

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

N °denregistrement

Université de Ghardaïa

/.../.../.../.../

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génies des procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

Master

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

Fabrication d'un matériau bio nano composite (PE/Cellulose)

Présenté par :

MEKECHTI Fatiha

TOUIMI Nesrine

Soutenue publiquement le

Devant le jury composé de : 09/06/2026

Dr: HALLALI Naima

MCB

Université Ghardaïa

Président

Dr: TOUAITI Farid

MCA

Université Ghardaïa

Encadrant

Dr: FENNICHE Fares

MCB

Université Ghardaïa

Examineur

Dr: AOUF Mohammed

MCB

Université Ghardaïa

Examineur

Année universitaire : 2025/2026

اهراء

إلى من كانت دعواتها تسبق خطواتي، وترافقتني في كل نجاح وفشل
إلى أمي الغالية، نبغ الحنان الذي لا ينضب، وسرّ القوة والصبر في حياتي،
إلى القلب الذي لا يعرف إلا الحب والعطاء، حفظك الله وأدامك لي نوراً لا ينطفئ.
إلى أبي العزيز، سندي في الدنيا، وقوتي في الحكمة والتضحية، الذي لم يبخل يوماً
بالنصح والدعم، وكان سبباً بعد الله في وصولي إلى هذه المرحلة،
أطال الله في عمره وجزاه عني كل خير.

إلى أخواتي العزيزات شريفة وحفصة، رفيقات الروح والدرب، اللواتي كنّ لي دعماً
نفسياً ومعنوياً في كل لحظة،

أدام الله بيننا المحبة والألفة، وجعل أيامنا مليئة بالفرح والنجاح.

إلى إخوتي الأعزاء إبراهيم، إسماعيل، وبشير، أعمدة القوة في حياتي، ورفاق الطفولة
والذكريات الجميلة،

أسأل الله أن يحفظكم ويجعل مستقبلكم مليئاً بالنجاح والتوفيق.

وإلى ورثة الأنبياء، أهل العلم والرسالة،

الذين حملوا مشعل المعرفة، وساهموا في نشر النور والهداية بين الناس،
فلكم كل التقدير والاحترام.

إلى كل من وقف بجانبني ولو بكلمة طيبة أو دعاء صادق،

أهدي هذا العمل المتواضع، راجيةً من الله أن يجعله بداية طريق للنجاح والتوفيق، وأن
يبارك في كل خطواتي القادمة.

مكشتي فتحة



اهراء

إذا كان للنجاح طعم فأنتم من حلاه، وإذا كان للطريق نور فأنتم مصابيحهم الى من كان دعاؤهم الخفي سر قوتي في كل لحظة ضعف

الى أبي وأمي عماد ظهري ونور دربي إليكما يا من غرستم في حب العلم قبل أن أعرف معناه وسهرتما لأرتاح وتعبتم لأرتقي.

شكرا لأنكما جعلتما من بيتي أول مدرسة ومن حنانكما أول دافع.

الى أخواتي صفاء، مروة، خديجة، رفيقات العمر وسند الأيام الى ضحككن التي كانت تزيع عني تعب الليالي والى وقوفكن بجانبني دون أن أطلب، أنتن العائلة الصغيرة التي أكملتني.

والى ملاكي الصغيرة ابنة أختي وجدان الى ابتسامتك البريئة التي كانت تمنحني طاقة جديدة كلما خارت قواي أهديك هذا العمل عسى أن تكوني يوما ما أفضل مني.

والى صديقتي الغالية خيرة رفيقة الدرب والشدة قبل الفرح شكرا على كل تشجيع وكل كلمة قلتيها لي حين شككت في نفسي.

والى عائلتي الكريمة جميعا الى من جمعتنا المحبة وشد ازرننا الدم والنسب أهدى ثمرة جهدي وسهرتي هذا عرفانا وامتنانا لكم.

فما أنا إلا بكم ولكم ومعكم هذا النجاح لكم قبل أن يكون لي.

تويمي نسرين



2026



Remerciement

الحمد لله رب العالمين حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه الذي بنعمته تتم الصالحات وبتوقيقه وتسديده تم إنجاز هذا العمل فله الشكر أولا وأخرا ظاهرا وباطنا على ما أنعم به من صحة وعافية وعون وتيسير لإتمام هذه المدكرة.

نتقدم بخالص الشكر وعظيم الإمتنان إلى أستاذنا المشرف: **طويطي فريد** على قبوله الإشراف على هذا البحث وعلى ما بذله من وقت وجهد وتوجيه قيم وعلى سعة صدره ونصائحه العلمية التي كانت خير معين لنا طوال مسار إنجاز هذه المدكرة فجزاه الله عنا خير الجزاء.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى الطاقم **اساتدة** قسم هندسة الطرائق على ما قدموه لنا من علم ومعرفة طوال سنوات الدراسة وعلى حرصهم على إيصال المعلومة بكل أمانة وإخلاص.

ونخص بالشكر والتقدير مهندس المخبر: **صديقي عبد الباسط** على المساعدة القيمة وعلى التوجيه العملي داخل المخبر وعلى توفير الظروف المناسبة لإنجاز التجارب بكل دقة.

كما نعبر عن إمتناننا لمسؤولي كلية العلوم الطبيعية والحياة وخص بشكري الأستاذ **بن حمودة هشام** والأستاذ **مولاي عبد الله علي** وعميد الكلية **الدكتور كريمات محمد** على تسهيل وتوفير ما نقص في مخبر كليتنا.

ولا يفوتنا أن نتقدم بجزيل الشكر إلى إطارات وعمال شركة **ALFAPIPE** على حسن الإستقبال وعلى التعاون الكبير الذي وجدناه أثناء فترة التربص وعلى المعلومات التقنية والخبرة الميدانية التي أغنت هذا البحث وأضافت له قيمة تطبيقية ونخص بالذكر:

السيد: **مصطفى حويشيتي**

السيد: **سليمان شريف**

السيد: **عمر بلمختار**

وأخيرا الشكر موصول لكل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل ولو بكلمة تشجيع أو دعاء صادق.

فجزاكم الله جميعا عنا خيرا وجعل هذا العمل خالصا لوجهه الكريم ونافعا لعباده.

الملخص:

تناول هذا العمل تحضير مادة مركبة حيوية نانوية (Bio-nano composite) انطلاقاً من البولي إيثيلين (PE) منخفض الكثافة المدعم بجزيئات السليلوز النانوية المستخلصة من نشارة الخشب. ارتكز الجانب التجريبي على استخلاص السليلوز من مخلفات نشارة الخشب ثم تحويله إلى نانو سليلوز باستعمال التحلل المائي الحمضي، يتم تعديل خاصية محبة الماء السطحية للسليلوز عن طريق الأسئلة لإنشاء مواقع كارهة للماء في (-CO-CH₃) ولتكن أكثر توافقاً كيميائياً داخل عامل التقوية (السليلوز) والمادة الأم (البولي إيثيلين). تليها عملية تحضير المركب الحيوي النانوي من خلال دمج البولي إيثيلين مع نانو السليلوز بنسب مختلفة للحصول على مادة ذات خصائص محسنة. خضعت العينات المحضرة لعدة اختبارات فيزيائية وميكانيكية وحرارية، شملت التحليل الحراري التفاضلي (DSC)، اختبار الشد (Essai de traction) واختبار مؤشر السيولة (MFI)، وذلك بهدف دراسة تأثير إضافة نانو السليلوز على خصائص المادة المركبة. أظهرت النتائج أن إدماج نانو السليلوز المستخلص من نشارة الخشب ساهم في تحسين بعض الخصائص الحرارية والميكانيكية للمركب، مما يجعله مادة واعدة للتطبيقات الصناعية والبيئية.

الكلمات المفتاحية:

البولي إيثيلين (PE)، بلورات السليلوز النانوية (CNC)، المواد المركبة الحيوية النانوية، الأسئلة، الخصائص الميكانيكية والحرارية.

Résumé

Résumé :

Ce travail porte sur la fabrication d'un matériau bio-nano composite à base de polyéthylène (PE) renforcé par des nano cristaux de cellulose (CNC) extraits des déchets de sciure de bois. La démarche expérimentale s'est appuyée sur l'extraction de la cellulose à partir des résidus de bois, suivie de sa transformation en nano cellulose par hydrolyse acide. La surface hydrophilique de cellulose est modifiée par acétylation pour créer des sites hydrophobes ($-\text{CO}-\text{CH}_3$) dans le but d'améliorer la compatibilité chimique entre le renfort (cellulose) et la matrice (polyéthylène). Le matériau bio-nano composite a ensuite été élaboré par incorporation des CNC dans la matrice de polyéthylène selon différentes proportions afin d'améliorer les propriétés du matériau obtenu.

Les échantillons préparés ont été soumis à plusieurs analyses thermiques et mécaniques, notamment la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'essai de traction ainsi que la mesure de l'indice de fluidité chaude (MFI), dans le but d'évaluer l'effet de l'ajout des nano cristaux de cellulose sur les propriétés du composite. Les résultats obtenus ont montré que l'incorporation des CNC extraits de la sciure de bois contribue à l'amélioration de certaines propriétés thermiques et mécaniques du matériau, ce qui ouvre des perspectives prometteuses pour des applications industrielles et environnementales.

Mots-clés :

Polyéthylène (PE), nano cristaux de cellulose (CNC), matériau bio-nano composite, acétylation, Propriétés mécanique et thermique.

Abstract

Abstract:

This work focuses on the fabrication of a bio nanocomposite material based on polyethylene (PE) reinforced with cellulose nanocrystals (CNC) extracted from wood sawdust waste. The experimental approach involved the extraction of cellulose from wood residues followed by its conversion into nano cellulose through acid hydrolysis. The surface hydrophilicity of cellulose is modified by acetylation to create hydrophobic sites (-CO-CH₃) in the but the most compatibility chemistry inside the reinforcement agent (cellulose) and the matrix (polyethylene). The bio nanocomposite material was then prepared by incorporating CNC into the polyethylene matrix at different ratios in order to improve the properties of the resulting material.

The prepared samples were subjected to several thermal and mechanical analyses, including Differential Scanning Calorimetry (DSC), tensile testing, and Melt Flow Index (MFI) measurements, in order to evaluate the effect of cellulose nanocrystals on the composite properties. The obtained results showed that the incorporation of CNC extracted from sawdust contributes to the improvement of certain thermal and mechanical properties of the material, making it a promising candidate for industrial and environmental applications.

Keywords:

Polyethylene (PE), cellulose nanocrystals (CNC), bio nanocomposite material, acetylation, mechanical and thermal properties.

Liste des abbreviations

CNC	nano cristaux de cellulose
PE	Polyéthylène
AC	Acétate de cellulose
Nano AC	Acétate de nano cellulose
PEHD	Polyéthylène haute densité
PEBD	Polyéthylène base densité
E	Module d'élasticité
UV-visible	ultraviolet –visible spectrophotomètre
DSC	Differential scanning calorimetry

Liste des Figures

Liste des Figures :

Figure I.01 : Réaction de polymérisation	13
Figure I.02 : Réaction de polyaddition.....	14
Figure I.03 : Les structures chimiques des principaux nylon.....	18
Figure I.04 : Schéma illustratif d'un matériau composite.....	20
Figure I.05 : Classification des fibres naturelles.....	21
Figure I.06 : La structure chimique de la cellulose.....	23
Figure II.01 : Sciure de bois.....	28
Figure II.02 : Broyage de sciure de bois	29
Figure II.03 : Tamisage de sciure de bois.....	29
Figure II.04 : Trempage de bois dans l'eau chaude.	30
Figure II.05 : Traitement acide (H Cl.85).....	30
Figure II.06 : Traitement alcaline NaOH.....	31
Figure II.07 : Cellulose extraite et séchée.	31
Figure II.08 : Préparation de nanocellulose	32
Figure II.09 : Produit finie (nano-cellulose).....	32
Figure II.10 : Cellulose brut.	33
Figure II.11 : Solution de l'acide acétique et la cellulose.....	34
Figure II.12 : L'ajout du mélange acétylant	34
Figure II.13 : Après l'ajout d'anhydride acide le couleur change.....	35
Figure II.14 : Complete la réaction par l'ajout L'eau distillé	35
Figure II.15 : La séparation de la cellulose traite(acétate).....	35
Figure II.16 : Préparation de quantité PE(20g).....	36
Figure II.17 : Dissolution de PE dans l'xylène à120 °C.....	36
Figure II.18 : Mise en moule du mélange.....	37
Figure II.19 : Produit final 01.....	37

Figure II.20: Produit final 02.....	38
Figure II.21: Produit final 03.....	38
Figure II.22: L'appareille de traction.....	38
Figure II .23 : L'appareille d'UV-Visible.....	39
Figure II .24: L'appareille de la DSC.....	40
Figure II .25 : L'appareille de MFI.....	40
Figure II . 26 : L'appareille de la Centrifuge.....	41
Figure III.01 : Effet des proportions et des dimensions de la cellulose et de la nano cellulose (AC et Nano AC)	45
Figure III.02: Effet de l'incorporation de AC et AC-N sur le module d'élasticité et la contrainte de traction du PE.....	45
Figure III.03 : L'allongement maximal des différent composites.....	47
Figure III.04 : L'indice de fluidité des échantillons nano cellulose traiter.....	48

Table des matières

Liste des Tableaux :

Tableau I.01: Tableau présent la différence entre polyaddition et polycondensation.....	14
Tableau I.02: Les principaux thermoplastique.....	15
Tableau I.03: Etude comparative entre les nylons.....	18
Tableau I.04: Teneur en cellulose de différentes espèces végétales.....	23
Tableau II.01: les matériaux utiliser.....	27
Tableau II.02: Les matériaux utiliser	33
Tableau III .01 : Tableau d'identification par UV-visible	43

Table des matières

الاهداء.....	I
Remerciement.....	II
الملخص.....	01
Résumé	02
Abstract.....	03
Liste des abréviations.....	04
Liste des Figures.....	04
Liste des Tableaux	08
Introduction générale.....	09

Chapitre I : partie théorique.

Introduction.....	12
I.01. Notions de base sur les polymères	12
➤ Réaction d'addition.....	13
➤ Réaction de condensation.....	13
I.02. Classification des Polymères	15
➤ Tthermoplastiques.....	15
➤ Exemples des Polymères industriels.....	16
➤ Polyamides.....	17
I.03. Polyéthylènes.....	18
I .04. Les Composite a base des polymères	19
➤ L'agent de renforcement.....	20
➤ Fibres.....	20
➤ Particules.....	21
II. Cellulose.....	22
➤ Notion de base sur la Cellulose.....	22
➤ Propriétés et caractéristiques de la Cellulose.....	23
➤ Les applications de la Cellulose.....	25
• Industrie agroalimentaire.....	25
• Industrie textile et des détergents.....	25
• Industrie papetière.....	25
• Nutrition animale.....	26

• Industrie thérapeutique.....	26
--------------------------------	----

Chapitre II.: partie expérimentale.

II.1. Introduction	27
II. 2. Les objectives de cette étude	27
II.3. Matériaux.....	27
II.4. Méthodes.....	28
➤ Préparation de la cellulose.....	28
➤ Synthèse d'acétate de cellulose (CA).....	32
➤ Préparation de polyéthylène (PE).....	36
II.5. Équipements et Caractérisations.....	38
➤ L'essais de traction	38
➤ Spectromètre UV-Visible (UviLine 9400C).....	39
➤ La calorimétrie différentielle à balayage (DSC 3500 Sirius)	39
➤ Indice de Fluidité MFI (FLUIDIMETRE CRV/FD01).....	40
➤ Centrifuge (SIGMA 3-30KS).....	41

Chapitre III : Résultats et Discussion.

