



Elaboration d'un nanomatériau à partir d'une cellulose microcristalline et d'une Hydrotalcite Mg_2AlCO_3 (Elaboration of a nanomaterial from microcrystalline cellulose and a Hydrotalcite Mg_2AlCO_3)

S. Mekdad¹, M. Naciri Bennani¹ et H. Ahlafi¹

¹Laboratoire de Recherche «Chimie-Biologie Appliquées à l'Environnement», Equipe «Matériau et Catalyse Appliqués» Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismail, Meknès, Maroc

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

*Corresponding author: E-mail: mbennanin@gmail.com; Tel. +212 660210077.

Résumé :

Le développement des nanomatériaux est récent et exige de plus en plus une grande pluridisciplinarité. De même, la maîtrise des processus de production et la valorisation des propriétés de ces nouveaux matériaux sont encore émergentes. L'objectif de ce travail est de synthétiser un nano-biomatériau par l'introduction d'une argile synthétique (Hydrotalcite HT) comme charge nanométrique dans une matrice polymère naturelle (cellulose microcristalline MCC) préalablement dissoute dans une solution NaOH et urée, en utilisant la méthode de chauffage par micro-ondes. Différents taux de renfort ont été testés (2, 5 et 10%). Les matériaux élaborés ont été caractérisés par spectroscopie IR, DRX et ATD/ATG. 2% d'hydrotalcite s'est avéré être le taux de charge optimum pour l'obtention d'un nanomatériau.

Mots clés : nanomatériaux, nanocomposites, Hydrotalcite, biopolymères, cellulose.

Abstract:

The development of nanomaterials is recent and require a large multidisciplinary. Also, the production process and valorization of properties of these new materials are still emerging. The objective of this work is to synthesize a nano-biomaterial by introducing synthetic clay (Hydrotalcite HT) as nanofiller in a natural polymer matrix (microcrystalline cellulose MCC) previously dissolved in NaOH and urea solution, using the method of heating by microwaves. Different percentage of hydrotalcite (2, 5 and 10%) has been tested. The prepared materials were characterized by IR spectroscopy, XRD and DTA/TGA. 2% of Hydrotalcite is proved to be the optimum charge rate for obtaining a nanomaterial.

Key words: nanomaterials, nanocomposites, Hydrotalcite, biopolymers, cellulose.

1. Introduction

Ces dernières décennies les matériaux composites, constitués de matrice organique (polymère) et de renfort inorganique (argile naturelle ou synthétique), en particulier ceux de taille nanométrique, ont suscité beaucoup d'intérêts en raison de leurs propriétés améliorées par rapport aux matériaux conventionnels et de leurs potentialités d'applications dans divers domaines tels que l'agriculture, la médecine, le traitement de l'eau, la conservation et l'emballage des aliments, etc.

Les bionanomatériaux présentent en plus l'avantage de pouvoir se dégrader après leur utilisation sans aboutir à une augmentation de la teneur en CO_2 atmosphérique et sont donc respectueux de l'environnement.

Récemment, des polymères biodégradables et biocompatibles tels que le polycaprolactone (PCL), le chitosane et la cellulose [1, 2, 3], intéressent beaucoup de chercheurs car ils peuvent constituer des matrices pour l'élaboration de bionanomatériaux et ce pour des applications importantes dans l'industrie, l'environnement, la santé, etc.

Ainsi, plusieurs travaux se sont développés pour l'élaboration de nanomatériaux à matrice polymère et à renfort l'argile naturelle ou synthétique. C.D. Delhom et coll. [4] ont étudié la synthèse d'un nanocomposite cellulose à base de coton/argile montmorillonite pour son utilisation comme matériaux retardateur de flamme. Mahamudur Islam et coll. ont synthétisé un nanocomposite Hydroxyapatite carbonatée/cellulose pour la rétention de l'arsenic [5]. M. Modhur Borgohain et coll. ont préparé un nanocomposite polyéthylène glycol avec des nanoparticules d'Hydrotalcite pour l'élaboration d'un nouvel électrolyte solide [6]. Dans un autre travail,

Mahamudur Islam et coll. se sont intéressés à la synthèse assistée par micro-ondes du nanocomposite polycinnamide/oxyde mixte de Mg-Al et son application à l'élimination de l'arséniate du milieu aqueux [7]. Bao Yong-zhong et coll. ont étudié la stabilité thermique, l'émission de flamme et les propriétés mécaniques du nanocomposite poly(chlorure de vinyle)/Hydrotalcite modifié avec un phosphate d'alkyle (AP) [8].

