Figure suivante:

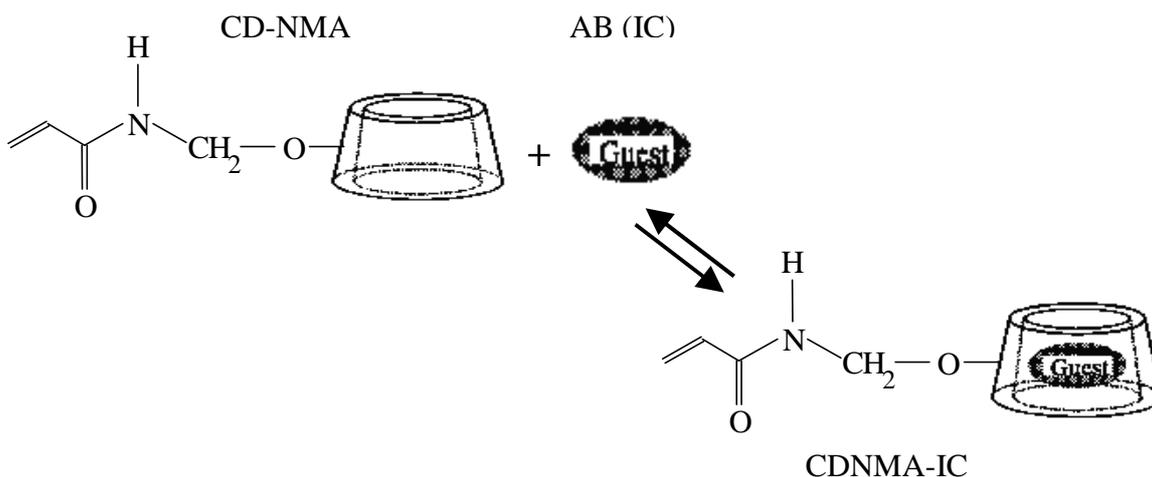


Figure V.2: Réaction de synthèse du complexe CDNMA-IC

V.1.3. Greffage des complexes CDNMA et CDNMA/IC sur les supports celluloseux

Le greffage permanent du complexe CDNMA ou CDNMA-IC sur les supports celluloseux est réalisé sous atmosphère inerte dans un ballon à fond rond Bicol équipé d'un réfrigérant.

L'échantillon celluloseux est mélangé à une solution de nitrate d'ammonium cérique dans une solution de HNO₃, et barboté avec l'azote pendant 20 mn sous agitation. Ensuite une quantité connue du complexe est additionnée puis le mélange est agité sous atmosphère inerte pendant une heure à 40°C. Finalement l'échantillon est lavé soigneusement avec de l'eau distillée, pour éliminer les produits non réagis, neutralisé avec une solution aqueuse de Na₂CO₃, lavé une seconde fois à l'eau, et enfin dans l'eau bouillante pendant 30mn, enfin il est séché à 110°C pendant une heure puis pesé.

Le taux de greffage est mesuré gravimétriquement à partir de la relation suivante:

$$\%Greffage = \frac{(W_g - W_0) \times 100}{W_0} \quad (V.1)$$

Où W₀ et W_g représentent respectivement le poids de l'échantillon avant et après greffage.

La réaction de greffage est représentée sur la Figure suivante:

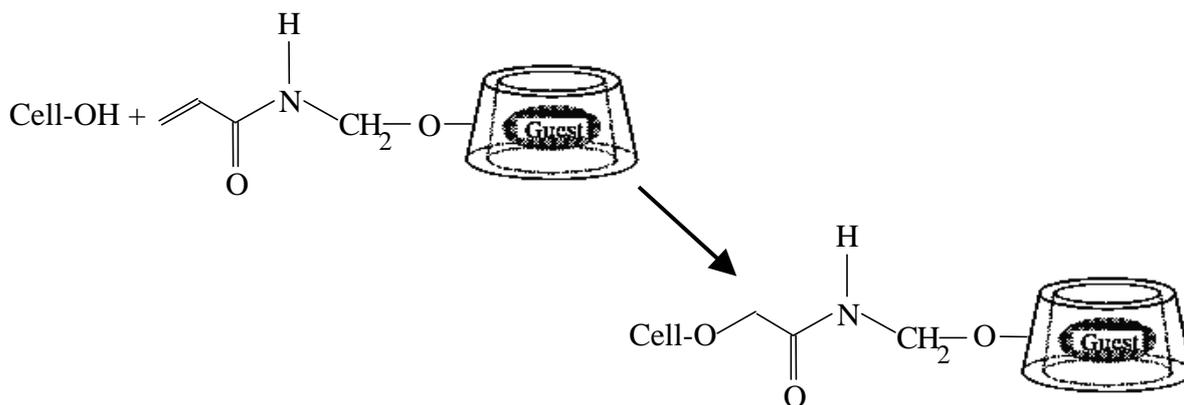


Figure V.3: Réaction de greffage du complexe CDNMA-IC sur la cellulose

V.2. Résultats et discussion

V.2.1. Caractérisation de la cellulose modifiée

Les résultats obtenus pour le taux de greffage sont $39,2 \pm 2$ % pour la cellulose-g-CDNMA et $37 \pm 1,7$ % pour le système cellulose-g-CDNMA-IC respectivement; ces résultats ont été corroborés par analyse infrarouge, et le greffage confirmé à travers l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des complexes monomères sur les spectres de la cellulose greffée (Figure V.4).

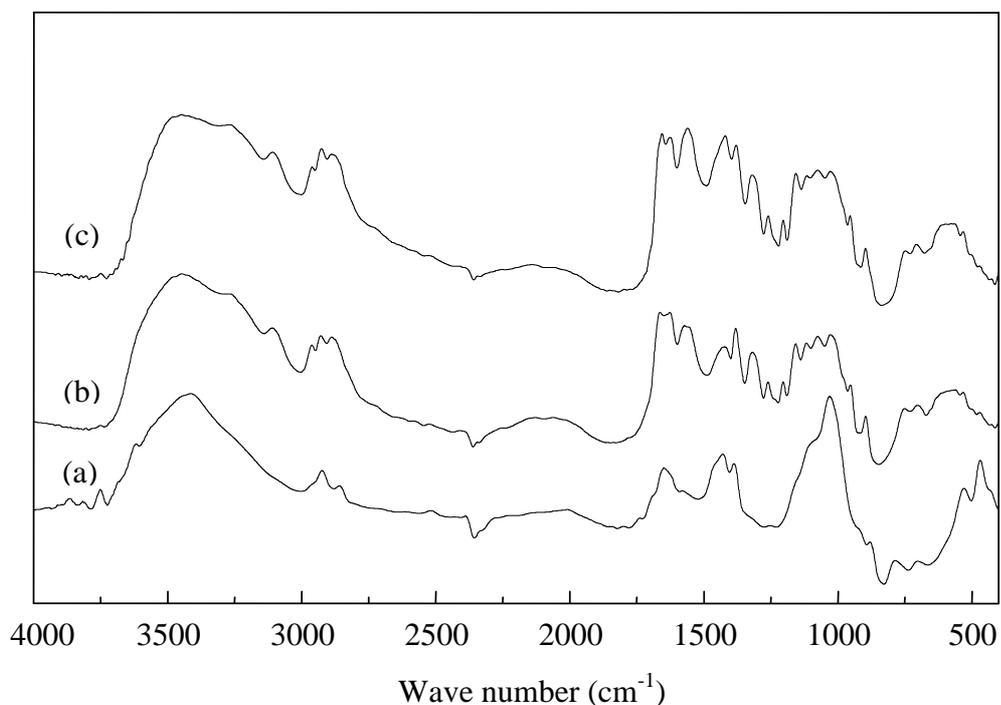


Figure V.4: Spectre FTIR de CDNMA (a), cellulose (b) et CDNMA/IC greffe cellulose(c)

La Figure V.4 montre les bandes caractéristiques suivantes:

- Les bandes à $1028-1033\text{ cm}^{-1}$ et $1157,2\text{ cm}^{-1}$ représentées sur la Figure V.4 (a) sont caractéristiques de la cyclodextrine (C-O-C), ces mêmes bandes sont observées sur le spectre de la cellulose-g-CD-NMA/IC (c), ce qui confirme le greffage. Ces bandes ont été observées également par B. George et al [97] et J-T. Zhang et al. [98].
- La bande à 1647 cm^{-1} illustrée sur la Figure V.4 (a) caractéristique des groupements carbonyles (C=O), confirme la fixation du N-méthylolacrylamide sur la cyclodextrine. L'apparition de la bande à 945 cm^{-1} ; caractéristique des groupements alcènes monosubstitués (trans) indique la formation du complexe CDNMA dans le spectre (a), et sa disparition dans (c) confirme le greffage du CDNMA sur le support cellulosique.
- La bande à 1280 cm^{-1} ; présente sur le spectre (c) de la cellulose-g-CDNMA-IC est caractéristique du groupement carboxylate de l'acide benzoïque cyclique, elle confirme l'inclusion de l'acide benzoïque dans la cavité de la cyclodextrine.
- Le reste des bandes d'absorption sont caractéristiques des polysaccharides à l'instar des bandes à $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ (vibrations OH).

Nous avons observé les changements induits par le processus de greffage sur la morphologie des fibres. La morphologie extérieure des fibres greffées et érucées peut être observée sur les Figures V.5 et V.6.

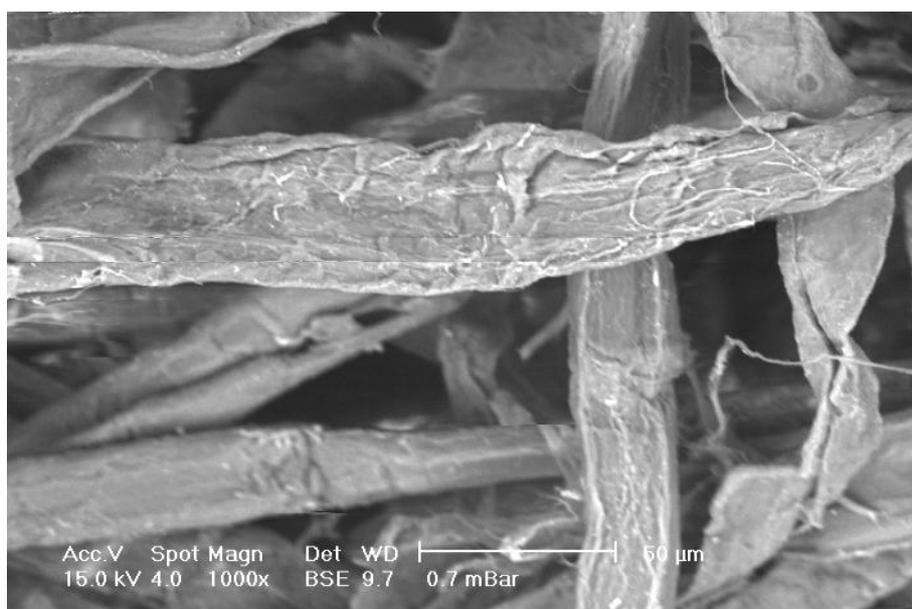


Figure V.5: Micrographie des fibres de cellulose érucées

Les fibres non traitées représentées sur la Figure V.5 montrent une surface composée de fibrilles, celles-ci sont caractéristiques des fibres de cellulose. Les fibres sont typiquement aplaties, en forme de ruban, avec une structure fibrillaire irrégulière. Les fibrilles externes sont probablement les éléments de surplus de la couche primaire de la cellulose. Dans la Figure V.6 on peut observer un enduit de couche de polymère sur les fibres greffées, ces fibres deviennent plus épaisses et plus rondes.

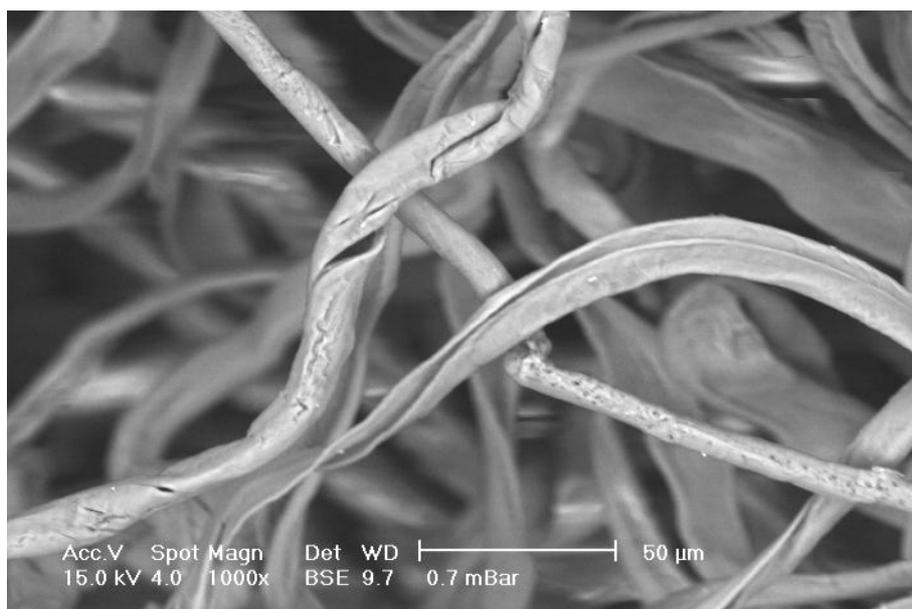


Figure V.6: Micrographie des fibres de la cellulose-g-CDNMA

V.2.2. Etude du gonflement des fibres

Comme dans le chapitre précédent les essais d'absorption ont été menés sur des échantillons écrus et greffés, une distribution des liquides pratiquement équivalente est également observée pour les supports fibreux; la même tendance est constatée: une rapide absorption puis un étalement avec une saturation analogue aux mêmes intervalles de temps.

Les résultats obtenus pour le gonflement dans l'eau déionisée et pour le gonflement dans la solution saline (NaCl à 0,9%), sont indiqués sur les Figures V.7 et V.8 respectivement.

Pour les échantillons cellulose-g-CDNMA, l'absorption a été accrue de plus de 100 % dans l'eau et de 50 % dans la solution saline, la principale raison de cette amélioration du gonflement résulte des effets de la pression osmotique créée par les contre-ions.

Pour un taux de greffage donné, les valeurs d'absorption de la solution saline

restent limitées à 50-60 % de celles de l'eau déionisée. Les mêmes conclusions ont été établies dans le cas des celluloses imprégnées par les ammoniums quaternaires.

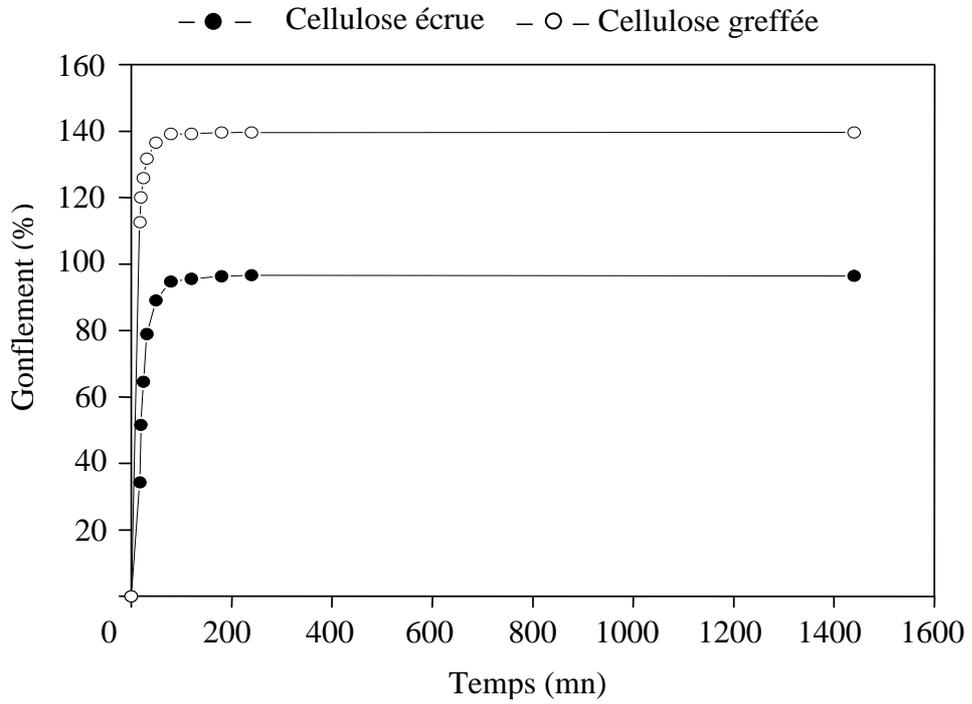


Figure V.7: Gonflement des fibres de cellulose-g-CDNMA dans l'eau déionisée

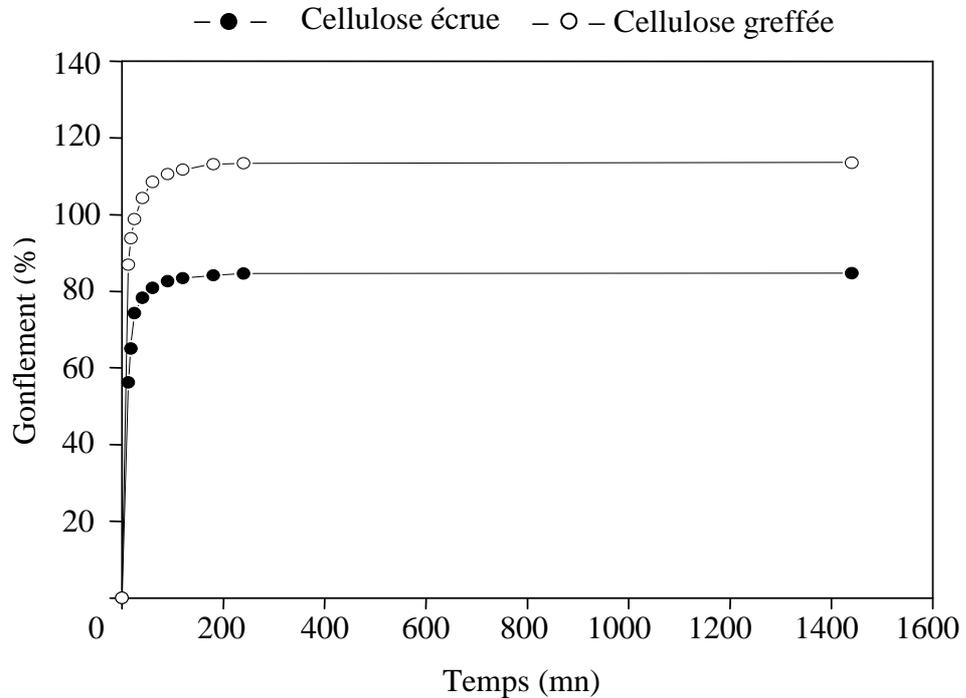


Figure V.8: Gonflement des fibres de cellulose-g-CDNMA dans la solution saline (NaCl à 0,9%)

V.2.3. Etude de l'activité antibactérienne de la cellulose-g-CDNMA-IC

L'inclusion de l'acide benzoïque dans le complexe CDNMA a été préparée comme décrit puis greffé sur la cellulose avant d'examiner l'activité antibactérienne du support obtenu. Les essais effectués sur les fibres de cellulose-g-CDNMA-IC ont donné les résultats suivants présentés sur le tableau V.1.