III.1. Introduction	43
III.2. Caractérisation par UV spectroscopie.....	43
III.3. Propriétés Thermique par DSC	45
➤ Discussion de la figure III.01.....	45
III.4. Les propriétés Mécaniques.....	45
➤ Discussion de la Figure III.02.....	46
III.5. Déformation mécanique.....	46
➤ Discussion de la Figure III.03.....	47
III.6. Propriétés au Fusion.....	47
➤ Discussion de la Figure III.04.....	48

Conclusion générale.....	53
---------------------------------	-----------

Référence	53
------------------------	-----------

Annexes	59
----------------------	-----------

Introduction générale

Introduction générale :

Dans le contexte mondial actuel marqué par une transition vers des technologies plus durables et respectueuses de l'environnement, le développement des matériaux composites bio sourcés constitue une alternative prometteuse aux matériaux conventionnels, en raison de leurs performances satisfaisantes et de leur contribution à la réduction de l'impact environnemental associé aux matériaux traditionnels [01].

Ces matériaux, issus de ressources renouvelables, combinent les propriétés des polymères avec celles des renforts nano structurés d'origine naturelle, permettant ainsi d'atteindre des performances élevées sur les plans mécanique, thermique et électrique, tout en réduisant l'impact environnemental. Les matériaux polymériques renforcés par la nano cellulose constituent ainsi une alternative durable et prometteuse aux matériaux conventionnels. [02]

Les nano cristaux de cellulose (CNC) se caractérisent par une rigidité élevée, une surface chimiquement active ainsi qu'une bonne compatibilité avec quelques polymères, Ces propriétés leur permettent d'améliorer significativement les performances mécaniques des matériaux composites dans lesquels ils sont incorporés, en particulier lorsqu'ils sont utilisés comme phase de renforcement nanométrique au sein de matrices polymères [03].

L'incorporation des renforts dans les nano composites a pour objectif principal l'amélioration des propriétés mécaniques, notamment la rigidité, la résistance à la rupture et la dureté. Elle permet également d'optimiser d'autres propriétés physiques, telles que la résistance au feu et à l'usure, ainsi que la stabilité thermique, en maintenant les performances mécaniques à des températures élevées, sans oublier l'amélioration des propriétés électriques [04]. Par ailleurs, les renforts recherchés doivent présenter une faible masse volumique, une bonne compatibilité avec la matrice polymère, ainsi qu'une facilité de mise en œuvre et de transformation.

L'objectif principal de cette étude est d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du polyéthylène par l'incorporation du nano cellulose. Sachant que ces deux matériaux ont une chimie de surface défèrent car le polymère comme un hydrocarbure a une surface hydrophobique tandis que la cellulose comme un bio polymère a une surface hydrophilique. La modification de la surface de cellulose par acétylation a été utiliser pour améliorer la

compatibilité chimique et produire un matériau Bio-nano composite utiles avec des bonnes caractéristiques.

Afin d'atteindre cet objectif, ce travail est structuré en trois chapitres :

Chapitre 1 (Partie théorique) :

Ce chapitre présente le cadre théorique de l'étude, incluant présentation des matériaux utilisés comme le polyéthylène et la nano cellulose, ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques.

Chapitre 02 (partie expérimental) :

Ce chapitre est consacré à la méthodologie expérimentale, comprenant les méthodes de préparation des échantillons, les techniques d'incorporation du polyéthylène avec la nano cellulose, le traitement de cellulose, ainsi que le matériel et les essais de laboratoire utilisés.

Chapitre 03 (résultats et discussion):

Les résultats obtenus à partir des tests mécaniques et thermiques, suivis ce chapitre présente de leur analyse.

Chapitre I :

Partie Théorique

I.1.Introduction

Le concept de polymère est apparu grâce aux travaux du chimiste allemand Hermann Staudinger en 1920, qui a montré que ces matériaux sont constitués de macromolécules (long chaines) résultant de l'assemblage d'un grand nombre d'unités simples appelées monomères par des liaisons covalentes, ce qui a posé les fondations de la chimie des polymères. Le domaine des polymères a connu, au cours des dernières décennies, une grande saute de développement en raison de la possibilité de contrôler leur structure moléculaire et leur composition chimique, ce qui permet d'adapter leurs propriétés physiques et chimiques en fonction de la nature des monomères utilisés et du mécanisme de polymérisation. Les matériaux polymères se distinguent également par la possibilité d'y incorporer des additifs chimiques ou de former des matériaux composites afin d'améliorer leur résistance chimique et thermique ainsi que leur stabilité structurale.

Par ailleurs, les polymères occupent une place essentielle dans l'industrie chimique en raison de la facilité de leur synthèse par différentes réactions de polymérisation telles que la polymérisation par addition ou par condensation, ainsi que de leur aptitude au façonnage et à la modification chimique. Comparés à certains matériaux traditionnels, ils présentent une réactivité plus faible vis-à-vis du milieu extérieur et un coût de production plus réduit, ce qui les rend adaptés à de nombreuses applications industrielles.

I.2.Notions de base sur les polymères

Le terme polymère provient du grec *polus* signifiant « plusieurs » et *meros* signifiant « partie », ce qui indique qu'il est constitué de plusieurs unités. Les polymères, ou macromolécules, sont des substances chimiques de masse molaire élevée, formées par un grand nombre d'unités élémentaires répétitives appelées « monomère ». Ce terme vient du grec *mono* signifiant « seul » et *meros* signifiant « partie ». Il désigne une molécule unique qui peut se lier à d'autres molécules similaires par des liaisons covalentes pour former des structures plus grandes. Ces unités répétitives peuvent être identiques du point de vue chimique, auquel cas le polymère est dit homopolymère (Homopolymère), ou différentes entre elles, on parle alors de copolymère (Copolymère). Les unités structurales sont reliées entre elles par des liaisons covalentes fortes constituant la chaîne polymérique ou macromolécule [05,07].

Les polymères pouvant être classés selon leur origine comme naturels, artificiels ou synthétique. Les polymères naturels proviennent soit du règne végétal, soit du règne animal. Parmi eux, on retrouve notamment les polysaccharides tels que la cellulose et l'amidon, ainsi que le caoutchouc naturel, et d'autres substances similaires. La transformation chimique de polymères naturels afin de modifier certaines de leurs propriétés produit les polymères artificiels comme les esters de cellulose, également la nitrocellulose ou l'acétate de cellulose qui ont toujours eu une importance économique notable.

Les polymères synthétiques sont entièrement conçus par la polymérisation de molécules monomères. Leur diversité est très large, et ce sont principalement ces polymères qui sont étudiés et utilisés dans les procédés technologiques [08]. Le terme « polymérisation » désigne le processus par lequel de petites molécules appelées monomères se combinent pour former de longues chaînes polymériques. Chaque monomère est d'abord isolé, puis il se lie à d'autres monomères de même nature ou de nature différente au cours d'une réaction chimique appelée réaction de polymérisation (Figure I. 01).

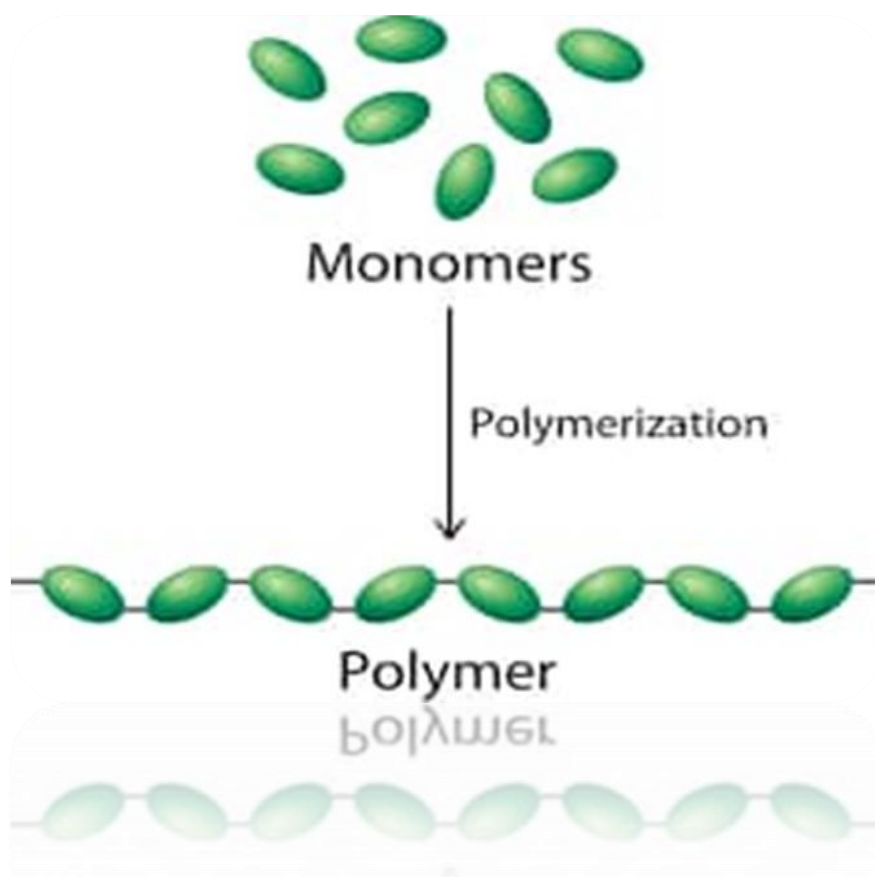


Figure I.01 : réaction de polymérisation

On distingue deux principaux types de réactions de polymérisation [09] :

- **Réaction d'addition**

Les polymères d'addition se forment à partir de réactions en chaîne déclenchées par des centres actifs apparus dans le milieu réactionnel. Un site actif se crée à l'extrémité de la chaîne polymérique en cours de formation, ce qui permet la poursuite de la réaction. Dès que cette espèce réactive est générée, la formation d'un grand nombre de liaisons successives devient possible, conduisant à l'allongement continu de la chaîne (Figure I.02).

La polymérisation peut se produire par quatre différents mécanismes selon la nature du site actif impliqué dans la réaction comme :

1. Un électron célibataire : à l'origine de la polymérisation radicalaire.
2. Une charge positive : responsable de la polymérisation cationique.
3. Une charge négative : qui déclenche la polymérisation anionique.

Par ailleurs, un quatrième mode particulier, appelé polymérisation par coordination, permet également d'initier la formation des polymères.

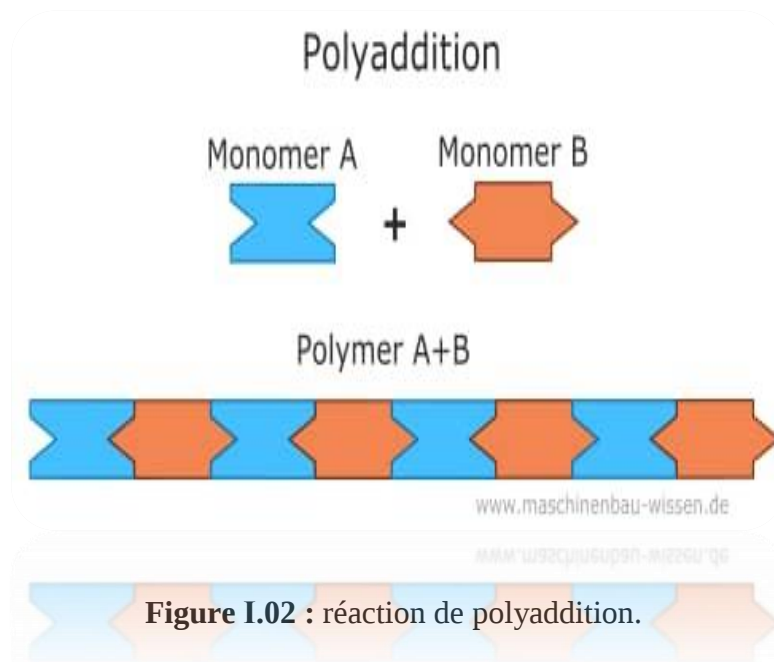


Figure I.02 : réaction de polyaddition.

• Réaction de condensation

Les polymères issus des réactions de condensation se forment généralement par une réaction progressive entre des groupes chimiques réactifs présents dans les molécules. Au cours de ce processus, le polymère se constitue avec l'élimination d'une petite molécule comme sous-produit telle que l'eau dans l'exemple de la synthèse du polyester [10].

Les différences majeures entre ces deux méthodes chimiques de synthèse de polymères sont présentées dans le tableau I.01.

Tableau I.01 : Tableau présent la différence entre polyaddition et polycondensation [11].

Polyaddition	Polycondensation
Les monomères doivent avoir une double ou triple liaison.	Les monomères doivent avoir deux groupes fonctionnels similaires ou différents.

Chapitre I

Il n'y a aucun sous-produit.	Il y a des sous-produits tels que l'ammoniac, l'eau et HCl
L'addition des monomères entraîne directement la formation du polymère.	La réaction de condensation entre les monomères entraîne la formation du polymère avec production de sous-produits.
La masse molaire du polymère obtenu est un multiple de la masse molaire du monomère	La masse molaire du polymère obtenu n'est pas un multiple de la masse molaire du monomère.
Des acides ou bases de Lewis, des initiateurs radicaux sont utilisés comme catalyseurs.	Différentes molécules sont utilisées comme catalyseurs dans le processus de polymérisation par condensation.
Exemples courants : PVC, polyéthylène, Téflon.	Exemples courants : nylon, bakélite, silicone

I.3. Classification des Polymères

Les polymères peuvent être classés en plusieurs types selon leur caractéristiques, Structure (architecture moléculaire), propriétés, ou utilisation. Selon la mise en forme des polymères ils peuvent être classés comme thermoplastiques ou thermodurcissable (thermoset). Chaque classe a ses avantages et inconvénients.

I.3.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des matériaux plastiques qui peuvent être facilement formés car ils se ramollissent lorsqu'ils sont chauffés et retrouvent leur rigidité en refroidissant, tout en conservant la forme souhaitée. Cette propriété les rend très pratiques pour le moulage et le recyclage. Il existe de nombreux types de thermoplastiques aux propriétés variées. En général, leur température de transition se situe entre 100° et 300° comme indique le tableau I.02, mais leur résistance aux hautes températures est limitée, et peu d'entre eux supportent plus de 250°. Il faut également tenir compte de leur coefficient de dilatation thermique lors de leur utilisation. La plupart de ces matériaux sont résistants aux acides et aux bases, tandis que seuls quelques-uns peuvent résister aux solvants. Ils possèdent aussi une faible conductivité thermique et électrique. Enfin, la température influence leurs propriétés mécaniques, il faut donc être prudent face au risque de fluage lorsqu'ils sont utilisés à des températures élevées [12].

