

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
Master

Domaine : Science et Technologie
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des polymères

Présenté par

ARAOUNE Celia et LAOUBI Hanane

Thème

Elaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de Polypropylène et de la cellulose extraite à partir de Luffa par voie chimique.

Soutenue le 28/06/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom		
Mr. BENSLIMANE A/Hakim	Université de Bejaïa	Président
Mme. BOUZIDI Nedjma	Université de Bejaïa	Examinateur
Mme HAMMICHE Dalila	Université de Bejaïa	Encadrant
Mme KLAAI Lisa	Université de Bejaïa	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Avant toute chose, Nous commençons par remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et la patience afin de réaliser ce modeste travail.

Nos vifs remerciements s'adressent tout d'abord à notre promotrice Madame Hammiche Dalila, pour la confiance qu'elle nous a accordé en acceptant de diriger ce travail, pour son écoute et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer.

On exprime nos reconnaissances à notre co-promotrice Madame KfAai LISA, pour l'aide précieuse qu'elle m'a accordée mais surtout pour ses conseils, sa patience et son enthousiasme.

Nos vifs remerciements s'adressent à président de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail et le membre de jury.

Nous remercions également tous nos enseignants du département de Génie des procédés, pour la qualité de leur enseignement et pour leurs efforts afin d'assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Nos grands remerciements s'adressent à nos familles pour leurs soutiens tout au long de notre cursus et pendant la réalisation de ce travail, sans leurs apports financiers ce travail n'aurait pas vu le jour.

Enfin, nous tenons à remercier sincèrement toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Avec l'aide de Dieu, j'ai pu réaliser ce modeste travail que

Je dédie A :

*À la précieuse personne de ce monde. Ma chère mère « Malika »,
la lanterne qui éclaire mon chemin, que je ne pourrai pas
accomplir correctement, quoi que je lui dis.*

Ma mère que dieu te récompense.

*A la mémoire de ma grand-mère « Kaltoum » qui nous a laissés
si tôt*

Que le paradis soit son dernier demeure.

A ma sœur « Karima » mes frères « Abdeslam, Amazigh »

A ma petite fleur « Nylia ».

A mes copines « Nabila, Kenza, Siham, rosa ».

A ma binôme « Celia ».

A toutes ma famille.

A tous ceux qui me sont chers,

Ils se reconnaîtront sûrement...

Hanane

Liste des abréviations

ATG : Analyse Thermogravimétrique

°C : Degré Celsius

DTG : Differential thermal analysis

cm³ : Centimètres cube

(Analyse thermogravimétrique différentielle)

g : Gramme

DRX : Diffraction des Rayons X

h : heure

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à

g : gramme

Transformée de Fourier (FT-IR)

K : kelvin

H₂SO₄ : Acide sulfurique

GPa : Giga pascal

KBr : Bromure de potassium

% : pourcentage

NaClO₂ : Chlorite de sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

C₆H₁₀O₅ : cellulose

DMSO : diméthylsulfoxyde

PP : Polypropylène

LISTE DE TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I. 1. Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants	7
Tableau I.2 : Propriétés physico-mécaniques de la cellulose	16

Chapitre II

Tableau II.1 : Produits utilisés pour dégraissage	26
Tableau II.2 : Produit utilisé pour l'élimination de l'hémicellulose.....	27
Tableau II.3 : Produits utilisés pour le blanchiment	27
Tableau II.4 : Produit utilisé pour l'analyse IR	29

Chapitre III

Tableau III.1 : Présente la lecture des spectres IRTF du Luffa et Cellulose extraite.....	33
Tableau III. 2. Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons	36
Tableau III. 3. La résistance au choc de pp vierge et pp/cellulose	36

Liste de figures

Chapitre I

Figure I. 1. Constitution d'un matériau composite	5
Figure I. 2. Différentes formes des fibres et leurs dispositions dans la matrice.....	5
Figure I.3 Unité répétitive du polypropylène	8
Figure I.4 Structure du polypropylène	8
Figure I.5 Configuration du polypropylène	8
Figure I.6 : Aperçu schématique de la classification des Polymères biosourcés issus de la biomasse	12
Figure I.7 : Structure moléculaire de la cellulose	13
Figure I.8 : Différentes sources de cellulose	14
Figure I.9 : Procédé du Kraft	15
Figure I.10 : Structure d'une fibre végétale	19
Figure I.11 : Schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entrent-elles	20
Figure I.12 : Différents types de fibres végétales	21
Figure I. 13 : Luffa, (A) fruit jeune aux graines blanches, (B) fruit mature et sec aux graines noires	21
Figure I.14 : Luffa sèche.....	22
Figure I.15 : utilisation du luffa comme produit de toilette	23
Figure I.16 : Utilisation du luffa comme produit pharmaceutique	23
Figure I.17 : Utilisation du luffa comme médicament	24
Figure I.18 : Utilisation du luffa comme produit Cosmétique	24

Chapitre II

Figure II.1: Luffa avant (a) et après (b) le coupage	25
Figure II.2 : Montage de l'étape de dégraissage	26
Figure II.3 : Montage d'élimination de l'hémicellulose	27
Figure II.4: Montage de Blanchiment.....	28
Figure II.5 : Produit finale	28
Figure II.6 : Appareil d'analyse IRTF	29
Figure II.7 : L'appareil d'analyse ATG/DTG.....	30

Chapitre III

Figure III.1. Spectres FTIR du Luffa et de cellulose extraite	32
Figure III.2: Diffractogramme de Luffa et la Cellulose extraite	34
Figure III.3 : Thermogrammes TG (a) et DTG (b) du Luffa et Cellulose extraite.....	35

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Recherche bibliographique

I. Matériaux composites 3

 a. Constitution..... 3

 b. Propriétés 3

 c. Classement des composites 4

 d. Qualités et performances des composites..... 4

I.1 Les matrices organiques 5

I.1.2 Les thermoplastiques 5

 a. Etat de matière des thermoplastiques 5

 b. Constitution des thermoplastiques 6

 c. Classement des thermoplastiques 6

 d. Valorisation des thermoplastiques 6

I.2 Etude théorique du polypropylène..... 7

I.2.1 Historique 7

I.2.2 Définition 7

I.2.3 Propriétés du polypropylène..... 9

I.2.3.1 Propriétés mécaniques 9

I.2.3.2 Propriétés thermiques 9

I.2.3.3 Propriétés électriques 10

I.2.3.4 Propriétés chimiques 10

I.2.3.5 Propriétés rhéologiques..... 10

I.2.4 Applications..... 11

I.2.5 Recyclage du polypropylène 11

I.3. Polymères biosourcés..... 11

I.3.1. Classification des polymères biosourcés issus de la biomasse 12

I.4. Cellulose..... 12

I.4.1. Définition 12

I.4.2. Structure moléculaire de la cellulose 13

I.4.3. Différentes sources de cellulose	13
I.4.4. Extraction de la Cellulose	14
I.4.4. Propriétés de la Cellulose	16
• Propriétés physico-mécaniques	16
• Propriétés chimiques	16
I.4.5. Utilisation de la cellulose	17
• Produit à base de cellulose	17
• I.5. Fibres végétales	18
I.5.1. Structure des fibres végétales	18
I.5.1.a. Microfibrilles de cellulose	19
I.5.1.b. Hémicellulose	19
I.5.1.c. Lignine	20
I.5.2. Différents types de fibres végétales	20
Cas particulier Luffa	21
a) Luffa	21
b) De la courge à l'éponge végétale.....	22
c) Utilisation de Luffa.....	22
• Domestique.....	22
• Pharmaceutique	23
• Médicale et biologique	23
• Cosmétique.....	24

Chapitre II : Matériels et méthodes d'analyse

II.1. Matières Premières Utilisées	25
II.1.1. Matrice	25
II.1.2. Renfort	25
II.2. Extraction de cellulose	25
Dégraissage	25
Élimination des Hémicelluloses.....	26
Blanchiment.....	27
II.3. Mise en œuvre	28
II.4. Techniques de Caractérisations	29

II.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	29
II.4.2. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG/DTG	30
II.4.3. Diffraction des rayons-X.....	30
II.4.4. Essais de Choc (IZOD)	31

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	32
III.2. Diffraction des rayons X	33
III.3. Caractérisation thermique par l'Analyse thermogravimétrique	34
III.4. Teste de choc (IZOD)	46
Conclusion générale	37

Introduction générale

L'idée de fabriquer des matériaux à partir de ressources végétales remonte à plusieurs années (1930), cependant, le développement de ces matériaux biosourcés est mis en veille car des polymères d'origine fossile à moindre coût ont été développés [1].

La « pétrochimie » est désormais présente dans tous les domaines (conditionnement, applications médicales, génie civil, etc.). Cependant, il peut s'épuiser à court terme.

Les ressources fossiles, à la fois comme matières premières pour la chimie du carbone, et comme production d'énergie, entraînant une recherche active d'alternatives répond aux mêmes besoins des utilisateurs [2]

Ces préoccupations croissantes favorisent donc le développement de nouvelles polymères biosourcés. L'utilisation des ressources naturelles est déterminée par leurs propriétés renouvelable. Par exemple, la cellulose qui est le polymère naturel le plus abondant sur notre planète ainsi que l'amidon, ont une énorme valeur industrielle. Les macromolécules naturelles peuvent aussi présenter des structures et des originalités que la ressource pétrochimique est incapable de reproduire, comme les doubles liaisons contenues dans certains acides gras des huiles végétales [3].

Depuis leur apparition, les matériaux plastiques ont connu un essor très rapide, touchant à divers secteurs d'activités industrielles. Mais le développement des technologies modernes a exigé l'utilisation de matériaux associant à la fois de bonnes propriétés mécaniques à une faible densité. Ceci a donné naissance à la première génération de matériaux composites utilisant les charges classiques [4]. Cependant, ces dernières années et devant l'augmentation de la sensibilisation à préserver l'environnement, une seconde génération de composites est développée. Cette dernière est souvent appelée, composite bio-plastique ou bio-composite.

La viabilité de cette nouvelle technologie devient de plus en plus attrayante avec le faible coût et la disponibilité des charges ou des fibres utilisées, quelquefois obtenues par valorisation des déchets de matériaux cellulosiques. Mais également, en raison de leur recyclable ainsi que leur biodégradabilité [2, 3].

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

Le Premier Chapitre, est consacré à l'étude bibliographique sur les composites, les thermoplastiques, le polypropylène, les fibres végétales, leurs structures et compositions, ainsi qu'une description de la cellulose et de la fibre de luffa.

Le deuxième chapitre, est dédié à la description des produits et les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le Dernier Chapitre, est consacré à la présentation des discussions des différents résultats expérimentaux.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe un résumé succinct des différents résultats et les perspectives de ce travail.

Le principe de notre étude est de faire l'extraction de la cellulose puis élaborer un matériau composite avec la cellulose extraite.

Chapitre I

Recherche bibliographiques

Dans cette étude bibliographique, nous rappellerons les connaissances actuelles nécessaires sur les polymères biosourcés ; ainsi leurs classifications. Dans une première partie, nous présenterons des généralités sur les matériaux composites, les matrices organiques et les thermoplastiques. Une deuxième partie sera consacrée à une étude théorique sur le polypropylène ; par la suite nous avons parlé sur les fibres végétales, leurs structures, et compositions. La quatrième partie sera consacrée à une définition de la cellulose en décrivant sa structure moléculaire et ses sources, ses propriétés et ses utilisations. On va terminer notre étude bibliographique par des généralités sur la fibre dont on a fait études dans ce présent travail : fibre de luffa, sa définition et ses différentes utilisations.

I. Matériaux composites

a. Constitution

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux de propriétés différentes mais complémentaires. Leur combinaison permet d'obtenir des propriétés qu'il serait impossible d'obtenir avec un matériau homogène à l'échelle macroscopique. Le renfort généralement de nature fibreuse permet de supporter la charge de la structure, réduit les contraintes thermiques et assure la rigidité et la résistance macroscopique. La matrice permet de lier le renfort, assurer une protection face aux agents extérieurs et transférer les charges au renfort via la liaison entre la fibre et la matrice. [5]

b. Propriétés

En général, les propriétés chimiques et mécaniques de la matrice et du renfort sont très différentes.

- Le renfort forme le squelette, ou encore l'armature du composite. Il a pour fonction d'endosser l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite,
- Alors que la matrice assure la liaison des renforts entre eux, leur protection du milieu extérieur et la répartition de la charge mécanique au sein du matériau [6].

