

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

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département des Sciences de la Matière



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

FILIERE : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé :

*Microcristalline cellulose à partir des nouvelles
fibres naturelles (Isolation et caractérisation)*

Réalisé par :

Rouabah Maroua Soundos

Soutenu le : 23/06/2024

Devant les jurys :

Président : M.HAMLA	MCA	Université de Bordj Bou Arreridj
Encadreur : M.BEDREDDINE	MAB	Université de Bordj Bou Arreridj
Co Encadreur : A.HACHAICHI	MAB	Université de Bordj Bou Arreridj
Examineur 1 : A.SAIAD	MCB	Université de Bordj Bou Arreridj
Examineur 2 : H.BELAGRA	MAB	Université de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements :

En premier lieu on remercie **le bon dieu** de m'avoir donné la force et la volonté pour finaliser ce travail.

On adresse mes plus vifs remerciements à **mes parents**, pour tous les efforts et sacrifices qu'ils ont fait afin de nous voir réussir.

Tout d'abord, on tient à remercier très chaleureusement **Mme M.Badreddine**, pour l'intérêt qu'elle a accordé à mon travail, pour ses compétences, sa patience et surtout ses bonnes qualités humaines.

Je remercie également mon Co – encadreur **Mme A.Hchaichi** pour sa disponibilité, son encouragement tout au long de cette recherche et sa confiance qu'il m'a accordée. J'ai bien apprécié l'autonomie qu'il m'a accordée et ses précieux conseils qui ont contribué à améliorer la qualité de ce travail.

Je remercie également profondément **Mme M.Hamla** le chef département de sciences de la matière, pour sa gentillesse et tout son aide pendant le cursus universitaire.

C'est une femme au grand cœur, toujours présent à l'écoute.

On remercie aussi **les membres des jurys Mme A.Saiad et Mme H.Belagra** et bien sur tous **les ingénieurs et techniciens** du laboratoire de chimie analytique et matériaux de l'université de Bordj Bou Arréridj

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous **mes proches et amis**, qui m'ont toujours soutenus et encouragés au cours de la réalisation de ce travail.

Enfin je remercie tous **les enseignants** du département de sciences de la matière de l'université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj.

J'espérons bien que ce modeste effort concrétisé dans le contenu de ce mémoire sera utile pour toutes personnes et pour toutes recherches.

Merci à tous et à toutes.

Dédicace :

**«Ce n'est pas grave de tomber. Ce qui est important, c'est la vitesse
à laquelle tu te relèves»**

Avec l'aide de Dieu le tout puissant.

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents biens aimés,
Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et pour tout leur sacrifice pour moi
conférer une meilleure vie*

Que Dieu les garde pour moi. « Que dieu les protège »

*A mon très cher père, Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne
sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la
responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Ta
patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien
indispensable que tu as toujours su m'apporter. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que
je serai demain.*

*Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te
protège de tout mal.*

*A ma très chère mère pour ton soutien et ton réconfort pendant toutes ces années d'études.
Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. En ce jour mémorable, pour moi
ainsi que pour toi, Je vous dédie aujourd'hui ma réussite.*

*Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à
mon tour.*

A mes très chers frères : Mohamed Abd El Basset, Sif Addinne,

*À la personne qui m'a compris et m'a remonté le moral pour compléter ma carrière
universitaire, mon frère Nacreddine*

A ma très chères sœurs : Sirine

A toute ma familles : Rouabah et Ayas

**A tous mes amis et mes collègues : Ines, Khawla, khouloud, Ilham, Manal, Nessrine, Amina,
Imene**

Et à toutes personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Soundos Roua.



Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des schémas	
Introduction générale	1

Chapitre I *Aperçu bibliographique*

I.1 Introduction	3
I.2 Les fibres lignocellulosique	4
I.2.1 Classification des fibres lignocellulosiques	4
I.2.2 Structure et composition des fibres celluloses.....	4
I.3 La cellulose	6
I.4 Les Propriétés physico-chimiques de cellulose	7
I.5 Extraction de cellulose	7
I.6 Les types de cellulose	8
I.7 Micro cristallin cellulose (MCC)	9
I.7.1 Définition de la Microcristallin de cellulose (MCC).....	9
I.7.2 Isolation de la Microcristallin de cellulose (MCC).....	11
I.7.3 Applications actuelles de cellulose microcristalline.....	11

Chapitre II *Matériaux utilisés et techniques de caractérisation*

II.1 Objectif	13
II.2 Présentations des matériaux et réactifs utilisés	13
II.2.1 Les fibres végétales	13
II.2.2 Produits chimique	15
II.3 Préparations des poudres MCC	15
II.3.1 Préparation des fibres	15
II.3.2 Extraction de la Microcristallin cellulose (MCC)	17
a) Prétraitement de fibres.....	17
b) Traitement alcalin par NaOH	17
c) Blanchiment par NaClO.....	18
d) Hydrolyse par l'acide Chlorhydrique HCl.....	18
II.4 Techniques de caractérisation	20

Sommaire

II.4.1 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IR	20
II.4.2 Diffraction des Rayons-X.....	21

Chapitre III

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

III.1 Analyse structurale par IRTF.....	22
III.2 Microstructure des fibres	32
Conclusion.....	36
Perspectives.....	37
Références bibliographiques.....	38

Liste des abréviations

µm : Micromètre

Ad : Arundo donax

DRX : Diffraction des Rayons-X

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

g : Gramme

Go : Grignons d'olives

h : Heur

HCl : l'acide Chlorhydrique

MCC : Microcristalline Cellulose

NaClO : l'hypochlorite de sodium

NaOH : L'hydroxyde de sodium

Po : Pulicaria Odora

Sj : Spartium junseum

Liste des tableaux

Tableau I.1 Compositions des fibres végétales.....	5
Tableau I.2 Propriétés physico-chimiques de la cellulose.....	7
Tableau I.3. Les progrès récents dans l'application du MCC dans différents domaine...	12
Tableau II.1 La liste des produits chimiques utilisés.....	15
Tableau III.1. Fonctions chimiques des bandes d'absorption d'un spectre IRTF d'une fibre ligno-cellulosique.....	22

Liste des figures

Figure I.1 Structure hiérarchique de la cellulose.....	6
Figure II.1 Plantes utilisées: (a) <i>Spartium junseum</i> Sj, (b) <i>Arundo donax</i> Ad, (c) <i>Pulicaria Odora</i> Po, Grignons d'olives Go (d).....	14
Figure II.2 L'appareil de Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IR.....	20
Figure II.3 L'appareil de diffraction des rayons X.....	21
Figure III.1 Spectre IRTF des fibres de l' <i>Arundo donax</i> (Ad) (a) non traitée.....	23
Figure III.2 Spectre IRTF des fibres de l' <i>Arundo donax</i> (Ad) (b) après traitement alcalin.	23
Figure III.3 Spectre IRTF des fibres de l' <i>Arundo donax</i> (Ad) (c) après blanchiment.....	24
Figure III.4 Spectre IRTF des fibres de l' <i>Arundo donax</i> (Ad) (d) MCC après hydrolyse acide.....	24
Figure III.5 Spectre IRTF des fibres grignon d'olive (GO) (a) non traitée.....	25
Figure III.6 Spectre IRTF des fibres grignon d'olive (GO) (b) après traitement alcalin.....	25
Figure III.7 Spectre IRTF des fibres grignon d'olive (GO) (c) après blanchiment.....	26
Figure III.8 Spectre IRTF des fibres grignon d'olive (GO) (d) MCC après hydrolyse acide.....	26
Figure III.9 Spectre IRTF des fibres Genêt d'Espagne (<i>Sj Spartium junseum</i>) (a) non traitée.....	27
Figure III.10 Spectre IRTF des fibres Genêt d'Espagne (<i>Sj Spartium junseum</i>) (b) après traitement alcalin.....	27
Figure III.11 Spectre IRTF des fibres Genêt d'Espagne (<i>Sj Spartium junseum</i>) (c) après blanchiment.....	28

Figure III.12 Spectre IRTF des fibres Genêt d'Espagne (<i>Sj Spartium junseum</i>) (d) MCC après hydrolyse acide.....	28
Figure III.13 Spectre IRTF des fibres Pulicaria Odora <i>Po</i> brutes (a) non traitée.....	29
Figure III.14 Spectre IRTF des fibres Pulicaria Odora <i>Po</i> (b) après traitement alcalin....	29
Figure III.15 Spectre IRTF des fibres Pulicaria Odora <i>Po</i> (c) après blanchiment	30
Figure III.16 Spectre IRTF des fibres Pulicaria Odora <i>Po</i> (d) MCC après hydrolyse acide.....	30
Figure III.17 Diffractogramme RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) (a) non traitée.....	32
Figure III.18 Diffractogramme RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) (b) après traitement alcalin.....	33
Figure III.19 Diffractogramme RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) (c) après blanchiment.....	33
Figure III.20 Diffractogramme RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) (d) MCC après hydrolyse acide.....	34

Liste des schémas

Schéma I.1 Les différentes sources de la cellulose.....	3
Schéma I.2 Classification des fibres végétales.....	4
Schéma I.3 Représentation schématique d'une fibre lignocellulosique.....	5
Schéma I.4 Schéma illustrant les méthodes d'extractions des différents types de cellulose.....	8
Schéma. I.5. Schéma représente la séparation de la cellulose microcristalline pendant l'hydrolyse acide.....	10
Schéma I.6 Schéma illustrant la technique d'isolation de la cellulose microcristalline à partir de fibres lignocellulosiques.....	11
Schéma II.1 Schéma représenté les étapes de la préparation des fibres.....	16
Schéma II.2 Schéma représente les étapes d'extraction de cellulose microcristallin (MCC).....	19

Introduction générale

Tout début dans le monde mène à une surprise ou à une méprise.

-Jean-Napoléon Vernier-

-Jean-Napoléon Vernier-

Tout début dans le monde mène à une surprise ou à une méprise.

Introduction générale

En raison des normes environnementales actuelles, il est impératif pour les chercheurs et les industriels de développer de nouvelles approches afin de répondre aux exigences du développement durable. Dans le domaine des matériaux, cette démarche se traduit par la recherche de solutions pour remplacer à court terme les matériaux toxiques ou non dégradables issus de la pétrochimie par des matériaux biosourcés. Ces derniers doivent posséder des propriétés au moins aussi performantes, ce qui explique l'intérêt croissant accordé aux biopolymères.

Les fibres végétales sont des matériaux composites naturels constitués principalement de trois biopolymères : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, avec une teneur pouvant atteindre 50 % de cellulose semi-cristalline rigide, incorporée dans des hémicelluloses amorphes et de la lignine [1,2].

La cellulose a été largement utilisée comme matière première et suscite un intérêt croissant pour sa forme récente : la "microcellulose", notamment la cellulose microcristalline (MCC). Ces microfibrilles sont extraites de la biomasse lignocellulosique à travers diverses méthodes d'extraction, regroupées en techniques biologiques, chimiques, physiques et thermiques. [3,4].

La cellulose microcristalline (MCC) est issue de la dépolymérisation de la cellulose, obtenue par hydrolyse acide. Elle se caractérise généralement par une longueur supérieure à 1 μm et un diamètre compris entre 50 et 300 μm , et présente des propriétés physiques remarquables telles que la stabilité thermique, une capacité de renforcement exceptionnelle et une biocompatibilité. Ces caractéristiques en font un matériau largement utilisé dans la fabrication de papier et comme charge dans les matériaux composites. La stabilité thermique, la taille des particules et la capacité de renforcement de la MCC sont fortement influencées par les propriétés de la matière première et les conditions de traitement, notamment la concentration en acides, le type d'acide, les conditions d'hydrolyse et les réactions de prétraitement [5- 7].

Le but de ce mémoire est d'étudier et de réaliser l'extraction de la cellulose microcristalline à partir de différentes fibres végétales, à savoir le *Spartium junceum* (Sj), l'*Arundo donax* (Ad), le *Pulicaria Odora* (Po) et les grignons d'olives (Go).

La structure de ce mémoire se traduit par la démarche suivante :

Le premier chapitre ; se concentre sur une revue bibliographique des fibres végétales lignocellulosiques, en examinant leurs structures, compositions, ainsi que la structure de la cellulose, ses types, sa réactivité, et bien entendu, les techniques d'extraction, notamment celle de la cellulose microcristalline (MCC).

Le deuxième chapitre ; décrit les produits et les techniques expérimentales utilisés tout au long de cette étude.

Le dernier chapitre ; présente les discussions sur les différents résultats expérimentaux obtenus.

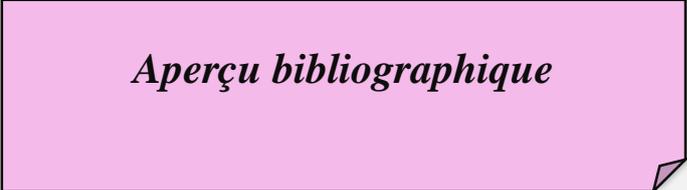
Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume succinctement les différents résultats et aborde les perspectives de ce travail.



Chapitre 1



Chapitre 1



Aperçu bibliographique

I.1 Introduction

La cellulose est la principale ressource issue de la biomasse, et la macromolécule la plus abondante de notre environnement. Elle est le constituant majoritaire des parois des cellules végétales des plantes terrestres.

