

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 41708

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : LAFRAD Fatima

Ecole doctorale : **SMRE (104)**

Laboratoire : **LASIR (UMR 8516)**

Discipline : **physico-chimie**

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : IDRISSE Abdenacer, TASSAING Thierry
- Rapporteurs : KISELEV Michael, DESMEDT Arnaud.
- Examineurs : Guy BUNTINX, Oleg KALUGIN, Bertrand CHAZALLON.

SOUTENANCE : (le 19 Mars 2015, à 10h00, Amphi CERLA)

TITRE DE LA THESE :

Etude de la dissolution et de la fonctionnalisation de la cellulose dans les mélanges co-solvant/ fluides sous et supercritiques

RESUME :

La cellulose est le biopolymère le plus abondant et le plus renouvelable sur terre. De nos jours, cette dernière présente un intérêt grandissant pour la recherche dans des domaines variés tel que le papier, le textile ou encore la science des matériaux. Toute fois, la rigidité de la chaîne cellulosique et les interactions liaisons hydrogène inter et intramoléculaires très fortes ne permettent pas de solubiliser la cellulose. Actuellement, les solvants utilisés sont toxiques, polluants et leur coût de production est trop élevé. Parmi les solutions alternatives à ces solvants, on trouve les fluides supercritiques. Ces derniers sont peu toxiques et facilement recyclables.

Ce travail de thèse présente une étude détaillée de la dissolution et de la fonctionnalisation de la cellulose dans les mélanges co-solvant/fluides sous et supercritiques. Plusieurs fluides ont été utilisés, notamment les mélanges supercritiques d'acétone/CO₂ et d'éthanol/CO₂, urée/CO₂, l'eau sous critique, ainsi que les mélanges 1,8-Diazabicycloundec-7-ène (DBU)/CO₂ et méthanol/DBU/CO₂.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier les interactions intermoléculaires dans les mélanges supercritiques d'acétone/CO₂ et d'éthanol/CO₂, à des différentes fractions molaires, dans un large domaine de température. Des calculs par dynamique moléculaires couplés à des mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisés pour comprendre les interactions liaisons hydrogènes dans l'eau sous et supercritique.

Des suivis cinétiques in-situ par spectroscopie infrarouge pour optimiser la dissolution de la cellulose dans plusieurs solvants dans les conditions sous et supercritiques, ont été réalisés. Nous n'avons pas trouvé de signature spectrale de la dissolution de la cellulose dans les mélanges acétone/CO₂ et éthanol/CO₂. Par contre, la cellulose s'est transformée en cellulose carbamate dans le milieu urée/CO₂ supercritique. Par ailleurs, les photographies MEB de la cellulose traitée dans les liquides ioniques commutables préparés à partir du DBU/CO₂ sous critique ou DBU/méthanol/CO₂ sous critique, montrent une modification de la morphologie de la cellulose. Plusieurs techniques spectroscopiques ont été utilisées dans cette étude (l'infrarouge en transmission ou en ATR, la CP/MAS RMN de solide, le MEB). Les calculs de chimie quantique sur des configurations modèles formées par le CO₂, le DBU et le Cellobiose (comme modèle de la cellulose), nous ont permis de proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction de la cellulose dans le mélange DBU/CO₂.