Cependant, peu d'auteurs se sont intéressés à l'élaboration de nanomatériaux avec comme matrice la cellulose et comme renfort des Hydroxydes Doubles Lamellaires « HDLs ». Pour cette raison et motivé par les avantages qu'offrent ce type de composés, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'élaboration de nanomatériaux associant un biopolymère la cellulose avec une argile de synthèse l'Hydrotalcite.

La cellulose est une substance très abondante sur terre et représente plus de 50% de la biomasse. Elle est caractérisée par son caractère hydrophile, sa chiralité, sa biodégradabilité et sa large capacité d'être modifiée chimiquement [9].

Les HDLs sont constitués par un empilement de couches d'hydroxyde de métal chargées positivement $[M^{II}_x M^{III}_x (OH)_2]^{x+}$, séparées par des charges compensatrices $[A^{n-}_{x/n} \cdot m H_2O]^{x-}$, où M^{II} et M^{III} sont des cations métalliques divalents et trivalents, x est égal au rapport $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$, et A^{n-} est un anion échangeable de charge négative n . L'Hydrotalcite, qui fait partie de la famille de ces Hydroxydes Doubles Lamellaires « HDLs », malgré sa faible abondance naturelle peut être facilement obtenue par synthèse et dans un large domaine de composition.

Une hydrotalcite $MgAlCO_3$ de rapport $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$ a été synthétisée par co-précipitation à pH constant et une cellulose microcristalline (CMC) a été acquise du commerce. Les tests d'élaboration du nanomatériau composite ont été effectués par la méthode microonde en modifiant le % de renfort et les conditions d'activation par microonde (puissance du four, temps d'exposition aux ondes). Cette méthode est maintenant utilisée comme une technologie prometteuse pour la synthèse de nombreux nanocomposites [10]. Comparée au procédé hydrothermal, la synthèse par microondes présente l'avantage de réduire la durée de la réaction, de conduire à une petite taille de particules et d'obtenir des composés avec une grande pureté.

Les structures des nanocomposites élaborés avec différents pourcentages d'Hydrotalcite (2, 5, et 10%) ont été examinées. Les différents matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (DRX, IR, ATD/ATG).

2. Matériels et méthodes :

2.1. Matériels :

Une cellulose microcristalline (CMC) a été fournie par Sigma-Aldrich. Les sels des métaux ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) et ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) avec une teneur de 99%, l'hydroxyde de sodium sous forme de perle d'une teneur de 98% et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) d'une teneur 99.9% ont été fournis par le laboratoire LOBACHemie. L'urée d'une teneur de 99% a été fournie par CHEMICAL.

2.2. Synthèse de l'hydrotalcite Mg_2AlCO_3 ($Mg/Al=2$) :

L'Hydrotalcite $Mg/AlCO_3$ a été préparée par la méthode de coprécipitation. Une première solution aqueuse de sels de chlorures de magnésium et d'aluminium, définie par un rapport molaire $Mg/Al=2$ est obtenue en dissolvant 40,60 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et 24,14 de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 300 ml d'eau distillée. Une deuxième solution est préparée en dissolvant 2,12 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et 32 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 300 ml d'eau distillée. Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte, sous agitation magnétique, en maintenant le pH à une valeur basique (entre 10 et 11). La température est comprise durant toute l'addition entre 60 et 70°C. Le mélange est ensuite porté à reflux à 65°C pendant 17 heures afin de permettre la croissance des cristaux. Après retour à l'ambiante, le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée tiède jusqu'à élimination complète des chlorures excédentaires, puis, séché à l'étuve à 70°C pendant 15h.

2.3. Synthèse du nanocomposite CMC/HT (Mg_2AlCO_3):

L'élaboration du nanocomposite CMC-HT ($Mg/Al=2$), a été effectuée en utilisant le protocole de dispersion de charges argileuses (HT) dans le polymère (CMC). 8,14 g de cellulose microcristalline (CMC) ont été introduit dans une solution NaOH/urée/ H_2O ayant les proportions 28/48/320. L'ensemble a été ensuite agité pendant 12 heures puis refroidie à 5°C dans un réfrigérateur. Une quantité désirée de l'hydrotalcite HT ($Mg/Al=2$) synthétisée a été dispersée dans la solution de cellulose précédemment préparée. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant une nuit, traité dans un four domestique à microonde à une puissance et pendant un temps déterminés, puis centrifugé à 3000 tpm pendant 12 min. L'hydrogel obtenu est lavé avec un mélange en volume eau distillée/éthanol (50/50) et séché dans une étuve à 50°C

pendant 7 heures. Les pourcentages cellulose/Hydrocalcite (Mg/Al=2) pour les nanomatériaux élaborés sont 98/2, 95/5 et 90/10. Les solides obtenus sont notés : HT2, CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%.

