

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement  
Division de Développement des Applications et Techniques Nucléaires  
Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
d'Ingénieur d'Etat en Génie des Procédés et Environnement

Thème

**Effet de l'irradiation gamma sur l'extraction de la  
cellulose à partir de biomasse du palmier dattier**

Réalisé par : BENREZKELLAH Yasmine et DJENADI Sana

Sous la direction de : Mme S.BENAMER Chercheur Principal CRNA  
Mme R.SALAH MCA ENP

Présenté et soutenu publiquement le (25/06/2024)

**Composition du Jury:**

Présidente	Mme N.Djellouli,	MCB	ENPA
Promotrice	Mme S.Benamers,	Chercheur Principal	CRNA
Co-Promotrice	Mme R.Salah,	MCA	ENPA
Examinatrice	Mme C.Tchekiken,	MCB	ENPA
Invité	Mme A.Nacerkhodja,	Ingénieur	CRNA



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement  
Division de Développement des Applications et Techniques Nucléaires  
Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
d'Ingénieur d'Etat en Génie des Procédés et Environnement

Thème

**Effet de l'irradiation gamma sur l'extraction de la  
cellulose à partir de biomasse du palmier dattier**

Réalisé par : BENREZKELLAH Yasmine et DJENADI Sana

Sous la direction de : Mme S.BENAMER Chercheur Principal CRNA  
Mme R.SALAH MCA ENP

Présenté et soutenu publiquement le (25/06/2024)

**Composition du Jury:**

Présidente	Mme N.Djellouli,	MCB	ENPA
Promotrice	Mme S.Benamer,	Chercheur Principal	CRNA
Co-Promotrice	Mme R.Salah,	MCA	ENPA
Examinatrice	Mme C.Tchekiken,	MCB	ENPA
Invité	Mme A.Nacerkhodja,	Ingénieur	CRNA

## ملخص:

إن مخلفات نخيل التمر غنية بالليوسليلوز وقد تكون مصدرًا ممتازًا ومستدامًا للمواد السليلوزية لمختلف التطبيقات. في هذا العمل، تم فصل السليلوز من ألياف و أوراق نخيل التمر (*Phoenix dactylifera L.*) من خلال إدخال المعالجة المسبقة بالأشعة غاما أثناء العملية. كما تم دراسة تأثير هذا النوع من الإشعاع على التركيب الكيميائي للكتلة الحيوية (اللينين، السليلوز و السليلوز ألفا) وعلى جودة السليلوز المفصول. تم تمييز السليلوز الناتج باستخدام FTIR، ATD-ATG، DRX، MEB. كما تم محاولة استخلاص السليلوز النانولوروي (NCC) عن طريق التحلل الحمضي من السليلوز المعزول. أظهرت النتائج أن الإشعاع غاما زاد من قابلية تحلل الكتل الحيوية المدروسة و كذلك معدلات السليلوز ألفا بعد إزالة اللينين. انخفض هذا المعدل بعد التبييض، و ربما يعود ذلك إلى تأثير ما بعد الإشعاع. أكدت التوصيفات الفيزيائية الكيميائية من خلال تحليلات DRX، FTIR و ATD، ATG، MEB أن المعالجة بالإشعاع غاما حسنت جودة السليلوز الناتج. سمح التحلل الحمضي للسليلوز المفصول بالحصول على السليلوز النانولوروي (CNC) مع مؤشر تشتت منخفض، و استقرار جيد، و أحجام نانوية بلغت  $47\pm 231$  نانومتر و  $15\pm 270$  نانومتر للألياف والأوراق على التوالي. في الختام، يمكن أن يكون الإشعاع غاما وسيلة معالجة مسبقة فعالة لتسهيل فصل السليلوز من الكتلة الحيوية لنخيل التمر. كما يمكن أن تنافس جودة و تكلفة السليلوز المفصول تلك المستخلصة من كتل حيوية أخرى.

**الكلمات المفتاحية:** السليلوز، النانوسليلوز، إشعاع غاما، الكتلة الحيوية، نخيل التمر، النفايات، إعادة التدوير

## Abstract:

Date palm waste is rich in lignocellulose and could be an excellent sustainable source of cellulosic materials for various applications.

In the present work, cellulose was separated from fibers and leaves of date palm (*Phoenix dactylifera L.*) by introducing gamma radiation pre-treatment into the separation process. A study of the effect of this type of radiation on the chemical composition of the biomass (lignin, cellulose and  $\alpha$ -cellulose) and the quality of the separated cellulose was also carried out. The obtained cellulose was characterized by FTIR, XRD, ATD-ATG and SEM. An attempt was also made to extract crystalline nanocellulose (CNC) from the isolated cellulose by acid hydrolysis.

The results showed that gamma irradiation increased the degradability of the studied biomasses, as well as the  $\alpha$ -cellulose content after delignification. This rate decreased after bleaching, probably due to the post irradiation effect. Physico-chemical characterization using XRD, SEM, ATG-ATD and FTIR confirmed that gamma irradiation treatment improved the quality of the obtained cellulose. Acid hydrolysis of the separated cellulose resulted in CNC with a low polydispersity index, good stability and nanoparticle sizes of  $231\pm 47$ nm and  $270\pm 15$ nm for the fibers and leaves respectively. In conclusion, gamma radiation could be an effective means of pre-treatment to facilitate the separation of cellulose from date palm biomass. The quality and cost of the separated cellulose could compete with that extracted from other biomasses.

**Keywords :** Cellulose, nanocellulose, gamma irradiation, biomass, date palm, waste, recycling.

## Résumé :

Les déchets de palmiers dattiers sont riches en lignocellulose et pourraient constituer une excellente source durable de matériaux cellulosiques pour diverses applications.

Dans le présent travail, il a été procédé à la séparation de la cellulose à partir de fibres et de feuilles de palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*) en introduisant le prétraitement aux rayonnements gamma dans le processus de séparation. Une étude de l'effet de ce type de rayonnement sur la composition chimique de la biomasse (lignine, cellulose et  $\alpha$ -cellulose) et sur la qualité de la cellulose séparée a été également réalisée. La cellulose obtenue a été caractérisée par IRTF, DRX, ATD-ATG et MEB. Une tentative d'extraction de Nanocellulose cristalline (CNC) par hydrolyse acide à partir de la cellulose isolée a été également réalisée.

Les résultats obtenus ont montré que l'irradiation gamma a augmenté la dégradabilité des biomasses étudiées ainsi que les taux d'alpha cellulose après délignification. Ce taux a diminué après blanchiment probablement due à l'effet post irradiation. La caractérisation physico-chimique par les analyses DRX, MEB, ATG ATD et IRTF a confirmé que le traitement par irradiation gamma a amélioré la qualité de la cellulose obtenue. L'hydrolyse acide de la cellulose séparée a permis l'obtention de la CNC avec un faible indice de polydispersité, une bonne stabilité et des tailles de nanoparticules de  $231\pm 47$ nm et  $270\pm 15$ nm pour les fibres et les feuilles respectivement. En conclusion, le rayonnement gamma pourrait être un moyen de prétraitement efficace pour faciliter la séparation de la cellulose à partir de biomasse du palmier dattier. La qualité et le coût de la cellulose séparée pourrait concurrencer celle extraite à partir d'autres biomasses.

**Mots-clés :** Cellulose, nanocellulose, irradiation gamma, biomasse, palmier dattier, déchets, valorisation.

# Dédicaces

**Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail**

**A mon très cher père**

**Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.**

**Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.**

**A ma très chère mère**

**Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier**

**Comme il se doit, ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force**

**Pour affronter les différents obstacles.**

**A mes chères sœurs SOUMIA et MANEL, mon frère AYOUB et mes copines MELISSA**

**et HIBA qui m'ont encouragés et soutenus tout au long de mes**

**Études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.**

**A mes grands-mères, mes oncles et mes tantes, A toutes les cousines. Que Dieu leur**

**donne une longue et joyeuse vie.**

**Merci pour leurs amours et leurs encouragements.**

**Sans oublier mon binôme SANA pour son soutien moral, sa patience**

**Et sa compréhension tout au long de ce projet**

**YASMINE**

# Dédicaces

**Ce travail est dédié à mes chers parents, dont l'affection et le soutien inconditionnels ont toujours été une source de motivation. Je vous serai reconnaissante pour toujours et j'espère vous rendre fiers de moi et de vous faire briller.**

**À mes sœurs Serine et Tasnime, mon frère Ishak et toutes ma merveilleuse famille, qui m'a apporté le plaisir de la vie et un soutien indéfectible.**

**À mes chères amies, Nahla et Nesrine, avec qui j'ai partagé les joies, les défis et les souvenirs inoubliables.**

**En particulier, je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers mes promotrices qui ont tout donné pour mener à bien ce projet.**

**Et bien évidemment, à mon binôme, Yasmine, je tiens à exprimer ma reconnaissance pour sa collaboration, sa contribution essentielle à ce projet et de m'avoir enrichie de son savoir-faire.**

**Enfin, je souhaite dédier ce travail à tous ceux qui aspirent à la connaissance. Que ce modeste effort puisse servir de source d'inspiration et d'encouragement à tous ceux qui cherchent à repousser les frontières du savoir.**

# Remerciements

Nos remerciements vont en premier lieu à Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage, force et la santé pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, Division de Développement des Applications et Techniques Nucléaires, Département de Développement de la Technologie de l'Irradiation, sous la direction de Madame S.BENAMER, chercheur. On tient à lui exprimer toute nos gratitude pour la confiance qu'elle nous a accordée, pour nous avoir proposée ce thème de recherche et avoir suivie sa réalisation avec compétence, et pour les encouragements et les conseils qu'elle nous a prodigués tout au long de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de nos plus vifs remerciements.

On tient à exprimer notre profond respect au Directeur Général du CRNA pour son accord à réaliser notre stage du projet fin d'étude.

Nous remercions également Monsieur D.TAHTAT chercheur, Madame A. NACER KHODJA ingénieur, Madame M.ARABI chercheur et Monsieur B.MANSOURI Ingénieur, pour leurs aides, conseils et orientations.

Nous remercions aussi notre encadrante Madame R.SALAH docteur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour son aide, sa disponibilité et les conseils qu'elle nous a donné et pour tous ce qu'elle a pu nous apporter.

Nos remerciements s'adressent aussi à la présidente de jury Madame N. DJELLOULI maitre de conférences B et l'examinatrice Madame C. TCHEKIKEN maitre de conférences B qui nous font l'honneur d'examiner ce travail.

On témoigne notre reconnaissance à nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'études. Que toute personne qui, d'une manière ou d'une autre, nous a aidés à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos sincères reconnaissances.

# TABLE DES MATIERES

## LISTE DES FIGURES

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES ABREVIATIONS

## INTRODUCTION GENERALE.....14

### CHAPITRE 1 : LE PALMIER DATTIER

1.1. La biomasse .....	18
1.2. Définition.....	19
1.3. Classification .....	19
1.4. Morphologie du palmier dattier .....	20
1.4.1. Le système racinaire .....	20
1.4.2. Le stipe ou tronc .....	20
1.4.3. Les feuilles .....	20
1.4.4. Les organes floraux .....	22
1.5. Les déchets du palmier dattier .....	22
1.6. Composition chimique de la biomasse lignocellulosique du palmier dattier .....	22
1.6.1. La cellulose .....	23
1.6.2. L'hémicellulose .....	24
1.6.3. La lignine.....	24
1.7. Valorisation des déchets du palmier dattier et leurs applications potentielles .....	25

### CHAPITRE 2 : LA CELLULOSE

2.1. La cellulose.....	28
2.1.1. Définition .....	28
2.1.2. Séparation de la cellulose .....	29
2.2. Application industriel de la cellulose : .....	34
2.3. La nanocellulose .....	35
2.3.1. La cellulose nanofibrillée NFC .....	35
2.3.2. La cellulose nanocristalline (NCC) .....	36
2.3.3. La cellulose nanobactérienne (NCB) .....	36
2.3.4. L'utilisation industrielle de la nanocellulose .....	36

### CHAPITRE 3 : LES RAYONNEMENTS GAMMA

3.1. Principe d'interaction rayonnement-matière .....	38
---	----

3.2.	Action chimique du rayonnement gamma sur les polymères.....	39
3.2.1.	La réticulation .....	39
3.2.2.	La dégradation.....	40
3.2.3.	La modification d'état cristallin .....	40
3.2.4.	Les transformations chimiques.....	40
3.3.	Les rayonnements Gamma .....	41
3.3.1.	Définition .....	41
3.3.2.	Unité de mesure.....	41
3.3.3.	La radiolyse de l'eau .....	41
3.3.4.	Domaine d'utilisation des irradiations Gamma.....	42

#### **CHAPITRE 4 : MATERIEL ET METHODES**

4.1.	Récupération et prétraitement de la biomasse du palmier dattier.....	45
4.1.1.	Lavage .....	45
4.1.2.	Séchage.....	46
4.1.3.	Broyage .....	46
4.1.4.	Tamisage .....	47
4.2.	Séparation de la cellulose .....	47
4.2.1.	Extraction des résidus.....	47
4.2.2.	Délignification.....	48
4.2.3.	Blanchiment .....	50
4.3.	Caractérisation de la biomasse étudiée avant et après extraction de la cellulose .....	50
4.3.1.	Composition chimique .....	50
4.3.2.	Spectrométrie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	52
4.3.3.	Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermo - Gravimétrique (ATG) .....	54
4.3.4.	Le microscope électronique à balayage (MEB) .....	54
4.3.5.	La diffraction des rayons X (DRX).....	55
4.4.	Synthèse de nanoparticules de cellulose nanocristalline (NCC) .....	56
4.5.	Caractérisation de la nano-cellulose préparée .....	57
4.5.1.	Taille des nanoparticules et potentiel zêta.....	57

#### **CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION**

5.1.	Caractérisation de la biomasse étudiée avant et après extraction de la cellulose.....	61
5.1.1.	Composition chimique.....	62
5.1.2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	67
5.1.3.	Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermo-Gravimétrique (ATG)..	73
5.1.4.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	76

5.1.5. Diffraction aux Rayons X (DRX).....	78
5.2. Caractérisation de la nano-cellulose préparée.....	81
5.2.1. Taille des nanoparticules.....	82
5.2.2. Potentiel zêta ( $\zeta$ ).....	83
<b>CONCLUSIO ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>86</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>89</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>97</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : Schéma du palmier dattier.....	21
<b>Figure 2</b> : Schéma d'une palme.....	21
<b>Figure 3</b> : Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique.....	23
<b>Figure 4</b> : Composition typique de la biomasse lignocellulosique.....	23
<b>Figure 5</b> :Structure de la lignine.....	25
<b>Figure 6</b> : Représentation de la chaîne de cellulose .....	28
<b>Figure 7</b> : Polymorphes de la cellulose et méthodes les plus courantes pour les obtenir . ....	29
<b>Figure 8</b> : Les étapes de la méthode principale d'extraction de cellulose.....	30
<b>Figure 9</b> : Mécanisme de rupture de la liaison entre la lignine et la cellulose par du NaOH..	32
<b>Figure 10</b> : Les divers types d'agents de blanchiment .....	34
<b>Figure 11</b> :Applications des biopolymères de cellulose dans différents domaines.....	35
<b>Figure 12</b> : Marchés des produits de la nanocellulose .....	36
<b>Figure 13</b> : Schéma récapitulatif des différents types de rayonnements .....	39
<b>Figure 14</b> : Schéma de la réticulation des chaînes .....	40
<b>Figure 15</b> : Biomasse du palmier dattier récupérés. (a) Fibres, (b) : Feuilles .....	45
<b>Figure 16</b> :Biomasse récupérée après lavage ; (a) Fibres, (b) Feuilles .....	46
<b>Figure 17</b> :Broyage de la biomasse séchée ; (a) Feuilles, (b) : Fibres .....	46
<b>Figure 18</b> :Dispositif d'extraction Soxhlet.....	48
<b>Figure 19</b> :Biomasse en contact avec NaOH 10% ; (a) biomasse nonirradiée, (b) Biomasse irradiée.....	49
<b>Figure 20</b> : Système d'extraction de la lignine ; bain thermostaté, thermomètre et dispositif d'agitation mécanique munie d'une tige en verre. ....	52
<b>Figure 21</b> :Les étapes de formation de la pastille. (a) écrasement de l'échantillon. (b) dispositif de formation de la pastille. (c) la presse.....	53
<b>Figure 22</b> :Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	53
<b>Figure 23</b> : Le microscope électronique à balayage JEOL NeoScope JCM-7000.....	55
<b>Figure 24</b> : Diffractomètre des Rayons X : X'PERT Pro MPD of PANALYTICAL.....	56
<b>Figure 25</b> : Les différentes étapes de la synthèse de la NCC à partir de la cellulose.....	57
<b>Figure 26</b> : Le Zetasiser Nano S.....	58
<b>Figure 27</b> : Les étapes de mesures de la taille et la charge des particules. (a) : filtration. (b) : cuve appropriée pour mesure de la taille des particules. (c) : cuve appropriée pour la mesure	

du potentiel zêta .....	60
<b>Figure 28:</b> Schéma représentant les traitements appliqués aux déchets du palmier dattier. ....	61
<b>Figure 29:</b> Aspect de la cellulose extraite à partir de biomasse des feuilles et des fibres avec et sans prétraitements aux rayonnements gamma et la cellulose commerciale.....	64
<b>Figure 30 :</b> Spectres infrarouges des feuilles et fibres brutes.....	69
<b>Figure 31 :</b> Spectres infrarouges des feuilles brutes et blanchies à 0, 2 et 5 kGy. ....	69
<b>Figure 32 :</b> Spectres infrarouges des fibres brutes et blanchies à 0, 2 et 5 kGy.....	70
<b>Figure 33 :</b> Spectres infrarouges comparant la cellulose extraite à partir des feuilles du palmier dattier et la cellulose commerciale.....	72
<b>Figure 34 :</b> Spectres infrarouges comparant la cellulose extraite à partir des fibres du palmier dattier et la cellulose commerciale. ....	73
<b>Figure 35 :</b> Courbes ATG et DTG de biomasse de feuilles brutes (a) et de la cellulose séparée à 0kGy (b), 2kGy(c) et 5 kGy (d).....	74
<b>Figure 36 :</b> Courbes ATG et DTG de biomasse de fibres brutes (a) et de la cellulose séparée à 0 kGy (b), 2 kGy(c) et 5 kGy(d).....	74
<b>Figure 37 :</b> Observation de la biomasse des feuilles brutes (a) et de la cellulose extraite a 0 kGy (b), 2kGy(c) et 5 kGy (d).....	76
<b>Figure 38 :</b> Observation de la biomasse des fibres brutes (a) et de la cellulose extraite a 0 kGy (b), 2kGy(c) et 5 kGy (d). ....	77
<b>Figure 39 :</b> Diagrammes DRX des feuilles brutes et de la cellulose séparés à 0,2 et 5 kGy ..	78
<b>Figure 40 :</b> Diagrammes DRX des fibres brutes et de la cellulose séparés à 0,2 et 5 kGy .....	79
<b>Figure 41 :</b> Schéma récapitulatif des étapes de la synthèse de la CNC.....	81
<b>Figure 42 :</b> Schéma des CNC préparés par hydrolyse acide : (a) microfibrille de cellulose idéalisée montrant l'une des configurations suggérées des régions cristallines et amorphes et (b) CNC après hydrolyse acide dissolvant les régions désordonnées [91]. ....	82
<b>Figure 43:</b> Distribution de taille des nanoparticules de cellulose préparées à partir de feuilles (a) et de fibres (b) de palmier dattier.....	83
<b>Figure 44 :</b> Potentiel zêta des nanoparticules synthétisées à partir des feuilles (a) et des fibres (b) .....	84
<b>Figure 45 :</b> Irradiateur pilote du CRNA.....	99
<b>Figure 46:</b> Schéma représentatif de l'irradiateur pilote du CRNA.....	100

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1 :</b> Les rendements des matières extractibles contenus dans les feuilles et les fibres du palmier dattier Phoenix dactylifera L.....	62
<b>Tableau 2:</b> Taux de lignine dans la biomasse des feuilles et des fibres avant et après séparation de la cellulose.....	63
<b>Tableau 3:</b> Taux de cellulose et d'alpha cellulose obtenus à différentes doses d'irradiation pour les deux types de biomasse. ....	65
<b>Tableau 4:</b> Les principales vibrations des bandes observées dans les spectres FTIR des fibres et des feuilles du palmier dattier. ....	67
<b>Tableau 5 :</b> Données d'analyse DRX des feuilles et fibres brutes et la cellulose extraite à 0,2 et 5 kGy. ....	80

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>AGU</b>	: Anhydroglucopyranose
<b>ATG</b>	: Analyse Thermique Différentielle
<b>ATD</b>	: Analyse Thermique Gravimétrique
<b>BC</b>	: Cellulose Bactérienne
<b>CA</b>	: Acétate de Cellulose
<b><sup>60</sup>Co</b>	: Isotope radicalaire du Cobalt
<b>DPTM</b>	: Date Palm TrunkMesh
<b>DRX</b>	: Diffraction aux rayons X
<b>e<sub>aq</sub><sup>-</sup></b>	: Électron aqueux (espèce radicalaire)
<b>EFP</b>	: Empty Fruit Palm
<b>FTIR</b>	: Infrarouge à Transformé de Fourier
<b>I<sub>am</sub></b>	: Intensité de diffraction de la région amorphe
<b>I<sub>200</sub></b>	: Intensité diffractée au pic cristallin le plus élevé
<b>I<sub>cr</sub> (%)</b>	: Indice de cristallinité en pourcentage
<b>kGy</b>	: Le kilos gray
<b>LCB</b>	: Lignocellulosic Biomass
<b>LE%</b>	: Pourcentage de Lignine Eliminé
<b>LiP</b>	: Peroxydase
<b>MEB</b>	: Microscope Electronique à Balayage
<b>MnP</b>	: Manganèse Peroxydase
<b>NCC</b>	: Cellulose Nanocristalline
<b>NCB</b>	: Cellulose Nanobactérienne
<b>NFC</b>	: Cellulose Nanofibrillée
<b>PCS</b>	: Photon Correlation Spectroscopie
<b>PDI</b>	: Indices de Polydispersité
<b>PZ</b>	: Potentiel Zeta (mV)
<b>γ</b>	: Rayons gamma
<b>θ</b>	: Angle de déviation
<b>ζ</b>	: Potentiel Zeta

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Un intérêt croissant a émergé dans l'exploration de la conversion potentielle des déchets agricoles en produits à valeur ajoutée. Le palmier dattier est l'une des plantes les plus cultivées en Algérie. Le nombre actuel de palmiers dattiers dépasse les 19 millions, répartis à travers 17 wilayas sahariennes, avec une production estimée à 68,8 kg par arbre, sur une superficie totale de 169 786 hectares [1]. Des quantités importantes de déchets de biomasse sont générées lors de l'élagage saisonnier et de l'affinage des palmiers. Il est estimé qu'environ 20 à 35 kg de biomasse sont générés par palmier et qu'environ 1 million de tonnes de déchets de biomasse sont générés chaque année au niveau mondiale dont 100 000 tonnes en Algérie [2,3]. Cette grande quantité de déchets est soit enfouie dans des décharges, soit brûlée directement dans des champs, ce qui constitue une menace pour l'environnement. C'est pourquoi il est essentiel d'examiner des méthodes innovantes pour mettre en valeur cette ressource renouvelable, ce qui permettra de résoudre également dans une certaine mesure le problème de l'élimination de ces déchets solides [2].

La composition de cette biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicellulose et lignine) rend leur valorisation intéressante. Un composant clé de la biomasse lignocellulosique est la cellulose [4]. Ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, telles que la légèreté, la résistance et la durabilité, associées à leurs capacités à se dégrader et à se renouveler, en font un choix prometteur pour la production et le développement de matériaux avancés plus économiques et respectueux de l'environnement qui trouveront des applications dans les divers domaines (industriel, biomédical, électronique, nanotechnologie et autres) [5,6].

Cependant, en raison de sa structure hiérarchique complexe et sa nature rigide, les étapes de prétraitement de la biomasse lignocellulosique représentent le défi le plus important pour son utilisation. Cette étape clef permet d'affaiblir les liaisons chimiques fortes au sein de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine pour permettre sa conversion en produits à valeur ajoutée [7].

Pour pouvoir dégrader cette structure complexe, plusieurs procédés de prétraitement sont couramment utilisés, telles que les méthodes chimiques, physiques et biologiques [8]. Certaines de ces méthodes sont effectivement passées à l'échelle industrielle mais elles peuvent présenter des inconvénients majeurs notamment la génération de déchets dangereux pour l'environnement ou une consommation d'énergie importante.

Le rayonnement gamma est parmi les rayonnements ionisants testés pour le prétraitement lignocellulosique [9]. Les rayonnements gamma peuvent facilement pénétrer dans la structure lignocellulosique, provoquant une modification de la lignine et une dégradation des régions cristallines de la cellulose. Cet effet est stimulé par la formation de radicaux libres [10].

Par ailleurs, l'irradiation gamma peut induire également d'autres types de modification de ce polymère tels que la réticulation, la dégradation, le greffage et la modification de la cristallinité de la cellulose, ce qui peut conduire à des améliorations de sa solubilité, sa biodégradabilité et ses propriétés mécaniques [10].

Les avantages de l'utilisation des rayons gamma dans les procédés d'extraction incluent leur fort pouvoir de pénétration, leur efficacité éprouvée et leur flexibilité aux applications multiples, ce qui permettra la réduction de la dépendance aux produits chimiques traditionnellement utilisés. Cela réduit non seulement le coût associé à l'achat de ces produits chimiques et à leur élimination, mais aussi les risques liés à leur utilisation, tels que la contamination résiduelle dans les produits finaux ou les impacts environnementaux associés à leur élimination [11]. Par conséquent, l'utilisation des irradiations gamma peut offrir une approche plus respectueuse de l'environnement et de la santé humaine, tout en maintenant des standards élevés en termes de qualité et d'efficacité des produits finaux plus naturels et plus propres sur le plan chimique [11].

L'objectif de la présente étude est d'intégrer l'irradiation gamma dans le processus d'extraction de la cellulose à partir de deux types de biomasses de palmier dattier à savoir les fibres et les feuilles et de comprendre l'impact de ce type de rayonnement sur le rendement d'extraction et les propriétés physico-chimiques de la cellulose extraite. Une tentative de synthèse de nano-cellulose cristalline à partir de la cellulose extraite sera également réalisée. Ce dérivé très prometteur ; grâce à ses propriétés rhéologiques, optiques, filmogènes et mécaniques, présente un fort potentiel dans le domaine industriel.

Cette étude entre dans le cadre d'un projet de recherche initié au niveau du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, dont l'objectif initial est de valoriser un déchet végétal de biomasse lignocellulosique en polymère biodégradable.

La première partie de ce mémoire consiste en une revue bibliographique, comprenant un premier chapitre sur la biomasse du palmier dattier, suivi d'un deuxième chapitre portant sur la cellulose, les méthodes de son isolation, ses types et ces applications. Par la suite, le troisième chapitre présente les rayonnements gamma et les effets qu'ils apportent lors de leur interaction avec la matière en général et les polymères en particulier.

La deuxième partie expérimentale commence avec un chapitre qui comprend une description du processus d'extraction de la cellulose et de synthèse de nano-cellulose, les conditions dans lesquelles elles sont réalisées et les méthodes de caractérisations employées. Ensuite, les résultats obtenus sont exposés et discutés dans un dernier chapitre.

Pour finir, une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats de ce travail, accompagnée de perspectives pour de futurs travaux.

# **PARTIE THEORIQUE**

# **CHAPITRE 1**

## **CHAPITRE 1 : LE PALMIER DATTIER**

### **1.1. La biomasse**

La biomasse représente l'ensemble des matières organiques potentiellement exploitables comme sources d'énergie. Ce terme englobe 3 types principaux :

- La biomasse lignocellulosique : constituée de bois, résidus verts, osier, résidus ligneux de la canne à sucre, etc.
- La biomasse oléagineuse, (riche en lipides) : regroupant le colza, le palmier à huile, etc.
- La biomasse à glucide : faite de céréales, betteraves sucrières et cannes à sucre.