Les combinaisons donnant naissance aux matériaux engendrant une synergie lorsque réunis et aux meilleures propriétés (rigidité, résistance mécanique, légèreté, résistance à la corrosion, etc.), sont celles qui retiennent l'attention.

c. Classement des composites

Il existe plusieurs types de matériaux composites. Cependant, deux grandes familles se distinguent en fonction des caractéristiques de la matrice et des renforts : Les composites de grande diffusion, qui sont peu dispendieux et occupent une grande part du marché ;

- Les composites à hautes performances, qui se trouvent le plus souvent renforcés par des fibres de carbone ou d'aramide, et sont surtout réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée comme le secteur médical, l'aéronautique, les sports et les loisirs [7].
- Les composites peuvent aussi être classés selon la nature de leur matrice, en cinq familles principales : [8]
 - Les composites à matrice céramique CMC (*Ceramic Matrix Composites*),
 - Les composites à matrice métallique MMC (*Metal Matrix Composites*),
 - Les composites à matrice intermétallique IMC (*Intermetallic Matrix Composites*)
 - Les composites carbone-carbone CCC (*Carbon-Carbon Composites*),
 - Les composites à matrice polymère PMC (*Polymer Matrix Composites*). Les renforts utilisés en général, sont des fibres telles que les fibres de verre, de carbone ou d'aramide et les fibres naturelles.

d. Qualités et performances des composites

La zone de contact entre chacun des matériaux constitue l'interface, dont la qualité est très influente sur les caractéristiques mécaniques et physiques du composite [9].

Le choix des constituants repose sur plusieurs critères. Le plus important est le fait que les matériaux associés ensemble doivent donner naissance à un composite ayant des propriétés plus intéressantes que celles de chaque matériau pris seul ; et ce pour répondre aux exigences de conception, fabrication, résistance et sécurité [10].

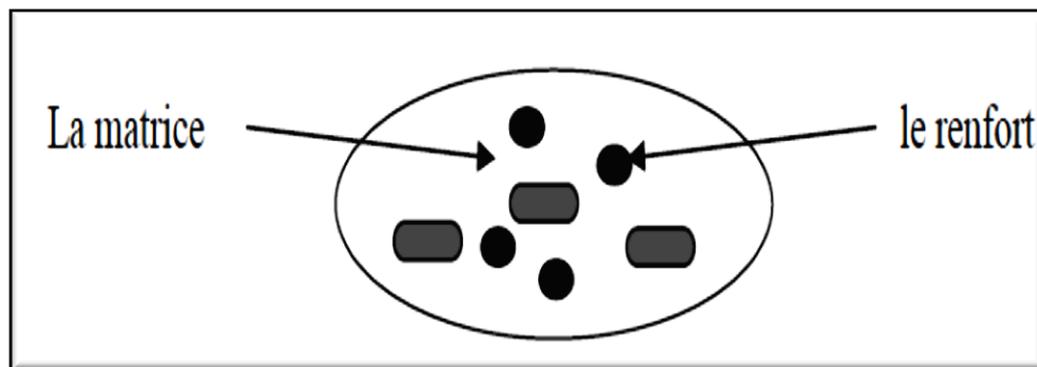


Figure I. 1. Constitution d'un matériau composite [12]

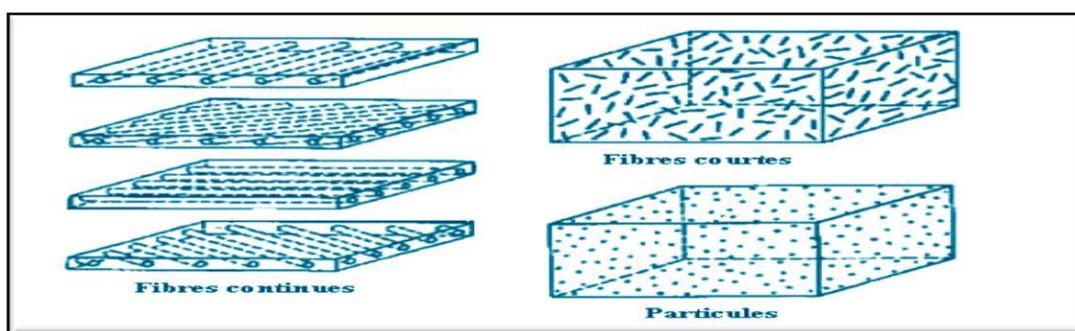


Figure I. 2. Différentes formes des fibres et leurs dispositions dans la matrice. [7]

I.1 Les matrices organiques

Les matrices jouent un rôle très important au sein des matériaux composites. Elles assurent définitivement la qualité de la cohésion du composite. Une matrice organique est formée par un ou plusieurs polymères. Ces derniers se subdivisent en deux grandes familles, à savoir les thermoplastiques (polypropylène PP, polyéthylène PE, polychlorure de vinyle PVC) et les thermodurcissables (époxy, polyuréthane PU, colles phénoliques).

Ces familles se différencient entre elles, outre leurs propriétés chimiques, thermiques et mécaniques, par les méthodes de mise en œuvre ainsi que les propriétés obtenues dans les composites [9].

I.1.2 Les thermoplastiques

a. Etat de matière des thermoplastiques

Les thermoplastiques se subdivisent en deux classes, à savoir les semi-cristallins et les amorphes. Les polymères amorphes, composés d'une phase vitreuse, se caractérisent par leur état transparent à l'état solide, contrairement aux semi-cristallins. Les semi-cristallins,

constitués en partie d'une phase amorphe, se caractérisent par leur capacité à cristalliser. [13] Sous l'action de la chaleur, la fusion du polymère a lieu, et mène progressivement à l'état liquide. Le polymère thermoplastique étant ramolli et les molécules étant excitées, certains mouvements dans les chaînes moléculaires s'ensuivent, sur des distances relativement grandes [10]. Par refroidissement, le thermoplastique peut donc être solidifié en épousant la forme souhaitée.

b. Constitution des thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques sont dérivés de monomères linéaires ou légèrement ramifiés. Ces monomères constituent le motif de base qui, répété plusieurs fois, forme ainsi la chaîne polymère. La chaîne élémentaire qui constitue la majorité des thermoplastiques vinyliques est sous forme d'un axe carbone-carbone. Ce sont les radicaux ou ramifications qui changent en fonction des différentes familles des thermoplastiques [7].

c. Classement des thermoplastiques

Parmi les thermoplastiques les plus importants, on peut citer la famille des polyoléfines (polyéthylènes, polypropylènes), les polystyrènes, les polymères à base de polychlorure de vinyle et les acryliques.

Il est à noter aussi que certains polymères cellulosiques ayant fait l'objet de modification chimique, comptent parmi les thermoplastiques comme les acétates de cellulose [7].

d. Valorisation des thermoplastiques

Les thermoplastiques se caractérisent par des propriétés de recyclage très intéressantes car ce processus de ramollissement par effet thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété plusieurs fois [7].

Tableau I. 1. Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants [14].

polymère	T_c (°C)	T_f (°C)	ρ (-)	σ (MPA)	E (GPA)	A₀ a 20°C (10 ⁻⁵ K ⁻¹)
PP	5	165	0.92	30	1.2	9
HDPE	-100	134	0.95	28	1.1	3.4-4.0
PVC	75-105	160-22	1.39	58	2.9	1.6-7.7
PS	90-100	-	1.05	55	3.2	1.8-2.4
PET	70	255-265	1.30	47	2.6	-
ABS	90-120	-	1.05	50	2.5	-
PMMA	100	-	1.18	72-80	3.3	1.6-2.8

I.2 Etude théorique du polypropylène

I.2.1 Historique

La découverte des polypropylènes a eu lieu aux débuts des années 1950. Plusieurs sociétés sont à l'origine de cette découverte Montecatini devenue Montedison (contribution du professeur Giulio Natta qui a obtenu en 1963 un prix Nobel partagé avec Ziegler), le groupe Ziegler, et Philips Petroleum.

Ces polypropylènes sont obtenus par polymérisation à partir d'un catalyseur (dit de Ziegler/Natta) constitué d'un mélange d'un sel de métal de transition (généralement Ti) et d'un alkyl aluminium.

Le polypropylène a été commercialisé pour la première fois en 1957 par Montecatini en Italie. Très rapidement, d'autres installations de production ont démarré en Europe, aux Etats-Unis et au Japon. [15]

I.2.2 Définition

Polypropylène est une polyoléfine obtenue par polymérisation du propylène ou par copolymérisation du propylène avec de l'éthylène. Ces réactions sont réalisées à l'aide des catalyseurs types Ziegler-natta et par polymérisation par catalyse par un métallocène [16].

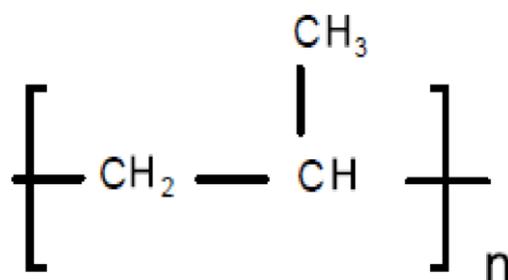


Figure I.3 Unité répétitive du polypropylène [16].

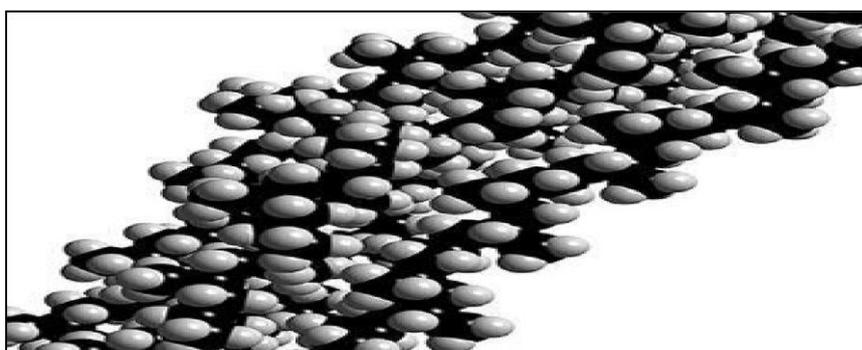


Figure I.4 Structure du polypropylène [16]

Suivant que les groupes méthyles ($-\text{CH}_3$) sont ordonnés ou non le long de la chaîne du polymère, le polypropylène, PP, peut avoir trois structures différentes [17].

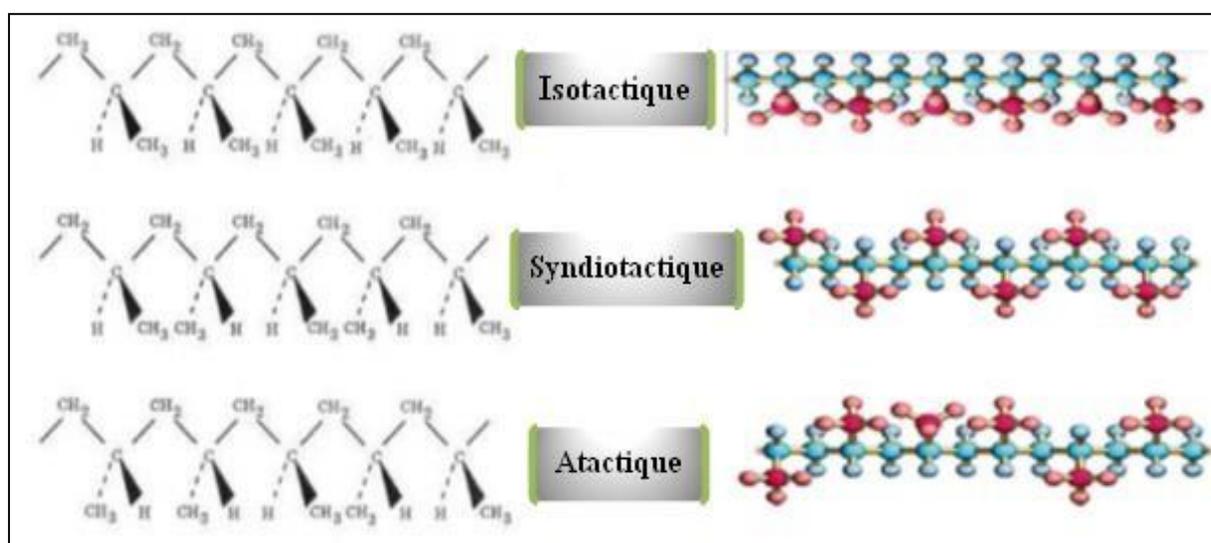


Figure I.5 Configuration du polypropylène [18].

I.2.3 Propriétés du polypropylène

Les propriétés des polypropylènes dépendent de sa cristallinité, de la masse moléculaire et de la distribution moléculaire, ainsi que de la composition chimique.

I.2.3.1 Propriétés mécaniques

- L'ajout de charges minérales (fibres de verre, talc, carbonate) augmente la rigidité et la dureté.
- La nucléation de la forme cristalline bêta produit une rigidité plus élevée et une meilleure résistance au choc.
- L'étirage augmente considérablement le module et diminue l'allongement avant la rupture.
- La résistance à la fissuration est élevée [19].