Le contrôle des paramètres (temps de chauffe, puissance du four, taux du renfort,...) a été effectué.

2.4. Analyses :

Les composés obtenus ainsi que la cellulose utilisée, ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques (DRX, IR, ATD/ATG).

La diffraction des rayons X (DRX) a été acquise en mode réflexion en utilisant un appareil Philips PW 1800 (raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda=1,5418\text{\AA}$), disponible dans notre laboratoire. Les spectres des différents échantillons ont été enregistrés dans un domaine en 2θ compris entre 5° - 70° avec un incrément angulaire de $0,04$.

L'analyse infra-rouge a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) de type JASCO 4000, muni d'un détecteur (TGS) et d'une source en céramique, séparés par système optique utilisant un interféromètre de Michelson. Les échantillons dilués dans KBr sont pressés et les pastilles obtenues sont exposées au faisceau IR. Les spectres correspondant sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} (Résolution : 4 cm^{-1} , Intensité initiale de faisceau : 22000).

Les analyses thermique différentielle ATD et thermogravimétrie ATG, ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Shimadzu TA-60, en opérant sous air. L'augmentation linéaire de la température est faite avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3. Résultats et discussion:

3.1. Etude par DRX :

Les spectres DRX de la cellulose utilisée, de l'Hydrocalcite synthétisée HT2 et des matériaux composites élaborés CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10% sont reportés sur la Figure 1.

Le diffractogramme de HT2 montre la présence de l'ensemble des raies (00l) généralement rencontrées dans les composés à structure lamellaire [11]. Ces raies sont fines et bien résolues, ce qui indique que le composé obtenu présente une phase Hydrocalcite pure et bien cristallisée. Le spectre DRX de la cellulose présente trois raies situées à $2\theta=15,3^\circ$; $22,4^\circ$ et $34,6^\circ$. La raie à $2\theta=15,3^\circ$ correspond à la diffraction du plan (110) de la cellulose amorphe, celles à $2\theta=22,4^\circ$ et $34,6^\circ$ correspondent respectivement aux diffractions des plans (002) et (004) et sont attribuées à la forme cristalline de la cellulose comme il a été observé par Uma Maheswari et coll. et par Haibo Zhao et coll. lors de l'analyse par DRX des microfibrilles de cellulose extraite [12, 13].

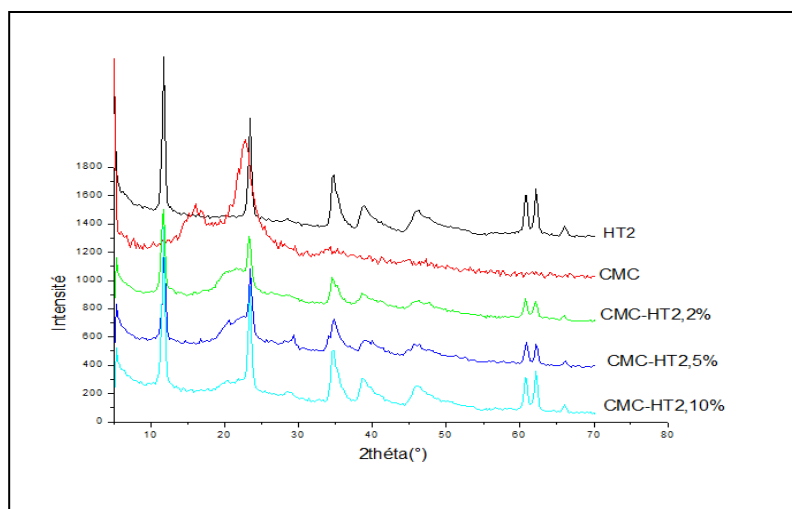


Figure 1: Diffractogrammes de la cellulose CMC, de l'hydrocalcite HT2 et des nanocomposites (CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%).

Les diffractogrammes des composés CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%, présentent tous, en plus des raies caractéristiques de la phase Hydrocalcite, une raie supplémentaire large se chevauchant en partie avec la raie (006) de l'Hydrocalcite, située à $2\theta=21,4^\circ$, elle correspond à la raie la plus intense de la cellulose cristalline (Fig.1). Cette raie diminue beaucoup en intensité pour le composite à 10% de renfort (CMC-HT2.10%). Pour les échantillons CMC-HT2.5% et CMC-HT2.10%, on observe une raie de faible intensité à $2\theta=29^\circ$ qui peut être due à la formation d'une autre phase lorsque le taux de charge augmente. Dans tous les cas, on observe la disparition de la raie vers $2\theta=15^\circ$ (Fig.1) correspondant à la forme amorphe de la cellulose, ce qui laisse penser que pour les composites élaborés, la cellulose se trouve dans une forme ordonnée.