Par ailleurs, les ressources en biomasse peuvent être classées en plusieurs catégories, selon leurs origines;

- le bois: bûches, granulés et plaquettes.
- les sous-produits du bois: déchets produits par l'exploitation forestière (branches, écorces, sciures; etc.), par les industries de transformation du bois et les emballages (palettes) ;
- les sous-produits de l'industrie : les boues issues de la pâte à papier et les déchets des industries agroalimentaires.
- les résidus issus de l'agriculture traditionnelle (paille, bagasse) et les nouvelles plantations à vocation énergétique (saules, miscanthus, etc.).
- les déchets organiques urbains (boues d'épuration, ordures ménagères, etc.) et les déchets agricoles (effluents agricoles et autres) [12].

Chaque année, des déchets agro-industriels riches en biomasse sont produits en grandes quantités dans le monde entier, et la majeure partie de cette biomasse végétale de faible valeur est lignocellulosique (principaux biopolymères qui la composent). La biomasse issue du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.), se révèle être l'une des ressources renouvelables les plus importantes dans certaines régions du monde. Cet arbre fruitié, utilisé principalement pour ses fruits, ses fibres et comme matériau de construction, pourrait également être considéré comme une matière première pour la production d'énergie [13,14].

## **1.2. Définition**

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une plante de la famille des Arécacées, il est considéré comme une plante tolérante au stress thermique, capable de pousser dans des conditions de température élevée, il est principalement cultivé dans la péninsule arabique (Moyen-Orient) et en Afrique du Nord, notamment en Arabie saoudite, en Turquie, en Irak, à Oman, en Jordanie, en Égypte, au Maroc, en Tunisie, en Algérie, en Libye, en Somalie et en Éthiopie [7].

L'Algérie occupe la sixième position mondiale et la première position dans le Maghreb en termes de culture phœnicicole, avec 160 000 hectares et plus de 2 millions de jardins, avec 19 millions de palmiers et une production annuelle moyenne de dattes de 500 000 tonnes. En Algérie, le palmier dattier est cultivé dans plusieurs oasis situées dans le Sud du pays, où le climat est chaud et sec (zone saharienne). Elle s'étend de la frontière marocaine à l'Ouest à la frontière tuniso-lybienne à l'Est et de l'Atlas sahariens au Nord à Reggane (Sud-Ouest), Tamanrasset (Centre) et Djanet (Sud-Est) [15].

Dans le Sahara Algérien, le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est le pilier des écosystèmes oasiens en réduisant les dommages causés par l'ensablement et en protégeant les cultures sous-jacentes contre le rayonnement solaire intense. En raison de sa présence dans ces régions désertiques, il est possible d'observer différentes formes de vie animale et végétale, essentielles pour la survie des populations.

Il joue également un rôle essentiel sur le plan socioéconomique pour les populations de ces régions, car il offre d'une part un fruit, la datté, qui représente une source de revenus très appréciable pour plus de 100 000 familles du Sud Algérien, représentant 9 % des exportations agricoles. De plus, il offre une variété de sous-produits utilisés en cuisine, artisanat et menuiserie [15].

## **1.3. Classification**

Il existe au moins douze espèces du genre *Phoenix*, dont la plus connue est *P. dactylifera*, et dont les fruits " dattes " font l'objet d'un commerce international [16].

La classification du palmier dattier *P. dactylifera* est donnée ci-dessous :

-Nom scientifique : *Phoenix dactylifera*

-Nom commun : palmier dattier

-Royaume : Plantae

## PARTIE THEORIQUE

-Ordre : Arecales

-Famille : Arecaceae

-Genre: Phoenix

-Espèce: *P. dactylifera*

### **1.4. Morphologie du palmier dattier**

#### **1.4.1. Le système racinaire**

Le palmier dattier présente un système racinaire fasciculaire, les racines ne se ramifient pas et n'ont relativement que des radicules. De plus le bulbe ou plateau racinaire est volumineux et est émergé en partie au-dessus du niveau du sol [17].

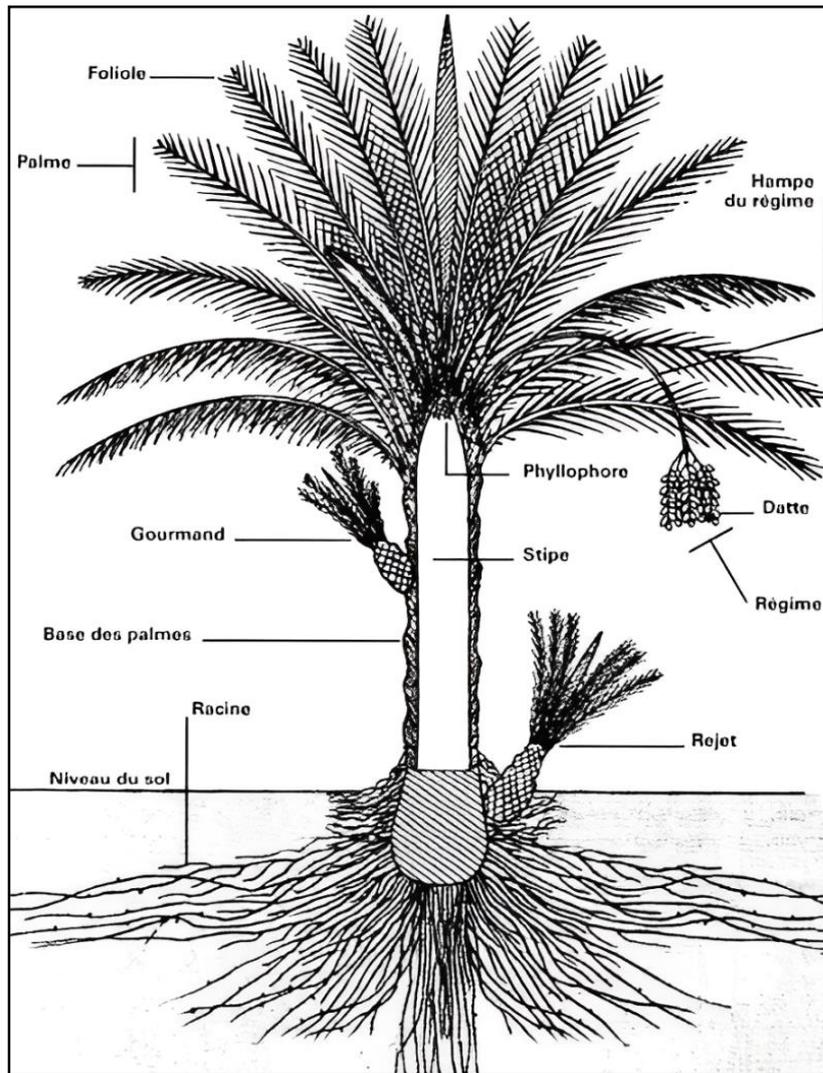
#### **1.4.2. Le stipe ou tronc**

Le tronc, qu'on appelle plus justement « stipe », est cylindrique avec un diamètre variant qui peut être constant que si sa croissance était régulière depuis son plus jeune âge. Il ne se ramifie que très rarement, à partir des rejets aériens qui sont généralement enlevé [17].

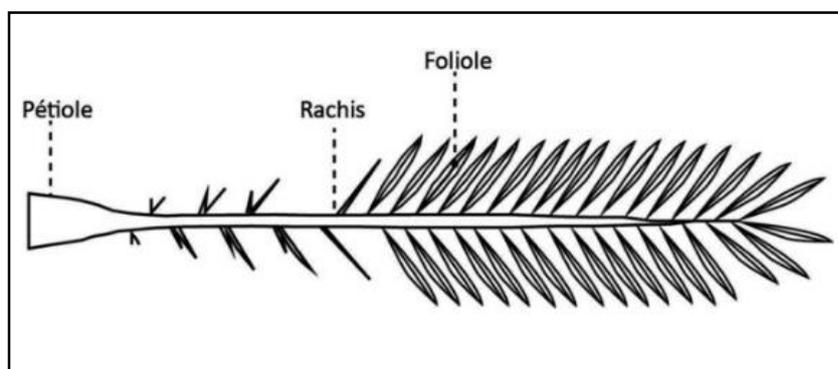
#### **1.4.3. Les feuilles**

Les feuilles du dattier sont appelées palmes ou Djerids. Elles ont une forme pennée et sont insérées en hélice, très rapprochées sur le tronc. Le palmier est constitué en générale de 50 à 200 palmes [17].

Les Figures 1 et 2, ci-dessous, représentent un schéma du palmier dattier indiquant ces constituants ainsi celles d'une palme respectivement [18].



**Figure 1 :** Schéma du palmier dattier [18].



**Figure 2 :** Schéma d'une palme [19].

#### **1.4.4. Les organes floraux**

Tous les *Phoenix*, et donc le palmier dattier, sont des arbres dioïques. Étant donné que les sexes sont distincts, il existe donc des pieds mâles donnant du pollen et des pieds femelles produisant des fruits, les dattes. Les fleurs sont portées par des pédicelles, ou des épillets qui à leur tour porté par un axe charnu, la hampe ou spadice [17].

#### **1.5. Les déchets du palmier dattier**

Selon les estimations, la plantation mondiale de palmiers dattiers dépasserait 1,3 million d'hectares au cours de cette décennie. La teneur élevée en nutriments du fruit de la datte en a fait un produit alimentaire et il est même devenu un aliment de base dans certains pays. Cependant, la mauvaise gestion des tiges du palmier dattier, sous-utilisées après la saison des récoltes, a entraîné un problème d'accumulation des déchets de cette biomasse [7].

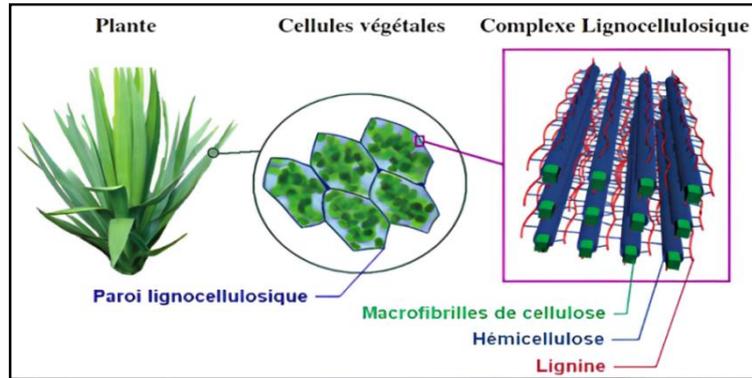
Environ 20 à 35 kg de biomasse sont générés par palmier et environ 1 million de tonnes de déchets de cette biomasse sont générés chaque année, dont 100 000 tonnes en Algérie [3].

Cette grande quantité de déchets est soit enfouie dans des décharges, soit brûlée directement dans les champs, ce qui constitue une grave menace pour l'environnement. C'est pourquoi il est indispensable de rechercher des moyens innovants pour valoriser cette ressource renouvelable. Cette biomasse de déchets lignocellulosiques peut être considérée comme une source durable de matériaux cellulosiques utilisables dans diverses applications [20].

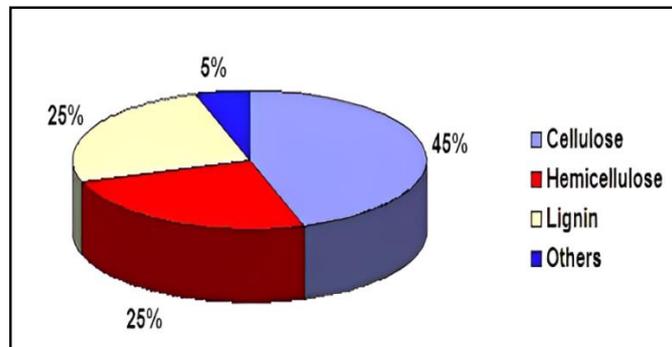
Le gouvernement Algérien soutient l'utilisation des déchets agricoles comme source de développement de nouveaux biomatériaux afin de protéger l'environnement. De ce fait, tous les types de biomasse obtenus à partir du palmier dattier Algériens (les feuilles, les branches des régimes de fruits, les fibres, noyaux de fruits) peuvent être considérés comme une matière première potentielle pour l'obtention de fibres de cellulose [3].

#### **1.6. Composition chimique de la biomasse lignocellulosique du palmier dattier**

La biomasse lignocellulosique est l'une des principales ressources renouvelables présentes sur Terre. Elle est composée essentiellement de trois polymères, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [21] (figure 3) dont les teneurs sont variables d'une espèce végétale à l'autre, et peuvent être estimé comme le montre la figure 4.



**Figure 3 :** Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique [22].



**Figure 4 :** Composition typique de la biomasse lignocellulosique [23].

Par ailleurs, les fibres de palmier dattier présentent un bon équilibre entre la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, ce qui leur confère une bonne résistance à la mouillabilité et des propriétés mécaniques supérieures à celles d'autres fibres naturelles. En outre, les déchets de palmier dattier offrent une bonne diversité de fibres avec des teneurs en cellulose et en lignine différentes selon la partie de l'arbre d'où la fibre est extraite [24]. A titre d'exemple, la partie de la tige du palmier dattier contient 44 % de cellulose, 26 % d'hémicellulose et 11,5 % de lignine, le reste étant constitué de 18,5 % d'autres composés [7].

### 1.6.1. La cellulose

La cellulose est un biopolymère linéaire composé d'unités de glucose, elle est renouvelable, durable et est issue de fibres naturelles, comme elle est la plus abondante de toutes les matières organiques naturelles. Elle représente le composant principal des plantes, sa proportion (30-50 %) est différente d'une plante à l'autre en fonction de sa nature. La cellulose est responsable de l'essentiel des propriétés mécaniques du bois [7].

### **1.6.2. L'hémicellulose**

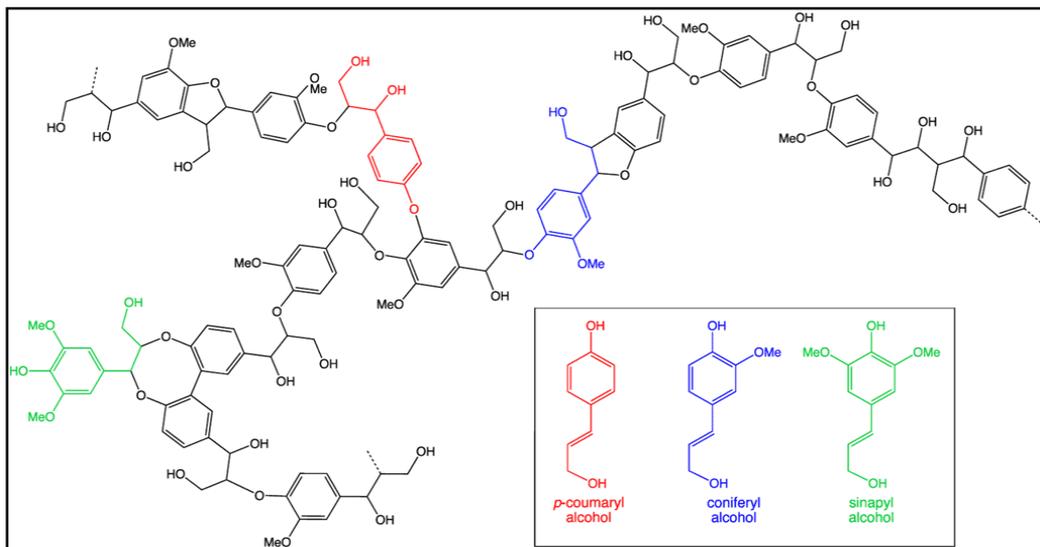
L'hémicellulose représente entre 20 et 40 % de la biomasse. Il s'agit d'un polymère ramifié dont la structure est constituée de monomères. Elle est composée de différents types de sucres, tels que le xylose, le glucose, le mannose et le galactose, et sa structure est moins rigide que celle de la cellulose. Les hémicelluloses sont solubles dans l'eau et peuvent être extraites des déchets de biomasse ce qui permet leur utilisation dans différentes applications, comme la fabrication de biocarburants et de matériaux composites [25].

### **1.6.3. La lignine**

La lignine est un composé présent dans les parois cellulaires des plantes, en particulier dans le bois ce qui lui confère une rigidité et une résistance mécanique. C'est une polymérisation complexe d'unités monomères phénylpropanoïdes appelées monolignols principalement le coniferylalcool, le sinapylalcool et le p-coumarylalcool. Ces monolignols sont liés entre-eux par divers types de liaisons covalentes, principalement des liaisons éther ( $C\alpha-O-C\gamma$ ) et ester ( $C\alpha=O-O-C\gamma'$ ), formant une chaîne ramifiée et hétérogène. La lignine contient également des groupements fonctionnels tels que les groupements hydroxyle (-OH), méthoxy (-OCH<sub>3</sub>) et carbonyles (C=O).

La lignine est relativement hydrophobe et aromatique, elle peut se présenter en plusieurs structures qui possèdent le même squelette de phénylpropanoïdes, mais qui diffèrent par le degré de substitution des oxygènes sur l'anneau phénolique. On la retrouve principalement sous trois formes de monomères basés sur le squelette du 4-hydroxy phénylpropane (cycle de 6 carbones + chaîne à 3 carbones) (Figure 5).

En outre, il existe plusieurs sous-types de lignines, telles que la sphärlignine, la guaiacyllignine et la syringyllignine, qui diffèrent légèrement dans leur composition et leurs propriétés physicochimiques [26].



**Figure 5 :** Structure de la lignine [27].

### 1.7. Valorisation des déchets du palmier dattier et leurs applications potentielles

L'utilisation industrielle des déchets de palmiers dattiers qui proviennent de plusieurs parties, nécessite une étude spécifique des propriétés mécaniques et chimiques, ou de l'analyse de la pyrolyse, en fonction de l'application requise.

Les palmiers dattiers produisent chaque année des déchets sous forme de frondes, de grappes de fruits vides, de fibres et de fruits séchés, tandis que les troncs vides sont produits par les palmiers morts ; les noyaux génèrent quant à eux des déchets provenant de l'industrie de la pâte de dattes [27].

Les déchets du palmier dattier peuvent être valorisés dans de nombreux domaines industriels, tels que :

- La construction et l'ameublement, grâce à la fibre lignocellulosique des déchets, qui peuvent être utilisées pour fabriquer des panneaux de particules, des matériaux de construction et des matériaux d'ameublement. À titre d'exemple, des panneaux insonorisant (acoustique) à faible coût sont fabriqués à partir de fibres extraites des grappes de fruits vides de palmiers [28].
- Le développement et l'application de nouveaux matériaux dans le domaine de nanotechnologie tels que les nanomatériaux cellulose appliqués dans le domaine

## PARTIE THEORIQUE

biomédical y compris l'administration de médicaments, les pansements et les échafaudages d'ingénierie tissulaire [29].

- La production des composites à base de polymères renforcés par des fibres [30].
- La production et le stockage des carburants, telle que la production du bioéthanol [31].
- La production de gaz de synthèse riche en hydrogène et de biochar par valorisation non catalytique de graines de palmier dattier [32].

Ces applications vont permettre la réduction de l'impact environnemental des déchets du palmier dattier, le développement socio-économique et la préservation de la santé humaine tout en valorisant ces matières pour des usages utiles.

# **CHAPITRE 2**

# CHAPITRE 2 : LA CELLULOSE

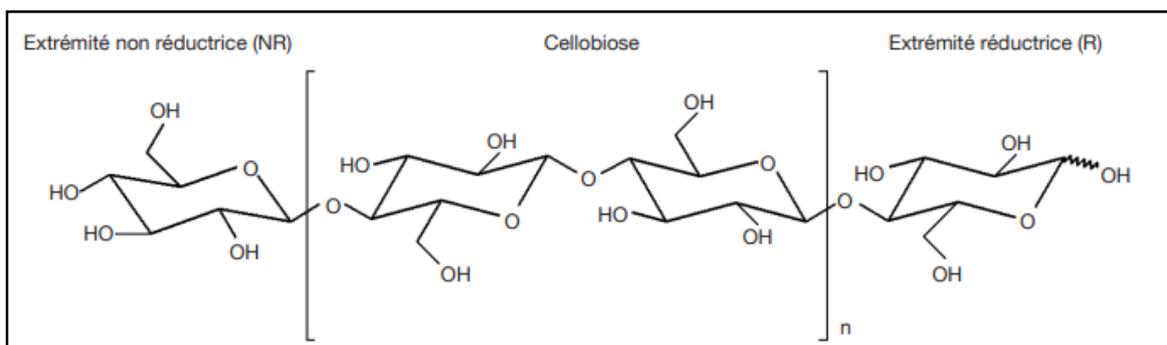
## 2.1. La cellulose

### 2.1.1. Définition

La cellulose est un composant essentiel de la paroi cellulaire des plantes et joue un rôle structurel important dans son architecture. C'est aussi le composé organique le plus abondant dans la nature et l'un des principaux constituants des fibres naturelles [33].

La cellulose est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques en raison de l'importance de la liaison hydrogène et de la disposition linéaire des molécules de glucose. Son poids moléculaire élevé, sa structure cristalline et la présence d'un grand nombre de liaisons hydrogène lui confèrent une résistance mécanique exceptionnelle, ce qui en fait un matériau idéal pour diverses applications. Toutefois, certains micro-organismes et enzymes peuvent décomposer la cellulose en glucose par hydrolyse, ce qui est important pour diverses applications industrielles [34].

Il s'agit d'un polysaccharide naturel dont la formule chimique est  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . La cellulose est un homopolymère semi-cristallin, constitué de chaînes de cellobiose (deux D-Anhydroglucopyranose (AGU) liés par des liaisons glycosidiques covalentes  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4)) (Figure 6). Le polymère a un degré de polymérisation élevé, proche de 10 000 unités de répétition. La cellulose possède de nombreux groupements hydroxyles le long de sa chaîne qui créent des liaisons hydrogène [33].



**Figure 6 :** Représentation de la chaîne de cellulose [35].

Il existe quatre polymorphes différents de la cellulose : la cellulose I, II, III et IV. Les techniques les plus fréquemment utilisées pour les obtenir sont illustrées dans la figure 7.

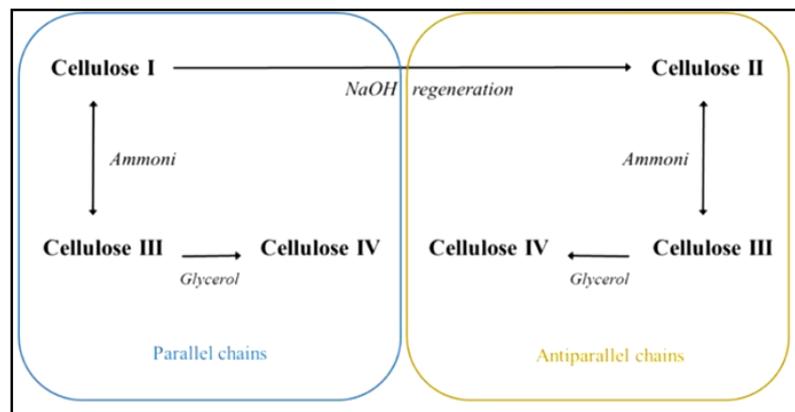
## PARTIE THEORIQUE

La cellulose I : c'est la forme naturelle de la cellulose, connue sous le nom de cellulose native (NC), et la plus abondante dans la nature.

La cellulose II : la cellulose I peut être transformée en cellulose II, également connue sous le nom de cellulose alpha, par macération (traitement alcalin) ou régénération (solubilisation puis recristallisation). De plus elle est thermodynamiquement plus stable que la cellulose I.

La cellulose III : qui est amorphe, peut être obtenue par traitement de la cellulose I ou II avec des amines.

La cellulose IV : peut être obtenue par traitement de la cellulose III avec du glycérol [36].



**Figure 7** : Polymorphes de la cellulose et méthodes les plus courantes pour les obtenir [37].

### **2.1.2. Séparation de la cellulose**

La cellulose est extraite de diverses sources de biomasse, notamment des matières ligneuses et non ligneuses, des résidus agricoles et des déchets industriels. Les principales sources incluent les arbres à bois dur et tendre, ainsi que des plantes non ligneuses comme le coton et le chanvre. Les déchets agricoles et industriels, telles que la paille et la bagasse de canne à sucre, peuvent également être utilisés. De plus, certaines bactéries, algues et champignons peuvent produire de la cellulose [34].

Lors de l'isolation, la cellulose peut être séparée en trois fractions : alpha-, bêta- et gamma-cellulose ; en général, l'alpha-cellulose indique la teneur en cellulose non dégradée, de poids moléculaire élevé, qui est la pâte obtenue ; la bêta-cellulose indique celle d'une cellulose dégradée, et la gamma-cellulose se compose principalement d'hémicellulose [38].

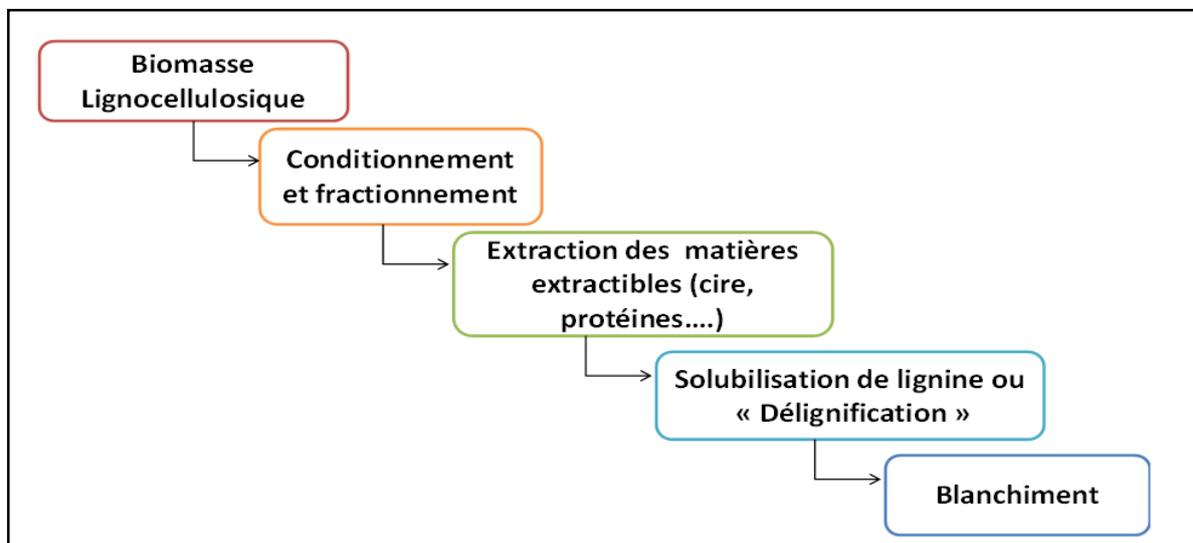
## PARTIE THEORIQUE

La structure complexe de la biomasse lignocellulosique (LCB), dans laquelle la cellulose est étroitement liée à l'hémicellulose et à la lignine, pose des problèmes importants pour l'isolement de la cellulose à partir des composants de la LCB. Cela nécessite des techniques de prétraitement efficaces pour permettre sa séparation.

Le processus d'extraction de la cellulose peut être influencé par divers facteurs, notamment la matière première, les méthodes de prétraitement, le choix du solvant, la température et la pression, la durée de l'extraction, l'agitation mécanique, le contrôle du pH, la taille des particules, le rapport solide/liquide, ainsi que le post-traitement et le lavage.

Diverses méthodes d'extraction de la cellulose à partir de la LCB ont fait l'objet de recherches approfondies et certaines ont été brevetées [34].

Toutefois, dans la plupart des méthodes, il existe quatre processus principaux : le conditionnement de la biomasse, l'élimination des matières extractibles (cire, protéine, chlorophylle etc.), la délignification, et la purification ou le blanchiment pour éliminer la lignine et l'hémicellulose résiduelles. La figure 8 résume les principales étapes de l'extraction de la cellulose.



**Figure 8 :** Les étapes de la méthode principale d'extraction de la cellulose.

### **A. Le conditionnement**

Le conditionnement de la biomasse consiste à un lavage pour éliminer la saleté et les pigments, une réduction de la taille, un reflux avec de l'éthanol et de l'eau désionisée pour éliminer les matières extractibles, un séchage et un tamisage. Les avantages du conditionnement de la biomasse comprennent principalement la rupture de la barrière de lignine et l'augmentation de la surface disponible pour d'autres réactions chimiques, microbiennes et enzymatiques [34].

### **B. L'extraction**

La technique d'extraction par solvant solide liquide consiste à mettre en contact une matière première solide et un solvant liquide. Le solvant est choisi de manière que toutes les espèces à extraire du solide soient solubles dans le solvant [39].

