

## Elaboration et Caractérisation de Nano-biocomposites d'Acétate de Cellulose/Montmorillonite-Chitosane

Dairi N.<sup>1</sup>, Ferfera-Harrar H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Matériaux Polymères, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, USTHB, BP. 32, El Alia, Alger, 16111, Algérie.

**Résumé:** Les nano-biocomposites à matrices biopolymères issus de ressources renouvelables renforcées par les silicates lamellaires représentent, par rapport aux nanocomposites à matrices polymères non dégradables, une nouvelle étape technologique basée sur l'éco-conception de matériaux à forte valeur ajoutée.

Dans ce contexte, de nouveaux nano-biocomposites à matrice d'acétate de cellulose (AC) et à nanocharge la montmorillonite organo-modifiée par le chitosane (MMT-Cs), ont été élaborés selon la voie solvant. L'étude s'est focalisée sur l'effet du taux d'argile (2, 5 et 8 %) sur la morphologie et les propriétés thermiques des nano-hybrides.

L'organo-modification de la MMT-Na a été confirmée par Diffraction des Rayons X (DRX) et Analyse Thermogravimétrique (ATG). Les biomatériaux obtenus ont été caractérisés par Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR). L'analyse par DRX de l'état de dispersion de l'argile MMT-Cs au sein de la matrice a permis de suggérer une structure mixte intercalée/exfoliée partiellement avec coexistence d'agrégats. La stabilité thermique des nano-hybrides, estimée par l'ATG, a été améliorée par rapport à celle de l'AC, et qui se justifie par l'augmentation de la température de début de dégradation (Td onset), dont la valeur la plus élevée a été obtenue en présence de 5% en MMT-Cs. Par ailleurs, les températures de transition vitreuse (Tg) et de fusion (Tf), déterminées par analyse Différentielle Calorimétrique à Balayage (DSC) n'ont pas été affectées de manière significative par l'ajout de l'argile.

**Keywords:** Nano-biocomposites, Acétate de cellulose, Chitosane, Montmorillonite, Propriétés thermiques.

### I. Introduction

Les polymères issus de ressources renouvelables, apparaissent sur le marché mondial et deviennent une alternative aux matériaux polymères issus de ressources fossiles, ils sont biodégradables, non toxiques et biocompatibles. Cependant, ils présentent certaines faiblesses intrinsèques telles que, la sensibilité à l'eau et les propriétés mécaniques insuffisantes. Leur renforcement par des argiles peut être une solution pour palier à ces limitations. L'acétate de cellulose (AC) est le plus important des dérivés esters de la cellulose en raison de sa biodégradabilité, ses propriétés filmogènes, sa clarté optique, sa rigidité, sa stabilité thermique et l'abondance de sa source renouvelable. Il est considéré comme un excellent candidat pour l'élaboration de nanocomposites AC/argile [1-3]. L'objectif de cette étude est de développer des nano-biocomposites à matrice d'acétate de cellulose et de montmorillonite organo-modifiée par le chitosane. L'effet de l'ajout de l'argile sur la structure et les propriétés thermiques de ces biomatériaux a été étudié par différentes techniques.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériels

Acétate de cellulose (39,8 % en acétyle, Mn = 30000 g/mol, DS=2,45) commercialisé par Sigma-Aldrich. Montmorillonite sodique de Maghnia (< 2µm) fournie par ENOF d'Algérie. Chitosane (DD: 75-85%) fournie par Sigma Aldrich.

**Corresponding author:** Dairi Nassima

**Address:** Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, BP. 32, El Alia, Alger, 16111, Algérie

**E-mail:** [dairi.nassima@yahoo.fr](mailto:dairi.nassima@yahoo.fr)

### 2.2. Méthodes

#### 2.2.1 Organo-modification de la montmorillonite sodique (MMT-Na) par le chitosane

L'organo-modification de la MMT-Na par le chitosane a été réalisée selon la méthode suivante: 1g de chitosane a été solubilisé dans 150ml d'une solution d'acide acétique 1% (v/v) à 60°C, le pH est ajusté à 4,9 par NaOH. La solution obtenue est additionnée à la suspension de MMT 2% (m/v) traitée aux ultra-sons, sous agitation mécanique à 60°C durant 4 h. La MMT-Cs est récupérée par centrifugation, lavée à chaud avec de l'eau distillée, puis séchée à 60°C.