La diminution de l'intensité du pic de diffraction à $2\theta=22,5^\circ$, qui correspond à la cellulose cristalline [12], observée pour le matériau CMC-HT2.10%, peut être due qu'un taux de renfort élevé fait diminuer la cristallinité de la cellulose, comme il a été observé par Ming-Guo Ma et Coll., lors de la synthèse du nanocomposite cellulose/ CaCO_3 par microonde dans le liquide ionique comme solvant, pour l'évaluation de l'activité biologique de ce matériau [14].

Les valeurs des angles θ relatifs aux raies (003) et (110), les distances réticulaires calculées à partir de la loi de Bragg ($2d\sin\theta=n\lambda$) ainsi que les paramètres de maille ($c=3*d_{003}$ et $a=2*d_{110}$) des échantillons HT2, CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%, sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Distances réticulaires et paramètres de maille c et a des échantillons HT2, CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5% et CMC-HT2.10%.

Echantillons	Thêta raie (003) (°)	Thêta raie (110) (°)	$d_{(003)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	c (Å)	a (Å)
HT2	5,74	30,28	7,71	1,529	23,12	3,059
CCM-HT2.2%	5,72	30,30	7,73	1,528	23,20	3,057
CCM-HT2.5%	5,80	30,40	7,63	1,524	22,88	3,048
CMC-HT2.10%	5,76	30,30	7,68	1,528	23,04	3,057

On observe pour les matériaux composites CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%, que les paramètres de maille a et c restent pratiquement inchangés par rapport au composé de départ HT2, ce qui indique que la structure Hydrocalcite est conservée. D'autre part, comme la phase cellulose est aussi présente, on peut déduire que tous les échantillons, se composent d'une phase mixte constituée de la cellulose microcristalline et de l'hydrocalcite. Ce résultat est en accord avec les travaux de Mahamudur Islam et coll., lors de la synthèse par micro-ondes de nanocomposites cellulose/Hydroxyapatite carbonatée (CCHA) [5], qui montrent que le spectre DRX du nanocomposite présente, en plus des raies caractéristiques de la structure Hydroxyapatite cristallisée dans un système hexagonal, deux autres raies à $2\theta = 19,9^\circ$ et $21,6^\circ$ attribuées à la cellulose [13].

La taille moyenne des particules est calculée à l'aide de la loi de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{(L^2 - l^2)} \cdot \cos\theta}$$

Avec : $\lambda=1,5418\text{Å}$ (raie $K\alpha$ du cuivre), θ = angle de diffraction de la raie (003), k : facteur de correction ($k=0,89$), L = largeur à mi-hauteur de la raie (003) (en °) et $l = 0,133^\circ$ (lame de mica).

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Tailles moyennes des particules relatives à la raie (003) des échantillons HT2, CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%.

Composé	L (°)	Thêta (°)	D (nm)
HT2	0,447	5,80	18,71
CMC-HT2.2%	0,373	5,81	22,91
CMC-HT2.5%	0,373	5,85	22,91
CMC-HT2.10%	0,375	5,85	22,91

D'après ces valeurs, on constate que pour tous les matériaux composites, les particules Hydrocalcite sont de taille nanométrique malgré une légère augmentation par rapport à HT2. Cette augmentation, peut être liée à la présence de l'urée lors de la dispersion de l'Hydrocalcite dans la solution alcaline de cellulose, comme il a été constaté par Erwan GÉRAUD, lors de la synthèse de l'Hydrocalcite MgAlCO_3 par la méthode d'urée [15]. Par cette méthode, il a été montré que les espèces de décomposition de l'urée (carbonates et hydroxydes) conduisent à l'obtention de solide poreux bien cristallisé avec des particules de grande taille [15].

3.2. Etude par spectroscopie IR :

Les spectres infra-rouge de HT2, de la cellulose CMC et des matériaux composites CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%, sont donnés sur les figures 2 et 3.

Le spectre de HT2 est caractéristique de la structure Hydrotalcite $MgAlCO_3$ [11]. Les principales bandes et leurs attributions sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Principales bandes de l'hydrotalcite HT2 et leurs attributions.