### **C. La délignification**

La délignification est un processus de réduction de la lignine. Ce processus décompose la lignocellulose en lignine, cellulose et hémicellulose. La présence de lignine dans les matériaux lignocellulosiques rend l'utilisation de la cellulose limitée. Selon la littérature il existe plusieurs méthodes de délignification, à savoir les méthodes physiques, chimiques, semi-chimiques, mécaniques et enzymatiques [40].

- **Les méthodes de dégradation de la lignine**

Il apparaît que le processus de séparation est sélectif ; la lignine et les hémicelluloses sont extraites dans la phase solvant tandis que la cellulose reste majoritairement insoluble [41].

- i. Méthode physique :*

La méthode hydrothermique est mise en œuvre pour que la lignine puisse se décomposer de manière optimale. La lignine est un polymère composé de trois types de monomères d'alcool phénylpropionique ; ces trois types de monomères ont des schémas de substitution différents. La lignine est liée à l'éther ( $\alpha$ -O-4' et  $\beta$ -O-4') entre les monomères. La méthode hydrothermique peut décomposer le  $\beta$ -O-4' et l'éther à l'aide d'un catalyseur acide, de sorte que le processus de dépolymérisation peut se produire [42].

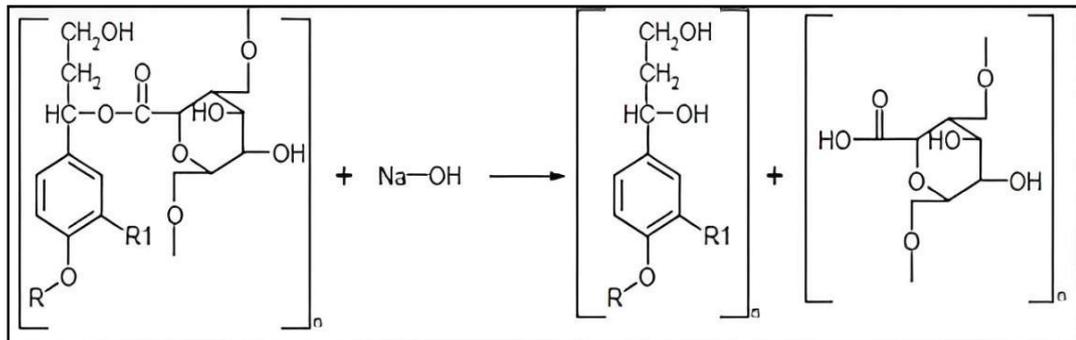
- ii. Méthode chimique :*

Les traitements chimiques comprennent l'utilisation de HCl, de NaOH et de solutions ioniques. Parmi ces solvants, le plus approprié est le NaOH. L'hémicellulose ayant une structure amorphe, l'utilisation du NaOH permet d'éliminer la lignine tout en extrayant

## PARTIE THEORIQUE

l'hémicellulose. La solution de NaOH peut attaquer et endommager la structure de la lignine dans les parties cristallines et amorphes et séparer certaines hémicelluloses.

Les ions OH du NaOH rompent les liaisons de la structure de base de la lignine comme montre la figure (9), tandis que les ions Na<sup>+</sup> se lient à la lignine pour former du phénolate de sodium. Ce sel phénolique est soluble. La lignine dissoute est marquée d'une couleur noire dans la solution, appelée lixiviat noir [42].



**Figure 9 :** Mécanisme de rupture de la liaison entre la lignine et la cellulose par du NaOH [40].

L'oxydation complète de la lignine produit des composés aromatiques. La décomposition de ces derniers produit des acides organiques, du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. L'utilisation de produits chimiques peut dégrader la lignine à plus de 40 % [42].

### *iii. Méthode semi-chimique :*

Ce procédé est une combinaison de procédés chimiques et mécaniques. Les fibres sont séparées chimiquement, tandis que les parties qui ne sont pas écrasées sont séparées mécaniquement. Cette méthode ne permet la dégradation de la lignine (moins de 5 %) [42].

### *iv. Méthode mécanique :*

Sur le plan mécanique, le processus est simple et n'utilise pas de produits chimiques. Dans ce processus, la teneur en lignine et d'autres substances reste élevée [42].

### *v. Méthode enzymatique :*

Ce processus fait appel à des enzymes possédant une activité ligninase. Elles se composent généralement de deux groupes principaux d'enzymes : les laccases (Lac) et les peroxydases.

## PARTIE THEORIQUE

Les peroxydases consistent en lignine peroxydase (LiP) et en manganèse peroxydase (MnP). La lignine peroxydase peut catalyser plusieurs réactions d'oxydation, y compris la rupture de la liaison C $\alpha$ -C $\beta$  de la chaîne latérale propyl non phénolique de la lignine et l'oxydation de l'alcool benzylique du phénol et la rupture du cycle aromatique des composants non phénoliques de la lignine.

La peroxydase de manganèse peut oxyder le Mn<sup>2+</sup> en Mn<sup>3+</sup>. Le Mn<sup>3+</sup> formé est très réactif et forme des complexes avec les acides organiques et oxyde d'autres matériaux tels que la lignine. La structure phénolique de la lignine est ensuite oxydée en radicaux phénoxy. La laccase peut réduire l'O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O dans les substrats phénoliques [42].

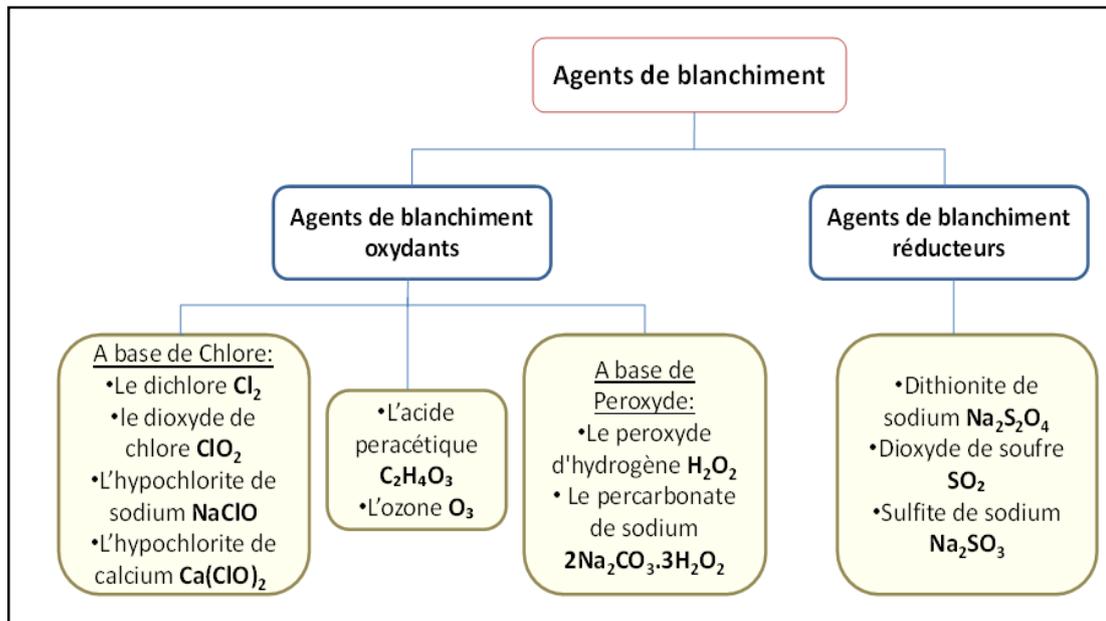
### **D. Le blanchiment**

Le blanchiment consiste à éliminer des substances liées à certaines matières indésirables comme la lignine et l'hémicellulose résiduelles qui contribuent à la coloration de la biomasse. Ces pigments sont des molécules qui contiennent des chromophores [43].

Les agents de blanchiment peuvent être classés selon leur mécanisme d'action en :

- Agent de blanchiment oxydant: qui détruit les doubles liaisons des chromophores afin de transformer la molécule en une substance sans chromophore ou avec un chromophore qui n'absorbe pas la lumière visible, ce qui donne au matériau une couleur plus claire ou moins colorées
- Agent de blanchiment réducteur : qui fonctionne en réduisant les liaisons doubles des chromophores en liaisons simples, ce qui les empêche d'absorber la lumière visible [43].

La figure 10 représente les différents agents de blanchiment qui peuvent être utilisés.



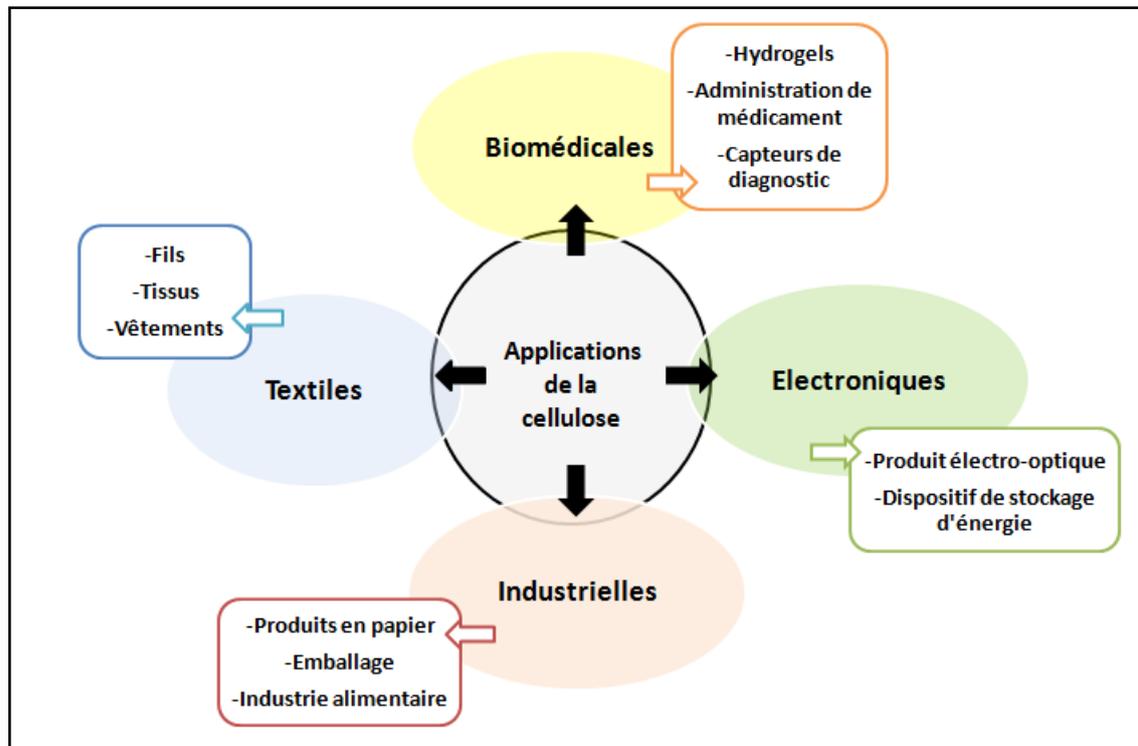
**Figure 10** : Les divers types d'agents de blanchiment

## 2.2. Application industriel de la cellulose :

La cellulose a une utilisation diversifiée, elle peut être utilisée après son extraction ou après plusieurs modifications, et parmi ses applications on trouve :

- L'acétate de cellulose (CA) dans la fabrication de membranes polymères : les premières membranes ont été créées à partir de cellulose, d'éthyle cellulose et de CA [44].
- Des applications dans le secteur des composites et le domaine de traitement de l'eau [45].
- La production de l'éthanol [46].
- Diverses applications médicale, tels que le traitement de la peau en cas de brûlures, de plaies et d'ulcères, ou également dans le développement de capteurs de diagnostic en raison de sa capacité à immobiliser plusieurs antigènes [47].

La Figure 11 montre d'autres domaines d'application industrielle de la cellulose :



**Figure 11** : Applications des biopolymères de cellulose dans différents domaines.

### 2.3. La nanocellulose

La nanocellulose désigne généralement la matière naturelle qui possède au moins une dimension de l'ordre du nanomètre et qui est extraite de la cellulose.

Il existe trois types différents de nanocellulose, à savoir la cellulose nanocristalline (NCC), la cellulose nanofibrillée (NFC) et la cellulose nanobactérienne (NBC), qui sont classées par catégories en fonction de leur dimension, de leur fonction, de leur méthode de préparation et de leur source cellulosique [48].

#### 2.3.1. La cellulose nanofibrillée NFC

La nanocellulose produite par des procédés mécaniques est connue sous le nom de nanofibrillation (NFC). Ce traitement mécanique est réalisé dans un homogénéisateur à haute pression ce qui va permettre la transformation de la cellulose en petits agrégats de fibrilles.

Elles sont constituées d'une alternance de domaines cristallins et amorphes [48].

### 2.3.2. La cellulose nanocristalline (NCC)

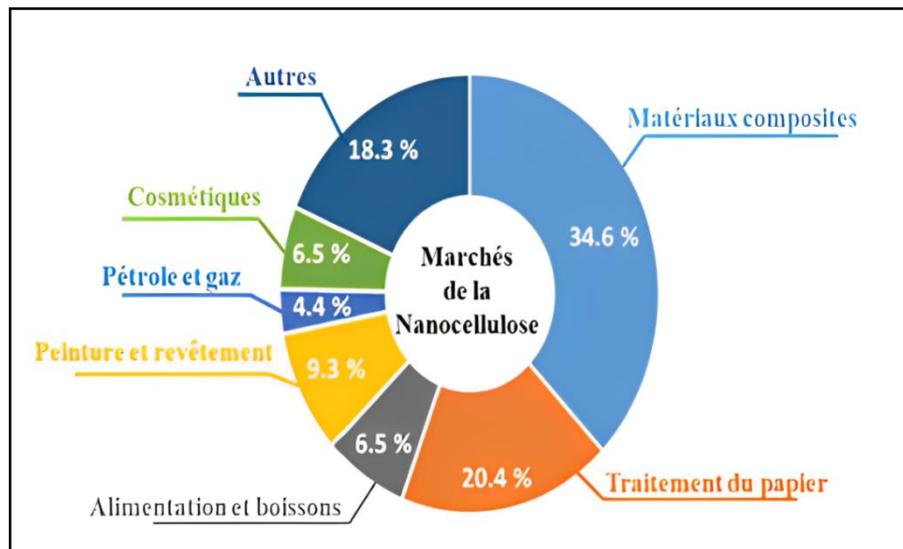
Connue sous le nom de nanowhiskers de cellulose, la NCC est une cellulose presque entièrement cristalline. Cette structure est obtenue après une hydrolyse acide qui élimine les segments amorphes, généralement suivie d'une ultrasonication [48,49].

### 2.3.3. La cellulose nanobactérienne (NCB)

La cellulose nanobactérienne (NCB) est une sécrétion extracellulaire des bactéries du vinaigre « *Acetobacteracetii* » qui est composée de nanofibres de cellulose. Elle possède des chaînes de glucose dont les degrés de polymérisation (DP) varient de 2000 à 8000 et dont les diamètres sont compris entre 20 et 100 nm. Les chaînes de NCB sont donc beaucoup plus longues, et plus pures que celles de la cellulose d'origine végétale car elles ne contiennent aucune trace d'hémicellulose ou de lignine [48,49].

### 2.3.4. L'utilisation industrielle de la nanocellulose

La nanocellulose a été intégrée dans plusieurs domaines industriels. La Figure 12, ci-dessous, décrit la répartition du marché de la nanocellulose et son utilisation.



**Figure 12 :** Marchés des produits de la nanocellulose [50]

# **CHAPITRE 3**

## **CHAPITRE 3 : LES RAYONNEMENTS GAMMA**

### **3.1. Principe d'interaction rayonnement-matière**

Dans un premier temps, nous abordons la notion de rayonnement ionisant et de rayonnement non ionisant.

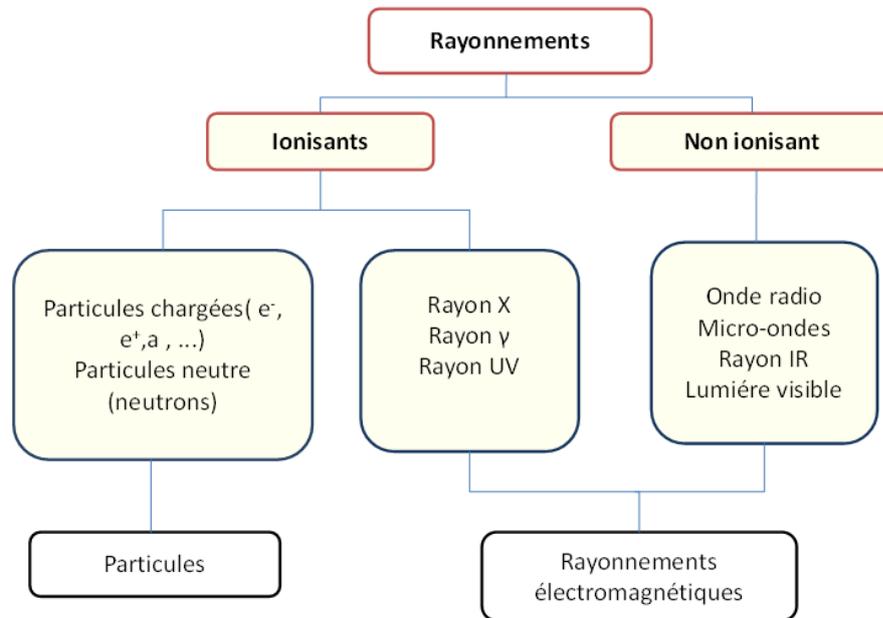
- Un rayonnement ionisant se manifeste de la manière suivante :

-d'un rayonnement corpusculaire : particules chargées (électron, positron, particule alpha, proton, deuton, etc.) ou neutres (neutrons),

-d'ondes électromagnétiques (rayons X, rayons gamma, rayonnement ultraviolet lointain);

Un rayonnement ionisant a une énergie suffisante pour pouvoir ioniser directement (particules chargées) ou indirectement (neutrons, rayons X et  $\gamma$ ) les atomes et les molécules de la matière traversée. Alors que le terme "rayonnement non ionisant" fait référence à un rayonnement dont l'énergie est trop faible pour ioniser la matière traversée [51].

Les phénomènes induits lors de l'interaction d'un rayonnement avec la matière ; de manière générale, dépendent essentiellement du type d'interaction (photons/électrons ou photons/noyaux), de l'énergie du rayonnement ainsi que de la nature chimique de l'élément traversé. Ce qui va agir sur la matière à travers des processus physiques, chimiques et biologiques. En effet, trois processus physiques peuvent avoir lieu : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et l'effet de production de paires ( $e^-$ ,  $e^+$ ) [52]. De plus, plusieurs phénomènes agissant chimiquement sur les polymères peuvent également être considérés séparément.



**Figure 13** : Schéma récapitulatif des différents types de rayonnements [51].

### 3.2. Action chimique du rayonnement gamma sur les polymères

#### 3.2.1. La réticulation

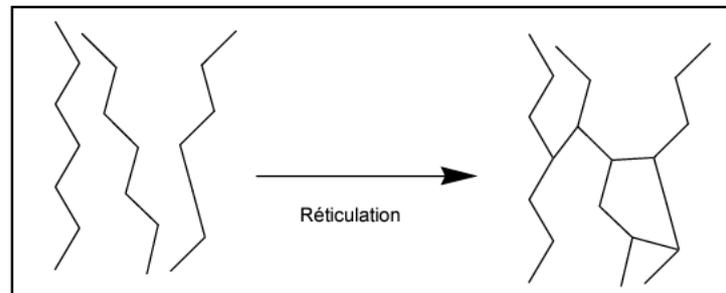
Les effets les plus importants observés sur de nombreux polymères soumis à des radiations de haute énergie sont dus à la formation de ponts intermoléculaire. Ces derniers modifient profondément les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des substances [10].

La réticulation consiste à créer un réseau macromoléculaire tridimensionnel grâce à des liaisons covalentes entre des chaînes linéaires du même type (Figure 14). De ce fait, le polymère se transforme d'un état pâteux (viscoélastique) en un état solide, rigide, élastique et perméable [53].

Les techniques de réticulation des polymères par irradiation sont beaucoup plus sûres que les techniques chimiques. En effet, comme aucun produit chimique n'est utilisé, aucune impureté n'est apportée. Les rayonnements peuvent briser des liaisons chimiques et en établir de nouvelles, qui modifient les propriétés du matériau, et sans le rendre radioactif.

Cela facilite la réorganisation moléculaire des polymères et leur réutilisation à des fins spécifiques, comme des pièces de moteur résistantes à la chaleur et des panneaux en mousse

pour les voitures, des plaques d'hydrogel en médecine pour traiter les brûlures et les plaies, et en radiothérapie pour combattre le cancer [8].



**Figure 14** : Schéma de la réticulation des chaînes [54].

### **3.2.2. La dégradation**

Lorsqu'on les soumet à des rayonnements d'énergie élevée, de nombreux polymères accusent une diminution de masse moléculaire due à des coupures de liaisons dans la chaîne principale. Cet effet est caractérisé par une diminution de la viscosité et de la masse moléculaire moyenne du polymère irradié. Ce phénomène diffère essentiellement de la dépolymérisation qu'on observe à haute température. Dans le processus de dégradation, il y a absence ou une faible production, de monomères, même après de nombreuses coupures dans la chaîne principale, et le nombre de ruptures de la chaîne principale est par conséquent directement proportionnel à la dose absorbée [55].

### **3.2.3. La modification d'état cristallin**

Les radiations perturbent la régularité des régions cristallines et par conséquent diminuent la stabilité thermique des substances. On peut ainsi transformer un polymère habituellement cristallisé à une température donnée en une substance pratiquement amorphe [55].

### **3.2.4. Les transformations chimiques**

Lorsque les polymères sont soumis à des rayonnements de haute énergie, les composés organiques subissent le plus souvent des transformations chimiques ayant pour résultat la formation de gaz, les plus fréquemment observés concernent :  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , et  $CH_4$  [55].

### 3.3. Les rayonnements Gamma

#### 3.3.1. Définition

Les rayons gamma sont la partie la plus énergétique du spectre, ils sont les longueurs d'onde les plus courtes et les fréquences les plus élevées. Ces caractéristiques les rendent extrêmement dangereux pour la vie. Les rayons gamma se produisent sur Terre, lorsque les rayons cosmiques frappent notre atmosphère et interagissent avec les molécules de gaz.

Ils sont également un sous-produit de la désintégration des éléments radioactifs tel que le cobalt-60, le césium-137, et le radium-226, en particulier dans les explosions nucléaires et dans les réacteurs nucléaires (produits de fissions nucléaires) [56].

#### 3.3.2. Unité de mesure

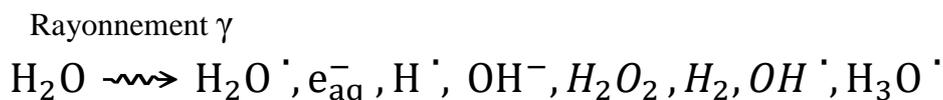
Trois unités, le gigabecquerel (**GBq**), le gray (**Gy**) et le roentgen (**R**) sont utilisées pour mesurer le rayonnement.

Le gray (Gy) est l'unité la plus fréquemment employée pour mesurer l'énergie absorbée par un matériau après avoir été exposé à des rayonnements ionisants. La dose absorbée de 1 Gy correspond à l'absorption d'un joule d'énergie par kilogramme de matériau irradié ( $1\text{Gy}=1\text{ j/kg}=0,239\text{cal/kg}$ ) [57].

#### 3.3.3. La radiolyse de l'eau

La radiolyse de l'eau est un processus chimique complexe qui se produit lorsque l'eau est exposée à des rayonnements ionisants, conduisant à la formation de radicaux libres et à d'autres espèces réactives, ce qui peut avoir diverses implications en biologie, en chimie et dans d'autres domaines [58]. Le rayonnement ionisant décompose l'eau pour donner de nombreux ions moléculaires  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  et des produits radicalaires.

Lorsqu'une solution aqueuse est soumise à l'action d'électrons énergétiques des rayons gamma du cobalt 60, l'acte primaire consiste en une excitation et une ionisation des molécules de solvant qui va induire la formation des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  et  $\text{H}^\cdot$  conformément au bilan réactionnel suivant [59]:



### **3.3.4. Domaine d'utilisation des irradiations Gamma**

Les irradiations gamma sont largement utilisées dans une multitude de domaines, notamment la médecine, l'agriculture, l'environnement, l'industrie, la recherche scientifique, et bien d'autres encore. Elle peut trouver différentes applications telles que :

- La radiostérilisation des articles médicaux.
- La conservation des denrées alimentaires pour l'inhibition de la germination et l'élimination des insectes.
- La décontamination microbiologique qui permet de réduire les germes totaux.
- La production de nouveaux produits (biofilms).
- La modification des polymères et des plastiques.
- La synthèse de copolymères greffés.
- La polymérisation [10,60].

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

# **CHAPITRE 4**

## CHAPITRE 4 : MATERIEL ET METHODES

Le présent travail a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, Division de Développement des Applications et Techniques Nucléaires (DDTAN), Département de Développement de la Technologie de l'Irradiation (DDTI).

### 4.1. Récupération et prétraitement de la biomasse du palmier dattier

Les déchets du palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*), comprenant les feuilles et les fibres (figure 15), ont été collectés sur les champs agricoles locaux d'Adrar au Sud de l'Algérie. Ces derniers ont subi une suite de prétraitements afin de les rendre prêts au procédé d'extraction.



**Figure 15** : Biomasse du palmier dattier récupérés. (a) Fibres, (b) : Feuilles

#### 4.1.1. Lavage

Le processus de lavage (figure 16) a été employé pour éliminer les impuretés telles que le sable et la poussière de la biomasse récupérée. Ces derniers sont soigneusement rincés à l'eau du robinet plusieurs fois afin d'éliminer les saletés qui y sont adhérentes, suivie par un rinçage à l'eau distillée jusqu'à assurer un nettoyage complet.



**Figure 16 :** Biomasse récupérée après lavage ; (a) Fibres, (b) Feuilles

#### **4.1.2. Séchage**

Une fois le processus de lavage terminé, les échantillons ont été placés dans une étuve chauffée à 105°C pendant 24 heures. Cette étape vise à éliminer toute trace d'humidité résiduelle présente dans les échantillons après l'opération de lavage.

#### **4.1.3. Broyage**

Les déchets de palmier, une fois complètement séchés, ont été découpés manuellement en petits morceaux, puis réduits en fractions plus petites à l'aide d'un broyeur électrique (figure 17).



**Figure 17 :** Broyage de la biomasse séchée ; (a) Feuilles, (b) : Fibres

#### **4.1.4. Tamisage**

La biomasse issue du broyage se compose d'une fraction inférieure et se présente sous forme de poudre fine. Cette fraction a été séparée par tamisage et réservée. L'objectif de cette étape de séparation est de minimiser les erreurs éventuelles de pesé lors de la manipulation des échantillons, assurant ainsi la qualité et la fiabilité des résultats obtenus lors des expériences ultérieures.

### **4.2.Séparation de la cellulose**

#### **4.2.1. Extraction des résidus**

Les matières extractibles par solvant dans les feuilles et les fibres sont principalement constituées de : résine, acides gras et leurs esters, cire, chlorophylle, protéines et eau.

Pour mettre en pratique ce protocole, nous avons conformément suivi les exigences de la norme **T 204 cm-97 (Annexe 3)**. Le solvant d'extraction utilisé dans cette expérience est un mélange éthanol/toluène (1V/2V) qui donne généralement le niveau le plus élevé de matières extractibles et semble permettre l'élimination la plus complète de ces substances.

Lors de la manipulation, un montage d'extraction au Soxhlet a été réalisé (figure 18). Pour débiter l'opération, une masse de broyat a été pesée. Cette dernière a été introduite dans une cartouche, puis l'ensemble cartouche et broyat est pesé. Ensuite, 200 ml d'éthanol/toluène, qui représente notre solvant, ont été introduits dans le ballon. L'opération d'extraction au Soxhlet est arrêtée au bout de 5h. Après refroidissement, la cartouche ayant servi à l'extraction est récupérée, puis séchée à l'étuve à 105 °C jusqu'au poids constant. Par la suite, la cartouche séchée est pesée en vue de calculer le rendement d'extraction solide-liquide [61]. Le rendement se calcule comme suit :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{M_f - M_i}{M_b} \times 100 \quad (1)$$

Avec :

$M_i$  : la masse initiale de la cartouche (en g) ;

$M_f$  : la masse après séchage de la cartouche avec le broyat (en g) ;

$M_b$  : la masse initiale du broyat (en g) [61].