I.2.3.2 Propriétés thermiques

- Aux températures de mise en œuvre (150 à 300°C environ), le polypropylène commence généralement à se décomposer vers 200-250°C [17].
- La température de transition vitreuse T_g dépend fortement de la flexibilité des chaînes et de l'intensité des interactions secondaires entre les chaînes. Ainsi T_g sera d'autant plus élevé que les macromolécules seront longues. Dans les polymères semi-cristallins, la présence des cristallites rigidifie la structure et contribue ainsi à l'augmentation de T_g [20].
- La température de fusion (T_f) dépend de position de groupement de méthyl (—CH_3) sur la chaîne principale comme suivant :

- PP atactique (PPa) : c'est un polymère amorphe donc il n'y a pas de T_f .
- PP Syndiotactique (PPs) : $T_f = 130$ °C pour un Ps ayant une cristallinité de **30 %**.

$T_f = 130 - 150$ °C.

• PP Isotactique (PPi) : $T_f = 171$ °C pour un PP parfaitement isotactique. $T_f = 160 - 166$ °C pour les grades commerciaux [16].

□ La Température de ramollissement (T_R) de PP c'est Le point de ramollissement est fonction de la cristallinité du polymère considère elle est entre (145°C et 155°C) [18].

I.2.3.3 Propriétés électriques

Le polypropylène possède d'excellentes propriétés électriques, grâce à sa structure non polaire. Ces propriétés ne sont pas fonction de l'isotacticité ou du poids moléculaire, mais peuvent être modifiées par la présence de résidus de catalyseurs [21]. En conséquence, c'est un très bon isolant électrique quelle que soient sa cristallinité et sa masse molaire [17].

I.2.3.4 Propriétés chimiques

Le polypropylène montre les propriétés chimiques suivantes :

-Le polypropylène a une bonne résistance à la chaleur et à la plupart des agents chimiques [17].

-La résistance chimique du polypropylène est excellente. Le matériau pourra être employé pour l'emballage de détergents et de cosmétiques. Le PP n'a pas de solvant à température ambiante. Il n'est pas attaqué par les solutions aqueuses de sels minéraux, par les bases et les acides minéraux dilués à température inférieure à 60 °C [17].

-Bonne inertie chimique [22].

-Très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène [23].

I.2.3.5 Propriétés rhéologiques

La fluidité du système correspondant est due à la mobilité des différentes entités qui le constituent, or la grandeur qui permet de caractériser l'écoulement d'un liquide est sa viscosité. Selon le type de sollicitation, la viscosité peut être de cisaillement ou élongationnelle. La viscosité est le rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation [22].

A faible vitesse de déformation, la viscosité reste constante : c'est alors le plateau

Newtonien. A vitesse de déformation plus élevée, la viscosité décroît très significativement, ce qui correspond à une diminution de la densité des enchevêtrements entre les chaînes

macromoléculaires donc le pseudo plasticité est d'autant plus marquée que la masse molaire du polymère sera élevée [24].

Par comparaison, les procédés de transformation tel le calandrage, l'extrusion ou l'injection impliquent des vitesses de cisaillement très élevées de l'ordre de 10^2 , 10^5 et 10^7sec^{-1} respectivement. Le fait que la viscosité diminue à vitesse de cisaillement élevé permet d'appliquer des cadences de production rapides [22].

I.2.4 Applications

Les propriétés spécifiques des PP et leur prix leur ont ouvert des domaines très variés d'applications [25].

- Pièces industrielles (automobile : bonne résistance à la température et aux produits chimiques
- Corps creux, bouchage tubes, tuyaux eau chaude
- Emballages alimentaires (Bac, pot, couvercle, seau, ...) [26].

I.2.5 Recyclage du polypropylène

Chaque année, on produit une quantité de déchets considérable dont beaucoup ne sont pas recyclables et peuvent être très polluants pour l'environnement. C'est le cas notamment des matières plastiques (en particulier les emballages), représentant environ 11% des déchets ménagers et provenant de ressources non renouvelables (hydrocarbures), qui sont pour la plupart difficilement recyclables et contiennent bien souvent de nombreux additifs toxiques. Leur impact sur l'environnement est donc très fort, il est alors indispensable de trouver des alternatives afin de réduire notre empreinte écologique.

Les matières plastiques ont l'avantage d'être recyclés comme le polypropylène, composé de molécules de propylène, très facilement recyclable par rapport à d'autres matières plastiques comme le PVC. Ainsi avec une tonne de plastiques recyclés 700 kg de pétrole brut peut être économisé [15].

I.3. Polymères biosourcés

On appelle polymères biosourcés, les polymères issus de la transformation en une ou plusieurs étapes de la biomasse qui est produite par des organismes vivants via l'activité photosynthétique des plantes. Une certaine partie de la biomasse provient aussi des animaux,

des insectes, des micro-organismes, etc... La biomasse est donc l'ensemble des matériaux organiques, d'origine principalement végétale, naturelle ou cultivée, terrestre ou marine, provenant de la conversion chlorophyllienne de l'énergie solaire, à l'exclusion des combustibles fossiles (pétrole et gaz naturel) [3].

Selon l'Union Européenne : La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issus de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers [4].

I.3.1. Classification des polymères biosourcés issus de la biomasse

Selon le processus de synthèse, différents groupes ou types de polymères biosourcés issus de la biomasse ont été classifiés ; la figure I.6 montre une proposition de classification [27]. On y dénombre deux catégories différentes qui sont les polysaccharides et les protéines et leurs dérivés.

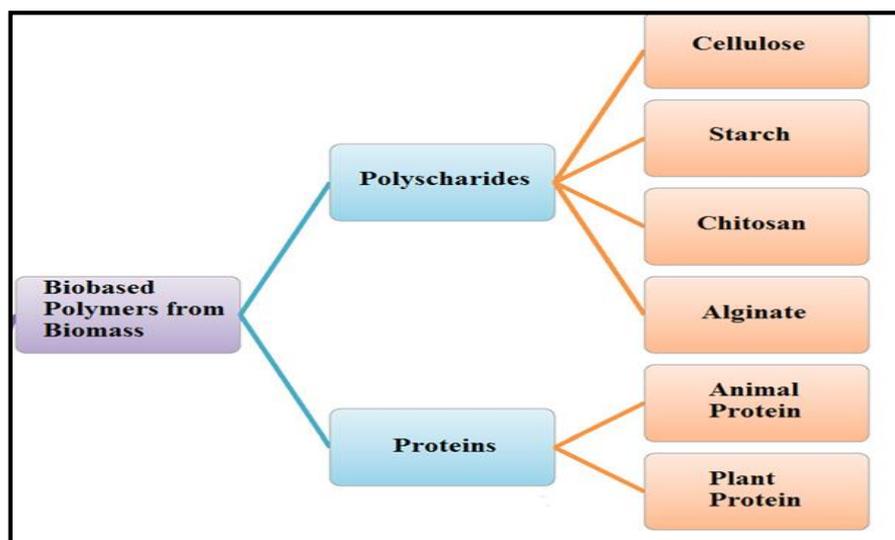


Figure I.6 : Aperçu schématique de la classification des Polymères biosourcés issus de la biomasse [27]

I.4. Cellulose

I.4.1. Définition

En 1838, Anselme Payen étudia la structure des végétaux et isola une unité répétitive, $C_6H_{10}O_5$, commune aux différentes sources de fibres végétales, telles que le coton ou le bois, qu'il nommera cellulose [28].

C'est en 1932 seulement que sa structure moléculaire a pu être décrite par J. Credou et al. [29], qui constatèrent que la cellulose est un homopolymère constitué d'unités de glucoses, monomère de composition $C_6H_{10}O_5$.

I.4.2. Structure moléculaire de la cellulose

Au niveau structural, la cellulose est un polymère semi-cristallin dont l'unité de répétition est le cellobiose, lui-même constitué de 2 monomères de D-anhydroglucopyranose liés entre eux par des liaisons β -1-4 glycosidiques favorisant une structure plane (Figure I.2). Chaque monomère de D-anhydroglucopyranose est constitué de deux alcools secondaires et d'un alcool primaire. Généralement, les cycles D-anhydroglucopyranose adoptent unE

conformation chaise, plus stable thermodynamiquement, dans laquelle les groupements hydroxyles sont en position équatoriale alors que les atomes d'hydrogène sont en position axiale permettant la formation d'un réseau de liaisons hydrogène dense entre les microfibrilles de cellulose [29].

Du fait de cette conformation, la cellulose est considérée comme amphiphile avec un caractère hydrophile apporté dans la direction équatoriale par les alcools, et hydrophobe dans la direction axiale [30].

Malgré de nombreuses hétérogénéités dans la structure des fibres et une forte dépendance liée à leur source, le degré de polymérisation de la cellulose est relativement élevé (10 000 pour le bois, 8000 pour la ramie, 15 000 pour le coton, 44 000 pour la Valonia) [31].

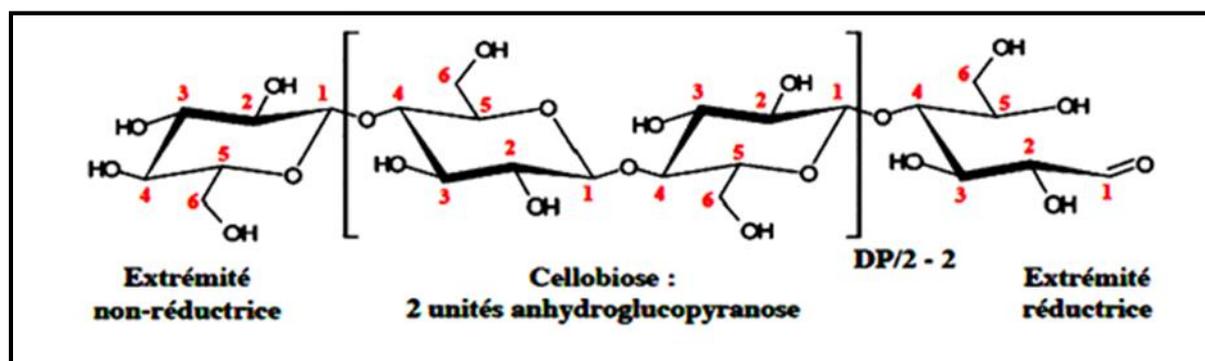


Figure I.7 : Structure moléculaire de la cellulose [32].

I.4.3. Différentes sources de cellulose :

Il existe deux principales sources de cellulose microcristallines : Artificielles et Naturelles

1. Les fibres cellulosiques artificielles sont Obtenues à partir de pulpes végétales, les fibres cellulosiques artificielles comme le modal, le lyocell et la viscose constituent le

deuxième groupe de fibres cellulosiques après le coton sur le marché mondial. L'absorption de l'humidité, le faible poids et la résistance sont quelques-unes des principales caractéristiques qui ont permis à ces fibres d'être largement utilisées dans diverses industries : habillement, textiles industriels, linge de maison, etc. [33].

2. Les fibres cellulosiques naturelles sont fabriquées à partir de sources végétales, animales et minérales. Les fibres naturelles peuvent être classées selon leur origine [34].

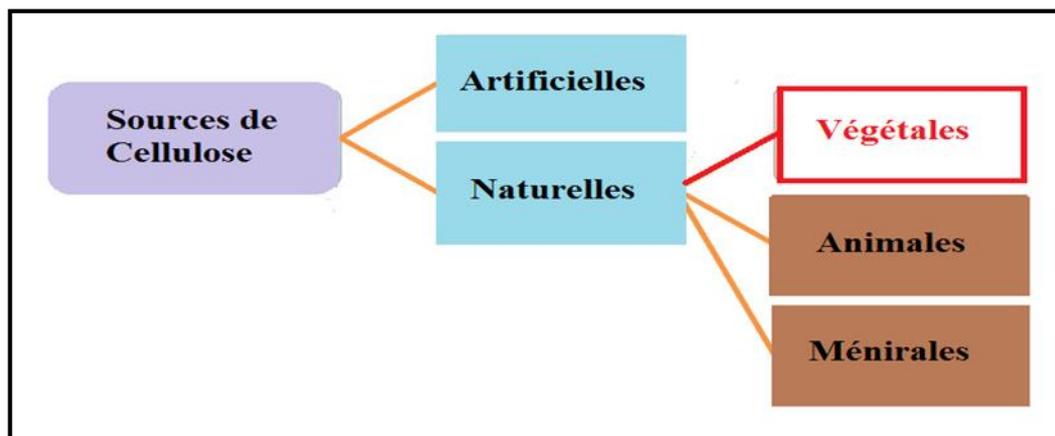


Figure I.8 : Différentes sources de cellulose [35].