Tableau V.1: Pourcentage de réduction bactérienne de la cellulose-g-CDNMA-IC

Souches bactériennes	Réduction bactérienne (%) et Temps de contact (heures)			
	0 lavage		5 lavages	
	3	24	3	24
<i>Escherichia Coli</i>	97,8	100	96,9	99,0
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	86,4	93,6	88,5	94,6
<i>Bacillus Subtilis</i>	99,2	99,1	98,5	99,5

Erreurs : $\pm 1-2\%$ (3h de contact) ; $\pm 1\%$ (24h de contact)

Bien que le mécanisme d'action de l'acide benzoïque comme agent antimicrobien ne soit entièrement assimilé, quelques auteurs l'ont employé avec succès contre l'activité bactérienne des diverses souches bactériennes [99, 100].

Nos résultats montrent que la croissance bactérienne sur les supports greffés est totalement inhibée après 24 heures de contact pour la souche *E. Coli* et *B. Subtilis*, l'effet est sensiblement réduit pour la *P. Aeruginosa*. En outre, le lavage n'a pas beaucoup d'influence sur l'activité parce que la fixation de l'agent biocide est permanente.

V.2.4. Adsorption des polluants organiques sur la cellulose-g-CDNMA

Il est maintenant admis que le processus d'adsorption en phase liquide est très efficace pour le traitement des polluants organiques des effluents industriels. Les méthodes de dépollution des eaux usées sont souvent basées sur des phénomènes d'adsorption ou de fixation des polluants sur une phase solide (minérale, organique, ou biologique). Actuellement, il est largement reconnu que l'adsorption de polluants présents dans des effluents industriels sur des matériaux solides est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [101, 102].

Le processus d'adsorption liquide/solide, et en particulier le type de réaction (physisorption ou chimisorption, ou encore les deux en même temps) dépend des caractéristiques de la structure physique et chimiques du matériau solide, en particulier de sa texture et de ses propriétés physico-chimiques [103, 104]. Les caractéristiques texturales à prendre en compte sont: le type de particule (forme, nature), sa granulométrie (distribution), sa porosité et sa surface spécifique.

Les propriétés chimiques du matériau sont fonction de sa surface (présence de sites actifs, nature et nombre de ligands) et de son caractère chimique (ionique, amphotère et /ou amphiphile). Dans le système ternaire adsorbant/adsorbat/solution, il peut exister des interactions spécifiques, par exemple entre le matériau et le polluant, le matériau et le solvant ou entre le polluant et le solvant. Les caractéristiques d'un adsorbant de type biopolymère à considérer sont sa texture et ses propriétés physico-chimiques, en particulier leur caractère ionique [105, 106]. En effet, la présence de groupements fonctionnels (ce qui est le cas dans les polysaccharides modifiés ou non) dans un solide joue un rôle fondamental lorsque le biopolymère est mis en solution. Ces fonctions sont susceptibles de se protoner ou de se déprotoner en fonction de la valeur du pH de la solution, faisant ainsi apparaître des charges, qui peuvent modifier les interactions dans le système ternaire, et donc les mécanismes d'adsorption.

Dans une première partie, la cinétique et l'équilibre d'adsorption d'une série de colorants: réactif, anionique (acide) et basique (cationique), sur nos supports fibreux, à partir de l'eau, ont été étudiés. Afin d'évaluer l'influence du pH, nous avons opéré avec des solutions de colorant à pH=3 ; 6 et 11. Dans la seconde partie la même procédure a été appliquée pour l'adsorption du Phénol et de l'Hydroquinone.

V.2.4.1. Adsorption des colorants

Les colorants synthétiques sont classés en trois grandes catégories: les colorants anioniques (acides, réactifs, dispersés), les colorants cationiques (ou basiques), et les colorants non ioniques. Chaque colorant a une structure chimique particulière, et donc, il peut interagir différemment avec le biopolymère [107]. Par exemple, les colorants acides contiennent en général, des groupements ionisables de type sulfonate, carboxylate ou sulfate pour favoriser leur solubilisation dans l'eau. Ces groupes sont également fortement influencés par le pH.

En raison de leur forte interaction avec beaucoup de surfaces de polymères fibreux naturels ou synthétiques, les colorants réactifs sont utilisés pour la teinture de divers

textiles. En solution aqueuse, les colorants anioniques portent une charge négative évidente due à la présence des groupes sulfonates (SO_3^-), alors que les colorants cationiques portent une charge positive nette due à la présence de l'amine protonée ou de groupes sulfurés.

La décharge des colorants dans l'hydrosphère peut causer des dommages à l'environnement, ces colorants donnent à l'eau une couleur indésirable qui réduit la pénétration de la lumière du soleil, ils peuvent être également toxiques ou cancérigènes. De nombreuses méthodes de traitement ont été adoptées pour éliminer les colorants des eaux usées, elles peuvent être divisées en méthodes physiques, chimiques, et biologiques. Bien que les méthodes chimiques et biologiques soient efficaces pour séparer les colorants, elles exigent un équipement spécialisé et sont habituellement grandes consommatrices d'énergie; en outre, un grand nombre de sous-produits sont souvent engendrés. En général, les méthodes physiques qui incluent l'adsorption, l'échange ionique, et la filtration sur membrane sont plus efficaces pour éliminer les colorants réactifs sans provoquer de sous-produits non désirés [101].

Une quantité considérable de recherche sur le traitement des eaux résiduaires s'est concentrée sur l'élimination des colorants réactifs, essentiellement pour trois raisons: premièrement, les colorants réactifs représentent 20-30% de tout le marché des colorants [108]; deuxièmement, de grandes fractions des colorants réactifs (10-50%) sont éliminées au cours du processus de teinture (jusqu'à 0,6-0,8 gramme de colorant/dm³ peut être détecté dans les effluents de colorants) [109]; troisièmement, les méthodes conventionnelles de traitement des eaux résiduaires, qui se fondent sur l'adsorption et la biodégradation aérobie, se sont avérées inefficaces pour l'élimination complète de beaucoup de colorants réactifs [110].

Les fibres cellulosiques traitées dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption peuvent être des matériaux efficaces dans l'adsorption des colorants de l'eau, elles doivent être régénérées après un cycle d'usage. L'apport de la CDNMA améliore la capacité d'adsorption des fibres par inclusion des molécules du colorant dans la cavité de la β -CD.

La cellulose écrue sans β -cyclodextrine exhibe de plus faibles capacités de sorption. Dans ce cas, l'adsorption est basée seulement sur la présence d'une adsorption physique dans le réseau du polymère et sur la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyalkyles du polymère et le colorant. Pour la cellulose-g-CDNMA, qui renferme les molécules de cyclodextrine, on observe une nette augmentation de la capacité de sorption. Ceci montre que les molécules de cyclodextrine contribuent largement au mécanisme

d'adsorption par la formation de complexes d'inclusion.

- Adsorption du colorant réactif

Les données des isothermes d'adsorption du colorant réactif sur la cellulose écrue et greffée sont illustrées dans les Figures V.9 et V.10 respectivement.

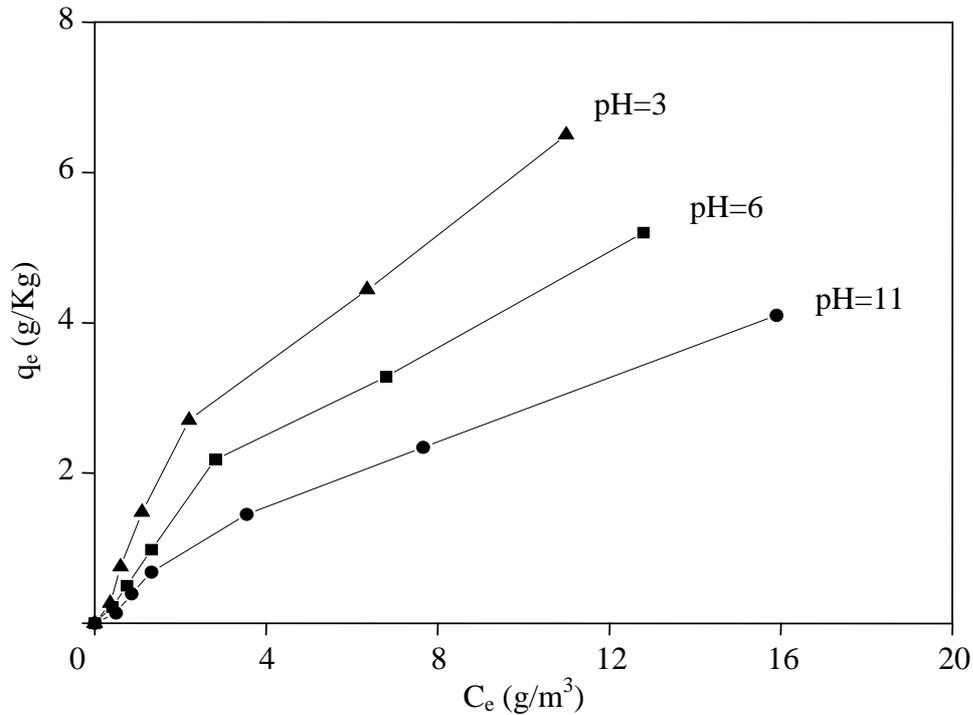


Figure V.9: Equilibre d'adsorption du colorant réactif sur les fibres de cellulose écrue (T=25°C; C₀=0,025%)

La forme des isothermes indique un comportement de type L2 selon la classification de C. Giles et D. Smith [111]. Cette classification est issue d'une étude de la relation entre les mécanismes d'adsorption de corps dissous sur des surfaces solides et les types d'isotherme d'adsorption obtenus. Elle décrit un système de classement de toutes les isothermes d'adsorption de solution, et suggère comment la forme de ces isothermes peut être utilisée pour diagnostiquer le mécanisme d'adsorption, pour obtenir des informations concernant la nature physique du corps dissous et la surface du substrat, et enfin pour mesurer la superficie spécifique du substrat. Dans les isothermes de type L2, l'adsorption du corps dissout à la surface de l'adsorbant se prolonge jusqu'à l'établissement d'une couche monomoléculaire; dans les isothermes de type L2 la formation d'une multicouche n'étant pas possible [111].

La forme de l'isotherme présentée dans la Figure V.10 est indicative d'une affinité élevée entre la surface de l'adsorbant (cellulose-g-CDNMA) et les molécules du colorant réactif. Même à de faibles concentrations initiales le polymère greffé élimine effectivement le colorant; à des concentrations plus élevées les isothermes atteignent une capacité maximum. La plupart des isothermes d'adsorption des colorants réactifs reportés dans la littérature sont des isothermes de type L2 [112-114].

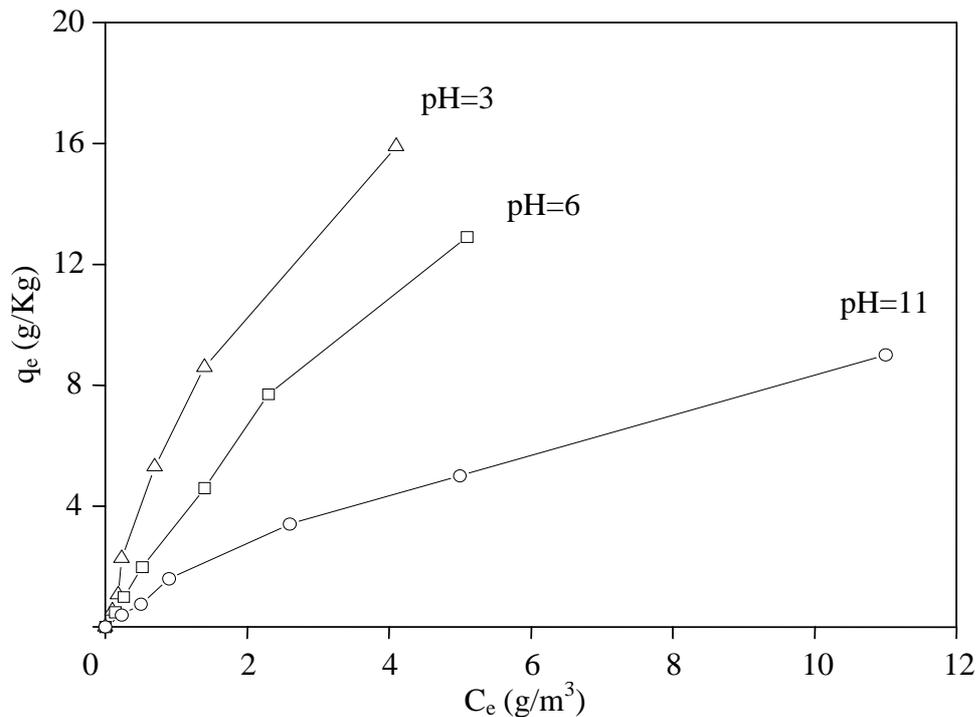


Figure V.10: Equilibre d'adsorption du colorant réactif sur les fibres de cellulose-g-CDNMA ($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,025\%$)

Ces isothermes sont habituellement associées à une adsorption ionique des corps dissous (par exemple, les cations métalliques et les colorants ioniques) avec une faible concurrence avec les molécules de solvant. Par conséquent, les molécules anioniques du colorant réactif sont favorablement adsorbées à la surface du polymère préférentiellement aux molécules du solvant; le processus d'adsorption se prolonge jusqu'à ce que la concentration superficielle atteigne une valeur maximum. En outre, la formation de multicouches de l'adsorbant n'est pas possible à cause de la répulsion électrostatique entre les molécules adsorbées et ceux en solution.

Les isothermes d'adsorption décrivent comment les polluants interagissent avec les matériaux adsorbants; ils permettent d'optimiser l'utilisation des adsorbants. Afin

d'améliorer la conception d'un système d'adsorption pour éliminer les colorants des solutions, il est important d'établir une corrélation la plus appropriée pour la courbe d'équilibre.

La corrélation des données expérimentales d'adsorption avec un certain nombre de modèles d'adsorption a été entreprise pour interpréter le comportement du polymère fibreux en adsorption et assimiler l'hétérogénéité de sa surface adsorbante.

Les données expérimentales ont été corrélées aux modèles bien connus de Langmuir et Freundlich dont les équations des transformées linéaires sont présentées ci-dessous:

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (\text{V.2})$$

$$\text{Freundlich} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{V.3})$$

Où C_e (g/m^3) et q_e (g/Kg) représentent respectivement la concentration de la phase liquide et la concentration de la phase solide de l'adsorbant à l'équilibre; K_L (g/m^3) et a_L (g/m^3) sont les constantes de l'isotherme de Langmuir; K_L représente la constante d'adsorption à l'équilibre, des valeurs plus élevées de K_L sont indicatives d'un processus d'adsorption favorable.