Le dispositif expérimental est montré dans la figure 18



**Figure 18 :** Dispositif d'extraction Soxhlet

#### **4.2.2. Délignification**

D'après Permata *et al.* [40] il a été démontré que la méthode de délignification la plus efficace est la méthode chimique en utilisant le NaOH.

Dans notre étude, nous avons employé du NaOH à une concentration de 10%. Étant donné que nous souhaitons réduire l'emploi des produits chimiques, nous avons tenté l'application des irradiations Gamma du  $Co^{60}$  au niveau de cette étape, afin d'évaluer son effet dans la dégradation de la lignine.

##### **➤ Protocole expérimentale de la délignification :**

La délignification a été réalisée sur les fibres et les feuilles de trois échantillons. Une fois la biomasse libérée des extractibles, nous avons procédé à une délignification au NaOH à 10%.

Le premier échantillon n'a pas subi d'irradiation (0 kGy), tandis que les deux autres ont été soumis à des doses d'irradiation respectives de 2 kGy et de 5 kGy.

##### **A. Délignification des échantillons témoins (non irradiés) :**

Le protocole suivi [62] indique que chaque gramme (1 g) de biomasse nécessite 50ml de NaOH.

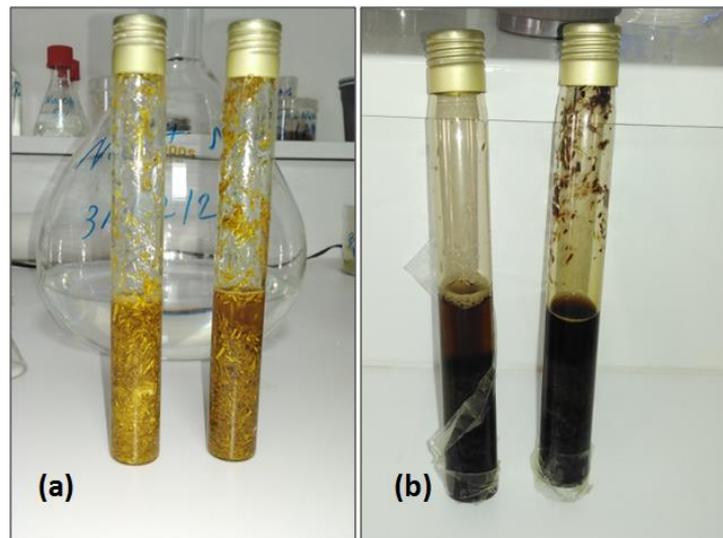
Dans un Erlenmeyer, une masse constante de biomasse a été mise en contact avec le volume

## MATERIEL ET METHODES

correspondant de NaOH sous agitation pendant 6 h à température ambiante. À la fin de l'expérience, nous avons récupéré la biomasse délignifiée qui a été préalablement lavée à plusieurs reprises sous l'eau du robinet, l'eau distillée et l'eau désionisée jusqu'à atteindre un pH neutre, puis séchée à l'étuve jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

### **B. Délignification des échantillons irradiés :**

Dans un tube de 10 ml, 2g d'échantillon étaient mis en contact avec 10 ml de NaOH à 10%, et soumis à une source d'irradiation gamma avec un débit de dose de 16,93 Gy/min afin d'obtenir des doses d'irradiation de 2 kGy et 5 kGy (figure 19). Après irradiation, le contenu tube était versé dans un Erlenmeyer, et le volume approprié de NaOH est rajouté et laissé sous agitation pendant 4h (échantillon irradié à 2 kGy) et 1h (échantillon irradié à 5 kGy), afin de compléter les 6h de contact de la biomasse avec le NaOH. Les échantillons récupérés étaient soumis aux mêmes lavages et séchage jusqu'à atteinte d'un poids constant.



**Figure 19 :** Biomasse en contact avec NaOH 10% ; (a) biomasse non irradiée,  
(b) Biomasse irradiée

Le taux de lignine éliminée (LE%) de la biomasse prétraitée a été défini au moyen de la formule suivante [63]:

$$(\text{LE } \%) = \frac{\text{masse } i - \text{masse } f}{\text{masse } i} \times 100 \quad (2)$$

Avec :

- masse **i** représente la masse initiale de la biomasse traitée (g).

-masse **f** représente la masse finale après séchage (g).

### **4.2.3. Blanchiment**

Tout d'abord, le blanchiment a été effectué deux fois pour les feuilles et les fibres délignifiées, dans une solution d'hypochlorite de sodium (NaClO) à 4% (p/v) à 80-90 °C pendant une durée de 20 à 30 minutes sous agitation, avec un rapport de 1 g de biomasse délignifiée pour 2 ml de solution de NaClO [63].

La cellulose pure, de couleur jaune-blanchâtre a été recueillie par filtration, puis soumise à une série de lavages avec de l'eau du robinet, de l'eau distillée puis de l'eau désionisée jusqu'à ce qu'elle soit totalement dépourvue de NaClO. Par la suite, elle a été séchée au four à 105°C, jusqu'à l'obtention d'un poids constant, afin d'éliminer toute humidité. La quantité de cellulose récupérée est calculée suivant la relation suivante :

$$\text{Cellulose } (\%) = \frac{M}{M'} \times 100 \quad (3)$$

Où : M est la masse initiale utilisée, et M' représente la masse finale obtenue [63].

## **4.3.Caractérisation de la biomasse étudiée avant et après extraction de la cellulose**

### **4.3.1. Composition chimique**

#### **A. Détermination du taux de lignine existante**

La norme utilisée pour quantifier la lignine présente dans les fibres et feuilles est **T222-om-02 (Annexe 3)**.

Le taux de lignine a été calculé pour les fibres et les feuilles après extraction et après blanchiment.

Pour ce faire, une quantité de 15 ml d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) à 72 % est mise en réaction avec 1g d'échantillon, en remuant et en faisant macérer le matériau à l'aide d'une baguette de verre en gardant le bécher dans un bain à une température de  $2 \pm 1^\circ\text{C}$  pendant que le matériau se disperse (figure 20).

## MATERIEL ET METHODES

Après avoir dispersé l'échantillon, le bécher est couvert d'aluminium et placé dans un bain thermostaté à une température de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  pendant 2 heures et le matériel végétal doit être régulièrement remué pendant cette période afin d'assurer une dissolution complète. Par la suite une dilution est effectuée par l'ajout d'une quantité d'eau d'environ 300 à 400 ml dans une fiole. Le mélange est ensuite retiré et encore dilué avec une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 3 %, jusqu'à atteindre un volume total de 575 ml.

La solution obtenue est bouillie pendant 4 h, en maintenant un volume constant par ajout d'eau chaude. La matière insoluble (lignine) se dépose, en maintenant le flacon en position inclinée.

La décantation peut nécessiter une "nuit" ou une période plus longue. Sans remuer le précipité décanté, une quantité maximale de surnageant a été aspirée en utilisant une tige d'ensemencement pour réduire les pertes, puis la lignine a été transférée quantitativement sur un entonnoir fritté d'une porosité de grade 2. La lignine exempte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est bien lavée à l'eau chaude, et l'ensemble fait de l'entonnoir avec la lignine est séché dans une étuve à  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  jusqu'au poids constant. Ce dernier est pesé après refroidissement dans un dessiccateur.

Le calcul de la teneur en lignine se fait comme suit :

$$\text{Lignine (\%)} = \frac{A}{W} \times 100 \quad (4)$$

Où : A est la masse finale obtenue et W est la masse initiale utilisée [64].

### **B. Détermination du taux d'alpha-cellulose :**

La détermination du taux d'alpha-cellulose implique tout d'abord l'élimination de la bêta cellulose et de la gamma-cellulose, qui représentent respectivement la fraction soluble et l'hémicellulose.

Pour ce faire, une quantité de 0,5 g de biomasse a été mise en réaction avec 20 ml de NaOH à 17,5% (m/v) pendant 5 heures, sous agitation à température ambiante. Ensuite, 12,5 ml d'eau déionisée ont été ajoutés au mélange, qui a été agité pendant encore 1 minute avant d'être laissé au repos pendant 5 minutes. La suspension a été filtrée et rincée trois fois avec 600 ml d'eau déionisée. Ensuite, le filtrat a été re-suspendu dans 20 ml d'acide acétique et laissé agir pendant 10 minutes. Cette dernière étape a été suivie d'un lavage avec 1 l d'eau déionisée bouillante. La quantité d'alpha cellulose est obtenue après séchage au four à  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à obtention d'un poids constant, selon la relation suivante [69] :

$$\alpha - cellulose(\%) = \frac{W}{0,5} \times 100 \quad (5)$$

Où : W est la masse finale obtenue.



**Figure 20** : Système d'extraction de la lignine ; bain thermostaté, thermomètre et dispositif d'agitation mécanique munie d'une tige en verre.

#### **4.3.2. Spectrométrie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

##### **a) Principe :**

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes d'absorption non destructives les plus couramment employées. Les informations sur les modes vibratoires des molécules peuvent être obtenues grâce à cette technique de caractérisation [65]. Grâce au rayonnement infrarouge, dont le spectre moyen s'étend de  $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , il est possible d'analyser les groupements et les liaisons moléculaires présents dans un matériau. Une absorption sélective de la lumière correspond aux fréquences de vibrations des différentes liaisons chimiques est observée lorsque la radiation infrarouge traverse une molécule. Ainsi, le spectre d'absorption infrarouge d'un composé inclut plusieurs bandes dont l'identification permet d'obtenir des informations précises sur la structure de ce matériau [66].

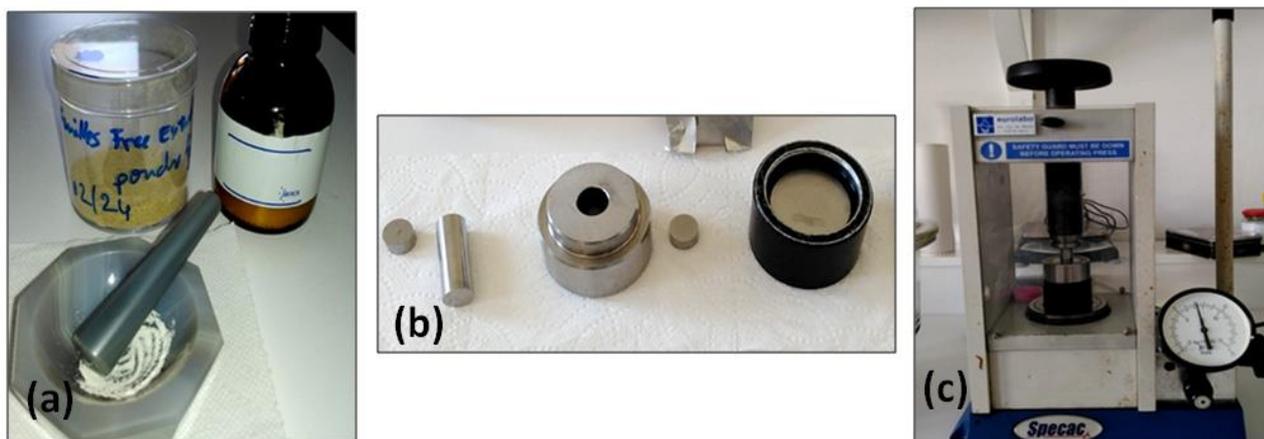
**b) Mode opératoire :**

Dans la présente étude, les spectres d'absorption FTIR ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier de type NICOLET 380 avec une résolution spectrale de  $4\text{ cm}^{-1}$  (Figure 22).

Des pastilles bien compacte ont été préparées en mélangeant une masse de bromure de potassium (KBr) égale à 100 mg avec 1 à 2 mg d'échantillon à analyser dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre fine et homogène, qui est ensuite pressée dans une presse (Figure21) à 8 tonnes pendant 5 minutes.

Une pastille de KBr pure et bien séchée est utilisée pour obtenir la bande d'absorption correspondante.

Le traitement des spectres a été réalisé avec le logiciel OMNIC.



**Figure 21 :** Les étapes de formation de la pastille. (a) écrasement de l'échantillon. (b) dispositif de formation de la pastille. (c) la presse.



**Figure 22 :** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

### **4.3.3. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermo - Gravimétrique (ATG)**

#### **a) Principe :**

La technique de l'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'analyser les variations de température des matériaux lors d'un traitement thermique. Elle évalue la variation de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement), habituellement lorsqu'ils sont chauffés selon un programme préétabli [66].

L'ATD est souvent associée à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui mesure la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Cette variation peut être due à des processus telles que la décomposition thermique, la volatilisation, l'oxydation, la réduction, la déshydratation, la désorption, etc.

En résumé, l'ATD fournit des informations sur les transitions thermiques et les réactions chimiques, tandis que l'ATG analyse les pertes de masse et les changements physiques. Ces techniques combinées sont largement utilisées pour caractériser les propriétés thermiques et la stabilité des matériaux [66].

#### **b) Mode opératoire :**

L'appareil utilisé est de type (SETARAM) TGA. Des échantillons de 40 mg ont été placés dans des supports en aluminium et chauffés à 500°C à une vitesse de 10°C par minute, sous balayage d'argon à 20 ml/min.

### **4.3.4. Le microscope électronique à balayage (MEB)**

#### **a) Principe**

Le microscope de type MEB est un appareil d'observation qui exploite l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon afin de créer une image contrastée, appelée micrographie. Il est composé de divers composants qui permettent la production du faisceau d'électrons, sa structure, son contrôle et la détection des émissions émises par l'interaction avec la matière. L'étude de l'image obtenue fournit des données sur la microstructure de l'échantillon, notamment sur les reliefs, la morphologie et la taille des grains et leur organisation [67].

**b) Mode opératoire**

L'appareil utilisé est de type JEOL NeoScope JCM-7000. Une petite quantité des échantillons est fixés à l'aide d'un ruban collant sur un porte échantillon qui est par la suite introduit dans l'appareil.



**Figure 23** : Le microscope électronique à balayage JEOL NeoScope JCM-7000

**4.3.5. La diffraction des rayons X (DRX)**

**a) Principe**

La technique de diffraction des rayons X est employée afin de repérer les phases minérales cristallines des matériaux. La loi de Bragg est la loi qui gouverne le phénomène de diffraction des faisceaux de rayons X sur un réseau cristallin [68].

**b) Mode opératoire :**

L'analyse de DRX a été réalisée par un diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips (Figure 24) en mode  $\theta$ - $\theta$  (configuration Bragg-Brentano), équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre (Cu). Le détecteur interfacé est de type PIXcel-1D. Notre échantillon a été prélevé sous forme de poudre séchée (environ 40  $\mu\text{m}$  de diamètre) et compactée en pastille.

L'indice de cristallinité des échantillons a été calculé à l'aide de l'équation de Segal [69] comme illustré dans l'équation (6) :

$$I_{cr} = \left( \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Où :

$I_{cr}$  est l'indice de cristallinité,  $I_{200}$  représente l'intensité diffractée au pic cristallin le plus élevé et  $I_{am}$  représente l'intensité de diffraction de la région amorphe.



**Figure 24 :** Diffractomètre des Rayons X : X'PERT Pro MPD of PANALYTICAL.

#### **4.4.Synthèse de nanoparticules de cellulose nanocristalline (NCC)**

La cellulose, récupérée des déchets du palmier dattier et non prétraitée aux rayonnements  $\gamma$ , a été utilisée comme biomasse de départ pour extraire la cellulose nanocristalline (NCC). Tout d'abord, une masse constante de cellulose a été hydrolysée avec une solution d'acide sulfurique (64 %), sachant que 1g de cellulose doit être traitée par 20 ml de  $H_2SO_4$  à 45°C sous agitation pendant 1h pour éliminer la partie amorphe de la cellulose et laisser la partie cristalline. La réaction est arrêtée avec de l'eau distillée froide. Ensuite, la suspension hydrolysée a été centrifugée entre 10000 et 15000 rpm à 4°C pendant 15 min. L'opération de lavage est répétée plusieurs fois (5 à 6 cycles) jusqu'à ce que le pH neutre soit atteint (6 à 7). La solution récupérée est mise dans une ampoule à décanter afin de récupérer les particules de NCC en suspensions. Ces dernières subissent un traitement par ultrasons (BANDELIN SONOREX SUPER, RK102H) pendant 10 min pour former une suspension colloïdale dispersée de manière homogène. Enfin, la suspension finale a été lyophilisée (FINN.AQUA LYOUAC GT2E) pendant 48h pour obtenir la NCC en poudre (Figure 25).

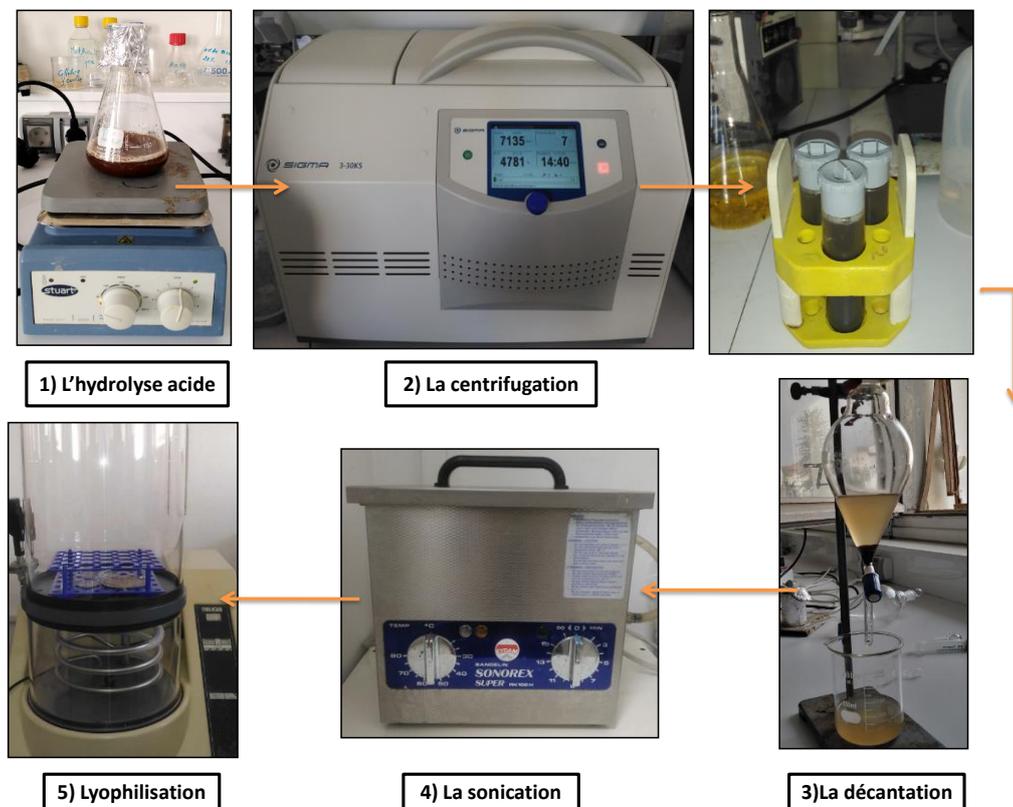
## MATERIEL ET METHODES

La détermination du rendement de la NCC se fait à l'aide de l'équation (7), comme indiquée ci-dessous :

$$\text{NCC}(\%) = \frac{M1}{M2} \times 100 \quad (7)$$

Où : M1 est le poids de NCC lyophilisé et M2 est le poids de la cellulose [70].

Les procédures expérimentales et les images des produits obtenus sont décrites dans les figures suivantes :



**Figure 25** : Les différentes étapes de la synthèse de la NCC à partir de la cellulose.

### 4.5. Caractérisation de la nano-cellulose préparée

#### 4.5.1. Taille des nanoparticules et potentiel zêta

Le Zetasiser Nano ZS (figure 26) a été utilisé pour mesurer la taille des nanoparticules de cellulose ainsi que leur potentiel zêta.



**Figure 26 :** Le Zetasiser Nano S

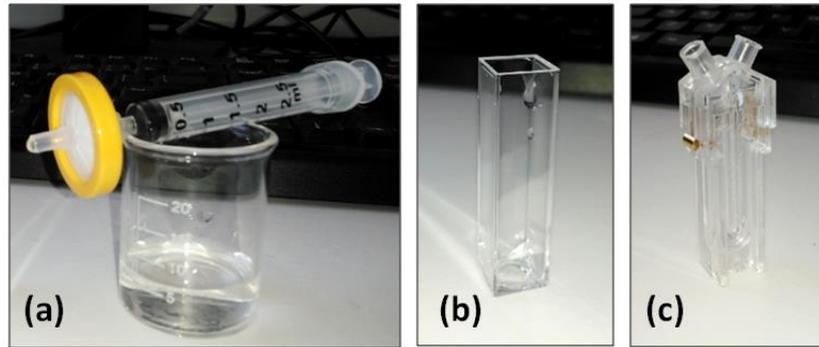
**a) Principe :**

Le principe de mesure de la taille des nanoparticules par le Zetasiser est basé sur la diffusion dynamique de la lumière (également connue sous le nom de PCS - *Photon Correlation Spectroscopy*). Cette technique mesure le mouvement aléatoire observé chez de petites particules en suspension dans un liquide, résultant de leurs collisions incessantes avec les molécules environnantes, et l'associe à la taille des particules. Pour ce faire, les particules sont éclairées par un laser et les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée sont analysées [71]. Alors que le potentiel zêta, ou potentiel électrocinétique, se réfère au potentiel électrique au niveau du plan de glissement ou de cisaillement d'une particule colloïdale lorsqu'elle se déplace sous l'influence d'un champ électrique. Il mesure la charge électrique à la surface des particules dispersées dans un liquide, fournissant ainsi une indication de leur stabilité en suspension. Un potentiel zêta élevé (positif ou négatif) indique généralement une dispersion plus importante des particules et une moindre tendance à l'agglomération, ce qui revêt une grande importance en chimie des colloïdes et en science des matériaux [72].

**b) Mode opératoire :**

Les échantillons de fibres et feuilles ont été placés dans un bécher et dilués avec de l'eau déionisée. Avant les mesures, tous les échantillons ont été soniqués pendant 10 minutes.

La quantité appropriée a été filtrée à une porosité de  $0,22 \mu\text{m}$  avant d'être transférée à l'aide d'une seringue dans deux cellules de mesure différentes adaptées pour la détermination du potentiel zêta et de la taille des particules (Figure 27).



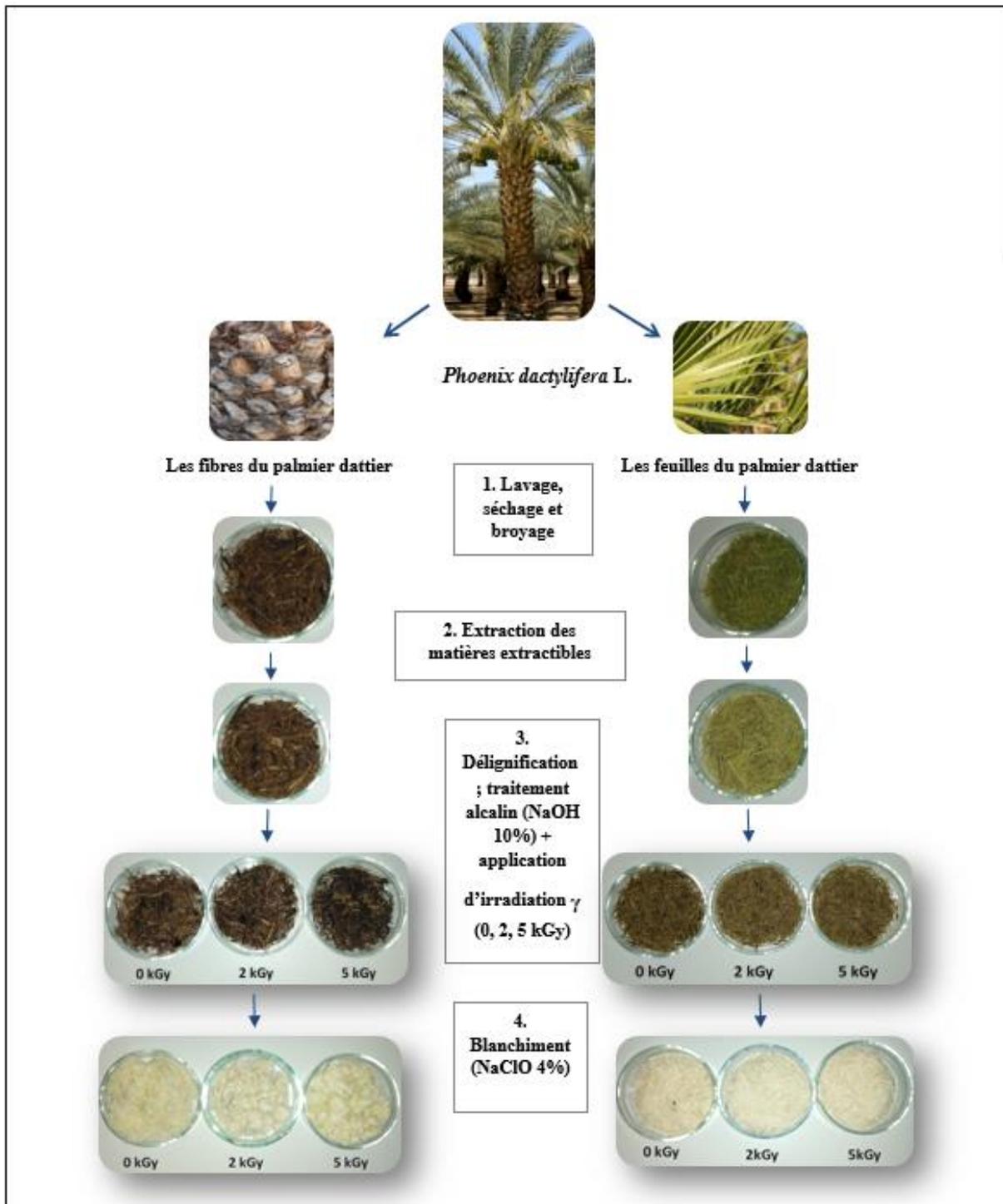
**Figure 27** : Les étapes de mesures de la taille et la charge des particules. (a) : filtration. (b) : cuve appropriée pour mesure de la taille des particules. (c) : cuve appropriée pour la mesure du potentiel zêta

# **CHAPITRE 5**

## CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION

### 5.1. Caractérisation de la biomasse étudiée avant et après extraction de la cellulose

Le schéma descriptif ci-dessous présente de manière concise les différentes étapes de la préparation de la cellulose, ainsi que des illustrations des produits obtenus à chaque étape :



**Figure 28** : Schéma représentant les traitements appliqués aux déchets du palmier dattier.

### **5.1.1. Composition chimique**

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont les principaux composants de la paroi cellulaire des fibres naturelles [21]. Pour obtenir de la cellulose de haute pureté, des processus de prétraitement efficaces sont nécessaires pour éliminer d'autres composants, tels que la lignine, l'hémicellulose et d'autres matières extractibles de la biomasse récalcitrante [73].

#### **5.1.1.1. Composition en matières extractibles**

Pour parvenir à extraire efficacement la cellulose, il faut procéder à un prétraitement de la biomasse. L'extraction au Soxhlet a été utilisée pour éliminer la saleté, la cire, la chlorophylle et les matières huileuses extractibles. Ce prétraitement facilite également l'accessibilité à la masse de cellulose lors de l'étape de traitement de la biomasse par hydrolyse. Les rendements d'extraction calculés pour les deux types de biomasse du palmier dattier étudiés sont donnés dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Les rendements des matières extractibles contenus dans les feuilles et les fibres du palmier dattier *Phoenix dactylifera* L.

<b>Biomasse brute</b>	<b>Feuilles</b>	<b>Fibres</b>
<b>Rendement d'extraction (%)</b>	12,45	5,22

Il est évident que le rendement d'extraction a montré une différence significative entre les deux biomasses. Il apparaît clairement que ces derniers contiennent une bonne teneur en matières extractibles totales.

Les feuilles de palme avaient le rendement d'extraction le plus élevé, tandis que les fibres avaient une quantité moindre d'extractibles.

Ainsi, les résultats obtenus dans le présent travail sont en accord avec certains travaux de la littérature et différents par rapport à d'autres. En effet, les rendements d'extraction obtenus se rapprochent de ceux retrouvés par Khristova et *al.* [74] et Al-Awa et *al.* [62] qui sont de 11,7% et 8,2% respectivement pour les feuilles, et par Al-Awa et *al.*[62]et Raza et *al.* [69] qui sont de 5,08 % et 10,4% respectivement pour les fibres. Cet écart observé pourrait être dus aux différentes propriétés du palmier dattier *Phoenix dactylifera*, l'espèce, la saison et la zone de sa récupération, ainsi qu'aux variations des conditions et du processus d'extraction.