#### 2.2.2 Elaboration des films des nano-biocomposites AC/MMT-Cs

Les biomatériaux AC/MMT-Cs ont été préparés à température ambiante en présence du mélange acide acétique /eau, à des taux en argile de 2, 5 et 8 %. Une suspension de MMT-Cs est rajoutée à la solution d'AC, le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 24 h. Après une sonication de 15 mn, la suspension est étalée sur une plaque en verre, les films ainsi formés sont séchés à l'étuve.

## 3. CARACTERISATION

L'analyse DRX a été effectuée sur un appareil de type BRUKER D8 ADVANCE (raie K $\alpha$  du cuivre,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  à 0,01°/s). L'analyse par ATG a été réalisée sur un appareil TGA Q500, à 10°C/mn et sous courant d'azote. Les températures de transition vitreuse (Tg) ont été déterminées à l'aide d'un appareil DSC Q100 de type Perkin Elmer à une vitesse de chauffe de 10 °C/mn sous azote.

## 4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 4.1. Mise en évidence de l'organo-modification de la MMT-Na

L'analyse de diffraction des RX des montmorillonites sodique et organo-modifiées par le Cs est illustrée sur la figure 1. Nous remarquons le déplacement du pic de diffraction de la MMT-Na à  $2\theta = 6,76^\circ$  vers les petits angles, correspondant à une augmentation de la distance interfoliaire  $d_{001}$  de 1,30 à 1,56 nm ( $2\theta=5,66^\circ$ ) et à 1,94 nm ( $2\theta=4,54^\circ$ ), due aux deux modes d'intercalation du Cs dans l'espace inter-feuillet de la MMT, mono et bi-couche, respectivement [4, 5].

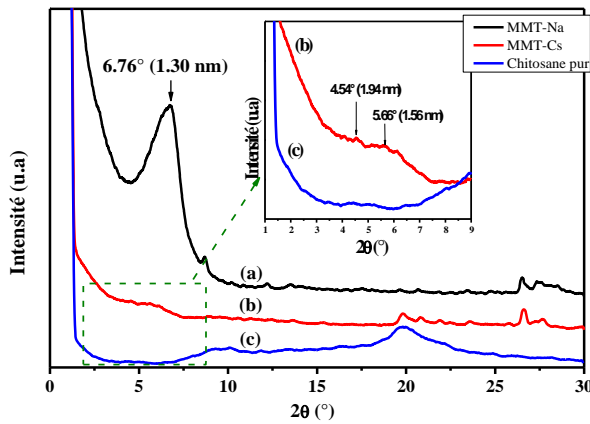


Figure 1: Diffractogrammes de DRX de: (a) MMT-Na; (b) MMT-Cs ; (c) Chitosane pur.

L'étude thermique par ATG de la MMT-Cs a également mis en évidence l'organo-modification de la MMT-Na comme la montre la figure 2. Trois étapes de dégradation sont observées. La première étape au dessous de 125 °C traduisant la perte de l'eau de l'hydratation, la seconde comprise entre 170 et 570°C, correspond à la dégradation des chaînes du chitosane insérées dans l'espace inter-feuillet de la MMT. Une dernière étape au delà de 570 °C, est relative à la dégradation de la MMT. Le taux de Cs calculé à partir de la seconde étape est de l'ordre de 10%.