La cellulose peut être extraite d'une grande variété de sources, comme les fibres végétales (lin, chanvre, jute, ramie, coton...), certaines espèces animales (tuniciers), les champignons, les algues et les bactéries, avec différentes teneurs en cellulose [8]. Ici, nous nous concentrons sur la cellulose d'origine végétale

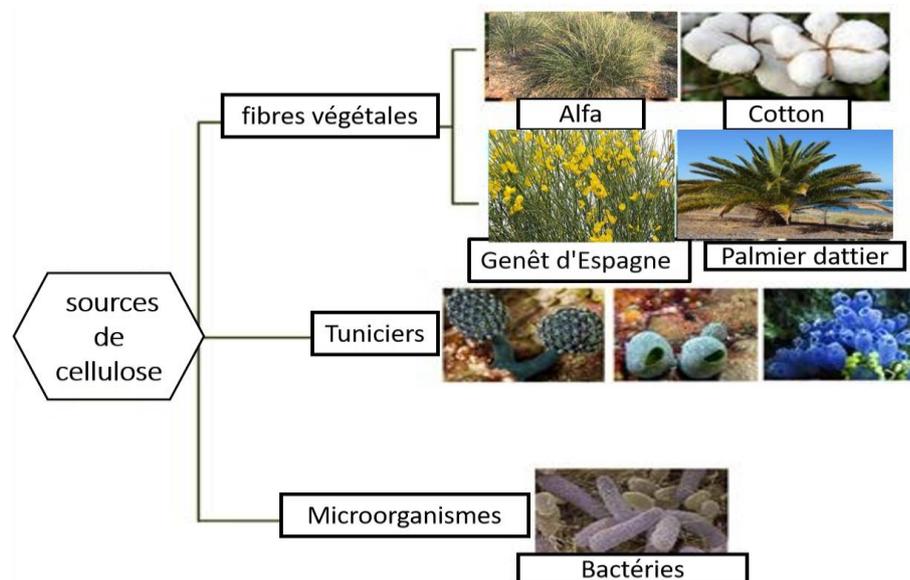


Schéma I.1. Les différentes sources de la cellulose [8].

Les fibres végétales (lignocellulosiques) sont des matériaux d'une importance fondamentale dans de nombreux domaines industriels et scientifiques. Leur composition complexe et leur structure unique leur confèrent des propriétés remarquables qui les rendent indispensables dans diverses applications [9].

Ce chapitre est un aperçu général sur les fibres végétales, la structure de cellulose et leur méthode d'isolation, le micro cristallin cellulose, leurs propriétés et applications.

I.2 Les fibres lignocellulosique

I. 2.1 Classification des fibres ligncellulosiques

Les fibres lignocellulosiques exploitées dans l'industrie proviennent principalement des arbres, qu'ils soient feuillus ou résineux. Elles peuvent également être obtenues à partir de différentes parties de la plante : grains, tige, fruits ou feuilles [10]. Les caractéristiques des fibres dépendent de leur origine botanique. [11].

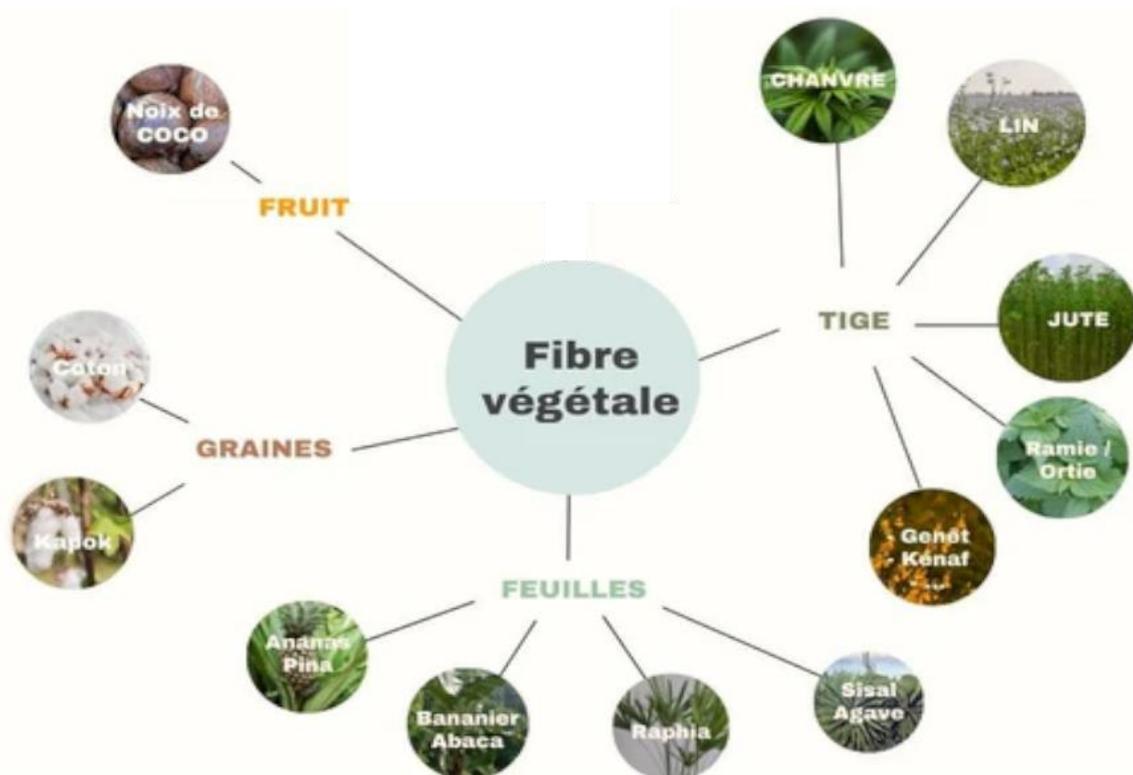


Schéma I.2 Classification des fibres végétales

I.2.2 Structure et composition des fibres celluloseuses

La fibre végétale peut être représentée schématiquement comme un tube, avec en son centre le lumen, un canal vide permettant le transfert de la sève et de l'eau, et de 4 parois cellulaires se superposant les unes sur les autres. La paroi primaire est généralement constituée de faisceaux de fibres celluloseuses peu ordonnées alors que les parois secondaires S3, S2 et S1 sont constituées de faisceaux semi-cristallins orientés de façon hélicoïdale. Ces faisceaux, communément appelés microfibrilles, assurent la tenue mécanique de la fibre [12,13].

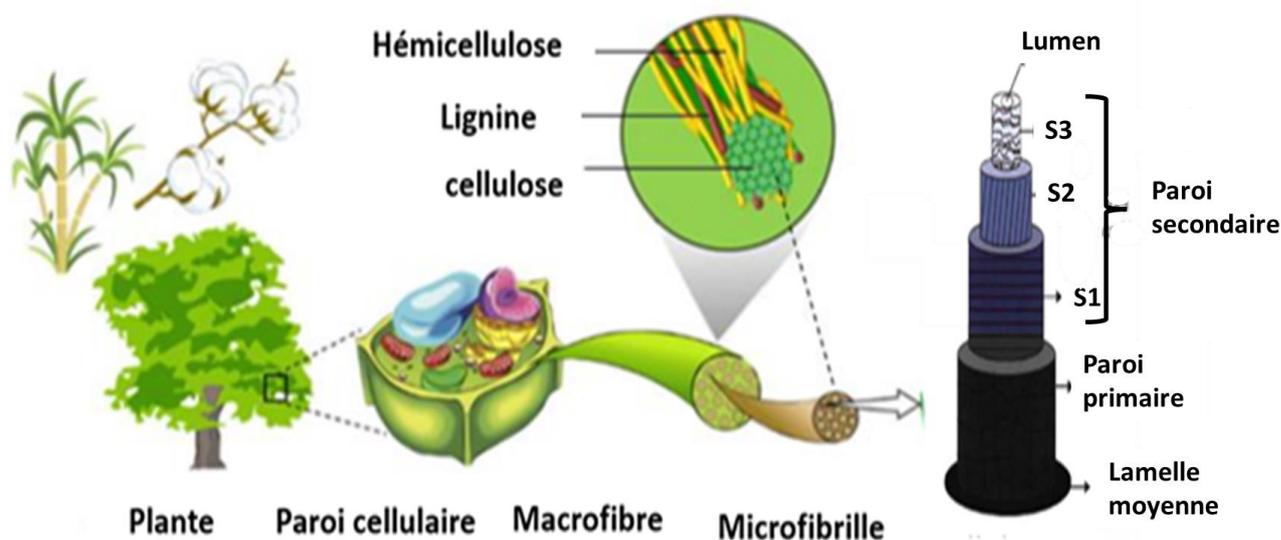


Schéma I.3. Représentation schématique d'une fibre lignocellulosique [14].

De plus, ces microfibrilles sont généralement immergées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine à composition variable. La lignine est hydrophobe, prévient les attaques bactériennes et rigidifie suffisamment les microfibrilles de cellulose pour résister au vent et à la gravité [15]. L'hémicellulose, quant à elle, agit comme un liant entre les microfibrilles de cellulose et la lignine.

D'autres composés tels que les cires, les pectines ou encore les minéraux ont eux aussi une importance cruciale dans l'organisation des fibres végétales et peuvent aussi être retrouvés, en plus faible quantité dans leur structure [16].

Tableau 1.1. Compositions des fibres végétales [17].

Fibres	Compositions des fibres en (%)			
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine
Coton	83	5	-	-
Lin	65-70	10-16	2.90	2-4
Chanvre	67	16.10	4	-
Jute	55-64	12-18	12-33	0.2
Kéna	55-59	18-20	6.80-8	4.50-5
Ramie	68.90	13.10	0.60	-
Sisal	54-66	12	7.30	0.80
Abaca	63.20	19.60	5.10	-
Bambou	48	23	19	-
Bois	83	5	19-26	0

I.3 La cellulose

La cellulose fait partie de la famille des polysaccharides et détermine la plupart des propriétés physico-chimiques des fibres. De formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$, la cellulose est un polymère linéaire à base de monomères de glucose liés entre eux par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) d' où son autre appellation poly (β -1,4- glucopyranosyl) [18].

Chaque monomère de glucose possède trois groupes hydroxyles par motifs, un alcool primaire et deux alcools secondaires, ce qui rend possible de fortes liaisons inter- et intra-chaînes, renforçant ses propriétés mécaniques. Ces fonctions alcools sont des sites réactifs lors de la modification de la cellulose ou pour l'obtention de dérivés cellulosiques. Les transformations chimiques faisant intervenir les carbones C1 et C4 sont des réactions de dégradation des chaînes de cellulose, par oxydation, hydrolyse acide ou hydrolyse basique (Schéma I.2) [19].

La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline. Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées [20].

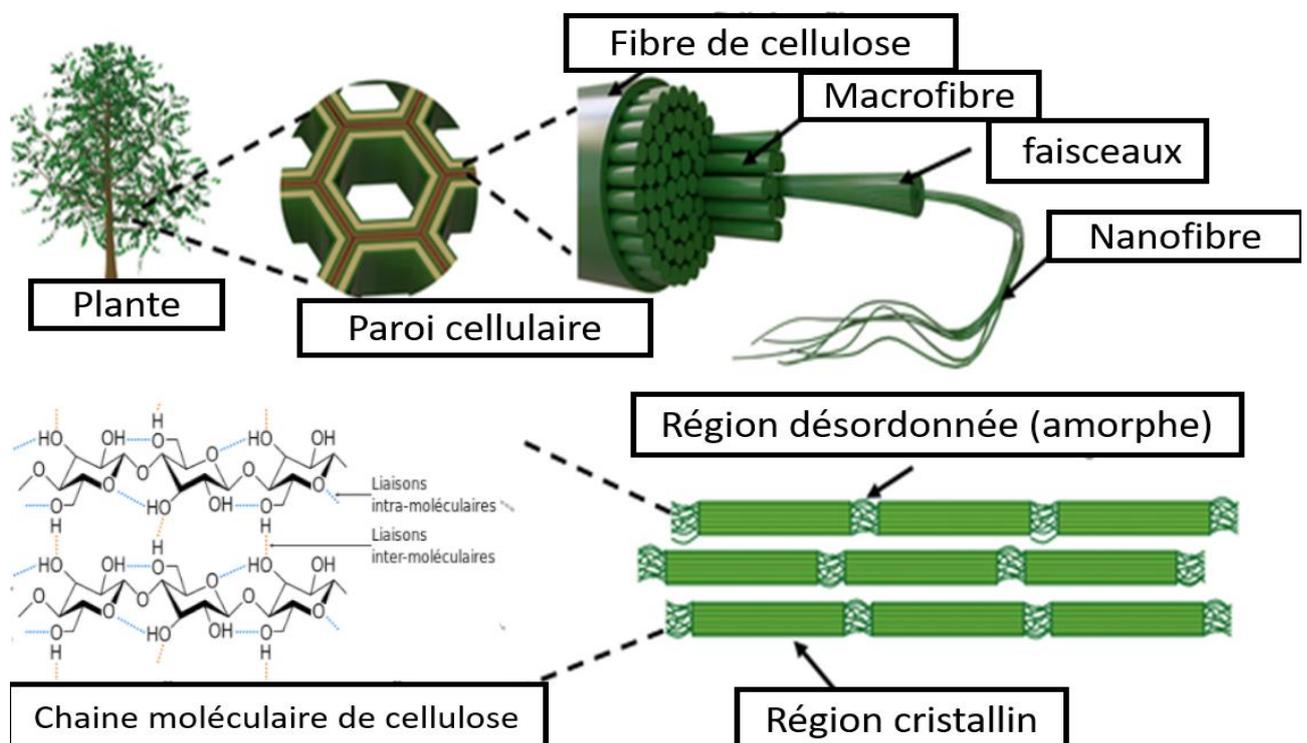


Figure I.1. Structure hiérarchique de cellulose [20].