**5.1.1.2. Composition en lignine**

La teneur en lignine de la biomasse du palmier dattier avant et après les processus de blanchiment est un paramètre important dans la séparation d'une cellulose pure. Cette dernière pourra être utilisée dans diverses applications.

Les taux de lignine dans les biomasses étudiées à différents stades de traitement sont énumérés dans le tableau 2.

**Tableau 2:** Taux de lignine dans la biomasse des feuilles et des fibres avant et après séparation de la cellulose.

	Biomasse	Après extraction	Après blanchiment		
			Dose d'irradiation		
			0 kGy	2 kGy	5kGy
Taux de lignine (%)	Feuilles	28,2	7,4	6,0	3,0
	Fibres	35,2	1,1	1,7	3,0

Les taux de lignine dans les feuilles après élimination des extractibles et blanchiment sont comparables à ceux trouvés par Shaikh *et al.* [20], ces derniers ont trouvé un taux de lignine après blanchiment inférieur à  $0,32 \pm 0,08$  %.

La comparaison des taux de lignine retrouvés dans les feuilles du palmier dattier sont en accord avec ceux cités dans la littérature. Ces derniers se situent entre 15,3 et 32,2 % [62]. Par ailleurs, Raza *et al.* [69] ont trouvés un taux de lignine pour les fibres de 3,8 %, Alothman *et al.* [7] ont trouvés un taux de lignine pour les fibres blanchies moindre de l'ordre de  $7,9 \pm 0,07$  %.

Au cours du processus de délignification, la teneur en lignine dans les fibres a été réduite de 35% à environ 1 à 3%, c'est-à-dire presque 94% de la lignine a été éliminée, alors que cette teneur est passé de 28% à presque 7% dans le cas des feuilles. Soit (environ 75%) de la lignine a été éliminée. Autrement dit, malgré un taux de lignine plus élevé dans les fibres, son élimination était plus importante.

Il est clair que les étapes consécutives de délignification et de blanchiment ont permis l'élimination d'une grande partie de lignine qui s'est retrouvée au niveau de la phase liquide

## RESULTATS ET DISCUSSION

soluble ainsi que d'autres fractions solubles comme les hémicelluloses.

Le traitement chimique avec la soude (NaOH) entraîne le détachement et l'affaiblissement des substances lignocellulosiques par la saponification des liaisons ester intermoléculaires qui relient les unités xylane de l'hémicellulose à d'autres composés tels que la lignine [75]. Par ailleurs, il ne semble pas y avoir une différence significative du taux de lignine entre les échantillons prétraités ou non aux rayonnements gamma.

### **5.1.1.3. Composition en cellulose et alpha-cellulose**

La figure 29 montre l'aspect physique de la cellulose extraite et celui d'un échantillon de cellulose commerciale. Comparé à l'étape précédente de délignification où la cellulose extraite présentait une couleur brun foncé, sa couleur est passée au blanc cassé après le blanchiment pour tous les échantillons traités (irradiés et non irradiés) et pour les deux types de biomasse (fibres et feuilles).



**Figure 29 :** Aspect de la cellulose extraite à partir de biomasse des feuilles et des fibres avec et sans prétraitements aux rayonnements gamma et la cellulose commerciale.

Le processus de blanchiment a permis d'éliminer la lignine résiduelle dans les échantillons après l'hydrolyse basique. De même, la couleur de la cellulose extraite après blanchiment est relativement proche de celle de l'échantillon de cellulose commerciale.

Les taux de cellulose et d'alpha cellulose contenus dans les deux types de biomasse du palmier dattier étudiés ainsi que celles prétraitées à différentes doses d'irradiation sont donnés dans le tableau 3

## RESULTATS ET DISCUSSION

**Tableau 3:** Taux de cellulose et d'alpha cellulose obtenus à différentes doses d'irradiation pour les deux types de biomasse.

Biomasse	Taux de cellulose/ $\alpha$ -cellulose (%)	Après Extraction	Après délignification			Après blanchiment		
			Dose d'irradiation (kGy)			Dose d'irradiation (kGy)		
			0	2	5	0	2	5
Feuilles	Cellulose					81,4	82,3	75,0
	$\alpha$ -cellulose	45,7	69,3	84,1	89,5	73,2	59,2	71,8
Fibres	Cellulose					69,9	39,2	39,4
	$\alpha$ -cellulose	69,7	89,1	85,3	97	53,9	46,2	30,3

Le taux de cellulose récupérée à partir des fibres non traitées aux rayonnements gamma et blanchies est supérieur à 69 %. Ce taux est inférieur à celui obtenu par Raza *et al.* [69] qui est d'environ 86%. En revanche, il est considérablement plus élevé que celui obtenu dans les travaux de Zaidi *et al.* [62] et qui est de 38,26%.

Le taux d' $\alpha$ -cellulose contenu dans les fibres brutes après élimination des produits d'extraction est d'environ 69%. Ce taux est supérieur à celui obtenu par Shaikh *et al.* [20], Raza *et al.* [69], ainsi que Othman *et al.* [7] qui ont trouvés des taux respectifs de 33,7%, 39,8% et 44%. Cet écart peut s'expliquer par les différences régionales des échantillons, entraînant ainsi des variations dans les caractéristiques et la composition chimique de la biomasse. Ce taux tend à augmenter jusqu'à environ 89 % après délignification pour les échantillons non irradiés. Ce taux reste supérieur à celui obtenue par Shaikh *et al.* [20] et qui est de 65,91%. Cependant la valeur obtenue se rapproche de celle obtenue par Raza *et al.* [69] qui est de 87,2%.

La teneur en  $\alpha$ -cellulose a connu un abaissement important après blanchiment jusqu'à 53,9% pour les échantillons sans prétraitement. Cette diminution peut être attribuée à l'effet de la concentration de l'agent de blanchiment NaClO sur les fibres délignifiées [20]. Cette valeur obtenue est inférieure à celle citée dans les travaux de Hafemann *et al.* [14] ainsi que ceux de Shaikh *et al.* [20].

Par ailleurs, la teneur en cellulose des feuilles non traitées aux rayonnements gamma après blanchiment se situe aux environs de 81 %. Des résultats similaires ont été obtenus par Jose *et al.* [76] ainsi que par Galiwango *et al.* [77] qui ont trouvé des taux compris entre 70 % et 86 %.

Après élimination des produits d'extraction, l' $\alpha$ -cellulose dans les feuilles est quantifiée à 45,7 %, ce chiffre tend à augmenter jusqu'à 69,3 % après délignification à 0 kGy, et jusqu'à 73,2 % après blanchiment.

Dans le présent travail, l'objectif du prétraitement aux rayonnements gamma était de perturber

## RESULTATS ET DISCUSSION

le complexe lignocellulosique résistant afin d'augmenter l'exposition des constituants de la biomasse aux différents agents de traitements et par conséquent la diminution de l'utilisation de ces derniers.

Les résultats obtenus montrent que le prétraitement aux rayonnements gamma a effectivement entraîné une augmentation du taux d'alpha cellulose après délignification pour les deux types de biomasses étudiées. Ce qui signifie que l'irradiation gamma a augmenté l'accessibilité de l'agent alcalin aux différents constituants de la biomasse (lignine, hemicellulose et cellulose) entraînant ainsi une meilleure dégradabilité. En effet, l'irradiation gamma pourrait augmenter la dégradation de la biomasse en raison de sa capacité à couper la chaîne de ligno-hémicellulose et ligno-cellulose [78].

Ce type de rayonnement affecte les liaisons hydrogènes inter- et intramoléculaires et provoque l'affaiblissement de la force de Van der Waals, ce qui entraîne la dégradation de la cellulose et l'augmentation de la dégradabilité des constituants de la biomasse [79].

Par ailleurs, il a également été constaté une diminution importante des taux d' $\alpha$ -cellulose contenue dans les deux types de biomasse après blanchiment, mais cette diminution est beaucoup plus importante pour les fibres et elle est accompagnée dans ce dernier cas par une diminution même du taux de la cellulose. Cela signifie qu'il y a eu une dépolymérisation de la cellulose induisant par la suite une diminution de son poids moléculaire et une augmentation de sa solubilité. Par conséquent, une diminution simultanée des taux de cellulose et d' $\alpha$ -cellulose a été observée. Ceci peut être probablement dû à l'effet post-irradiation combiné au traitement chimique. Il est bien connu que les rayonnements ionisants peuvent facilement pénétrer dans la structure ligno-cellulosique, entraînant une modification de la lignine et une dégradation des régions cristallines de la cellulose. La dépolymérisation et la dégradation sont facilitées par la formation de radicaux libres au cours du processus d'irradiation en solution aqueuse qui induit une décomposition rapide des parties amorphes (annexe 1), tandis que la dégradation à un certain moment peut atteindre les régions cristallines entraînant une décomposition supplémentaire de la biomasse et principalement de la cellulose [80].

Des résultats similaires ont été observés par Swantomo *et al.* [81] qui ont rapporté une diminution du degré de polymérisation de la cellulose de coton usagé avec une augmentation de la dose d'irradiation gamma et ils ont déduits que cette réduction était due à la scission directe de la chaîne au niveau des liaisons  $\beta$ -glycosidiques, ou à un processus d'oxydation après l'initiation causée par un rayonnement à haute énergie. Henniges *et al.* [82] ont également constaté qu'une augmentation de la dose d'irradiation par faisceau d'électrons diminue le degré de polymérisation des matériaux celluloses.

## RESULTATS ET DISCUSSION

De ces résultats, il peut être déduit également que les fibres du palmier dattier présentent une structure moins rigide que les feuilles vues leurs plus grande sensibilité à l'agent de blanchiment (NaClO) et aux rayonnements gamma, ceci est confirmé par les taux de cellulose et d' $\alpha$ -cellulose obtenus.

De ce faite, afin d'améliorer les rendements d'extraction de la cellulose et de l' $\alpha$ -cellulose, il peut être suggéré de réduire les concentrations de l'agent alcalin (NaOH) et également celle de l'agent de blanchiment (NaClO) pour les échantillons prétraités aux rayonnements gamma, surtout dans le cas des fibres du palmier dattier.

### **5.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

L'analyse FTIR des deux types de biomasses étudiées avant et après extraction de la cellulose et les principales bandes d'absorption retrouvées dans les deux spectres sont présentées dans le tableau 4 ci-dessous :

L'identification des bandes d'absorption a été réalisée en se basant sur les données des tables de corrélation du domaine infrarouge, ainsi que sur les résultats publiés dans plusieurs recherches.

**Tableau 4:** Les principales vibrations des bandes observées dans les spectres FTIR des fibres et des feuilles du palmier dattier.

Feuille	Fibre	Type de vibration	Source	Référence
3200-3600	3200-3600	Élongation de la liaison – OH	Cellulose, hémicellulose, lignine	[20], [69], [7], [62], [83].
2919	2919	Élongation asymétrique de C-H	Polysaccharide (cellulose, hémicellulose)	[69], [7], [62], [83].
2850	*	Élongation de C-H	Polysaccharide (cellulose, hémicellulose)	[20], [62], [83].
1735	*	Élongation de C=O de l'acide carboxylique de la lignine, ou de l'ester de l'hémicellulose	Hémicellulose, lignine	[69], [7], [62], [83].
1632	*	Flexion d'H-O-H	Absorption d'humidité due à l'interaction cellulose-eau	[20], [62], [83], [7].
1622	1623	Élongation C-H symétrique	Cellulose	[84]

## RESULTATS ET DISCUSSION

1518	*	Élongation de C=C aromatiques	Lignine	[20], [83], [7].
1442	1427	Liée au groupement aromatique symétrique C=C ou CH <sub>3</sub> de la lignine, ou bien liée à la forme cristalline de la cellulose (CH <sub>2</sub> )	Lignine, cellulose cristalline	[69], [7], [83].
1367	1375	C-H des liaisons glycosidique, ou C-O et C-H présents dans les polysaccharides	Cellulose	[20], [62], [83], [7].
*	1320	Flexion O-H	Cellulose	[84]
1243	1251	Étirement C-O du groupe acétyle	Lignine	[84,83]
1109	*	Liaison C-O	Cellulose	[3], [85]
1064	1037	C-O-C glycosidique.	Cellulose	[20], [62], [69]
*	905	Liaison β-glycosidique entre les monosaccharides.	Cellulose	[20]
798	*	Liaison C-H	Cellulose	[69]
*: Signifie l'inexistence du pic				

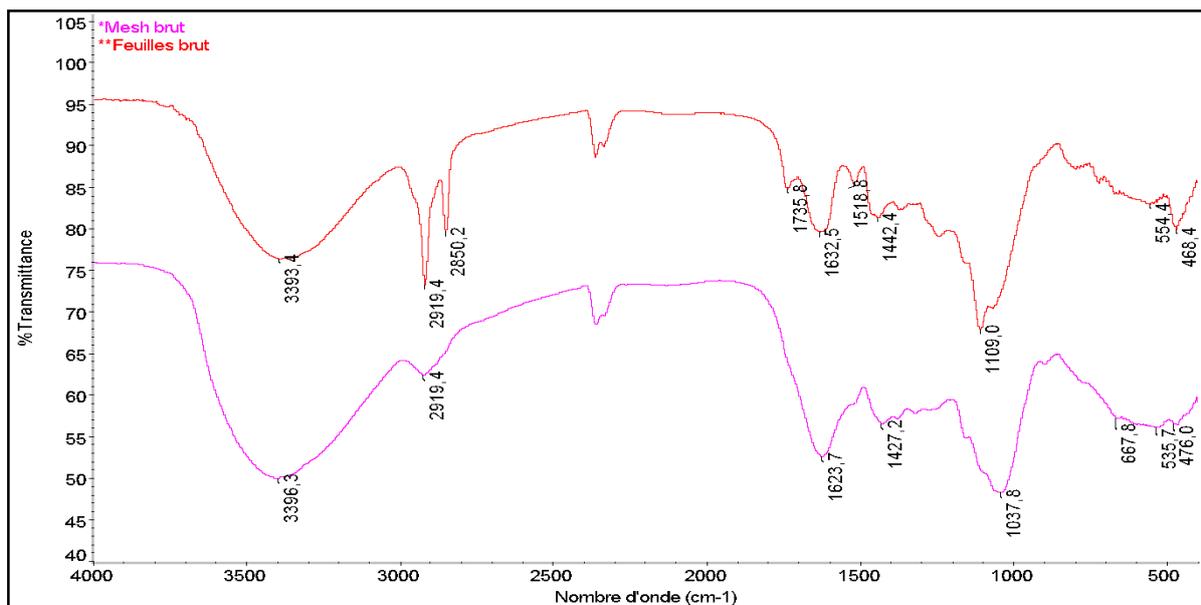
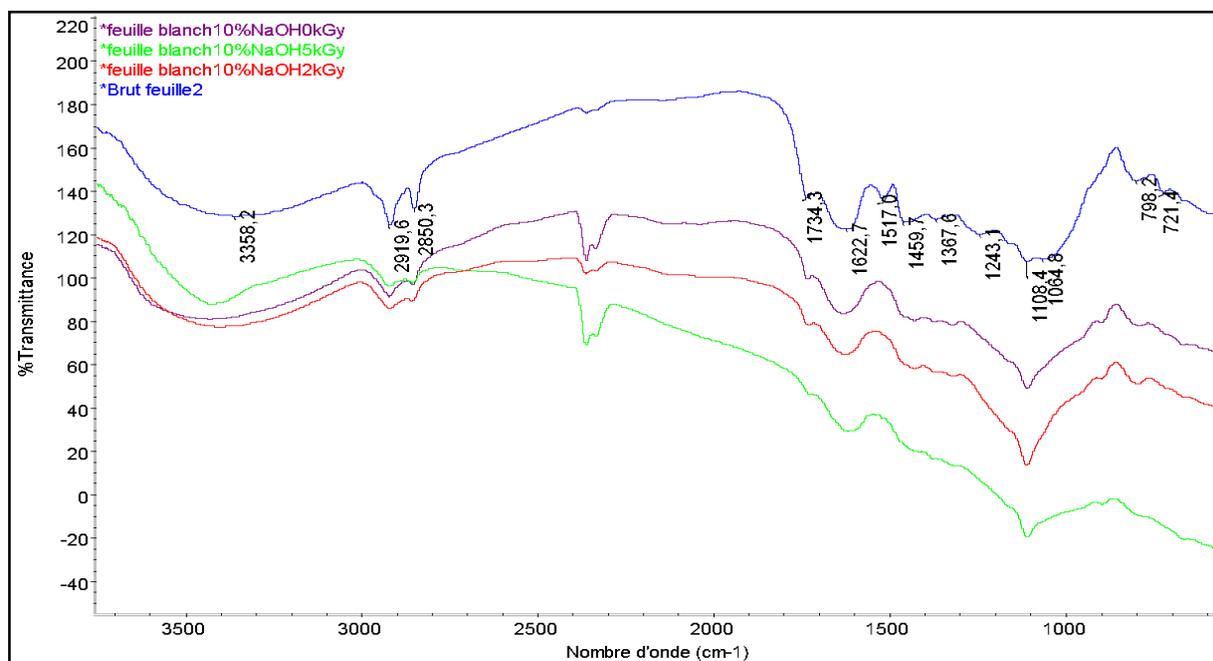


Figure 30 : Spectres infrarouges des feuilles et fibres brutes.

## RESULTATS ET DISCUSSION

La comparaison de ces deux spectres montre la présence d'un large pic entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  commun pour les deux biomasses et qui est associé aux élongations de la liaison –OH de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine. Une faible teneur en polysaccharides (cellulose, hémicellulose) a été constatée dans les fibres par rapport aux feuilles qui est reflétée par une intensité plus faible du pic à 2219  $\text{cm}^{-1}$ . Il a également été constaté que les pics à 2850  $\text{cm}^{-1}$  et 1735  $\text{cm}^{-1}$  associés respectivement à l'élongation du groupement C-H des polysaccharides et le groupement C=O de l'acide carboxylique de la lignine, ou de l'ester de l'hémicellulose sont présents dans le spectre des feuilles brutes mais n'existent pas dans celui des fibres. Ces résultats sont comparables et similaires à ceux trouvés dans la littérature [86]. D'autre part, la comparaison des spectres infrarouge des feuilles brutes avant et après extraction de la cellulose (figure 31) montre plusieurs modifications :



**Figure 31** : Spectres infrarouges des feuilles brutes et blanchies à 0, 2 et 5 kGy.

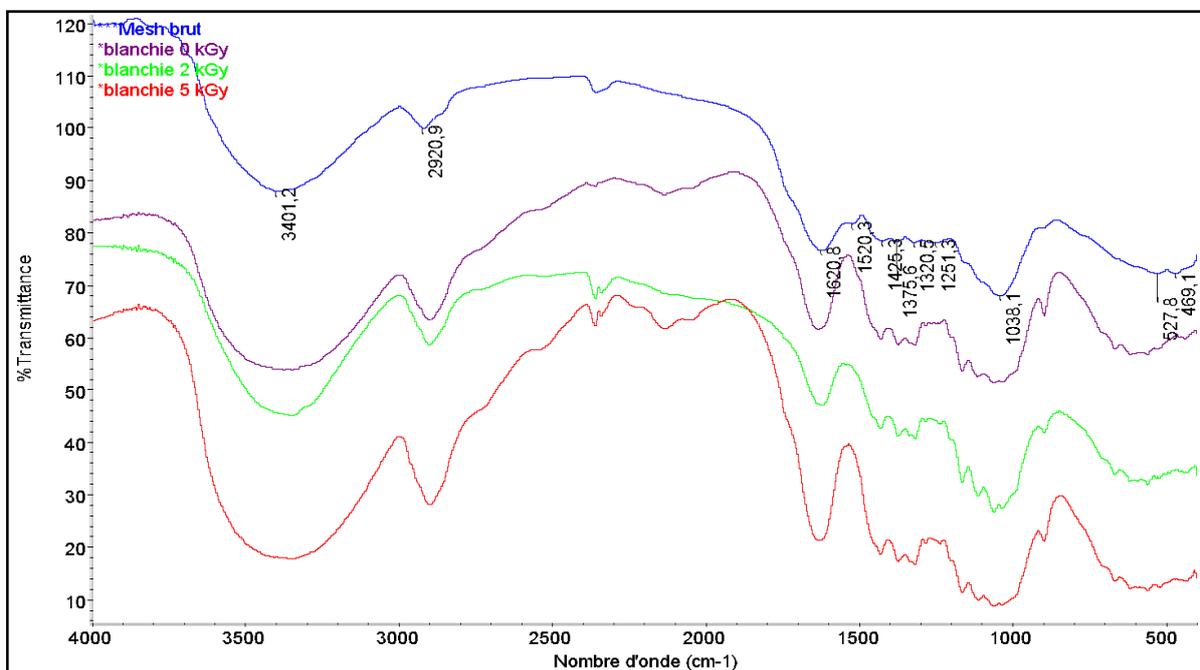
- Une diminution de l'intensité des pics d'absorption à 1734 et 1459  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux groupements carboxyliques et aromatiques (Tableau 4), de la lignine pour les échantillons de feuilles blanchies et traités à 0 et 2 kGy, et une disparition complète du pic pour la biomasse blanchie et traitée à 5 kGy.
- De même, les pics à 1517 et 1243  $\text{cm}^{-1}$ , représentant des structures aromatiques et des éthers, disparaissent après le blanchiment pour toutes les doses étudiées, ce qui

## RESULTATS ET DISCUSSION

confirme l'efficacité de l'élimination de la lignine lors du processus d'extraction de la cellulose.

- L'intensité des pics 2919 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  tend à diminuer après blanchiment signifiant ainsi l'élimination d'hémicellulose. L'intensité la plus faible est observée pour les échantillons irradiés.
- Il est intéressant de noter que les pics situés entre 1108 et 1064  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la cellulose, semblent former un pic plus intense à une large bande, ces résultats confirment ainsi l'efficacité de la séparation de la cellulose [20].

La comparaison des spectres infrarouges des fibres brutes avant et après l'extraction de la cellulose (figure 32) révèle également plusieurs changements :



**Figure 32 :** Spectres infrarouges des fibres brutes et blanchies à 0, 2 et 5 kGy.

- En raison de l'augmentation de la teneur en cellulose et de la diminution des portions de lignine et d'hémicellulose de la biomasse brute [20], les pics à environ 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  dû à la vibration d'étirement de la liaison O-H de la lignine, hémicellulose, cellulose et la fréquence d'étirement de la liaison C-H de polysaccharide (cellulose, hémicellulose) détectés à 2920  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent plus nets pour les échantillons blanchis. On remarque aussi que ces pics sont plus intenses pour une dose d'irradiation de 5 kGy ce qui signifie probablement que l'augmentation de la dose d'irradiation influe positivement sur la synthèse d'une cellulose de meilleure qualité [40].

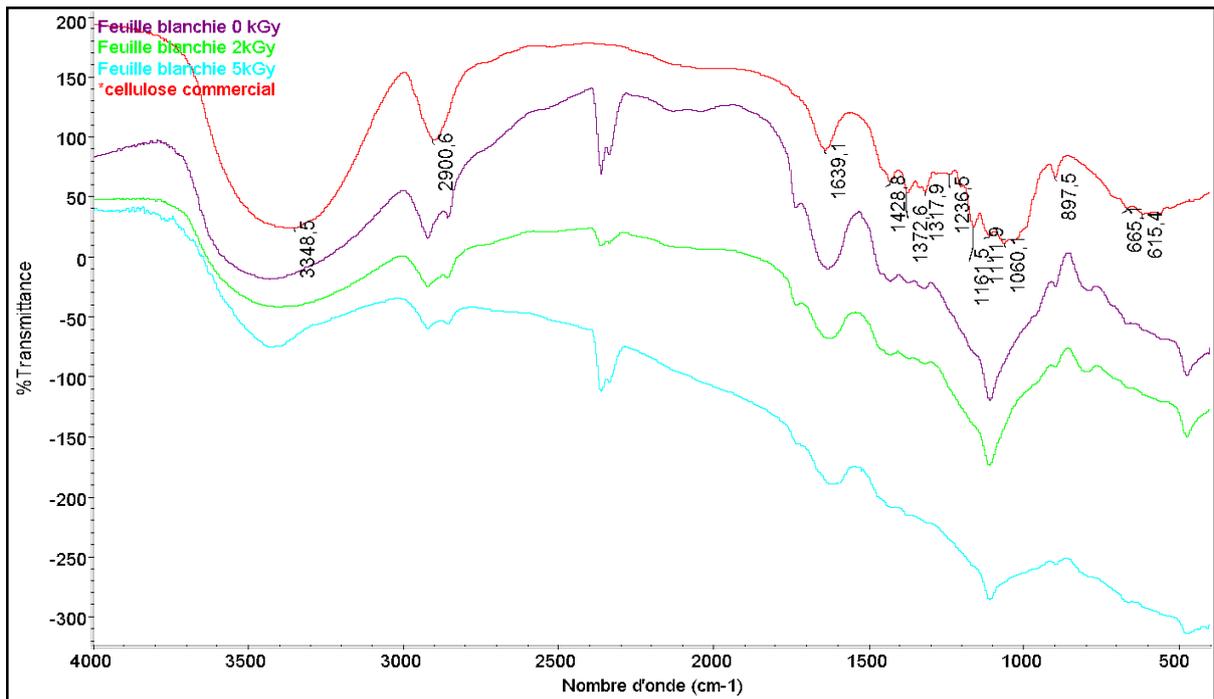
## RESULTATS ET DISCUSSION

- Un pic diffus à  $1620\text{ cm}^{-1}$  dû à l'élongation C-H symétrique de la cellulose avec une forte intensité dans le cas des fibres blanchies à 5 kGy où la cellulose est de meilleure qualité et une intensité moyenne dans les autres échantillons.
- De même, la disparition du pic à  $1520\text{ cm}^{-1}$  attribué aux fréquences d'étirement C=C de la structure aromatique de la lignine pour les échantillons de fibres blanchies et surtout irradiées, est expliquée par la dégradation de la lignine au cours du processus de séparation de la cellulose [20]. Le pic à  $1425\text{ cm}^{-1}$  due à la présence de la cellulose sous forme cristalline est faible dans l'échantillon brut mais celui-ci a légèrement augmenté avec une même intensité dans les échantillons blanchis.
- La flexion O-H de la cellulose a été observée à  $1320\text{ cm}^{-1}$  dans les échantillons blanchis et avec une forte intensité dans le spectre de la cellulose récupérée à 5 kGy, il n'apparaît pas bien dans le brute en raison de sa faible présence dans la composition chimique. Ils sont dus aux fréquences d'étirement C-O du groupe acétyle présents dans la lignine. Ce pic n'existe pas dans les échantillons blanchis, ce qui suggère l'élimination de la lignine [20], tandis qu'un large pic à  $1038\text{ cm}^{-1}$ , dû à la vibration de la liaison glycosidique C-O-C de la cellulose présent dans les fibres, tend à s'élargir dans la cellulose récupérée et beaucoup plus à une dose de 5 kGy.
- Le pic à  $905\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison C-H de cellulose a été observé pour les échantillons blanchis. Il pourrait être attribué à la structure pure de la cellulose et ceci n'existe pas dans l'échantillon brut [20].