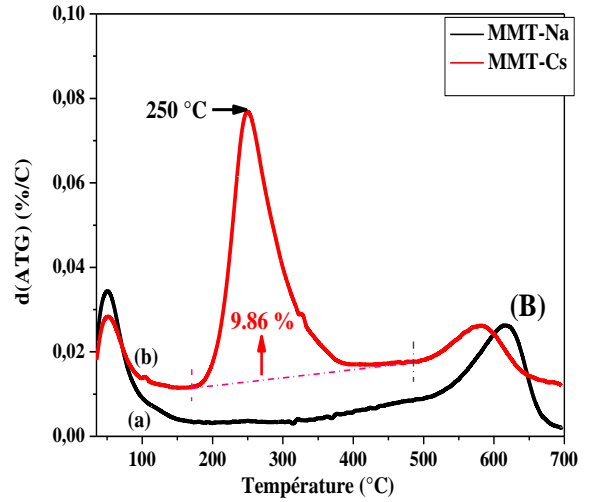
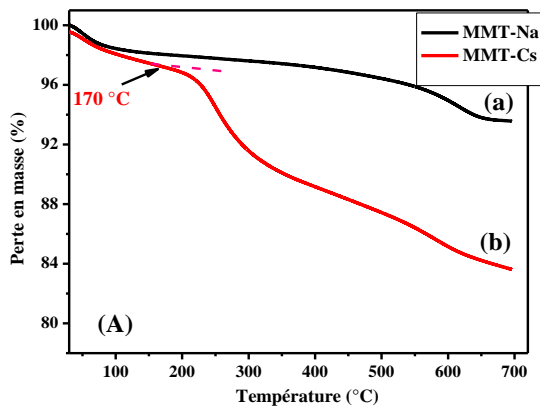


Figure 2. Thermogrammes (A) ATG et (B) d(ATG) de : (a) MMT-Na, (b) MMT-Cs

### 3.2 Etude des nano-biocomposites AC/MMT-Cs

La figure 3 regroupe les spectres FTIR de l'acétate de cellulose et de ses biocomposites. Le spectre d'AC présente principalement les bandes d'absorption des vibrations  $\nu_{O-H}$  à 3471  $cm^{-1}$  de la fonction alcool,  $\nu_{C=O}$  (sym) de la fonction ester libre à 1747  $cm^{-1}$  et  $\nu_{C-O}$  des groupements acétyles à 1238  $cm^{-1}$ . L'analyse des spectres des biomatériaux montre l'apparition de nouvelles bandes additionnelles caractéristiques de l'argile à 839, 718 et 475  $cm^{-1}$ . Un élargissement de la bande à 1747  $cm^{-1}$  a été également observé. Ce résultat peut être attribué à la présence d'interactions de type liaison hydrogène entre les groupements carbonyles de la matrice et ceux de la MMT modifiée tels que les hydroxyles.

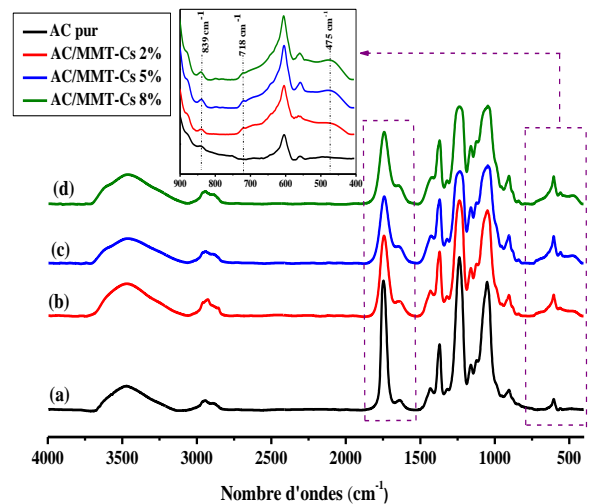


Figure 3. Spectre FTIR de l'acétate de cellulose et des biocomposites AC/MMT-Cs

Les diffractogrammes de la MMT-Cs, AC pur et des biocomposites AC/MMT-Cs à différents taux en nanocharge sont présentés sur la figure 4. Dans le cas des nano-hybrides, aucun déplacement des pics de diffraction de la MMT-Cs n'a été observé. Ce résultat suggère la formation d'une structure intercalée désordonnée ou intercalée/exfoliée avec présence de quelques agrégats.