I.4 Les Propriétés physico-chimiques de cellulose

Les fibres de cellulose possèdent un diamètre moyen qui varie de 15 à 30 μm selon leur origine et leur mode de fabrication. Elles sont très rigides et sont considérées comme de bons isolants thermiques et acoustiques. Elles présentent également de bonnes qualités adsorbants. La conformation spatiale de la cellulose détermine ses propriétés physiques et chimiques [21].

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques de cellulose [21].

Propriétés	Valeurs
La masse molaire de la chaîne de cellulose	$1,56 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$
La masse molaire du motif élémentaire de (anhydroglucose)	$162,1 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$
La densité	$1,5 - 1,55 \text{ g/cm}^3$
La chaleur spécifique Cp	$1,32 - 1,78 \text{ J/g. K (273K)}$
Allongement à la rupture	20-40%
Ténacité	13-23 cN/tex
Coefficient de dilatation thermique	$80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductivité thermique	$0,06 \text{ W/m.K à } 23^\circ\text{C}$
La température de dégradation	$330 - 350^\circ\text{C}$
La température de transition vitreuse (Tg)	Amorphe : $220 - 245^\circ\text{C}$ Cristalline : $243 - 433^\circ\text{C}$
Enthalpie de cristallisation	$121,8 \text{ KJ/g}$

I.5 Extraction de cellulose

Le traitement de la biomasse lignocellulosique a pour objectif de rendre la cellulose plus accessible. Cela conduit à une :

- ✓ Diminution de la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide,
- ✓ Diminution du taux de cristallinité de la cellulose et/ou augmentation de la surface spécifique de la matrice solide [22,23]

Il existe plusieurs types de traitement des fibres végétales utilisées pour l'extraction de cellulose. Elles sont regroupées en méthodes physique, chimique, physico-chimique et biologique :

- ✓ Les méthodes physiques comprennent le broyage. Les méthodes d'irradiation, de prétraitement hydrothermal, de pyrolyse et de traitement par champ électrique pulsé.
- ✓ Les méthodes chimiques et physico-chimiques comprennent le prétraitement alcalin, les liquides ioniques, le blanchiment, l'explosion de fibres d'ammoniac, le traitement organosolv, le prétraitement par micro-ondes, l'hydrolyse acide, l'explosion au CO₂ et le prétraitement par fluide supercritique.
- ✓ Les méthodes biologiques utilisent des champignons pour extraire la cellulose de la biomasse [24].

I.6 Les types de la cellulose

La cellulose peut être transformée en matériaux à l'échelle micro- et nanométrique par divers traitements chimiques, enzymatiques et mécaniques. En fonction de leur morphologie et leurs propriétés, ils sont classés en différents types [25] :

- Microcristalline cellulose (MCC) ;
- Cellulose micro- ou nanofibrillée (MFC/NFC) ou nanofibrilles de cellulose (CNF) ;
- Nanocristaux de cellulose (NCC)/ cellulose nanocristalline (CNC), ou whiskers ;
- Nanocellulose bactérienne (BNC).

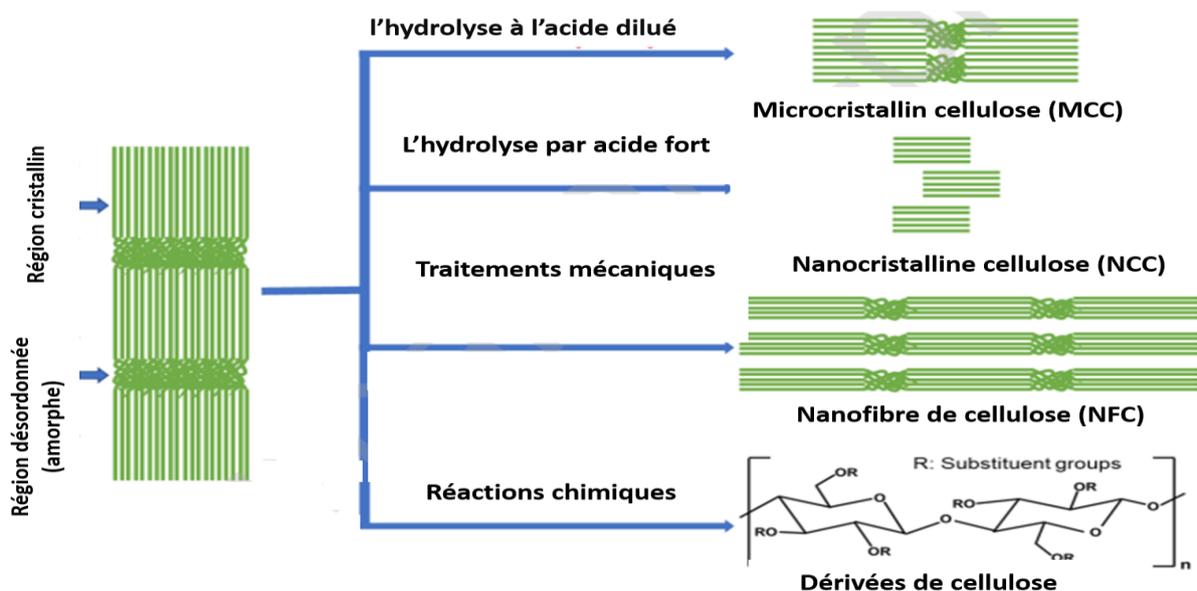


Schéma I.4. Schéma illustrant les différents types de cellulose [25].

I.7 La cellulose Micro cristalline (MCC)**I.7.1 Définition**

Selon les dimensions de la maille élémentaire, la géométrie, la polarité et l'orientation des chaînes, on distingue différentes formes polymorphes de la cellulose. Dans la nature, la cellulose se présente sous la forme cristalline de la cellulose I, qui est un mélange de cellulose I α (structure triclinique) et de cellulose I β (structure monoclinique). Elle peut être transformée de manière irréversible en la forme polymorphe la plus stable thermodynamiquement, la cellulose II, par un processus de mercerisation. Quatre autres polymorphes cristallins de la cellulose (III_I, III_{II}, VI et VI_I), en plus de cellulose I et II, peuvent être produits par différents traitements. La cellulose I native, ayant une structure fibrillaire semi-cristalline, est la principale source de MCC (cellulose microcristalline).

La cellulose microcristalline MCC est un dérivé de la cellulose produit par traitement de la cellulose Alpha avec des acides minéraux. La cellulose Alpha se compose de microfibrilles contenant des phases amorphes et cristallines. L'hydrolyse acide de la phase amorphe conduit à la formation de cellulose microcristalline qui est des fragments plus courts et plus cristallins, et la réduction de degré de polymérisation de la chaîne de cellulose sans perte de poids significative [26].

I.8.2 Isolation de la cellulose Micro cristalline (MCC)

La méthode couramment utilisée pour obtenir du MCC nécessite plus d'un traitement Schéma I.6 :

- **Broyage et lavage :** La première étape consiste à broyer les fibres pour obtenir une poudre à taille de particules uniforme. Les fibres sont ensuite lavées avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles [26,27].
- **Traitement alcalin :** Dans la deuxième étape, les fibres sont traitées avec une solution alcaline d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH). À ce stade, l'hémicellulose est partiellement solubilisée, et les cires résiduelles, la pectine et les graisses sont éliminées [28].

- **Blanchiment** : Ce traitement est nécessaire pour éliminer l'hémicellulose résiduelle, mais surtout la lignine. Deux procédés sont couramment décrits dans la littérature : dans l'un, les fibres sont blanchies à l'aide de composés chlorés dans des conditions acides ; dans l'autre, les fibres sont traitées avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans des conditions alcalines [29].
- **Hydrolyse acide** : L'hydrolyse acide est le procédé le plus courant et le plus pratique pour réduire la taille des particules, augmenter la cristallinité et améliorer les propriétés mécaniques des matériaux lignocellulosiques après le blanchiment. L'acide attaque les régions amorphes des fibres, et les régions cristallines sont insolubles. L'HCl est le réactif le plus couramment utilisé dans l'hydrolyse acide de la cellulose microcristalline (MCC) [29].

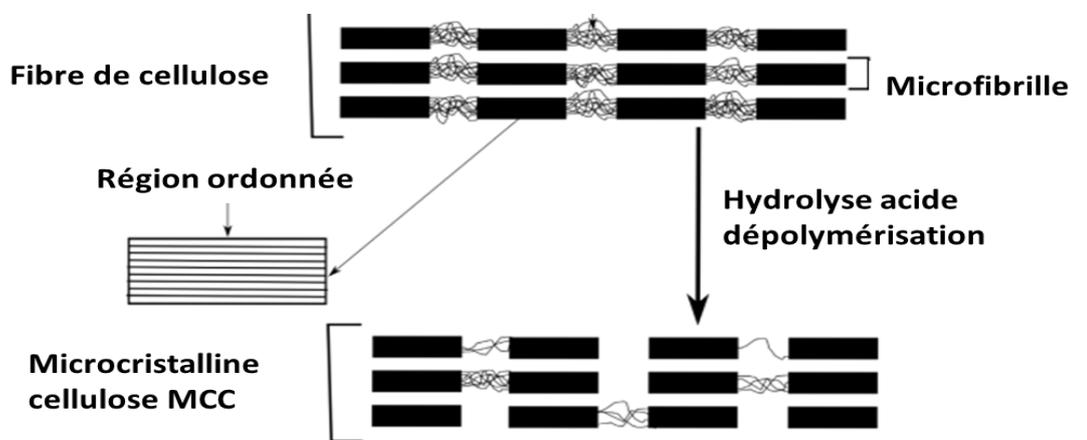


Schéma. I.5. Schéma représente la séparation de la cellulose microcristalline pendant l'hydrolyse acide [29].

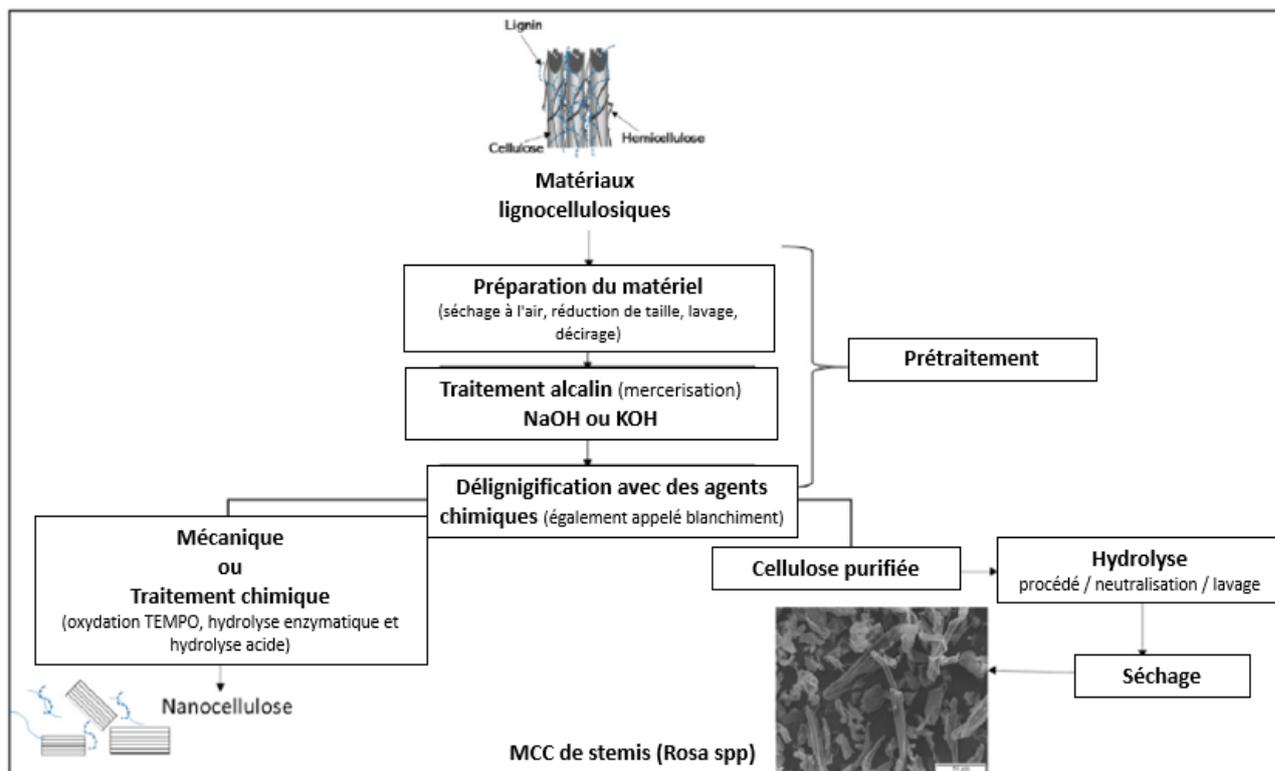


Schéma I.6 Schéma illustrant la technique d'isolation de la cellulose microcristalline à partir de fibres lignocellulosiques [29].