Tableau I.02 : les principaux thermoplastiques utilisés en plasturgie [13]

Abrév.	Nom	Température de fusion	T _{maxi} d'usage (°C)	Module E (GPa)
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène	105-120	70-85	2.5
PA-6	Polymides (polycaprolactame)	215	85	1
PA-6.6	Polyamides (polyhexaméthylène adipamide)	260	90	1.5
PC	Polycarbonate	220-250	120	2.4

Chapitre I

PE-HD	Polyéthylène à haute densité	124-135	90	0.8-1.2
PE-LD	Polyéthylène à basse densité	100-125	70	0.15-0.3
PET amorphe	Polyéthylène tétraphtalate	255	100	2.7
PET cristallin	Polyéthylène téréphthalate	260	100	4.1
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle	130-140	60-90	3
PP	Polypropylène	165	100	1.3
PS cristal	Polystyrène	100	60	3.2
PVC rigide	Chlorure de polyvinyle	100-120	65	2.4

Parmi les avantages déterminants de cette classe des polymères on peut citer :

- La possibilité d'être refondus et remodelés à de nombreuses reprises sans altérer leurs propriétés.
- La résistent à l'humidité, aux parasites et aux moisissures (sauf pour les polyamides).
- La disponibilité dans une très large gamme de couleurs.

Au même temps ces matériaux présentent des inconvénients comme :

- Présentent un fluage important et un coefficient de dilatation linéaire élevé, ce qui entraîne un retrait significatif lors du moulage.
- Combustibles et sensibles aux rayons ultraviolets.
- Accumulent facilement des charges électrostatiques, attirant la poussière.

Les thermoplastiques pouvant être aussi classés selon leurs caractéristiques en 3 catégories comme :

- Thermoplastiques de grande diffusion qui représentent à eux seuls 70 à 80 % de l'ensemble des plastiques utilisés. Cette famille inclue les polyoléfinés (polyéthylène, polypropylène), polystyrène et PVC (polychlorure de vinyle).
- Thermoplastiques techniques comme les polyamides ; proches du nylon textile, sont les plus couramment utilisés dans ce groupe. Ils sont connus par ces diversités (nombreuses variantes), bonnes propriétés mécaniques et bonne résistance aux températures.
- Thermoplastiques hautes performances qu'ils sont les plus coûteux mais se distinguent par leur résistance à la chaleur et leurs excellentes propriétés électriques. Ils sont très résistants presque à tous les agents chimiques, ne vieillissent pas, ne s'enflamment pas, et présentent de bonnes propriétés de frottement [14]. Cette famille inclue les résines fluorées (PTFE, PCTFE, PVDF).

I.3.1.1. Exemples des Polymères industriels

Parmi des millions des polymères il existe ces qui ont forgé des positions importantes dans le cycle de notre civilisation due à ces caractéristiques uniques et à la contribution au bien être des humains. Deux polymères issus de différentes familles apparaissent le plus intéressants à connaître ; les polyamides et les polyéthylènes.

I.3.1.1.1. Polyamides

Les polyamides sont classés parmi les familles de polymères caractérisées par la formule chimique générale :

$\text{NH}-(\text{X})_i-\text{NH}-\text{CO}-(\text{X})_j-\text{CO}$, où X représente le groupement $-\text{CH}_2-$ dans les polyamides aliphatiques, tandis qu'il correspond à une structure cyclique aromatique dans les polyamides aromatiques. Ces polymères contiennent des liaisons amide ($-\text{NH}-\text{CO}-$) qui assurent la liaison entre les unités répétitives au sein de la chaîne macromoléculaire, leur conférant ainsi des propriétés mécaniques et chimiques remarquables. Depuis leur découverte par Carothers et ses collaborateurs au début des années 1930, les polyamides ont acquis une importance considérable dans le domaine industriel, où ils figurent parmi les polymères les plus utilisés. Leur brevet a été déposé et ils ont été commercialisés par la société DuPont sous l'appellation « nylon ». Les polyamides aliphatiques comptent parmi les premiers polymères synthétiques développés [15].

La nomenclature des polyamides aliphatiques linéaires dépend de leur voie de synthèse. Ils peuvent être obtenus principalement par trois procédés : la polycondensation entre un acide dicarboxylique et une diamine selon le système AABB, la polymérisation par ouverture de cycle des lactames, ou encore la polycondensation des acides aminés de type ω selon le système AB. Les lettres A et B correspondent respectivement aux fonctions amine et acide. Dans le système AABB, une diamine comportant n atomes de carbone réagit avec un diacide comportant m atomes de carbone, conduisant à la formation d'une chaîne de polyamide de type PA nm, selon la structure générale suivante :



Les polyamides ont connu une évolution historique progressive et importante, dont les principales étapes peuvent être résumées comme suit :

- 1889 : première synthèse du poly(ϵ -caprolactame).
- 1936 : aux États-Unis, W.H. Carothers prépare le PA 6,6.
- 1937 : première application industrielle des polyamides.
- 1937 : dépôt du brevet du PA 6 en Allemagne.
- 1938 : en France, synthèse de l'acide 11-amino-undécanoïque par J. Zeltner et M. Genas.
- 1941 : début de l'industrialisation des PA 6 et PA 6,6.
- 1951 : commercialisation du PA 11.

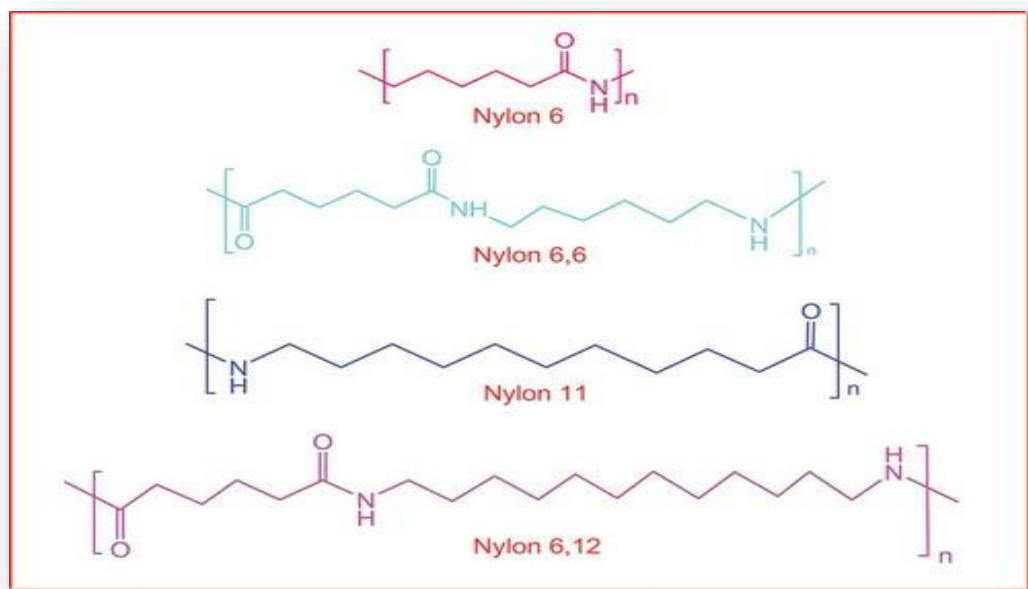
Depuis lors, le développement de nouvelles familles et grades de polyamides s'est poursuivi afin de répondre aux exigences des applications industrielles, notamment les nylons tels que le PA12,12 et PA 6,12 ainsi que le plus connue PA 6,6 [16] présenter au Figure I.03. La nomenclature des **Nylons** repose sur un système de numérotation indiquant le nombre d'atomes de carbone présents dans les monomères. Lorsqu'ils sont issus d'une diamine et d'un acide dicarboxylique, le premier chiffre correspond au nombre d'atomes de carbone de la diamine, tandis que le second correspond à celui de l'acide. On distingue notamment le nylon 6,6, le nylon 6,12 et le nylon 12,12, dont les différences structurales entraînent des variations de propriétés. Les polyamides ont été étudiés à la fin des années 1920 par W. H. Carothers, ce qui a conduit au développement des premiers polymères synthétiques industriels. Ils ont ensuite été transformés en fibres et en matériaux techniques variés.

Chapitre I

Ils sont utilisés dans plusieurs domaines, notamment le textile, l'industrie automobile, les plastiques techniques, ainsi que les fibres et les films.

Leurs propriétés dépendent de leur structure :

Chaînes courtes ayant une rigidité élevée ainsi que la résistance à la chaleur



Chaînes longues : plus flexibles, meilleure résistance chimique et faible absorption d'eau

Figure I.03 : les structures chimiques des principaux nylons.

Enfin, leurs performances (indiquer au Tableau I.03) peuvent être améliorées par l'ajout d'additifs tels que les fibres de verre (augmentation de la rigidité), les élastomères (amélioration de la résistance aux chocs) et les charges minérales (stabilité dimensionnelle accrue) [17].

Tableau I.03 : Comparaison entre les caractéristiques des différents types des nylons [18].

Propriété	PA6.6	PA6.12	PA12.12
Structure chimique	Diamine C6+diacideC6	Diamine C6 + diacide C12	Diamine C12 + diacide C12
Cristallinité	Elevé	Moyenne	Faible à moyenne
Température de fusion	Elevé (~260 °C)	Moyenne (~210–220 °C)	Plus basse (~175–190 °C)
Absorption d'eau	Élevée	Moyenne	Faible
Résistance mécanique	Très élevée	Bonne	Moyenne
Résistance chimique	Bonne	Très bonne	Excellente
Stabilité dimensionnelle	Moyenne	Bonne	Très bonne
Flexibilité	Faible	Moyenne	Elevée

I.3.1.1.2. Polyéthylènes

Le polyéthylène est obtenu par la réaction de polymérisation de l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), ce qui conduit à la formation de longues chaînes polymères de formule générale : $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$. Ce

Polymère appartient à la famille des polyoléfines, des composés organiques constitués uniquement de carbone et d'hydrogène, représentés par une formule chimique de type $(CH_2)_n$. Selon la densité, le polyéthylène est classé en deux types :

Polyéthylène haute densité (PEHD / HDPE) ayant une densité supérieure à $0,94 \text{ g/cm}^3$ [19], souvent désigné comme « polyéthylène basse pression », est obtenu par polymérisation dans des conditions moins contraignantes que celles utilisées pour le PEBD. Ce procédé s'effectue à une pression inférieure à 50 bars et à une température avoisinante 100°C . Il se caractérise par une densité d'environ $0,96 \text{ g/cm}^3$ et un fort taux de cristallinité pouvant atteindre 93 %. Sa température de fusion est comprise entre 130°C et 145°C . Cette forte densité est liée à la structure linéaire et à l'agencement ordonné de ses chaînes moléculaires

Polyéthylène basse densité (PEBD / LDPE) ayant une densité comprise entre $0,92$ et $0,94 \text{ g/cm}^3$. PEBD est un polymère présentant une structure ramifiée, composée de chaînes courtes et longues. Il est synthétisé par polymérisation radicalaire sous haute pression [20]. Il existe une classe spéciale de PEBD nommée le Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) qu'il est issu de la copolymérisation de l'éthylène avec diverses oléfines, notamment le butène-1, l'hexène-1, l'octène-1 et le tétraméthyl-4-pentène-1. Cette réaction se déroule sous une pression inférieure à 10^7 Pa , en présence de catalyseurs de type Ziegler ou Phillips. Les propriétés obtenues sont similaires à celles du PEBD classique, avec une densité comprise entre $0,90$ et $0,94 \text{ g/cm}^3$ et une température de fusion allant de 115°C à 128°C .

Les polyéthylènes ont des propriétés qui dépendent premièrement de la structure et de l'architecture des chaînes qui les forme. Par exemple l'existence des domaines cristallins offre au polymère des résistances contre l'environnement et au vieillissement. Les propriétés thermiques généralement dépendent fortement sur la densité car la température de fusion du polyéthylène dépend fortement de sa densité, elle-même liée à la cristallinité. Ainsi, elle varie de 105 à 115°C pour les PE-BDR, et de 115 à 125°C pour les polyéthylènes de structure linéaire (PE-L) [21]. Concernant les propriétés chimiques Les polyéthylènes se distinguent par leur grande inertie chimique :

- Ils résistent efficacement aux milieux acides, basiques ainsi qu'aux solutions salines.
- Ils sont totalement insolubles dans l'eau, y compris sous forme de films minces.
- Ils peuvent présenter une sensibilité à la fissuration sous contrainte en présence d'agents tels que les détergents, les alcools ou les savons.

Leur sensibilité aux rayonnements UV en présence d'oxygène impose l'incorporation d'additifs stabilisants, notamment des charges à base de carbonate [22].

-Les performances mécaniques du PEBD sont fonction de sa masse molaire et de son taux de cristallinité. Elles se caractérisent notamment par une résistance à la traction (σ) comprise entre 9 et 23 MPa , avec un allongement à la rupture (ϵ) variant de 150 % à 1000 %. Le module d'élasticité (E) en traction compris entre 200 et 500 MPa [23].

I.4. Composite à base des polymères

Les matériaux composites sont des matériaux constitués par l'association de deux ou plusieurs composants de nature différente (Figure I.04), ce qui permet d'obtenir des propriétés mécaniques améliorées par rapport à celles de chaque constituant pris séparément.

1- Le premier composant, appelé « renfort », assure la résistance et la rigidité mécanique du matériau composite, en supportant principalement les efforts appliqués.

2- Le deuxième composant, appelé « matrice », est généralement un matériau polymère tel que les résines thermoplastiques ou thermodurcissables. Il sert à lier les différents éléments entre eux, à protéger le renfort et à transmettre les contraintes vers celui-ci.

Les matériaux composites possèdent une structure hétérogène et présentent un comportement anisotrope, ce qui signifie que leurs propriétés mécaniques varient selon la direction considérée. [24]

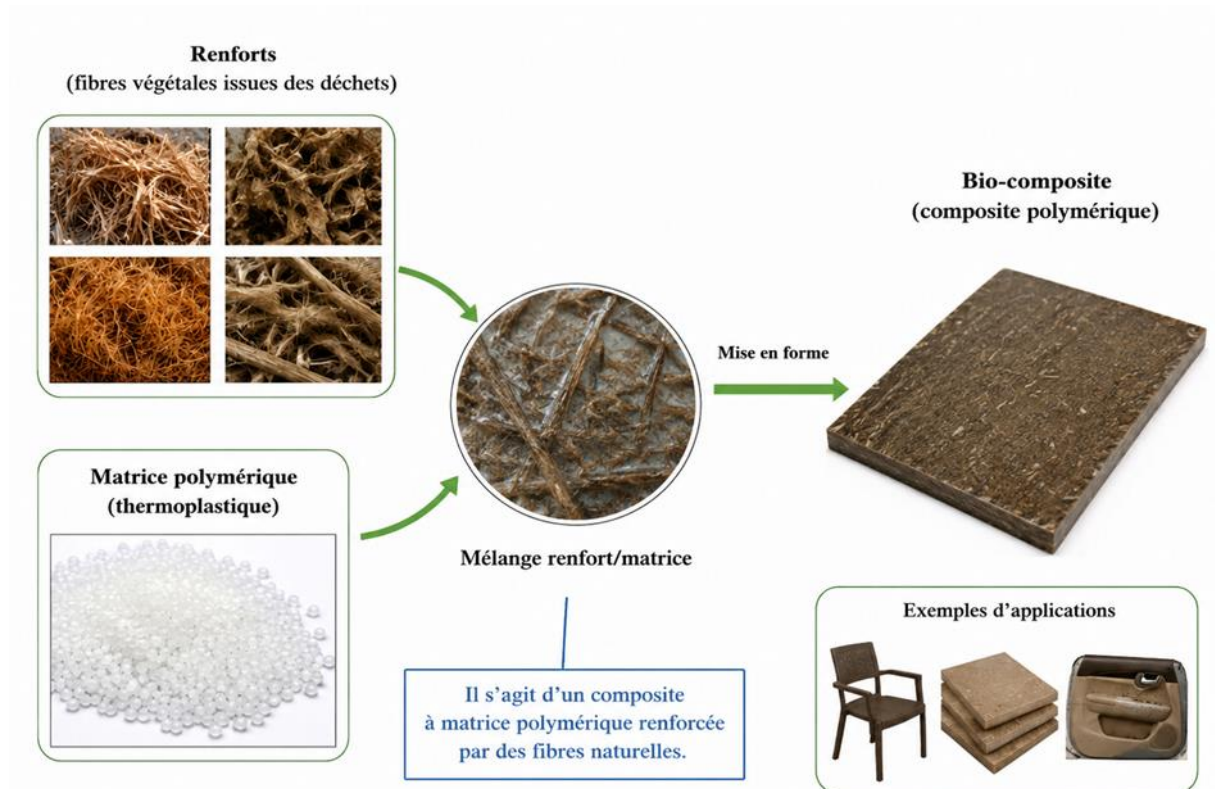


Figure I.04 : Schéma illustratif d'un matériau composite [25]

I.4.1 L'agent de renforcement

Le renfort est généralement formé d'un matériau dont la rigidité est plus élevée que celle de la résine. Il a pour fonction principale de renforcer les performances mécaniques du matériau composite, notamment en augmentant sa résistance à la traction. Il peut être sous forme de fibres, particules ou d'autre configurations.