La capacité maximum d'adsorption (capacité de monocouche) de l'adsorbant (q_{\max}) est numériquement égale à K_L/a_L . Le principe de l'isotherme de Langmuir peut être exprimé en terme d'une constante sans dimensions appelée facteur de séparation R_L (également appelé paramètre d'équilibre) qui est défini par l'équation suivante [115]:

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (\text{V.4})$$

Où C_0 est la concentration initiale et a_L la constante de l'isotherme de Langmuir, liée à l'énergie d'adsorption. La valeur de R_L indique la forme des isothermes pour un processus défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$) [116].

Dans la relation (V.3) K_F est la constante de Freundlich (g/m^3) et $1/n_F$ est le facteur d'hétérogénéité de la surface. $1/n_F$ mesure la déviation de l'adsorption par rapport à la linéarité, une valeur entre 0 et 1 indique le degré de non linéarité entre la concentration

de la solution et l'adsorption. Plus la surface est hétérogène et plus la valeur de $1/n_F$ proche de 0 [117].

Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des colorants réactifs sur la cellulose sont indiqués dans les Tableaux V.2 et V.3.

Les formes linéarisées des isothermes de Langmuir et de Freundlich se sont avérées linéaires sur toute la gamme de concentration étudiée. Cependant, l'examen des résultats des régressions suggère que le modèle de Freundlich (avec $R > 0.97$) montre une corrélation bien meilleure que le modèle de Langmuir (Tableau V.3).

En solution aqueuse, les colorants réactifs anioniques portent une nette charge négative due à la présence des groupements sulfonate (SO_3^-), leur adsorption se réduit lorsque le pH augmente. Une large diminution de la capacité d'adsorption est donc observée pour notre colorant dans les conditions d'un milieu fortement basique (c.-à-d., une diminution de l'adsorption de plus de 40% à pH 11). Ceci est confirmé par la diminution de la valeur de la constante K_L qui indique un processus d'adsorption moins favorable lorsque le pH augmente. Cette large réduction de l'adsorption du colorant réactif dans des conditions fortement basiques peut être attribuée à la répulsion électrostatique entre la cellulose chargée négativement et les molécules de colorant déprotonées. Un comportement similaire de l'adsorption des colorants en fonction du pH a été rapporté dans la littérature [118, 119].

Dans le tableau (V.2) la valeur de R_L est comprise entre 0 et 1 confirmant ainsi le processus favorable d'adsorption du colorant.

Les paramètres et les valeurs de corrélation du modèle de Freundlich sont présentés dans le tableau (V.3). Comparativement au modèle de Langmuir, ces paramètres montrent une meilleure corrélation avec les données expérimentales d'adsorption. Les valeurs de $1/n_F$ proches de 1 suggèrent une adsorption favorable sur une surface fibreuse assez homogène.

Tableau V.2: Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant réactif par la cellulose-g-CDNMA

pH	K_L	a_L/K_L	Capacité de monocouche q_{max}	Coeff. corrélation R	Déviati on standard SD	Facteur de séparation R_L	Energie d'adsorption ΔG_{ads} (KJ)
3	3,813	0,0246	40,650	0,9470	0,0176	0,977	-3,32
6	7,204	0,0268	37,313	0,7705	0,0382	0,954	-4,89
11	1,684	0,0610	16,393	0,9671	0,0743	0,975	-1,29

Tableau V.3: Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant réactif par la cellulose-g-CDNMA

pH	K_F	$1/n_F$	n_F	Coefficient de corrélation R	Déviati on standard SD
3	3,289	0,9155	1,092	0,9970	0,1079
6	5,771	0,9004	1,111	0,9754	0,3194
11	1,422	0,8060	1,241	0,9945	0,1384

- Adsorption du Méthyle orange

Le méthyle orange est également un colorant anionique, il montre le même comportement en adsorption que le colorant réactif commercial, cependant sa capacité d'adsorption est d'un niveau plus faible; cela est dû au type de structure de ce colorant. Le colorant réactif commercial est habituellement utilisé dans la teinture des produits celluloses avec qui il a une grande affinité chimique. Les Figures V.11 et V.12 montrent les isothermes d'adsorption du méthyle orange sur la cellulose écrue et greffée respectivement.

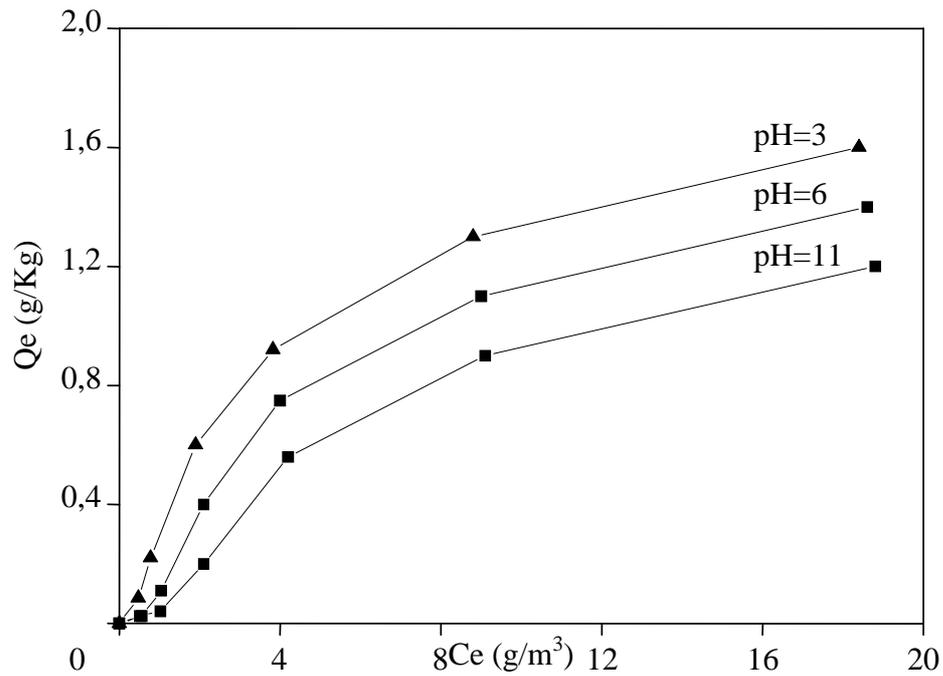


Figure V.11: Equilibre d'adsorption du Méthyle Orange sur les fibres de cellulose écriue (T=25°C; C₀=0,025%)

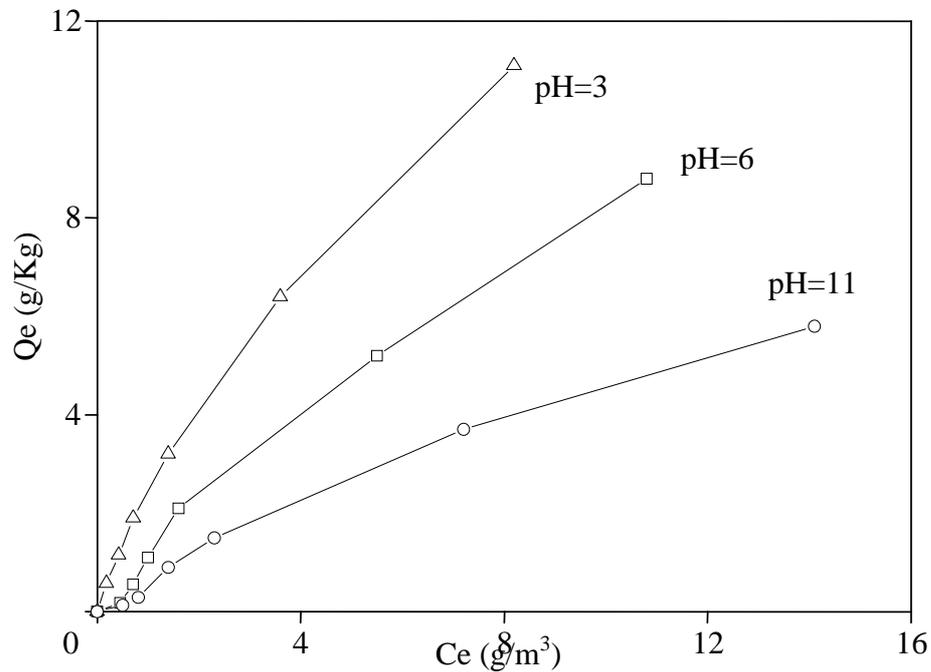


Figure V.12: Equilibre d'adsorption du Méthyle Orange sur les fibres de cellulose-g-CDNMA (T=25°C; C₀=0,025%)

Par rapport au colorant réactif l'adsorption du méthyle orange est réduite à 30 % sur la cellulose écriue et à 60 % sur la cellulose greffée. Les paramètres des isothermes de

Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle orange sur la cellulose sont indiqués dans les Tableaux V.4 et V.5. Bien que le méthyle orange présente moins d'affinité pour la cellulose greffée, les paramètres de corrélation de Langmuir indiquent un processus favorable, dans tous les cas la valeur de R_L est comprise entre 0 et 1. Comme dans le cas précédent le méthyle orange est un colorant anionique il présente un même comportement que le colorant réactif, ainsi à un $\text{pH} > 3$ la capacité d'adsorption diminue de manière drastique (de plus de 30% à $\text{pH} 11$), ceci est également confirmé par la diminution de la valeur de la constante K_L qui indique un processus d'adsorption moins favorable lorsque le pH augmente.

Tableau V.4: Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Méthyle orange par la cellulose-g-CDNMA

pH	K_L	a_L/K_L	Capacité de monocouche q_{\max}	Coeff. corrélation R	Déviati on standard SD	Facteur de séparation R_L	Energie d'adsorption ΔG_{ads} (KJ)
3	2,919	0,051	19,608	0,9846	0,031	0,870	-2,65
6	1,345	0,156	6,410	0,9649	0,195	0,826	-0,73
11	0,641	0,181	5,525	0,9494	0,359	0,896	+1,10

Ici également le modèle de Freundlich semble mieux adapté avec de meilleurs coefficients de corrélation, mais à $\text{pH} > 3$ les données semblent indiquer un processus perturbé et pas très clair avec un facteur d'hétérogénéité $1/n_F > 1$.

Tableau V.5: Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle orange par la cellulose-g-CDNMA

pH	K_F	$1/n_F$	n_F	Coefficient de corrélation R	Déviati on standard SD
3	2,314	0,778	1,286	0,9985	0,067
6	0,776	1,131	0,884	0,9635	0,434
11	0,408	1,113	0,898	0,9730	0,380

- Adsorption du Bleu de Méthylène

Le Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium est un colorant cationique de nature basique, il montre une capacité d'adsorption proche de celle du colorant réactif. Les Figures V.13 et V.14 montrent les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la cellulose écrue et greffée respectivement.

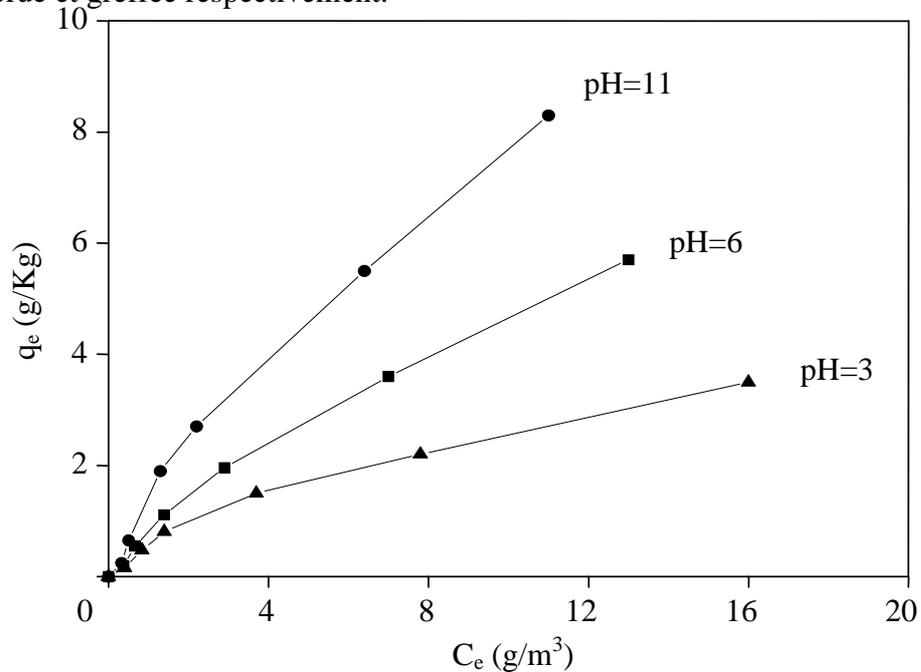


Figure V.13: Equilibre d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les fibres de cellulose écrue ($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,025\%$)

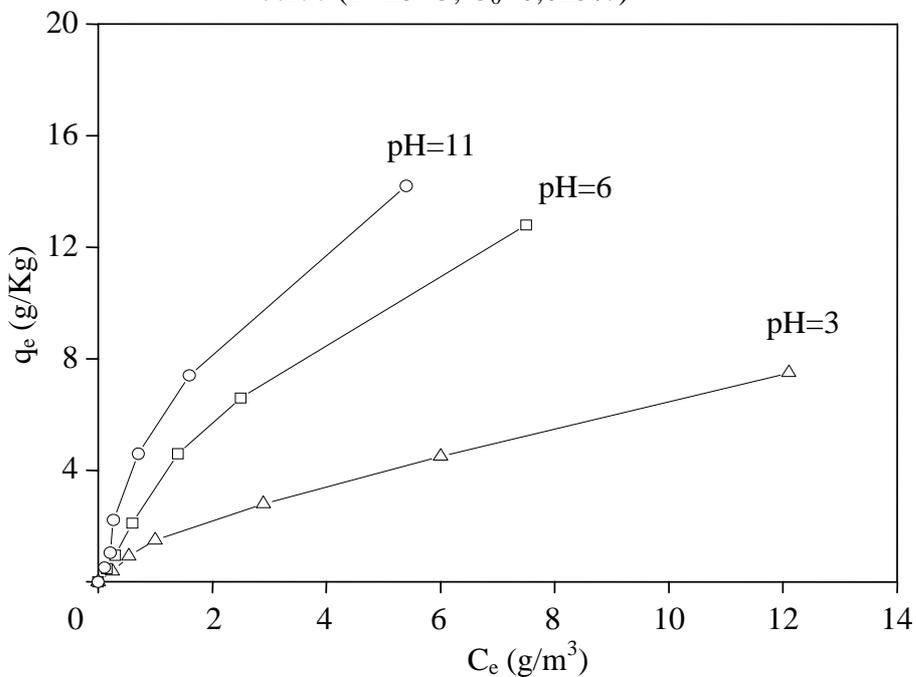


Figure V.14: Equilibre d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les fibres de cellulose-g-CDNMA ($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,025\%$)

Comparativement, l'adsorption du méthyle orange est faible par rapport au bleu de méthylène; cela est dû de prime abord au type de colorant (c'est-à-dire sa structure). Comme colorant cationique le bleu de méthylène porte une charge positive dans sa structure et il est apolaire, ce qui favorise les interactions avec la cavité interne de la cyclodextrine, par opposition le méthyle orange est un colorant acide qui porte le groupement (SO₃Na), en plus le poids moléculaire le plus faible du bleu de méthylène confirme probablement la sélectivité de la cyclodextrine pour les molécules hôtes.

Plusieurs facteurs jouent un rôle dans la formation d'un complexe d'inclusion tels les effets hydrophobes (qui induisent le groupe apolaire d'une molécule de rentrer préférentiellement dans la cavité de la cyclodextrine), les interactions de Van der Waals, la liaison hydrogène entre la molécule hôte et les groupes hydroxyles à l'intérieur de la cavité (augmentation de ces contributions avec les molécules polaires), les effets du solvant ainsi que les effets stériques [120]. En particulier, le procédé d'inclusion est influencé par la forme, la taille et la polarité des molécules hôtes.

Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la cellulose sont indiqués dans les Tableaux V.6 et V.7.

Cependant, l'examen des résultats à travers les régressions linéaires suggère que le modèle de Freundlich (avec un coefficient de corrélation > 0,990) semble mieux adapté que le modèle de Langmuir (tableau V.7). Les valeurs de $1/n_F < 1$ reflètent une adsorption favorable.

Tableau V.6: Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par la cellulose-g-CDNMA

pH	K_L	a_L/K_L	Capacité de monocouche q_{max}	Coeff. corrélation R	Déviati on standard SD	Facteur de séparation R_L	Energie d'adsorption ΔG_{ads} (KJ)
3	1,561	0,096	10,417	0,9731	0,116	0,996	-1,10
6	6,185	0,0428	23,364	0,9440	0,034	0,791	-4,51
11	3,186	0,0396	25,252	0,9400	0,045	0,888	-2,87

Tableau V.7: Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par la cellulose-g-CDNMA

pH	K_F	$1/n_F$	n_F	Coefficient de corrélation R	Déviati on standard SD
3	1,270	0,733	1,364	0,9924	0,151
6	2,812	0,834	1,199	0,9910	0,186
11	4,725	0,855	1,169	0,9953	0,112

La variation de l'énergie libre (ΔG_{ads}) pour l'adsorption à 25°C a été calculée en utilisant la relation suivante [121]:

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (V.5)$$

où T est la température (°K); R la constante universelle des gaz (8,314 J/mol.°K) et K_L la constante de Langmuir à 25°C.