I.7.3 Applications de la cellulose microcristalline

Les applications de la cellulose microcristalline (MCC) sont vastes et touchent divers secteurs industriels, dont l'alimentation, la pharmacie, la cosmétique, le ciment et le plastique. Un certain nombre de méthodes différentes sont tentées pour extraire et modifier les dérivés de la cellulose pour la formation de microcellulose. En raison de la variance structurelle et des différences de propriétés physico-chimiques, les MCC sont fréquemment utilisés dans diverses applications. Initialement, l'application de tels matériaux se limitait à servir d'agent de renforcement pour la fabrication de composites polymères [30].

Tableau I.3. Les progrès récents dans l'application du MCC dans différents domaines [30].

Domaine d'applications	Principales conclusions
Pharmaceutique	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Le MCC a été bien observé comme adsorbant efficace pour l'huile de menthe poivrée (PO), un composé multi-composants médicament liquide ➤ Des hydrogels à base de MCC ont été observés in vitro pour charger et délivrer de la céphalexine dans divers fluides corporels simulés
Composite polymère	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Le MCC modifié en surface utilisant de l'urée a été rempli de chitosane pour la préparation de polymères matériaux composites avec une stabilité et une fonctionnalité améliorées
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Adsorption Le pyridonediacyde fonctionnalisé (PDA) a été synthétisé pour l'élimination du plomb et du cobalt avec capacités d'adsorption maximales de 177,7 et 122,7 mg/g, respectivement
Alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> ➤ La cellulose microcristalline est considérée comme un adjuvant, un auxiliaire technologique en œnologie et est ajouté dans la nouvelle réglementation, sauf en alimentation biologique où elle reste pour l'instant interdite. Elle doit également être remplacée sous peu par de la cellulose alimentaire.



Chapitre II



Chapitre II



*Matériaux utilisés et techniques de
caractérisation*

II.1 Objectif

Le principal objectif de cette étude consiste en l'isolation et l'extraction de la cellulose microcristalline (MCC) à partir de quatre types de fibres végétales.

Pour caractériser la MCC extraite, plusieurs techniques analytiques sont utilisées, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la diffraction des rayons X (DRX). Ces techniques permettent de mieux comprendre les propriétés et les performances de la MCC, ce qui est essentiel pour son utilisation dans divers domaines.

Le but de ce chapitre est :

- ✓ En premier lieu, de présenter les matériaux et les produits chimiques qui ont été utilisés pour l'extraction de la MCC ;
- ✓ En second lieu, de décrire soigneusement le mode opératoire suivi pour l'extraction de la MCC ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation utilisées.

II.2 Présentations des matériaux et réactifs utilisés

II.2.1 Les fibres végétales

Au cours de cette étude, nous avons choisi quatre types de fibres végétales.

Ces plantes sont :

1. *Spartium junseum Sj* (Genêt d'Espagne)

Le Genêt d'Espagne est un arbuste très courant de la famille des papilionacées aux bandes à tiges raides, parfois épineuses. Il est originaire d'Europe, d'Afrique du nord et d'Asie occidentales. C'est un arbuste atteignant 3mètres de hauteur, glabre, à rameaux verts dressés, cylindrique, flexibles et à feuilles simples peu nombreuses à disposition éparses de 2 à 3 cm de long, et tôt caduques [31, 32]. Nous avons apporté ces fibres de la zone de Bordj Zemora, Wilaya de Bordj Bou Arreridj

2. *Arundo donax Ad*

Arundo donax, également connue sous le nom de roseau commun, est une plante originaire des régions méditerranéennes. En Algérie, elle est principalement présente dans les régions côtières où le climat méditerranéen lui convient. Elle peut être trouvée le long des rivières, des étangs, des marais et dans d'autres habitats humides.

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

3. Pulicaria Odora Po

C'est une plante herbacée vivace parfumée avec des fleurs jaunes. Elle est caractérisée de la région méditerranéenne qu'on rencontre dans les maquis et les sous-bois clairs. Vivace à tige de 3-6 dm dressé, simple ou rameuse au sommet, velue. Ces feuilles sont pubescentes, laineuses en dessous, entières ou obscurément denticulées. Quant à cette fibre, nous l'avons apportée de la province de Mila

4. Grignons d'olives Go

Le grignon d'olive est le résidu solide de l'extraction de l'huile d'olive, il représente environ 25% des olives traitées, et il est composé de la coque du noyau réduit en morceaux, de la peau et de la pulpe broyée de l'olive [33]. Ces fibres provenaient également de Bordj Zemora, Etat de Bordj Bou Arreridj.



Figure II.1 Plantes utilisées: (a) *Spartium junceum* Sj, (b) *Arundo donax* Ad, (c) *Pulicaria Odora* Po, Grignons d'olives Go (d)

II.2.2 Produits chimique

Les caractéristiques essentielles des produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont regroupées dans le Tableau (Tableau II.1) :

Tableau II.1. La liste des produits chimiques utilisés.

Produits chimiques	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)
Hydroxyde de sodium	NaOH	97	40
Hypochlorite de sodium	NaClO	98.5	74.43
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	99.5	60.05
Acide Chlorhydrique	HCl	37	36.5

II.3 Préparations des poudres MCC

II.3.1 Préparation des fibres

La préparation des fibres végétales est cruciale dans notre processus de travail, assurant leur propreté, leur sécurité et la qualité de la poudre obtenue pour des expériences ultérieures visant à extraire la cellulose de manière appropriée.

Ainsi, après avoir étudié les caractéristiques de chaque fibre végétale, nous avons méticuleusement suivi les cinq étapes suivantes :

- 1. Récolte des fibres végétales :** Cette étape cruciale implique la collecte des plantes à fibres au stade optimal de maturité, assurant ainsi la qualité et la résistance des fibres. Des techniques spécifiques de récolte sont mises en œuvre pour minimiser les dommages aux fibres et garantir une récolte efficace.
- 2. Lavage par l'eau :** Après la récolte, les fibres sont soumises à un processus de lavage minutieux à l'eau. Ce lavage vise à éliminer les impuretés telles que la terre, la poussière et d'autres contaminants superficiels qui pourraient altérer les propriétés des fibres ou compromettre leur intégrité structurelle.

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

- 3. Séchage à température ambiante :** Les fibres fraîchement lavées sont ensuite séchées à température ambiante. Ce processus de séchage doux permet de préserver les propriétés physiques et chimiques des fibres, en évitant les dommages thermiques qui pourraient survenir lors de méthodes de séchage plus agressives.
- 4. Broyage :** Une fois séchées, les fibres sont broyées dans un broyeur de café pour les réduire en particules de taille plus gérable. Ce processus de broyage peut être effectué mécaniquement en fonction des propriétés spécifiques des fibres et des exigences de l'application finale.
- 5. Tamisage jusqu'à la taille de 63-100 micromètres :** Enfin, les particules de fibres broyées sont tamisées dans la tamiseuse BeraTest à travers des tamis de précision jusqu'à ce qu'elles atteignent la taille désirée entre [63-100] micromètres. Ce processus de tamisage garantit une distribution granulométrique uniforme des fibres.

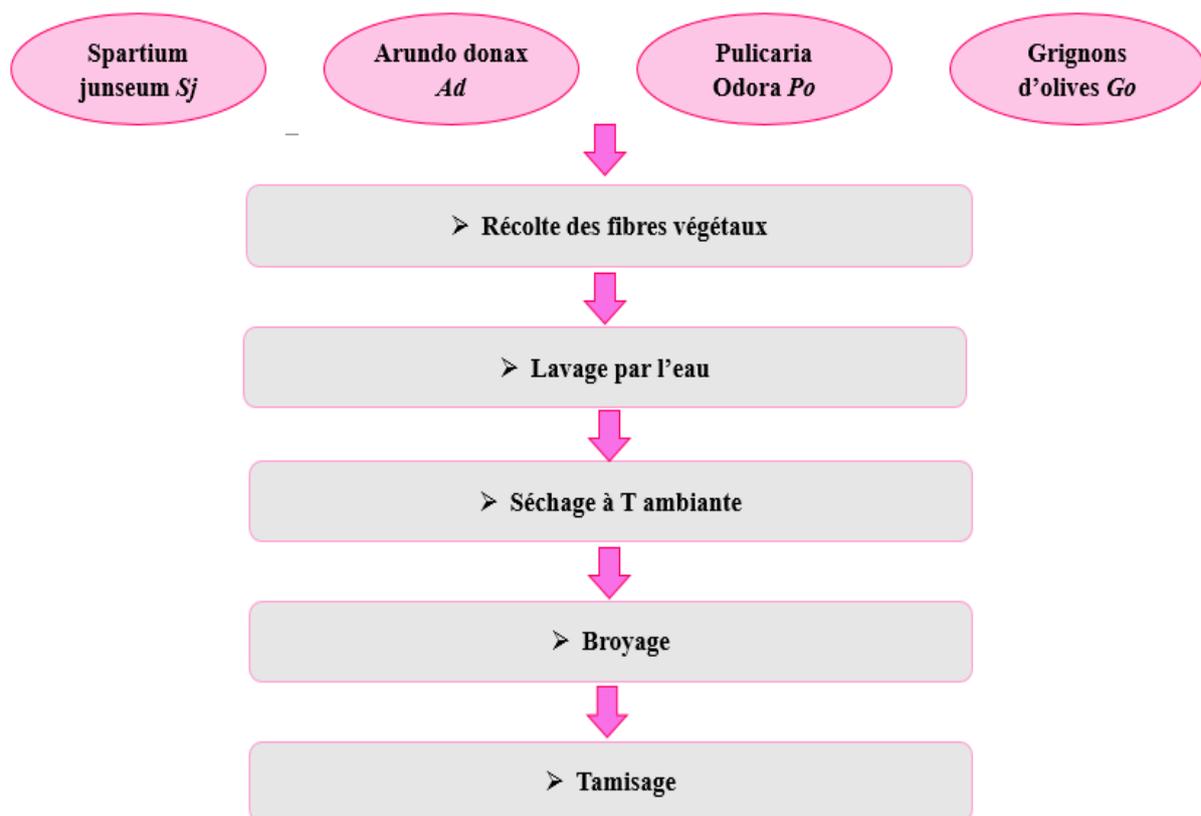


Schéma II.1. Schéma représenté les étapes de la préparation des fibres.

II.3.2 Extraction de la Microcristallin cellulose (MCC)

Les poudres de fibres préparées sont traitées pour l'extraction de la cellulose, L'objectif de ces traitements chimiques est l'élimination de l'hémicellulose et la lignine pour l'isolation des fibres cellulosesiques.

La méthode d'extraction suit les conditions rapportées précédemment par HACHAICHI. A et al [34]. Ce protocole implique quatre étapes essentielles, qui pourraient être décrites comme suit. La première étape consiste en un prétraitement visant à isoler la cellulose par l'élimination totale ou partielle de la lignine et de l'hémicellulose. La deuxième étape est le traitement alcalin, qui permet une solubilisation quasi-totale de la lignine et des hémicelluloses et conduit à un gonflement des fibres de cellulose. La troisième étape est le blanchiment par NaClO. Enfin, un traitement chimique avec un acide fort est effectué pour hydrolyser les parties amorphes de la cellulose [34,35].

a) Prétraitement de fibres

Le prétraitement des fibres végétales est une étape essentielle, Dans cette étude, 100 grammes de fibres végétales en poudre sont mélangés avec 500 ml d'eau distillée, avec 25 grammes de fibres par lot, et agités à une température de 100°C pendant une heure. Après agitation, les fibres sont soumises à une filtration pour éliminer les impuretés et les particules indésirables. Ensuite, les fibres sont étuvées à une température de 60°C pendant 24 heures afin de les sécher complètement.

b) Traitement alcalin par NaOH

Les fibres prétraitées sont soumises à une agitation pendant 2 heures à une température de 80 °C, en présence d'une solution concentrée obtenue en dissolvant 20 g de NaOH dans 500 ml d'eau distillée. Un quart de cette solution est ensuite ajouté aux fibres restantes, et le mélange est agité à la même température pendant 2 heures, ce qui permet de dissoudre et d'éliminer efficacement la cire. Ce processus est répété deux fois pour garantir un nettoyage complet.

Par la suite, les fibres sont filtrées et rincées à l'eau distillée afin d'éliminer tout résidu de NaOH.

Enfin, les fibres sont séchées à une température de 60°C pendant 24 heures pour garantir leur stabilité et leur pureté.

c) Blanchiment par NaClO

Après un traitement alcalin préliminaire, la poudre de fibres est immergée dans une solution diluée de NaClO.

Cette solution est préparée en mélangeant 30 ml de NaClO liquide dans 300 ml d'eau distillée, On ajoute de l'acide acétique à cette solution préparée jusqu'à ce que le pH = 4, puis en ajoutant 10 g de poudre de fibres, suivie d'une agitation à une température de 80°C pendant une 30min.

Ensuite, le mélange est filtré pour éliminer les impuretés, suivi d'un lavage pour éliminer tout résidu de NaClO, et enfin d'un étuvage à 35°C pendant 5 heures pour sécher les fibres. Ce processus assure un blanchiment efficace tout en préservant l'intégrité des fibres.

d) Hydrolyse par l'acide Chlorhydrique HCl

Une solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration 2.5 mol/l est chauffée à 80°C pendant 15 minutes. Ensuite, 5 g de poudre blanche de fibres sont introduits dans ce mélange et agités à une température de 80°C pendant 15 à 30 minutes, favorisant ainsi l'interaction entre les fibres et la solution acide.

Après cette étape, le mélange est filtré afin d'éliminer les impuretés et les résidus indésirables. Le filtrat obtenu est ensuite lavé pour éliminer tout excès d'acide ou de contaminants.