	1100–400 cm^{-1}					
ν (cm^{-1})	3457	637	1370; 950	783; 663	555	445
Attributions	$\nu_{as}(OH)$	$\delta(H_2O)$	$\nu_{as}; \nu_s(CO_3)$	$\delta(OH)$	$\nu(M-O)$	$\nu(M-O-M)$

Les spectres IR des composites CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%, présentent tous des bandes caractéristiques de l'Hydrotalcite et de la cellulose (Fig.3).

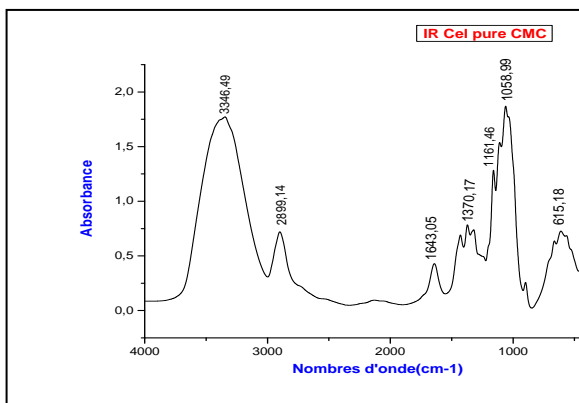


Figure 2 : Spectre IR de la cellulose microcristalline

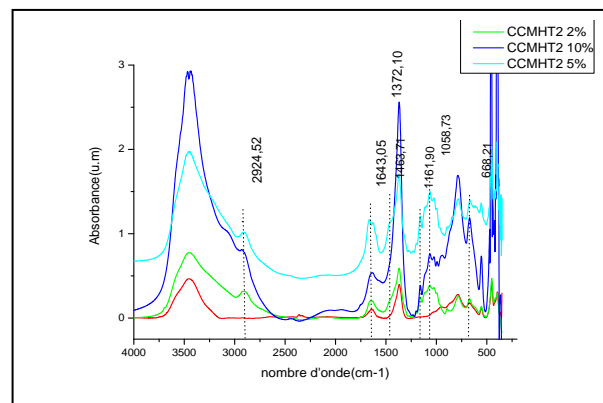


Figure 3 : Spectres IR de HT2, CMC HT2.2%, CMC-HT2.5% et CMC-HT2.10%

On note, pour les matériaux composites, la présence de la bande vers 3400 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons OH. Cette bande est augmentée d'intensité, en fonction du taux de renfort, par rapport à HT2 seule, parce qu'elle couvre à la fois la bande OH des groupements hydroxyles des couches de type brucite de l'Hydrotalcite et la vibration d'élongation des liaisons O-H des fonctions alcools de la cellulose [16]. De même, les bandes vers 1370 et 950 cm^{-1} , associées aux carbonates, augmentent en intensité pour les matériaux composites par rapport à HT2, probablement à cause des espèces carbonates provenant de la solution d'urée, en accord avec l'augmentation de la taille de leurs particules observée aux RX.

Les bandes d'absorption situées vers 2924 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} , observées sur les spectres de CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%, sont respectivement associées à la vibration d'élongation C-H dans la cellulose [17, 18] et aux vibrations d'élongation anti-symétriques de la liaison glycosidique C-O-C [19]. La présence du groupement C-H est appuyée par la bande de vibration vers 1460 cm^{-1} , comme il a été cité par Mazhar Ul-Islam et coll. lors de la préparation du composite cellulose-bactérienne/montmorillonite, pour des applications médicales [20].

Toutes ces observations appuient l'hypothèse de la dispersion des nanoparticules d'Hydrotalcite dans la matrice cellulose et confirment donc la formation du nanocomposite par l'existence de phase mixte HT-CMC comme il a été constaté dans l'analyse par diffraction aux rayons X.

Les bandes de vibration C-H diminuent en intensité pour CMC-HT2.5%, et de façon prononcée pour CMC-HT2.10%, comme le montre le rapport des intensités de la bande d'élongation de la liaison C-H du squelette cellulosique et de la bande de vibration des groupements hydroxyles I_{VC-H}/I_{VO-H} (Fig.4). La valeur de ce rapport étant la plus élevée pour CMC-HT2.2%, ce qui laisse envisager qu'avec un taux de 2% de renfort, il y aurait une forte interaction entre les particules Hydrotalcite et la matrice cellulose conduisant ainsi à un nanocomposite bien structuré. Ce résultat peut être comparé aux travaux de Bao Yong-zhong et coll. qui ont observés que les nanocomposites P.V.C/Hydrotalcite avec 2,5% et 5,3% de charge présentent des propriétés améliorées en terme de stabilité thermique et d'émission de flamme) [8].