La valeur négative de ΔG indique la nature spontanée de l'adsorption et confirme l'affinité de l'adsorbant pour les colorants organiques. L'adsorption physique et l'adsorption chimique peuvent être classées, dans une certaine mesure, selon la valeur de ΔG_{ads} . Il est admis, selon la littérature, que les forces de liaison <84 kJ/mol soient typiquement attribuées aux liaisons d'adsorption physique. Les valeurs des liaisons dues à la chimisorption s'étendent de 84 à 420 kJ/mol. [122].

D'ailleurs il est attendu à ce que les processus d'adsorption (en phase gazeuse ou liquide) soient exothermiques à cause de la chaleur libérée après formation de la liaison entre le corps dissous et l'adsorbant [123]. L'adsorption endothermique des colorants sur la cellulose modifiée semble être comportement rare, cependant, plusieurs auteurs ont signalé une adsorption endothermique des colorants sur différents types d'adsorbants [124-126]. En général, l'adsorption des colorants a été un phénomène spontané à la température de l'expérience comme indiqué à travers les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}).

V.2.4.2. Adsorption des composés aromatiques

Pour réduire ou supprimer les nuisances des produits phénoliques contenus dans les eaux, plusieurs méthodes ont été développées. Parmi celles-ci on peut citer les méthodes

biologiques, les méthodes chimiques ou celles électrochimiques. La capacité de la cellulose-g-CDNMA à fixer les polluants aromatiques a été testée à travers des essais d'adsorption à partir de solutions de phénol et d'hydroquinone.

Le phénol est un composé organique aromatique, il est toxique par ingestion, par contact ou par inhalation et il détruit les microorganismes aquatiques. Il possède une odeur acre caractéristique et un contact donnant une vive sensation de brûlure. Le phénol et ses dérivés sont présents dans les rejets de plusieurs secteurs industriels, telles les raffineries de pétrole, les industries chimiques ou les processus de traitement du bois. Il est principalement utilisé en synthèse organique; il constitue la matière première pour la production du bisphénol A, du caprolactame, des alkyles phénols, de l'acide salicylique, de diphenyles éthers, de chlorophénols. Pour ces raisons, le phénol et ses dérivés se trouvent parmi les polluants les plus communs dans les eaux résiduaires industrielles. Cependant, même à des concentrations très faibles, le phénol confère à l'eau un goût et une odeur désagréables, c'est pourquoi il s'avère nécessaire de développer et mettre en œuvre des méthodes efficaces de traitement des eaux usées phénoliques. Le phénol et ses composés sont habituellement éliminés par adsorption ou par des traitements biologiques [127].

Les Figures V.15 et V.16 montrent les isothermes d'adsorption du phénol sur la cellulose écrue et sur la cellulose-g-CDNMA respectivement.

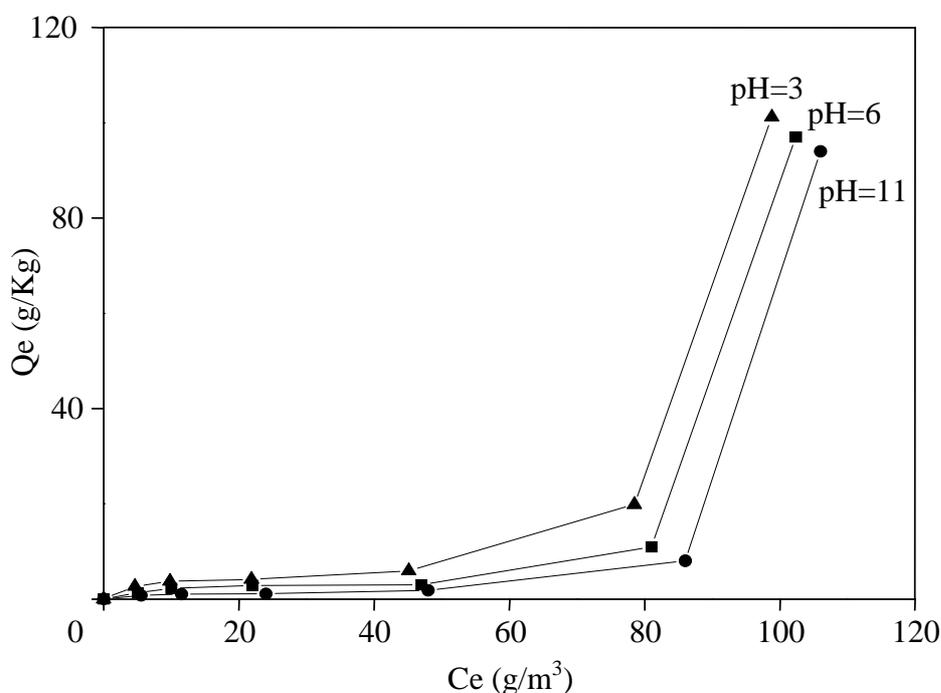


Figure V.15: Equilibre d'adsorption du Phénol sur les fibres de cellulose écrue
($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,20\text{g/l}$)

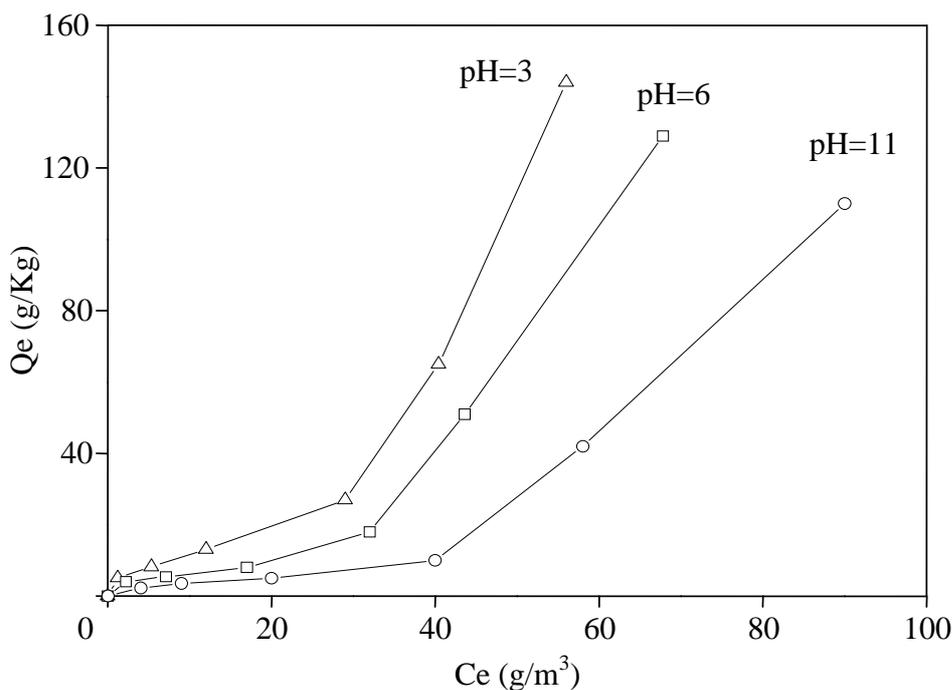


Figure V.16: Equilibre d'adsorption du Phénol sur les fibres de cellulose-g-CDNMA
($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,20\text{g/l}$)

Le comportement est complètement différent de celui des colorants, on obtient des isothermes de type **S** dans la classification de Giles. L'allure initiale des courbes montre que l'adsorption devient plus facile quand la concentration augmente. Dans la pratique, les courbes de type **S** sont habituellement obtenues quand trois conditions sont remplies:

- (a) la molécule de corps dissous est monofonctionnelle,
- (b) elle a une attraction intermoléculaire modérée, la faisant adsorber verticalement en rangée régulière dans la couche adsorbée, et,
- (c) elle rencontre une forte concurrence des molécules de solvant ou d'autres espèces adsorbées, pour les sites du substrat.

Cette isotherme indique apparemment une tendance pour que les grandes molécules adsorbées s'associent plutôt qu'elles restent en unités isolées.

Ainsi, les phénols monohydriques donnent habituellement des courbes de type **S**, particulièrement quand ils sont adsorbés sur un substrat polaire, à partir d'un solvant polaire tel que l'eau ou l'éthanol, mais pas d'un solvant non polaire tel que le benzène qui n'entre pas en concurrence pour les sites d'adsorption [128].

Les courbes obtenues montrent un long plateau puis une brusque croissance de l'adsorption, aucun des deux modèles utilisés précédemment n'a pu décrire les isothermes obtenues.

La signification du long plateau est qu'une barrière de haute énergie doit être surmontée avant qu'une adsorption additionnelle puisse se produire sur de nouveaux sites, après saturation de la surface au premier degré. Le soluté possède une grande affinité pour le solvant, mais une faible affinité pour la couche de molécules de soluté déjà adsorbées.

Comme hypothèse de travail nous pouvons dire que toutes les fois qu'une courbe de type **S** est obtenue avec un corps dissous aromatique, les molécules adsorbées sont orientées perpendiculairement à la surface. L'inverse n'est pas toujours vrai: tous les systèmes avec les molécules adsorbées perpendiculairement ne donnent pas nécessairement des courbes de type **S**, particulièrement ceux avec des corps dissous ayant des interactions intermoléculaires fortes.

Le second polluant aromatique qui a fait l'objet de notre étude est l'hydroquinone. Pour son pouvoir réducteur et sa solubilité dans l'eau, l'hydroquinone est utilisée dans divers domaines tel le développement de films photographiques ou la dépigmentation en dermatologie. Les Figures V.17 et V.18 montrent les isothermes d'adsorption de l'hydroquinone sur la cellulose écrue et sur la cellulose-g-CDNMA respectivement, elles indiquent un comportement similaire que dans le cas du phénol. Comme attendu dans les deux cas la capacité d'adsorption des échantillons est améliorée grâce à la capacité d'inclusion de la cyclodextrine, elle augmente à pH faible comme pour les colorants anioniques.

Comme prévu, dans les échantillons greffés, la tendance globale était une augmentation de la capacité d'adsorption, correspondant aux interactions croissantes entre la β -cyclodextrine et les molécules des composés aromatiques. Ceci a clairement montré que les phénomènes d'inclusion ont joué un rôle important dans le mécanisme d'adsorption.

La cellulose écrue a exhibé de faibles capacités d'adsorption, dans ce cas précis, le mécanisme est basé sur la présence d'une adsorption physique dans le réseau du polymère et sur la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyalkyles du polymère et les molécules de polluants organiques. Pour la cellulose-g-CDNMA, qui renferme la cyclodextrine, on observe une nette augmentation de la capacité de sorption. Ceci montre que les molécules de cyclodextrine contribuent largement au mécanisme d'adsorption par la formation de complexes d'inclusion avec les corps dissous.

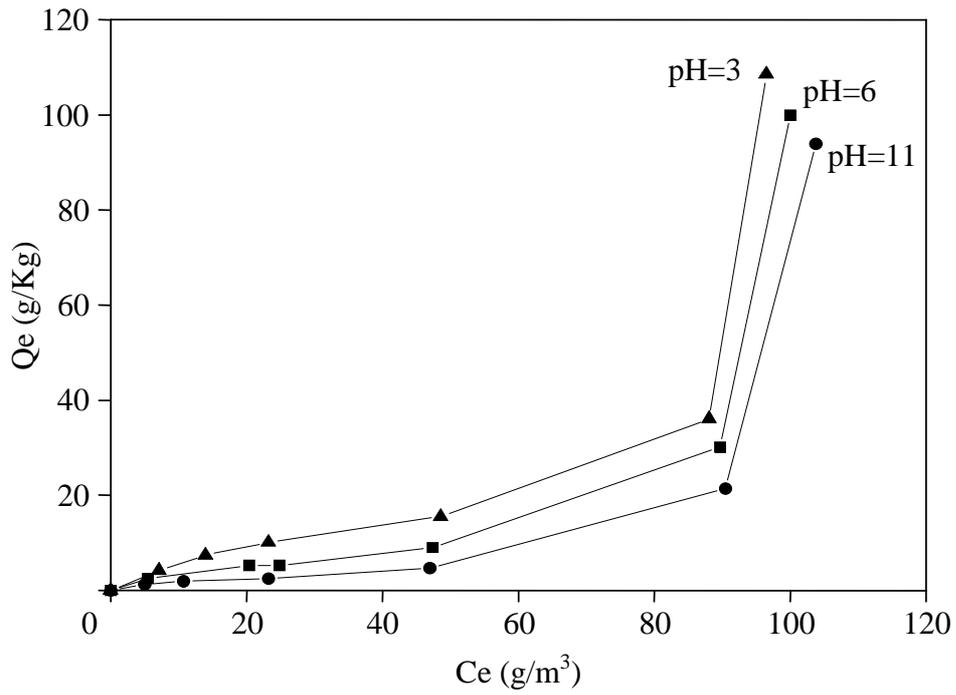


Figure V.17: Equilibre d'adsorption de l'Hydroquinone sur les fibres de cellulose écrue
($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,20\text{g/l}$)

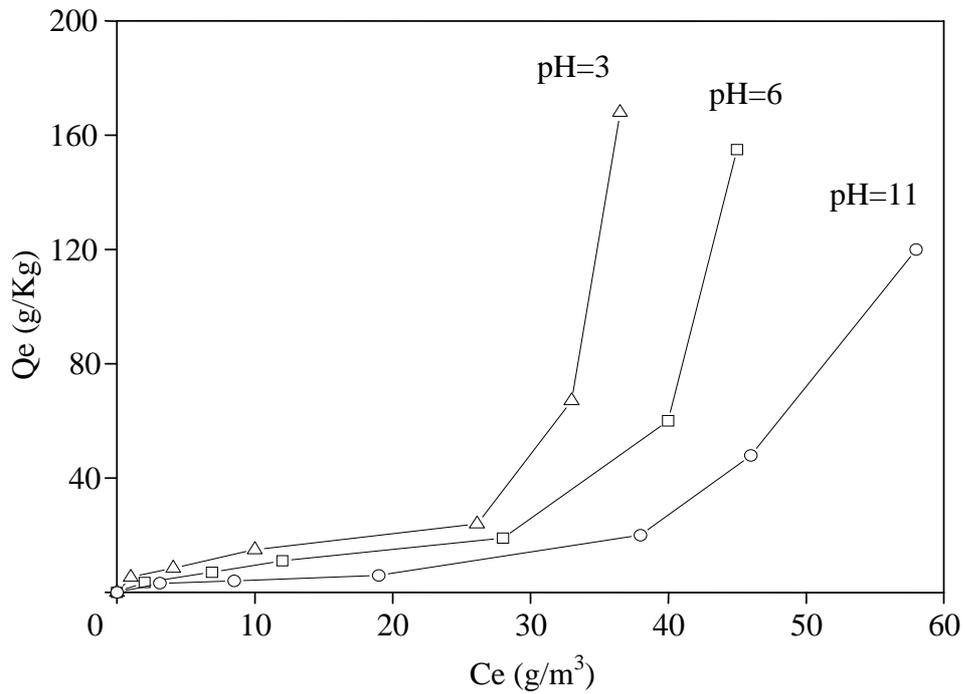


Figure V.18: Equilibre d'adsorption de l'Hydroquinone sur les fibres de cellulose-g-
CDNMA ($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,20\text{g/l}$)

De cette dernière partie expérimentale, il faut retenir que:

- les phénomènes d'adsorption dans un système ternaire biopolymère/solution/polluant sont complexes.
- les performances d'un biopolymère dépendent de plusieurs facteurs dont ses caractéristiques physiques et chimiques;
- l'efficacité de l'adsorption dépend également des différentes interactions existant entre le biopolymère et le polluant, le biopolymère et la solution, le polluant et la solution, et entre les molécules de polluants;
- les résultats d'adsorption ont démontré que les polymères de β CD dérivés de la cellulose présentent de bonnes propriétés d'adsorption vers des colorants.

Les mécanismes ne sont pas complètement élucidés, et font l'objet de nombreuses recherches et débats dans la littérature, cependant dans notre cas la capacité d'inclusion de la cyclodextrine a été déterminante.

CHAPITRE VI :

GREFFAGE CHIMIQUE ET

PREPARATION DE THIOCARBAMATES

DE CELLULOSE

Chap. VI: GREFFAGE CHIMIQUE ET PREPARATION DE THIOCARBAMATES DE CELLULOSE.

La cellulose non modifiée possède une faible capacité d'adsorption ainsi qu'une stabilité physique variable. Par conséquent, la modification chimique de la cellulose peut être effectuée pour réaliser une durabilité structurale adéquate et une capacité d'adsorption efficace pour les ions de métaux lourds et des molécules de polluants. La modification chimique peut être employée pour varier certaines propriétés de la cellulose tel son caractère hydrophile ou hydrophobe, son élasticité, l'absorption de l'eau, ses possibilités d'adsorption ou d'échange ionique, sa résistance antibactérienne et sa résistance thermique [129, 130].