Enfin, les fibres sont soumises à un processus d'étuvage à une température de 35°C pendant 5 heures pour achever le traitement.

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation



Schéma. II.2. Schéma représente les étapes d'extraction de cellulose microcristalline (MCC).

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IR

L'appareil de cette technique est constitué principalement de trois composants de base, d'une source émettant un rayonnement infrarouge, un interféromètre de Michelson permettant de moduler les longueurs d'onde du rayonnement et d'un détecteur [36]. Le spectromètre est piloté par un ordinateur.

La spectrométrie infrarouge permet de déterminer la structure chimique d'un matériau par identification de bandes d'absorption caractéristiques sur un spectre infrarouge. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique interatomique, ionique ou entre groupements fonctionnels. La comparaison entre rayonnement incident et transmis (ou absorbé) à travers l'échantillon permet alors de déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Un spectrophotomètre IRTF Vertex 70 a été exploité pour fournir le spectre de chaque échantillon. Les spectres sont pris à une résolution de 4 cm⁻¹ et dans la gamme de 4000 à 400 cm⁻¹.

Les échantillons de fibres traitées et non traitées et les CNC sont mélangés avec du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastilles. On mélange environ 2 mg de l'échantillon à analyser avec 100 mg de KBr dans un mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine. Une pastille de ce mélange est préparée, au moyen d'une presse hydraulique et placée sur le support.

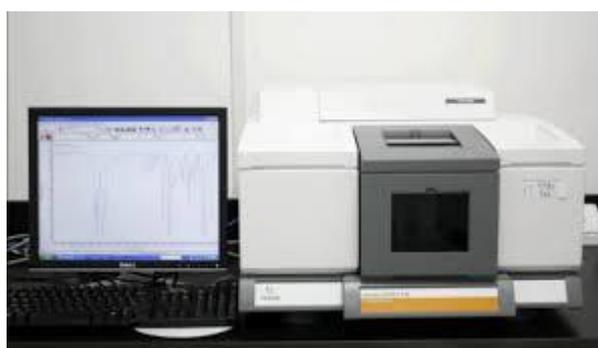


Figure II.2. L'appareil de Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IR

II.4.2 Diffraction des Rayons-X

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode essentielle pour étudier la structure cristalline des matériaux, y la MCC. En exposant l'échantillon à des rayons X, les atomes de la cellulose diffusent ces rayons selon leur arrangement cristallin unique, ce qui permet de déterminer la structure moléculaire et la disposition spatiale des atomes.

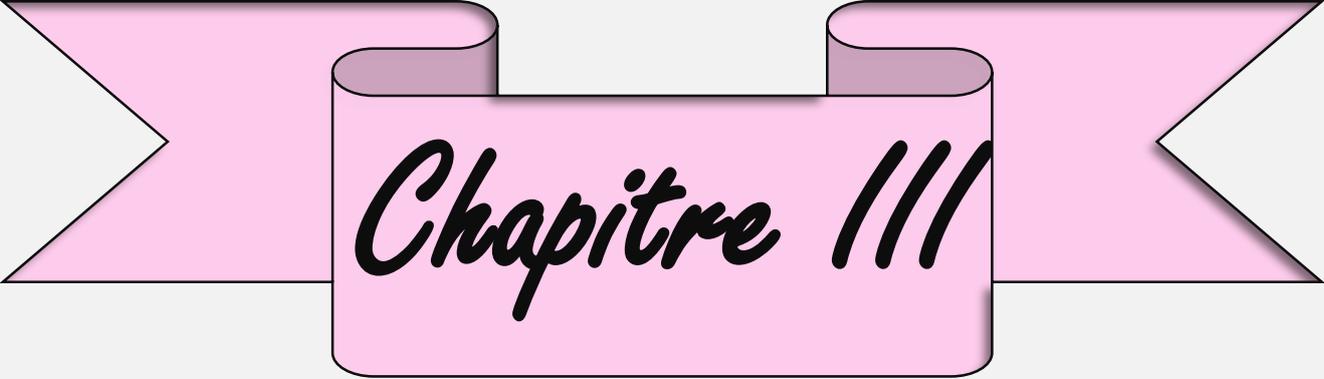
Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles θ_i bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances entre plans atomiques ou moléculaires. Les distributions radiales et angulaires des réflexions et leurs intensités sont caractéristiques de la structure des échantillons [37].

L'appareil utilisé est de type Bruker D8 Advance. Cet appareil est équipé d'un tube à anticathode de cuivre émettant une onde lumineuse ($K\alpha$). L'angle 2θ passe de 2 à 70° avec un pas de 0.01/s.



Figure II.3. L'appareil de diffraction des rayons X.

La méthode de Ségal a été exploitée afin d'estimer l'indice de cristallinité (C_i) des fibres naturelles. Cet indice peut être estimé à partir des valeurs des intensités de diffraction de la structure cristalline et celles de la structure amorphe, en utilisant les intensités des raies 002 (I002) et 110 (IAM). I002 représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors qu'IAM représente seulement la partie amorphe [38].



Chapitre III

Chapitre III

*Caractérisation de fibres brutes et
leur cellulose microcristalline
(MCC)*

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

Dans cette étude, les fibres végétales utilisées ont été soumises à différents traitements pour éliminer les composants extra cellulosiques. Les caractéristiques des fibres avant et après traitements ainsi les propriétés de la cellulose microcristalline (MCC) extraite de différentes fibres végétales sont rapportées dans ce chapitre.

Deux techniques ont été employées :

- ✓ L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).

III.1 Analyse structurale par IRTF

L'analyse spectroscopique par IRTF a été effectuée pour étudier l'influence des différents traitements sur la microstructure des fibres végétales. Les spectres IRTF des fibres de l'Arundo donax (Ad), grignons d'olive (GO), Spartium junseum (Sj) et Pulicaria Odora (Po) brutes et leurs MCC sont représentés sur les Figures (III.1- III.16).

Tableau III.1. Fonctions chimiques des bandes d'absorption d'un spectre IRTF d'une fibre ligno-cellulosique [53, 54].

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
3500	Vibration d'élongation des hydroxyles O-H
2880-2890	Vibration d'élongation asymétrique et symétrique des groupements C-H du groupe C-H ₂
1600-1650	Vibration d'élongation des hydroxyles O-H de l'eau
1440-1460	Vibration d'élongation du cycle aromatique
1168	Vibration de déformation symétrique des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose
1039	Vibration de déformation des liaisons C-O de la cellulose

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

- Arundo donax (Ad)

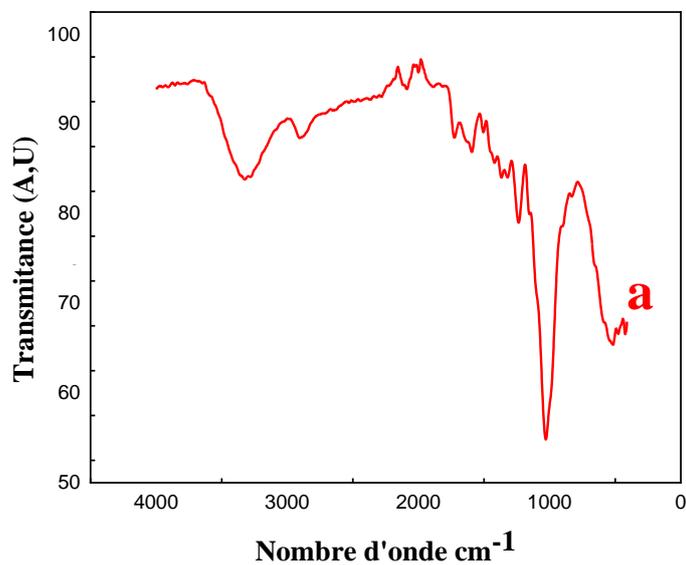


Figure III.1 Spectre IRTF des fibres de l'Arundo donax (Ad) (a) non traitée

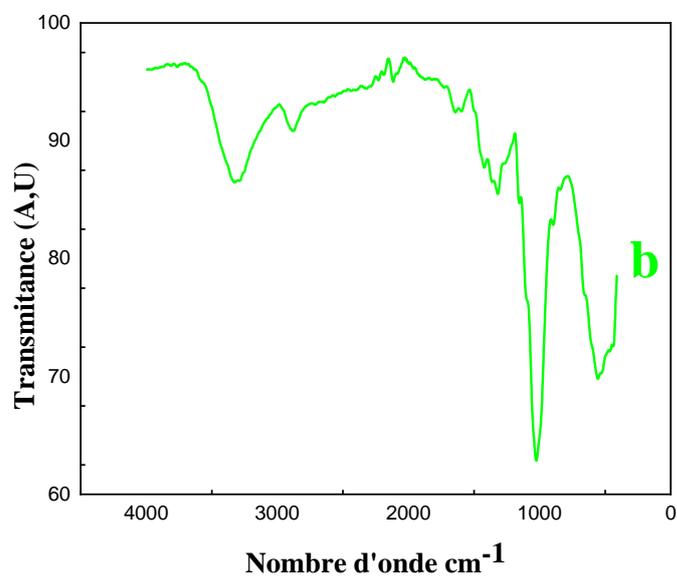


Figure III.2 Spectre IRTF des fibres de l'Arundo donax (Ad) (b) après traitement alcalin

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

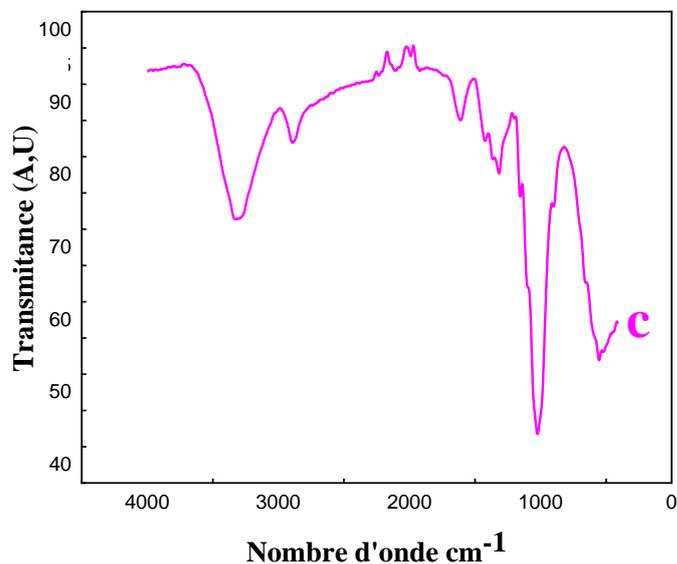


Figure III.3 Spectre IRTF des fibres de l'Arundo donax (Ad) (c) après blanchiment

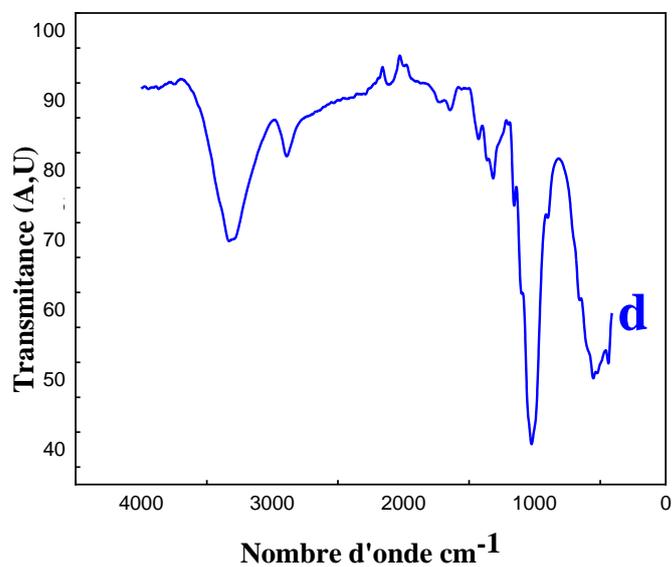


Figure III.4 Spectre IRTF des fibres de l'Arundo donax (Ad) (d) MCC après hydrolyse acide.