I.4.4. Extraction de la Cellulose :

L'extraction de la cellulose est une activité industrielle engagée depuis la fin du XIXe siècle avec le procédé Kraft. Ce procédé a été épisodiquement amélioré mais demeure toujours assez proche du procédé initial. Le procédé Kraft implique une phase d'imprégnation des copeaux de bois utilisant des composés alcalins afin de fragiliser les liaisons entre lignine, cellulose et hémicellulose, puis une cuisson où le mélange précédemment constitué est placé sous pression et chaleur (180°C) pendant plusieurs heures ce qui a pour effet de délignifier les substrats initiaux et de permettre la séparation de la cellulose après lavage, filtrage et blanchiment [36].

- Bien que son utilisation soit répandue, le procédé Kraft provoque d'importantes contraintes physiques et chimiques sur la matière première, ce qui a pour effet de briser les chaînes cellulosiques et de réduire la qualité initiale des fibres de cellulose. De plus, ce procédé nécessite des installations industrielles imposantes en taille et en investissement, et utilise de grandes quantités d'eau, ce qui impose la proximité avec

une source d'eau abondante, une unité de retraitement des eaux usées et limite les choix d'implantation [37,38].

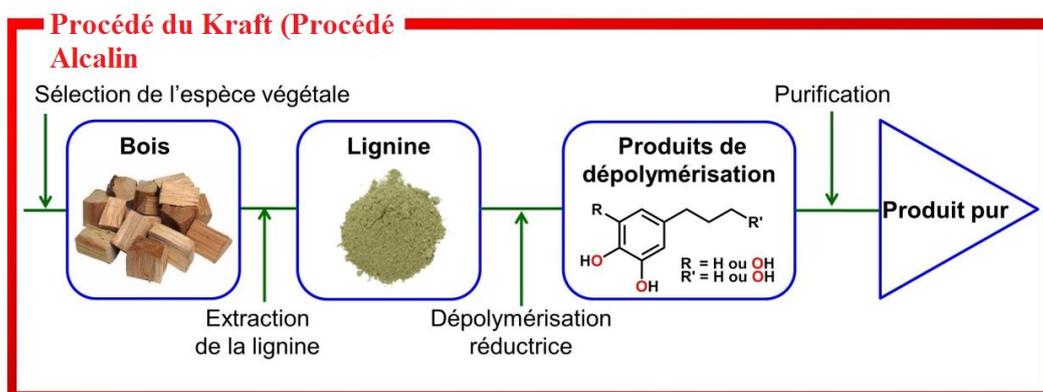


Figure I.9 : Procédé du Kraft [37].

D'autres procédés se sont ajoutés pour pallier à certains inconvénients associés au procédé Kraft, utilisant une combinaison de réactifs chimiques et de contraintes physiques (température, pression, temps, etc.) permettant d'éliminer la lignine (souvent sous forme fonctionnalisée) et de conserver la matière cellulosique à des degrés divers de pureté avant un éventuel

Blanchiment. Ces procédés demandent souvent une importante consommation d'eau et d'énergie et ont une incidence importante en termes de rejets polluants.

- Un procédé d'extraction de cellulose utilisant un liquide ionique dans lequel est plongée la biomasse végétale, combiné à un apport d'énergie sous forme de rayonnement micro-onde et d'un apport de pression (plusieurs atmosphères). Ce procédé offre une rupture par rapport aux procédés Kraft et assimilés, car il présente certains avantages, dont une simplification du procédé, une utilisation réduite d'eau, la possibilité d'obtenir des fibres moins dégradées, car le procédé est moins agressif et un impact environnemental réduit. Ce procédé présente toutefois certains inconvénients comme la nécessité d'apporter de l'énergie thermique et de faire appel à un milieu sous pression, ce qui nécessite des installations industrielles en accord avec ces contraintes. Il serait donc avantageux de pouvoir bénéficier d'un procédé d'extraction de cellulose qui permet de pallier à au moins un des inconvénients associés avec les procédés de l'art antérieur [36].

I.4.4. Propriétés de la Cellulose

- **Propriétés physico-mécaniques**

Tableau I.2 : Propriétés physico-mécaniques de la cellulose [39].

Nom Substance	Détails	
Fibres de cellulose	Masse volumique	1,5 à 1,55 g/cm ³
	Allongement à la rupture	20 à 40 %
	Coefficient de dilatation thermique	80.10 ⁻⁶ /K
	Conductivité thermique	0,06 W/m/K à 23 °C
	Module d'Young	3 à 36 GPa

- **Propriétés chimiques**

La cellulose se dégrade dès 100 °C en se dépolymérisant. Cependant, dans l'air, la cellulose pure est stable jusqu'à 300 °C, elle se consume à partir de 330 °C et s'embrase vers 380 °C. L'ajout de borate de sodium, de chlorure de sodium ou de phosphate de sodium permet de retarder cet embrasement [40].

La cellulose est insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Elle présente également une bonne résistance aux acides dilués, aux alcalins ainsi qu'aux huiles et graisses. Elle résiste à la corrosion, à la vermine et aux moisissures (notamment lors de l'ajout de sels boriques). Pour solubiliser la cellulose, il est nécessaire d'utiliser des solvants complexes et atypiques :

1. Les solvants aqueux, et notamment des solutions aqueuses très concentrées d'acides (sulfurique, nitrique...), de bases (potasse, hydrazine...), de sels (iodure de potassium) ou de N-méthylmorpholine-N-oxyde. ◦ les systèmes de solvants à base de diméthylsulfoxyde (DMSO) tels que le DMSO/paraformaldéhyde, le DMSO/paraformaldéhyde/thiamine, le DMSO/fluorure de tétrabutylammonium trihydrate, le DMSO/méthylamine et le DMSO/dioxyde d'azote.
2. Les systèmes de solvants contenant un halogénure de lithium, le plus souvent il s'agit de chlorure de lithium, mais également de bromure de lithium associé à du N, N-diméthylacétamide [39].

I.4.5. Utilisation de la cellulose

La cellulose est une matière première industrielle importante. Les fibres de cellulose sont utilisées sous forme de fibres brutes pour la fabrication de pâte à papier. Elles sont également employées après transformation dans l'industrie chimique pour la fabrication de matières plastiques : acétate de cellulose, celluloid, cellophane, rhodoïd... ainsi que dans la fabrication de fibres textiles artificielles : acétate de cellulose, viscose, lyocell, modal, rayonne... Les fibres de cellulose transformées sont, par ailleurs, utilisées comme précurseurs pour la production de fibres de carbone.

L'enquête de filière [38] sur l'utilisation des matériaux fibreux en France menée par l'INRS en 2006 a montré que 188 448 tonnes de fibres de cellulose et mélanges (incluant les esters de cellulose) ont été utilisées par les entreprises.

- **Produits à base de fibres de cellulose sont :**

1. Les papiers - cartons : papier à usage graphique : papier journal, d'impression ou d'écriture ; papier d'emballage : cartons plats, papier ondulé ; papiers industriels ou spéciaux : papier à usage fiduciaire, papier à usage graphique, papier à cigarette, abrasif, papier filtre, etc. papier d'hygiène ou pour produits à usage unique pour la santé, l'hygiène et l'essuyage : papier crêpé, ouate de cellulose, papier mousseline.
2. Les produits textiles contenant des fibres de cellulose, d'acétate de cellulose, de viscose, de lyocell, de modal, etc. Les produits à base de fibres ciment en remplacement de l'amiante : plaques ondulées, ardoises, tuyaux, canalisation, etc. Les matériaux de friction (freins), les nappes tramées pour pneumatiques.

3. Les produits d'isolation thermique et phonique à base de ouate de cellulose fabriquée à partir de papier recyclé. Ils sont également utilisés pour leur résistance au feu, à la vermine et aux moisissures.
4. Des produits divers utilisés en industrie agroalimentaire, comme les boyaux artificiels pour la charcuterie, des additifs alimentaires (agents de texture). Les films pour pellicules photographiques [39].
5. Pour les composites comme agent de renfort [41-44].
6. L'industrie pharmaceutique (diluants et agents de remplissage dans les comprimés et les gélules) [45]
7. Application médicale (encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse) [46]
8. Agent de barrière à l'oxygène [47]

I.5. Fibres végétales

Les fibres végétales, communément nommées fibres cellulosiques, sont connues et utilisées dans les composites depuis l'antiquité. En effet, dès la période de l'ancienne Égypte, l'Homme utilisait déjà de la paille dans l'argile fraîche, car il avait constaté le renforcement de ce matériau [48]. Depuis les années 1960 cependant, les fibres végétales sont passées de mode dans le textile et les composites avec l'apparition des fibres synthétiques telles que le nylon, la fibre de verre ou de carbone [49]. Néanmoins, au vu de l'impact occasionné par ces matières pétrosourcées sur l'environnement et afin de les remplacer, l'utilisation des fibres végétales comme renfort polymérique s'est largement développée ces dernières années. Les fibres végétales présentent en effet l'avantage d'être abondantes, abordables et biodégradables comparé aux fibres synthétiques [50]. Cependant, à cause de l'hétérogénéité dans les propriétés des fibres, seules quelques espèces sont exploitées pour le renforcement des matériaux polymériques.

I.5.1. Structure des fibres végétales

Afin de mieux comprendre la structure physique des fibres végétales et l'influence des différents composants les constituant, un schéma de la microstructure d'une fibre est présenté en Figure I.10.

La fibre végétale peut être représentée schématiquement comme un tube, avec en son centre le lumen, un canal vide permettant le transfert de la sève et de l'eau, et de 4 parois cellulaires se superposant les unes sur les autres. La paroi primaire est généralement constituée de faisceaux de fibres cellulosiques peu ordonnées alors que les parois secondaires S3, S2 et S1

sont constituées de faisceaux semi-cristallins orientés de façon hélicoïdale [51,52]. Ces faisceaux, communément appelés microfibrilles, assurent la tenue mécanique de la fibre. De plus, ces microfibrilles sont généralement immergées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine à composition variable. La lignine est hydrophobe, prévient les attaques bactériennes et rigidifie suffisamment les microfibrilles de cellulose pour résister au vent et à la gravité [53]. L'hémicellulose, quant à elle, agit comme un liant entre les microfibrilles de cellulose et la lignine.

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

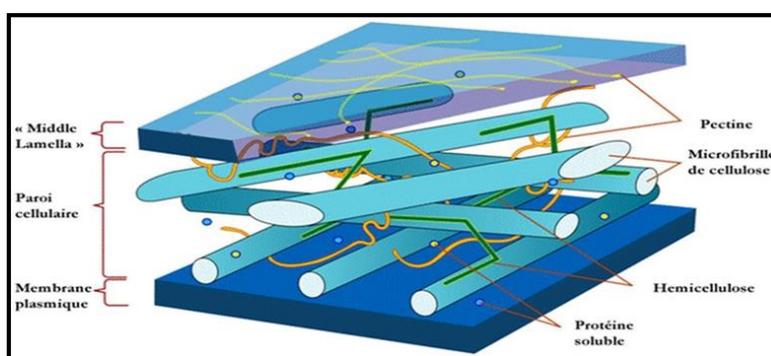


Figure I.10 : Structure d'une fibre végétale [54].

I.5.1.a. Microfibrilles de cellulose

Dans les parois secondaires des fibres et principalement la paroi S2 (la plus influente due à sa grande épaisseur), la cellulose est présente sous forme de faisceaux de microfibrilles orientées en différentes structures hélicoïdales. Le taux de cellulose des fibres, le degré de polymérisation de la cellulose et l'angle des spirales de chaque paroi varient pour chaque plante et influent directement sur leurs propriétés mécaniques. Plus le taux de cellulose est élevé et l'angle des spirales faible, plus la résistance de la fibre est importante [55]. Les microfibrilles de cellulose sont constituées d'un enchaînement ordonné de phases amorphes et cristallines et sont dites semi-cristallines. Généralement pour les fibres comme le coton, le lin ou la ramie, le taux de cristallinité de la cellulose est élevé (environ 65-70 %) [56].

I.5.1.b. Hémicellulose

L'hémicellulose est un hétéropolysaccharide constitué de 13 unités monomériques répertoriées en deux familles, les furanoses (hétérocycles à 5 éléments), et les pyranoses (cycle

à 6 éléments). Cette diversité dans la composition chimique engendre la formation de nombreuses variétés d'hémicelluloses [57]. De plus, l'hémicellulose est un polymère amorphe,

dû à de nombreuses ramifications et un degré de polymérisation généralement faible (de l'ordre de 200). L'hémicellulose possède de nombreux groupements hydroxyles accessibles, notamment grâce aux chaînes principales constituées de xyloglucanes, qui favorisent l'adhésion aux microfibrilles de cellulose.