En particulier, deux approches principales ont été essayées dans la conversion de la cellulose en un matériau capable d'adsorber les ions de polluants à partir des solutions. La première de ces méthodes comporte une modification directe de la chaîne macromoléculaire de la cellulose avec l'introduction de fonctionnalités chélates produisant une large gamme de matériaux adsorbants. Les approches alternatives se sont concentrées sur le greffage de monomères spécifiques sur la chaîne de la cellulose pour introduire directement de nouvelles fonctionnalités de chélation.

Dans ce chapitre notre démarche expérimentale a été orientée sur deux parties principales. Dans la première, nous nous sommes concentrés sur le greffage et copolymérisation d'un monomère hydrophobe l'acrylonitrile sur une pulpe cellulosique standard, suivie de l'hydrolyse partielle des groupes nitriles liés à la cellulose.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la préparation d'un thiocarbamate de cellulose puis à l'évaluation de ses propriétés antimicrobiennes.

VI.1. Modification de la cellulose par greffage et copolymérisation de l'acrylonitrile

Parmi les divers traitements employés pour améliorer les propriétés des fibres naturelles, la synthèse de copolymères greffés semble une méthode intéressante pour réduire les phénomènes de vieillissement des textiles et augmenter leurs propriétés mécaniques sans modifier leur aspect. Les propriétés de tels copolymères greffés peuvent être façonnées par la structure chimique des monomères utilisés, la longueur du segment greffé et le niveau de greffage. Le greffage par copolymérisation de monomères vinyliques sur la cellulose a été largement étudié; en particulier les monomères acryliques peuvent être utilisés en raison de leurs caractéristiques physiques (la capacité d'absorption des

liquides, transparence, filmogène) [131].

Le greffage par copolymérisation est un processus dans lequel des chaînes latérales greffées sont liées par covalence à la chaîne principale du polymère pour former un copolymère branché. L'extension du greffage, appelée taux de greffage, est déterminée par gravimétrie comme le pourcentage d'augmentation de masse après préparation du copolymère. Les chaînes latérales greffées ainsi que la chaîne principale du polymère peuvent être homopolymère ou copolymère. Les sites actifs initiant les réactions de polymérisation peuvent être un radical libre ou des groupes chimiques ioniques.

Le greffage a été souvent utilisé pour changer les propriétés d'absorption et de transport des liquides par les matériaux cellulosiques. Généralement, un accroissement de l'absorption d'humidité et de la rétention est noté quand des monomères hydrophiles tels que l'acrylamide ou l'acide acrylique ont été greffés. Par contre et comme prévu, le greffage de monomères hydrophobes tels que l'acrylonitrile, le méthyle méthacrylate ou l'éthyle acrylate a eu pour conséquence une diminution de l'absorptivité de l'eau. Cependant, plusieurs auteurs ont obtenu un net accroissement de la rétention de l'eau par la cellulose en greffant d'abord avec l'acrylonitrile ou l'acrylate d'éthyle puis en hydrolysant ensuite le produit greffé.

Les méthodes de greffage qui ont été développées peuvent être classées en trois groupes: méthode des radicaux libres **(a)**; procédé ionique **(b)** et condensation puis polymérisation par ouverture de cycle **(c)**. Les méthodes par radicaux libres sont devenues plus communes en raison de leur caractère pratique. Des radicaux libres sont ainsi formés sur les macromolécules de cellulose par un moyen chimique ou par irradiation.

La méthode chimique d'initiation a été intensivement utilisée et donne généralement de meilleurs rendements de greffage [132]. Parmi les divers initiateurs de type redox, l'initiation par les ions cériques a gagné une grande importance en raison de son efficacité avec des taux de greffage élevés. Avec les autres méthodes, le taux d'homopolymère non greffé est très important en comparaison de l'initiation par les ions cériques, dans laquelle l'homopolymérisation des monomères vinyliques est minimale. Plusieurs auteurs ont employé cette technique d'initiation pour greffer des polymères fonctionnels sur divers types et formes de cellulose.

VI.1.1. Greffage et copolymérisation de l'acrylonitrile sur la cellulose

Suivant la procédure générale de Lepoutre et Hui [54], la réaction a été effectuée en introduisant dans un flacon, une quantité connue de cellulose fibreuse dans l'eau (en consistance de 30%), l'échantillon est dilué six fois avec de l'eau acidifié par l'acide nitrique à pH 2 puis une quantité appropriée de monomère est ajoutée. Après 5 minutes de temps de contact et sous atmosphère d'azote, le nitrate d'ammonium cérique (approximativement 5 % de poids de cellulose) dissous dans HNO₃ à 1% est additionné au mélange réactionnel. Après 3 heures de réaction à température ambiante et sous agitation occasionnelle, la cellulose greffée est filtrée, lavée. La procédure est réalisée pour différentes températures qui sont: ambiante (22°C), 40°C et 60°C.

Le polyacrylonitrile homopolymère non greffé subit une extraction par solvant au Soxhlet pendant 40 heures en utilisant le diméthyle formamide. Les celluloses greffées extraites sont ensuite isolées, filtrées, lavées à l'eau chaude puis séchées sous vide à 50°C pendant 12 heures avant d'être pesées. Le taux de greffage est exprimé comme l'augmentation de pourcentage de poids selon la relation suivante:

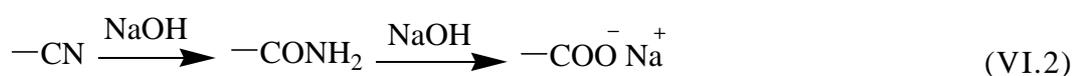
$$\%Greffage = \frac{(W_g - W_0) \times 100}{W_0} \quad (\text{VI.1})$$

Où W₀ et W_g représentent le poids de l'échantillon initial et de l'échantillon greffé, respectivement.

VI.1.2. Hydrolyse des celluloses greffées

Quand le polyacrylonitrile est utilisé pour des buts d'absorption, les groupements nitriles sont toujours partiellement neutralisés. Dans ce travail, la forme neutralisée des échantillons a été préparée en traitant les fibres greffées avec une solution diluée de NaOH. Pour cela, les échantillons greffés sont introduits dans 100 ml de solution de NaOH à 3% bouillante, ensuite le mélange est agité pendant 30 mn dans un agitateur magnétique. Pendant qu'ils sont encore chauds les copolymères greffés sont filtrés, lavés avec l'eau déionisée jusqu'à un pH 9, et enfin séchés.

Pour la cellulose-co-polyacrylonitrile, l'hydrolyse alcaline des groupements nitriles procède par l'intermédiaire amide:



La saponification convertit le poly (acrylonitrile) greffé avec ses groupes principaux cyano en groupes amide (-CONH₂) et carboxylate (-COONa).

VI.1.3. Caractérisation

Nous avons observé les changements induits par le procédé d'hydrolyse dans la morphologie des fibres greffées. La morphologie de surface des fibres de cellulose-g-PAN avant (a) et après (b) l'hydrolyse est exposée sur la Figure VI.1. La dégradation superficielle de la fibre observée dans la Figure VI.1 (b) résulte du copolymère hydrolysé se produisant pendant l'étape d'hydrolyse alcaline. Dans le processus d'initiation par les ions cériques, cette perte est attribuée en partie à l'extraction d'une quantité résiduelle d'homopolymère qui n'a pas pu être extraite lors de l'étape d'extraction par le DMF. La perte en cellulose peut être réduite par l'utilisation d'une solution de NaOH à faible concentration, une basse température et un temps d'hydrolyse assez court [133].

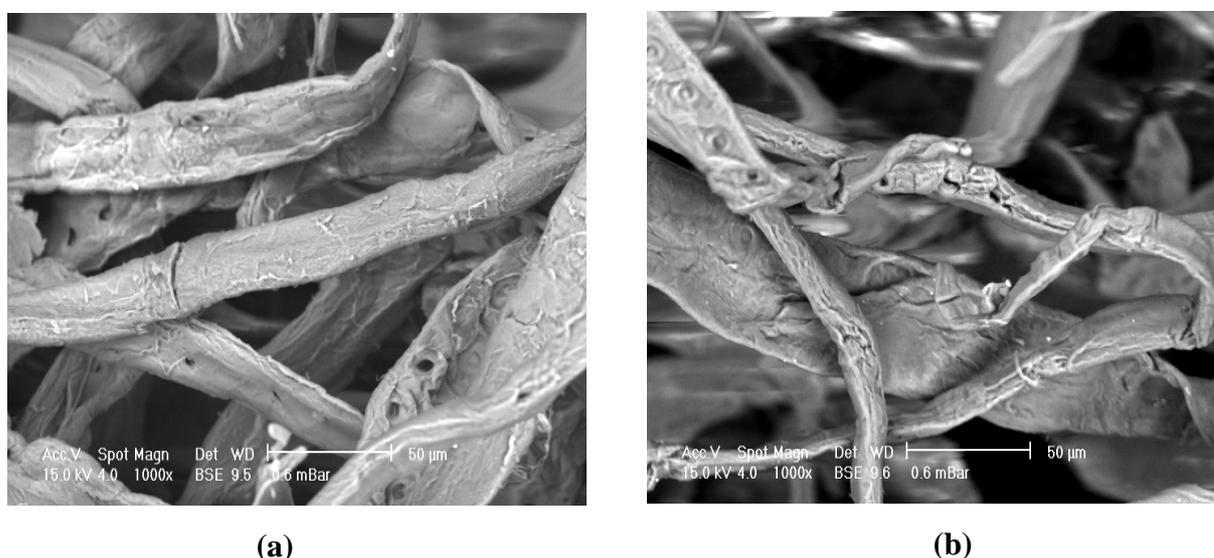


Figure VI.1: Micrographie des fibres de cellulose-g-PAN avant (a) et après (b) hydrolyse

La base de la réaction de greffage est l'interaction entre les groupes hydroxyle de la cellulose et les couples redox. Il est connu que pendant le greffage par copolymérisation sur la cellulose avec un initiateur redox, une partie des radicaux résultant de la décomposition de l'initiateur créent des centres actifs sur la cellulose pour amorcer le greffage, alors que le reste va initier la réaction d'homopolymérisation dans le média aqueux.

Par conséquent, le taux de greffage va dépendre de manière significative des centres actifs créés sur la cellulose.

En tant que système redox, nous avons employé un ion oxydant, le nitrate d'ammonium cérique, $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$. Quand les sels cériques sont utilisés comme initiateur pour le greffage par copolymérisation sur la cellulose, il est proposé qu'un

complexe ion cérique-cellulose soit formé initialement en raison du transfert d'un électron. Ensuite l'ion cérique est réduit en ion céreux, et un radical libre est créé sur la chaîne macromoléculaire de la cellulose. Le site radical sur la cellulose amorce alors le greffage par copolymérisation du monomère vinylique présent dans le mélange réactionnel. La formation de l'homopolymère pendant la copolymérisation est attribuée au transfert de chaîne à partir du copolymère greffé (en croissance) vers le monomère.

La Figure VI.2 montre les spectres FTIR de la cellulose écrue et de la cellulose-g-PAN. Dans les spectres de la cellulose écrue et greffée, il est évident que les bandes de la cellulose à 1150cm^{-1} (vibration d'élongation antisymétrique du pont C-O-C), 1020cm^{-1} , et 1070cm^{-1} (vibration impliquant l'élongation C-O) sont maintenues après greffage, elles sont assignées à la structure du polysaccharide. La nouvelle bande d'absorption forte qui apparaît à $\sim 2243\text{cm}^{-1}$ (vibration des groupes nitriles -CN) dans la Figure VI.2 (b) suggère que l'acrylonitrile a été greffé avec succès sur la chaîne macromoléculaire de la cellulose.

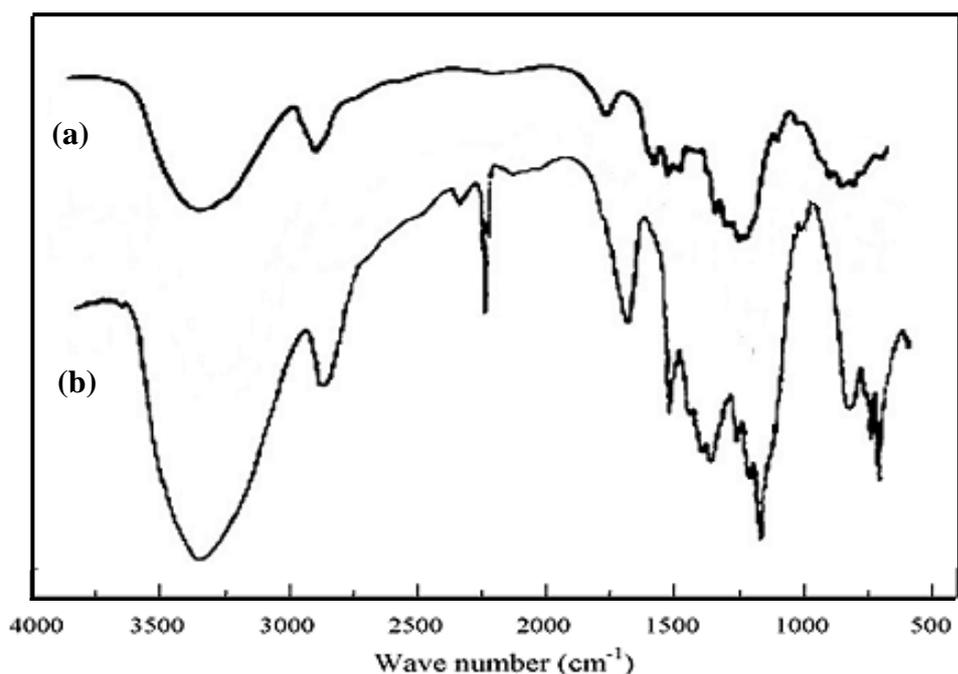


Figure VI.2: Spectre FTIR de la cellulose (a) et la cellulose-g-PAN (b).

Les facteurs affectant le greffage par copolymérisation et le taux de greffage telle la concentration de l'initiateur, la concentration en monomère ou le temps de réaction ont été bien étudiés [134, 135]. Dans le Tableau VI.1 nous rapportons l'effet de la température sur le taux de greffage de la cellulose.

Tableau VI.1: Taux de greffage de l'acrylonitrile sur les fibres cellulosiques

Température (°C)	Taux du greffage de l'acrylonitrile (%)
22	63,4
40	47,6
60	26,5

Une haute température favorise davantage l'homopolymérisation que le greffage. Elle diminue probablement la quantité des ions du complexe nitrate d'ammonium cérique dans la solution, ce qui résulte dans la formation d'une quantité d'homopolymère plus significative.

Un résultat similaire a été trouvé par Gurdag et al. [136], pour le greffage de l'acide acrylique sur la cellulose, ils ont montré ainsi que le taux d'homopolymère augmente à 90°C, se maintient à 70°C et est minimum à température ambiante.

VI.1.4. Capacité d'absorption et gonflement des cellulose-g-polyacrylonitrile

Le gonflement relativement faible de la cellulose peut être amélioré par le greffage, la capacité d'absorption d'eau est accrue pour tous les échantillons greffés étudiés. Les propriétés de rétention d'eau des matériaux cellulosiques résultent de la capacité de leurs groupes glycoliques de lier les petites molécules. La mesure des propriétés d'absorption du réseau fibreux donne un résultat complexe, composé du gonflement de la fibre et de l'absorption du liquide dans les capillaires entre les fibres.

Nous avons mesuré la capacité d'absorption (absorptivité) et de rétention sous charge des liquides. L'absorptivité a été calculée comme la masse en gramme de liquide par gramme de copolymère sec, en tenant compte de la teneur en eau initiale du copolymère.

Pour plusieurs applications, en particulier dans les domaines biomédical et pharmaceutique, il est significatif de savoir le comportement des matériaux absorbants dans les solutions physiologiques, habituellement simulées par la solution aqueuse de NaCl à 0,9% et l'urine synthétique (dont la composition pour 100 g de solution est la suivante: eau distillée 97 g; urée 1,95 g; NaCl 0,85 g; MgSO₄ 0,12 g; CaCl₂ 0,08 g).

Le chlorure de sodium et l'urine synthétique ont été employés comme liquides de

test. Les essais d'absorption et de rétention ont été effectués sur les échantillons greffés et non greffés, préparés à 22 °C. Les résultats sont indiqués dans le Tableau VI.2 pour les structures hydrolysées de cellulose-g-polyacrylonitrile. Pour les échantillons greffés, l'absorption d'eau a été améliorée approximativement de plus de 105% et pour la capacité de rétention l'accroissement est de 180%.

La nature du monomère greffé influence sensiblement les capacités d'absorption et de rétention des échantillons fibreux. Ainsi, plus que l'acide polyacrylique par exemple, l'utilisation du polyacrylonitrile hydrolysé produit des niveaux de greffage plus élevés et donne aux fibres greffées un plus grand pouvoir absorbant.

Un autre paramètre, le gonflement des échantillons de cellulose a été évalué par la mesure de la quantité liquide absorbée par le matériau en fonction du temps jusqu'à la saturation.

