

Université MUSTAPHA Stambouli



جامعة مصطفى اسطمبولي

Mascara

معسكر

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département de Biologie

Laboratoire des Systèmes Biologiques et Géomatiques

## THESE de DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> cycle

Spécialité : Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire.

Intitulée

**Production des emballages alimentaires en bioplastique à  
l'aide des biopolymères obtenus à partir d'extraits de plantes  
pour la conservation des aliments**

*Présentée par* : KADRI Meriem

Le : 15/12/2024 à la bibliothèque centrale de la faculté SNV

Devant le jury :

Présidente	Mme SAHNOUNI F.	Prof	Université de Mascara
Examinatrice	Mme FERGOUG T.	Prof	Université de Mascara
Examinatrice	Mme HAMMOUDI R.	MC	Université de Ouargla
Examineur	Mr BELKHODJA H.	MC	Université de Mascara
Directrice de thèse	Mme BOUZIDI N.	MC	Université de Mascara
Co-directeur de thèse	Mr CHOUANA T.	MC	Université de Ouargla

Année Universitaire : 2024 - 2025



## Remerciement

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères et profonds à **ALLAH**, qui m'a donné la force, le courage et la patience nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer tout d'abord mes remerciements aux membres de jury :

**Mme SAHNOUNI F.**, Professeure à l'Université de Mascara, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma plus haute considération.

**Mme FERGOUG T.** Professeure à l'Université de Mascara, **Mme HAMMOUDI R.**, Maître de Conférences à l'Université de Ouargla et **M. BELKHODJA H.** Maître de Conférences à l'Université de Mascara qui ont bien voulu examiner ce travail et participer à ce jury. Je leur adresse ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance la plus vive envers mes encadrants, dont la bienveillance, la disponibilité et les encouragements ont rendu ce travail d'autant plus enrichissant :

À **Mme BOUZIDI N.**, pour l'honneur qu'elle m'a fait en dirigeant cette recherche, ses critiques constructives et ses conseils précieux. Je lui adresse aujourd'hui mes remerciements les plus sincères. À **M. CHOUANA T.**, mon co-directeur, pour la confiance qu'il m'a témoignée, son soutien et ses conseils tout au long de cette recherche.

Je remercie tout particulièrement **M. HENNI A.** pour ses encouragements, ses conseils judicieux et ses informations précieuses, qui ont été d'une aide inestimable tout au long de ce travail.

Mes remerciements les plus vifs vont à **M. KEDDAR, N. BOURICHA M., Mme ZENKHRI L., Mlle CHADOU F., Mme NEKHLA A. et Mlle SEDDIKI M.** pour leur soutien, leurs encouragements et leur aide précieuse dans la réalisation de cette thèse.

Je remercie chaleureusement tous les personnels du Centre de Recherche en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de Ouargla, sans qui ce travail n'aurait pu être accompli, en particulier **M. BELKHALFA H.**, directeur du centre, et **M. RAHMANI Y.**, responsable des analyses, ainsi que les équipes des CRAPC de Beskra, Laghouat et de Bousmail Alger.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers le personnel du Centre Algérien de la Qualité et de l'Emballage (CACQE) de Ouargla, notamment **M. KHODHEIR**, directeur du CACQE, et **M. CHIBA**, chef du service de physico-chimie, pour leur aide précieuse tout au long de cette recherche.

Je remercie infiniment tous les personnels de laboratoires de recherche et pédagogiques de **l'SNV de Mascara** pour leur soutien inestimable.

Je remercie également les personnels du laboratoire central de **l'EPH Mohammed Boudiaf** et ceux du laboratoire de **l'EHS Mère et Enfant de Ouargla** pour m'avoir permis de réaliser une partie de cette recherche au sein de leurs laboratoires.

Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements les plus chaleureux à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail.

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents ;*

*Mes chers beaux-parents ;*

*Mon cher mari ;*

*Ma chère fille ;*

*Mes chers frères et sœurs ;*

*Mes chers amies et collègues ;*

*Et toute ma grande famille.*

*Meriem*

## Résumé

Les emballages actifs biodégradables représentent une alternative prometteuse aux plastiques traditionnels, en prolongeant la conservation des aliments tout en réduisant l'usage de conservateurs et l'impact environnemental. Ce travail vise à synthétiser un bioplastique bioactif à base d'amidon de maïs thermoplastique (AT), renforcé par de la cellulose nanocristalline (CNC) extraite de fibres de palmier dattier, et enrichi en huiles essentielles (HE). La cellulose a été obtenue à partir de palmes fraîches (PF) et sèches (PS), puis transformée en CNC par hydrolyse chimique. Les CNC ont été caractérisées sur les plans structurel, morphologique et thermique. Les huiles essentielles d'armoise blanche (*Artemisia herba-alba*) et de basilic (*Ocimum basilicum*) ont été analysées pour leurs propriétés physico-chimiques, antioxydantes et antibactériennes. Le bioplastique a été synthétisé par la méthode du « casting », avec des concentrations variées de CNC (0, 5 et 10%) et de HE (0, 1 et 3%). Ce bioplastique a été caractérisé pour ses propriétés structurales, morphologiques, physiques, mécaniques, optiques, thermiques, antibactériennes et sa biodégradabilité en milieu naturel (sol et eau), dans le but de l'utiliser pour la fabrication d'emballages alimentaires. Les résultats indiquent que les deux types de palmes présentent des taux de cellulose et des rendements en nanocristaux de cellulose (CNC) similaires, d'environ 36 % et 34 % respectivement. Après purification, les CNC obtenus à partir des deux types de palmes affichent des propriétés améliorées, avec une stabilité thermique légèrement supérieure pour les palmes PS par rapport aux palmes PF. L'HE de basilic a montré une activité antioxydante plus élevée que celle de l'armoise blanche, avec un IC50 de 13,06 µg/mL contre 22,05 µg/mL, bien que les deux huiles possèdent des propriétés antibactériennes intéressantes. En conséquence, les PS et l'HE de basilic ont été sélectionnés pour la synthèse des bioplastiques. Les bioplastiques enrichis en CNC de PS et HE de basilic ont montré des améliorations significatives des propriétés mécaniques et barrières, ainsi qu'une transparence optique acceptable, comparées au film témoin. Ils ont également présenté une inhibition bactérienne de 83 à 88% contre *E. coli* et de 81 à 85% contre *S. aureus*. Leur biodégradabilité a atteint plus de 70% après 60 jours d'enfouissement en milieu naturel. Les résultats indiquent que l'ajout de CNC et d'HE influence significativement les propriétés des bioplastiques synthétisés ( $p < 0,05$ ).

**Mots clés :** Bioplastique, cellulose, cellulose nanocristalline, emballage alimentaire, huiles essentielles, palmier dattier.

## Abstract

Biodegradable active packaging represents a promising alternative to traditional plastics by extending food shelf life while reducing the use of preservatives and environmental impact. This work aims to synthesize a bioactive bioplastic based on thermoplastic corn starch (TPS), reinforced with cellulose nanocrystals (CNC) extracted from date palm fibers and enriched with essential oils (EO). The cellulose was obtained from fresh (FP) and dry (DP) palm fronds and then converted into CNC through chemical hydrolysis. The CNCs were characterized in terms of structure, morphology, and thermal properties. The essential oils of white wormwood (*Artemisia herba-alba*) and basil (*Ocimum basilicum*) were analyzed for their physicochemical, antioxidant, and antibacterial properties. The bioplastic was synthesized using the casting method, with varying concentrations of CNC (0, 5, and 10%) and EO (0, 1, and 3%). This bioplastic was characterized for its structural, morphological, physical, mechanical, optical, thermal, antibacterial, and biodegradability properties in natural environments (soil and water) with the goal of its use in food packaging applications. The results indicate that both types of palm fronds exhibit similar cellulose content and CNC yields, around 36% and 34% respectively. After purification, the CNCs obtained from both types of palm fronds showed improved properties, with slightly higher thermal stability for DP compared to FP. Basil EO showed higher antioxidant activity than white wormwood, with an IC<sub>50</sub> of 13.06 µg/mL compared to 22.05 µg/mL, though both oils displayed notable antibacterial properties. Consequently, PS and basil EO were selected for bioplastic synthesis. The bioplastics enriched with DP CNC and basil EO showed significant improvements in mechanical, and barrier properties, along with acceptable optical transparency compared to the control film. They also exhibited bacterial inhibition ranging from 83 to 88% against *E. coli* and 81 to 85% against *S. aureus*. Their biodegradability reached over 70% after 60 days of burial in natural environments. The results indicate that the addition of CNC and EO significantly influences the properties of the synthesized bioplastics ( $p < 0.05$ ).