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

- Grignons d'olive (GO)

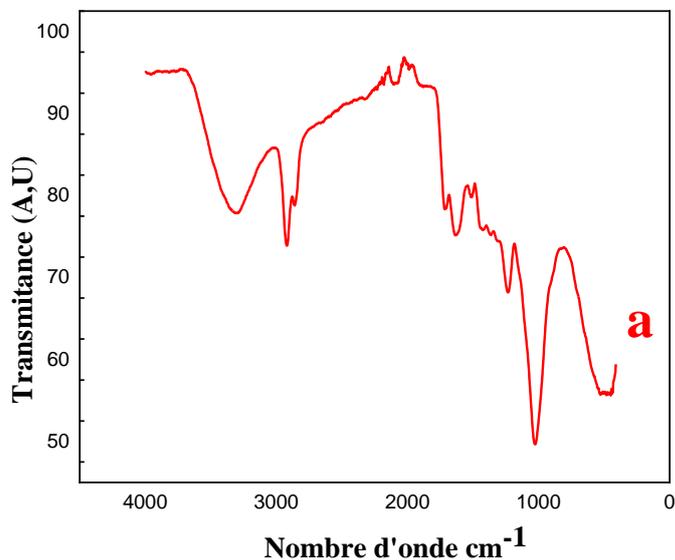


Figure III.5 Spectre IRTF des fibres grignon d'olive (GO) (a) non traitée

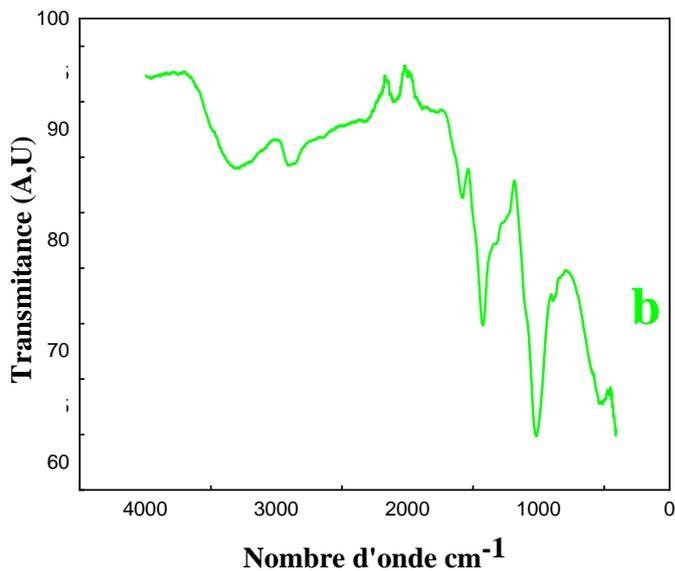


Figure III.6 Spectre IRTF des fibres grignon d'olive (GO) (b) après traitement alcalin

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

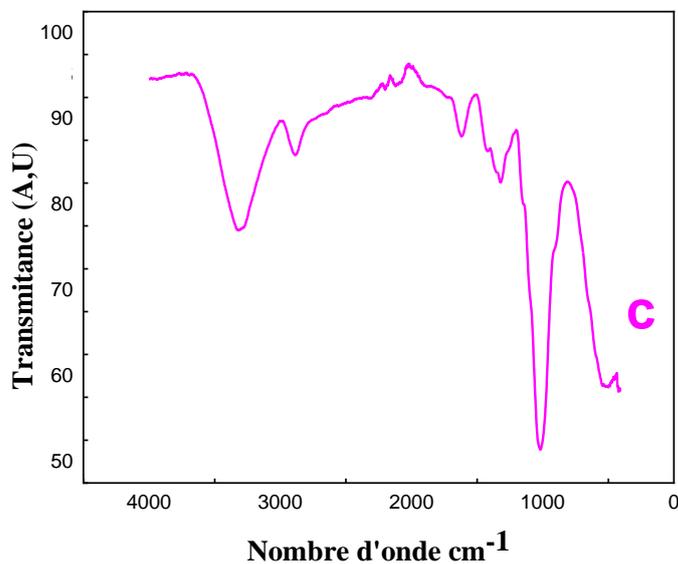


Figure III.7 Spectre IRTF des fibres grignon d'olive (GO) (c) après blanchiment

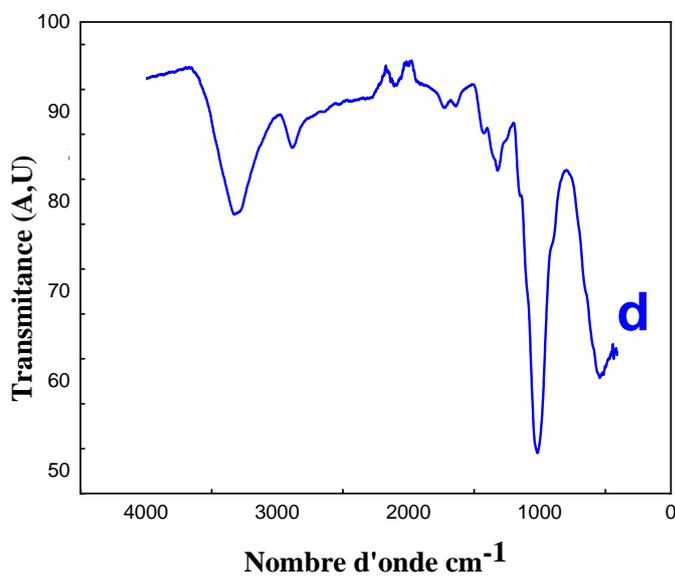


Figure III.8 Spectre IRTF des fibres grignon d'olive (GO) (d) MCC après hydrolyse acide.

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

- *Spartium junseum* (Sj)

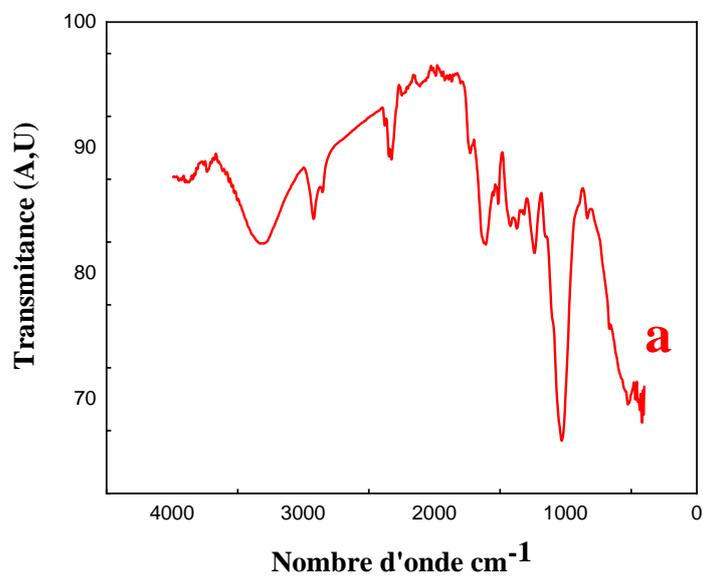


Figure III.9 Spectre IRTF des fibres Genêt d'Espagne (*Sj Spartium junseum*) (a) non traitée

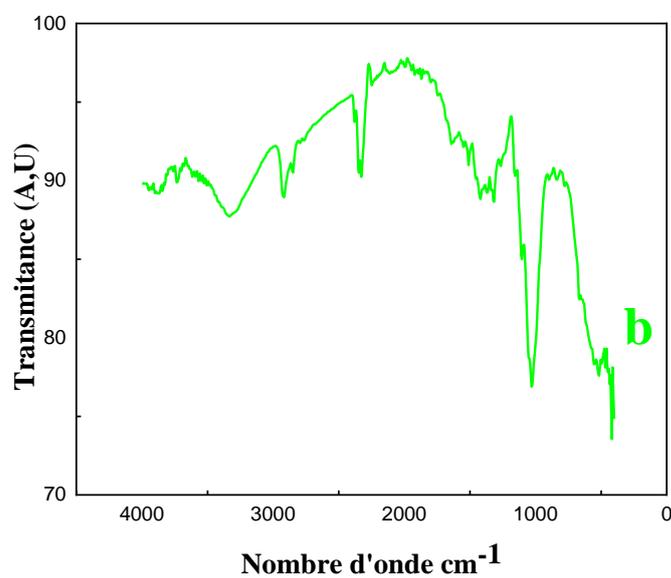


Figure III.10 Spectre IRTF des fibres Genêt d'Espagne (*Sj Spartium junseum*) (b) après traitement alcalin

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

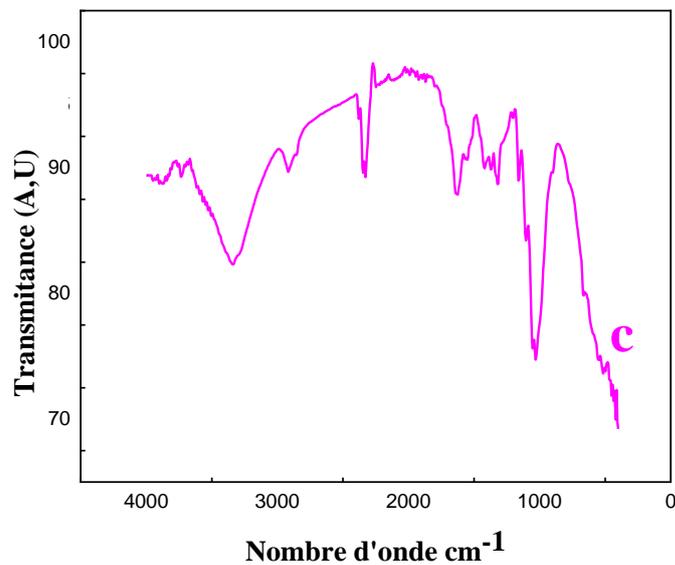


Figure III.11 Spectre IRTF des fibres Genêt d'Espagne (*Sj Spartium junseum*) (c) après blanchiment.

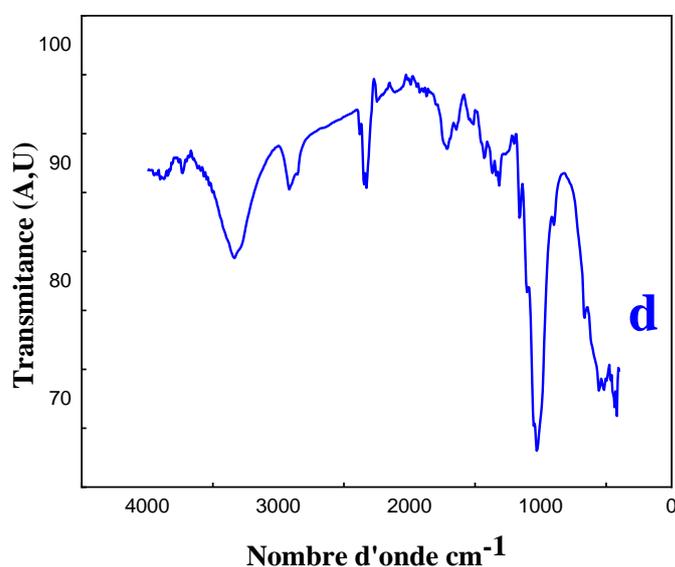


Figure III.12 Spectre IRTF des fibres Genêt d'Espagne (*Sj Spartium junseum*) (d) MCC après hydrolyse acide.

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

- Pulicaria Odora (*Po*)

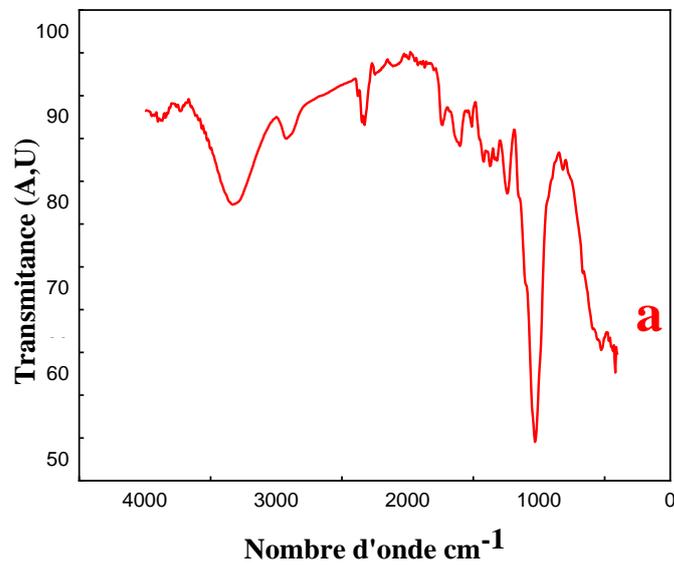


Figure III.13 Spectre IRTF des fibres Pulicaria Odora *Po* brutes (a) non traitée

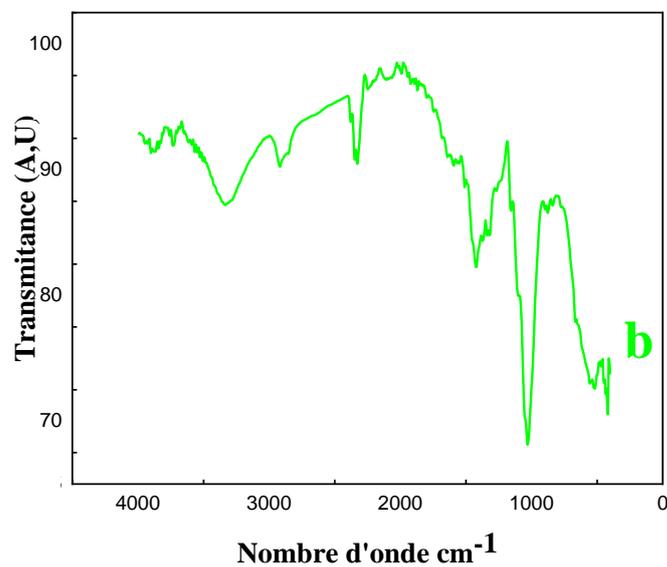


Figure III.14 Spectre IRTF des fibres Pulicaria Odora *Po* (b) après traitement alcalin

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

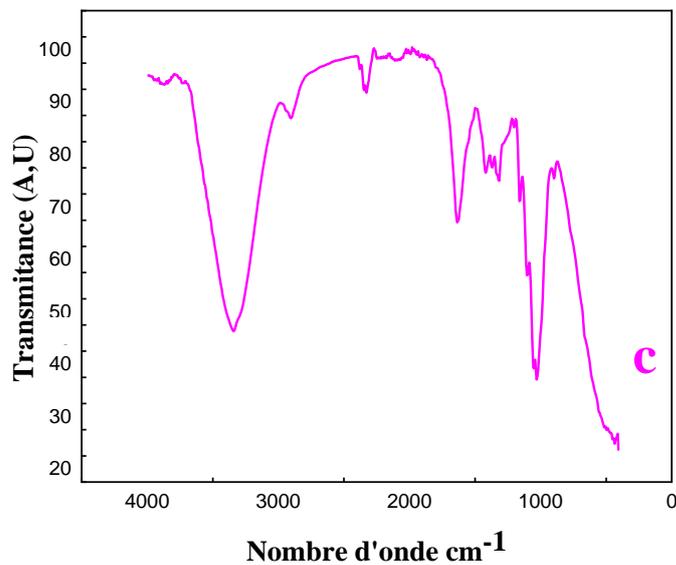


Figure III.15 Spectre IRTF des fibres Pulicaria Odora Po (c) après blanchiment

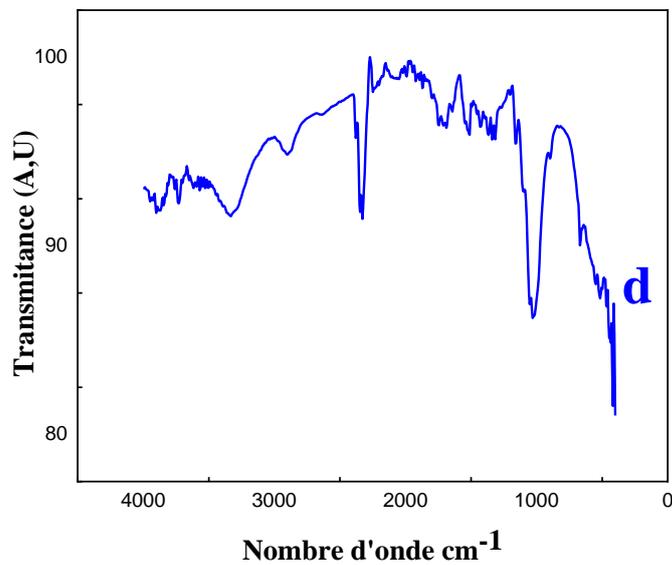


Figure III.16 Spectre IRTF des fibres Pulicaria Odora Po (d) MCC après hydrolyse acide.