I.4.1.1. Fibres

Les fibres qui sont les renforts les plus utilisés pouvant avoir plusieurs formes telles que des fibres longues orientées dans une seule direction, des fibres longues tissées, ou encore des fibres courtes réparties de façon aléatoire sans orientation spécifique [26].

Les fibres utilisées dans les matériaux composites se divisent principalement en deux catégories (dépend de l'origine du matériau de base) nommée les fibres naturelles et les fibres synthétiques, chacune présentant des caractéristiques et des domaines d'application spécifiques.

Les fibres synthétiques constituent l'un des principaux types de renforts utilisés dans les matériaux composites, et elles se distinguent par leurs propriétés et leurs domaines d'application variés.

Parmi les plus importantes, on trouve :

- Les fibres de verre : elles sont les plus utilisées en raison de leur faible coût et de leur large disponibilité. Elles représentent environ 95 % des renforts employés dans les applications de grande diffusion, ainsi que dans certaines applications nécessitant de bonnes performances.
- Les fibres de carbone : elles se caractérisent par d'excellentes propriétés mécaniques, mais leur coût élevé limite leur utilisation, qui est principalement réservée à des secteurs de haute technologie tels que l'aéronautique, l'ingénierie industrielle et le domaine sportif.
- Les fibres d'aramide (Kevlar) ou de polypropylène : elles offrent une grande résistance aux chocs et une bonne ténacité. Elles sont particulièrement utilisées dans les applications de protection, notamment les gilets pare-balles et les équipements balistiques [27].

Les fibres naturelles sont classées selon leur origine en trois grandes catégories : les fibres végétales, les fibres animales et les fibres minérales. La figure (II.1) présente la classification générale des différents types de fibres naturelles. Les fibres végétales sont les plus utilisées dans le domaine du renforcement des matériaux composites, en raison de leur grande disponibilité et de leur faible coût par rapport aux autres types. De plus, les fibres naturelles se caractérisent par une grande diversité, ce qui permet leur utilisation aussi bien comme agents de renforcement que comme charges dans les systèmes composites [28]

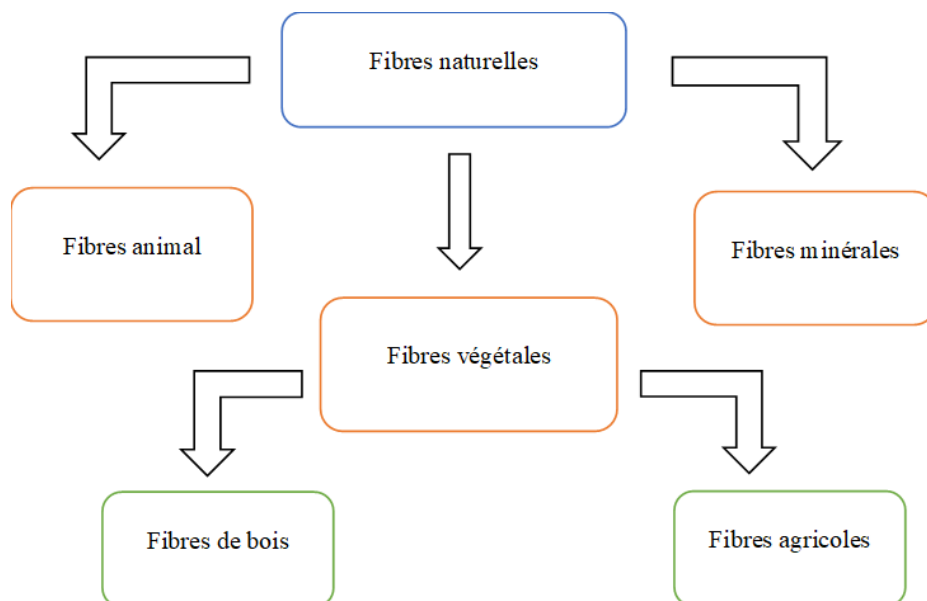


Figure I.05 : classification des fibres naturelles [29].

I.4.1.2. Particules

Les particules sont des agents de renforcement ayant une forme homogène comparée aux fibres. Ce type de renforcement peut être classé selon leur forme comme particule sphérique, plaquettes ou abaisses. Ou selon leur granulométrie comme macro, micro et nanoparticules.

Les nanoparticules (ou nano-renforts) sont des assemblages constitués de quelques centaines à plusieurs milliers d'atomes, formant des structures de dimensions nanométriques comprises entre 1 et 100 nm. Bien que cette définition soit largement utilisée, elle reste encore non

Totalement fixée en raison de l'évolution continue de ce domaine scientifique. Ces particules correspondent généralement à des agrégats de petites molécules ou d'atomes liés entre eux.

Les nanoparticules peuvent être classées selon plusieurs critères principaux :

- Leur origine : naturelles ou issues de l'activité humaine ;
- Leurs dimensions et leurs formes : pouvant présenter des structures à une, deux ou trois dimensions à l'échelle nano métrique.
- Leur composition chimique : incluant des particules carbonées, organiques, des sulfates, des nitrates, ainsi que des particules métalliques, céramiques, polymères et autres [30].

I. 05. Cellulose

La cellulose est un composé biologique qui a été isolé pour la première fois en 1838 par le chimiste français Anselme Payen (1795–1871), lequel a réussi à l'extraire de la matière végétale tout en déterminant sa formule chimique. Par la suite, son exploitation industrielle a marqué une étape importante dans le développement des matériaux polymères : en 1870, la société *Hyatt Manufacturing Company* a utilisé la cellulose pour produire avec succès le premier polymère thermoplastique, connu sous le nom de *celluloïd*.

À partir des années 1890, la cellulose a également été valorisée dans la fabrication de la rayonne, appelée aussi « soie artificielle » ou viscosse, tandis que la cellophane a été inventée en 1912. Sur le plan scientifique, Hermann Staudinger (1881–1965), chimiste allemand, a joué un rôle essentiel en établissant en 1920 la structure macromoléculaire de la cellulose, contribuant ainsi à la compréhension des polymères. Enfin, la synthèse chimique de la cellulose, sans recours aux enzymes d'origine biologique, a été réalisée pour la première fois en 1992 par Kobayashi et Shoda, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie des polymères [31].

I.06. Notion de base sur la Cellulose

Le terme « cellulose » indique qu'il s'agit d'un sucre de type « ose » d'origine cellulaire [32]. La composition élémentaire massique de la cellulose se compose de proportions fixes des principaux éléments, à savoir 49,4 % d'oxygène, 44,4 % de carbone et 6,2 % d'hydrogène [33]. Dans le domaine des matériaux, la cellulose est définie comme un polymère linéaire constitué d'unités de glucose de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$. En raison de la présence abondante de groupes hydroxyles le long de ses chaînes (Figure II.1), des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires se forment, favorisant ainsi l'organisation des chaînes en domaines cristallins bien structurés. Ces zones cristallines sont séparées par des régions amorphes dont l'épaisseur est estimée à environ 30 nm [34]. La cellulose peut être extraite de plusieurs sources comme les plants, le bois et les herbes comme présenter dans le Tableau I.04.

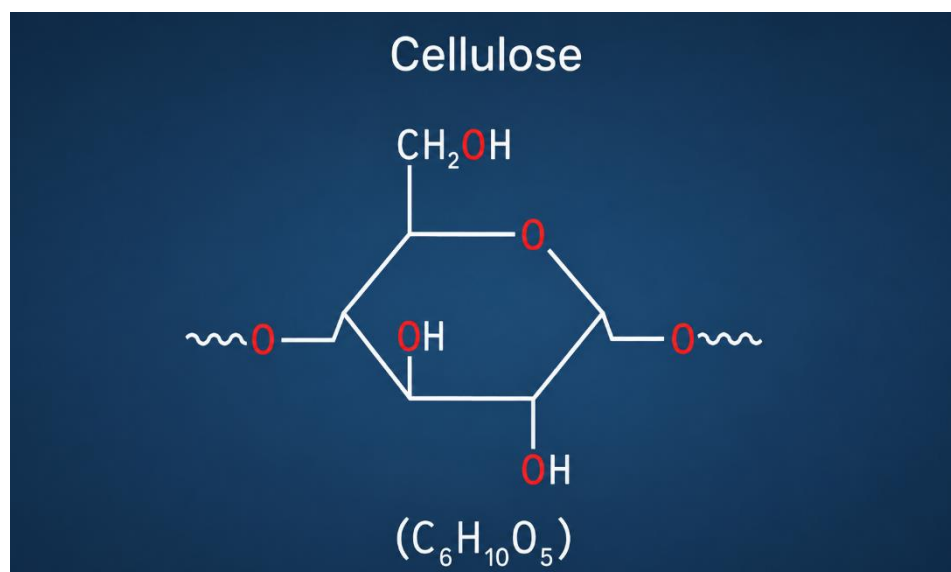


Figure I.06 : la structure chimique de la cellulose polymère [35].

Le bois est considéré comme l'une des principales matières lignocellulosiques utilisées pour l'extraction de la cellulose, en raison de sa large disponibilité, de son faible coût et de sa facilité d'exploitation industrielle. Il contient également une proportion importante de cellulose pouvant atteindre environ 45 % selon le type de bois. De plus, sa structure cellulaire complexe et hiérarchisée facilite la séparation de ses différents constituants à l'aide de procédés de traitement chimique ou mécano-chimique [36].

Tableau I.04: teneur en cellulose de différentes espèces végétales [37]

Espèces végétales	Teneur on cellulose (%)
coton	90-95
Bois	40-45
Son de maïs	17-20
Paille	30- 45
Canne a sucre	40
Kenaf	53
Fétuque	33

I.07. Propriétés et caractéristiques de la Cellulose

Au coter de la durabilité et la biodégradabilité, La cellulose présente des propriétés différent intéressants. Elle a une variation importante de la masse molaire de sa chaîne, comprise entre

$1,5 \times 10^4$ et $250 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, en fonction de son origine végétale et des conditions d'extraction. L'unité de base (anhydroglucose) possède une masse molaire de $162,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle se caractérise par une densité comprise entre $1,50$ et $1,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ainsi qu'une chaleur spécifique variant de $1,32$ à $1,78 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Sur le plan mécanique, la cellulose présente de bonnes propriétés, avec un allongement à la rupture de 20 à 40% et une ténacité de 13 à 23 cN/tex .

D'un point de vue thermique, elle possède une faible conductivité thermique d'environ $0,06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et un coefficient de dilatation thermique proche de $80 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La cellulose est une matière inflammable avec une température de dégradation comprise entre 330 et $350 \text{ }^\circ\text{C}$. La température de transition vitreuse varie entre 220 – $245 \text{ }^\circ\text{C}$ (phase amorphe) et 243 – $433 \text{ }^\circ\text{C}$ (phase cristalline), tandis que l'enthalpie de cristallisation est estimée à $121,8 \text{ kJ/mol}$.

La cellulose est une substance difficile à dissoudre, insoluble dans l'eau et dans la majorité des solvants organiques. Elle peut toutefois être solubilisée dans certains systèmes spécifiques :

- Solvants aqueux complexant ;
- Solvants non aqueux tels que le N,N-diméthylacétamide (DMAC) et le NMMO ;
- Liquides ioniques comme le BmimCl et l'EmimAc [38].

I.08. Applications de la Cellulose

La biotechnologie des cellulases a émergé au début des années 1980, initialement dans le domaine de la nutrition animale, avant de s'étendre progressivement aux industries du textile, des détergents et du papier. Aujourd'hui, ces enzymes représentent environ 20% du marché mondial des enzymes. Les performances élevées de ces biocatalyseurs ont permis d'ouvrir des perspectives importantes pour de nombreuses applications industrielles.

I.08.1. Industrie agroalimentaire

Les cellulases sont employées pour améliorer la filtration de diverses suspensions riches en fibres cellulosiques. Elles interviennent également dans l'extraction et la clarification des jus de fruits et de légumes, la production de nectars et de purées, ainsi que dans l'extraction de l'huile d'olive.

En outre, elles sont utilisées pour la production de colorants alimentaires et pour l'extraction de composés tels que les caroténoïdes.

I.08.2. Industrie textile et des détergents

Les cellulases figurent parmi les enzymes les plus efficaces utilisées dans le traitement humide des textiles, notamment pour la finition des matériaux cellulosiques, dans le but d'améliorer l'aspect visuel et l'éclat des couleurs. Elles sont notamment exploitées dans le bio-lavage des jeans ainsi que dans le bio-polissage du coton et d'autres fibres cellulosiques. Leur action repose sur l'hydrolyse des microfibrilles présentes à la surface du fil, facilitant ainsi le détachement des pigments, ensuite éliminés par abrasion mécanique durant le lavage. Les cellulases acides contribuent également à améliorer la douceur des tissus et leur capacité d'absorption d'eau, tout en assurant une surface plus homogène et propre.

I.08.3. Industrie papetière

Dans l'industrie du papier et de la pâte à papier, les cellulases sont principalement utilisées pour leurs propriétés de désencrage. Elles participent également à la délignification de la pâte sans altérer les propriétés mécaniques du papier.

Ainsi, leur utilisation constitue une alternative écologique prometteuse dans la fabrication du papier. De plus, leur ajout aux suspensions de pâte améliore la filtrabilité et permet une réduction significative de la consommation d'eau.

I.08.4. Nutrition animale

Les cellulases et hémicellulases ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de l'alimentation animale en raison de leur capacité à améliorer la valeur nutritionnelle des aliments et les performances zootechniques.

Le prétraitement des ensilages agricoles et des céréales fourragères par ces enzymes, notamment les cellulases et les xylanases, permet d'augmenter leur digestibilité et leur valeur nutritive.

Elles contribuent également à la dégradation des facteurs antinutritionnels présents dans les matières premières végétales et à la libération de nutriments assimilables, tout en apportant des activités enzymatiques complémentaires telles que les protéases, amylases et glucanases.