**Keywords:** Bioplastic, cellulose, cellulose nanocrystals, food packaging, essential oils, date palm.

## ملخص

تمثل العبوات النشطة القابلة للتحلل الحيوي بديلاً واعدًا للبلاستيك التقليدي، حيث تُطيل من فترة حفظ الأغذية وتقلل من استخدام المواد الحافظة والأثر البيئي. يهدف هذا العمل إلى تصنيع بلاستيك حيوي نشط بيولوجيًا قائم على نشا الذرة الحراري (AT)، مدعم بالسليولوز النانو بلوري (CNC) المستخلصة من ألياف نخيل التمر، وبالزيوت الأساسية (HE). تم الحصول على السليولوز من سعف النخيل الطازج (PF) والجاف (PS)، ثم تم تحويله إلى سليولوز نانو بلوري عن طريق التحليل الكيميائي. تم دراسة خصائص السليولوز النانو بلوري من حيث التركيب والمورفولوجيا والخصائص الحرارية. كما تم تحليل الزيوت الأساسية للشاي الأبيض (*Artemisia herba-alba*) والريحان (*Ocimum basilicum*) من حيث خصائصها الفيزيائية والكيميائية ومضادات الأكسدة وخصائصها المضادة للبكتيريا. تم تصنيع البلاستيك الحيوي باستخدام طريقة "الصب"، مع تراكيز متنوعة من السليولوز النانو بلوري (0، 5، 10%) والزيوت الأساسية (0، 1، 3%). وتمت دراسة هذا البلاستيك الحيوي من حيث خصائصه الهيكلية والمورفولوجية والفيزيائية والميكانيكية والبصرية والحرارية، بالإضافة إلى خصائصه المضادة للبكتيريا وقابليته للتحلل الحيوي في البيئات الطبيعية (التربة والماء) بهدف استخدامه في تصنيع العبوات الغذائية. أشارت النتائج إلى أن لدى كلا نوعي السعف معدلات متقاربة من السليولوز ونسبة استخلاص السليولوز النانو بلوري (CNC) بلغت حوالي 36% و34% على التوالي. بعد التنقية، أظهر السليولوز النانو بلوري المستخلص من كلا النوعين من السعف خصائص محسنة، مع ثبات حراري أعلى قليلاً للسعف الجاف (PS) مقارنةً بالسعف الطازج (PF). أظهرت الزيوت الأساسية للريحان نشاطاً مضاداً للأكسدة أعلى بـ IC50 بلغ 13,06 ميكروغرام/مل مقارنةً بـ 22,05 ميكروغرام/مل للشاي الأبيض، رغم أن كلا الزيتين يمتلكان خصائص مضادة للبكتيريا ملحوظة. بناءً على ذلك، تم اختيار السعف الجاف (PS) والزيت الأساسي للريحان لتصنيع البلاستيك الحيوي. أظهرت البلاستيكات الحيوية المصنعة تحسناً كبيراً في الخصائص الميكانيكية والخصائص الحاجزة، بالإضافة إلى شفافية وخصائص بصرية مقبولة مقارنةً بالفيلم المرجعي. كما أظهرت تثبيطاً بكتيرياً يتراوح بين 83 و88% ضد *E. coli* وبين 81 و85% ضد *S. aureus*. وبلغت قابلية التحلل الحيوي لديها أكثر من 70% بعد 60 يوماً من الدفن في بيئة طبيعية. تشير النتائج إلى أن إضافة السليولوز النانو بلوري والزيوت الأساسية تؤثر بشكل كبير (ذو دلالة إحصائية) على خصائص البلاستيك الحيوي المصنوع ( $p < 0,05$ ).

**الكلمات المفتاحية:** بلاستيك حيوي، سليولوز، سليولوز نانو بلوري، تغليف غذائي، زيوت أساسية، نخيل التمر.

# Table des matières

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
liste des blanches	
Liste des abréviations	
Publications	
Introduction générale .....	1

## Partie I : Synthèse bibliographique

### Chapitre 1 : L'emballage alimentaire

I.1.1. Généralité .....	4
I.1.2. Matériaux utilisés pour l'emballage alimentaire .....	5
I.1.2.1. Papier et le carton .....	5
I.1.2.2. Plastique .....	6
I.1.2.3. Verre .....	7
I.1.2.4. Métaux .....	7
I.1.2.5. Matériaux composites .....	8
I.1.3. Technologie d'emballages .....	9
I.1.3.1. Emballages actifs .....	9
I.1.3.2. Emballage intelligent .....	10
I.1.3.3. Emballage à atmosphère modifiée et ou contrôlée .....	11
I.1.3.4. Nanotechnologie .....	11
I.1.3.5. Emballages bioactifs .....	12

### Chapitre 2 : Les Polymères et les biopolymères

I.2.1. Généralité .....	13
I.2.2. Polymères synthétiques (plastique) .....	13
I.2.2.1. Définition .....	13
I.2.2.3. Problèmes causés par le plastique synthétique .....	14
I.2.3. Polymères naturels (biopolymères) .....	15
I.2.3.1. Définition .....	15
I.2.3.2. Classification des biopolymères .....	16
I.2.3.2.1. Selon leur origine de production .....	16

I.2.3.2.2. Selon leur origine biodégradable ou non .....	16
I.2.3.3. Biopolymères dans l'emballage alimentaire .....	17
I.2.3.3.1. Bioplastiques .....	17
I.2.3.3.1.1. Avantages de bioplastiques dans le demain d'emballage .....	18
I.2.3.3.1.2. Limites d'utilisation des bioplastiques .....	19
I.2.3.3.2. Biocomposites .....	19
I.2.4. Méthodes de fabrication des bioplastiques et biocomposites .....	20
I.2.5. Constituants de des bio-emballages .....	21
I.2.5.1. Biopolymères et les fibres .....	21
I.2.5.1.1. Amidon .....	21
I.2.5.1.2. Cellulose .....	23
I.2.5.1.3. Dérivés de la cellulose .....	23
I.2.5.1.4. Autres biopolymères .....	26
I.2.5.2. Plastifiants .....	27
I.2.5.3. Substances bioactives .....	27

### **Chapitre 3 : La biodégradation**

I.3.1. Définition .....	29
I.3.2. Mécanismes de la biodégradation .....	29
I.3.3. Facteurs influençant la biodégradation .....	31
I.3.3.1. Facteurs biologiques .....	31
I.3.3.2. Facteurs physicochimiques du milieu (facteurs environnementaux) .....	31
I.3.3.3. Facteurs liés aux substrats .....	32
I.3.4. Etude de la biodégradabilité .....	33
I.3.4.1. Tests de la biodégradabilité .....	33
I.3.5. Evaluation de la biodégradation .....	34

### **Chapitre 4 : Les fibres naturelles**

I.4.1. Généralité .....	36
I.4.2. Structure et composition chimique .....	36
I.4.2.1. Cellulose .....	37
I.4.2.2. Hémicellulose .....	40
I.4.2.3. Lignine .....	41
I.4.2.4. Pectine .....	42
I.4.3. Propriétés usuelles de fibres végétales .....	43
I.4.3.1. Propriétés physiques .....	44
I.4.3.2. Propriétés mécaniques .....	44

I.4.4. Palmier dattier ( <i>Phoenix dactylifera L.</i> ) .....	44
I.4.4.1. Généralité et répartition .....	44
I.4.4.2. Systématique.....	45
I.4.4.3. Morphologie et structure .....	46
I.4.4.4. Importance écologique et économique.....	48
I.4.4.5. Déchets du palmier dattier .....	48
I.4.4.6. Fibres du palmier dattier (FPD).....	49
I.4.4.6.1. Composition chimique de FPD.....	50
I.4.4.6.2. Propriétés physiques des FPD .....	50