Tableau VI.2: Absorption et rétention des liquides par les celluloses greffées et hydrolysées

Structure absorbante	Eau déionisée		NaCl à 0,9 %		Urine synthétique	
	Absorption (g/g)	Rétention (g/g)	Absorption (g/g)	Rétention (g/g)	Absorption (g/g)	Rétention (g/g)
Cellulose	10,75 (0,181)*	5,11 (0,193)	6,82 (0,077)	3,63 (0,059)	3,65 (0,092)	1,42 (0,101)
Cellulose-g-PAN	22,25 (0,161)	14,57 (0,144)	16,85 (0,104)	10,08 (0,091)	8,46 (0,089)	4,76 (0,091)

* Déviation standard

Comme exemple, le comportement des échantillons fibreux est illustré dans la Figure VI.3 pour le gonflement dans l'eau et dans la Figure VI.4 pour le gonflement dans la solution saline. Nos résultats confirment ceux obtenus dans les mesures d'absorption et de rétention. Les courbes obtenues montrent une tendance faible au gonflement pour l'échantillon écru, qui montre un taux d'absorption faible avec une saturation plutôt rapide. D'autre part, la saturation relativement plus lente des échantillons greffés se produit à un niveau d'absorption nettement plus élevé. Ce comportement montre une cinétique qui semble suivre un mécanisme d'absorption en deux étapes: au début, une absorption rapide et forte due au réseau capillaire hydrophile, suivie d'une phase de saturation où le noyau

fibreuse est complètement imbibé.

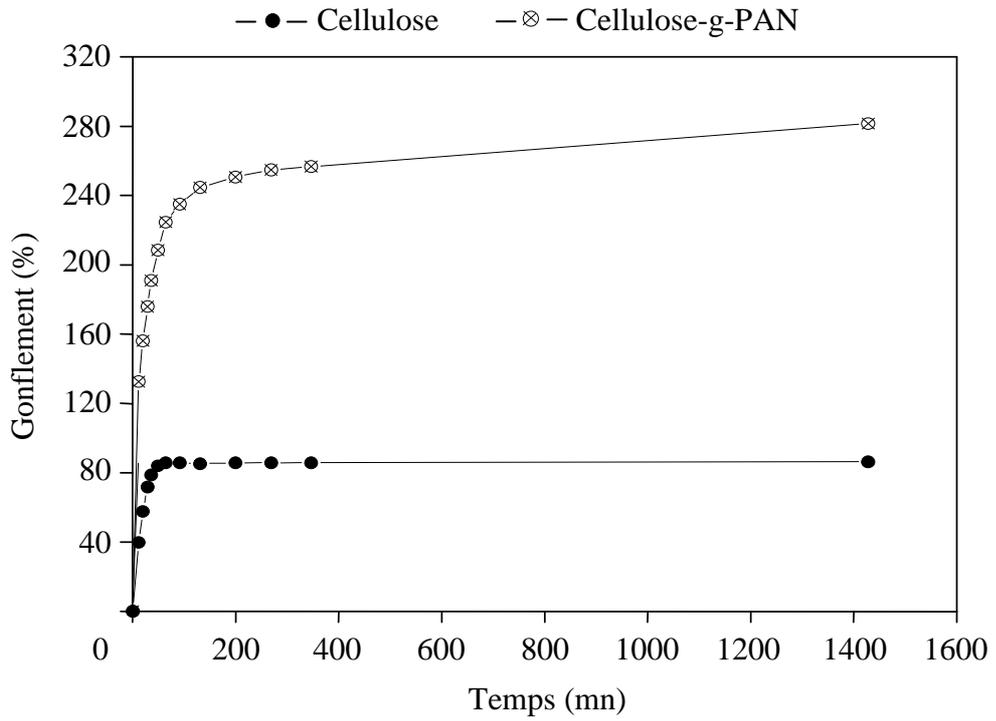


Figure VI.3: Gonflement des fibres cellulosiques dans l'eau déionisée

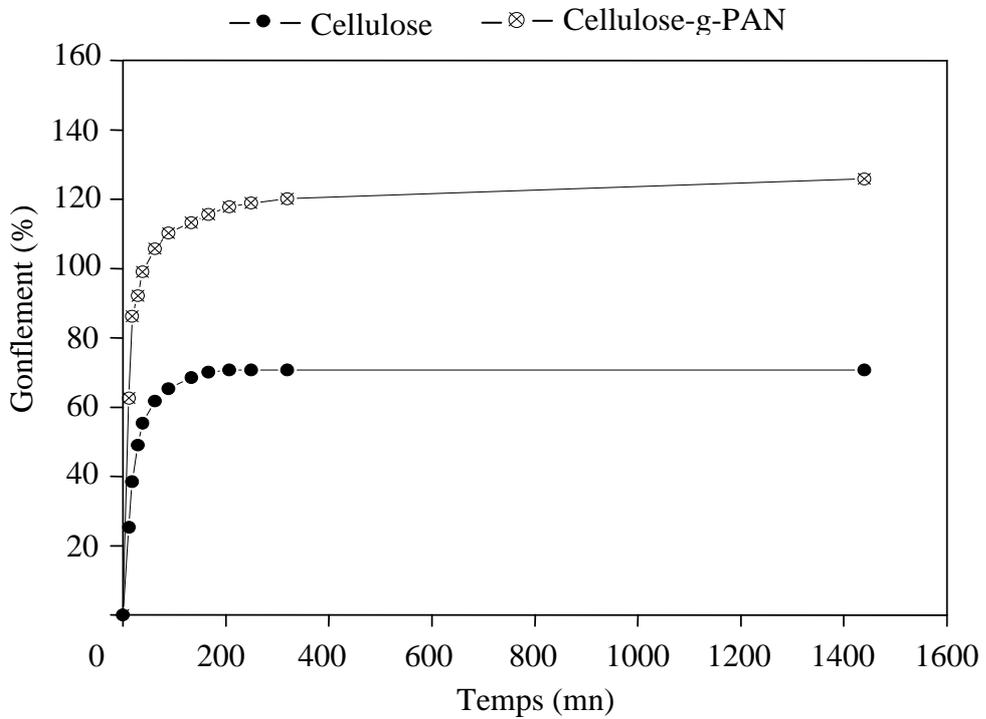


Figure VI.4: Gonflement des fibres cellulosiques dans la solution saline

Le gonflement des fibres est préservé grâce à l'augmentation des zones amorphes des fibres après le greffage par copolymérisation; par conséquent, la diffusion des liquides est plus facile. Le gonflement de la cellulose dans l'eau est limité à cause de la présence des régions cristallines qui limitent la mobilité des chaînes du polymère. Pour la cellulose non traitée nous avons mesuré un gonflement de 90%, pour les échantillons greffés l'amélioration du gonflement a été de plus de 300%.

Par conséquent, le gonflement est considéré être causé par la pression osmotique résultant d'une différence dans la concentration des ions mobiles entre l'intérieur du copolymère et la solution externe. Le dispositif fondamental dans les fibres greffées est la présence de groupes acides ionisés liés au réseau macromoléculaire.

La diminution de l'expansion des chaînes est due au criblage de charges ioniques liées aux chaînes du copolymère greffé et à la diminution de la différence de pression osmotique entre le copolymère greffé et la solution quand la force ionique augmente. La diminution électrostatique des chaînes à une concentration ionique plus élevée en NaCl aqueux ou en urine synthétique est plus grande que celle de l'eau pure. De petites quantités d'ions multivalents peuvent réduire drastiquement le gonflement.

Ce comportement est en accord avec les résultats rapportés par Chen et al. [7]. Le comportement en gonflement de la cellulose greffée et hydrolysée est lié à sa structure, à sa composition chimique, et à la nature du solvant utilisé. L'expansion du copolymère est favorisée par la charge des chaînes. Cependant, un excès de charges résulte dans une limitation du gonflement. Pour une concentration ionique donnée, l'absorptivité de la cellulose greffée en présence de solution contenant des sels multivalents diminue fortement par comparaison avec la solution de NaCl.

VI.2. Préparation de thiocarbamates de cellulose

A température élevée l'urée réagit avec la cellulose pour donner essentiellement le carbamate de cellulose. Dans ce travail et selon la même procédure, la thiourée est mise en réaction avec la cellulose pour la modifier en thiocarbamate de cellulose suivant la réaction:



Figure VI.5: Réaction de formation de thiocarbamate de cellulose

Le thiocarbamate de cellulose et la cellulose écrue ont été greffés avec l'acrylonitrile en utilisant le nitrate d'ammonium cérique comme initiateur. Dans un système alcalin, la carbamation de la cellulose se produit relativement rapidement par une baisse simultanée dans le degré de polymérisation de la cellulose [137].

La cellulose-thiocarbamate a été préparée en traitant les fibres de cellulose dans une solution aqueuse de thiourée à 50% pendant 20 mn. à une température ambiante. L'échantillon fibreux est ensuite essoré, séché et soumis à un traitement thermique à 180 °C pendant 20 mn. Les fibres de cellulose modifiées sont énergiquement lavées à l'eau distillée puis séchées à l'air.

Le greffage par copolymérisation est effectué sur le thiocarbamate de cellulose comme décrit précédemment dans la procédure de Hui, en utilisant le nitrate d'ammonium cérique comme initiateur et l'acrylonitrile comme monomère. Le produit final est un copolymère de cellulose-thiocarbamate-g-polyacrylonitrile. Le taux de greffage obtenu est de 31,5%.

VI.2.1. caractérisation

Dans ce travail, des groupements thiocarbamate ont été employés en tant qu'agent antibactérien; la cellulose réagit avec l'urée et l'urée substituée relativement à température élevée pour donner des carbamates ou des carbamates substitués. La proportion de groupes thiocarbamates exprimée en teneur d'azote estimé par la méthode de Kjehdal pour nos échantillons a été d'environ 1,3%.

Selon Segal et Eggerton [138], une réaction se produit entre la cellulose et l'urée ou la thio-urée quand la cellulose et la solution d'urée sont chauffées à une température élevée. Les évidences pour cette réaction sont: insolubilité de la cellulose traitée dans le cupro-éthylène diamine (1), changement dans les bandes d'absorption du spectre infrarouge (2), la teneur en azote n'est pas affectée par l'eau bouillante (3), l'affinité aux colorants est modifiée (4), et enfin le regain en humidité est également modifié (5). Par ailleurs, les échantillons greffés ne présentent aucun changement dans le spectre de diffraction X, et toutes les propriétés d'origine de la cellulose sont reconstituées par ébullition dans une solution caustique à 2%. Le traitement dans l'urée n'affecte pas les propriétés textiles des fibres de cellulose.

Les spectres FTIR de la cellulose et du thiocarbamate de cellulose greffé sont illustrés dans la Figure VI.6 (a) et (b) respectivement. Les deux spectres de cellulose et de

thiocarbamate de cellulose greffé sont presque identiques excepté la bande d'absorption autour de 2240 cm^{-1} dans la cellulose-thiocarbamate, cette nouvelle bande du thiocarbamate de cellulose est assignée à la vibration $-\text{CN}$ du groupe nitrile. D'autres bandes faibles qui apparaissent dans le spectre (b) à 1710 cm^{-1} et à 1200 cm^{-1} sont assignées à l'élongation du carbonyle dans les bases des uréthanes et l'élongation $\text{C}=\text{S}$ du groupe thio.

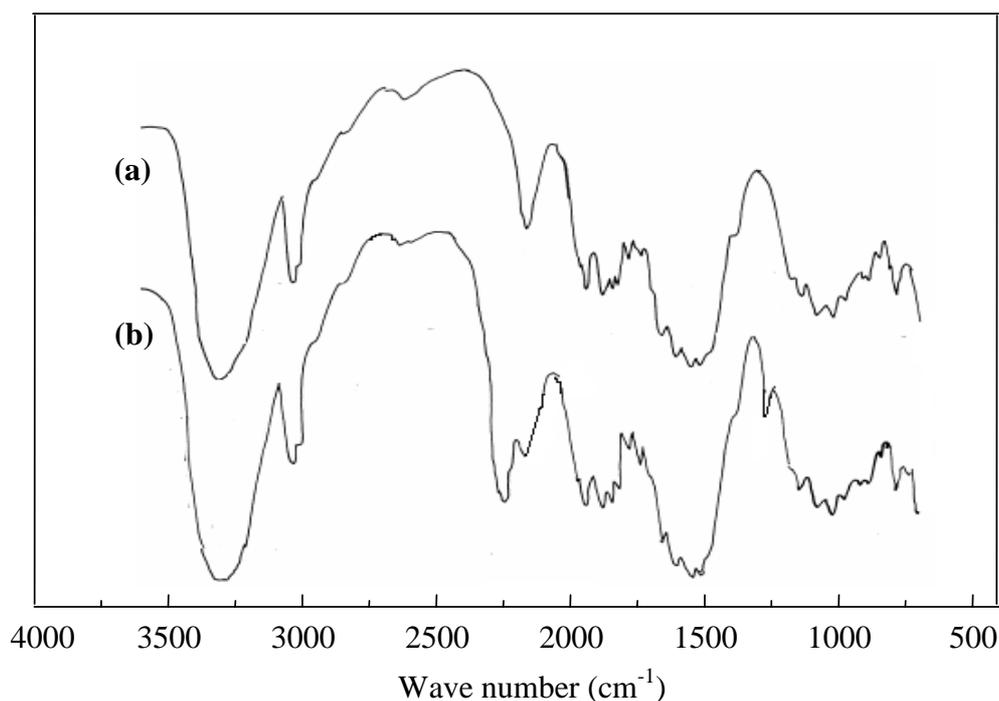


Figure VI.6: Spectre FTIR de la cellulose (a) et le thiocarbamate de cellulose-g-PAN (b).

Des spectres infrarouge, il est clair que, l'absorbance relative des bandes de groupes hydroxyles à 3400 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} (OH primaire) diminue avec l'augmentation de la teneur en azote du carbamate de cellulose. Ceci peut être attribué à l'extension de la réaction de la thio-urée avec les $-\text{OH}$ des chaînes cellulosiques (particulièrement groupes $-\text{OH}$ primaires). Par ailleurs, l'absorbance relative de la bande de la liaison éther à 1120 cm^{-1} est plus faible dans le cas du carbamate de cellulose par rapport aux fibres originales écruées. Ceci peut être dû à la dégradation qui se produit pendant la réaction de la thio-urée avec des chaînes de cellulose.

VI.2.2. Etude de l'activité antibactérienne de la cellulose-thiocarbamate-g-polyacrylonitrile

Afin de confirmer l'effet antibactérien et la durabilité au lavage des fibres de cellulose modifiées par la thio-urée et le greffage chimique, des tests antibactériens ont été réalisés.

Le traitement biocide doit donner à la cellulose une durabilité au lavage, une bonne compatibilité avec les processus chimiques, une facilité d'application et doit permettre à la structure de la fibre de se maintenir sans aucune dégradation.

Le Tableau VI.3 montre les résultats des essais antibactériens effectués sur la cellulose-thiocarbamate-g-polyacrylonitrile.

Tableau VI.3: Taux de réduction bactérienne de la cellulose thiocarbamate-g-polyacrylonitrile

Souches bactériennes	réduction bactérienne (%) et Temps de contact (heures)			
	0 lavage		5 lavages	
	3	24	3	24
<i>Escherichia Coli</i>	93,5	96,8	93,5	96,0
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	95,4	100	94,9	98,8
<i>Bacillus Subtilis</i>	97,8	99,7	98,5	99,4

Erreurs: $\pm 1-2\%$ (3 h de contact); $\pm 2\%$ (24 h de contact)

Les échantillons traités par la thio-urée et ensuite greffés montrent une efficacité maximum après 24 heures d'exposition, nous n'avons détecté aucune croissance de bactéries, en particulier pour la *P.Aeruginosa* et la *B. Subtilis*. Cette activité antibactérienne demeure efficace même après lavage, ce qui améliore clairement les normes de qualité de ce matériau en donnant un caractère permanent à la modification chimique.

Dans ce chapitre l'étude d'un biomatériau a été effectuée à travers la modification chimique de la cellulose pour conférer aux fibres de nouvelles fonctions biologiques, avec une amélioration de l'absorption des liquides et un accroissement de l'activité antimicrobienne.

En particulier, deux approches principales ont été expérimentées dans la conversion

de la cellulose en un matériau doué d'une capacité d'absorption et d'une activité antibactérienne élevées. La première de ces approches s'est concentrée sur le greffage et copolymérisation d'un monomère particulier sur la chaîne macromoléculaire de la cellulose lui attribuant directement un pouvoir de gonflement. L'approche alternative comporte une modification directe de la chaîne de la cellulose avec l'introduction de fonctionnalités antibactériennes produisant ainsi un biomatériau absorbant.

L'hygroscopicité et la grande capacité de gonflement du polyacrylonitrile neutralisé lui ont permis d'être utilisé en tant que matériau superabsorbant et, en outre, la fonction carboxylique conduit à de bonnes propriétés d'échange ionique. Le gonflement relativement faible de la cellulose peut être amélioré par greffage: l'absorption d'eau a été accrue pour tous les échantillons greffés étudiés. La cellulose a été par la suite traitée par la thiourée et greffée avec l'acrylonitrile dans le but d'introduire des fonctionnalités antibactériennes. Les substrats de cellulose modifiés ont montré un pourcentage de réduction très élevé à toutes les conditions expérimentales aussi bien pour la *Pseudomonas aeruginosa* que la *Bacillus subtilis*. Cette activité demeure efficace même après lavage, ce qui améliore clairement les standards de qualité de ce matériau en donnant un caractère permanent à la modification chimique. Les résultats des essais antimicrobiens (Tab. VI.3), ont confirmé que les groupes thiocarbamates ont bien réagi et se sont liés très efficacement sur les substrats celluloses, de sorte qu'une activité antibactérienne forte et accrue soit réalisée sur la cellulose modifiée.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

En science des matériaux, la cellulose représente une des matières les plus importantes non seulement parce qu'elle est abondante, mais également parce qu'elle constitue une source renouvelable d'énergie. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre cette matière première trouve des utilisations dans divers champs d'application, mais l'éventail de sa destination peut être toujours considérablement élargi par greffage de monomères appropriés sur sa chaîne macromoléculaire.