I.5.1.c. Lignine

La lignine, comme la cellulose et l'hémicellulose, est un polymère hydrocarboné. Cependant, à l'inverse de ces polymères glucidiques, la lignine est à la fois constituée de parties aromatiques et aliphatiques. Sa biosynthèse se fait par l'attaque de différentes enzymes sur son précurseur, la phénylalanine, un acide aminé. Trois unités monomériques peuvent être obtenues lors de l'attaque de la phénylalanine. Soit les unités H (hydroxyphényle), G (guaiacyle) et S (syringyle) correspondant respectivement à l'acide coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool synapylique [58]. Selon la nature et le conditionnement de chaque plante, ils peuvent être retrouvés en différentes proportions. Ces monomères réagissent ensuite entre eux par polymérisation radicalaire formant une multitude de possibilités structurales et empêchant de connaître avec exactitude la composition de la lignine pour chaque plante. La Figure I.11 présente le schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entrent-elles.

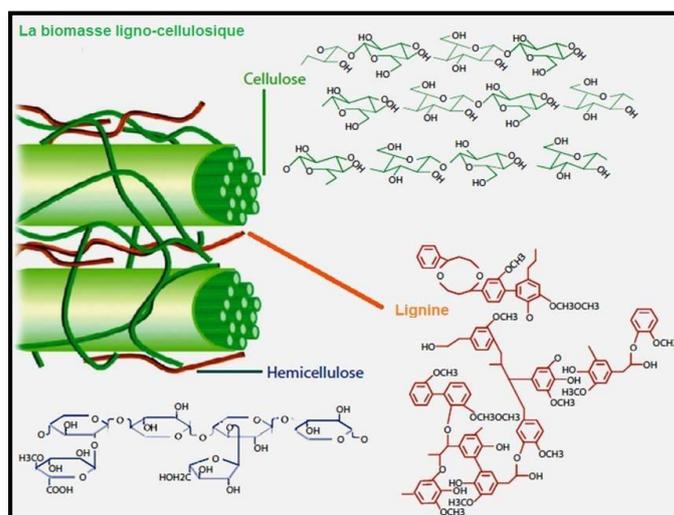


Figure I.11 : Schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entrent-elles [2].

I.5.2. Différents types de fibres végétales

Les fibres végétales sont généralement regroupées, selon leurs structures, en différentes catégories distinctes :

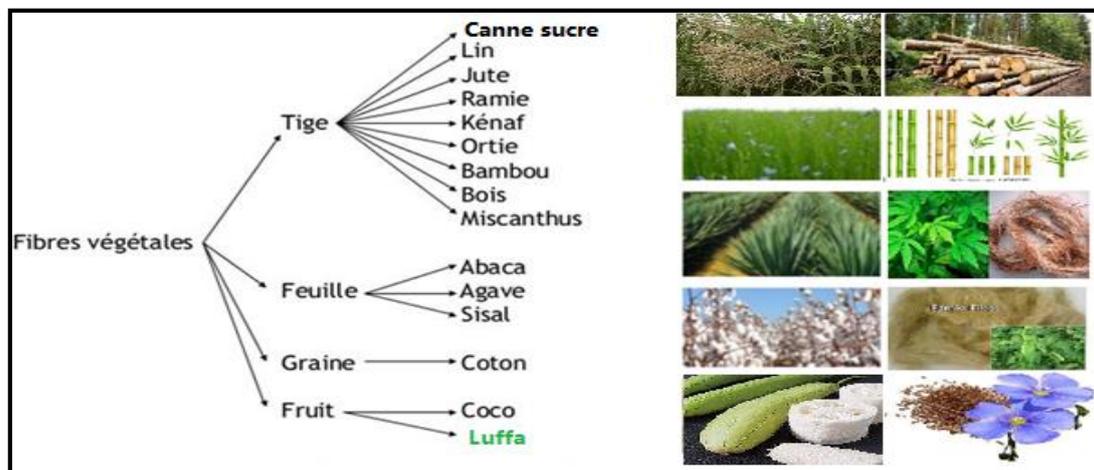


Figure I.12 : Différents types de fibres végétales

✓ Cas particulier Luffa

a) Luffa

La fibre de Luffa est un végétal fibreux non comestible. L'intérieur est composé de fibres résistantes entremêlées en réseau dense. Doux, souple, hydrophile et durable, le luffa est reconnu pour ses qualités absorbantes exceptionnelles.

Le Luffa ou Loofah, appelé encore éponge végétale, orne de façon originale une tonnelle ou une clôture. Les fruits verts allongés, consommables à l'état jeune, prennent par la suite une consistance fibreuse qui sert à la confection d'éponges [59].

Une firme canadienne a développé depuis plus de dix ans, un savoir-faire unique pour la transformation de ces fibres végétales. Elle offre désormais cette nouvelle matière comme alternative à tous les manufacturiers de produits absorbants [60].



Figure I. 13 : Luffa, (A) fruit jeune aux graines blanches, (B) fruit mature et sec aux graines noires.

b) De la courge à l'éponge végétale

La courge éponge doit sécher pour se transformer en accessoire exfoliant. Ainsi, la pulpe va se déshydrater pour ne laisser que le tissu hylétique qui va finir par prendre l'apparence d'une texture fibreuse et rugueuse. La peau va brunir et les graines sécher. Après récolte, il convient de laisser les courges au chaud (15 à 20°C) dans un endroit sec et aéré : il peut s'agir d'une pièce de la maison par exemple. Les graines pourront être évacuées par une extrémité de la courge desséchée dont la peau pourra être enlevée avant total séchage, puis elle sera coupée en morceaux [62].



Figure I.14 : Luffa sèche

c) Utilisation de Luffa :

L'utilisation du luffa comme plante industrielle a commencé au Japon entre 1890 et 1895, pour donner suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à vapeur et pour ceux à moteur diesel [63].

- **Domestique**

Les jeunes fruits sont employés comme légume cru préparés comme la courge ou consommés comme des concombres [64]. En séparant la peau, de la chair et des graines, le réseau de fibre après séchage peut être utilisé comme éponge de salle de bains, éponge de nettoyage de verre et de verre. Le luffa peut aussi être employé comme filtres et pour développer les produits chimiques purgatifs, comme le luffa a un réseau compact des fibres étroites, son élasticité la rend utile pour plusieurs produits comme des filtres, matériel d'emballage et les paniers [65].



Figure I.15 : Utilisation du luffa comme produit de toilette.

- **Pharmaceutique**

Dans les secteurs de pharmacopées traditionnelles brésiliennes, les feuilles fraîches (en emplâtre). Sont utilisées pour traiter les furoncles, pour traiter la rhinite, la sinusite, aménorrhée et l'hydropisie [66].



Figure I.16 : Utilisation du luffa comme produit pharmaceutique.

- **Médicale et biologique**

La plante est tonique, émétique et diurétique et actif dans le traitement de l'asthme et les maladies de peau. Elle est utilisée intérieurement pour le rhumatisme, mal de dos, l'hémorragie interne et les hémorroïdes. Les fibres de fruits secs sont employées en tant qu'éponges abrasives dans le soin de peau, pour enlever la peau morte d'où elle produit une lueur douce sur la peau [67].



Figure I.17 : Utilisation du luffa comme médicament.

- **Cosmétique**

Enfin, la chair de ce fruit peut être broyée pour obtenir de la poudre de luffa. Celle-ci est alors ajoutée à certaines formulations cosmétiques afin de créer des savons solides aux propriétés exfoliantes. Chez Pachamamai, nous intégrons cet ingrédient dans le savon exfoliant vegan Nour (ici). Associé à l'huile de ricin, le beurre de karité et l'huile de sacha-inchi, ce savon fabriqué par saponification à froid adoucit l'épiderme, préserve l'élasticité de la peau et exfolie en douceur. Au contact de l'eau, il s'émulsionne facilement et vous offre une mousse légère et onctueuse, qui préserve tous les bienfaits du luffa [67].



Figure I.18 : Utilisation du luffa comme produit Cosmétique.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous présentons la méthode utilisée pour l'extraction de la cellulose à partir de Luffa et préparation d'un matériau composite à base de la cellulose extraite et le polypropylène, ainsi l'ensemble des techniques de caractérisation de cette cellulose extraite tel que la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons-x et des teste mécanique pour le composite tel que le choc (IZOD).

II.1. Matières Premières Utilisées

II.1.1. Matrice

Le Polypropylène (PP) utilisé est sous forme granulé translucides du type Marlex HGZ 120SP fabriqué par la firme Marlex. Il est caractérisé par les propriétés suivantes : Indice de fluidité : 12 g/10min ; Densité : 0,904 ; La température de fusion : 170-200 °C.

II.1.2. Renfort

Luffa a été coupé en petit morceaux en utilisant des ciseaux.



Figure II.1: Luffa avant (a) et après (b) le coupage

II.2. Extraction de cellulose

La procédure d'extraction de la cellulose pour cette recherche était la méthode suivante utilisée par Klaai et al [68].

Etape 1 : Dégraissage

Le but de cette étape est d'éliminer les extractibles, les cires, etc....).

Luffa a été introduit dans un Soxhlet à l'aide d'un mélange d'un solvant (éthanol + acétone) pendant 24 h.

Tableau II.1 : Produits utilisés pour dégraissage.

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Ethanol	C_2H_6O	46.07	96
Acétone	C_3H_6O	58.08	/

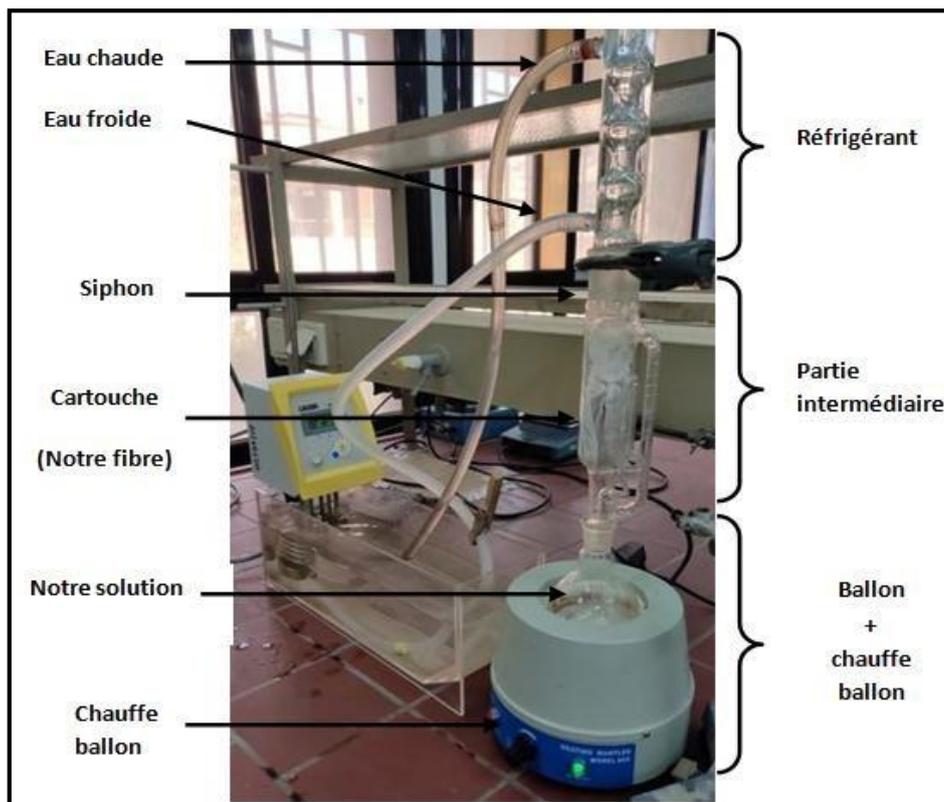


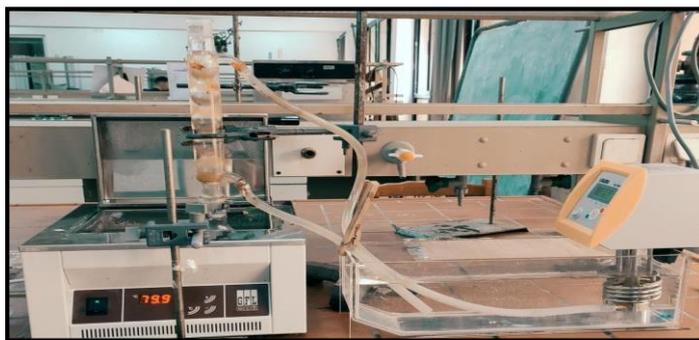
Figure II.2 : Montage de l'étape de dégraissage

Etape 2 : Elimination des Hémicelluloses

Ensuite, il a été traité avec une solution d'hydroxyde de sodium à 3 % en poids à 80°C dans un bain-marie pendant deux heures. Après chaque traitement, la poudre a été filtrée et lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que l'alcalin soit éliminé.