## **Chapitre 5 : Les extraits de plantes**

I.5.1. Généralité .....	52
I.5.2. Compositions chimiques et propriétés.....	52
I.5.3. Huiles essentielles.....	53
I.5.3.1. Définition.....	53
I.5.3.2. Compositions chimiques des huiles essentielles.....	53
I.5.3.3. Extraction des huiles essentielles.....	54
I.5.3.4. Rôles et propriétés des HE.....	54
I.5.3.5. Huiles essentielles et emballage bioactives .....	55
I.5.4. Armoise blanche ( <i>Artemisia herba-alba</i> ).....	56
I.5.4.1. Répartition climatique et géographique de l'armoise .....	56
I.5.4.2. Systématique.....	57
I.5.4.3. Utilisations.....	57
I.5.4.4. Huiles essentielles (HE) de l'Armoise.....	58
I.5.5. Basilic ( <i>Ocimum basilicum L.</i> ) .....	58
I.5.5.1. Répartition climatique et géographique du basilic .....	59
I.5.5.2. Systématique.....	59
I.5.5.3. Utilisations.....	60
I.5.5.4. Huiles essentielles de basilic .....	60

## **Partie II : Matériels et Méthodes**

II. Matériels et méthodes.....	62
II.1. Matériels biologiques .....	63
II.1.1. Palmier dattier .....	63
II.1.2. Plantes médicinales (Armoise blanche et Basilic).....	64
II.1.3. Amidon.....	65
II.1.4. Souches bactériennes.....	65

II.2. Détermination de la composition chimique des fibres de palmier dattier .....	66
II.2.1. Taux d'humidité .....	66
II.2.2. Teneur en matières extractibles .....	66
II.2.3. Teneur en lignine .....	67
II.2.4. Teneur en cendres .....	67
II.3. Préparation des extraits .....	67
II.3.1. Isolement de cellulose par traitement alcalin et blanchiment .....	67
II.3.2. Préparation des nanocristaux de cellulose par hydrolyse acide .....	68
II.3.3. Extraction des huiles essentielles .....	68
II.4. Caractérisation des extraits .....	69
II.4.1. Caractérisation des fibres brutes et cellulose nanocristalline .....	69
II.4.1.1. Caractérisation structurale .....	69
II.4.1.1.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	69
II.4.1.1.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	70
II.4.1.2. Caractérisation morphologique : Microscope électronique à balayage (MEB) .....	70
II.4.1.3. Caractérisation thermique : analyse thermogravimétrique (ATG) .....	71
II.4.1.4. Taille zêta (zeta-sizer) .....	71
II.4.2. Caractérisation des huiles essentielles .....	71
II.4.2.1. Caractérisation organoleptique et physique .....	72
II.4.2.1.1. Caractéristiques organoleptiques .....	72
II.4.2.1.2. Caractéristiques physiques .....	72
II.4.2.2. Analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) .....	72
II.4.2.3. Etudes <i>in vitro</i> des activités biologiques .....	73
II.4.2.3.1. Evaluation de l'activité anti oxydante .....	73
II.4.2.3.1.1. Essai de piégeage du radical libre DPPH (2,2-Diphényl Picryl-Hydrazyl) .....	73
II.4.2.3.1.2. Méthode de réduction de fer FRAP ( <i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i> ) .....	75
II.4.2.3.2. Activité antibactérienne .....	75
II.4.3.2.2.1. Méthode de diffusion du disque .....	76
II.4.3.2.2.2. Concentration minimale inhibitrice (CMI) .....	76
II.5. Synthèse de bioplastique .....	77
II.5.1. Préparation des bioplastiques .....	77
II.5.2. Caractérisation des bioplastiques .....	78
II.5.2.1. Caractérisation physique .....	78
II.5.2.1.1. Teneur en eau .....	78

II.5.2.1.2. Épaisseur .....	78
II.5.2.1.3. Solubilité dans l'eau .....	78
II.5.2.1.4. Perméabilité et transmission à la vapeur d'eau (WVP).....	79
II.5.2.2. Caractérisation structurelle.....	81
II.5.2.2.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	81
II.5.2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	81
II.5.2.3. Caractérisation morphologique : Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	81
II.5.2.4.1. Analyses thermogravimétrique (ATG).....	82
II.5.2.4.2. Analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	82
II.5.2.5. Caractérisation optique.....	83
II.5.2.5.1. Absorbance UV-visible .....	83
II.5.2.5.2. Transparence .....	83
II.5.2.5.3. Couleur .....	83
II.5.2.6. Analyses mécanique et dynamique (DMA) des bio-nanocomposites .....	84
II.5.2.7. Test antimicrobien.....	85
II.5.2.8. Test de biodégradabilité .....	85
II.5.2.8.1. Biodégradation dans le sol .....	86
II.5.2.8.2. Biodégradation en milieu aqueux.....	87
II.6. Analyses statistiques .....	87
<b>Partie III: Résultats et discussion</b>	
III. Résultats et discussion .....	88
III.1. Extraction et caractérisation des extraits.....	88
III.1.1. Compositions chimiques de la cellulose et de la CNC .....	88
III.1.2. Isolation et purification de la cellulose .....	89
III.1.3.1. Caractérisation des nanocristaux de cellulose.....	90
III.1.3.1.1. Transformation Fourier infrarouge (IRTF) .....	90
III.1.3.1.2. Diffraction aux rayons X (DRX) .....	92
III.1.3.1.3. Taille Zeta (Zeta sizer).....	94
III.1.3.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	95
III.1.3.1.5. Dispersion d'énergie des rayons X (EDX) .....	97
III.1.3.1.6. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	99
III.1.3.2. Extraction et caractérisation des huiles essentielles de l'armoise blanche et de Basilic .....	101
III.1.3.2.1. Rendement d'extraction .....	101
III.1.3.2.2. Caractérisation organoleptique et physique .....	101
III.1.3.2.3. Compositions chimiques .....	103

III.1.3.2.4. Activité antioxydante .....	105
III.1.3.2.5. Activité antibactérienne .....	107
III.2. Caractérisation de bioplastique .....	110
III.2.1. Caractérisation physique .....	110
III.2.1.1. Epaisseur .....	110
III.2.1.2. Taux d'humidité.....	111
III.2.1.3. Solubilité dans l'eau.....	112
III.2.1.4. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) .....	113
III.2.2. Propriétés structurelles.....	115
III.2.2.1. Analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	115
III.2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	117
III.2.3. Propriétés morphologiques (MEB) .....	119
III.2.4. Propriétés mécaniques (DMA).....	122
III.2.5. Propriétés thermique .....	125
III.2.5.1. Analyses thermogravimétriques (ATG).....	125
III.2.5.2. Calorimètre différentiel à balayage (DSC) .....	127
III.2.6. Propriétés optiques.....	131
III.2.6.1. Absorbance et transmittance UV-vis .....	131
III.2.6.2. Transparence et apparence .....	132
III.2.6.3. Couleur.....	135
III.2.7. Activité antibactérienne .....	137
III.2.8. Biodégradabilité.....	139
III.2.8.1. Mesure de la perte de masse .....	140
III.2.8.2. Analyse d'image .....	141
<b>Conclusion</b> .....	145

## **Références bibliographiques**

### **Annexe**

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Exemples de systèmes d'emballage actifs).....	10
<b>Tableau 2:</b> Les méthodes utilisées pour la fabrication de films d'emballage et de biocomposites.....	21
<b>Tableau 3:</b> Propriétés mécaniques de quelques fibres végétales.....	44
<b>Tableau 4:</b> Comparaison des propriétés physiques du palmier dattier avec celles d'autres fibres naturelles .	51
<b>Tableau 5:</b> Description et pouvoir pathogène des souches testées .....	65
<b>Tableau 6:</b> Compositions chimiques des fibres brutes des PS et PF .....	88
<b>Tableau 7:</b> Degré de cristallinité et taille de cristaux de fibres brutes et CNC de PS et de PF.....	94
<b>Tableau 8:</b> Dégradation thermique des fibres brutes et des CNC de PF et PS .....	100
<b>Tableau 9:</b> Caractéristiques organoleptique et physique des HE de l'Armoise et Basilic .....	102
<b>Tableau 10:</b> Compositions chimiques des huiles essentielles testées.....	104
<b>Tableau 11:</b> Résultats d'IC50 des HE de l'Armoise et de Basilic et le témoin (Vit C) par dosage DPPH....	107
<b>Tableau 12:</b> Zones d'inhibition en millimètre des souches bactériennes par l'extrait de l'armoise et de basilic en comparaison avec les témoins positifs et négatifs .....	109
<b>Tableau 13:</b> Spectres IRTF et groupes fonctionnels correspondants .....	116
<b>Tableau 14:</b> Caractéristiques thermiques des biofilms synthétisés par analyse ATG .....	127
<b>Tableau 15:</b> Caractéristiques thermiques de biofilms synthétisés par analyse DSC .....	131
<b>Tableau 16:</b> Apparence et transparence de biofilms synthétisés avec différents teneurs de CNC et HE ....	134
<b>Tableau 17:</b> Résultats de couleur de biofilms synthétisés avec différents teneurs en CNC et HE .....	135