En dépit de leur capacité de gonflement limitée, les fibres de cellulose sont employées comme noyau absorbant dans de nombreux produits hygiéniques et hospitaliers. La fonctionnalisation des polymères fibreux est un traitement d'incorporation de nouveaux agents fonctionnels sur les fibres, elle peut être appliquée par modification chimique ou physique de la structure de la cellulose. Le traitement de fonctionnalisation doit assimiler aux fibres la durabilité au lavage, la compatibilité avec les processus chimiques (adsorption, absorption, teinture), la simplicité d'utilisation, et la non dégradation de la fibre.

En effet, beaucoup d'attention a été accordée dans ce travail pour développer des fibres cellulosiques avec une activité antimicrobienne et une capacité d'absorption fortes. Des expériences ont été entreprises pour évaluer la possibilité de l'utilisation des polysaccharides, en particulier la cellulose et les dérivés de cellulose, comme matériaux "biotextiles" à usage hospitalier ou comme adsorbants dans le traitement des eaux résiduaires.

Diverses stratégies ont été utilisées pour modifier la cellulose et élaborer un biomatériau fibreux:

- D'abord une simple imprégnation des fibres par des ammoniums quaternaires connus pour leur pouvoir antibactérien, cette méthode convient généralement aux produits à usage unique. Le pouvoir antibactérien des ammoniums quaternaires résulte de leur structure amphiphilique et leurs propriétés tensioactives, l'action antimicrobienne est basée sur leur activité de dégradation de la membrane

cytoplasmique des bactéries.

Les résultats des tests de réduction bactérienne ont montré une activité efficace des deux structures quaternaires utilisées sur les trois souches bactériennes (Gram⁺ et Gram⁻), et ceci même après 24 heures d'exposition. Cependant cette efficacité se réduit à plus faible concentration, elle diminue sensiblement après un cycle de lavage confirmant ainsi l'usage unique des supports fibreux traités par les sels quaternaires.

- Ensuite et dans le but de préserver définitivement ces nouvelles fonctions biologiques, nous avons pensé à lier par covalence, une molécule active à la surface des fibres. Nous avons ainsi exploité la capacité d'inclusion de la cyclodextrine pour greffer un complexe cyclodextrine-molécule active sur la cellulose. La méthode employée est très complexe mais efficace, les échantillons traités ont montré une grande activité biologique; supérieure à celle exhibée par les fibres apprêtées par les ammoniums quaternaires. La cellulose a été greffée par la CDNMA de manière à ce que des cavités libres de la cyclodextrine soient disponibles pour la formation directe de composés d'inclusion avec des espèces hydrophobes appropriées sur la surface des fibres.

Les caractérisations en spectroscopie FTIR, en microscopie MEB ont confirmé que la structure et les propriétés physiques des fibres ont été maintenues après le processus de greffage, les tests de gonflement et d'absorption ont été réalisés pour évaluer le pouvoir absorbant des fibres pour les liquides physiologiques. L'acide benzoïque inclus dans la fibre de CDNMA-g-cellulose a présenté une large activité antibactérienne, en particulier contre le *Bacillus Subtilis* et l'*Escherichia Coli*.

Les fibres cellulosiques ont été traitées également dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption, elles peuvent être des matériaux efficaces dans l'adsorption des polluants de l'eau, elles doivent être régénérées après un cycle d'usage. Les résultats ont montré que l'apport de la CDNMA améliore la capacité d'adsorption des fibres par inclusion des molécules des colorants dans la cavité de la β -Cyclodextrine. Le mécanisme d'adsorption proposé implique plusieurs modes d'interactions: adsorption physique dans le réseau du polymère, formation de liaisons hydrogène et la formation d'un complexe d'inclusion dû aux molécules de

β CD par des interactions de type hôte-invité. Les molécules de β CD ont joué le rôle le plus important dans le mécanisme. La forme des isothermes obtenues et la corrélation des données expérimentales d'adsorption avec un certain nombre de modèles sont indicatives d'une affinité élevée entre la surface de l'adsorbant (cellulose-g-CDNMA) et les molécules de polluants organiques divers. Même à de faibles concentrations initiales le polymère greffé élimine effectivement ces molécules toxiques; à des concentrations plus élevées les isothermes atteignent une capacité maximum.

- Dans la troisième stratégie pour attribuer de nouvelles fonctions biologiques aux fibres deux approches particulières ont été expérimentées dans la conversion de la cellulose en un composé capable d'une activité antibactérienne et d'une capacité d'absorption améliorées.

La première de ces méthodes s'est concentrée sur le greffage et copolymérisation de monomères spécifiques sur la chaîne macromoléculaire de la cellulose introduisant directement des capacités de gonflement. Des supports hydrogel-fibre de cellulose ont été ainsi préparés par greffage chimiquement induit de l'acrylonitrile en utilisant des substrats de fibres de pâte de bois, le greffage a été suivi de l'hydrolyse des fibres. Le caractère hydrophile et la capacité de gonflement élevée du polyacrylonitrile hydrolysé ont rendu possible l'utilisation de ces polymères en tant que matériaux superabsorbants, en outre, la fonction carboxylique a conduit à de bonnes propriétés d'échange ionique. Les fibres de cellulose greffées avec des monomères vinyliques absorbent de grandes quantités de liquide dans une courte période de temps. Notre approche pour améliorer l'absorptivité des fibres a été principalement d'incorporer chimiquement le pouvoir absorbant (osmotique) des hydrogels de polyacrylate de sodium dans la structure cellulosique des fibres individuelles.

Les approches alternatives comportent une modification directe de la chaîne de la cellulose avec l'introduction de fonctionnalités antibactériennes produisant un biomatériau absorbant. Les fibres de cellulose ont été ainsi mises à réagir avec la thiourée puis greffées avec l'acrylonitrile afin d'introduire des fonctionnalités antibactériennes. Dans toutes les conditions expérimentales, les substrats de cellulose modifiés ont montré un pourcentage de réduction bactérienne très élevé aussi bien avec la *Pseudomonas Aeruginosa* qu'avec le *Bacillus Subtilis*. Cette

activité demeure efficace même après lavage, ce qui améliore clairement les normes de ce matériau en donnant un caractère permanent à la modification chimique.

Sur la base des résultats obtenus à partir des tests antibactériens, il a été assurément montré que les groupes thiocarbamates ont réagi et se sont liés très efficacement sur les substrats modifiés de cellulose, de sorte qu'une activité antibactérienne forte et accrue soit réalisée sur les fibres modifiées.

L'étude d'un biomatériau a été ainsi effectuée à travers la modification chimique de la cellulose pour attribuer de nouvelles fonctions biologiques aux fibres, accompagnées d'une amélioration de l'absorption des liquides et d'un accroissement de l'activité antibactérienne. L'extension de cette étude aux dérivés de la cellulose figure parmi nos perspectives, notamment les éthers et les esters de cellulose, plus faciles à solubiliser, en vue de préparer des membranes de filtration et de microfiltration biologique.

L'extension également à d'autres biopolymères et à leurs mélanges avec les polysaccharides est envisagé: nous avons déjà entamé un travail sur la réticulation de la β -cyclodextrine par l'épichlorhydrine, puis son association avec le poly(vinyle alcool) dans le but d'élaborer des membranes de séparation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. K. H. Hsieh, T. H. Young, In Polymeric materials encyclopaedia, J. C. Salamone (Ed.), CRC Press, Boca Raton, (1996).
- [2]. L. Rebenfeld, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6, H.F. Mark, C.G. Overberger, G. Menges and J.J. Kroschwitz Eds, J. Wiley, New York, (1985).
- [3] B. D. Ratner, Surface modification of polymeric biomaterials, B. D. Ratner and D.G. Castner Eds., Plenum Press, New York, (1996).
- [4] D. C. Sherrington, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 14, 101, Wiley Interscience,, New York, (1988).
- [5]. M. Lazar, T. Bleka, J. Rychly, Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, Wiley Interscience, New York, (1989).
- [6]. J. Jagur-Grozdinski, Biomedical application of functional polymers, Reactive & Functional Polymers, Vol. 39, 99-138, (1999).
- [7]. C. C. Chen, J. C. Vassalo, P. K. Chaterjee, Synthetic and Natural Polymers, in Absorbency, 197-215 Chaterjee Ed., Elsevier Sci. Pub., The Netherlands, (1985).
- [8]. A. Bhattacharya, B.N. Misra, Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications, Prog. Polym. Sci. vol. 29 (8), 767-814, (2004).
- [9]. P. Skundric, A. Medovic, M. Kostic, Fibrous Systems with Programmed Biological Activity And Their Application, Med. Pract. J., vol. 2, N°2, (2002).
- [10]. Draft Guideline for Environmental Infection Control in Healthcare Facilities, <http://www.cd-c.gov/ncidod/hip/enviro/guide.htm>, (2001).
- [11]. J. P. Benigni, M. Cazaubon, B. Djian, Les biotextiles antiseptiques: leur intérêt dans la contention médicale, Angéiologie, vol. 52, N° 4, 43-45, (2000).
- [12]. M. Fir, J. Vince, A. Šurca Vuk, A. Vilcnik, V. Jovanovski, G. Mali, et al. Functionalisation of cotton with hydrophobic urea/polydimethylsiloxane sol-gel hybrid. Acta Chimica Slovenica, 54, 144-148, (2007).
- [13]. I. Holme, Innovative technologies for high performance textile, Coloration Technology, vol. 123, 59-73, (2007).
- [14]. R. Purwar, M. Joshi, Recent developments in antimicrobial finishing of textiles - A review. AATCC Review, vol. 4, 22-26, (2004).
- [15]. W. D. Schindler, P. J. Hauser, Chemical finishing of textiles, p. 213, Woodhead

Publishing Ltd., Cambridge, (2004).

[16]. N. François, R. Renaud. J. Freaney, Les textiles antimicrobiens, Pour la science, N°266, Décembre (1999).

[17]. M. Ma, G. Sun, Antimicrobial cationic dyes. Part 3: simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics, Dyes and Pigments, vol. 66, 33-41, (2005).

[18]. L. Massi, F. Guittard, S. Geribaldi, R. Levy, Y. Duccini, Antimicrobial properties of highly fluorinated bis-ammonium salts. Int. J. Antimicrobial Agents, vol. 21, 20-26, (2003).

[19]. Dossier INIST : Les textiles antibactériens, Revue trimestrielle du Réseau ECRIN, N°56, Mai, (2004).

[20]. R. Zana, Y. Talmon, Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants, Nature, vol. 362, 228-230, (1993).

[21]. E. Bessems, The effect of practical conditions on the efficacy of disinfectants, Int. Biodet. & Biodegrad., vol. 41, 177-183, (1998).

[22]. Y. A. Son, G. Sun, Durable Antimicrobial Nylon 66 Fabrics: Ionic Interactions with Quaternary Ammonium Salts. J. Appl. Polym. Sci., vol. 90, 2194-2199, (2003).

[23]. A. D. Russell, I. Chopra, Understanding Antibacterial Action and Resistance, 2nd Edition, Ellis Horwood, London, (1996).

[24]. M. H. Infante, M. Diz, A. Manresa, A. Pinazo and P. Erra, Microbial resistance of Wool fabric treated with bis-Quats Compounds- J. Appl. Bacteriology, vol. 81, 212-216, (1996).

[25]. M. Bourgeois, Mieux Combattre les bactéries, TUT- Biomatériaux 2^{ème} trimestre N°4, 18-20, (1992).

[26]. F. N. Renaud, A. Boiron, J. Freney, Les textiles antimicrobiens : précautions indispensables avant leur utilisation, Hygiènes, vol. 9, N° 5, 346-351, (2001).

[27]. D. J. McDowall, B. S. Gupta, V. T. Stannett, Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation, Prog. Polym. Sci., vol. 10, 1-50, (1984).

[28]. K. C. Gupta, K. Khandehar, Graft copolymerization of acrylamidemethylacrylate comonomers onto cellulose using ceric ammonium nitrate, J. Appl. Polym. Sci. vol. 86, 2631-2642, (2002).

[29]. E. F. Okieima, I. K. Idehem, Graft copolymerization of acrylonitrile, methylmethacrylate and vinyl acetate on bleached holocellulose by use of ceric ions. J Macromol. Sci. Chem., vol. A24 (11), 1381-1391, (1987).

[30]. M. Le Gall, Méthodes de greffage de la cellulose, Bull. Sci. ITF, vol. 2, 77-93,

(1973).

[31]. Y. Puchen, Y. Wen, Z. A. Huixin, Graft modified cellulose acetate hollow fiber membrane. *Desalination*, vol. 62, 99-106, (1987).

[32]. B. N. Misra, I. K. Mehta, R. C. Khetrpal, Grafting onto cellulose. VIII. Graft copolymerization of poly(ethylacrylate) onto cellulose by use of redox initiators. Comparison of initiator reactivities, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, vol. 22, 2767-2775, (1984).

[33]. K. E. Russell, Free radical graft polymerization and copolymerization at high temperatures, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, 1007-1038, (2002).

[34]. J. Szejtli, Chemistry, physical and biological properties of cyclodextrins, In: J. Szejtli, T. Osa (eds) *Comprehensive supramolecular chemistry*, vol 3, pp 5-40, Pergamon Press, Oxford, (1996).

[35]. E. Rizzarelli, G. Vecchio, Metal complexes of functionalized cyclodextrins as enzyme models and chiral receptors, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 188, 343-364, (1999).

[36]. K. Otta, E. Fenyvesy, B. Zsador, J. Szejtli, F. Tudos, *Proceeding First. Int. Symp. On Cyclodextrins*, Budapest, 357-362, (1981).

[37]. Y. Shao, B. Martel, M. Morcellet, M. Weltrowski, G. Crini, Sorption of textile dyes on beta-cyclodextrin-epichlorhydrin gels, *J. Inclus. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, vol. 25, 209-212, (1996).

[38]. L. Janus, G. Crini, V. El-Rezzi, M. Morcellet, A. Cambiaghi, G. Torri, A. Naggi, C. Vecchi, New sorbents containing betacyclodextrin. Synthesis, characterization and sorption properties, *React. Funct. Polym.*, Vol. 42, 173-180, (1999).

[39]. L. Szente, E. Fenyvesi, J. Szejtli, Entrapment of iodine with cyclodextrins: potential application of cyclodextrins in nuclear waste management, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, 4495-4498, (1999).

[40]. M. Bender, M. Komiyama, *Cyclodextrin chemistry*, Ed. Springer, New York, (1978).

[41]. S. Weisse, *Complexes cyclodextrines/ester de vitamine A: stabilisation, solubilisation et promotion de l'absorption cutanée*. Thèse Doctorat, N°741, Université Paris XI, France, (2002).

[42]. S. Li, W. C. Purdy, *Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry*, *Chem. Rev.*, vol. 92, 1457-1470, (1992).

[43]. K. H. Fromming, J. Szejtli, *Cyclodextrins in pharmacy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1994).

[44]. L. Szente, J. Szejtli, *Cyclodextrin as food ingredients*. *Trends Food Sci. Tech.*, vol.

15, 137-142, (2004).

[45]. E. M. Martin Del Valle, Cyclodextrins and their use: a review, *Process Biochem.*, vol.39, 1033-1046, (2004).

[46]. T. Aree, N. Chaichit, Crystal structure of β -cyclodextrin-benzoic acid inclusion complex, *Carb. Research*, vol. 338, 439-446, (2003).

[47]. M. H. Lee, K. J. Yoon, S-W. Ko, Synthesis of a vinyl monomer containing β -cyclodextrin and grafting onto cotton fiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, 438-445, (2001).

[48]. R. B. Friedman, Chap. 4: Cyclodextrin-containing polymers, In *New trends in cyclodextrines and derivatives*, D. Duchêne Ed., Editions de Santé, 159-177, Paris, (1991).

[49]. J. Szejtli, Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry, *Chem. Rev.*, vol. 98, 1743-1753, (1998).

[50]. H. Seong, J. Kim, S. Ko, Preparing chito-oligosaccharides as antimicrobial agents for cotton, *Text. Res. J.*, vol. 69, 483-488, (1999).

[51]. S. Lee, J. Cho, G. Cho, Antimicrobial and blood repellent finishes for cotton and nonwoven fabrics based on chitosan and fluoropolymers. *Text. Res. J.*, vol. 69, 104-112, (1999).

[52]. D. Klemm, B.Heublein, H.F. Fink, A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International*, Ed. 44, 3358-3393, (2005).