Les fibres alimentaires, composées de polysaccharides non amylacés (arabinoxylanes, cellulose, lignine, pectines, β -glucanes, etc.), peuvent limiter la digestibilité chez certains animaux, ce qui justifie l'intérêt de ces enzymes.

I.08.5. Industrie thérapeutique

Certaines cellulases sont utilisées de manière limitée dans des formulations pharmaceutiques destinées à faciliter la digestion,

Par exemple, des cellulases produites par *Trichoderma viridae* sont associées à des amylases fongiques afin de réduire les troubles digestifs et les fermentations intestinales [39].

Chapitre II :

Partie Expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, plusieurs matériaux et méthodes ont été utilisés pour la fabrication d'un bio nano composite, basé sur l'incorporation de la cellulose dans le polyéthylène, dans le but d'améliorer ses propriétés. Les étapes expérimentales sont présentées selon un ordre chronologique, allant de l'extraction de la cellulose à partir de la sciure de bois, suivie de la synthèse de l'acétate de cellulose à l'aide d'acides concentrés. Après, l'acétate de cellulose obtenu est incorporé dans le polyéthylène à basse densité préparée afin de former le bio composite. Le mélange est ensuite mis en forme à l'aide d'un moule. Ainsi, ce procédé permet d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du polyéthylène grâce au renforcement apporté par la phase cellulosique.

II.2. Les objectives de cette étude :

L'objectif principal de cette étude est d'améliorer les propriétés chimiques et thermiques du polyéthylène, par la fabrication d'un matériau composite biosourcé basé sur l'incorporation de la cellulose d'origine végétale, extraite de la sciure de bois, dans une matrice de polyéthylène. ainsi qu'évaluer les propriétés du composite à l'aide d'essais mécaniques (Traction) et d'analyses thermiques (calorimétrie différentielle à balayage – DSC).

II.3. Matériaux

Dans ce travail expérimental, nous avons utilisé plusieurs matières premières à différentes étapes et protocoles comme indique le Tableau III.1. La sciure de bois a été utilisée comme source pour l'extraction de la cellulose, en employant des réactifs tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'hypochlorite de sodium (NaClO) pour le traitement et la purification, avec recours à l'eau distillée pour le lavage et la dilution. Par ailleurs, certains acides ont été utilisés, notamment l'anhydride acétique, l'acide acétique et l'acide sulfurique, pour la préparation de l'acétate de cellulose.

Tableau II. 01 : les matériaux utilisés

Composants	Formule chimique	Utilisation
Bois de menuiserie	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Nous avons utilisé la sciure de bois comme matière première lignocellulosique pour l'extraction de la cellulose.
Hydroxyde de sodium	NaOH	Pour traitement alcalin
Acid chlorhydrique	HCl	Pour neutraliser la soude et rétablir le pH
Hypochlorite de sodium	NaClO	Agent de blanchiment
Eau distillée	H ₂ O	Utilisée dans toutes les étapes de nettoyage et de dilution

Anhydride acétique	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Agent d'acétylation principal, il remplace les groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) de la cellulose par des groupes acétyle ($-\text{OCOCH}_3$) pour former l'acétate de cellulose.
Acide acétique	CH_3COOH	Solvant et milieu réactionnel, il facilite la pénétration des réactifs et contrôle la vitesse de la réaction.
Acide sulfurique	H_2SO_4	Catalyseur, il accélère la réaction d'acétylation sans être consommé.
Polyéthylène	$(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	Matière primaire
Xylène	C_6H_{14}	Utiliser comme un solvant

II.4. Méthodes

Ce travail expérimental contient plusieurs procédées et étapes qui ont été exécuter pour obtenu les matériaux composites à caractériser après. Cette section explique les différent procédure selon l'ordre chronologique étape per étape.

II.4.1. Préparation de la cellulose

La cellulose est préparée à base de sciure de bois car ce matériau est disponible chez les menuisiers. La sciure de bois a été soigneusement lavée à l'eau afin d'éliminer La poussière et les impuretés présentes à sa surface. La matière mouilles est ensuite séchée à l'air libre, sous l'effet du rayonnement de soleil, pendant plusieurs heures jusqu'à l'élimination de l'humidité (Figure II. 01)



Figure II.01 : Sciure de bois

Le matériau obtenu a été soumis à un broyage mécanique permettant d'obtenir une poudre fine et homogène comme indique la Figure II.02.



Figure II.02 : Broyage de sciure de bois.

Enfin, une étape de tamisage (Figure II.03) est exécutée par un tamis avec des mailles de 63 μm .



Figure II.03: Tamisage de farine de bois.

La préparation continue par l'opération de l'extraction de cellulose à partir de la farine de bois commençant par la préparation de différents solvants et solutions chimiques.

Une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 12 % a été préparée à partir d'une solution commerciale initiale de concentration 36 %, en diluant 41 ml de cette solution dans un volume final de 500 ml d'eau distillée.

De même, une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 1 M) a été obtenue par dissolution de 20 g de NaOH solide, puis ajustement du volume à 500 ml avec de l'eau distillée. Une solution d'hypochlorite de sodium (NaClO, 12 %) a été utilisée directement sans dilution, à hauteur de 200 ml.

La première étape dans le protocole expérimental pour l'extraction de la cellulose de la farine de bois consiste à l'élimination des composés phénoliques, des pectines ainsi que des

Polysaccharides. Pour cela, 50 g de poudre de bois a été pesés, puis soumis à un traitement par immersion dans de l'eau chaude à 80 °C pendant 10 minutes (Figure II.04).



Figure II.04: Trempage de bois dans l'eau chaude

La deuxième étape du protocole consiste à immerger la masse de bois dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) maintenue à 85 °C à l'aide d'un bain-marie pendant 30 minutes (Figure II.05). Ce traitement acide permet l'élimination des pectines ainsi que des polysaccharides présents dans la matrice lignocellulosique. Afin d'assurer une efficacité optimale de cette étape, le procédé a été répété deux fois dans des conditions identiques.



Figure II.05: Traitement par acide (HCl à 85°C).

La troisième étape consiste en l'élimination des hémicelluloses, lesquelles forment un réseau amorphe entourant les microfibrilles de cellulose. À cet effet, la masse de bois a été soumise à un traitement alcalin par immersion dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH), maintenue à 85 °C (Figure II.06). Le traitement a été réalisé pendant 30 minutes dans un bain-marie afin d'assurer une action efficace du milieu alcalin. Cette opération a été répétée trois fois afin de garantir une dissolution complète des hémicelluloses.



Figure II.06 : Traitement alcaline par NaOH.

La quatrième étape du protocole de préparation de la cellulose consiste à traiter la matière par immersion dans une solution d'hypochlorite de sodium (NaClO), portée à une température de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 60 minutes. Ce traitement oxydatif vise principalement à éliminer les résidus colorés, à dégrader les chromophores persistants ainsi qu'à oxyder les impuretés résiduelles, contribuant ainsi à l'obtention d'une cellulose de haute pureté et de blancheur améliorée. Afin d'assurer une efficacité optimale, cette opération a été répétée deux fois dans des conditions identiques. La cellulose a été filtrée pour éliminer le maximum quantité d'eau possible pour réduire le temps nécessaire au séchage final.

Au terme du procédé, la cellulose a été obtenue selon le protocole expérimental appliqué. La masse finale de cellulose récupérée après toutes les étapes de traitement est illustrée dans la Figure (Figure II .07).



Figure II.07: cellulose extraite et séchée.

II.4.2. Synthèse chimique de Cristaux de Nano -Cellulose (CNC)

Les cristaux de nano-cellulose ont été produits par une méthode d'hydrolyse acide utilisant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 41.84%. La solution acide a été préparée en introduisant 104,6 ml d'HCl puis en complétant avec de l'eau distillée jusqu'à un volume total de 250 ml. Avant l'hydrolyse, la cellulose brute a été lavée deux fois à l'eau distillée afin de la purifier. Après lavage, la cellulose a été immergée dans la solution acide préparée. La réaction a été conduite sous agitation, à une température comprise entre 50°C et 60 °C, pendant une durée de 1 h 20 min comme présenter dans la Figure (Figure II.08)

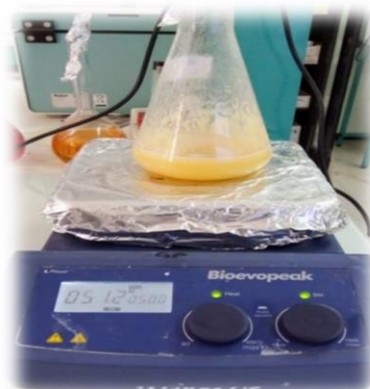


Figure II.08 : Préparation de nano-cellulose

L'hydrolyse a été stoppée par l'ajout d'un volume équivalent d'eau distillée, suivi d'une agitation de 5 minutes. La suspension obtenue a été ensuite filtrée sous vide pour isoler les cristaux de nano-cellulose. Le solide récupéré a été rincé deux fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace d'acide. Enfin, le produit a été séché dans une étuve pour permettre sa conservation [40].



Figure II.09: Le produit finie de nano-cellulose

III.4.3. Synthèse d'acétate de cellulose (CA)

Les matériaux utiliser dans le procédé de synthèse de CA est présenter dans le tableau II.02. L'utilisation de chaque matériau simplement explique pour avoir une idée générale.

Tableau II.02 : les matériaux utilisés

Composant	Formule chimique	Utilisation
Acide acétique	CH_3COOH	Sert de milieu réactionnel et permet la solubilisation partielle de la cellulose. Favorise l'activation des groupements hydroxyles et crée un environnement acide adapté à l'acétylation.
Anhydride Acétique	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Source principale des groupements acétyle ($\text{CH}_3\text{CO}-$). Assure la transformation de la cellulose en acétate de cellulose et contrôle le degré de substitution
Acide sulfurique	H_2SO_4	Catalyseur de la réaction d'acétylation. Accélère l'activation de l'anhydride acétique et améliore l'efficacité de substitution
Hydroxyde de sodium	NaOH	Base utilisée pour la titration. Permet la saponification des groupements acétyle et le calcul du degré de substitution
Eau distillée	H_2O	Utilisée pour la précipitation de l'acétate de cellulose. Permet l'élimination des impuretés et le lavage jusqu'à pH neutre.
Cellulose	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Matière première du procédé. Fournit les groupements hydroxyles nécessaires à la réaction d'acétylation.

Une quantité de 10 g de cellulose préparer précédemment à base de sciure de bois est placer dans un récipient de réaction approprié comme indique la Figure II.10.

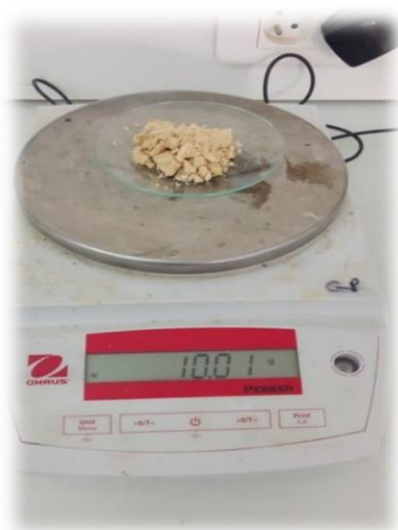


Figure II.10: Cellulose brut.

Chapitre II

La cellulose est versée dans un Ballon, ensuite 200 ml d'acide acétique glacial et ajouter sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante comme indique au Figure II.11.



Figure II.11 : Solution de l'acide acétique et la cellulose.

Une solution composée de 1,5ml anhydride acétique et 87,5ml d'acide acétique glacial est préparée pour l'utiliser comme un mélange d'activation est ajouté sous agitation pendant 15 minutes comme indique la Figure II.12.



Figure II.12 : L'ajout du mélange acétylant (anhydride acétique et acide acétique).

La dernière étape dans la réaction consiste à ajouter progressivement de 100 ml d'anhydride acétique sous agitation continue pendant 30 minutes (Figure II.13).



Figure II.13: Après l'ajout d'anhydride acide le couleur change

Laisser le mélange réagir pendant 24 heures à température ambiante. Ajouter lentement 500 ml d'eau distillée sous agitation pendant 1 heure.

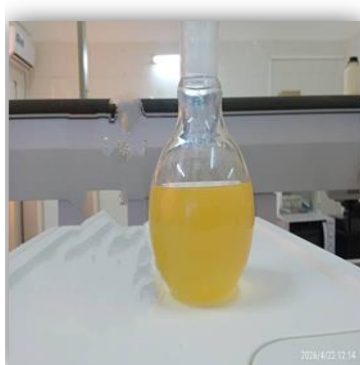


Figure II.1': Complete la réaction par l'ajout L'eau distillé.

La suspension composée de la solution et la cellulose traitée est séparée par une centrifugeuse ou le précipité (Figure II.15) est séparé de la phase

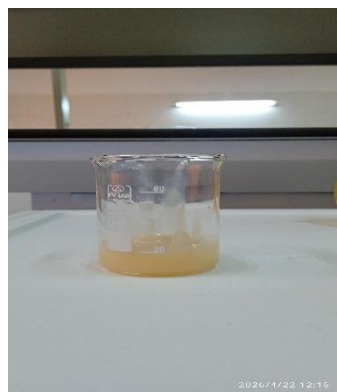


Figure II.15 : La séparation de la cellulose traitée (acétate)[41]

La cellulose acétate a été préparée dans le but d'améliorer la compatibilité entre la cellulose et le polyéthylène, étant donné que la cellulose est un matériau hydrophobe, ce qui rend leur mélange difficile et entraîne une faible homogénéité. Ainsi, la cellulose acétate est utilisée pour réduire la polarité de la cellulose et améliorer sa miscibilité avec le polyéthylène au sein du matériau composite.

II .4.4. Préparation de polyéthylène (PE)

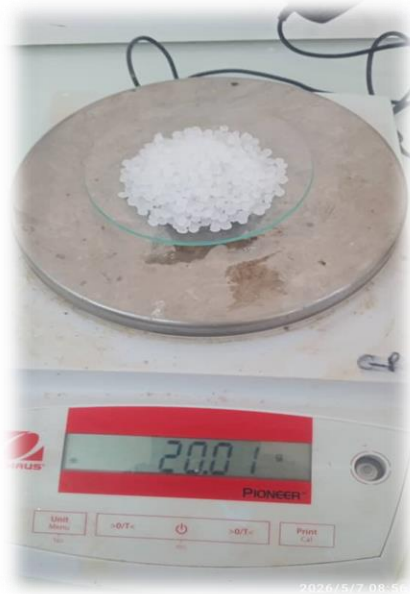


Figure II.16 : Préparation de quantité de PE (20g).

Le PE est mélangé dans une cristalliseur avec 40 g xylène à 120 °C sous agitation continue pour le dissout comme indiqué au Figure II.17.

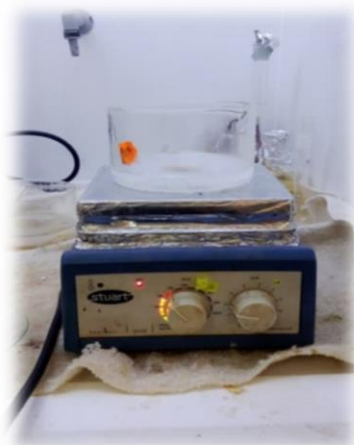


Figure II.17: dissolution de PE dans l'xylène à 120 °C.