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Fonctions et caractéristiques de l’emballage alimentaire.....	4
<b>Figure 2</b> : Matrice bioplastique selon l’origine de polymères.....	18
<b>Figure 3</b> : Schéma représentatives de biocomposites et leurs applications comme emballage alimentaire ....	20
<b>Figure 4</b> : Schémas de la structure des fibres cellulósiques : les sources végétales de cellulose(a), faisceaux micro fibrillaire de cellulose(b), nanofibres de cellulose constitués de régions cristallines et amorphes(c) et nanocristaux de cellulose (d).....	25
<b>Figure 5</b> : Exemples des agents actifs utilisés pour le développement de l'emballage bioactif .....	28
<b>Figure 6</b> : Processus de biodégradation d'un bioplastique.....	30
<b>Figure 7</b> : Les tests de biodégradabilité des biopolymères.....	34
<b>Figure 8</b> : Représentation schématique d’une fibre de bois .....	37
<b>Figure 9</b> : Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose).....	38
<b>Figure 10</b> : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose .....	39
<b>Figure 11</b> : Principaux glucides constituant les hémicelluloses .....	41
<b>Figure 12</b> : Motifs élémentaires de la lignine.....	42
<b>Figure 13</b> : Représentation schématique de la structure primaire des pectines .....	43
<b>Figure 14</b> : Les différentes parties de palme mure.....	47
<b>Figure 15</b> : Structure et constituants du palmier dattier .....	47
<b>Figure 16</b> : Palmiers dattiers et résidus sur les arbres et leur brûlage dans l'exploitation agricole .....	49
<b>Figure 17</b> : Schéma représentatif de la méthodologie du travail.....	62
<b>Figure 18</b> : Réaction du DPPH avec un antioxydant.....	74
<b>Figure 19</b> : fibre brute de PS (a), fibre brute de PF (b), fibres délignifiées (c) et fibres blanchies (d).....	89
<b>Figure 20</b> : FTIR des fibres brutes (raw fibers), fibres paraffinait (dewaxed fibers), fibres délignifiés (delignified fibers) et CNC (CNCs) de PS (a) et PF (b).....	92
<b>Figure 21</b> : Diffraction aux rayons X de fibres brutes (raw fibers) et CNC (CNCs) de PS (a) et PF (b) .....	93
<b>Figure 22</b> : Zeta sizer de CNC-PS (a) et CNC-PF (b) .....	95
<b>Figure 23</b> : Micrographes MEB de fibres brutes de PS (a1), de CNC-PS (a2), de fibre brute de PF (b1) et de CNC-PF (b2) .....	97
<b>Figure 24</b> : EDX de fibres brutes de PS (a1), de CNC-PS (a2), de fibres brutes de PF (b1) et de CNC-PF (b2) .....	98
<b>Figure 25</b> : ATG des fibres brutes et CNC de PS(a) et PF (b) .....	99
<b>Figure 26</b> : Activité antioxydante des HE de l'Armoise et de Basilic par apport le témoin (Vit C).....	107

<b>Figure 27</b> : CMI des bactéries Gram négatif et Gram positif contre les extraits de l'Armoise et de basilic .	109
<b>Figure 28</b> : Caractérisation physique de bioplastiques testés (Epaisseur, humidité et solubilité dans l'eau)	113
<b>Figure 29</b> : WVP de l'amidon plastifié et de bionanocomposites avec différentes concentrations de CNC et HE de basilic.....	115
<b>Figure 30</b> : FTIR des bionanocomposites avec différentes tenures en CNC et HE en comparaison avec l'amidon thermoplastique. ....	117
<b>Figure 31</b> : DRX de filme amidon thermoplastique et de bionanocomposites avec différentes concentrations de CNC et HE.....	119
<b>Figure 32</b> : Microstructure des biofilms de différentes teneurs en CNC et HE, avec agrandissement (200x et 500x) par le MEB. ....	121
<b>Figure 33</b> : Variation de module d'Young en fonction de la température avec différentes teneurs en CNC et HE.....	124
<b>Figure 34</b> : Variation du module de stockage et le tan $\delta$ en fonction de la température avec différentes teneurs en CNC.....	124
<b>Figure 35</b> : ATG de biofilms testés avec différentes teneurs en CNC et HE. ....	126
<b>Figure 36</b> : DSC de biofilms synthétisés avec différentes teneurs en CNC et HE. ....	128
<b>Figure 37</b> : Absorbance et transmittance en UV-Vis de biofilms avec différentes concentrations de CNC et HE.....	132
<b>Figure 38</b> : Evaluation de l'inhibition bactérienne de bionanocomposites testée. ....	139
<b>Figure 39</b> : Biodégradation de biofilms testés par mesure de la perte de masse en fonction de temps.....	141
<b>Figure 40</b> : Biodégradation de biofilms testée dans le sol par analyse d'image.....	142
<b>Figure 41</b> : Biodégradation de biofilms testée dans l'eau, par analyse d'image. ....	143

## **Liste des planches**

<b>Planche 1</b> : Palmier dattier, partie utilisés et région de la récolte.....	63
<b>Planche 2</b> : Plantes utilisées pour l'extraction des huiles essentielles.....	64

## Liste des abréviations

- AFNOR** : Association française de la normalisation
- ASTM** : Société américaine des tests et des matériaux
- AT** : Amidon plastifié
- ATG** : Analyse thermogravimétrique
- CNF** : Cellulose Nanofibrille
- CNC** : Cellulose Nanocristalline
- CN0H0** : Bioplastique à 0% CNC et 0% HE
- CN5H0** : Bioplastique à 5% CNC et 0% HE
- CN10H0** : Bioplastique à 10% CNC et 0% HE
- CN5H1** : Bioplastique à 5% CNC et 1% HE
- CN5H3** : Bioplastique à 5% CNC et 3% HE
- CN10H1** : Bioplastique à 10% CNC et 1% HE
- CN10H3** : Bioplastique à 10% CNC et 3% HE
- DMA** : Analyse mécanique dynamique
- DMSO** : Diméthyle Sulfoxyde
- DPPH** : 2, 2-diphényl-1-picrylhydrazyle
- DRX** : Diffraction des Rayons X
- DSC** : Calorimétrie à balayage différentiel
- E (MPa)** : module d'Young
- ELISA** : Méthode immuno-enzymatique
- FPD** : Fibres de palmier dattier
- FRAP** : Activité du pouvoir ferrique réductrice
- IC50** : Concentration inhibitrice de 50 %
- IRTF** : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique
- HE** : Huiles essentielles
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
- MFC** : Microfibrille de cellulose
- NFC** : Nanofibrille de cellulose
- NaOCl** : Hypochlorite de sodium
- NaOH** : Hydroxyde de sodium
- PEA** : poly ester amide
- PEBD** : polyéthylène basse densité

**PET** : Polyéthylène téréphtalate  
**PEHD** : Polyéthylène haute densité  
**PLA** : Acide polylactique  
**PD** : Palmier dattier  
**PF** : Palme frais  
**PS** : Palme sèche  
**PP** : polypropylène  
**PS** : Polystyrène  
**PSE** : Polystyrène expansé  
**PVC** : Polychlorure de vinyle  
**T<sub>f</sub> (°C)** : Température de fusion  
**T<sub>g</sub> (°C)** : Température de transition vitreuse  
**UV-Vis**: Spectre Ultraviolet Visible  
**λ (nm)** : longueur d'onde  
**δ (rad)**: Angle de perte  
**θ (°)** : Angle de diffraction

---

---

# **Publications scientifiques**

---

---

### **Publication:**

Meriem Kadri, Nebia Bouzidi, Toufik Chouana, Hakim Belkhalifa, Abdellah Henni and Youcef Bouhadda (2024). Extraction and Characterization of Nanocellulose from Waste of Date Palm “*Phoenix Dactylifera*” as Reinforcement of Polymer Composites. *Acta Chimica Slovenica*. 71, 186–196.