[53]. D. C. Johnson, in *Cellulose Chemistry and its Applications*, Eds. T. P. Nevell and S. H. Zeronian, 181-201, Ellis Horwood, Chichester, (1985).

[54]. P. Lepoutre, S. H. Hui, Graftingacrylonitrile onto wood pulp: influence of process variables, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.19, 1257-1268, (1975).

[55]. E. Rezai, R. R. Warner, Polymer-grafted cellulose fibers. I. Enhanced water absorbency and tensile strength, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.65, 1463-1469, (1997).

[56]. D. Aliouche, B. Sid, H. Ait-Amar, Graft copolymerization of acrylic monomers onto cellulose. Influence on fiber swelling and absorbency, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, Vol. 31, 527-540, (2006).

[57]. J. C. Tiller, R. Rieseler, P. Berlin, D. Klemm, Stabilization of activity of oxydoreductases by their immobilization onto special functionalized glass and novel aminocellulose film using different coupling reagents, *Biomacromolecules*, vol.3, 1021-1029, (2002).

[58]. S. L. Williamson, C. L. Mc Cormick, Cellulose derivatives synthesized via isocyanate and activated ester pathways in homogeneous solutions of lithium chloride/N,N-Dimethylacetamide, *J. Macro. Sci.*, vol.35, 1915-1927, (1998).

- [59]. J. P. Mercier, E. Maréchal, Modification chimique des polymères, in *Traité des Matériaux*, vol.13. Chimie des Polymères, 353-392, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1996).
- [60]. A. Bhattacharya, Radiation and industrial polymers. *Prog. Polym. Sci.*, vol.25, 371-401, (2000).
- [61]. Z. Bao-Xiu, W. Peng, Z. Tong, C. Chun-yun, S. Jing, Preparation and adsorption performance of a cellulosic adsorbent resin for copper(II), *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.99, 2951-2956, (2006).
- [62]. U. S. Orlando, A. Baes, W. Nishijima, M. Okada, Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure, *Green Chemistry*, vol.4, 555-557, (2002).
- [63]. M. M. Nasef, A. H. El-Sayed, Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerisation of polar monomers onto non-polar films, *Prog. Polym. Sci.* vol. 29, 499–561, (2004).
- [64]. S. E. Abdel-Aal, Y. Gad, A. M. Dessouki, The use of wood pulp and radiation modified starch in wastewater treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.99, 2460–2469, (2006).
- [65]. G. Gurdag, M. Yasar, M. A. Gurkaynak, Graft copolymerization of acrylic acid on cellulose: Reaction kinetics of copolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.66, 929-934, (1997).
- [66]. J. Chen, H. Iwata, Y. Maekawa, M. Yoshida, N. Tsubokawa, Grafting of polyethylene by γ -radiation grafting onto conductive carbon black and application as novel gas and solute sensors. *Radiat. Phys. Chem.*, vol.67, 397–401, (2003).
- [67]. P. Marmey, M. C. Porte, C. Baquey, PVDF multifilament yarns grafted with polystyrene induced by γ -irradiation: influence of the grafting parameters on the mechanical properties, *Nucl. Instrum. Methods B*, vol.208, 429-433, (2003).
- [68]. T. Yamaki, M. Asano, Y. Maekawa, Y. Morita, T. Suwa, J. Chen, N. Tsubokawa, K. Kobayashi, H. Kubota, M. Yoshida, Radiation grafting of styrene into crosslinked PTFE films and subsequent sulfonation for fuel cell applications, *Radiat. Phys. Chem.* Vol.67, 403-407, (2003).
- [69]. I. Kaur, B. N. Misra, R. Barsola, K. Singla, Viscometric studies of starch-g-polyacrylamide composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.47, 1165-1174, (1993).
- [70]. S. Basu, A. Bhattacharya, P. C. Mondal, S. N. Bhattacharyya, Spectroscopic evidence for grafting of N-vinyl carbazole on cellulose acetate film, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, vol.32, 2251-2255, (1994).

- [71]. S. Aich, A. Bhattacharya, S. Basu, Fluorescence polarisation of N-vinyl carbazole on cellulose acetate film and electron transfer with 1,4 dicyanobenzene, *Radiat. Phys. Chem.*, vol.50, 347-354, (1997).
- [72]. S. Aich, T. Sengupta, A. Bhattacharya, S. Basu, Magnetic field effect on an exciplex between N-vinyl carbazole grafted on cellulose acetate film and 1,4 dicyanobenzene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, vol.37, 3910-3915, (1999).
- [73]. S. N. Bhattacharyya, D. Maldas, V. K. Pandey, Radiation induced graft copolymerization of N-vinyl carbazole and methylmethacrylate onto cellulose acetate film, *J. Polym. Sci. A*, vol.24, 2507-2515, (1986).
- [74]. I. R. Bellobono, S. Calgari, M. C. Leonari, E. Selli, E. D. Paglia, Photochemical grafting of acrylated azo dyes onto polymeric surfaces. IV. Grafting of 4-(N-ethyl N-2-acryloxyethyl) amino-4-nitroazobenzene onto cellulose, *Angew. Makromol. Chem.*, vol.100, 135-146, (1981).
- [75]. H. Kubota, I. G. Suka, S. Kuroda, T. Kondo, Introduction of stimuli-responsive polymers into regenerated cellulose film by means of photografting, *Eur. Polym. J.*, vol.37, 1367-1372, (2001).
- [76]. T. Yamaguchi, S. Yamahara, S. Nakao, S. Kimura, Preparation of pervaporation membranes for removal of dissolved organics from water by plasma-graft filling polymerization, *J. Membr. Sci.*, vol.95, 39-49, (1994).
- [77]. F. Poncin-Epaillard, G. Legeay, J-C. Brosse, Plasma modification of cellulose derivatives as biomaterials, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.44, 1513, (1992).
- [78]. S. Petit-Boileau, Préparation de surface du PET avant métallisation: Etude et comparaison des procédés Laser excimer et plasma hors équilibre, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, pp. 43-50, (2003).
- [79]. L-T. Ng, J. L. Garnett, E. Zilic, D. Nguyen, Effect of monomer structure on radiation grafting of charge transfer complexes to synthetic and naturally occurring polymers, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 62, 89-98, (2001).
- [80]. A. A. Ibrahim, A. M. Nada, Grafting of acylamide onto cotton linters, *Acta Polym.*, vol.36 (6), 320-322, (1985).
- [81]. T. Sun, P. Xu, Q. Liu, J. Xue, W. Xie, Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan, *Eur. Polym. J.*, vol.39, 189-192, (2003).
- [82]. R. Anbarason, J. Jayasehara, H. Sudha, P. V. Nirmala, A. Gopalon, Peroxosalts initiated graft copolymerization of o-toluidine onto rayon fibre-a kinetic approach, *Int. J. Polym. Mater.*, vol.48 (2), 199-223, (2000).

- [83]. O. Sanli, E. Pulet, Solvent assisted graft copolymerization of acrylamide on poly(ethylene terephthalate) films using benzoyl peroxide initiator, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.47,1-6, (1993).
- [84]. L. Quian, G. Sun, Durable and regenerable antimicrobial textiles: Improving efficacy and durability of biocidal functions, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, 2588-2593, (2004).
- [85]. H. K. Young, W. N. Chang, W. C. Jae, J. Jang, Durable antimicrobial treatment of cotton fabrics using N-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride and polycarboxylic acids, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, 1567-1572, (2003).
- [86]. K. Takai, T. Ohtsuka, Y. Senda, M. Nakao, K. Yamamoto, J. Matsuoka, Y. Hirai, Antibacterial properties of antimicrobial-finished textile products, *Microb. & Immun.*, vol. 46, 75-81, (2002).
- [87]. Y-A. Son, B-S. Kim, K. Ravikumar, S-G. Lee, Imparting durable antimicrobial properties to cotton fabrics using quaternary ammonium salts through 4-aminobenzenesulfonic acid-chloro-triazine adduct, *Eur. Polym. J.*, vol. 42, 3059-3067, (2006).
- [88]. E. Herrmann, Rewet Improvement in diapers. An approach via Sap Properties, Intern. Nonwoven Congress Proceedings, Geneva, (1996).
- [89]. D. Aliouche, K-E. Bal, K. Lahfati, Cinétique d'absorption des liquides par les biotextiles à structure absorbante complexe. Influence des gels de polymères superabsorbants. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, vol. 25, N°7, 557-566, (2000).
- [90]. D. Aliouche, H. Ait-Amar, K. Lahfati, Détermination expérimentale et interprétation des capacités d'absorption des liquides par les biotextiles à structure absorbante complexe. *Chem. Eng. J.*, vol. 81, N°1-3, 317-322, (2001).
- [91]. L. Jian, Q. Shuyi, K. Lewis, A. M. Klibanov, Mechanism of bactericidal and fungicidal activities of textiles covalently modified with alkylated polyethylenimine, *Biotech. & Bioengin.*, vol. 83, N° 2, 168-172, (2003).
- [92]. M. Pavlikova-Moricka, I. Lacko, F. Devinsky, L. Masarova, D. Mlynarcik, Quantitative relationships between structure and antimicrobial activity of new Soft bisquaternary ammonium salts, *Folia Microbiol.*, vol. 39, N°3, 176-180, (1994).
- [93]. F. Devinsky, A. Kopecka-Leitmanova, F. Sersen, P. Balgavy, Cut-off effect in antimicrobial activity and in membrane perturbation efficiency of the homologous series of N,N-dimethylalkylamine oxides, *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 42, 790-794, (1990).
- [94]. W. B. Hugo, The mode of action of antibacterial agents, *J. Appl. Microbiology*, vol.

30 (1), 17-50, (1967).

[95]. M. Bender, R. Carmello, Sorption of diisobutylphenoxyethoxyethyl dimethyl benzyl ammonium chloride by cotton, *J. Coll. Interface Sci.*, Vol. 86 (1), 266-273, (1982).

[96]. E. Melly, P.C. Genest, M.E. Gilmore, S. Little, D.L. Popham, A. Driks and P. Setlow, Analysis of the properties of spores of *Bacillus subtilis* prepared at different temperatures, *J. Appl. Microbiology*, vol. 92, 1105-1115, (2002).

[97]. B. George, M. Govindaraj, H. Ujie, H. Freeman, and S. Hudson, Integration of Fabric Formation and Coloration Processes, National Textile Center Research Briefs, Chemistry Competency, USA. (2004).

[98]. J-T. Zhang. S-W. Huang, R. Xizhuo, Preparation and Characterization of Novel temperature Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide-Co-acryloyl β -Cyclodextrin) Hydrogels with Fast Shrinking Kinetics, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 205, 107-113, (2004).

[99]. A. D. Russell, I. Chopra, in *Understanding Antibacterial Action and Resistance*, (Chapter 3), 2nd Edition, Ellis Horwood, London, (1996).

[100]. E-S. Park, W-S. Moon, M-J. Song, M-N. Kim, K-H. Chung, J-S. Yoon, Antimicrobial activity of phenol and benzoic acid derivatives, *Int. Biodeter. & Biodegrad.*, vol. 47, 209-214, (2001).

[101]. P. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, *J. Chem. Techn. and Biotech.*, vol.72, 289-302, (1998).

[102]. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Biores. Techn.*, vol. 97, 1061-1085, (2006).

[103]. J. Gardea-Torresdey, M. Hejazi, K. Tiemann, J. G. Parsons, M. Duarte-Gardea, J. Henning, Use of hop agricultural by-products for the reduction of aqueous lead (II) environmental health hazards, *J. Hazard. Mat.*, Vol. 91, 95-112, (2002).

[104]. B. Volesky, Removal and recovery of heavy metals by biosorption in: *Biosorption of Heavy Metals*. Volesky B, ed., CRC Press Boca Raton, (1990).

[105]. Y Andres, A. C. Texier, P. Le Cloirec, Rare earth elements removal by microbial biosorption: A review, *Environ. Techn.*, vol. 24, 1367-1375, (2003).

[106]. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec, Modelling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, 2242-2248, (2002).

[107]. S. E. Manahan, *Environmental science and technology*, CRC Lewis Publishers, Boca Raton, USA, (1997).

- [108]. J. Orfao, A. Silva, J. Pereira, S. Barata, I. Fonseca, P. Faria et al. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-influence of pH, *J. Coll. Inter. Sci.*, vol. 296, 480-489, (2006).
- [109]. B. Al-Duri, K. Khader, G. McKay, Prediction of binary compound isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces, *J. Chem. Techn. Biotechn.*, vol. 53, 345-352, (1992).
- [110]. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Biores. Techn.*, vol. 77, 247-255, (2001).
- [111]. C. Giles, D. Smith, General treatment and classification of the solute sorption isotherms. *J. Coll. Inter. Sci.*, vol. 47, 755-765, (1974).
- [112]. Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, M. A. Khraisheh, M. N. Ahmad, S. J. Allen, Effect of surface area, micropores, secondary micropores and mesopores volumes of activated carbons on reactive dyes adsorption from solution, *Sep. Sci. Techn.*, vol.39, 97-111, (2004).
- [113]. S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, H. Zhu, Removal of dyes from solution using fly ash and red mud. *Water Res.*, vol.39, 129-138, (2005).
- [114]. P. Faria, J. Orfao, M. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.*, vol.38, 2043-2052, (2004).
- [115]. K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Indus. & Eng. Chem. Fund.*, vol.5, 212-223, (1966).
- [116]. T. W. Weber, R. K. Chakravorti. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, vol.20, 228-238, (1974).
- [117]. B. Al-Duri, Adsorption modelling and mass transfer, In: *Use of adsorbents for the removal of pollutants from waste waters*, G. McKay Editor, 133-173, CRC Press Inc., Florida, (1995).
- [118]. S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *J. Coll. Inter. Sci.*, vol.270, 255-261, (2004).
- [119]. C. Namasivayam, D. Kavitha. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes & Pigments*, vol.54, 47-58, (2002).
- [120]. G. Crini, M. Morcellet, Synthesis and applications of adsorbents containing

cyclodextrins. *J. Sep. Sci.*, vol.25, 789-813, (2002).

[121]. V. Gupta, V. Suhas, D. Mohan, Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *J. Coll. Int. Sci.*, vol. 265, 257-264, (2003).

[122]. S. Faust, O. Aly, Adsorption processes for water treatment, Butterworth Ed. Publishers, New York, (1987).

[123]. D. M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes. A Wiley-Interscience publication, John Wiley and Sons, New York, (1984).

[124]. S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *J. Coll. Inter. Sci.*, vol. 270, 255-261, (2004).

[125]. C. Namasivayam, D. Kavitha, Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, vol. 54, 47-58, (2002).

[126]. Y. Guo, J. Zhao, H. Zhang, S. Yang, J. Qi, Z. Wang, Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. *Dyes and Pigments*, vol. 66, 123-128, (2005).

[127]. G. Crini, S. Bertini, G. Torri, A. Naggi, D. Sforzini, C. Vechhi, L. Janus, Y. Lekchiri, M. Morcellet, Sorption of aromatic compounds in water using insoluble cyclodextrin polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 68, 1973-1978, (1998).

[128]. G. Crini, L. Janus, M. Morcellet, G. Torri, N. Morin, Sorption properties toward substituted phenolic derivatives in water using macroporous polyamines beta-cyclodextrins polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 73, 2903-2910, (1999).

[129]. S. Kamel, E. M. Hassan, M. El-Sakhawy, Preparation and application of acrylonitrile grafted cyanoethyl cellulose for the removal of copper (II) ions, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, 329-334, (2006).

[130]. D. J. McDowall, B. S. Gupta, V. T. Stannett, Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 10, 1-50, (1984).

[131]. C. E. Butler, C. A. Millington, D. W. G. Clements, in: *Historic Textile and Paper Materials*, vol. II, E. F. Hansen, W. S. Ginell, S. H. Zeronian Eds., American Chemical Society, USA, p. 34, (1989).

[132]. S. R. Shukla, A. R. Athalye, Graft-copolymerization of glycidyl methacrylate onto cotton cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 54, 279-288, (1994).

[133]. O. Y. Mansour, Z. A. Nagieb, A. H. Basta, Graft polymerization of some vinyl

- monomers onto alkali-treated cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.43, 1147–1158, (1991).
- [134]. A. K. Bledzki, J. Gassan, *Natural Fiber Reinforce Plastics, Handbook of Engineering Polymeric Materials*, p. 810, Marcel Dekker Publishers, New York, (1997).
- [135]. H. Yu, G. Fu, B. He, Preparation and adsorption properties of PAA-grafted cellulose adsorbent for low density lipoprotein from human plasma, *Cellulose*, vol. 14, 99-107, (2007).
- [136]. G. Gurdag, G. Guclu, S. Ozgumus, Graft copolymerization of acrylic acid onto cellulose: effects of pretreatments and crosslinking agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, 2267-2272, (2001).
- [137]. A. Hebeish, A. Waly, N. Y. Abou-Zied, E. A. El-Alfey, Studies on Cellulose Carbamate : Part I : Reaction of Cellulose Carbamate with Aromatic Amines, *Text. Res. J.*, vol. 48, 468-472, (1978).
- [138]. L. Segal, F.V. Eggleton, Some aspects of the reaction between urea and cellulose, *Text. Res. J.*, vol. 31 (5), 460-471, (1961).