Le mélange est ensuite coulé dans le moule approprié comme indiqué sur la Figure II.18.



Figure II.18 : mise en moule du mélange.

On sèche l'échantillon à une température de 120 °C pendant 40 minutes pour éliminer (vaporiser) la quantité d'xylène restée à l'intérieur de la masse moulée. La pièce démoulée est prise au sein du laboratoire QA/QC revêtement a l'entreprise Alpha pipe pour le préparer au défèrent tests comme indique la Figure II.19.



Figure II.19: produit final 1.

En suivant le même protocole expérimental que précédemment, un bio-nano composite composé de 20 g de polyéthylène et de 1 g d'acétate de cellulose a été préparé. L'acétate de cellulose a été dissous dans 10 g de xylène à une température de 90 °C sous agitation continue pendant 30 minutes afin de favoriser sa dissolution et son incorporation partielle au polyéthylène, préalablement dissous dans 30 g de xylène. Après homogénéisation complète du mélange, celui-ci est coulé dans un moule approprié.



Figure n.20: produit finie 2.

En suivant le même protocole expérimental utilisé précédemment pour la préparation du bio-nano composite, un nouvel échantillon a été élaboré en incorporant 2 g d'acétate de nano cellulose.



Figure n.21: produit finie 3.

II.5. Équipements et Caractérisations

Dans le but de réaliser ce travail, Un ensemble d'équipements de laboratoire ainsi que des instruments d'analyse a été utilisé afin d'assurer la préparation, la caractérisation et l'évaluation des échantillons. Ces moyens ont inclus des appareils de préparation des échantillons ainsi que des instruments de mesure physico-chimiques et mécaniques, contribuant ainsi de manière significative à garantir la précision et la fiabilité des résultats obtenus.

II.5.1. L'essai de traction :

L'essai de traction constitue l'un des essais mécaniques les plus importants utilisés pour étudier les propriétés mécaniques des matériaux ainsi que leur comportement sous l'effet de contraintes de traction. Cet essai consiste à soumettre une éprouvette normalisée à deux forces égales et opposées appliquées selon le même axe, dans le but de provoquer un allongement progressif de l'échantillon jusqu'à la rupture. L'éprouvette est solidement fixée entre les mors de la machine d'essai de traction, puis une charge de traction progressive est appliquée par l'éloignement des deux mors, ce qui entraîne un allongement croissant de l'éprouvette jusqu'à atteindre le point de rupture.

La machine d'essai peut être équipée d'un système d'enregistrement permettant le suivi instantané des valeurs de la force de traction et de l'allongement correspondant, ou la représentation de la relation entre la contrainte et la déformation sous forme d'une courbe appelée courbe de traction. L'analyse de cette courbe permet de déterminer les principales propriétés mécaniques du matériau, telles que le module d'élasticité, la limite d'élasticité, la résistance maximale à la traction, le pourcentage d'allongement à la rupture, ainsi que l'évaluation de la ductilité ou de la fragilité du matériau étudié [42].



Figure II .22 : l'appareille de traction.

II.5.2. Spectromètre UV-Visible (UviLine 9400C) :

Le spectrophotomètre UV-Visible constitue un appareil d'analyse permettant de mesurer l'absorbance ou la transmittance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde, dans les régions ultraviolet (200–400 nm) et visible (400–800 nm) du spectre électromagnétique (figure

II.23. Le principe de cette technique est basé sur la loi de Beer-Lambert, qui relie directement l'absorbance d'une solution à la concentration de l'espèce absorbante présente dans le milieu.

Cette méthode est couramment utilisée pour l'analyse quantitative des substances chimiques, l'étude des propriétés électroniques des molécules ainsi que le contrôle de l'évolution des réactions chimiques et biochimiques. Dans le cadre de ce travail, l'analyse UV-Visible a été réalisée afin de vérifier que le produit obtenu correspond bien à la cellulose et pour apprécier son niveau de pureté [43].

Dans le cadre de l'analyse par spectroscopie UV-Visible, nous avons utilisé cet appareil afin d'étudier les propriétés optiques des échantillons. À cet effet, une solution expérimentale a été préparée en pesant 9 g d'éthanol et 1 g de cellulose, puis les constituants ont été soigneusement mélangés afin d'obtenir un mélange homogène. Par la suite, la solution obtenue a été soumise à l'analyse UV-Visible dans le but d'examiner le comportement d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible.



Figure II.23: l'appareille d'UV-Visible.

II.5.3. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC 3500 Sirius) :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Différentiel Scanning Calorimétrie) est une technique d'analyse thermique utilisée pour mesurer les échanges de chaleur associés aux transformations physiques et aux réactions chimiques qu'un matériau subit sous l'effet d'une variation contrôlée de la température. Cette méthode est particulièrement employée pour caractériser les propriétés thermiques des matériaux, notamment la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_m), les phénomènes de cristallisation ainsi que les mécanismes de réticulation des polymères thermodurcissables.

Dans ce travail, les analyses DSC ont été réalisées au laboratoire ALFA PIPE, équipé d'un matériel de haute précision dédié aux investigations thermiques avancées. Cette technique a été utilisée afin d'étudier le comportement thermique du polyéthylène à l'état pur et après incorporation des nanocristaux de cellulose (CNC) [44].



Figure II.24 : l'appareille de la DSC.

II.5.4. Indice de Fluidité MFI (FLUIDIMETRE CRV/FD01)

Cette équipement est utiliser dans les ateliers de transformation des thermoplastiques par extrusion pour étudier le comportement de l'écoulement des plastiques fondue dans la machine d'extrusion. Le principe repose sur l'évaluation du comportement d'écoulement des matériaux thermoplastiques à travers la mesure de la quantité de matière s'écoulant par une filière normalisée de dimensions définies. Cette mesure est réalisée dans des conditions expérimentales contrôlées, incluant une pression constante, une température fixée et un temps d'essai déterminé. La masse de matière extrudée est ensuite utilisée pour calculer l'indice de fluidité (MFI), lequel constitue un paramètre essentiel permettant de caractériser l'aptitude du matériau à s'écouler sous l'effet combiné de la chaleur et de la pression, et d'en déduire ses propriétés rhéologiques [45].

Ce test est effectué pour observer l'effet de CNC sur l'écoulement viscoélastique de polyéthylène modifier fondu. Et prendre notes sur les effets sur la procédure de transformation et mise en œuvre



Figure II.25 : l'appareille de MFI.

II.5.5. Centrifuge (SIGMA 3-30KS)

La centrifugeuse est un appareil de laboratoire utilisé pour séparer les particules selon leur densité grâce à une force centrifuge générée par une rotation rapide. Cette technique permet la sédimentation des particules les plus denses au fond du tube sous forme de culot

Dans ce travail expérimental, la centrifugeuse a été utilisée au laboratoire de la Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université de Ghardaïa pour la séparation de l'acétate de cellulose obtenu lors des manipulations expérimentales [46].

Dans le cadre de la séparation des échantillons d'acétate de cellulose, nous avons utilisé cet appareil afin d'assurer une séparation efficace des différentes phases. À cet effet, une masse de 80,46 g a été pesée pour chaque tube, et six tubes contenant chacun la même quantité ont été préparés. Ensuite, les tubes ont été placés dans l'appareil. La centrifugeuse a été mise en marche à une vitesse de rotation contrôlée, permettant ainsi la séparation des constituants grâce à la force centrifuge.



Figure II.26 : l'appareille de la Centrifuge.

Chapitre III:

Résultats et Discussion

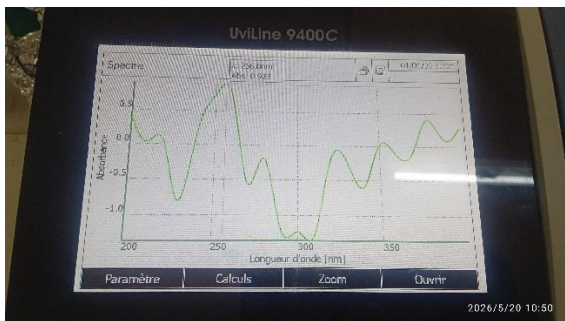
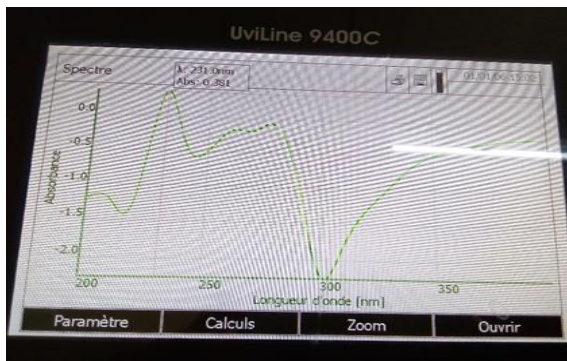
III.1. Introduction

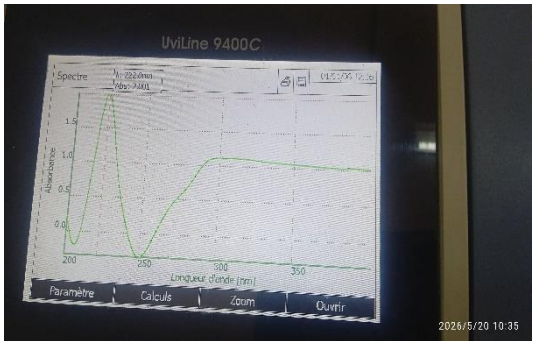
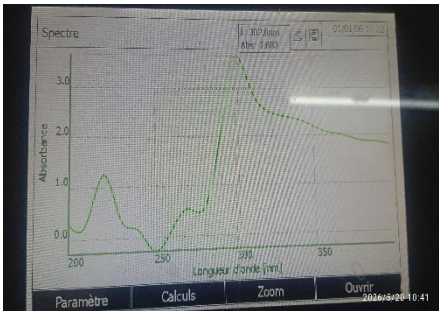
Dans cette section, tous les résultats des tests pris Durant le procédé de fabrication sont présentés. Premièrement les caractéristique spectroscopie est présenter pour caractériser les matériaux fabrique après les caractéristiques thermique en utilisant le DSC sont discuter pour identifier les différentes transitions qui existe dans ces matériaux composite. Les propriétés mécaniques sont discutées après avec la concentration sur le module d'élasticité et la contrainte de traction ensuite le profile générale d'allongement au rupture est discuter. Finalement l'indice de fluidité qui est un paramètre important pour le mise en œuvre des matériaux thermoplastique est présenter puis discuter brièvement.

III.2. Caractérisation par UV spectroscopie

La spectroscopie UV est utilisée comme outils pour identifier les matériaux préparer à travers les peaks absorption

Tableau III .01 : tableau d'identification par UV-visible.

Cellulose	Cellulose Acetate
 $\lambda = 256 \text{ nm}$ Abs = 0.923	 $\lambda = 231 \text{ nm}$ Abs = 0.381

Nano cellulose	Nano cellulose Acétate
 $\lambda = 222 \text{ nm}$ $Abs = 2.001$	 $\lambda = 302 \text{ nm}$ $Abs = 3.682$

Il est bien connu que le spectre UV-visible du glucose, monomère de la cellulose, présente une absorbance autour de 250 nm. Ce pic n'est pas dû à l'absorption du glucose, mais indique la présence de résidus de lignine, notamment lorsque la cellulose est produite par hydrolyse acide. La lignine contient des cycles aromatiques de type benzénique qui absorbent dans cette gamme de longueurs d'onde. [47]

La cellulose acétylée présente une forte absorption près de 260 nm en raison de l'introduction du groupe carbonyle ($C=O$) provenant du traitement d'acétylation. Le décalage observer ($\lambda = 231$) est due au taux des impuretés existant dans la matière première (Cellulose et lignine ...etc) [48]

Les cristaux de nano cellulose (CNC) présentent une absorbance autour de 270 nm dans le spectre UV ; cependant, la présence d'impuretés induit un décalage vers des longueurs d'onde plus courtes en fonction de la concentration et des conditions d'hydrolyse [49].

Certaines études ont montré que les spectres UV des films d'acétate de nano cellulose révélaient une large bande d'absorption allant de 208 à 300 nm, correspondant au groupe carbonyle du polymère CA. Ceci est dû aux groupes carbonyle/ester susceptibles de se former lors du traitement d'acétylation [50] .

Discussion :

Les résultats des spectroscopies UV ont révélé des tendances similaires entre nos matériaux et ceux présentés dans la littérature. Cependant, ils ont également montré une contamination importante par la lignine, qui devra être prise en compte lors des futurs procédés d'hydrolyse.

Ces résultats ont au moins confirmé la réussite de la synthèse de cellulose, de nanocellulose, d'acétate de cellulose et de CNC acétylées.

III.3. Propriétés Thermique par DSC :

Ce test reflète la réponse comportementale du matériau et l'impact sur sa liaison structurale lorsqu'il est soumis à diverses contraintes thermiques lors des processus de mise en œuvre ou d'utilisation pratique. Les résultats ont montré que l'intégration des additifs a entraîné une élévation progressive des températures par rapport au polyéthylène pur (PE). Les composites d'acétate de nano cellulose (PE-Nano AC 5% et PE-Nano AC 10%) se sont distingués en enregistrant les valeurs les plus élevées, leur conférant ainsi une stabilité thermique supérieure par rapport aux autres échantillons conventionnels.

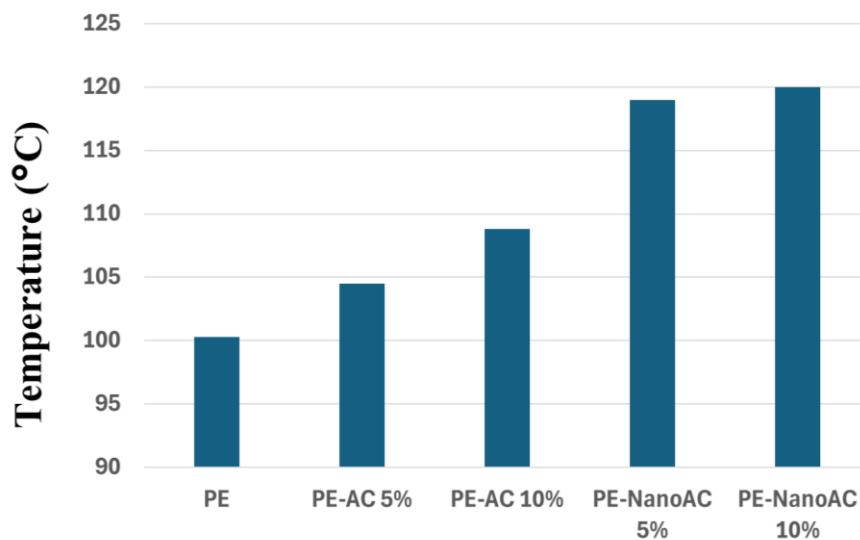


Figure III.01 : Effet des proportions et des dimensions de la cellulose et de la nano cellulose (AC)

Et Nano AC) sur les propriétés thermiques du polyéthylène.

Le composite PE-Nano AC 10% montre une température de 120°C, tandis que le composite PE-Nano AC 5% montre une température proche de 119°C ; ces valeurs sont nettement plus élevées que celle du polyéthylène (PE) pur qui a enregistré 100.3°C, alors que les composites conventionnels PE-AC 5% et PE-AC 10% ont affiché des températures intermédiaires d'environ 104.5°C et 108.8°C respectivement.