### **Communications internationales :**

1. KADRI Meriem et BOUZIDI Nebia. International Pluridisciplinary PhD Meeting (IPPM’20), 1st Edition, Eloued, February 23-26, 2020. Theme: Modern Technology and Fineness Life. La production des emballages alimentaires biodégradables. Présentation par affiche
2. KADRI Meriem, BOUZIDI Nebia et CHOUANA Toufik. 1<sup>st</sup> International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation: IC-CMEP’22 MARCH 09 – 10, 2022, Ouargla, ALGERIA. Extraction et caractérisation des nanocristaux de cellulose du palmier dattier. Présentation par affiche.
3. KADRI Meriem, BOUZIDI Nebia and CHOUANA Toufik. International conference on pharmaceutical and organic chemistry, Skikda, October 11 - 12<sup>th</sup>, 2022. Synthesis of bioplastic food packaging using biopolymers obtained from plant extracts. Oral presentation.
4. BOUZIDI Nebia, KADRI Meriem and CHOUANA Toufik. 1<sup>st</sup> Tunisian- Algerian international scientific congress valorization of natural resources and biomonitoring. 1<sup>st</sup> SISTA-VRNB, Amir Palace-Monistir, Tunisia, 20,21 et 22 December 2023. Date palm fibers: extraction and industrial application. Oral presentation.

### **Communication nationale**

KADRI Meriem and BOUZIDI Nebia. Le 1er Séminaire National sur les Plantes, Molécules Bioactives et Valorisation (SN-PMBV-2022), 22 et 23 Novembre 2022, à l’Ecole Normale Supérieure d’Enseignement Technologique (ENSET) de Skikda. Extraction and characterization of *Artemisia herba-alba* and *Ocimum basilicum* essential oils. Oral presentation.

---

---

# **Introduction générale**

---

---

### Introduction générale

Les préoccupations environnementales augmentent en raison de l'utilisation croissante des plastiques à base de pétrole dans l'industrie et en particulier dans l'emballage des produits alimentaires. Cette situation pousse à adopter des solutions plus respectueuses de l'environnement pour réduire l'impact écologique. En tant que substituts potentiels, les bioplastiques et biomatériaux à base des biopolymères issus de sources renouvelables sont activement étudiés. Ces biomatériaux suscitent un intérêt croissant notamment dans l'industrie d'emballage alimentaire

Les polysaccharides et les protéines naturelles sont essentiels au développement de polymères biodégradables en raison de leur caractère renouvelable, biocompatibilité et faible toxicité. L'amidon, bien qu'abondant et économique, souffre de limitations telles que son hydrophilie et sa faible résistance mécanique. Pour y remédier, il est souvent combiné à d'autres biopolymères, comme les fibres naturelles, afin d'améliorer ses propriétés tout en conservant sa biodégradabilité (**Amin, Chowdhury and Kowser, 2019 ; Hasan *et al.*, 2020 ; Kuddus, 2021 ; Souza *et al.*, 2021**). Les fibres naturelles, également appelées fibres cellulosiques ou lignocellulosiques, sont des biocomposites naturels très abondants dans les plantes. Elles sont constituées principalement de microfibrilles de cellulose semi-cristalline entourées d'une matrice amorphe d'hémicellulose, de lignine et d'autres éléments (**Dufresne, 2013; Thomas *et al.*, 2018; El-Naggar, Mohammed et El-Malkey, 2023**).

La cellulose, un polymère structurel présent dans la nature, confère aux cellules végétales des propriétés mécaniques. Elle est considérée comme un biomatériau de choix, en raison de sa grande disponibilité, de sa biocompatibilité et de son utilisation étendue dans diverses industries. La nanocellulose, générée à partir de la cellulose, englobe des formes telles que la cellulose nanocristalline (CNC), la cellulose microfibrillée (MFC) et les nanofibres de cellulose (NFC). La CNC, en tant qu'additif biodégradable et renouvelable, renforce efficacement les polymères (**Boufi *et al.*, 2014 ; Criado *et al.*, 2018; Salmieri *et al.*, 2014; Lu *et al.*, 2022**).

L'utilisation de biopolymères biodégradables, dotés de propriétés antimicrobiennes et antioxydantes, dans les emballages alimentaires connaît une expansion significative, principalement en raison de la demande croissante pour des solutions durables et respectueuses de

l'environnement. De plus, l'incorporation d'agents antimicrobiens ou antioxydants, confère à ces matériaux des propriétés bioactives. Ces emballages peuvent ainsi prolonger la durée de conservation des aliments, réduire le gaspillage alimentaire et améliorer la sécurité des aliments.

Les travaux réalisés par (**Criado *et al.*, 2018; Adel *et al.*, 2019; Sharma et Barkauskaite, 2020**), montrent que l'ajout de substances telles que les huiles essentielles aux films permet d'obtenir des propriétés antibactériennes, antioxydantes et antifongiques. Les huiles essentielles sont des liquides organiques aromatiques riches en composés bioactifs tels que les phénols, esters, terpènes et alcools, reconnus pour leurs propriétés antibactériennes et antioxydantes (**Yahyaoui *et al.* 2016; Wu *et al.*, 2019 ; et Hasan *et al.*, 2020**).

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est la synthèse d'un bioplastique innovant à base d'amidon de maïs, renforcé par de la cellulose nanocristalline (CNC) et enrichi en huile essentielle extraite de plantes.

Pour atteindre cet objectif, nous avons extrait la cellulose à partir des fibres de palmier dattier, un choix motivé par l'abondance et les propriétés uniques de ces fibres, Deux types de palmes, sèches et frais, ont été utilisés. Cette cellulose a ensuite été transformée en cellulose nanocristalline. Parallèlement, des huiles essentielles d'armoise blanche et de basilic ont été extraites. Les extraits obtenus ont été soumis à une caractérisation approfondie pour évaluer leurs performances et afin de sélectionner le meilleur extrait pour la synthèse du bioplastique. Le bioplastique synthétisé a ensuite été analysé pour vérifier son adéquation dans l'emballage alimentaire.

Notre thèse est structurée en trois parties distinctes :

- ✓ La première partie est consacrée à une étude bibliographique composée de cinq chapitres. Le premier chapitre aborde les différents aspects de l'emballage alimentaire, tandis que le deuxième chapitre présente une vue d'ensemble sur les polymères, en distinguant les polymères synthétiques des biopolymères. Le troisième chapitre traite des mécanismes de la biodégradation et le quatrième explore les fibres naturelles, notamment celles issues du palmier dattier. Enfin, le cinquième chapitre est consacré

aux plantes utilisées pour l'extraction des huiles essentielles étudiées dans le cadre de ce travail.

- ✓ La deuxième partie de la thèse se concentre sur les matériels et méthodes, en détaillant les équipements et les protocoles expérimentaux utilisés pour l'extraction et la caractérisation des polymères ainsi que les extraits de plantes et pour la synthèse et la caractérisation de biofilms produits à partir de ces extraits.
- ✓ La troisième partie présente les résultats obtenus, la discussion et l'interprétation de ces résultats par confrontation et comparaison avec les travaux déjà effectués.

---

---

**Partie I**

**Synthèse bibliographique**

---

---

---

# **Chapitre 1**

## **L'emballage alimentaire**

---

### I.1.1. Généralité

L'emballage alimentaire est un élément essentiel à la sécurité des aliments, protège contre les risques physiques, chimiques et biologiques, préservant ainsi leurs qualités nutritionnelles et gustatives (Stoica *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2021). Il empêche la contamination et ralentit la dégradation, contribuant à réduire le gaspillage tout en facilitant la conservation, le transport et le stockage (Gontard *et al.*, 2017). Robertson (2013) a défini l'emballage alimentaire comme une discipline socio-scientifique qui joue un rôle dans la société en garantissant que les marchandises parviennent au consommateur final dans l'état prévu pour leur utilisation.

L'emballage alimentaire joue un rôle essentiel dans la chaîne de distribution en regroupant les produits, en attirant les consommateurs et en préservant leur contenu des altérations extérieures, tout en améliorant la sécurité, la qualité et la durée de conservation (Espitia et Otoni, 2018). Selon Severin *et al.* (2011) et Mahmed *et al.* (2021), les matériaux d'emballage doivent garantir la qualité des aliments, faciliter leur transport, intégrer des étiquettes informatives et être à la fois esthétiques et respectueux de l'environnement. Les principales fonctions et caractéristiques de l'emballage alimentaire sont présentées dans la figure 1.