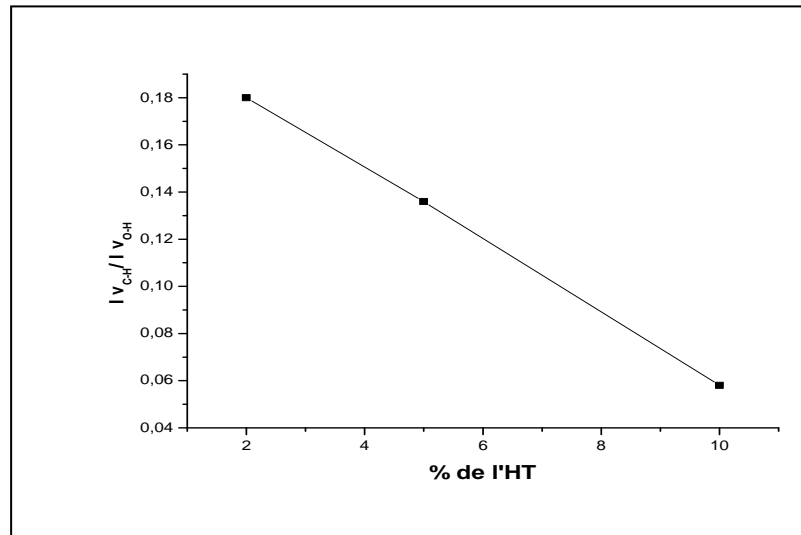


Figure 4 : Variation du rapport d'intensité $I_{V_{CH}}/I_{V_{O-H}}$ en fonction du pourcentage d'Hydrotalcite.

3.3. Etude thermogravimétrique :

En parallèle des analyses par DRX et IR, il a été intéressant de voir la stabilité thermique de ces matériaux par analyse thermogravimétrique.

Les thermogrammes des échantillons CMC, HT2, CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10%, sont donnés sur la Figure 5.

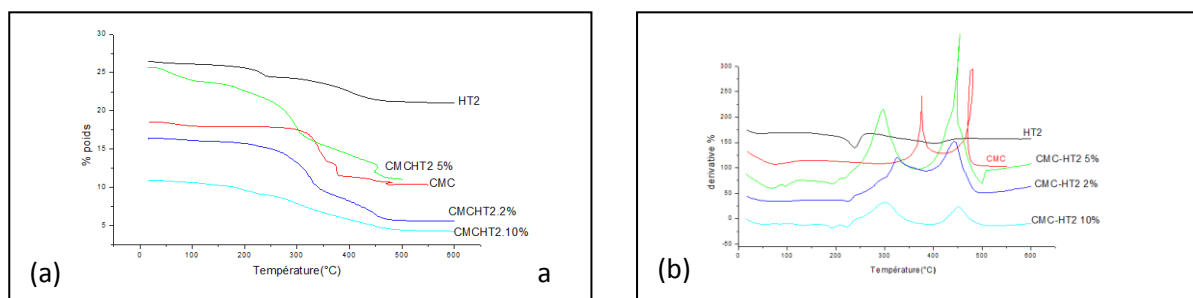


Figure 5 : Spectres ATG (a)/ATD (b) de CMC, HT2, CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5% et CMC- HT2.10%.

Les pertes de masse et les températures aux maximums des pics ATD sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Pertes de masse et les maximums de températures des pics.

Echantillon	Températures (°C)							Δ m (%)							
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	Δm ₁	Δm ₂	Δm ₃	Δm ₄	Δm ₅	Δm ₆	Δm ₇	Δm _T
HT2	43,5	238,4	401,9					1,5	11,2	23,3					36,0
CMC	75,8	375,4	479,1					5,6	55,7	9,2					70,5
CMC-HT2 2%	82,6	224,6	325,9	442,8				2,7	3,6	25,7	19,5				51,5
CMC-HT2 5%	68,7	95,4	191,9	217,6	296,2	454,6		5,8	2,1	3,5	2,9	2,6	31,1	12,8	61,1
CMC-HT2 10%	84,7	135,6	192,8	209,5	222,7	300,7	451	0,9	2,5	5,9	4,7	3,9	25,3	11,4	54,6

Le traitement thermique de l'Hydrotalcite conduit à une perte de masse qui se fait en trois étapes. La première étape correspond au départ de l'eau adsorbée sur les faces externes des cristaux (pic de faible intensité vers 43°C, Δm=1,5%). La deuxième étape (pic vers 238°C) est attribuée à l'élimination des molécules d'eau situées dans le domaine interfoliaire (Δm=11,2%). Dans la troisième étape, il y a départ de CO₂ par décarboxylation des anions de compensation et des molécules d'eau par déhydroxylation des feuillettes (Δm=23,3%). Elle donne lieu au pic situé vers 402°C. La perte de masse totale à 600°C est de l'ordre de 36%.