Discussion de la figure III.01 :

Les résultats DSC montrent que la température de fusion du polyéthylène augmente progressivement avec l'ajout de la cellulose acétylée et surtout de la nano cellulose acétylée.

Le polyéthylène pur (PE) présente une température d'environ° **100 C** .Avec l'ajout de cellulose acétylée (PE-AC), cette valeur augmente à° **105 C (5 %)** et **109 °C (10 %)** ,ce qui indique une amélioration légère de la stabilité thermique due à des interactions limitées avec la matrice polymérique.

En revanche, l'incorporation de nano cellulose acétylée (PE-Nano AC) entraîne une augmentation plus importante, atteignant° **119 C (5 %)** et **120 °C (10 %)** .Cette amélioration s'explique par la grande surface spécifique de la nano cellulose, la meilleure compatibilité après acétylation et les interactions interfaciales plus fortes avec les chaînes du polyéthylène, ce qui réduit leur mobilité.

Globalement, la nano cellulose est plus efficace que la cellulose classique pour améliorer la stabilité thermique, tandis que l'augmentation de la concentration de 5 % à 10 % produit seulement un léger effet supplémentaire, en raison d'un début de saturation du système.

III.4. Les propriétés Mécaniques

La résistance au déformation ainsi que l'élongation a la rupture sont tous identifier

III.4.1. Elasticité et résistance mécanique :

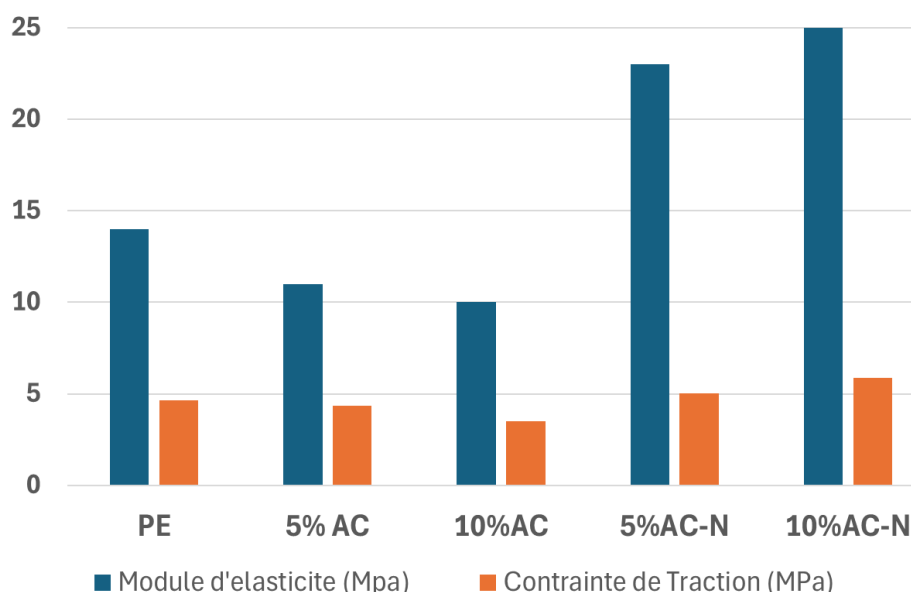


Figure III.02: Effet de l'incorporation de AC et AC-N sur le module d'élasticité et la contrainte de traction du PE.

Le composite 10%AC-N montre un module d'élasticité de 25 MPa, tandis que le composite 5%AC-N montre un module d'élasticité proche de 23 MPa ; ces valeurs sont nettement supérieures à celle du polyéthylène (PE) pur qui a enregistré 14 MPa, alors que cette propriété a diminué pour les composites conventionnels 5% AC et 10% AC, affichant des valeurs inférieures de 11 MPa et 10 MPa respectivement

Le composite 10%AC-N montre une contrainte de traction d'environ 5.8 MPa, tandis que le composite 5%AC-N montre une contrainte d'environ 5 MPa ; ces valeurs sont supérieures à celle du polyéthylène (PE) pur qui a enregistré 4.6 MPa, alors que cette résistance à la contrainte a diminué pour les composites conventionnels 5% AC et 10% AC, affichant des valeurs inférieures d'environ 4.3 MPa et 3.5 MPa respectivement.

Discussion de la Figure III.02 :

Les résultats expérimentaux montrent une disparité nette dans l'efficacité du renforcement au sein de la matrice polymère pure (PE), qui a enregistré des valeurs initiales de 14 MPa pour le module d'élasticité et de 4,6 MPa pour la contrainte de traction.

Alors que l'incorporation de la cellulose brute (AC) a entraîné une dégradation progressive des propriétés mécaniques — où le module d'élasticité a chuté à 11 MPa et 10 MPa, et la contrainte de traction a diminué à 4,4 MPa et 3,5 MPa pour des teneurs respectives de 5% et 10% d'AC, en raison d'une faible compatibilité interfaciale et de l'agglomération des fibres —, la cellulose modifiée (AC-N) a réussi à atteindre l'objectif de l'étude en améliorant significativement la rigidité et la résistance.

En effet, le module d'élasticité a bondi pour atteindre 23 MPa à une teneur de 5% d'AC-N, et a continué à augmenter pour culminer à 25 MPa avec 10% d'AC-N. En parfaite corrélation avec ce comportement, la contrainte de traction s'est améliorée pour atteindre 5 MPa puis 6 MPa pour les deux taux mentionnés. Ce phénomène est directement attribué au rôle du traitement dans l'amélioration de la qualité de l'adhésion interfaciale et de la dispersion efficace au sein de la matrice. Par conséquent, la formulation (10% AC-N) est considérée comme la composition optimale pour l'application mécanique ciblée."

III.5. Déformation mécanique :

Le test de déformation ($\epsilon\%$) est un paramètre très utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques et l'élasticité des polymères ou des composites à l'état solide. Ce test indique la capacité du matériau à s'allonger et à supporter les contraintes lors de son utilisation mécanique sans se rompre. Les échantillons d'acétate de nano cellulose traités (5%AC-N et 10%AC-N) ont présenté le meilleur comportement mécanique et la plus haute élasticité par rapport au polyéthylène pur et aux autres échantillons conventionnels.

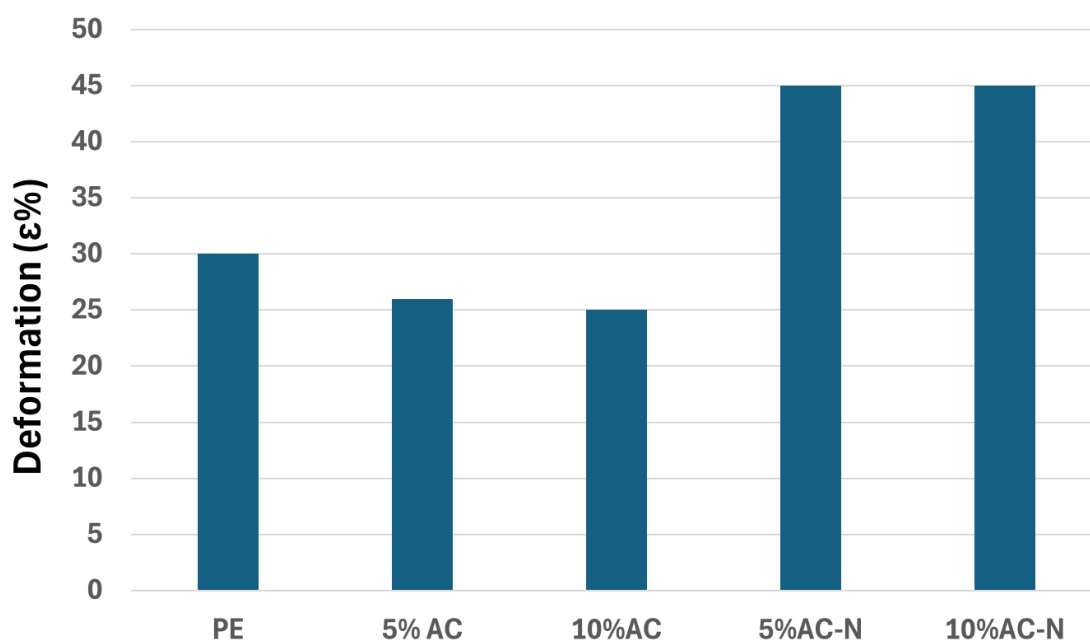


Figure III.03 : l'allongement maximal des différent composites

Le composite 5%AC-N ainsi que le composite 10%AC-N montrent un taux de déformation de 45%, ce sont des valeurs 1.5 fois plus grandes par rapport à celle du polyéthylène (PE) pur qui possède un taux de déformation de 30%, tandis que les composites traditionnels 5%AC et 10%AC ont enregistré des taux inférieurs atteignant 26% et 25% respectivement.

Discussion de la Figure III.03 :

Le graphique montre que l'incorporation de l'acétate de cellulose à des teneurs de (5% et 10%) a entraîné une diminution de l'allongement et de la déformabilité du matériau. En raison de la nature rigide de l'acétate de cellulose (AC) et de la faible compatibilité et adhésion interfaciale entre le polymère apolaire (PE) et l'additif polaire (AC) à l'échelle conventionnelle (microscopique), ces particules se sont agglomérées, agissant comme des « points de concentration de contraintes » (stress concentration points). Cela restreint le mouvement des chaînes polymériques et augmente leur rigidité au détriment de leur flexibilité, ce qui accélère la rupture de l'échantillon à des taux de déformation inférieurs (25% - 26%).

À l'inverse, les nano composites ont induit un saut qualitatif des valeurs de déformation, atteignant 45%. Le passage à l'échelle nanométrique (nano-scale) modifie complètement le comportement de l'additif. En effet, la surface spécifique augmente considérablement, ce qui garantit une excellente dispersion homogène des nanoparticules de cellulose au sein de la matrice de polyéthylène. Cette distribution nanométrique idéale, combinée à l'effet plastifiant (plasticizing effect) potentiel de l'acétate de nano cellulose dans ce cas, a facilité le glissement et l'écoulement des chaînes de polymère sous l'effet de la force de traction. Par conséquent, la ductilité du matériau, ainsi que sa capacité à absorber l'énergie et à se déformer considérablement sans rupture précoce, se sont nettement améliorées.

III.6. Prospérités au Fusion

L'indice de fluidité (MFI) est un paramètre très utilisé pour caractériser le polymère ou composites à l'état fondu. Ce test indique la fluidité du polymère lors de mise en œuvre. Seul les échantillons de nano cellulose traités ont été testés car ils ont présenté les meilleurs résultats par rapport aux autres.

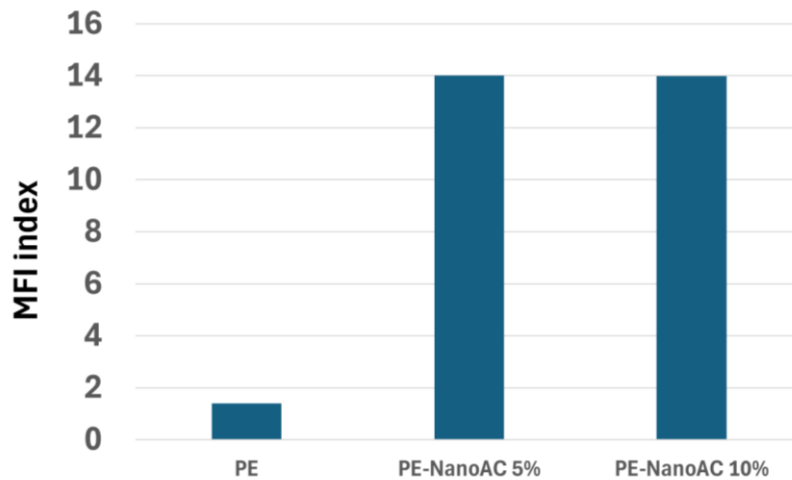


Figure III.04 : l'indice de fluidité des échantillons nano cellulose traités

Le PE-10%NanoCA montre un indice de $14.0 \pm 0.1 \text{ g/min}$ tandis que PE-5%NanoCA montre un indice de $14 \pm 0.73 \text{ g/min}$. Ces valeurs sont 10 fois plus grandes que le PE pur.

Discussion de la Figure III.04 :

L'incorporation de l'acétate de nano cellulose a entraîné une augmentation considérable de la fluidité et de l'écoulement du polymère fondu. Ce comportement est attribué, d'un point de vue académique, au fait que les nanoparticules de cellulose, grâce à leur taille extrêmement réduite et leur distribution homogène, agissent comme un lubrifiant interne ou un plastifiant (Internal Lubricant / Plasticité) entre les chaînes de polyéthylène. Cet effet réduit l'enchevêtrement et la friction entre les chaînes, facilitant ainsi leur mouvement et leur glissement lors de la fusion, ce qui diminue considérablement la viscosité.

Stabilité de la valeur lors de l'augmentation de la teneur (de 5% à 10%) :

Le fait que la valeur du MFI reste inchangée et stable à 14 indique que le système polymérique a atteint une limite de saturation (Saturation limit) dès la teneur de 5%. En d'autres termes, la quantité ajoutée de nano cellulose est amplement suffisante pour réduire la viscosité des chaînes au maximum possible. Ainsi, le fait de doubler la teneur à 10% n'a provoqué aucun obstacle mécanique ou agglomération (Agglomeration) susceptible d'entraver l'écoulement.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail s'inscrit dans une démarche visant à développer un bio nano composite innovant à base de polyéthylène (PE) renforcé par de la nano cellulose acétylée, dans le but d'améliorer les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques du polymère tout en valorisant des matériaux bio sources. L'étude a été menée selon une approche méthodologique complète comprenant :

- ✓ L'extraction de la cellulose à partir de la sciure de bois.
- ✓ La préparation de la nano cellulose par traitement et réduction à l'échelle nanométrique.
- ✓ La modification chimique par acétylation afin d'améliorer la compatibilité avec la matrice polymérique.
- ✓ L'élaboration de bio nano composites PE/Nano AC avec différentes teneurs en renfort.

Les résultats obtenus ont démontré que l'incorporation progressive de la nano cellulose acétylée dans la matrice de polyéthylène a permis une amélioration remarquable des propriétés du matériau final. En effet :

- ✓ Les analyses UV-visible ont confirmé la réussite de la modification chimique et la formation des différents matériaux préparés.
- ✓ La stabilité thermique a été significativement améliorée, avec une augmentation importante de la température de fusion des composites renforcés par la nano cellulose acétylée, atteignant environ 120 °C, ce qui traduit une meilleure résistance thermique et une forte interaction inter faciale avec la matrice polymérique.
- ✓ Les propriétés mécaniques ont présenté une nette amélioration, notamment au niveau du module d'élasticité et de la contrainte de traction, grâce à la dispersion homogène des nanoparticules et à la bonne adhésion interfaciale entre le renfort et le polyéthylène.
- ✓ Les propriétés de déformation ont également montré une augmentation importante de l'allongement à la rupture, atteignant 45 %, ce qui indique une amélioration de la flexibilité et de la capacité d'absorption des contraintes mécaniques sans rupture précoce.
- ✓ Les caractéristiques rhéologiques ont révélé une augmentation considérable de l'indice de fluidité (MFI), traduisant une meilleure fluidité du polymère fondu et une facilité accrue lors des procédés de mise en œuvre industrielle.