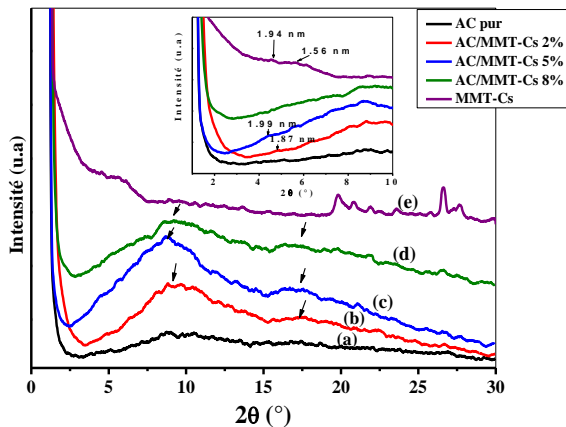


Figure 4 : Diffractogrammes DRX de l'AC, de la MMT-Cs et des biocomposites AC/MMT-Cs.

Les thermogrammes ATG et d(ATG) de l'AC et des nano-biomatériaux AC/MMT-Cs sont illustrés sur la figure 5. Les thermogrammes montrent une élévation des températures de début de dégradation Td (onset) des nano-hybrides AC/MMT-Cs par rapport à celle de l'AC pur. Cette amélioration de la tenue thermique est due aux effets barrières des feuillets de la MMT [6]. La meilleure stabilité, avec Td (onset) de l'ordre de 270°C, est observée à 5 % en MMT-Cs. La formation du résidu à 575 °C est bien observée avec l'augmentation du taux d'argile. En outre, les températures de dégradation maximales Td (max) augmentent très peu, la valeur maximale enregistrée est de seulement 6°C [7].

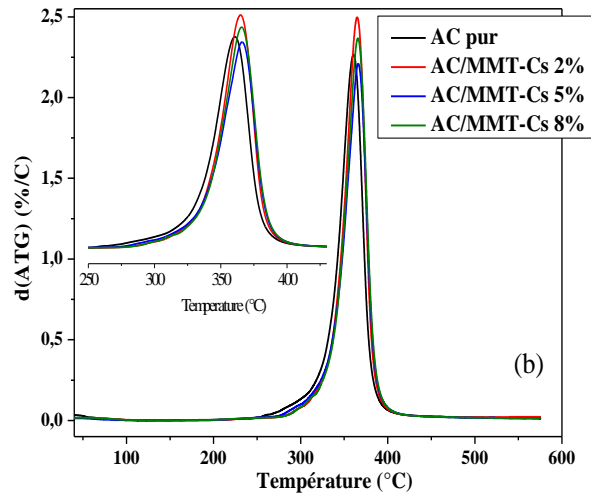
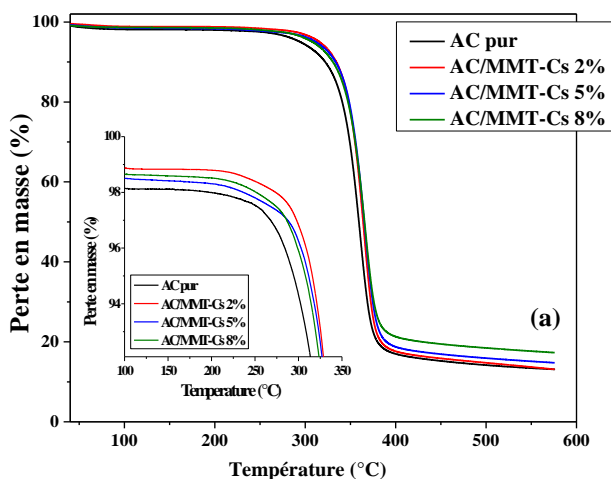


Figure 5 : Thermogrammes (a) ATG et (b) d(ATG) de l'AC et des biocomposites AC/MMT-Cs

Les (Tg) et de fusion (Tf) de l'acétate de cellulose pur et des nano-biocomposites sont illustrées dans la figure 6. L'incorporation de la MMT-Cs au sein de la matrice n'a pas d'effet significatif sur la température de transition vitreuse, et a peu affecté la température de fusion [8]. Le tableau 1 regroupe les paramètres thermiques de l'ATG et de la DSC.