Le thermogramme de la cellulose utilisée montre un pic endothermique situé à 75,8°C ($\Delta m \approx 6\%$), correspondant à l'élimination des molécules d'eau physisorbées, et deux autres pics exothermiques de cristallisation situés à 375,4°C et 479,1°C dont les pertes en masse sont respectivement 55,7% et 9,2%, attribués à la dégradation de la cellulose [5].

Les thermogrammes des nanocomposites présentent des pics caractéristiques de l'Hydrotalcite et de la cellulose, avec des températures et des pertes en masse modifiées, confirmant ainsi les résultats obtenus par DRX et IR à savoir la formation de phase hybride.

Pour tous les composites, on observe la disparition du pic vers 400°C correspondant au départ des molécules d'eau par déhydroxylation et des carbonates, ce qui laisse penser que ces espèces sont plus liées dans les nanomatériaux. Cependant, les thermogrammes des composites à 5% et 10% d'Hydrotalcite présentent, en plus, d'autres pics endothermiques situés respectivement à 95,4° et 191,9°C et 135,6°, 192,8° et 222,7°C, et qui peuvent être dus à l'élimination d'autres espèces formées pour des taux élevés de renfort. Ceci peut être relié à la présence des phases supplémentaires observées par DRX pour ces deux solides.

Les deux pics exothermiques observés vers 300 et 450°C sur les thermogrammes des nanomatériaux (Fig.5), correspondent à la dégradation de la cellulose dans le composite, comme il a été observé par M. Islam et coll. pour le nanocomposite cellulose/Hydroxyapatite carbonatée et pour lequel ces auteurs ont attribué le pic exothermique à 350°C à la dégradation de la cellulose dans le matériau composite [5]. Cette dégradation se fait à des températures inférieures à celles obtenues pour la cellulose seule (Tableau 5). L'addition des particules d'argile a modifié la structure de la cellulose comme il a été observé par DRX (disparition de la phase amorphe) et donc il est possible que cette modification de la structure de la cellulose influence sur les températures de dégradation du nanocomposite. De même, on note que la perte en masse totale pour chacun des échantillons CMC-HT2.2%, CMC-HT2.5%, CMC-HT2.10% est inférieure à celle de la cellulose seule, ce qui veut dire que les espèces vaporisables se trouvent plus liées dans les matériaux composites.

3.4. Etude de l'influence du traitement par microonde

- Influence de la durée du traitement :

L'influence de ce paramètre a été effectuée sur le composé CMC-HT2.5%, en traitant la solution d'Hydrotalcite et de cellulose par microonde pendant 3, 6 et 12 min. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par IR. Sur leurs spectres infra-rouge, on a relevé les intensités des bandes de vibration des liaisons C-H et O-H. Le rapport $I_{V_{C-H}}/I_{V_{O-H}}$ en fonction du temps de chauffe est donné sur la figure 6.

On note que ce rapport diminue avec le temps de chauffe, donc le temps optimal d'attaque par microonde est de 3 min.

- Influence de la puissance du four :

Avec l'échantillon CMC-HT2 5%, on a fait varier la température ou la puissance de four (350 et 750 W) en fixant le temps à 3 min. Les matériaux obtenus ont été analysés par IR. L'examen de leurs spectres IR (Fig.7) montre clairement le développement de la bande de vibration V_{C-H} caractéristique de la présence de la phase cellulose. En effet, le rapport $I_{V_{C-H}}/I_{V_{O-H}}$ passe de 0,18 à 0,07 lorsque la puissance de chauffe varie de 350 à 750 W.

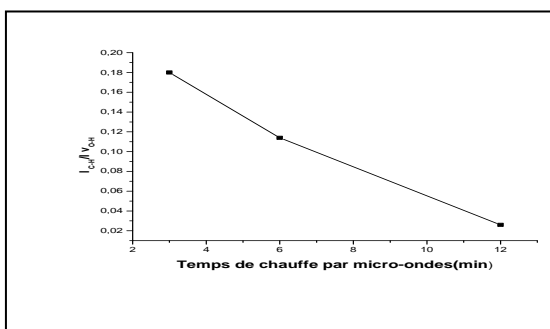


Figure 6 : Evolution du rapport $I_{V_{C-H}}/I_{V_{O-H}}$ en fonction du temps de chauffe pour CMC-HT2.5%.