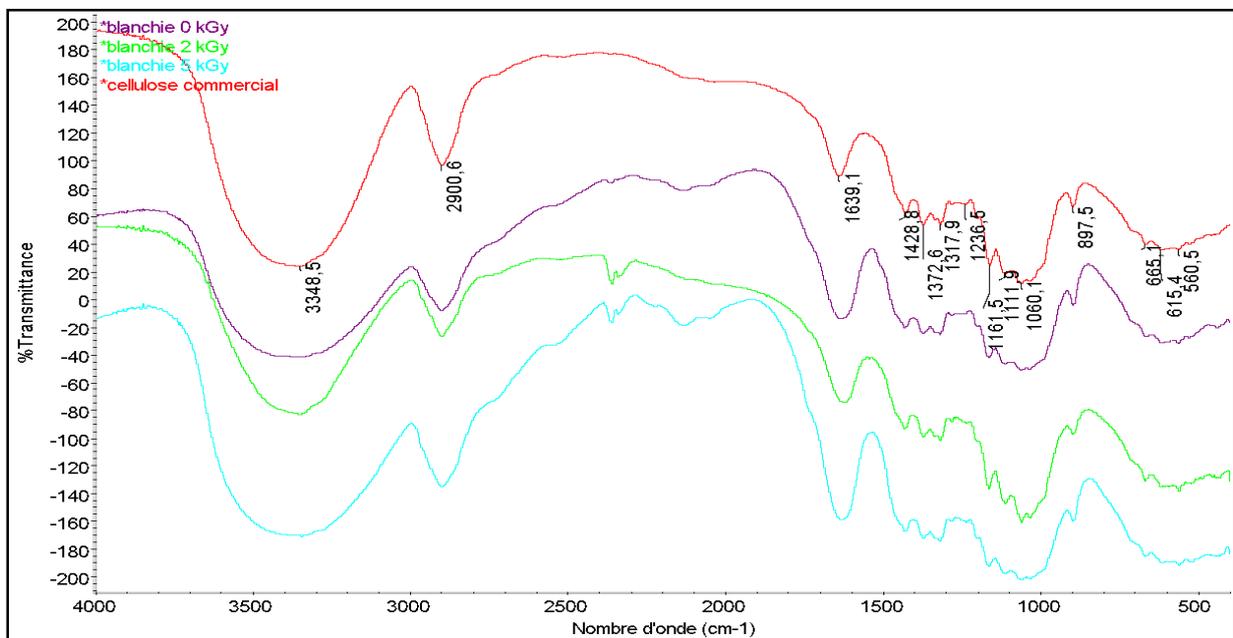
Les figures 33 et 34 montrent les spectres FTIR de la cellulose commerciale et des celluloses extraites dans le présent travail aux différentes doses d'irradiation à partir des fibres et des feuilles du palmier dattier. Pour les deux types de biomasse, la cellulose commerciale et celles extraites présentent des bandes d'absorption similaires à la plupart des longueurs d'ondes, ce qui indique qu'elles possèdent des groupements fonctionnels similaires. Cette similitude est beaucoup plus importante avec la cellulose extraite à partir de la biomasse traitée aux rayonnements gamma. De ces résultats, il peut être suggéré que l'irradiation gamma a induit une dégradation plus importante de la biomasse lignocellulosique entraînant ainsi une élimination plus importante de l'hémicellulose et de la lignine [20].

De ce qui précède, on peut déduire que la cellulose isolée à partir de la biomasse traitée aux rayonnements gamma présente une qualité et une pureté supérieures.

## RESULTATS ET DISCUSSION



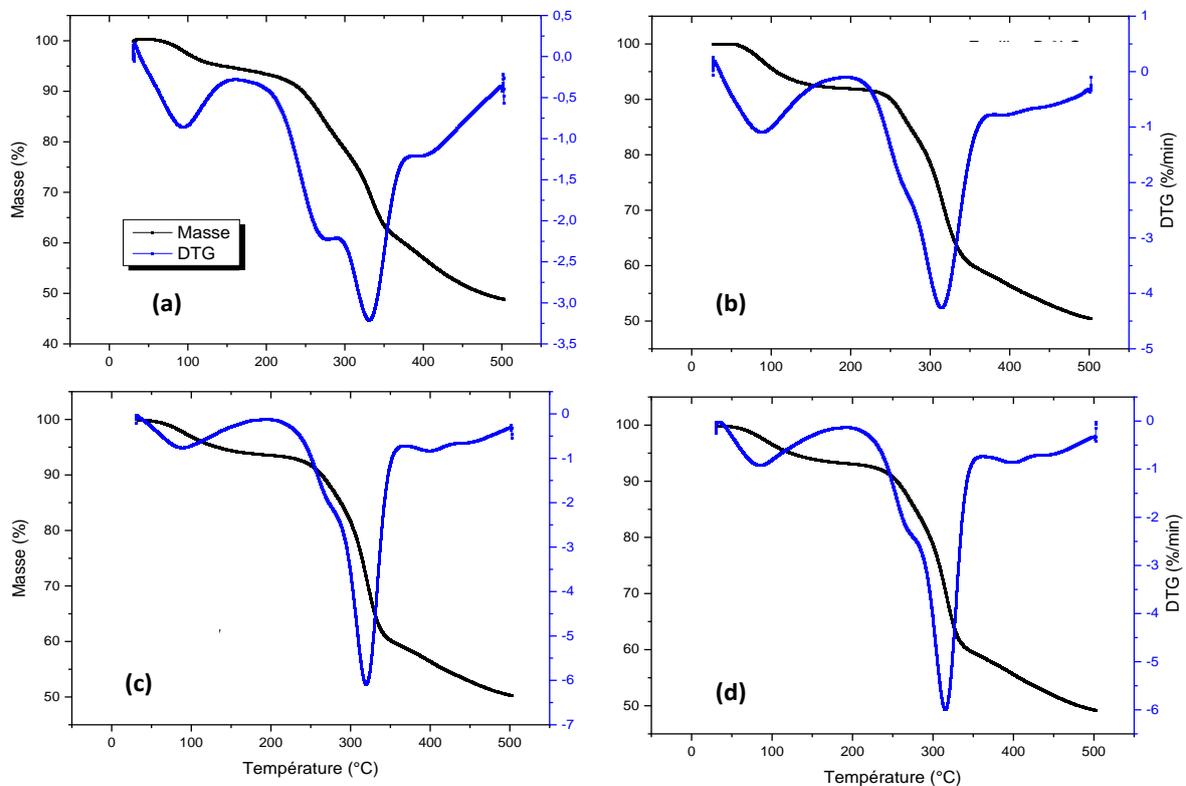
**Figure 33 :** Spectres infrarouges comparant la cellulose extraite à partir des feuilles du palmier dattier et la cellulose commerciale



**Figure 34 :** Spectres infrarouges comparant la cellulose extraite à partir des fibres du palmier dattier et la cellulose commerciale.

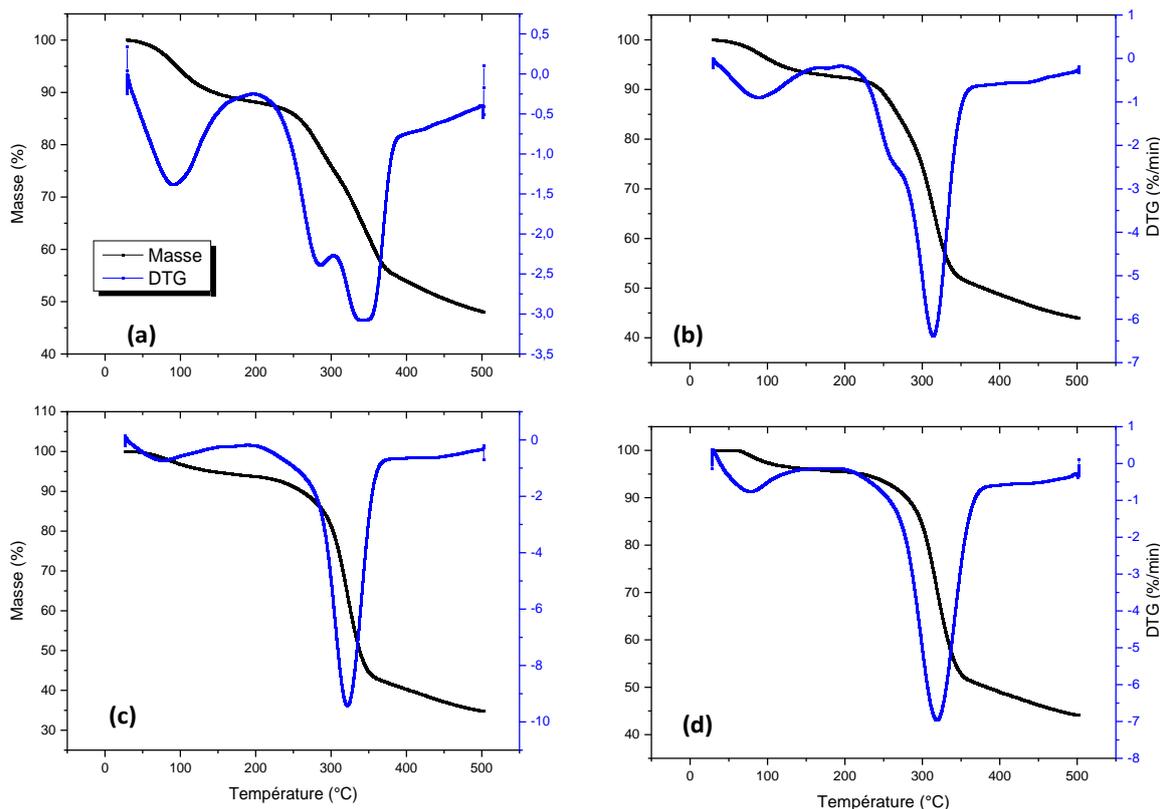
### 5.1.3. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermo-Gravimétrie (ATG)

Les caractéristiques de dégradation des échantillons de feuilles et de fibres ont été déterminées à l'aide des analyses thermiques et thermogravimétriques, comme le montre les figures 35 et 36. Les différents échantillons de biomasses brutes et de cellulose, ont été décomposés thermiquement en deux étapes de perte de masse, qui correspondent aux étapes de pyrolyse lente et de pyrolyse rapide. La volatilisation et l'évaporation de l'eau ont été liées à la perte de poids aux stades de pyrolyse précoce et lente de la courbe. La déshydratation et la dégradation de la cellulose ont entraîné une perte de masse supplémentaire assez rapidement (figure 35, figure 36) [62].



**Figure 35 :** Courbes ATG et DTG de biomasse de feuilles brutes (a) et de la cellulose séparée à 0kGy (b), 2kGy(c) et 5 kGy (d).

## RESULTATS ET DISCUSSION



**Figure 36 :** Courbes ATG et DTG de biomasse de fibres brutes (a) et de la cellulose séparée à 0 kGy (b), 2 kGy(c) et 5 kGy (d)

Les échantillons des feuilles brutes étaient thermiquement stables jusqu'à une température de 211°C. Les stades de dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose ont eu des températures d'apparition de près respectives de 278°C et 331°C et correspondaient à une perte de poids respectifs de 16 % et 30 %. Enfin, la dégradation de la lignine s'est produite auprès de 395°C. Quant aux fibres brutes, elles étaient thermiquement stables jusqu'à près de 211°C. La première étape, qui correspond à la perte d'eau, s'est déroulée entre 30 et 150 °C et a été suivie par la dégradation de l'hémicellulose à la température de départ de 215 °C pour atteindre le maximum à 286 °C. Ensuite, la cellulose a commencé à se dégrader à 304°C avec une température maximale de 342°C. La dégradation de la lignine a suivi la dégradation de la cellulose qui s'est produite auprès de 400 °C.

Les fibres du palmier dattier se sont avérées avoir une meilleure stabilité thermique que les feuilles. Ces résultats sont comparables aux études antérieures notamment celles de Hafemann *et al.*[6], Shaikh *et al.* [20] et Raza *et al.* [69] qui ont montré que l'hémicellulose se dégrade principalement entre 220 et 315 °C, tandis que la cellulose se dégrade entre 315 et 400°C. Cependant, la lignine est plus difficile à se décomposer ; sa perte de masse se produit dans

## RESULTATS ET DISCUSSION

une large gamme de températures, entre 160 et 900 °C.

En effet, il est bien connu que la cellulose est hautement cristalline, ce qui la rend thermiquement stable. Les hémicelluloses et la lignine, en revanche, sont amorphes et commencent à se dégrader avant la cellulose. Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement en raison de la présence de groupes acétyles. La lignine, qui est constituée d'anneaux aromatiques avec différentes branches, se dégrade sur une large plage de températures, en commençant à des températures relativement basses [14].

Il est évident d'après les figures 35 et 36, que tous les échantillons ont perdu un poids dans le profil de température 50-150 °C, qui varie entre 7 et 9% pour les feuilles, et 9 à 14% pour les fibres, représentant ainsi l'évaporation de l'eau absorbée ou l'humidité ainsi que d'autres substances volatiles résiduels [7,20].

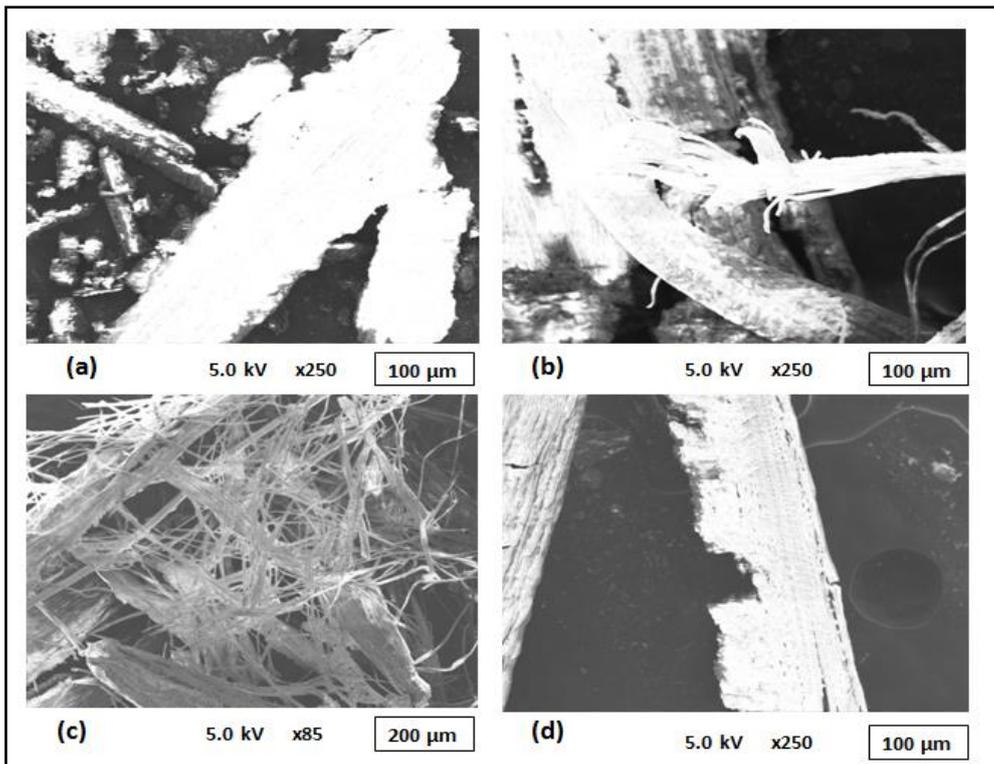
Il est cependant intéressant de noter que la cellulose extraite à partir des fibres et des feuilles prétraitées aux rayonnements gamma (2 et 5 kGy) montre une pureté supérieure (pas de pic de dégradation d'hémicellulose et de lignine) en particulier celles des fibres à 5 kGy qui a montré également une température de début de dégradation relativement élevée de 280°C, ce qui reflète sa structure de cellulose cristalline stable. Cette stabilité thermique de la cellulose dépend de son degré de cristallinité et du type et/ou de la source d'extraction [62]. Ainsi, l'élimination de l'hémicellulose et de la lignine au cours des processus de délignification et de blanchiment a augmenté la stabilité thermique [69].

En outre, à la suite de diverses méthodes de traitement, les cristallites de cellulose peuvent subir une réorientation et un réarrangement, ce qui conduit à une structure cristalline plus compacte et, par conséquent, à une meilleure stabilité thermique [20].

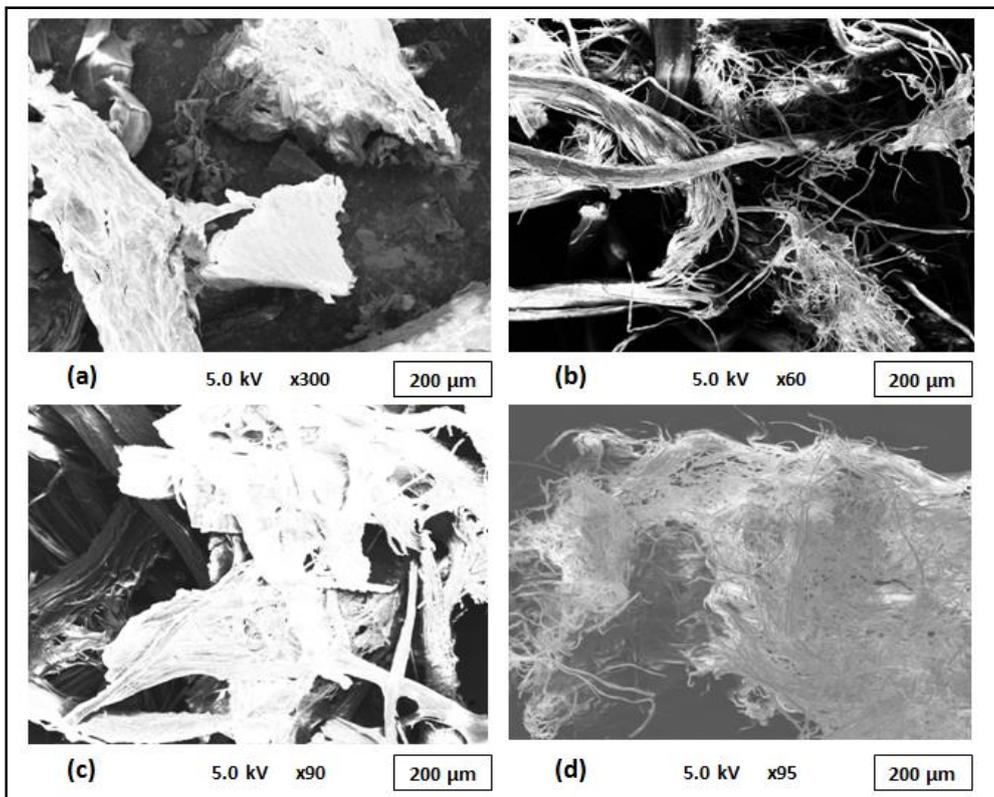
Cependant, la dégradation se produit d'abord par le processus d'activation de la cellulose en raison de la scission des liaisons glycosidiques qui entraîne la réduction du degré de polymérisation sans perte de masse. Cette cellulose activée libère ensuite des gaz comme le CO<sub>2</sub>, le CO et le H<sub>2</sub>O, qui provoquent la réticulation partielle de la cellulose [20].

### **5.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les figures 37 et 38 montrent les structures morphologiques des feuilles et des fibres brutes, ainsi que les celluloses séparées correspondantes avec et sans prétraitement aux rayonnements gamma, à une résolution spatiale allant de 100 à 200 µm. La connaissance des caractéristiques structurelles des matériaux composites est principalement basée sur la structure des fibres et des feuilles [69].



**Figure 37 :** Observation de la biomasse des feuilles brutes (a) et de la cellulose extraite à 0 kGy (b), 2kGy(c) et 5 kGy (d).



**Figure 38 :** Observation de la biomasse des fibres brutes (a) et de la cellulose extraite à 0 kGy (b), 2kGy(c) et 5 kGy (d).

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les deux types de biomasse lignocellulosique brute (feuilles et fibres) montrent une structure compacte et rigide comme l'illustrent les figures 37a et 38a. Cette rigidité pourrait être due à la nature de la lignine et d'autres constituants qui lient ces composants polymères (cellulose, hémicellulose, lignine) en une structure composite [20]. Il apparaît aussi que les fibres brutes présentent des filaments épais cassés, ainsi que la surface des fibres apparaît rugueuse [20].

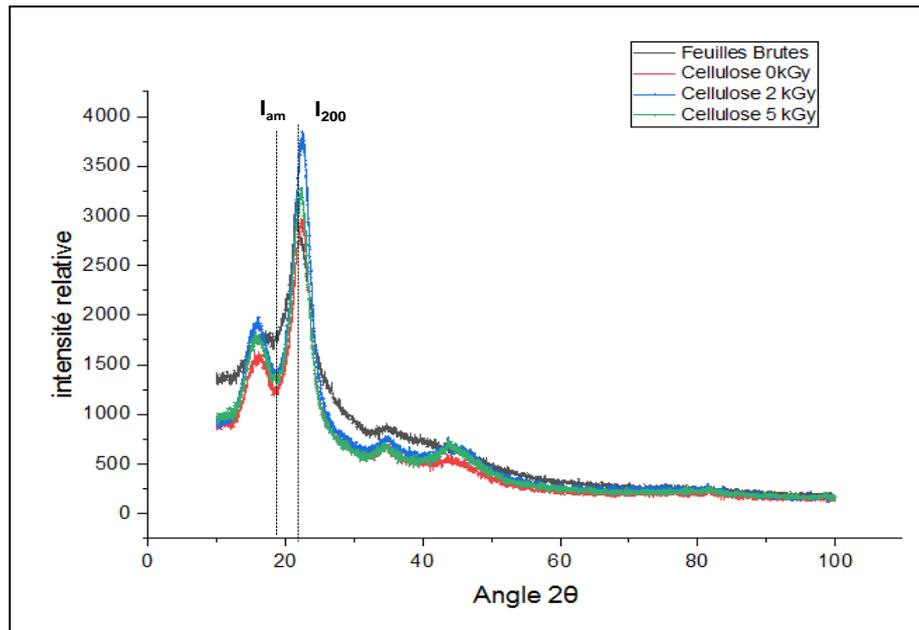
Comparées aux biomasses brutes, les images obtenues sous MEB de la cellulose séparée aux différentes doses d'irradiation montrent des changements de surfaces significatifs. Le blanchiment et la délignification ont contribué tous deux à l'ouverture et la séparation partielle des faisceaux de fibrilles de cellulose en fibres individuelles [69], ce qui a entraîné une réduction substantielle dans leurs diamètres ainsi que leurs tailles. Cela conduit finalement à l'augmentation de la surface de cellulose qui est devenue plus uniforme et plus lisse, en raison de l'élimination complète des impuretés, des matières extractibles et de la lignine/hémicellulose [69, 20].

On constate que certains agglomérats se trouvent à la surface de la cellulose séparée à partir des fibres à 0 et 2 kGy (Figure 38b, 38c). Il est cependant intéressant de noter que celle obtenue à 5 kGy (Figure 38d) représente une meilleure structure, où il s'agit des filaments bien séparés et lisses indiquant ainsi l'absence des matières non cellulosiques ce qui confirme la pureté et la qualité de la cellulose extraite. Ceci a aussi été confirmé par les autres techniques de caractérisation.

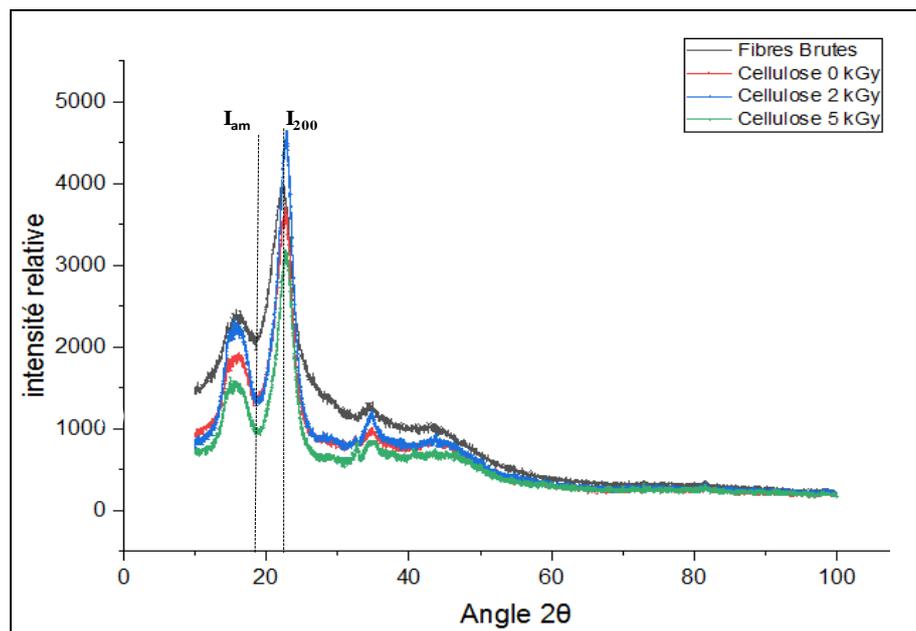
### **5.1.5. Diffraction aux Rayons X (DRX)**

Les données DRX permettent d'étudier la cristallinité des échantillons grâce aux pics de diffraction des cristaux de cellulose [87]. Les figures 39 et 40 représentent respectivement les diagrammes de diffraction de la biomasse des feuilles et des fibres brutes et celles de la cellulose extraite à 0, 2 et 5 kGy.

## RESULTATS ET DISCUSSION



**Figure 39 :** Diagrammes DRX des feuilles brutes et de la cellulose séparés à 0,2 et 5 kGy



**Figure 40 :** Diagrammes DRX des fibres brutes et de la cellulose séparés à 0,2 et 5 kGy

D'abord, il a été constaté que pour tous les échantillons, les pics se superposent sous la forme de bandes légèrement larges, ce qui s'explique par la présence des phases amorphes attribuées à la cellulose I et la cellulose II [20].

De plus, les pics principaux des matériaux lignocellulosiques ont été observés aux alentours de  $2\theta = 17^\circ$  pour le pic le plus élevé, autour de  $2\theta = 21$  à  $23^\circ$  pour un pic d'intensité moyenne

## RESULTATS ET DISCUSSION

et autour de  $2\theta = 35^\circ$  pour un pic de faible intensité et cela pour chaque échantillon. Ces pics ont été attribués respectivement aux plans de diffraction cristalline (200), (110) et (004) de la cellulose correspondant aux plans cristallins, et indiquant également la présence de structures I $\beta$  cellulosique [7,20].

Il est intéressant de noter que les pics, cités précédemment, sont plus importants dans les échantillons blanchis. Ceci pourrait être dû à l'augmentation de la cristallinité étant donné que la réaction de blanchiment conduit à l'élimination de la lignine et au réarrangement des molécules de cellulose en des parties plus cristallines, c'est-à-dire en cellulose I [20].

Le tableau 5 représente les résultats de l'indice de cristallinité où on peut constater que la biomasse des fibres et feuilles brutes présentent des indices respectifs de 37 et 41% ce qui est considérablement supérieur à celui rapporté par Raza *et al.* [69].

La biomasse des composants lignocellulosiques est constituée de régions amorphes et cristallines. Cette région amorphe est présente en raison de la lignine et de l'hémicellulose présentes dans la biomasse brute, d'autre part, la région cristalline est due à la présence de cellulose. Par conséquent, le traitement alcalin et le blanchiment ont conduit à la dépolymérisation de l'hémicellulose et à la délignification des biomasses, ce qui tend à augmenter la cristallinité de la cellulose obtenue au final [88].

Dans le présent travail, le traitement chimique (0 kGy) de la biomasse a permis d'augmenter l'indice de cristallinité jusqu'à 51 et 62% pour respectivement la cellulose extraite des feuilles et fibres, ce résultat se rapproche de celui obtenu par Shaikh *et al.* [20]. Cette augmentation pourrait être attribuée à la diminution du domaine amorphe due à la rupture des liaisons glycosidiques présentes dans la section paracristalline désordonnée [20].

En outre, le prétraitement de la biomasse aux rayonnements gamma, a permis l'amélioration de l'indice de cristallinité de la cellulose extraite à partir des fibres jusqu'à atteindre 69%. De même pour la cellulose isolée à partir des feuilles, une dose de 2 kGy a permis l'augmentation de l'indice de cristallinité à 58 %, ce qui est considérablement élevé par rapport à celui obtenu par Raza *et al.*[69] et Shaikh *et al.*[20].

Cette augmentation de la cristallinité pourrait être expliquée par le fait que les irradiations gamma ont favorisé une élimination plus efficace des zones amorphes [20,89].

Le degré de cristallinité de la cellulose des feuilles prétraitée à 5 kGy est faible par rapport à celui obtenu avec la dose de 2 kGy. Ceci est peut-être dû à la dégradation de la cellulose au cours du processus de son isolement (90). En effet, les rayonnements ionisants peuvent facilement pénétrer dans la structure lignocellulosique, entraînant une modification de la lignine et une dégradation des régions cristallines de la cellulose. Ce dernier effet est facilité

## RESULTATS ET DISCUSSION

par la formation de radicaux libres qui se décomposent rapidement à partir des régions amorphes après la fin du rayonnement, tandis que la décomposition à un certain moment à partir des régions cristallines entraîne également une dégradation supplémentaire de la biomasse [9].