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

Toutes les fibres montrent des spectres similaires, confirmant qu'ils ont la même composition chimique, on peut observer plusieurs bandes caractéristiques dans les spectres :

- Tout d'abord, une large bande entre 3633 cm^{-1} et 3028 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles (-OH) contenus dans la cellulose ;
- La bande vers 2090 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons (C-H) des groupes alkyles de la cellulose ;
- On observe également une bande à 1731 cm^{-1} associée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) présents dans les esters ou les groupes acétyles des substances d'hémicellulose ou de lignine ;
- La bande autour de 1600 cm^{-1} est attribuée à la déformation du groupe (O-H) de l'eau absorbée par la fibre due au caractère hydrophile des fibres cellulosiques ;
- Les vibrations d'élongation des liaisons (C=C) dans le noyau aromatique de la lignine sont observés dans la plage de $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$;
- La bande à 1330 cm^{-1} est attribué aux déformations des groupes (-CH₂) dans la structure cellulosique ;
- En outre, on note la présence d'une bande à 1241 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de la liaison (C-O) présente dans les hémicelluloses et la lignine ;
- Enfin, les vibrations des liaisons C-O et C-H de la cellulose sont associées aux bandes observées entre 1161 et 1040 cm^{-1} , ainsi qu'à 809 cm^{-1} , respectivement. [39-42].

Après les différents traitements subis par les fibres pour extraire les composants amorphes et découvrir la cellulose, on observe que les bandes correspondant aux lignines et l'hémicellulose à 1731 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 1241 cm^{-1} dans les spectres des fibres traitées sont absentes ce qui suppose l'élimination presque totale de la lignine et l'hémicellulose des fibres traitée et les MCC.

L'extraction partielle des composants amorphes (hémicellulose et lignine) indique l'effet des traitements chimiques successifs pour l'obtention de la cellulose microcristalline. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par ces auteurs [43-52].

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

III.2 Microstructure des fibres

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, le plus connu étant la cellulose I encore appelée cellulose native.

Les Figures III.17-III.20 présentent les Diffractogrammes RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) et leur MCC. On constate que tous les spectres contiennent deux pics (à $2\theta = 16,1^\circ$ et $2\theta = 22,5^\circ$) attribués aux plans de diffraction (101, 002) qui sont particulièrement bien définis pour les fibres végétales. La présence de ces pics de diffraction montre que les fibres de cellulose sont semi-cristallines. La présence d'un pic supplémentaire à $2\theta = 34,9^\circ$ a été notée pour les fibres Ad (d) et Ad MCC, révélant que ces deux fibres avaient une structure de cellulose native de type I_β []

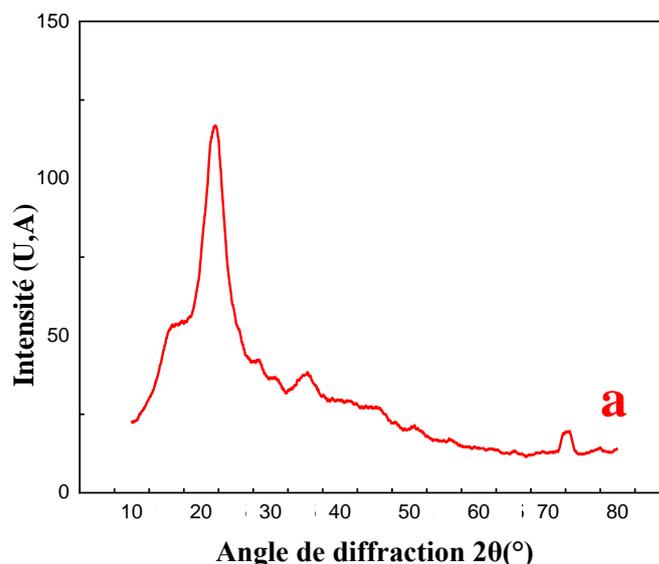


Figure III.17 Diffractogramme RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) (a) non traitée

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

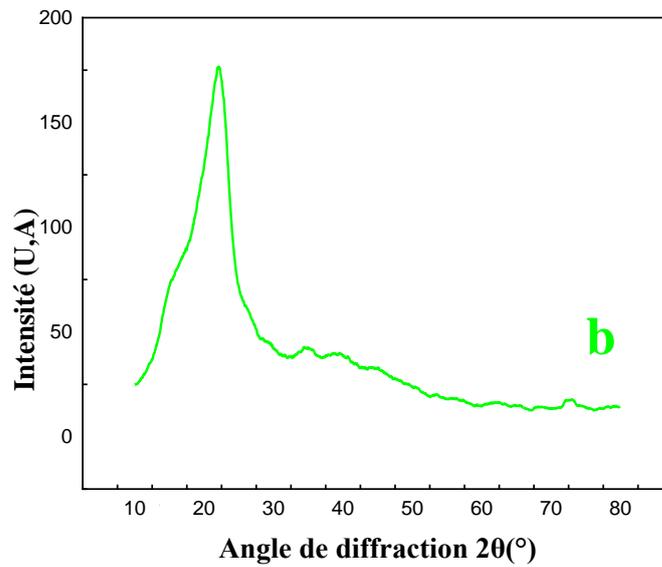


Figure III.18 Diffractogramme RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) (b) après traitement alcalin,

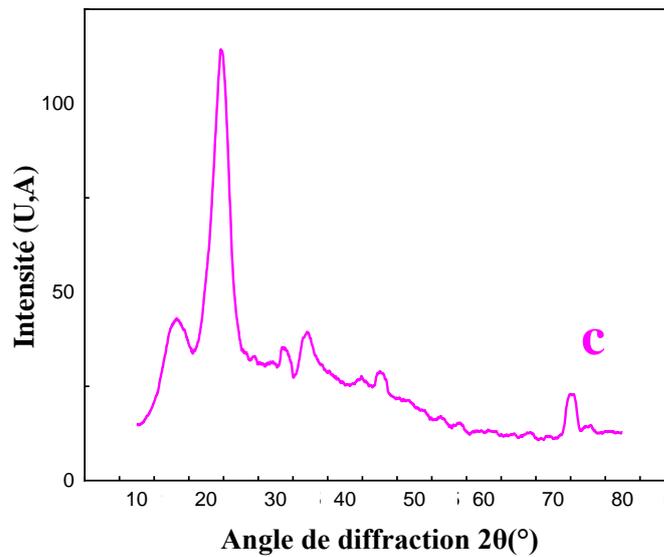


Figure III.19 Diffractogramme RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) (c) après blanchiment

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

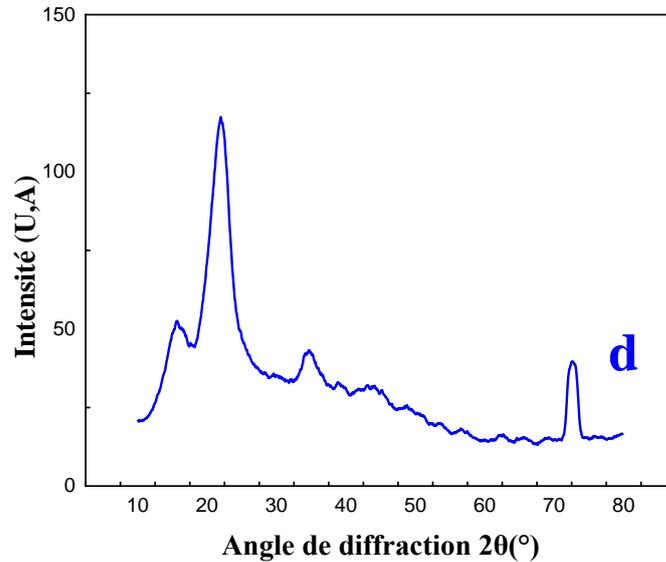


Figure III.20 Diffractogramme RX des fibres de l'Arundo donax (Ad) (d) MCC après hydrolyse acide.

La méthode de Segal a été utilisée pour déterminer le taux de cristallinité des fibres traitées. Cette méthode, très usuelle et facile à mettre en œuvre, reste la plus utilisée pour déterminer l'indice de cristallinité des fibres cellulosiques naturelles. La détermination du taux de cristallinité à l'aide de l'équation suivante :

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \dots\dots\dots$$

- I_c : l'indice cristallin ;
- I_{002} : l'intensité de diffraction maximale pour l'angle 2θ compris entre 22° et 23° représentant le plan 002 ;
- I_{am} : l'intensité de diffraction à l'angle 2θ compris entre 18° et 19° représentant la partie amorphe du matériau.

Caractérisation des fibres brutes et leurs celluloses microcristalline (MCC)

L'indice de cristallinité a été mesuré à 47 %, 48 %, 55 % et 59 % pour (a) Ad non traitée, (b) Ad après traitement alcalin, (c) Ad après blanchiment et (d) Ad MCC, respectivement. Le degré de cristallinité a augmenté après les traitements des fibres. En effet, ces traitements ont contribué à l'élimination des matériaux non cristallins tels que l'hémicellulose et la lignine.

Ces résultats sont en accord avec ceux de l'analyse infrarouge. Les analyses FTIR ont montré l'élimination de l'hémicellulose, ce qui a entraîné une augmentation systématique du taux de cellulose, indiquant la présence de cellulose cristalline. Le taux de cellulose cristalline augmente par rapport aux parties amorphes.

On peut donc conclure que la fibre d'Arundo donax présente, suite aux traitements, une nature plus cristalline [55].

Conclusion générale

Une conclusion ! C'est quand vous en avez assez de penser.

-Herbert Albert Fisher-

-Herbert Albert Fisher-

Une conclusion ! C'est quand vous en avez assez de penser.

Conclusion générale

Cette étude est une contribution visant à promouvoir des fibres végétales locales comme sources de la cellulose microcristalline. Nous avons retenus quatre types des plantes parmi tant d'autres plantes qui jaugent nos forêts et nos montagnes et qui recèlent de propriétés. Il s'agit de *Spartium Junseum* (Sj), *Arundo donax* (Ad), *Pulicaria Odora* (PO) et les grignons d'olive (GO, connues pour leurs abondances dans nos montagnes (surtout à l'Est algérien).

Nous avons étudié l'influence des procédés d'extraction et des traitements chimiques appliqués sur les qualités structurelles des fibres cellulosiques extraites à partir de ces plantes

Des techniques d'analyse des fibres (FTIR, DRX) ont été utilisées. Elles ont permis de mettre en évidence différents effets du traitement des fibres :

- ✓ Les résultats obtenus en analyse structurale ont montré que la microstructure des fibres a changé après les processus de traitement. La disparition des bandes d'absorption centrées aux environs 1740 cm^{-1} , 1500 et 1250 cm^{-1} indique que les traitements ont éliminé les hémicelluloses et une fraction de lignine
- ✓ Augmentation de la cristallinité suite à l'augmentation relative du taux de cellulose au dépens des ragions amorphes constatée par DRX avec une augmentation de l'indice de cristallinité.



Perspectives

Perspectives

Perspectives

Dans l'horizon de cette étude, l'extraction de microcristalline cellulose (MCC) à partir de fibres naturelles ouvre des horizons prometteurs.