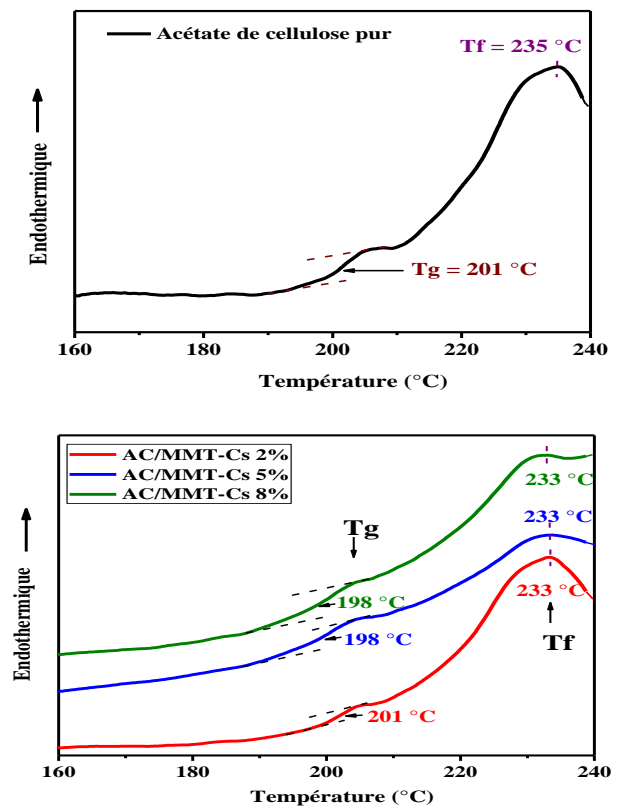


Figure 6 : Thermogrammes de DSC de l'AC et des nano-biocomposites AC/MMT-Cs

TABLEAU 1  
Les paramètres thermiques de l'ATG et de la DSC de l'AC et de ses nano-biocomposites

Taux d'argile (%)	Analyse par ATG			Analyse par DSC	
	T <sub>d</sub> (onset) (°C)	T <sub>d</sub> (max) (°C)	Résidu (%) à 575 °C	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
0 (AC)	240	360	13.13	201	235
2	267	365	13.14	201	233
5	270	366	14.77	198	233
8	252	365	17.31	198	233

## CONCLUSION

Une nouvelle série de nano-biocomposites à base d'acétate de cellulose (AC) et de montmorillonite bio-modifiée par le chitosane a été élaborée par voie solution. L'étude par DRX a suggéré la formation d'une nanostructure mixte intercalée/exfoliée partiellement, traduisant le développement d'interactions de type liaison hydrogène entre l'AC et la MMT-Cs. La stabilité thermique des nano-biocomposites a été significativement améliorée par l'ajout de la nanocharge. Le meilleur gain de stabilité est atteint pour le nano-hybride à 5% en MMT-Cs. Les températures de transition vitreuses n'ont pas été affectées d'une manière significative par l'ajout de la MMT-Cs.

## REFERENCES

- [1] F. C. Kung, W. L. Chou, M. C. Yang. 2006. In vitro evaluation of cellulose acetate hemodialyzer immobilized with heparin. *Polymers Advanced Technologies*, 17, 453-462.
- [2] A. Sarbu, M. Norberta de Pinho, M. do Rosário Freixo, F. Goncalves, I. Udrea. 2006. New method for the covalent immobilization of a xylanase by radical grafting of acrylamide on cellulose acetate membranes. *Enzyme and Microbial Technology*, 39(1), 125-130.
- [3] N. Hoenich. 2006. Cellulose for medical applications: Past, Present, and Future. *Bioresources*, 270-280.
- [4] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky. 2003. Biopolymer – clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chemistry Materials*, 15, 377-3780.
- [5] Y. S. Han, S. H. Lee, K. H. Choi, I. Park. 2010. Preparation and characterization of chitosan – clay nanocomposites with antimicrobial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 464-467.
- [6] P. Dubois, M. Alexandre. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science Engineering*, 28, 1-63.
- [7] M. Misra, H. Park, A. K. Mohanty, L.T. Drazal. 2004. Injection molded green nanocomposite materials from renewable resources. *Proceedings of Global Plastics Environmental Conference (GPEC)*, 18-19.
- [8] G. Siva kumar, R. Nanthini, G. Suganya. 2009. Studies on aliphatic-aromatic random copolyester-based nano-biocomposite materials Indian, *Journal Science Technologies*, 2 (1), 26-29