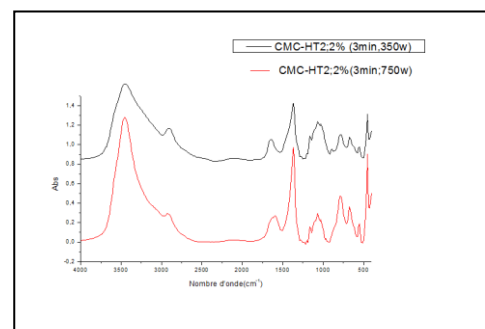


Figure 7 : Spectres IR de CMC-HT2.5% traité par microonde à 350 et 750 W.

A la lumière de ces résultats, un temps de 3 min et une puissance de 350 W ont été retenus comme paramètres optimaux, lors du traitement par microonde, pour l'élaboration des nanocomposites objet de cette étude.

Conclusion :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un nanomatériau en prenant comme matrice un polymère naturel et comme renfort une argile synthétique. L'argile choisie est une Hydrotalcite $MgAlCO_3$ de rapport $Mg/Al=2$ et le polymère en question est une cellulose microcristalline CMC. La méthode utilisée consiste à disperser l'Hydrotalcite synthétisée dans une solution de cellulose/NaOH/urée suivie d'une activation par microonde. Les influences du taux de renfort (2%, 5% et 10% d'Hydrotalcite), de la durée de chauffe et de la puissance du four ont été examinées. Les matériaux de départ et les nanocomposites élaborés ont été caractérisés par DRX, IR et ATD/ATG. Il en ressort que :

- L'Hydrotalcite synthétisée est pure et bien cristallisée ;
- Le nanocomposite élaboré est constitué de la phase Hydrotalcite et de la phase cellulose sous sa forme cristalline ;
- Le % de l'Hydrotalcite dispersée dans la matrice polymère influence sur la synthèse du matériau composite. 2% représente le meilleur taux de renfort ;
- Un traitement par microonde pendant 3 minutes à 350 Watt avec 2% d'Hydrotalcite Mg_2AlCO_3 de rapport $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$, représente la condition optimale d'élaboration du nanomatériau CMC-HT.

Références

1. Li X., Xie Yuan J. X., Xia Y., *Langmuir*, 24 (2008) 14145-14150.
2. Chiang M.-F. , Wu T.-M. , *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 110-115.
3. Grafahrend D., Heffels K.-H. , bière MV, Gasteier P., Moller M., Boehm G., Dalton PD, *J. Groll, Nat. Mater.* 10 (2011) 67-73.
4. Delhom C. D., White Ghoorahoo L. A., Pang S. S, *Composites* 41 (2010) 475-481.
5. Islam M., Chandra Mishra P., Patel R., *J. of Hazardous Materials* 189 (2011) 755-765.
6. Modhur Borgohain M., Joykumar T., Bhat S.V., *Solid State Ionics* 181 (2010) 964-970.
7. Islam M., Chandra Mishra P., Patel R., *Chemical Engineering Journal* 230 (2013) 48-58.
8. Yong-zhong B., Zhi-ming H., Shen-xing L., Zhi-xue W., *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 448-455.
9. Klemm D., Heublein B., Fink HP, Bohn A., *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005) 3358-3393.
10. Jia N., Li S. M., Zhu J. F., Ma M. G., Xu F., Wang B., Sun R.C., *Materials Letters* 64 (2010) 2223-2225.
11. Cavani F., Trifirb F., Vaccari A., *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.
12. Uma Maheswari C., Obi Reddy K., Muzenda E., Guduri B.R., Varada Rajulu A., *Biomass and Bioenergy*, 46 (2012) 555-563.
13. Zhao H., Holladay J.E., Hun Kwak J., Conrad Zhang Z., *J Phys. Chem.* 111(2007), 5295-5300.
14. Guo Ma M., Dong Y., -Hua Fu L., -Ming Li S., -Cang Sun R., *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 1669-1676.
15. Erwan GÉRAUD, thèse : Elaboration et caractérisation de Matrices Hydroxydes Doubles Lamellaires Macroporeuses (2012).
16. Sain M., Panthapulakkal S., *Industrial Crops and Products* 23 (2006) 1-8.
17. Alemdar A., Sain M., *Bioresource Technology* 99 (2008) 1664-1671.
18. Kaushik A., Singh M., *Carbohydrate Research*, 346 (2011) 76-85.
19. He Q., Huang Z., Liu Y., Chen W., Xu T., *Materials Letters* 61 (2007) 41-143.
20. Ul-Islama M., Khana T., Kon Parka J., *Carbohydrate Polymers* 89 (2012) 1189-1197.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>