Conclusion générale

- ✓ Parmi les formulations étudiées, le composite contenant 10 % de nano cellulose acétylée s'est distingué comme étant la composition la plus performante, offrant un excellent équilibre entre stabilité thermique, rigidité mécanique, ductilité et fluidité de transformation. Cette teneur représente ainsi un compromis optimal entre efficacité du renforcement et homogénéité de dispersion dans la matrice polymérique.

Au regard de ces résultats, le bio nano composite PE/Nano AC apparaît comme une solution alternative prometteuse aux matériaux polymériques conventionnels. Son caractère bio sourcé, sa légèreté, sa stabilité thermique améliorée ainsi que ses bonnes performances mécaniques et rhéologiques en font un candidat intéressant pour diverses applications industrielles nécessitant des matériaux performants et durables.

En conclusion, ce travail ouvre la voie à de nouvelles perspectives de recherche, notamment l'optimisation du traitement de surface de la nano cellulose, l'étude du comportement à long terme des composites, ainsi que le développement de matériaux polymériques plus écologiques et biodégradables. Ces axes permettront d'améliorer davantage les performances et la durabilité de ces nouveaux bio nano composites dans différents domaines industriels.

Les Références

Les Références

- [01] Nagaraja, S., Anand, P. B., Kumar, M. K., & Ammarullah, M. I. (2024). Synergistic advances in natural fibre composites: a comprehensive review of the eco-friendly biocomposite development, its characterization and diverse applications. *RSC Advances*, 14, 17594–17611.
- [02] Das, O., Samanta, A., & Bhowmick, B. (2023). Nano cellulose-based polymer composites: Recent developments and future perspectives. *Carbohydrate Polymers*, 301, 120384.
- [03] Habibi, Y. (2020). Key advances in the chemical modification of nano celluloses. *Chemical Society Reviews*, 49(14), 3846–3884
- [04] Dalmas, F. (2005). Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble). HAL Open Archive. <https://theses.hal.science/tel-00012111v1>
- [05] GUENNOUN, S., & KACEL, F(2021) Mémoire de Master.étude de vieillissement électrique des polymères en composite (PVC/PVC dopé). Université de Bouira .
- [06] Chimie des polymères sur : <https://docplayer.fr/37376753-Introduction-i-1-notions-surles-polymeres-i-2-definition.html>
- [07] F. Michel, Y. Gnanou, (2013), Chimie et physico-chimie des polymères, ISBN 978-2-10-058915-9 © Dunod – Paris.
- [08] Touam ,L.(2022). Thèse de Doctorat Effet De La Fibre Bio Sur Le comportement Mécanique Des Matériaux composites. Université Mohamed Khider – Biskra .
- [09] Sadoun ,S (2007), thèse de magistère contribution A l'étude expérimental d'un polyethylene a haute densité PEHD . Mémoire de Master. Université de Badji mokhtar Annaba thèse de magistère.
- [10] Khouder, A. (2015) Mémoire de Master. Analyse du comportement thermique et optimisation du taux de cristallinité des composites polypropylène/talc (Mémoire de master). Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie.
- [11] BYJU'S. (n.d.). Difference between addition and condensation polymerization. Retrieved February 2026, from <https://byjus.com/chemistry/difference-between-addition-and-condensation-polymerization/>
byjus.com

- [12] Gnanou, Y., & Fontanille, M. (2008). Chimie et physico-chimie des polymères. Dunod.
- [13] Aragui, M. (2019) Mémoire de master. Conception et fabrication d'un moule d'injection plastique pour couvercle de batterie, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [14] El Mazr, Chaker . (2013). Thèse de doctorat ,Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6, École Nationale Supérieure des Arts et Métiers).université de France disponible sur HAL Open Science. <https://pastel.hal.science/pastel-00871827v1>
- [15] Gosselin, É. (2011). Synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances (Thèse de doctorat, INSA de Lyon). HAL Open Science. <https://theses.hal.science/tel-01726175v1>
- [16] El Mazr, Chaker . (2013). Thèse de doctorat ,Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6, École Nationale Supérieure des Arts et Métiers).université de France disponible sur HAL Open Science. <https://pastel.hal.science/pastel-00871827v1>
- [17] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (2012). Polyamides. Wiley-VCH.
- [18] Taylor & Francis. (n.d.). Taylor & Francis Online. <https://www.tandfonline.com>
- [19] Chala, K. (2016) Mémoire de Master. Elaboration et caractérisation d'un matériau à base de polyéthylène basse densité recyclé et chargé par le talc. Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie.
- [20] Füzesséry, S. (1996). Polyéthylène basse densité. Techniques de l'Ingénieur, A3310, 1–34.
- [21] Chala , K. (2016) Mémoire de Master. Elaboration et caractérisation d'un matériau à base de polyéthylène basse densité recyclé et chargé par le talc. Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie.
- [22] TRATIGNON, J. P., VERDU, P., & DOBRACZYNSKI, A. J. M. (1989). Matières plastiques (4e éd., pp. 40–44). Nathan, Paris.
- [23] CARREGA, M. (2000). Matériaux polymères (pp. 145–160). Dunod, Paris.
- [24] Guesmi, A. (2016) [Mémoire de master]. Caractérisation d'un matériau composite stratifié à fibres de verre mat et tresse en flexion trois points statique .Université Badji Mokhtar–Annaba.

- [25] Mekideche, S. (2018) Mémoire de Master . Valorisation des déchets comme constituants des bio-composites , Université Mohamed Boudiaf – M’sila , Algérie.
- [26] Moumene, T. (n.d.). Les composites : Polycopié de cours. Université Ibn Khaldoun de Tiaret, Faculté des Sciences de la Matière.
- [27] Temam, A. (2014). Titre du mémoire [Mémoire de master non publié]. École Nationale Polytechnique, Département de Génie Chimique, Alger, Algérie.
- [28] Gouasmia, I. (2024) Mémoire de Master. Revue systématique sur le renforcement des mortiers avec des fibres naturelles : synthèse des pratiques et des perspectives d’application en génie civil , Université 8 Mai 1945 de Guelma, Algérie.
- [29] Pepe, M., Toledo Filho, R. D., Koenders, E. A. B., & Martinelli, E. (2014). Alternative processing procedures for recycled aggregates in structural concrete. *Construction and Building Materials*, 69, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.084>
- [30] Boukhenane , M. L. (2016) Mémoire de Master. Élaboration de nano composites avec fibres végétales comme renfort et applications dans le domaine de l’environnement (École Nationale Polytechnique, Algérie).
- [31] Feng, C. H., & Sun, D. W. (2014). Optimization of immersion vacuum cooling operation and quality of Irish cooked sausages using response surface methodology. *International Journal of Food Science & Technology*, 49(8), 1850–1858.
- [32] Payen, A. (1838). La composition du tissu propre des plantes et du ligneux. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l’Académie des Sciences*, 1052.
- [33] Krässig, H., & Schurz, J. (2002). Cellulose. In *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry* (6th ed.). Wiley.
- [34] Khireddine, A., & REMLI, F. (2022) Mémoire de maste. Méthodes d’extraction de la cellulose à partir du palmier dattier. Université Mohamed Khider de Biskra) Algérie.
- [35] IStock. (2019). Molécule de polysaccharide de cellulose, formule chimique structurale [Illustration]. iStock by Getty Images iStockPhoto.com.
- [36] Fengel, D., & Wegener, G. (1989). *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter.

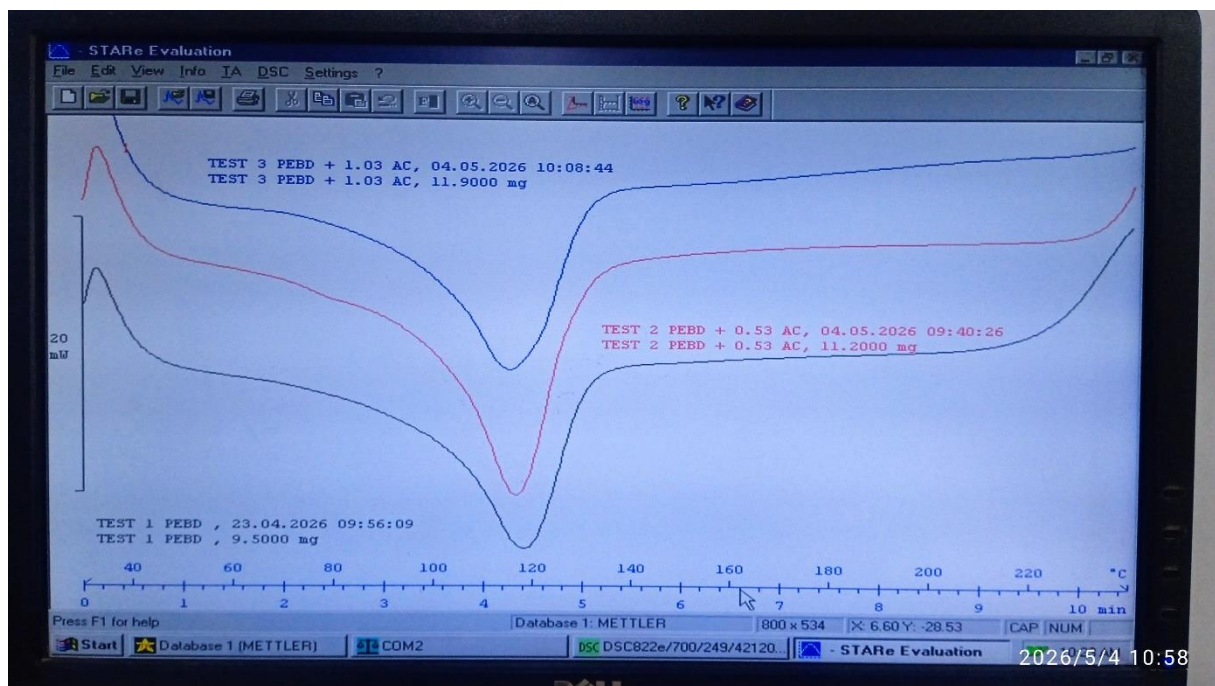
- [37] Rais , Z. (2019) Mémoire de master. Étude des pansements médicaux à base des biopolymères cellulosiques et de la membrane d'œufs. Université Mohamed Khider de Biskra.
- [38] Rais, Z. (2019) Mémoire de master. Étude des pansements médicaux à base des biopolymères cellulosiques et de la membrane d'œufs, Université Mohamed Khider de Biskra
- [39] Remania, A., & Ouarkoumezssa, R. (2023). Étude bibliographique sur la production des cellulases d'origines fongiques [Mémoire de Master, Université des Frères Mentouri Constantine 1, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Domaine Sciences de la Nature et de la Vie, Filière Biotechnologie, Spécialité Mycologie et Biotechnologie Fongique]
- [40] Daoudi, S., & Zeghoudi, H. (2025) Mémoire de Master. Fabrication d'un dispositif d'isolation électrique pour haute tension à base de matériaux nano composites. Université de Ghardaïa
- [41] [46] Homem, N. C., & Amorim, M. T. P. (2020). Synthesis of cellulose acetate using as raw material textile wastes. *Materials Today: Proceedings*, 31(Suppl. 2), S315–S317 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.494>
- [42] Bensaada, S., & Feliachi, D. (2026). Essais mécaniques. Office des Publications Universitaires.
- [43] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis* (7th ed.). Cengage Learning.
- [44] Giron, D. (2013). Analyse thermique différentielle et calorimétrie différentielle à Balayage (ATD et DSC) : principes et applications. Université du Québec à Trois-Rivières. Dépôt institutionnel
- [45] Dimitrou, M., & La Stora, M. (2005). Précis des matières plastiques. Licence Professionnelle Plasturgie, JUT Chambéry.
- [47] Nomura T, Minami E, Kawamoto H. Carbonization of cellulose cell wall evaluation with UV microscopy. *RSC Adv* 2020 Feb 19; 10(13): 7460-7467.
- [48] Hannes O, Hokkanen A, Leppanen I, Optical Cellulose fibre made from regenerated Cellulose and Cellulose acetate for water sensor application, *Cellulose* 27(2) Feb 2020)

[49] Parit M, Partha S, A.Davis V.. Transparent and Homogenous Cellulose Nanocrystal/Lignin UV -Protection films, ACS Omega 3(9): 10679-10691

[50] M.M. Arman, M.K. Ahmed, Mai M. El-Masry ,Cellulose Acetate polymer spectroscopic study comprised LaFeO₃ perovskite and graphene as a UV-to-visible light converter used in several applications, Journal of Molecular Structure, Volume 1281,2023,135153,

Annexes

Annexes diagramme DSC:

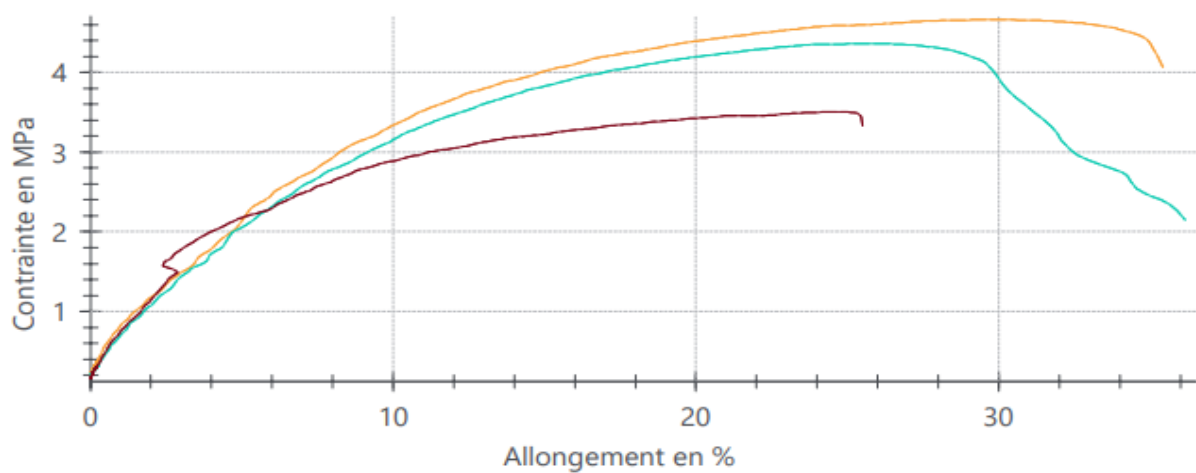


Annexes d' élasticité

Résultats d'essai:

Légende	Nr	Date	h mm	b mm	ϵ_{tb} %	ϵ_m %	σ_x MPa	σ_b MPa	σ_m MPa	Opérateur
Orange	1	11/05/2026	2,88	5,03	14	30	3,34	4,06	4,66	CHERIF .S
Vert	2	11/05/2026	2,81	5,01	11	26	3,15	2,15	4,36	
Rouge	3	11/05/2026	2,87	5,02	10	25	2,89	3,33	3,50	

Graphique de séries:





Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Examineur 1	FENNICHE Fares	
Examineur 1	AOUF Mohammed	
Encadrant	TOUATI Farid	
Co-encadrant		

Soussigne Mme: HELALLI Naima

Président de jury des étudiants: MEKECHTI FATIHA et TOUIMI NESRINE

Filière : Génie des procédés ; Spécialité : ...Génie chimique

Thème: Fabrication d'un matériau bio nano composite (PE/Cellulose)

Autorise le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le: 2026... 15... 5

Président de jury

Le chef de département