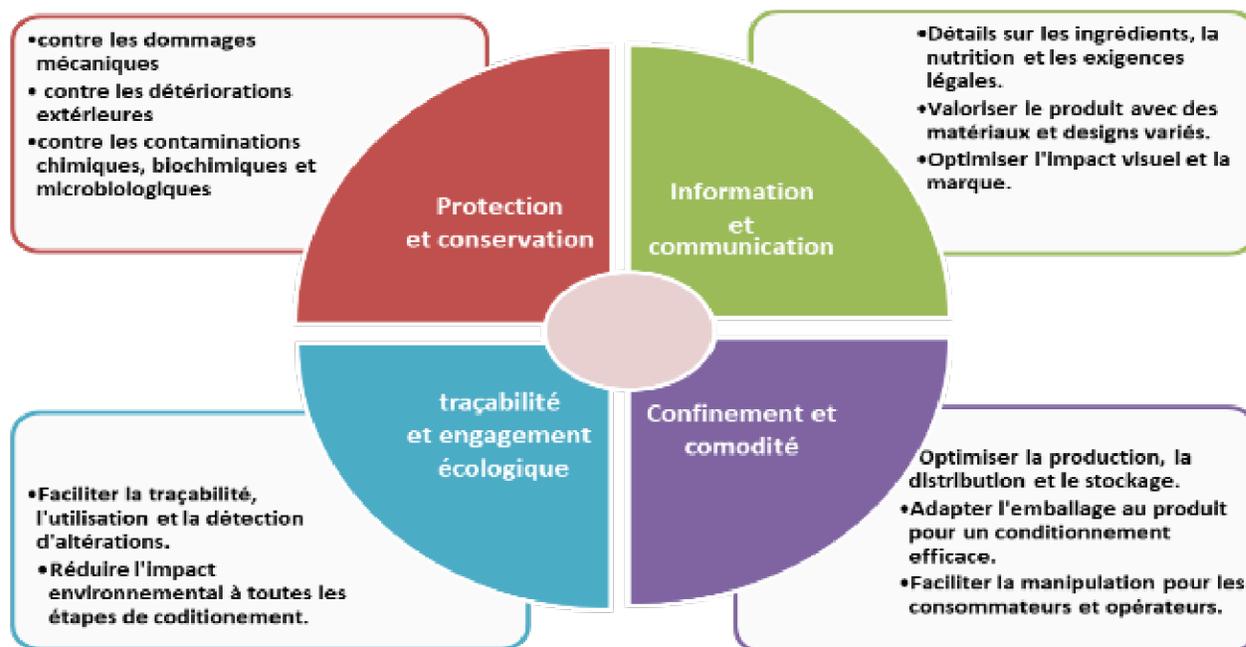


Figure 1 : Fonctions et caractéristiques de l'emballage alimentaire Coles *et al.*, (2003) et Marsh & Bugusu (2007)

### I.1.2. Matériaux utilisés pour l'emballage alimentaire

L'emballage alimentaire représente une consommation importante et variée de différents matériaux. Ces matériaux sont utilisés pour fabriquer une large gamme d'emballages qui répondent aux besoins spécifiques de chaque produit alimentaire.

D'après **Severin, Riquet et Chagnon (2011)**, Les matériaux d'emballage jouent un rôle crucial dans la conservation des aliments en protégeant de la lumière et des micro-organismes, en maintenant les propriétés nutritionnelles et sensorielles et en répondant à diverses exigences en matière de sécurité et de qualité, en tenant compte des aspects pratiques, esthétiques et environnementaux. La sélection du matériau d'emballage approprié dépend du type d'aliment, de ses propriétés spécifiques, des besoins de conservation, de transport et des considérations environnementales (**Roohi et al., 2018**).

L'emballage alimentaire implique une consommation importante de divers matériaux : environ 35 % des matériaux d'emballage mondiaux sont du papier et du carton, utilisés pour divers types d'emballage tels que les sacs, les sachets et les étiquettes. Environ 30 % sont des plastiques tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le chlorure de polyvinyle (PVC) et le polystyrène (PS), sont utilisés pour leur polyvalence et leur efficacité en tant que barrières protectrices. Le reste est constitué de métaux tels que l'aluminium, l'alliage d'aluminium et le verre (**Muller et al., 2017 ; Roohi et al., 2018**).

#### I.1.2.1. Papier et carton

Les emballages en papier et en carton sont hautement recyclables en raison de la teneur en cellulose du bois. Ils peuvent être recyclés, incinérés ou biodégradables lorsqu'ils sont décomposés dans l'environnement. Leur nature renouvelable et leur potentiel de recyclage en font des matériaux d'emballage appropriés, répondant à divers besoins de l'industrie et des consommateurs (**Paine et al., 1992 ; Roohi et al., 2018**). Le premier matériau utilisé dans les emballages en papier, en carton et en carton ondulé est la "pulpe", principalement composée de fibres végétales (**Paine et al., 1992**). Le papier se divise en deux grands types : les papiers fins, fabriqués à partir de papier blanc, utilisés pour l'écriture et les couvertures de livres, et les papiers épais, fabriqués à partir de pâte de bois

non blanche, utilisés pour l'emballage (**Roohi et al., 2018**). Il présente une légèreté appréciable, facile à imprimer et permet la circulation de l'air, de la vapeur d'eau et de l'oxygène. Toutefois, il est susceptible d'être altéré. Le principal domaine d'utilisation est l'emballage de produits secs comme le sucre, le sel et les aliments cuits. De plus, le papier est souvent utilisé pour l'étiquetage d'emballages faits d'autres matériaux, tels que le plastique et le verre (**Roohi et al., 2018**).

### **I.1.2.2. Plastique**

Les matières plastiques sont des matériaux synthétiques constitués de longues chaînes de molécules (macromolécules) formées par des processus de polymérisation ou de polycondensation, et peut être façonnée ou moulée (**Gélinas, 2013**).

Les plastiques dérivés du pétrole sont très préférés dans l'industrie de l'emballage alimentaire en raison de leur faible coût, de leurs excellentes propriétés et malgré leurs problèmes pour l'environnement, ils restent très populaires en raison de leur grande polyvalence, de leur résistance, transparence, stabilité, perméabilité et de leur stérilisation (**Paine et al., 1992**). Selon **Gontard et al. (2017)**, Les plastiques, tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le polyamide (PA), jouent un rôle crucial dans la réduction des pertes alimentaires pendant les phases de distribution, de stockage et de commercialisation, car ils sont souvent utilisés dans des emballages souples et rigides. La production de plastique a connu une croissance significative au cours des dernières décennies : elle a été multipliée par vingt entre 1964 et 2014, et les projections laissent entrevoir une nouvelle augmentation à deux chiffres au cours des vingt prochaines années (**Gontard et al., 2017**).

Néanmoins, malgré leurs caractéristiques avantageuses, l'utilisation et l'accumulation de plastiques engendrent d'importants problèmes environnementaux et accentuent notre dépendance vis-à-vis des énergies fossiles. Les applications d'emballage représentent à elles seules 63 % des déchets plastiques actuels, et seulement moins de 14 % de ces déchets sont considérés comme recyclables (**Gontard et al., 2017; Stoica et al., 2020**).

### I.1.2.3. Verre

Le verre a été défini par la Société Américaine des tests et des matériaux (ASTM) en 2010, comme "un produit de fusion amorphe et inorganique qui a été refroidi à un état rigide sans cristallisation" (**Han, 2014**).

Le verre a une longue histoire dans le domaine de l'emballage, avec les premiers éléments en verre utilisés remontant à environ 3000 avant J.-C. Il est composé d'un mélange de silice (ancien verre), de carbonate de sodium (agent de fusion), ainsi que de calcaire/carbonate de calcium et d'alumine (stabilisateurs) (**Marsh et Bugusu, 2007**). Le verre cassé recyclé, également appelé calcin, est également utilisé dans la production de verre, représentant parfois jusqu'à 60 % des matières premières. Bien que le verre soit considéré comme un produit synthétique, il se forme naturellement à partir d'éléments courants de la croûte terrestre. Par exemple, l'obsidienne et les tectites, qui proviennent du magma, possèdent des propriétés et des compositions identiques au verre synthétique (**Robertson, 2013**).

Le verre offre des avantages importants dans l'emballage alimentaire en raison de son inodore et de son inertie chimique, de ses propriétés de barrière efficaces et de sa capacité à préserver la fraîcheur du produit sans altérer le goût ou la saveur. Cependant, son rapport masse/volume est désavantageux en raison de son poids relatif et de sa fragilité. Malgré cela, le verre ne présente aucun danger pour l'environnement (**Han, 2014; Roohi et al., 2018**). C'est un matériau polyvalent qui peut être façonné de différentes manières et recyclé sans altérer ses propriétés mécaniques. Cependant, le recyclage du verre requiert des températures élevées lors du processus. Son utilisation prédominante se trouve dans la fabrication de bouteilles et de bocaux (**Roohi et al., 2018**).