Tableau II.2 : Produit utilisé pour l'élimination de l'hémicellulose.

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	98

**Figure II.3 :** Montage d'élimination de l'hémicellulose**Étape 3 : Blanchiment**

Pour éliminer la lignine, le résidu est blanchi avec une solution composée à parts égales de chlorate de sodium (NaClO_2) / tampon acétate.

- S1 (Solution de chlorure de sodium) : dissoudre NaClO_2 dans 1l d'eau.
- S2 (Solution tampon) : dissoudre NaOH dans d'eau + d'acide acétique + H_2SO_4 .

Le traitement de blanchiment a été effectué à 120 °C pendant 2 h sous agitation magnétique. Après chaque traitement, luffa a été filtré et lavé à l'eau distillée.

Tableau II.3 : Produits utilisés pour le blanchiment.

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Acide Sulfurique	H_2SO_4	98.07	96-98
Acide Acétique	CH_3COOH	60.05	99-100
Hydroxide de Sodium	NaOH	40	98
Chlorate de Sodium	NaClO_2	106.44	98

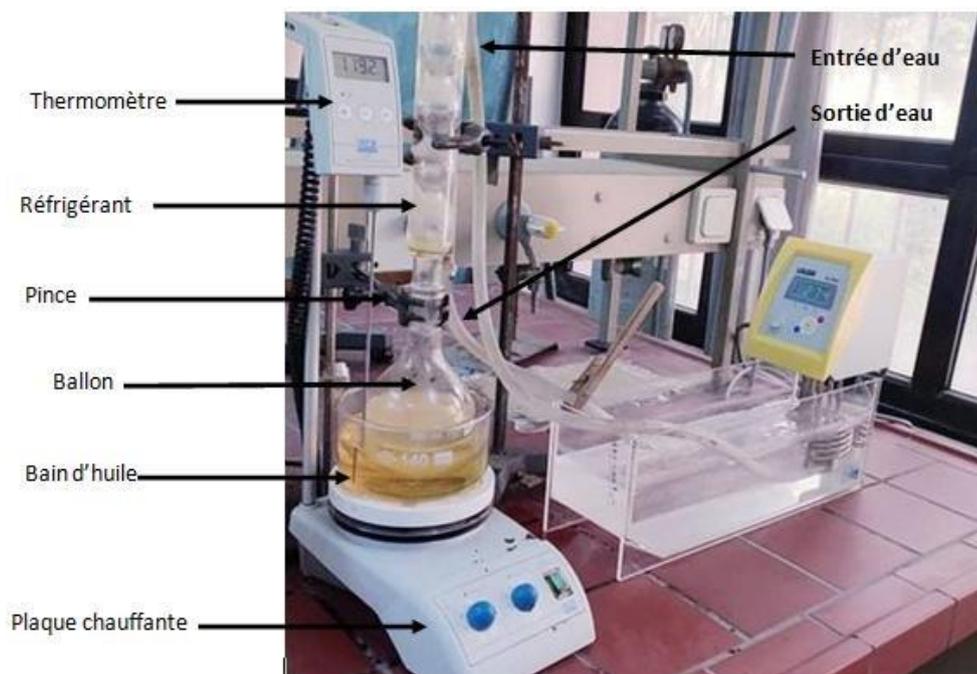


Figure II.4: Montage de blanchiment

- ✓ Après 2h le résidu a été filtré et a été rincé dans un entonnoir Büchner et Après séchage il a été récupéré et a été pesé.

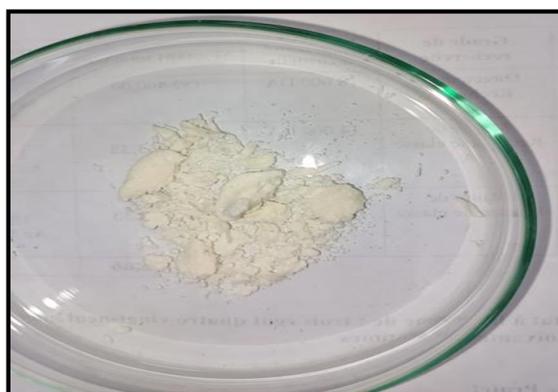


Figure II.5: Produit Final (Cellulose)

II.3. Mise en œuvre

Le mélange est réalisé à l'aide d'un mélangeur de type Brabender, Plasticorder W 50 EHT. La cellulose est préalablement étuvée à 50°C pendant 24h et sous vide. Les différents constituants sont mélangés manuellement puis introduits dans le Brabender pendant 5 min à une température de 170°C et une vitesse de rotation de 50 tr/min. Les caractéristiques du mélangeur interne W 50 EHT sont :

- Volume de la chambre : 55 cm³

- Masse maximale de l'échantillon : 4.4 g

II.4. Techniques de Caractérisations

II.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suivi : Lorsqu'une radiation infrarouge IR traverse l'échantillon, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre de modèle **SHAMADZU FTIR-8400S** piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} et dans la région $4000\text{ à }600\text{ cm}^{-1}$.

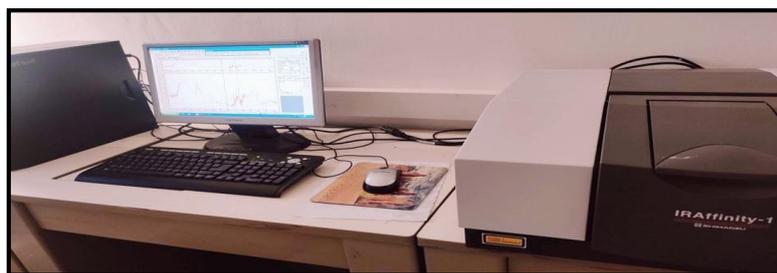


Figure II.6 : Appareil d'analyse IRTF.

Mode opératoire : Pour appliquer cette technique il est nécessaire de mélanger une petite quantité de la farine broyée à un composé transparent dans le domaine spectral étudié ($4000\text{ à }600\text{ cm}^{-1}$) qui est le bromure de potassium (KBr). A l'aide d'une spatule on enlève la pastille du moule et on la place dans un porte échantillon. Et le placé dans l'appareil de la spectroscopie infrarouge.

Tableau II.4 : Produit utilisé pour l'analyse IR

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Bromure de potassium	KBr	119	99

II.4.2. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG/DTG

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes [69].

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un calorimètre DSC-LINSEIS. Les échantillons ont été étudiés sur une gamme de température comprise entre 20 et 700 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/ min.



Figure II.7 : L'appareil d'analyse ATG/DTG.

II.4.3. Diffraction des rayons-X

La Diffraction des Rayons X est une technique d'analyse physico-chimique, qui permet l'identification des cristaux, la détermination de leurs structures atomiques et l'obtention des informations sur la taille et les dimensions des cristallites, ainsi que, la distribution des atomes au sein de la maille [70].

Cette technique est basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, le faisceau de rayons X est diffracté dans des directions spécifiques au cristal étudié. Ce rayon X est un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ , qui va s'interagir avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires $d(hkl)$ où h , k et l sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon la loi de Bragg. Cette loi montre qu'à chaque famille de plans réticulaires

(hkl) est associé à un rayon diffracté tel que : $n\lambda = 2d(hkl) \sin(\theta)$, où n représente l'ordre de la réflexion et θ est l'angle de Bragg.

Pour notre étude, la diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée sous conditions ambiantes sur diffractomètre à rayons X et les intensités ont été mesurées dans le domaine de $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$. La diffraction a été effectuée sur des échantillons finement broyés, répartis uniformément sur un verre de quartz et portés sur le support d'acquisition.

II.4.4. Essais de Choc (IZOD)

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. L'éprouvette, supportée comme une poutre en console verticale, est rompue par un seul choc de percuteur, la ligne de choc étant située à distance fixe du serrage de l'éprouvette, et en cas d'éprouvette entaillée, de l'axe de l'entaille. Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque Ceast, type Resil Impactor avec un marteau de 7,5 Kg. La résilience des éprouvettes sans entailles est exprimée par la relation (1) [71].

$$(1) \quad a_k = \frac{A_k}{b_k \cdot h} \times 10^3 \text{ (KJ / m}^2\text{)}$$

Avec : a_k : Résilience de l'éprouvette sans entaille ; A_k : Energie cinétique pour rompre l'éprouvette sans entaille en joules ; b_k : Largeur restante de l'éprouvette en millimètres ; h : Épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

Chapitre III

Discussions et résultats

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats d'analyses obtenus lors de notre travail.

Dans un premier temps nous allons procéder à l'analyse des échantillons (les fibres et la cellulose) par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), suivi par diffraction des rayons X, ensuite on va faire l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG. Et un teste mécanique pour le matériau composite le choc.

III.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR de la farine de Luffa et de la cellulose extraite sont présentés à la figure III.1.

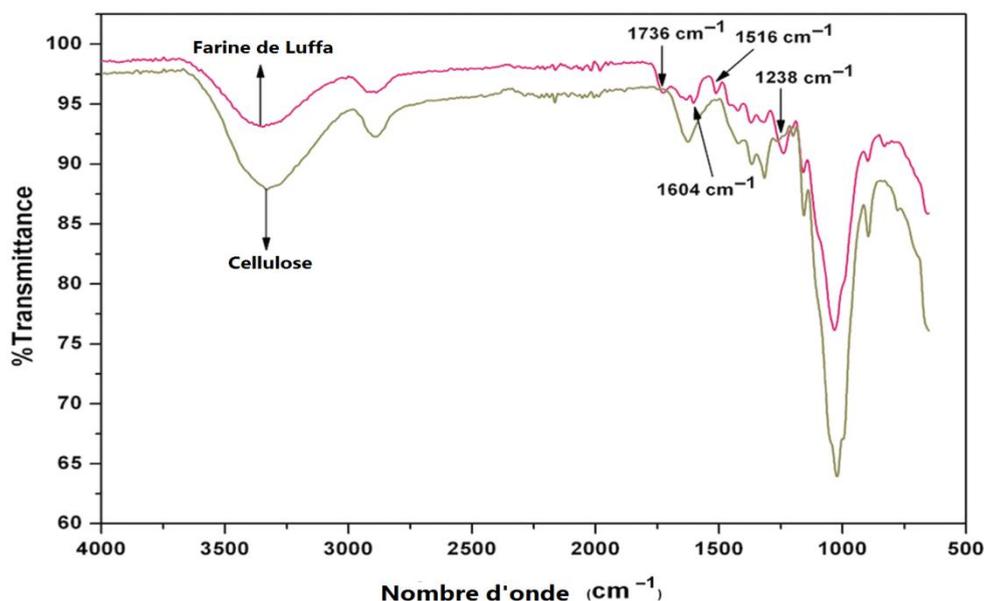


Figure III.1. Spectres FTIR du Luffa et de cellulose extraite.

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans Luffa et dans la Cellulose extraite.

Les spectres présentaient de larges bandes à 3400 et 2890 cm^{-1} qui correspondent à l'étirement des groupes -OH liés à l'hydrogène et des unités méthyle et méthylène C-H étirement absorption à 2890 cm^{-1} [72]. Les bandes d'absorption à 1736 et 1238 cm^{-1} étaient associées à l'étirement C=O du groupe acétyle dans l'hémicellulose [73].

Les bandes d'absorption à 1604 et 1516 cm^{-1} correspondent à l'étirement du cycle aromatique C=C et à la déformation C-H dans les groupes méthyle, méthylène et méthoxyle de la lignine [74].

Tableau III.1 : Nombres d'onde et groupements correspondants extraites des spectres IRTF du Luffa et cellulose extraite

Nombre d'onde (cm^{-1})	Fonction ou groupement chimique
3400	Vibration de la liaison OH de groupement Hydroxyle de lacellulose et hémicellulose.
2890	les vibrations des liaisons C-H du groupe –CH ₂ de la cellulose et de la lignine
1736	vibrations des liaisons CO de hémicellulose.
1604	l'étirement du cycle aromatique C=C de la lignine
1516	la déformation C-H dans les groupes méthyle, méthylène et méthoxyle de la lignine
1238	La vibration de la liaison CO de groupes acétyles de la lignine et de hémicellulose.
1069	vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O de la fibre et de cellulose

Cependant, ces pics ont complètement disparu des spectres de la cellulose extraite. Cela indique l'élimination de la majeure partie de l'hémicellulose et de la lignine au cours du processus de traitement chimique. Tandis que les bandes à 1419, 1372, 1312, 1157, 1026 et 901 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de cisaillement -CH₂, C-H asymétrique, de flexion -OH, C-O antisymétrique, C-O-C vibrations squelettiques du cycle pyranose et vibrations C-H de la cellulose respectivement [75,76].