De ces résultats, il peut être déduit que les indices de cristallinité particulièrement élevés des celluloses extraites du palmier dattier et particulièrement celles des fibres qui ont subi un prétraitement aux rayonnements gamma impliquent qu'elles peuvent rivaliser avec celles extraites à partir d'autres biomasses pour des applications dans les bioraffineries et d'autres applications.

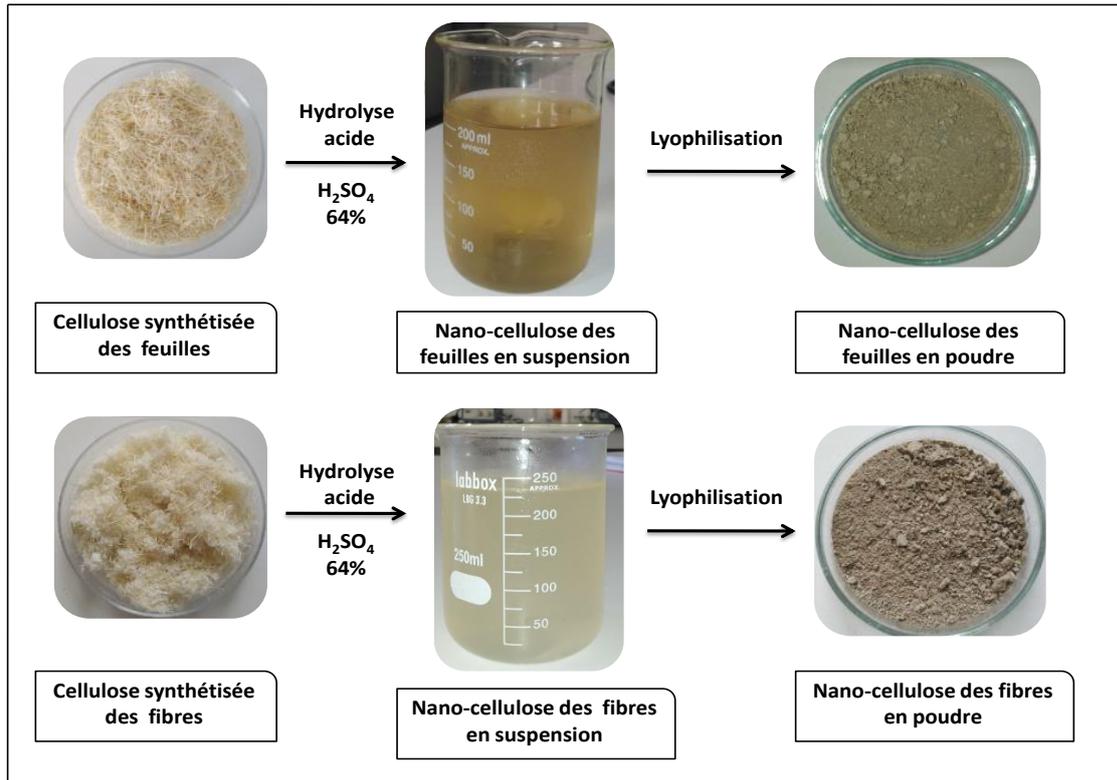
**Tableau 5** : Données d'analyse DRX des feuilles et fibres brutes et la cellulose extraite à 0,2 et 5 kGy.

Type de Biomasse		Amorphe		Cristalline		I <sub>cr</sub> (%)
		2 $\theta$	I <sub>am</sub>	2 $\theta$	I <sub>200</sub>	
<b>Feuilles</b>	Brutes	18	1777	21,5	3022	<b>41,2</b>
	Cellulose 0 kGy	18,5	1273	23	2638	<b>51,7</b>
	Cellulose 2 kGy	18,5	1435	23	3431	<b>58,2</b>
	Cellulose 5 kGy	18,5	1340	23	2669	<b>50</b>
<b>Fibres</b>	Brutes	18,8	2109	21,25	3349	<b>37</b>
	Cellulose 0 kGy	19	1362	22,5	3627	<b>62,4</b>
	Cellulose 2 kGy	19	1357	22,5	4440	<b>69,3</b>
	Cellulose 5 kGy	19	963	22,5	3142	<b>69,5</b>

**I<sub>am</sub>** : Intensité de diffraction de la région amorphe, **I<sub>200</sub>** : Intensité diffractée au pic cristallin le plus élevé, **I<sub>cr</sub> (%)** : Indice de cristallinité en pourcentage

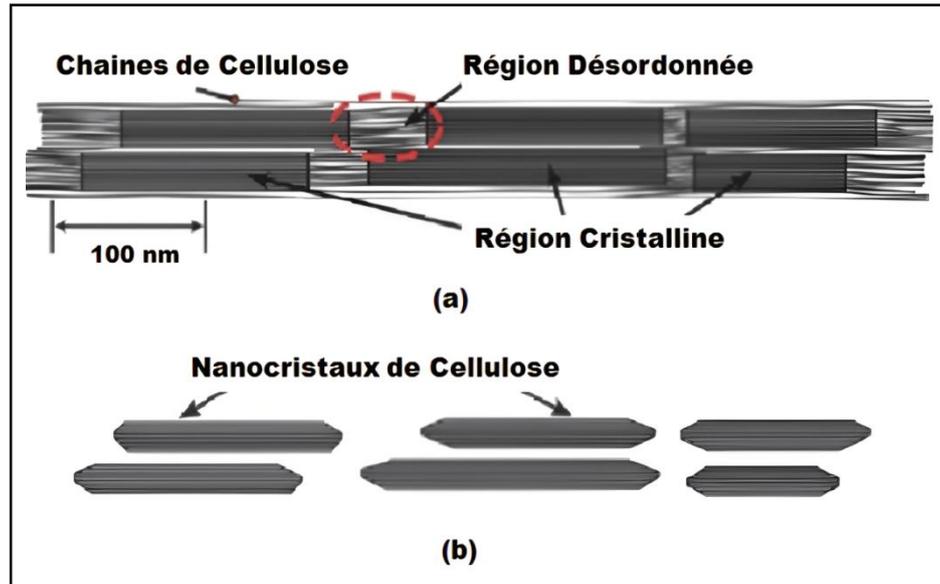
### **5.2. Caractérisation de la nano-cellulose préparée**

Cette dernière partie traite d'une tentative d'extraction et de caractérisation de cellulose nanocristalline (CNC) à partir de la cellulose obtenue dans la présente étude. Le schéma (41) ci-dessous récapitule les étapes de son extraction.



**Figure 41** : Schéma récapitulatif des étapes de la synthèse de la CNC

Les nanoparticules de cellulose ont été obtenues par hydrolyse acide de la cellulose. Au cours du processus d'hydrolyse, les régions amorphes de la cellulose sont plus facilement pénétrées par l'acide sulfurique que les régions cristallines, permettant la rupture des liaisons glycosidiques  $\beta$  (1-4) ce qui entraîne une dégradation rapide des régions amorphes, tandis que les régions cristallines de la cellulose sont conservées. Ceci peut être attribué à la structure compacte inhérente qui empêche la diffusion de l'acide. Par conséquent, la structure cristalline relativement complète peut être obtenue par l'hydrolyse de l'acide minéral. Le schéma du mécanisme de préparation de la CNC est illustré à la figure 42.



**Figure 42** : Schéma des CNC préparés par hydrolyse acide : (a) microfibrille de cellulose idéalisée montrant l'une des configurations suggérées des régions cristallines et amorphes et (b) CNC après hydrolyse acide dissolvant les régions désordonnées [91].

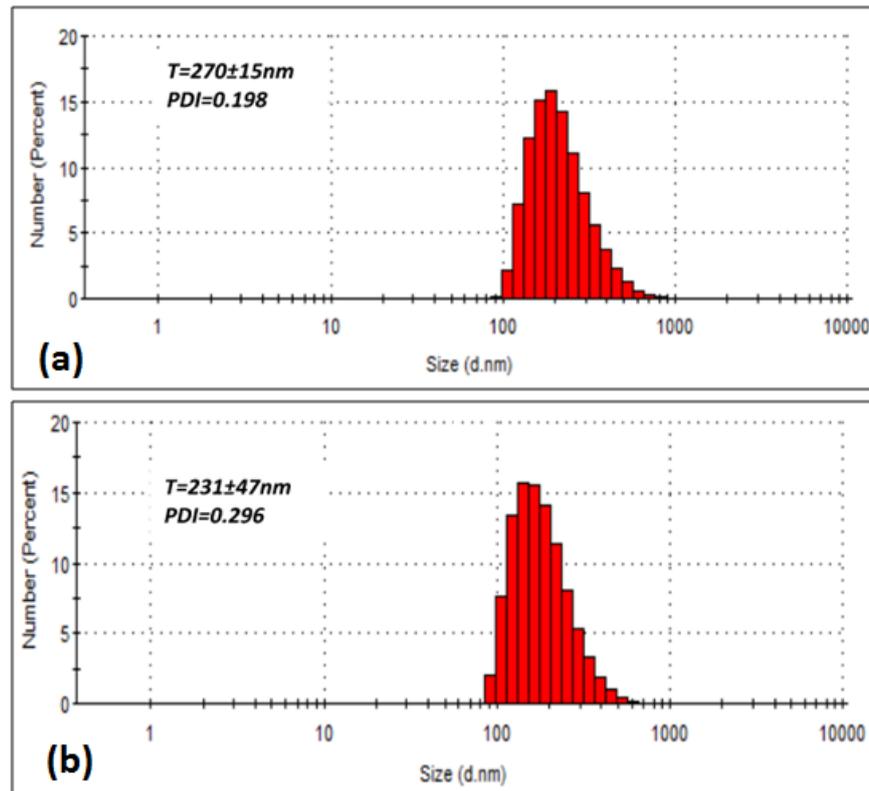
Les paramètres les plus importants pour la caractérisation des nanoparticules sont la taille moyenne, l'indice de polydispersité et le potentiel zêta.

### 5.2.1. Taille des nanoparticules

Les deux histogrammes (figure 43) présentent respectivement la taille des nanoparticules de cellulose isolées précédemment à partir de des feuilles et des fibres de palmier dattier *Phoenix dactylifera* L.

La plupart des nanocristaux de cellulose extraite des feuilles et des fibres ont une taille moyenne respective de  $270 \pm 15$  nm et  $231 \pm 47$  nm.

Les CNC synthétisées dans ce travail ont montré un comportement de dispersion homogène, ce qui est lié à une bonne stabilité de la suspension colloïdale. La polydispersité est due à la dispersion ou à l'agglomération de la taille de l'échantillon au cours de l'isolement [69].



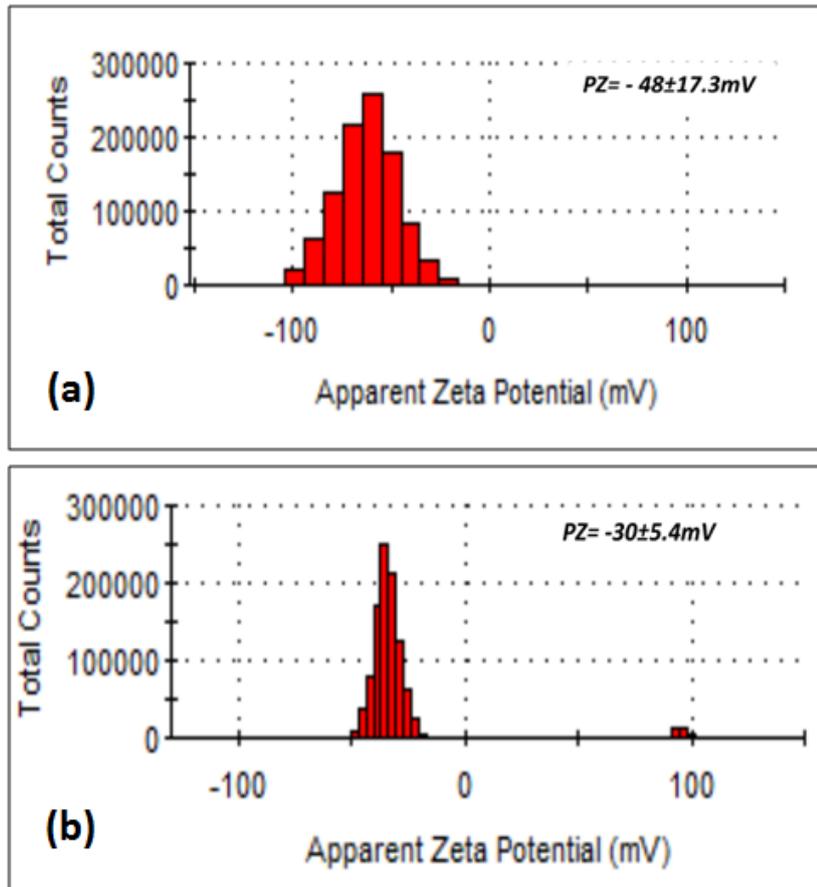
**Figure 43 :** Distribution de taille des nanoparticules de cellulose préparées à partir de feuilles (a) et de fibres (b) de palmier dattier.

Les indices de polydispersité (PDI) obtenus étaient respectivement de 0,198 et 0,296 pour les feuilles et les fibres. Cet indice reflète l'hétérogénéité d'un échantillon en fonction de sa taille. Par conséquent, une faible valeur de PDI indique une distribution de taille étroite et homogène des particules en suspension [69].

### 5.2.2. Potentiel zêta ( $\zeta$ )

Le potentiel zêta est l'un des paramètres les plus importants pour la caractérisation des nanoparticules. Le potentiel  $\zeta$  reflète la charge de surface des nanoparticules. Il influence considérablement la stabilité physique des particules en suspension à l'échelle nanométrique par la répulsion électronique. Si toutes les particules présentes dans le milieu ont un potentiel zêta négatif ou positif important, elles auront tendance à se repousser les unes les autres et les particules n'auront pas tendance à se rassembler. La figure 44 représente le potentiel zêta des nanoparticules de cellulose à partir des feuilles et des fibres de palmiers dattiers.

## RESULTATS ET DISCUSSION



**Figure 44 :** Potentiel zêta des nanoparticules synthétisées à partir des feuilles (a) et des fibres (b)

Les valeurs du potentiel  $\zeta$  des CNC obtenues dans cette étude sont respectivement de  $-48 \pm 17.3$  mV et  $-30 \pm 5.4$  mV pour les biomasses de feuilles et les fibres.

Un potentiel  $\zeta$  élevé (négatif ou positif) indique une bonne stabilité physique due à la répulsion électrostatique entre les nanoparticules. Une suspension dont la valeur du potentiel  $\zeta$  est supérieure à  $\pm 30$  mV est considéré comme stable [69,73].

# **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

# Conclusion et perspectives

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire, réalisés au sein du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), ont été principalement focalisés sur l'étude de l'intégration de l'irradiation gamma dans le processus d'extraction de la cellulose à partir de deux types de biomasses de palmier dattier à savoir les feuilles et les fibres. Cette étude avait pour objectif d'évaluer l'impact de ce type de rayonnement sur le rendement d'extraction ainsi que sur les propriétés physico-chimiques de la cellulose extraite et sa pureté. De plus, une tentative de synthèse de nano-cellulose cristalline à partir de la cellulose extraite a été également réalisée. Pour se faire, une série de prétraitements ont été effectués, et les produits finaux ont été analysés et caractérisés en détail d'un point de vue chimique (composition et FTIR), thermique (ATD-ATG) et microstructurale (DRX et MEB).

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

- La composition chimique a révélé que l'élimination de la lignine est plus efficace pour les fibres que pour les feuilles, ce qui reflète une structure plus rigide de ces dernières. D'une part, le prétraitement par rayonnements gamma montre une augmentation des taux de cellulose et d'alpha-cellulose après délignification, en raison de la dégradabilité améliorée par l'augmentation de l'accessibilité de l'agent alcalin, d'autre part, après blanchiment, l'effet post-irradiation combiné au traitement chimique a entraîné une dépolymérisation de la cellulose, réduisant ainsi son poids moléculaire et augmentant sa solubilité, en particulier pour celle extraite à partir des fibres.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a confirmé l'élimination complète des lignines et des hémicelluloses par la disparition des groupements fonctionnels correspondants, en plus d'une abondance des groupements cellulosiques, démontrant ainsi une haute similarité avec la cellulose commerciale, en particulier celles isolées à partir des fibres traitées aux rayonnements gamma, ce qui confirme une qualité et une pureté supérieure.
- Les analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique (ATD-ATG) de la biomasse brute ont révélé que les fibres du palmier dattier présentent une meilleure stabilité thermique par rapport aux feuilles, en outre, la cellulose extraite des fibres et des

feuilles prétraitées par les rayonnements gamma montre une pureté supérieure, reflétant ainsi leur structure cristalline stable.

- La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer des changements significatifs à la surface de la biomasse après traitements, où la cellulose extraite des fibres prétraités aux rayonnements gamma représente une structure meilleure, caractérisée par des filaments bien séparés et lisse, indiquant ainsi l'absence des matières non cellulosiques.
- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a démontré que le traitement alcalin ainsi que le blanchiment ont entraîné un réarrangement des molécules de cellulose vers des structures plus cristallines, de plus, l'application d'irradiations, notamment sur les fibres, a favorisé l'élimination des zones amorphes, ce qui a conduit à une augmentation de l'indice de cristallinité, atteignant ainsi 69,5 %. En outre une augmentation de la dose sur les feuilles a provoqué une réduction dans la cristallinité ce qui est liée à la dégradation de la cellulose.
- L'isolation des nanocristaux de cellulose a été réalisée avec succès. Leur taille se situe à l'échelle du nanomètre, le potentiel  $\zeta$  obtenu avoisinant les -30 mV ainsi que la faible valeur du PDI indiquent une bonne stabilité physique et une dispersion homogène des particules en suspension.

En considérant l'ensemble des résultats de cette caractérisation, il est conclu que les celluloses isolées présentent des caractéristiques similaires à celles rapportées dans la littérature, étant exemptes de lignine et d'hémicellulose, ce qui confirme leur pureté. En particulier, les fibres traitées à 5 kGy montrent une qualité supérieure. Cela conduit à conclure que l'application des irradiations gamma provoque une dégradation plus importante, entraînant une élimination plus significative des hémicelluloses et des lignines, ce qui favorise la synthèse d'une cellulose de meilleure qualité, bien que cela pourrait entraîner également une dégradation de cette dernière.

Ce travail de recherche pourrait se poursuivre en se focalisant sur les fibres, car elles produisent une cellulose de meilleure qualité par rapport aux feuilles. Toutefois, afin d'éviter la dégradation de la cellulose et sa cristallinité, il est nécessaire au cours de la délignification de soit réduire la dose d'irradiation, soit procéder à l'irradiation dans de l'eau plutôt que dans une solution de NaOH. Il est également indispensable de réduire soit la concentration de l'agent de blanchiment (NaClO), soit la durée de son contact avec la biomasse.

# **BIBLIOGRAPHIE**

## Bibliographie

- [1] Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural Direction des Statistiques AgricoStatistique agricole, superficies et productions. Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural Direction des Statistiques Agricoles et des Systèmes d'Information. 2019, Vol. Série B.
- [2] S.Meradi, N.Dakhia, M.Aouachria. Déchets de palmeraie: alternative alimentaire du cheptel prometteuse en régions arides Algérie. *Livestock Research for Rural Development*, 2016 (28), 9.
- [3] A.Hachaichi, B.Kouini, L.Kian, M.Asim, H.Fouad, M.Jawaid, M. Sain. Nanocrystalline Cellulose from Microcrystalline Cellulose of Date Palm Fibers as a Promising Candidate for Bio-Nanocomposites: Isolation and Characterization. *Materials*, 2021 (14), 18.
- [4] C. Verma, M. Chhajed, P. Gupta, S. Roy, P. K. Maji. Isolation of cellulose nanocrystals from different waste bio-mass collating their liquid crystal ordering with morphological exploration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021 (175), 242-253.
- [5] N.LOUIS. Produire en France une fibre de carbone économique et biosourcée. [En Ligne] 2021. <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/produire-en-france-une-fibre-de-carbone-economique-et-biosourcee-95570/>.
- [6] E.Hafemann, R.Battisti, C.Marangoni, R.Machado. Valorization of royal palm tree agroindustrial waste by isolating cellulose nanocrystals, *Revue*, 2019 (218), 188-198.
- [7] Y. Othman Alothman, L.Kian, N.Saba, M.Jawaid, R.Khiari. Cellulose nanocrystal extracted from date palm fibre: Morphological, structural and thermal properties. *Industrial Crops & Products*, 2021 (159), 1-9.
- [8] A.Green. Mise au point de matériaux plus sûrs et moins polluants grâce à un processus nucléaire. *Bulletin de l'AIEA*, 2017, 17-18.
- [9] S.Hassan, G.A.Williams, A.K.Jaiswal. Emerging Technologies for the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology*, 2018 (318), 262-310.
- [10]. M.HAISSINSKY. Actions chimiques et biologiques des radiations. Université du Michigan. Masson et Cie, 1969.
- [11] T.Aouat, M.Kaci, J.Cuesta, E.Devaux, M.Mahlous. The effect of gamma-irradiation on morphology and properties of melt spun poly (lactic acid) /cellulose fibers. *Polymer Degradation and Stability*, 2019 (160), 14-23.
- [12] La Biomasse . SIDDTS – MIG. SIDDTS – MIG, La Biomasse Juillet 2009. [En Ligne] [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.seine-et-mrne.gouv.fr/contenu/telechargement/5136/36385/file/FIC\\_20090700\\_BIOMASSE.pdf](chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.seine-et-mrne.gouv.fr/contenu/telechargement/5136/36385/file/FIC_20090700_BIOMASSE.pdf)
- [13] R.Nasser, M. Salem, Salim Hiziroglu, H.Al-Mefarrej, A. Mohareb, M et Alam, I.Aref. Chemical Analysis of Different Parts of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Using Ultimate, Proximate and Thermo-Gravimetric Techniques for Energy Production, *Energies*, 2016 (9), 374.

## BIBLIOGRAPHIE

- [14] E.Hafemann, R.Battisti, C.Marangoni, R.Machado. Valorization of royal palm tree agroindustrial waste by isolating cellulose nanocrystals. *Polymer Engineering and Science* 2018 (10), 1-9.
- [15] N.Bouguedoura, A.Benkhalifa et M.Bennaceur. Le palmier dattier en Algérie. 2017. Edition IRD, 15-22. [En Ligne] <https://books.openedition.org/irdeditions/10714?lang=fr>.
- [16] E.Amira, G.Flamini, E.Saaf, A.Lotfi. Chemical and aroma volatile compositions of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruits at three maturation stages. *Food Chemistry*, 2011 (127), 1744–1754.
- [17] G.Peyron. Cultiver le palmier dattier. Montpellier. Montpellier. Editions Quae, 2000. [EnLigne].[https://books.google.dz/books?id=YvO7Xve6ByMC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.dz/books?id=YvO7Xve6ByMC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) .
- [18] P.Munier. Le palmier dattier : Techniques Agricoles et Productions Tropicales. Paris, Maisonneuve et Larose 1973.
- [19] C.Bouchaud. Exploitation végétale des oasis d'Arabie.*Revue d'ethnoécologie*, 2014 (4), 1-25.
- [20] H.Shaikh, A.Anis, A.M.Poulose, S.M.Al-Zahrani, N.A.Madhar, A.Alhamidi. Isolation and Characterization of Alpha and Nanocrystalline Cellulose from Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Trunk Mesh. *Polymers*. 2021 (13), 1893.
- [22] A.Faiad, M.Alsari, M.Ahmed, M.L.Bouazizi, B.Alzahrani, H.Alrobei. Date Palm Tree Waste Recycling: Treatment and Processing for Potential Engineering Applications. *Sustainability*, 2022 (14), 1-22.
- [21] N.Eloutassi, B.Louaste, L.Boudine, A.Remmal. Valorisation de la biomasse lignocellulosique pour la production de bioéthanol de deuxième génération. Maroc. *Revue des Energies Renouvelables*, 2014 (17), 600 – 609.
- [23] S.Anagho, H. Ngomo, N.Christian. Optimisation de la préparation des charbons actifs par la Méthodologie des Surfaces de Réponse : Application à l'adsorption de la phénacétine en solution aqueuse. Thèse de Doctorat de l'université de DSCHANG, 2019.
- [24] A.Richel. La lignine, une molécule d'intérêt issue du bioraffinage. *Chimie Nouvelle*, 2012 (111), 18-22.
- [25] M.Romani, N.Bezzala , F.Lakhdari. Valorisation des sous produits du palmier dattier comme amendement des sols. *Journal Algérien des Régions Arides*, 2007 (6), 49-59.
- [26] J.Banoub, G.Delmas, N.Joly, G.Mackenzie, N.Cachet, B.Benjelloun-Mlayah, M.Delmas. A critique on the structural analysis of lignins and application of novel tandem mass spectrometric strategies to determine lignin sequencing. *Journal of Mass Spectrometry*, 2018 (50), 5-48.
- [27]. M.Iglesias, D.Maldonado , V.Davis , M.Peresin. A review on lignocellulose chemistry, nanostructure, and their impact on interfacial interactions for sustainable products development. *Material Science*, 2022 (58), 685–706.

## BIBLIOGRAPHIE

- [28]. E.Taban, S.Amininasab , P.Soltani , U.Berardi, D.Abdi , S.Samaei. Use of date palm waste fibers as sound absorption material, *Journal of Building Engineering*, 2021, 41, 102752.
- [29] Du, H., Liu, W., Zhang, M., Si, C., Zhang, X., & Li, B. Cellulose nanocrystals and cellulose nano fibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 2019 (41), 130-144.
- [30] C.Belgacem, F.Parareda, Q.Tarrés, P.Mutjé, Marc.Aguilar, S. Boufi. Valorization of Date Palm Waste for Plastic Reinforcement: Macro and Micromechanics of Flexural Strength. *Polymers*, 2021 (13), 1-19.
- [31] A.Castillo, D.Cortes, F.Sorino, Soriño, M.El-Naas, T.Ahmed. Bioethanol Production from Waste and Nonsalable Date Palm (*Phoenix dactylifera L.*) Fruits: Potentials and Challenges. *Sustainability*, 2023 (15), 1-18.
- [32] H.Sait, A.Hussain, M.Bassyouni, I.Ali ,R.Kanthasamy, B.Ayodele, Y.Elhenawy. Hydrogen-Rich Syngas and Biochar Production by Non-Catalytic Valorization of Date Palm Seeds. *Energies*, 2022 (15), 1-13.
- [33] I.Elfaheh, F.Abbassi , M.Habibi , F.Ahmad , M.Guedri , M. Nasri , C.Garnier. A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. *Results in Engineering*, 2023 (19), 101271.
- [34] R.Abolore, S.Jaiswal, A.K. Jaiswal. Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2024 , 7, 8.
- [35] P.Laurent, J.Roiz, J.Wertz, A.Richel, M.Paquot. Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 2011 (15), 597-610 .
- [36] O.Adeleye, O.Bamiro, D.Albalawi, A.Alotaibi, H.Iqbal, S.Sanyaolu, M.Femi-Oyewo. Characterizations of Alpha-Cellulose and Microcrystalline Cellulose Isolated from Cocoa Pod Husk as a Potential Pharmaceutical Excipient. *Materials*, 2022 (15), 5992.
- [37] S.Mateo, et al., Nanocellulose from Agricultural Wastes: Products and Applications—A Review. *Processes*, 2021 (9), 1594.
- [38] TAPPI. T203\_Alpha\_beta\_and\_gamma\_cellulose\_in\_pulp. *academia.edu*. [En ligne] [https://www.academia.edu/30540002/T203\\_Alpha\\_beta\\_and\\_gamma\\_cellulose\\_in\\_pulp](https://www.academia.edu/30540002/T203_Alpha_beta_and_gamma_cellulose_in_pulp).
- [39] mathrix.fr. techniques d'extraction et de séparation. [En ligne] <https://mathrix.fr/physique-chimie/techniques-d'extraction-et-de-separation/techniques-d'extraction-et-de-separation-2664>.
- [40] D.Permata, A.Kasim, A.Asben,Yusniwati. Delignification of Lignocellulosic Biomass. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 2021 (12), 462–469.
- [41] P.A.Cablé. Étude de solvants à eutectique profond pour l'extraction de molécules à haute-valeur ajoutée issues de la biomasse lignocellulosique, these de Doctorat, Université de Lorraine, 2022.