### I.1.2.4. Métaux

Quatre métaux courants sont utilisés dans les emballages alimentaires : l'aluminium, l'acier, le chrome et l'étain. Ces matériaux sont utilisés dans des composites comme le fer blanc et le chrome par électrolyse (ECCS), parfois appelés acier sans étain (TFS). Le cuivre est utilisé comme électrode lors de la fusion du fer blanc, mais ne fait pas partie du produit final. Ces matériaux sont

réutilisables, sûrs et offrent une résistance adéquate (Coles *et al.*, 2003). Les emballages en aluminium sont fabriqués à partir d'alliages raffinés contenant du magnésium et du manganèse pour améliorer leurs propriétés de résistance. Cet aluminium pur et léger est utilisé pour créer des conteneurs non détrempés, généralement en deux parties, car il ne peut pas se détremper au cours du processus de fabrication (Robertson, 2013).

Les métaux ont d'excellentes propriétés de barrière mais peuvent être coûteux. Ils sont couramment utilisés pour la conservation des aliments dans les boîtes et pour créer des assiettes métalliques résistantes à la température pour les repas chauds et froids. Les fines d'aluminium sont utilisées pour embellir les sucres, le fromage, le café et le thé. Les métaux sont également recyclables, ce qui contribue à leur durabilité environnementale (Roohi *et al.*, 2018).

#### **I.1.2.5. Matériaux composites**

On peut définir les matériaux composites comme un assemblage de deux ou plusieurs matériaux, où le produit final présente des propriétés supérieures à celles de chacun des matériaux individuels. Ces matériaux composites sont généralement composés de renforts (également appelés charges) incorporés dans une matrice (Hsissou *et al.*, 2021). Le composant de renforcement est le principal élément porteur, qui peut se présenter sous la forme des fibres naturelles ou des fibres synthétiques, ou les deux, la matrice est responsable de la cohésion et de l'alignement du renfort (Telis, 2012). La phase de la matrice peut être un polymère (provenant de sources non renouvelables ou renouvelables) ou un liant minéral tel que le ciment Portland ordinaire ou le gypse (Mahmud *et al.*, 2021).

Plusieurs facteurs, tels que la nature de la matrice et du renfort, la forme et la proportion du renfort, la qualité de l'interface et la méthode de fabrication utilisée, peuvent influencer les propriétés du matériau composite (Hsissou *et al.*, 2021).

Pour l'emballage alimentaire, les matériaux composites sont employés pour des produits alimentaires secs comme le thé, les mélanges en poudre ou granulés, ainsi que les snacks salés, et également pour des liquides tels que les boissons non gazeuses (Coles *et al.*, 2003).

### I.1.3. Technologie d'emballages

Au fil des années, la technologie de l'emballage alimentaire a évolué pour répondre aux défis de la société moderne, allant au-delà de la simple conservation. Les innovations récentes comprennent les emballages actifs (absorbants d'oxygène et antimicrobiens) et les emballages intelligents (indicateurs de maturité et bactéries pathogènes) (**Han, 2014**). Les technologies d'emballage, liées aux progrès de la science alimentaire, de la transformation et de la conservation, sont de plus en plus utilisées pour garantir la sécurité du consommateur, préserver l'intégrité du produit, réduire les pertes et le gaspillage alimentaire et créer une interaction entre le produit et son environnement (**Grumezescu & Holban, 2018**).

#### I.1.3.1. Emballages actifs

L'emballage actif consiste à ajouter intentionnellement des additifs au film ou aux conteneurs d'emballage pour libérer ou absorber des substances dans les aliments, modifiant ainsi l'atmosphère interne afin de préserver, d'améliorer et de prolonger la durée de conservation du produit (**Coles et al., 2003 ; Gontard et al., 2017**). Il permet d'augmenter considérablement la durée de conservation sans nécessiter l'ajout de conservateurs ou de traitements pouvant altérer la qualité gustative ou nutritionnelle des aliments (**Grumezescu & Holban, 2018**). Contrairement aux emballages alimentaires traditionnels, qui agissent comme des barrières passives pour protéger les produits alimentaires de l'environnement.

Les progrès réalisés dans le domaine des emballages actifs ont permis d'importantes avancées dans divers aspects comme la retardation de l'oxygène, la régulation du taux de respiration, le contrôle de la croissance microbologique et la gestion de la migration de l'humidité. Diverses technologies d'emballage, telles que les agents rafraîchissants, les absorbants d'oxygène et d'humidité, les émetteurs d'arômes et d'odeurs et les régulateurs de température ont été développées (**Coles et al., 2003; Brody et al., 2008**). Les absorbants d'oxygène à base de fer sont largement utilisés pour réduire les réactions d'oxydation des vitamines ou des acides gras sans additifs ou traitements supplémentaires, ce qui améliore considérablement la conservation et la qualité des aliments (**Gontard et al., 2017**). Le tableau 1 présente quelques exemples des systèmes utilisés dans l'emballage actif.

Tableau 1 : Exemples de systèmes d'emballage actifs (Robertson, 2013)

Emballage actif	Mécanismes des systèmes	Applications alimentaires
Absorbeurs d'oxygène	Catalyseur à base de fer, métal/acide, métal, ascorbate /sels métalliques, à base d'enzymes et de nylon MXD6	Pain, gâteaux, riz cuit, biscuits, pizza, pâtes, fromage, poisson, café, aliments secs et boissons
Absorbeurs/émetteurs de dioxyde de carbone.	Oxyde de fer/hydroxyde de calcium, carbonate ferreux/halogénure métallique, oxyde de calcium/charbon actif et ascorbate.	Café, viandes et poissons frais, noix et autres produits de grignotage
Absorbeurs d'éthylène	Permanganate de potassium, charbon actif et argiles activées/zéolites	Fruits et légumes
Emballage AM.	Acides organiques, zéolithe d'argent, antioxydants BHA/BHT, vitamine E, dioxyde de chlore et dioxyde de soufre.	Céréales, viandes, poissons, pain, fromages, snacks, fruits et légumes
Émetteurs d'éthanol	Éthanol encapsulé	Croûtes de pizza, biscuits, poisson et produits de boulangerie
Absorbeurs d'humidité.	Couverture en poly(acétate de vinyle), argiles et minéraux activés et gel de silice.	Poissons, viandes, volailles, snacks, céréales, aliments secs, sandwichs, fruits et légumes
Adsorbants d'arômes et d'odeurs	Triacétate de cellulose, papier acétylé, acide citrique, sel ferreux/ascorbate et charbon actif /argiles/zéolites	Jus de fruits, aliments frits à grignoter, poisson, céréales, volaille, produits laitiers et fruits
Auto-échauffement et auto-refroidissement	Chaux vive/eau, nitrate d'ammonium/eau et chlorure de calcium/eau	Plats préparés et boissons
Modification de la perméabilité aux gaz	Polymères cristallisables à chaîne latérale	Fruits et légumes

### I.1.3.2. Emballage intelligent

Les systèmes d'emballage intelligents sont conçus pour fournir aux utilisateurs des informations en temps réel sur l'état, la qualité, la sécurité et l'historique des aliments pendant le transport et le stockage, jouant ainsi un rôle crucial dans la préservation et la traçabilité des produits alimentaires (Han, 2014; Grumezescu & Holban, 2018). Il permet de réduire les pertes dues aux marges de sécurité sanitaire et à l'interprétation incorrecte des dates de consommation. Il détecte

les agents pathogènes, fournit des informations sur la maturité des fruits et améliore la conservation et la gestion des aliments. Il renforce la sécurité et la confiance des consommateurs (**Gontard et al., 2017**).

Parmi les exemples d'emballages intelligents, on trouve les indicateurs temps-température (ITT), les indicateurs de maturité, les biocapteurs et les dispositifs d'identification par radiofréquence (**Brody et al., 2008**). Il est capable d'afficher la température des aliments à l'aide d'indicateurs de cuisson thermochromiques ou à micro-ondes (IDM) et l'historique des températures des aliments à l'aide d'indicateurs de température intégrés (ITT) (**Robertson, 2013**). La technologie RFID (identification par radiofréquence) offre des avantages considérables, ouvrant ainsi la voie à de futures connexions avec nos téléphones ou nos réfrigérateurs, permettant d'obtenir des informations en temps réel sur la fraîcheur des aliments et d'établir des priorités en matière de consommation (**Gontard et al., 2017**).