La bande d'absorption à 1628 cm^{-1} observée dans les spectres est attribuée à l'eau adsorbée [77].

III.2. Diffraction des rayons X

La Figure III.2, représente les spectres de diffraction des Rayons-X (DRX) du Luffa et cellulose extraite.

Comme le montre la figure III.2, nous pouvons voir que le spectre de diffraction des rayons X présente un pic pointu à $2\theta = 22.4^\circ$ correspondent à au plan cristallographique 002 de la cellulose et un pic à $2\theta = 16.5^\circ$ correspond à la diffraction du plan (110) de la cellulose cristalline de type I [78,79].

Par comparaison, le résultat révèle que la cellulose extraite à une cristallinité plus élevée que Luffa. Ces résultats sont attendus et confirment l'élimination de la lignine de la farine de Luffa et que l'hydrolyse dissout la région amorphe dans la cellulose [79,80].

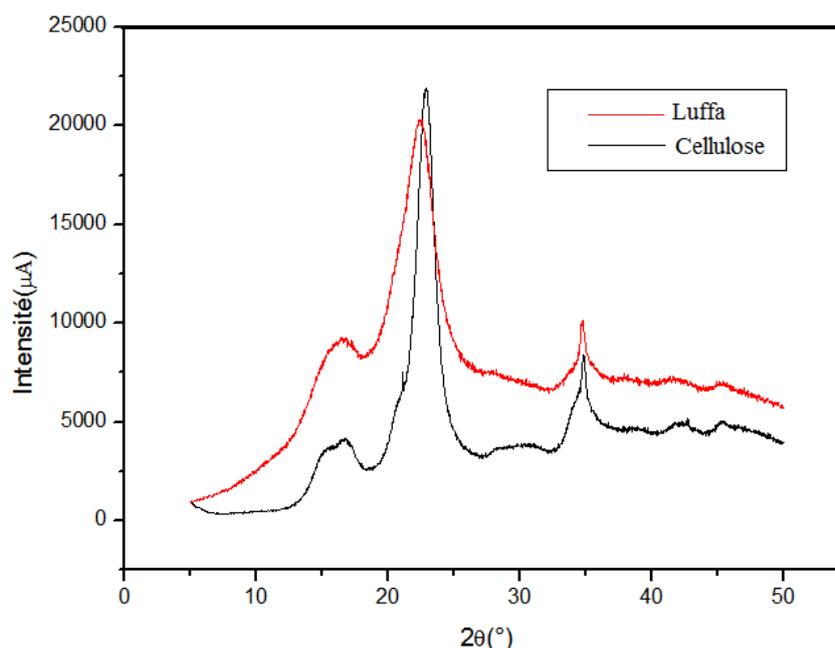


Figure III.2: Diffractogramme de Luffa et la Cellulose extraite

III.3.Caractérisation thermique par l'Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique du Luffa et de la cellulose extraite a été étudiée par la méthode thermogravimétrique. Les thermogrammes représentés à la Figure III.3 (a et b) montrent une perte d'humidité par évaporation de l'ordre de 6.15% pour Luffa dans la plage de 30 à 120°C et faible perte de poids vers 100°C de l'ordre de 5.13 % pour la cellulose extraite (1^{er} pic present dans thermogramme DTG).

Pour Luffa il y a deux étapes de dégradation thermique. La première phase de dégradation thermique survient vers 293°C (2^{ème} pic représenté dans thermogramme DTG) en raison de la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose [81]. La deuxième dégradation est due à la dégradation de la lignine à environ 347°C (3^{ème} pic DTG) [82]. Cependant, la cellulose extraite a montré un comportement de dégradation significativement différent de celui du Luffa, sa dégradation était en une seule étapes [83] vers 323°C.

À ce stade, la cellulose est dégradée en produisant de l'hydrocellulose et du levoglucosan [84]. Le % résidu carbonisé à 700°C du Luffa et de la cellulose extraite ont été respectivement de 15 % et 20 %.

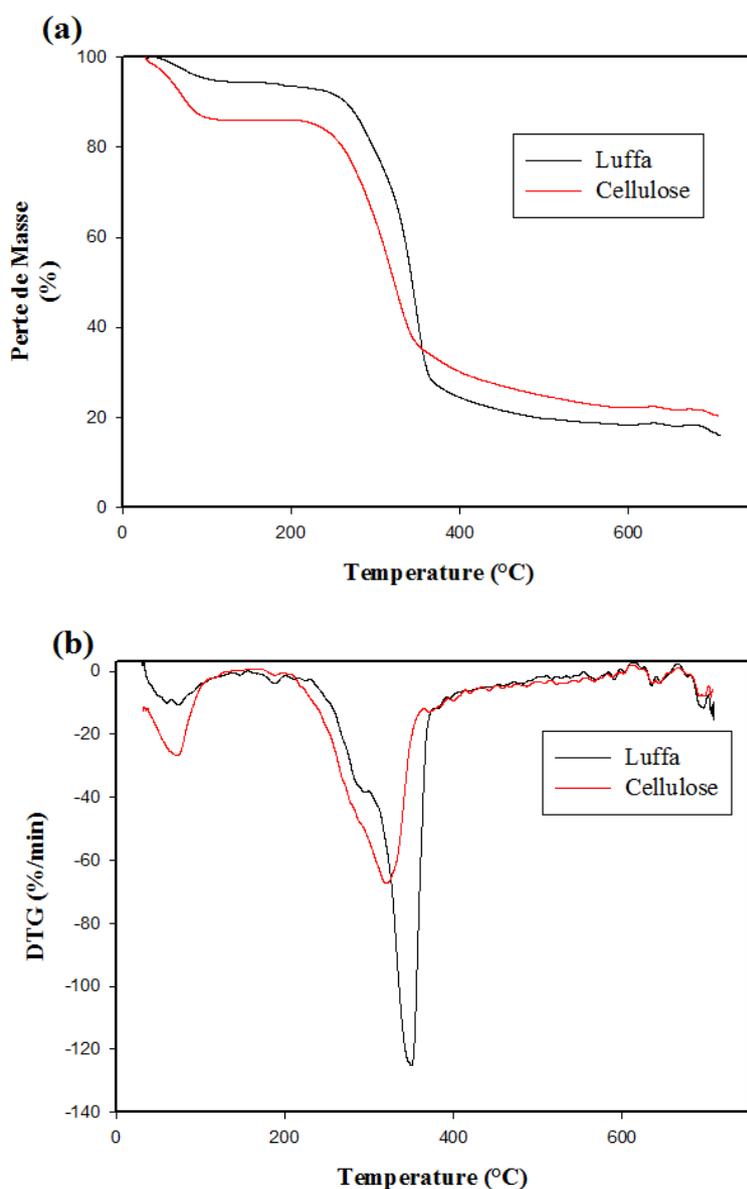


Figure III.3 : Thermogrammes TG (a) et DTG (b) du Luffa et Cellulose extraite

A partir des thermogrammes TG-DTG plusieurs données thermiques ont été traitées et sont résumés dans le tableau 2.

Tableau III. 2. Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons.

Echantillons	T _d (10%) (°C)	T _d (50%) (°C)	T _{max} de décomposition (°C)
Luffa	264.6	334.4	349
Cellulose Extraite	221	338	322

III.4. Test de résistance au choc (IZOD)

Le tableau III.3 représente la résistance au choc (IZOD) de PP vierge et du composite PP/10% cellulose :

Il apparaît clairement, une diminution de la résistance au choc du composite causé probablement par l'agglomération des fibres et une mauvaise adhésion fibre–matrice ce qui fragilise le système et par conséquent diminue sa résilience par rapport au PP vierge.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Kuan et al [85] qui ont conclu que les composites à base de farine de bois ont une faible résistance aux chocs, la farine de bois est une sorte de pâte dure donc l'ajout de cette farine au PEBD réduit la résistance aux chocs du matériau composite.

Tableau III. 3. La résistance au choc de pp vierge et pp/cellulose.

	Résistance choc(KJ/m ²)	Erreur
PP vierge	27.8	1.41
PP/Cellulose	3.3	0.07

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons réalisé une étude sur l'élaboration et la caractérisation de composites à matrice polypropylène chargé de 10% de la cellulose extraite d'une fibre végétale appelée Luffa. Cette dernière a été caractérisée avant et après l'extraction. Nous avons procédé à l'analyse des échantillons (fibres et cellulose) par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG.

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans Luffa et dans la cellulose extraite. Tandis que dans le spectre de la cellulose extraite les pics de l'hémicellulose et de la lignine ont complètement disparu. Cela indique l'élimination de la majeure partie de ces composants au cours du processus de traitement chimique.

Les résultats des diffractogrammes des spectres DRX révèlent que la cellulose extraite à une cristallinité plus élevée que Luffa. Ces résultats sont attendus et confirment l'élimination de l'hémicellulose et la lignine, ceci soutient les résultats de l'IRTF.

Les propriétés thermiques du Luffa et de la cellulose extraite, déterminées par la méthode de thermogravimétrie (ATG / DTG), montrent que la cellulose extraite a un comportement de dégradation significativement différent de celui du Luffa, la dégradation de la cellulose extraite se fait en une seule étape. Par contre luffa a montré deux étapes de dégradations. Les résultats du TGA ont indiqué que la stabilité thermique de la cellulose extraite était supérieure à celle de Luffa en raison de la cristallinité plus élevée de la cellulose extraite par rapport à Luffa.

La seconde partie du travail consiste à élaborer un matériau composite à matrice polypropylène renforcé par la cellulose extraite comme il a été cité précédemment, pour ensuite effectuer un test mécanique (l'essai de choc). Au terme de cette étude et sur la base des résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : Il apparaît clairement, une diminution de la résistance au choc du composite causée probablement par l'agglomération et une mauvaise adhésion fibre-matrice ce qui fragilise le système et par conséquent diminue sa résilience par rapport au PP.

Comme perspective, il sera très intéressant de poursuivre cette étude afin de trouver des d'agents comptabilisants avec différentes concentrations et plusieurs taux de greffage et ce dans

Conclusion générale

le but d'avoir les interactions favorables à l'amélioration des performances finales des composites.

Effectuer une caractérisation structurale par (DRX) des composites.

- [1] Werpy, T., Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004.
- [2] Dutta, S., Wu, L., & Mascal, M. Efficient, metal-free production of succinic acid by oxidation of biomass-derived levulinic acid with hydrogen peroxide. *Green Chemistry*, 17(4), 2335-2338, 2015.
- [3] Guan G, Lu J, Jiang H Preparation, characterization, and physical properties of graphene nanosheets and films obtained from low-temperature expandable graphite. *J Mater Sci* 51:926–936, 2016.
- [4] C. U. Jensen, J. K. Rodriguez Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, and S. B. Iversen, “Fundamentals of Hydrofaction™: Renewable crude oil from woody biomass,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 4, pp. 495–509, Dec. 2017.
- [5] Bouzouita, S., « Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel », thèse de Doctorat., Ecole centrale de Lyon, France, 5 p 2011.
- [6] Prundus G.C. . « Résines époxydes renforcées avec des fibres naturelles » (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 2009
- [7] Bourai K. (2010). « Étude du comportement thermique d'un composite bois-polymère pour une application en rotomoulage », (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 128 p.
- [8] Clyne T.W., Hull D. “An Introduction to Composite Materials, 2e Ed”, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1996.
- [9] Vézeau B « Caractérisation mécanique de composites LMDPE/bois en vue d'une application en rotomoulage » (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 152 p, 2010
- [10] Bourban P-É., Carlsson L., Mercier J.P., Manson, J.-A.E. « Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés », Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 233 p, 2004
- [11] Michaud F. « Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : aptitude au postformage », (thèse de Ph.D.), Université Laval/Université de Bordeaux 1, 256 p. 2003
- [12] MERKHOUI A. « Contribution à l'étude des propriétés et déformations du béton renforcé par les fibres du palmier dattier en climat sec et chaud », mémoire de Magister, Université de Ouargla, 2004,.