- Les techniques d'analyse telles que l'ATG, la DSC et le MEB jouent un rôle crucial dans la compréhension approfondie de la structure et des propriétés de la MCC, offrant ainsi des pistes pour optimiser les processus d'extraction. Par conséquent, ces techniques analytiques sont recommandées dans les recherches futures.
- Les perspectives à venir envisagent une exploration audacieuse de nouvelles sources de fibres naturelles pour l'extraction de la MCC. Les résidus agricoles et les sous-produits industriels se profilent comme des candidats prometteurs, ouvrant la voie à des alternatives durables et économiquement viables.
- Une fois extrait, la MCC se déploie dans une multitude de domaines d'application, notamment en médecine pour la formulation de comprimés pharmaceutiques et de dispositifs médicaux à libération contrôlée. Son utilisation dans le renforcement des polymères offre également de nouvelles perspectives, améliorant les propriétés mécaniques des matériaux composites.
- un impératif émerge : celui de développer de nouvelles méthodes d'extraction de MCC plus efficaces en termes de temps, de coût et de rendement. Des approches novatrices, telles que l'adoption de procédés verts et de techniques d'extraction assistée par solvant, se profilent comme des solutions à cette demande croissante, offrant ainsi une voie vers une extraction durable et efficace.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] MEIRHAEGHE, Clément. Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), 2011.
- [2] LEPETIT, Amaury. Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène. Thèse de Doctorat : Chimie appliquée – chimie des substances naturelles, Université de Limoges-2017.
- [3] ABIR, M. Etude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques. Mémoire de maîtrise en Génie chimique. Québec, 2013.
- [4] J.E.PUIG and G.CANCHE, "Preparation and Characterization of Henequen Cellulose Grafted with Methyl Methacrylate and Its Application in composites", journal of applied polymer science, 1997.
- [5] SHARMA, H. K., XU, C., & QIN, W. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and bioproducts: An overview. Waste and Biomass Valorization. 2019.
- [6] MCCANN, M. C., & CARPITA, N. C. Biomass recalcitrance: a multi-scale, multi-factor, and conversion-specific property. Journal of Experimental Botany, 2015.
- [7] TRACHE, D., HUSSINE, M. H., HUI CHUINE, C. T., SABAR, S., FAZITA, M. R. N., & HAAFIZ, M. K. M. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. International Journal of Biological Macromolecules. 2016.
- [8] Article in Cellulose Chemistry and Technology · Cellulose Chem Technol, 2020
- [9] HIND EL OMARI, Matériaux LIGNOCELLULOSIQUES FONCTIONNELS À PARTIR A DE PLANTES VIVACES MAROCAINES ET DE PATES COMMERCIALES, Thèse de doctorat ; Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux Lignocellulosiques, Canada, 2016
- [10] MEIRHAEGHE, Clément. Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), Fibres recherche développement, 2011.

Références bibliographiques

- [11] LEPETIT, AMAURY. *Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène*. Thèse de Doctorat : Chimie appliquée – chimie des substances naturelles, Université de Limoges, 2017.
- [12] S. KAIHA, B. S. KAITH, and I. KAUR, “Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review,” *Polym. Eng. Sci.*, 2009.
- [13] M. Z. RUNG, M. Q. ZHANG, Y. LIU, G. C. YANG, and H. M. ZENG, “The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, 2001.
- [14] CASANVA, F., PEREIRA, C.F., RIBEIRU, A.B., FRIEXU, M.E., FERNANDES, J.C., & RAMUS, Ó.L. *Novel Micro- and Nanocellulose-Based Delivery Systems for Liposoluble Compounds*. *Nanomaterials*, 2021.
- [15] File:Cellulose strand.svg — Wikimedia Commons [Online], 2018.
- [16] JEREMY ASTRUC ; *Extraction et compatibilisation de nanocristaux de cellulose issus de résidus lignocellulosiques pour le renforcement de biocomposites* .Thèse de doctorat ; Spécialité : Génie Chimique ; Sherbrooke (Québec) Canada, 2018
- [17] ILCZYSZYN, Florent. *Caractérisation expérimentale et numérique du comportement mécanique des agro-composites renforcés par des fibres de chanvre*. Thèse de Doctorat : Systèmes Mécaniques et Matériaux, Université de technologie de Troyes, 2013.
- [18] GURUNATHY T, MUHANTY S, NAYAK S.K. *A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives*. *Compos. Part A Appl Sci Manuf*, 2015
- [19] SEDAN D. *Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de Chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite*. Thèse de Doctorat D’Etat. Université de Limoges France, 2007.
- [20] PEI, Y., WANG, L., TANG, K., & KAPIAN, D. L. *Biopolymer Nanoscale Assemblies as Building Blocks for New Materials: A Review*, 2021
- [21] Z. RAIS. « *Etude des pansements médicaux à des biopolymères cellulosique et de la membrane d’œufs* », Mémoire de Master, Université Mohammed Khaider de Biskra, 2019.

Références bibliographiques

- [22] BALLAERINI, Les biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement, Edition Technip, 2006.
- [23] K. M. M. Rao and K. M. Rao, "Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo," *Compos. Struct.*, 2007.
- [24] DANAFAR, F. Recent Development and Challenges in Synthesis of Cellulosic Nanostructures and Their Application in Developing Paper-Based Energy Devices, 2019.
- [25] HE, X., LU, W., SUN, C., KHALESI, H., MATA, A., ANDALEEB; Cellulose and cellulose derivatives: different colloidal states and food-related applications. *Carbohydrate Polymers*. Advance online publication. 2020.
- [26] TRACHE, D., HUSSIN, M. K. M; Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016.
- [27] SHAFEIE, M., & KARIMI, R. Progress in physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass. Berlin: Springer, 2013.
- [28] ILYAS, R. A., SAPUAN, S. M., Sanyang, M. L., Ishak, M. R., & Zainudin, E. S. Nanocrystalline cellulose as reinforcement for polymeric matrix nanocomposites and its potential applications: A review. *Current Analytical Chemistry*, 2018.
- [29] KARIMI, K., & TAHER ZADAH, M. J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. *Bioresource Technology*, 2016.
- [30] HALDAR, DIBYAJYITO, PURKAIT, MIHIR KUMAR. "Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements." Centre for the Environment, Indian Institute of Technology Guwahati, Assam. *Carbohydrate Polymers*, 2020.
- [31] P. FOURNIER, « Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France _II ».Le chevalier-Paris, 1999
- [32] B. BOULLARD, « Plantes médicinales du monde ». France, 2001.
- [33] S.MEZIANE, Modélisation de la cinétique du séchage du grignon d'olive. *Revue des Energies Renouvelables*, 2013.

- [34] HACHAICHI, A., KOUINI, B., KIAN, L.K., ASIM, M., FOUAD, H., JAWAID, M., & SAIN, Nanocrystalline Cellulose from Microcrystalline Cellulose of Date Palm Fibers as a Promising Candidate for Bio-Nanocomposites: Isolation and Characterization. *Materials*, 2021.
- [35] RASGEED, M., JAWAID, & M., KARIM, Morphological, Physiochemical and Thermal Properties of Microcrystalline Cellulose (MCC) Extracted from Bamboo Fiber. *Materials*, 2020.
- [36] M. BOHIC, “Caractérisation de la surface de pigments traités par des polyestersacryliques”, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [37] K. BORCHANI, « Développement d’un composite à base d’un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d’Alfa », Thèse de doctorat, Ecole nationale d’ingénieurs de Sfax, Tunisie, 2018.
- [38] S.LEKHLAF, « Contribution à l’amélioration de la compatibilité interfaciale farine de Genêt d’Espagne /matrice thermoplastique », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 2019
- [39] HARINI S, HARSOJO S. Effect of combined treatment methods on the crystallinity and surface morphology of kenaf bastfibers. *Cellulose Chem Technol*, 2014
- [40] THAO TRANA T.P, BENEZETA J.C, Bergeret A. Rice and einkorn wheat husks reinforced poly (lactic acid) (PLA) biocomposites: effects of alkaline and silane surface treatments of husks. *Ind Crops Prod*, 2014.
- [41] BENYAHIA A, MERROUCHE A, RAHMOUNI Z.E.A. Study of the alkali treatment effect on the mechanical behavior of the composite unsaturated polyester-Alfafibers, 2014
- [42] CIOLACU D, CIOLACU F, POPA VI. Amorphous cellulose-structure and characterization. *Cellulose Chem Technol*, 2011
- [43] L. K. KIAN, M. JAWAID, H. ARIFFIN, and O. Y. ALUTHMANE, “Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers,” *Int. J. Biol. Macromol*, 2017.

- [44] A. F. TARCHUNE, D. TRACHE, M. DERRADJI, and W. BESSA, “Ecofriendly isolation and characterization of microcrystalline cellulose from giant reed using various acidic media,” *Cellulose*, 2019.
- [45] D. Hermawan et al., “Development of seaweed-based bamboo microcrystalline cellulose films intended for sustainable food packaging applications,” *BioResources*, 2019.
- [46] M. D. ALUTABI, “Microcrystalline Cellulose from Fruit Bunch Stalk of Date Palm: Isolation and Characterization”, 2020.
- [47] H. CHEN, Y. YU, T. ZHUNG, and Y. WU, “Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo fibers Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo fibers,” *Cellulose*, 2017.
- [48] M. FARDUI, A. STAMBULI, T. GUEDIRRI, A. DAHRUCHE, A. E. K. QAISS, and R. BUHFID, “Extraction and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Doum (*Chamaerops humilis*) Leaves: A Potential Reinforcing Biomaterial”, 2016.
- [49] C. Zhou and Q. Wu, “Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies,” *Nanocrystals Synth. Charact*, 2012.
- [50] R. D. KALE, P. S. BANSAL., and V. G. GURADE, “Extraction of Microcrystalline Cellulose from Cotton Sliver and Its Comparison with Commercial Microcrystalline Cellulose,” *J. Polym. Environ*, 2018.
- [51] L. Y. XIANG, M. A. MUHAMMED, and A. SAMSU BAHARADUN, “Characterisation of microcrystalline cellulose from oil palm fibres for food applications,” *Carbohydr. Polym*, 2016.
- [52] M. JAWAID, Z. KARIM, and L. C. Abdullah, “Morphological, Physiochemical and Thermal Properties of Microcrystalline Cellulose (MCC) Extracted from Bamboo Fiber,” *Molecules*, 2020.
- [53] NEDJMA, SAMIRA. Effet du désencrage et du traitement de surface sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites PVC/fibres de papier de journal. Mémoire de Magister : génie des procédés, Université de Bejaia, 2010.

Références bibliographiques

[54] DAIRI, BADRINA. Effet de la taille des fibres lignocellulosiques sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites polychlorures de vinyle/farine de bois. Mémoire de Magistère : génie des procédés, université Abderrahmane Mira de Bejaïa, 2010.

[55] S. M. L. RUSA, N. REHMAN, M. I. G. De MIRENDA, and C. I. D. BICA, "Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation," Carbohydr. Polym, 2012.

Résumé

Cette étude explore l'extraction de cellulose microcristalline (MCC) à partir de Spartium Junseum (Sj), Arundo donax (Ad), Pulicaria Odora (PO), et les grignons d'olive (GO) à travers un processus en cinq étapes comprenant préparation, prétraitement, traitement à la soude, oxydation à l'hypochlorite de sodium, et traitement à l'acide chlorhydrique. Les techniques d'analyse comme l'infrarouge (IR) et la diffraction des rayons-X (DRX) confirment la transformation des fibres, montrant la disparition des hémicelluloses et une partie de la lignine, ainsi qu'une augmentation de la cristallinité de la cellulose extraite. Cette recherche vise à valoriser les fibres végétales locales pour la production de MCC, soulignant l'impact des traitements chimiques sur les propriétés structurelles des fibres cellulosiques.

Mots-clés: Microcristalline cellulose, Spartium Junseum, Arundo donax, Pulicaria Odora, Grignons d'olive

Abstract

This study explores the extraction of microcrystalline cellulose (MCC) from Spartium Junseum (Sj), Arundo donax (Ad), Pulicaria Odora (PO), and olive pomace (GO) through a five-step process including preparation, pretreatment, sodium hydroxide treatment, sodium hypochlorite oxidation, and hydrochloric acid treatment. Analysis techniques such as infrared (IR) and X-ray diffraction (XRD) confirm the transformation of the fibers, showing the disappearance of hemicelluloses and part of the lignin, as well as an increase in the crystallinity of the extracted cellulose. This research aims to valorize local plant fibers for the production of MCC, highlighting the impact of chemical treatments on the structural properties of cellulosic fibers.

Keywords: Microcrystalline cellulose, Spartium Junseum, Arundo donax, Pulicaria Odora, Olive Pomace

ملخص

تستكشف هذه الدراسة استخلاص السليلوز دقيق التبلور (MCC) من الطرطاق (Sj)، والقصب (Ad)، ونبات بوليكاريا أودورا (PO)، وثفل الزيتون (GO) من خلال عملية من خمس خطوات بما في ذلك التحضير والمعالجة المسبقة ومعالجة هيدروكسيد الصوديوم. وأكسدة هيوكلوريت الصوديوم ومعالجة حمض الهيدروكلوريك. وتؤكد تقنيات التحليل مثل الأشعة تحت الحمراء (IR) وحيود الأشعة السينية (XRD) تحول الألياف، مما يدل على اختفاء الهيمسيلولوز وجزء من اللجنين، فضلا عن زيادة في تبلور السليلوز المستخرج. يهدف هذا البحث إلى تثمين الألياف النباتية المحلية لإنتاج MCC، مع تسليط الضوء على تأثير المعالجات الكيميائية على الخواص التركيبية للألياف السليلوزية.

كلمات مفتاحية: السليلوز دقيق التبلور، الطرطاق، القصب، بوليكاريا أودورا، ثفل الزيتون