## BIBLIOGRAPHIE

- [42] D. Permata, A.Kasim, A.Asben, Yusniwati. Delignification of Lignocellulosic Biomass. WJARR . 2021 (12), 462–469.
- [43] Gunjan, L.Chopra, Manikanika. Extraction of cellulose from agro waste – A short review. Materials Today: Proceedings, 2023 (92), 233-239.
- [44] V.Vatanpour, M.Pasaoglu, H. Barzegar , O.Teber , R.Kaya, M.Bastug , A.Khataee , I.Koyuncu. Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. Chemosphere, 2022 (295), 133914.
- [45] A.Etale, A.Onyianta, S.Turner, S.Eichhorn. Cellulose: A Review of Water Interactions, Applications in Composites and Water Treatment. Chemicals Reviews . 2023 (123), 2016–2048.
- [46] P.Badger, J.Janick, A.Whipkey. Ethanol from Cellulose: A General Review. ASHS, 2002, 1–5.
- [47] G.Picheth, C.Pirich , M.Sierakowski , M.Woehl , C.Sakakibara , C.Fernandes de Souza , A. Martin a, R.Silva , R.Freitas. Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. International Journal of Biological Macromolecules, 2017 (104), 97-106.
- [48] M.Jawaid, S.Sapuan, O.Alothman. Green Biocomposites Design and Applications. Swtzerland, Springer, 2017.
- [49] A.Carlmark, E.Larsson, E.Malmström. Grafting of cellulose by ring-opening polymerization – A review. European Polymer Journal, 2012 (148), 1646–1659.
- [50] K.Trigui. Production de cellulose nanofibrillée et de nanocomposites par extrusion de pâtes de cellulose à haute teneur en solide. These de doctorat, Grenoble Alpes et de Sfax, 2024.
- [51] M.Arabi. Traitement des margines par irradiation gamma et par adsorption sur différents sols dans les conditions conventionnelles et sous irradiation des micro-ondes. Analyse et Caractérisation. thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [52] L.Acher. Etude du comportement sous irradiation  $\gamma$  et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constituants. These de doctorat de l'Université Paris-Saclay, France, 2017.
- [53] futura-sciences. [En ligne] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-reticulation-842/>.
- [54] T.Devanne. Vieillissement radiochimique d'un réseau epoxyde, these de doctorat de l'école nationale supérieure d'arts et métiers, Paris, 2003.
- [55] M.HAISSINSKY. Actions chimiques et biologiques des radiations. St-Germain, Paris. Masson et Cie, 1958.
- [56] greelane.com. [En ligne] Octobre 2018. Rayons gamma : le rayonnement le plus puissant de l'univers (greelane.com) octobre 2018.

## BIBLIOGRAPHIE

[57] R.Stalter, D.Howarth. Gamma Radiation. St.Johns University USA, 2012. [En Ligne]<https://www.intechopen.com/chapters/32836>.

[58] V.Fiegel . Radiolyse alpha des acides polyaminocarboxyliques en solution aqueuse : cas du ligandDOTA. These de doctorat de l'université Montpellier, 2020.

[59] J.C.Muller, C. Ferradini, J. Pucheault. Radiolyse de leau a intensite elevee—I. Formation de peroxyde d'hydrogene en solution acide desaeree. Radiation Physics and Chemistry, 1975 (7), 635-641.

[60] E.Reichmanis, C.W. Frank, J.H. O'Donnell, David J. T. Hill. Radiation Effects on Polymeric Materials. ACS Symposium Series.1992 (527), 1-8.

[61] K. Kone, J. N'guessan, E.Kouassi, H.Ehueny, Y. Soro et S.Siaka. Modélisation et optimisation avec Scilab de l'extraction de polyphénols de *Tridaxprocumbens*. Afrique Science 2021 (19), 173-188.

[62] Z.Al-Awa, F.Sangor, S.Babili, A.Saud, H.Saleem, S.Zaidi. Effect of LeafPowdering Technique on the Characteristics of Date Palm-Derived Cellulose. ACS Omega 2023 (8), 18930–18939.

[63] I.Elfaheh, F.Abbassi, M.Habibi, A.Furqan, M.Guedri, M.Nasri, C.Garnier. Comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. ELSIVIER. 2023, 19, 101271.

[64] T222-D-2-SARG.doc. TAPPI 2006.[En Ligne] chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/<https://www.tappi.org/content/sarg/t222.pdf>.

[65] K.Ouzaouit. Materiaux bifonctionnels pour applications catalytiques et piezoelectriques à base d'oxydes de cerium, de lanthane et de langasite. These de doctorat de l'universite du Sud Toulon Var, 2014.

[66] S.Brahimi. Etude de modifications -chimique induites par irradiation dans un détecteur solide de traces nucléaire de type organique. Mémoire de Magister. Université Saad Dahlab de Blida, 2005.

[67] J.Mendonca. Développement d'un micro-four haute température pour microscope électronique à balayage. These de doctorat de l'École doctorale Sciences Chimiques Balard. 2022.

[68] V.Vatanpour, M.Pasaoglu, H.Barzegar , O.Teber, R.Kaya, M. Bastug, A.Khataee, I.Koyuncu. Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. Chemosphere. 2022 (295), 133914.

[69] M.Raza, B. Abu-Jdayil, F.Banat, A. Al-Marzouqi. Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Date Palm Waste. ACS Omega 2022 (29), 25366–25379.

[70] G. ALHAMZANI, M. HABIB. Preparation of cellulose Nanocrytals from date plam tree leaflets (*Phoenix Dactylifera* L.) via repeated chemical treatments. Cellulose Chemistry and Technology, 2021 (55), 33-39.

## BIBLIOGRAPHIE

- [71] Zetasizer Nano User Manual MAN0485 Issue 1. [En ligne] 1 April 2013.
- [72] S.Bhattacharjee. DLS and zeta potential—What they are and what they are not? . [En ligne] 2016.
- [73] H. Shaikh, A. Anis, M.Poulose, S.Al-Zahrani, Madhar, N.Alhamidi, A.Alam . Isolation and Characterization of Alpha and Nanocrystalline Cellulose from Date Palm (Phoenix dactyliferaL.) Trunk Mesh. *Polymers*, 2021 (13), 1-14.
- [74] P. Khristova, O. Kordsachia , T. Khider. Alkaline pulping with additives of date palm rachis and leaves from Sudan. *Bioresource Technology*, 2005 (96), 79-85.
- [75] Y.Sun, Y.Cheng. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 2002 (83), 1-11.
- [76] C.Jose, P.Sobolciak, I.Krupa, M.AlMaadeed. Novel Anticoagulant from Date Palm Leaf/Cellulose Nano Whisker. *Cellulose Chemistry and Technology IRJES*, 201 (6), 1-2.
- [77] E.Galiwangoa, N.Rahmana, A.Al-Marzoe, Galiwangoa, N.Rahmana, A.Al-Marzouqia, M.Abu-Omarb, A. Khaleel.Isolation and characterization of cellulose and  $\alpha$ -cellulose from date palm biomass waste. *Heliyon* 2019 (5), 12.
- [78] T.Wahyono, N,Lelananingtyas, Sihono. Effects of gamma irradiation on ruminal degradation of samurai. *Atom Indonesia*, 2017 (43), 35-39.
- [79] A.Asianiyan, F.Ghanbari, J.Kouhsar, B.Shahraki.Comparing the effects of gamma ray and alkaline treatments of sodium hydroxide and calcium oxide on chemical composition, ruminal degradation kinetics and crystallinity degree of soybean straw. *Applied Radiation and Isotopes*, 2023 (191), 110524.
- [80] S.Hong, T.Lee, J.Lee, S.Gon, J.Wi, Cho, S.Singh, S.Lee, S.Yeoup, B.Chung. Improved enzymatic hydrolysis of wheat straw by combined use of gamma ray and dilute acid for bioethanol production. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014 (94), 231–23.
- [81] D.Swantomo, A.Giyatmi, S.Wongsawaeng. Preparation of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics using gamma irradiation. *Engineering Journal*, 2017 (21), 173-182.
- [82] U.Henniges,M.Hasani,A.Potthast,G.Westman,T.Rosenau.Electron beam irradiation of cellulosic materials-opportunities and limitations. *Matériaux*, 2013 (6), 1584–1598.
- [83] L.Elseify, M.Miday, A. El-Badawy, M.Jawaid. Comparative study of long date palm (Phoenix dactylifera L.) midrib and spadix fibers with other commercial leaf fibers. *SPRINGER LINK*. 2022 (30), 1927–1942.
- [84] E.Terpakova, L. Kidalová, A. Estokova, N.Stevulova. Chemical Modification of Hemp Shives and their Characterization.*Procedia Engineering*, 2012 (42) 931–941.
- [85] R.Chollakup, W.Smitthipong, W.Kongtud, R.Tantatherdtam. Polyethylene green composites reinforced with cellulose fibers (coir and palm fibers): Effect of fiber surface treatment and fiber content. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012 (27), 1-11.

## BIBLIOGRAPHIE

- [86] M. Ahmadi Saleh. Date Palm Fiber Composites Processing, Properties and Applications. 2022,1–309.
- [87] H.Abdulrahman, G.Alhamzani. Preparation Of Cellulose Nanocrystals From Date Palm Tree Leaflets (Phoenix Dactylifera L.) Via Repeated Chemical Treatements. Cellulose Chemistry and Technology, 2020 (208), 33-39.
- [88] S.Wahib, A.Dana , M.Al-Ghouti. Insight into the extraction and characterization of cellulose nanocrystals from date pits. Arabian Journal of Chemistry, 2022 (15), 103650.
- [89] I.Hamawand, S.Seneweera, P.Kumarasinghe, J.Bundschu. Nanoparticle technology for separation of cellulose, hemicellulose, and lignin nanoparticles from lignocellulose biomass: A short review. Nano-Structures & Nano-Objects, 2022 (24), 100601.
- [90] A.Ponomarev,B.Ershov.Radiation-induced degradation of cellulose: From partial depolymerization to complete self-disassembly. Radiation Physics and Chemistry, 2018 (152), 63-68.
- [91] X.Hongxiang, D.Haishun ,Y.Xianghao, S.Chuanling. Recent Strategies in Preparation of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Derived from Raw Cellulose Materials. International Journal of Polymer Science, 2018 (10), 1-25.
- [92] C.Ferradini, J.Pucheault. Biologie de l'action des rayonnements ionisants. Paris ; New York ; Barcelone : Masson, 1983.
- [93] TAPPI.T204cm-97. [En ligne] 2007 chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://www.tappi.org/content/sarg/t204.pdf.

# **ANNEXE**

## ANNEXES

Annexe 1:

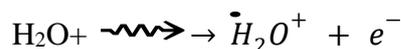
- **La radiolyse de l'eau :**

Sous rayonnements, l'eau se décompose pour former des produits radicalaires  $\dot{O}H, e_{aq}^-, \dot{H}$  et moléculaire  $H_2O_2$  et  $H_2$ . Cette décomposition comporte plusieurs étapes à partir des ionisations et des excitations primaires qui en résultent. On a donc initialement :

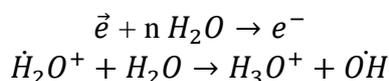
Rayonnement  $\gamma$



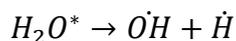
Rayonnement  $\gamma$



**Etape pré-diffusionnelle :** l'électron primaire ionise une molécule d'eau et donne un électron secondaire ayant une énergie cinétique et va, par conséquent, pouvoir exciter et ioniser les autres molécules, les espèces  $H_2O^+$  et l'électron réagissent avec les molécules d'eau pour donner les espèces  $\dot{H}, \dot{O}H$  solvaté selon les réactions suivantes [59]:



La molécule d'eau excitée peut également se décomposer en deux radicaux libres selon la réaction suivant :

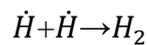
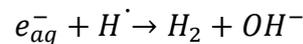
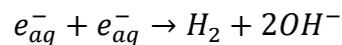
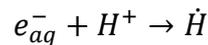
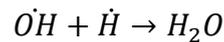
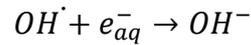


Pendant des temps de l'ordre de  $10^{-2}$  seconde après passage du rayonnement, le milieu est donc principalement constitué de zones hétérogènes contenant, en grandes concentrations, les entités suivantes :  $e_{aq}^-, \dot{O}H$  et en faible quantité de  $\dot{H}$ . Ces radicaux, une fois formés, peuvent se recombiner [92,59].

- **Étape diffusionnelle :** Les électrons primaires (incidents) et secondaires (issus de l'ionisation) perdent leur énergie par ionisation et excitation. Ils se solvatent en s'entourant de molécules d'eau polaires pour donner l'électron aqueux symbolisé par  $:e_{aq}^-$ .

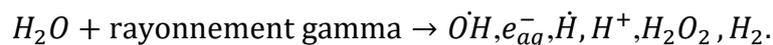
## ANNEXES

Les réactions de combinaison des radicaux ont lieu probablement à l'intérieur des zones hétérogènes qui conduisent à une reformation de  $H_2O_2$  et  $OH^-$ , ainsi qu'à l'apparition du produit moléculaire et  $H_2$  [92]:



Les radicaux échappés aux réactions précédentes de combinaison et de recombinaison diffusent et réagissent ensuite avec le soluté lorsque celui-ci est en concentration suffisante [59].

• **Étape homogène :** le bilan de la radiolyse de l'eau des étapes précédentes est l'apparition d'espèces radicalaires et moléculaires distribuées de façon homogène dans le milieu irradié, et est donné par l'équation suivante [92]:



Ces radicaux sont formés avec des rendements radiochimiques G qui présentent le nombre de molécules transformées par 100 eV d'énergie absorbée. Les molécules transformées dépendent du milieu dans lequel l'étude est réalisée.

Dans le milieu neutre, les entités formées lors de la radiolyse de la solution sont :  $\dot{O}H, O_2^-, H_2O_2$  et  $H_2$ .

Dans le milieu acide, les entités formées lors de la radiolyse de la solution sont :  $\dot{O}H, H\dot{O}_2, H_2O_2$  et  $H_2$ .

Les rendements radicalaires et moléculaires lors de la radiolyse gamma de l'eau aérée sont [92]:

## ANNEXES

Milieu acide :  $G_{OH} = 2,90, G_{H} = 3,70, G_{H_2O_2} = 0,80, G_{H_2} = 0,40$ .

Milieu neutre :  $G_{OH} = 2,70, G_{H} = 0,60, G_{H_2O_2} = 0,70, G_{H_2} = 0,40, G_{e_{ag}} = 2,70$ .

### Annexe 2 :

- **Représentation de l'irradiateur pilote du CRNA :**

L'irradiateur pilote du CRNA a été installé en 1986 avec une activité initiale de 1332.104 Bq (35990 Curies). Il est composé de :

- Une cellule blindée qui constitue une protection biologique pour le personnel d'exploitation et l'environnement
- Un système de transport de produits à travers la cellule
- Une source de rayonnement Gamma



**Figure 45 :** Irradiateur pilote du CRNA

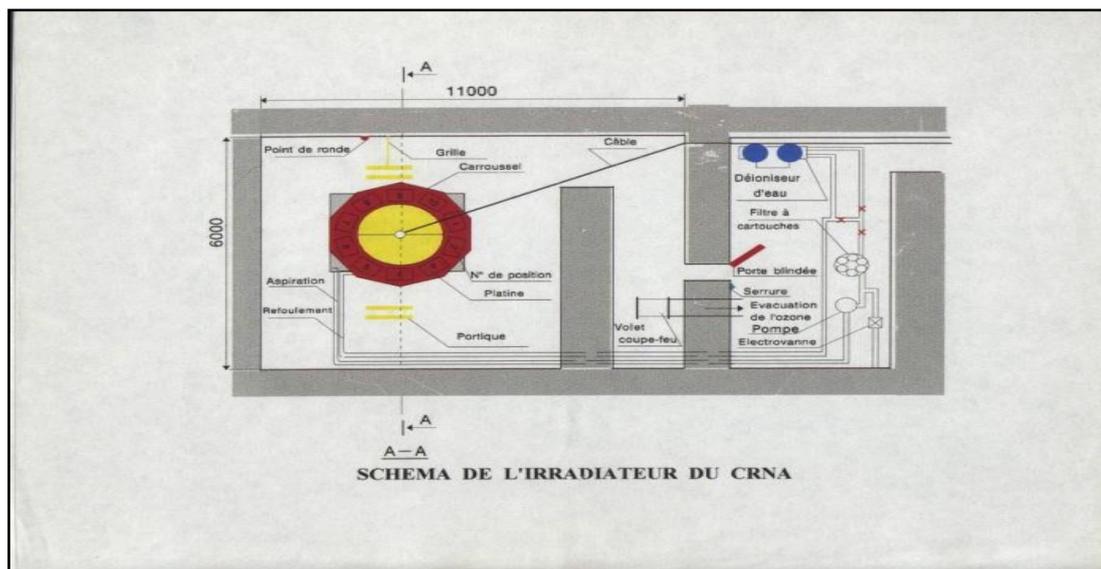
La piscine contenant les sources se caractérise par les dimensions suivantes :

- Profondeur 6500 mm
- Longueur : 2500 mm
- Largeur : 2200 mm
- Volume de remplissage en eau désionisée est de  $35m^3$

Le dispositif est constitué de 03 sources cylindriques de  $^{60}Co$  de type COP-4 qui sont disposées verticalement dans un porte source en acier inoxydable. Les sources sont de dimension 384 mm de hauteur et de 26 mm de diamètre ainsi disposées forment une hauteur active de 1152 mm.

Des murs en béton de 2m d'épaisseur permettent à la cellule de contenir les radiations. La source de cobalt 60 est plongée dans une piscine d'eau en protection lorsqu'elle est en mode

“repos” pour une sécurité optimale.

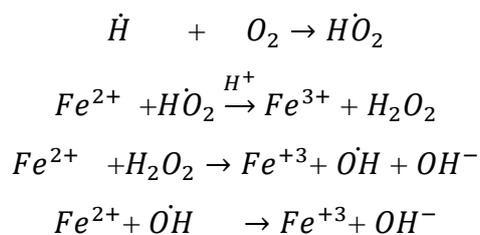


**Figure 46** : Schéma représentatif de l'irradiateur pilote du CRNA

- **Dosimétrie de Fricke :**

La dosimétrie est la mesure des quantités d'énergie des rayonnements absorbés par la matière. La dosimétrie de Fricke est basée sur la radio-oxydation des ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) en ions ferriques ( $Fe^{3+}$ ) par les produits de la radiolyse de l'eau [92].

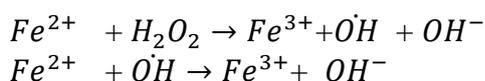
Le mécanisme de l'oxydation est le suivant :



D'après ce mécanisme nous pouvons déterminer la valeur du rendement G :

$$G(Fe^{3+}) = 3 G_{H^+} + 2 G_{H_2O_2} + G_{H^+} = 15,6 / 100eV$$

- Dans le cas d'une solution qui n'est pas aérée, le mécanisme réactionnel sera:



D'où le rendement radiochimique sera:

$$G(Fe^{3+}) = 2 G_{H_2O_2} + G_{H^+} = 8,2 / 100eV$$

• **Préparation de la solution de Fricke**

La solution de Fricke est une solution aqueuse acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à une normalité de 0,8N. Cette dernière est préparée en dissolvant 22,5 ml d'acide concentré (d=1,84g/cm<sup>3</sup>) dans un litre d'eau distillée. L'acide est ajouté goutte à goutte dans l'eau. L'ajustement à 1000 ml est réalisé avec de l'eau distillée. Cette préparation est laissée sous agitation pendant 20 minutes. On dissout 0,392g de sulfate d'ammonium de fer (II) de formule FeH<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 6H<sub>2</sub>O (sel de Mohr) et 0,058g de chlorure de sodium (NaCl) dans la solution d'acide préparée (0,8N), en ajustant jusqu'à 1000 ml avec la solution d'acide, puis on agite pendant 30 min. La solution ainsi obtenue est concentrée est : 10<sup>-3</sup>M en Fe<sup>2+</sup>, 10<sup>-3</sup>M en NaCl et 0,8N en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [92].

• **Méthode de calcul de la dose :**

Une fois que les solutions sont irradiées, on détermine la quantité d'ions ferriques formés par irradiation par la méthode spectrophotométrie à une longueur d'onde λ=304nm.

On mesure la DO (densité optique) des solutions irradiées et la DO de la solution non irradiée.

Elle est basée sur loi de Beer-Lambert, donnée par la relation : A=C .ε.d

La molarité des ions ferriques (Fe<sup>3+</sup>) dans la solution irradiée déduite de la relation précédente

$$\text{est donnée par : } C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{A_i - A_0}{\epsilon * d} \quad (12)$$

Avec :

A<sub>i</sub> : absorbance de la solution irradiée.

A<sub>0</sub> : absorbance de la solution témoin.

Le nombre de mole est donné par :

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{A_i - A_0}{\epsilon * d * \delta} \quad (13)$$

$$D = E * n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{(A_i - A_0) * N}{\epsilon * d * \delta * G} \quad (14)$$

En introduisant le paramètre de la température la formule précédente est corrigée comme suit :

$$D = \frac{N * \Delta DO * e}{\delta * G * \epsilon * d * [1 + 0,007 * (T - 25)]} \quad (15)$$

Le calcul de la dose pour chaque capsule est déterminé selon la formule suivante :

$$D = \frac{275 * \Delta DO}{[1 + 0,007 * (T - 25)]} \quad (16)$$

Avec :

ΔDO : différence de DO entre le blanc et la solution irradiée

N (nombre d'AVOGADRO) = 6,023 .10<sup>23</sup>

e (charge élémentaire d'e<sup>-</sup>) = 1.6.10<sup>-19</sup> coulomb

δ (densité de la solution) = 1.024 g/cm<sup>3</sup>

## ANNEXES

$G$  (nombre d'ions ferriques formés pour une énergie absorbée de  $1\text{eV}$ )= $0,156\text{eV}^{-1}$

$\varepsilon$  (coefficient d'extinction molaire) = $2195\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

$d$  (trajet optique de la cuve) = $1\text{cm}$

$T$  : température ( $^{\circ}\text{C}$ ) de la solution lors de la mesure de la densité optique DO

[92].

### **Annexe 3:**

- **T 204 cm-97 :**

**Matières extractibles au solvant dans le bois et la pâte à papier (Proposition de révision de la T 204 cm-97) (Les soulignés et les barrés indiquent les changements par rapport au projet 1)[93].**

Cette méthode décrit un procédé permettant de déterminer la quantité de matières non volatiles solubles dans le bois et la pâte à papier.

#### Appareillage :

1) Cosses d'extraction en aluminium, porosité RA 98 ; verre fritté, porosité grossière ; ou papier pré-extrait.

2) Appareil d'extraction :

-Ballon d'extraction Soxhlet d'une capacité de 250 ml

-Tube d'extraction de Soxhlet.

-Condenseur de type Graham ou Allihn.

3) Plat ou flacons de pesée, en aluminium.

4) Dispositif de chauffage, bain de vapeur ou manteau chauffant.

5) Hotte chimique.

#### Réactifs :

-Éthanol, environ 95 % de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  en volume, ou dénaturé avec 5 % de méthanol.

-Benzène, purifié  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

-Dichlorométhane, U.S.P. 98%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

-Mélange éthanol-benzène. Mélanger 1 volume d'éthanol et 2 volumes de benzène.

-Acétone, qualité réactif, pureté minimale de 99,5%  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  en volume.

#### Procédure :

1) Placer le dé à coudre d'extraction avec l'échantillon dans un appareil d'extraction Soxhlet propre et sec. Connecter l'appareil d'extraction Soxhlet en position verticale à un ballon d'extraction à fond rond propre et sec.

## ANNEXES

- 2) Remplir le ballon d'extraction avec 150 ml du solvant requis.
- 3) Connecter le ballon à l'appareil d'extraction et démarrer l'écoulement de l'eau dans la section du condenseur. Régler les éléments chauffants de manière à obtenir un taux d'ébullition permettant de réaliser au moins 24 extractions sur une période de 4 à 5 heures.
- 4) Retirer le ballon de l'appareil et évaporer partiellement le solvant dans le ballon d'extraction jusqu'à 25 ml. Transférer l'extrait dans le plateau de pesée taré en le lavant avec de petites quantités de solvant frais. Manipuler le plateau de pesée avec des pinces. Évaporer le solvant jusqu'à ce qu'il soit presque sec dans la hotte chimique.
- 5) Sécher la coupelle et son contenu dans un four pendant 1 heure à  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ , refroidir dans un dessiccateur et peser à 0,1 mg près.
- 6) Le séchage à poids constant n'est pas possible en raison de la volatilité ou des modifications chimiques produites par un séchage prolongé. Effectuer une détermination à blanc avec le solvant utilisé dans le test. Evaporer 150 ml du solvant jusqu'à siccité et peser le résidu à 0,1 mg près. Corriger le poids de l'extrait séché par le poids du résidu trouvé.

### Calcul :

Calculer la teneur en matières extractibles comme suit :

$$\text{Matières extractibles, \%} = [(W_e - W_b)/W_p] \times 100$$

Où :

$W_e$  = poids de l'extrait séché à l'étuve, g

$W_p$  = poids du bois ou de la pulpe séché à l'étuve, g

$W_b$  = poids du résidu vierge à l'état sec à l'étuve, g[93].

- **T222-om-02 :**

### **Lignine insoluble dans l'acide dans le bois et la pâte à papier (Réaffirmation de T 222 om-02)[64].**

Cette méthode décrit une procédure qui peut être appliquée à la détermination de la lignine insoluble dans l'acide dans le bois et dans toutes les catégories de pâtes écrues.

### Appareillage :

- 1) Appareil de filtration. Sécher les creusets filtrants dans un four à  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  pendant environ 2 heures, refroidir et peser avant utilisation.
- 2) Bain à température constante, pour maintenir une température de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .
- 3) Fioles Erlenmeyer de 1000 ml, avec une marque ajoutée à 575 ml (pour les échantillons de bois) et de 2000 ml, avec une marque ajoutée à 1540 ml (pour les échantillons de pâte).
- 4) Condenseur à reflux (facultatif), à fixer sur la fiole.
- 5) Étuve à circulation forcée, maintenue à  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ .

## ANNEXES

- 6) Plaque chauffante électrique.
- 7) Moulin Wiley, avec tamis de 10 ou 20 mesh, ou mixeur de type Waring.
- 8) Autre verrerie : burette, 50 ml ; béchers, 100 ml ; barreaux d'agitation en verre.

### Réactifs:

- Solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 72%, 24 ± 0,1N

### Procédure :

- 1) Ajouter aux béchers contenant les échantillons d'essai de l'acide sulfurique à 72 % à froid (10 à 15 °C), 15,0 ml pour un échantillon de bois et 40,0 ml pour un échantillon de pâte à papier. Ajouter l'acide progressivement, par petites quantités, tout en remuant et en faisant macérer le matériau à l'aide d'une tige de verre. Maintenir le bécher dans un bain à 2 ± 1°C pendant la dispersion du matériau.
- 2) Une fois l'échantillon dispersé, couvrir le bécher avec un verre de montre et le maintenir dans un bain à 20 ± 1°C pendant 2 h. Agiter fréquemment le matériau pendant cette période pour assurer une solution complète.
- 3) Ajouter environ 300 à 400 ml d'eau à une fiole et transférer le matériel du bécher à la fiole. Rincer et diluer avec de l'eau à une concentration de 3 % d'acide sulfurique, jusqu'à un volume total de 575 ml pour le bois et de 1 540 ml pour les pâtes.
- 4) Faire bouillir la solution pendant 4 heures, en maintenant un volume constant à l'aide d'un condenseur à reflux ou en ajoutant fréquemment de l'eau chaude.
- 5) Laisser la matière insoluble (lignine) se déposer, en maintenant le ballon en position inclinée.
- 6) Sans remuer le précipité, décantier ou siphonner la solution surnageante à travers un creuset filtrant. Transférer ensuite la lignine quantitativement sur le filtre, à l'aide d'eau chaude et d'une tige munie d'un policier en caoutchouc.
- 7) Laver la lignine exempte d'acide avec de l'eau chaude.
- 8) Sécher le creuset avec la lignine dans une étuve à 105 ± 3°C jusqu'à poids constant.
- 9) Refroidir dans un dessiccateur et peser.

### Calcul :

Pour chaque détermination, calculer la teneur en lignine de l'échantillon d'essai comme suit :

$$\text{Lignine, \%} = A \cdot 100 / W$$

Où :

A = poids de la lignine, g

W = poids de l'échantillon séché à l'étuve, g [64].