- [13] David Sedan; « Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite »; Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 2007.
- [14] Lohani. B.K., Biswas. B., “Examination of the bast fibre of Cannabis sativa, lin (wild variety), The Textile Manufacturer”, p. 329-332, 1953
- [15] KHANAFI KH., « Améliorations Des Propriétés Mécaniques Et Thermiques Du Polypropylène Pigmenté Par Le Dioxyde De Titane : Rôle Du Traitement Thermique » ., Mémoire De Master., université Ferhat Abbas., Sétif-1., pp 60., 2013.
- [16] MOUHOUB A . BEDJAOUI K ., « comptabilisation d’un mélange à base de PP/PEBD par extrusion réactif » ., mémoire d’Ingénieur, génie des polymères, l’université Ferhat Abbas, Sétif-1, pp 92, 2011.
- [17] FARHI R , MOREL C , CHERON J ., « Matières Plastique & Adjuvants » ., Hygiène Et Sécurité. INRS: Institut national de recherche et de sécurité ; pp 232 ., 2006.
- [18] DUVAL C. « Polypropylène » ., Techniques de l’ingénieur., AM3., pp 320., 1991.
- [19] MARC C., « Matières plastiques ., 2 eme édition » ., Dunod., pp 247., 2007.
- [20] DUGUET E, PARIENTE J.L, CONORD P ., « Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en urologie » ., Progrès en urologie., Dunod ., 2005.
- [21] MILES D.C, BRISTON J.H ., « Technologie des polymères » ., Dunod ., 1968.
- [22] GALLANT D.J, BOUCHER B., BALDWIN M., « Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization» ., Carb. Polym ., vol 32 ., pp 177-191 ., 1997.
- [23] FANTANILLE M, VAIRON J.P ., « Macromolécules. In : Plastiques. Paris: Techniques de l’ingénieur » ., AM 3041, pp 8, 1986.
- [24] PABEDINKAS A , CLUET W.R ., BLAKE S.T ., « Process control for Polypropylene degradation during reactive extrusion» ., Poly .Eng.Sci .,vol 29 ., pp 993-998 ., 1998.
- [25] NEMRI R .,« effet de traitement thermomécanique de L’iPP et de L’iPP ramifié chimiquement » ., mémoire de master ., université Ferhat Abbas ., Sétif-1 ., pp 96 ., 2012.
- [26] NORTON D.R, KELLER A.,« The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene », Polymer ., vol 26 .,pp704-710., 1985.
- [27] J. Credou and T. Berthelot, “Cellulose: from biocompatible to bioactive material,” J MaterChem B, vol. 2, no. 30, pp. 4767–4788, 2014.
- [28] S. Eyley and W. Thielemans, “Surface modification of cellulose nanocrystals,” Nanoscale, vol. 6, no. 14, pp. 7764–7779, Jun. 2014.

- [29] M. Bergenstråhle, J. Wohler, M. E. Himmel, and J. W. Brady, "Simulation studies of the insolubility of cellulose," *Carbohydr. Res.*, vol. 345, no. 14, pp. 2060–2066, Sep. 2010.
- [30] "Coopérative Monark." [Online]. Available: <http://coopmonark.com/>. [Accessed: 03-Jun-2018].
- [31] Y. Habibi, L. A. Lucia and O. J. Rojas, "Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications", *Chemical Reviews*, vol. 110, n° 6, 3479 – 3500, 2010.
- [32] Klemm D., Heublein B., Fink H-P. Bonn A. : Cellulose : Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie, International Edition*, 44, 3358–3393 (2005).
- [33] M. Mnuruddin, A. Chowdhury, S.A. Haque, M. Rahman, S.F. Farhad, M. Sarwar jahan and A. Quaiyyum. Extraction and characterization of cellulose micro fibrils from agricultural wastes in an integrated biorefinery initiative *cellulose chem. technol.*, 45 (5-6), 347-354(2011).
- [34] Farm yan yan, Dduduku krishniah, Mariani rajin, Awang bono* Cellulose extraction from palm kernel cake using liquid phase oxidation. *Journal of Engineering Science and Technology* Vol. 4, No. 1 57 –68, 2009.
- [35] George, J., & S N, S., "Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications", *Nanotechnology, Science and Applications*, 45, (2015).
- [36] Salameh Yusra., "Methods of Extracting Cellulosic Material from Olive Pulp", An-Najah National University Faculty of Graduate Studies, Palestine, (2009).
- [37] Kopania, E., WIETECH, J., CIECHANSKA D., "Studies on Isolation of Cellulosic fibres from Waste Plant Biomass", *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, Vol. 20, No.6B(96), 167-172, 2012.
- [38] Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES Fibres de cellulose - Edition : 2011 www.inrs.fr/fichetox Page 2 / 9.
- [39] Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES Fibres de cellulose - Edition : Page 3 / 9, 2011
- [40] Dhyania V, Kumar J, Bhaskar T A comparative study of thermal decomposition kinetics of cellulose, hemicellulose, and lignin. *J Energy Environ Sustain* 9:13–18, 2020.

- [41] Gullón P, Astray G, Gullón B, and Tomasevic I, Lorenzo JM Pomegranate peel assuitable source of high-added value bioactives: tailored functionalized meat products. *Molecules* 25:2859–2877.2020.
- [42] Ferreira J, Esteves B, Cruz-Lopes L, Pereira H, Domingos I Environmental advantages through producing energy from grape stalk pellets instead of wood pellets and other sources. *Int J Environ Stud* 75:812–826.2018.
- [43] Gomez LD, Amalfitano C, Andolfi A, Simister R, Somma S, Ercolano MR, Borrelli C, McQuenn-Mason SJ, Frusciante L, Cuciniello A, Caruso G Valorising faba bean residual biomass: effect of farming system and planting time on the potential for biofuel production. *Biomass Bioenergy*. 107:227–232,2017.
- [44] <https://fr.roquette.com/pharma/solutions/formes-posologiques-orales/medicaments-exciipients-otc/agents-remplissage-liants-diluents>
- [45] (Coffey et al ; 1995 ; de Souza Lima et Borsali, 2004)
- [46] (Fukuzumi et al, 2009)
- [47] D. N.-S. Hon, “Cellulose: a random walk along its historical path,” *Cellulose*, vol. 1, no.1, pp. 1–25, 1994.
- [48] D. Hull and T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [49] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, Eds., *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005.
- [50] S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, “Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 7, pp.1253–1272, Jul. 2009.
- [51] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, and H. M. Zeng, “The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 10, pp. 1437–1447, Aug. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 179–213,2001.

- [52] “File: Cellulose strand.svg — Wikimedia Commons.” [Online]. Available https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_strand.svg?uselang=fr. [Accessed: 11-Jun-2018].
- [53] H.-M. Ng et al., “Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for applications as reinforcing agent in polymers,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 75, pp. 176–200, Jun. 2015. [2]C. U. Jensen, J. K. Rodriguez Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, and S. B. Iversen, “Fundamentals of Hydrofaction™ : Renewable crude oil from woody biomass,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 4, pp. 495–509, Dec. 2017.
- [54] K. Missoum, “Modification chimique de surface de NanoFibrilles de Cellulose (NFC),” *Univ. GRENOBLE*, p. 344, 2006.
- [55] K. Spence, Y. Habibi, and A. Dufresne, “Nanocellulose-Based Composites,” in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, Eds.
- [56] A. Ebringerová, “Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses,”
- [57] *Macromol. Symp.*, vol. 232, no. 1, pp. 1–12, Dec. 2005. A. Abe, K. Dušek, S. Kobayashi, and S. Błazewicz, Eds., *Biopolymers: lignin, proteins, bioactive nanocomposites*. Berlin: Springer, 2010.
- [58] <https://jardinage.ooreka.fr/plante/voir/1070/luffa>.
- [59] O. Akchiche, K. Messaoud Bouregghda, *Esparto Grass (Stipa Tenacissima L.)*, raw
- [60] : W.H. FERREIRA, R.RACHEL, R. KHALILI, J.M.MARIO, FIGUEIRA JUNIOR , CT. ANDRALE, «Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene» *Industrial Crops and Products* 52, 2014
- [61] Y.Laidani ; S.Hanini ; G.Henini, In « valorisation de la luffa cylindrica pour le traitement des eaux chargées en cuivre. Etude de la possibilité de sa régénération par desorption chimique », Vème congrès international sur les Energies renouvelables et l’environnement, Tunisie, Tunisie, novembre, pp 1-8, 2010.
- [62] P-L. Jiang, M-Y. Chien, M-T. Sheu,; Y-Y. Huang,; M-H. Chen ; C-H. Su, ; D-Z. Liu, *Dried fruit of the luffa sponge as a source of chitin for Applications as skin substitutes*. Hindawi publishing corporation *BioMed Research international* April, 1-9, 2014.

- [63] J. Arnott ; luffa sponge gourd. The University of Georgia and Ft. Valley state University, the U.S. Department of Agriculture and counties of the state cooperating.
- [64] Luffa Aegyptica- Luffa. Eponge végétale. Société des gens de lettres-jardinl'encyclopédie 2003.
- [65] Partap. S.: Kumar, A.: Sharma. N. K.: jha. K.K., Luffa cylindrica: An important medicinal plant. Journal product and plant Resource 2012, V .2(1) ,127-134.
- [66] <https://pachamamai.com/blogs/blog/le-luffa-courge-tropicale-aux-fibres-exfoliantes#>: [1] Werpy, T., Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004.
- [67] Partap. S.: Kumar, A.: Sharma. N. K.: jha. K.K., Luffa cylindrica: An important medicinal plant. Journal product and plant Resource 2012, V .2(1) ,127-134.
- [68] L. Klaai, D. Hammiche, A. Boukerrou, V. Pandit, Thermal and Structural Analyses of Extracted Cellulose from Olive Husk. Journal of Materials Today: Proceedings 52 104–107, (2022)
- [69] Guemaz Nora « Préparation et étude de stabilité thermique des polyurethanes » mémoire magistère, L'université Ferhat abbasse » 24 / 05 / 2012.
- [70] C. Duée et al. 'Combined mineralogy and chemistry on drill cores: challenging for on-line-real-time analyses', 4th biennial meeting of The Society for Geology Applied to Mineral Deposits 20-23 Aug. Quebec, Canada, 2017
- [71] A. ARBELAIZ, B. FERNANDEZ, J.A RAMOS, A.RETEGI, R.LIANO-PONTE, I.MONDRAGON, «Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly (3- caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content ». Carbohydrate Polymers, Vol: 64, pp224–232, 2020
- [72] Indran, S., & Edwin Raj, R. (2015). Characterization of new natural cellulosic fiber from cissus quadrangularis stem. Carbohydrate Polymers, 117, 392–399, 2018
- [73] Binoj, J. S., Edwin Raj, R., & Indran, S. (Characterization of industrial discarded fruit wastes (Tamarindus Indica L.) as potential alternate for man-made vitreous fiber in polymer composites. Process Safety and Environmental Protection, 116, 527–534, 2018).

- [74] Chabannes, M., (2018). In situ analysis of lignins in transgenic tobacco reveals a differential impact of individual transformations on the spatial patterns of lignin deposition at the cellular and subcellular levels. *Plant Journal*, 28(3), 271–282 200.
- [75] Bajpai, P. K., Singh, I., & Madaan, J. Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites. *Wear*, 297, 829–840,2013
- [76] Alavudeen, .A comparative study on characterisations of *Cissus quadrangularis* and *Phoenix reclinata* natural fibres. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 34, 269–280,2019
- [77] M. Jabli, N. Tka, K. Ramzi, and T. A. Saleh, “Physicochemical characteristics and dyeing properties of lignin-cellulosic fibers derived from *Nerium oleander*,” *J. Mol. Liq.*, vol. 249, pp.1138–1144, 2018.
- [78] S. Ghasemi, M. Tajvidi, D. W. Bousfield, and D. J. Gardner, “Reinforcement of natural fiber yarns by cellulose nanomaterials: A multi-scale study,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 111, pp. 471–481, 2018.
- [79] Gu H, Gao X, Zhang H, Chen K, Peng L (2020) Fabrication and characterization of cellulose nanoparticles from maize stalk pith via ultrasonic-mediated cationic etherification. *Ultrasonics Sonochemistry* 66: 104932.
- [80] Abdullah NA, Sainorudin MH, Asim N, Mohammad M, AbdKadir NH, Yaakob Z Extraction of Microcrystalline Cellulose from Two Different Agriculture Waste via Chemical Treatment. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing 739: 012017,2020
- [81] Rasheed M, Jawaid M, Parveez B, Zuriyati A, Khan A Morphological, chemical and thermal analysis of cellulose nanocrystals extracted from bamboo fibre. *International Journal of Biological Macromolecules* 160: 183-191,2020
- [82] Lubis R, Wirjosentono B, Septevani Extraction and characterization of cellulose fiber of durian rinds from north sumatera as the raw material for textile fiber. In *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing: 012017,2019
- [83] Paniz OG, Pereira CM, Pacheco BS, Wolke SI, Maron GK, Mansilla A, Carreño NL (2020) Cellulosic material obtained from Antarctic algae biomass. *Cellulose* 27: 113-126.
- [84] Song H, Jia H, Wang Q, Zhao X, Yang G, Zhang M, Ma L A New Environmentally-Friendly System for Extracting Cellulose from Corn Straw: The Low Temperature Laccase System. *Materials* 13: 437,2020

[85] C.F. Kuan, H.C. Kuan, C.C.M. Ma et C.M. Huang. « Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Water-Crosslinked Wood Flour Reinforced Linear Low- Density Polyethylene Composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 1696-1707, 2006