Ces composants intelligents peuvent être intégrés dans les matériaux d'emballage ou fixés à l'intérieur ou à l'extérieur pour surveiller et fournir des informations cruciales sur les conditions et l'état des aliments pendant le transport et le stockage (**Brody et al., 2008**).

#### **I.1.3.3. Emballage à atmosphère modifiée et ou contrôlée**

La technique de l'emballage sous atmosphère modifiée (MAP) consiste à envelopper des produits alimentaires dans un emballage où l'air ambiant est modifié, créant ainsi une composition atmosphérique différente de celle de l'air extérieur (**Coles et al., 2003**).

La modification vise à créer un environnement optimal pour la conservation des aliments tout en préservant leur qualité. Elle maintient une concentration de gaz fixe autour du produit grâce à un contrôle minutieux et à l'ajout de gaz, avec des changements et des ajustements constants pour maintenir une composition de gaz optimale dans des espaces restreints en raison des réactions chimiques et de l'activité microbiologique. En outre, il peut y avoir un échange de gaz entre l'espace au-dessus des aliments dans l'emballage et l'environnement extérieur (**Han, 2014**).

#### **I.1.3.4. Nanotechnologie**

La nanotechnologie possède le potentiel de révolutionner les matériaux d'emballage alimentaire. Elle a été exploitée de manière innovante, en produisant des nanomatériaux organiques et inorganiques dotés de propriétés exceptionnelles en raison de leur taille réduite, ce qui leur confère des propriétés exceptionnelles (**Espitia & Otoni, 2018**). L'innovation offre de nombreuses améliorations pour les emballages alimentaires, notamment des propriétés mécaniques et de barrière avancées, ainsi le développement d'emballages intelligents et actifs qui renforcent la sécurité et la qualité des produits alimentaires (**Brody et al., 2008**). L'incorporation de nanomatériaux dans ces emballages agit comme des agents de renforcement, améliorant leurs performances physico-mécaniques (**Espitia & Otoni, 2018**).

**Brody et al. (2008)**, ont indiqué également l'importance des emballages nanocomposites dans le marché de l'emballage alimentaire, car ils permettent d'améliorer des propriétés essentielles des matériaux d'emballage, telles que la résistance, la capacité de barrière, les propriétés antimicrobiennes, et la stabilité thermique.

#### **I.1.3.5. Emballages bioactifs**

Les emballages antimicrobiens jouent un rôle important dans l'emballage des aliments, ce qui peut prolonger la durée de conservation et garantir la préservation des aliments. Les emballages antimicrobiens peuvent être préparés en incorporant directement des agents bioactifs dans les composés d'emballage, en revêtant des agents bioactifs à la surface de l'emballage, ou en formant un film à l'aide de polymères antimicrobiens (**Zhong et al., 2020**).

---

# **Chapitre 2**

## **Polymère et biopolymère**

---

### I.2.1. Généralité

Les polymères sont formés par l'association de plusieurs monomères, ce qui leur confère une masse moléculaire importante. Plus le nombre de monomères fusionnés augmente, plus les chaînes moléculaires s'allongent. Les polymères à chaîne courte sont plus souples, tandis que les polymères à chaîne plus longue sont plus rigides et plus résistants (**Gélinas, 2013**). Divers polymères ont été examinés, se répartissant essentiellement en deux catégories majeures : les polymères synthétiques et les polymères naturels.

Les polymères synthétiques englobent les matières plastiques dérivées du pétrole, telles que le polyéthylène, le polypropylène et le polyamide (**Liu *et al.*, 2021**). En contrepartie, les polymères naturels désignent les biopolymères extraits de sources naturelles, notamment des végétaux, des résidus alimentaires, des micro-organismes et autres (**González-Martínez et Chiralt 2017**).

### I.2.2. Polymères synthétiques (plastique)

#### I.2.2.1. Définition

Le concept de "polymère" est souvent associé à celui de "matière plastique", car la majorité des plastiques sont fabriqués à partir d'un seul type de polymère (**Gélinas, 2013**).

On trouve souvent la définition du terme "plastique" comme un ensemble de substances synthétiques qui peuvent être façonnées dans diverses formes (**Robertson, 2013**). Sur le plan technique, les matières plastiques constituent un terme générique englobant des composés organiques macromoléculaires obtenus soit à partir de molécules ayant un poids moléculaire (PM) inférieur, soit par la modification chimique de composés macromoléculaires naturels (**Robertson, 2013**).

Les polymères synthétiques classiques dérivés du pétrole se distinguent par leurs propriétés mécaniques et barrières performantes, ainsi que par leur facilité de transformation et de modification pour obtenir des caractéristiques spécifiques (**Roohi *et al.*, 2018**). Ils se caractérisent par leur légèreté, leur aspect esthétique, leur résistance aux chocs, leur élasticité, leur transparence ou leurs colorations et leur résistance à la dégradation dans l'environnement naturel. De plus, ils présentent la capacité d'être recyclés (**Muller *et al.*, 2017**). En raison de ces caractéristiques, ces

polymères conservent leur prédominance dans le secteur de l'emballage alimentaire, où une vaste gamme de ces plastiques a été employée pour créer des emballages à la fois souples et rigides (Ncube *et al.*, 2020 ; Stoica *et al.*, 2020).

#### I.2.2.2. Classes de plastique synthétique

Les plastiques varient en structure et en propriétés selon leur composition (Otto *et al.*, 2021). Ces distinctions permettent de les classer en trois catégories principales : thermodurcissables, thermoplastiques et élastomères (Ncube *et al.*, 2020) :

- **Les thermoplastiques** ont la capacité d'être remodelés et réutilisés à l'aide de la chaleur, sans altération de leurs propriétés mécaniques. Leur aptitude à être soumis à des traitements thermiques multiples les rend recyclables, car ils peuvent être aisément remaniés en diverses formes. De ce fait, ils s'avèrent particulièrement appropriés pour les applications dans l'emballage alimentaire. Parmi les thermoplastiques les plus couramment employés dans les matériaux d'emballage alimentaire figurent le polyéthylène basse densité (PEBD), le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène haute densité (PEHD), le polystyrène (PS) ainsi que le polystyrène expansé (PSE).
- **Les thermodurcissables** ne peuvent pas être remodelés par la chaleur une fois qu'ils ont pris leur forme. En conséquence, ils ne sont pas sujets au recyclage et trouvent rarement leur utilisation dans les emballages alimentaires.
- **Les élastomères** plastiques sont capables de subir une déformation et de retrouver leur forme originelle.

#### I.2.2.3. Problèmes causés par le plastique synthétique

Toutefois, malgré leurs caractéristiques remarquables, la croissance de la consommation mondiale de matières plastiques se traduit par une augmentation du volume d'emballages utilisés, contribuant ainsi à leur accumulation. Cette situation a des conséquences préjudiciables pour l'environnement et engendre des problèmes environnementaux majeurs, en plus de renforcer la dépendance vis-à-vis des combustibles fossiles (Kuddus, 2021). Une donnée importante révèle

que 63 % des déchets plastiques actuels proviennent des divers usages d'emballage (**Stoica et al., 2020**).

**Roohi et al. (2018)**, ont souligné que les matériaux d'emballage consomment d'importantes ressources naturelles et énergétiques, souvent non récupérables en raison de leur durabilité à long terme. Cela contribue à l'épuisement des ressources et à l'accumulation de polluants dans l'environnement. Les plastiques non dégradables présents dans les milieux marins constituent une menace pour les écosystèmes aquatiques et les organismes marins, car ils se confondent souvent avec les aliments et infectent les oiseaux marins.

### **I.2.3. Polymères naturels (biopolymères)**

#### **I.2.3.1. Définition**

Les biopolymères se sont des polymères d'origine biologique. Le préfixe "bio" indique que ces biopolymères présentent les caractéristiques suivantes :

- ✓ ils sont naturellement dégradables par des micro-organismes vivants ;
- ✓ ils sont élaborés à partir de ressources organiques naturelles ou bien,
- ✓ ils sont élaborés selon des procédés synthétiques issus de ressources biologiques (**Stoica et al., 2020**).

Les monomères de base sont extraits des plantes par réactions chimiques et/ou enzymatiques. La polymérisation de ces monomères permet d'obtenir des polymères d'origine végétale. Parmi ces polymères, qui sont également considérés comme des biopolymères, on trouve ceux produits grâce à la fermentation des molécules végétales par les micro-organismes (**Rabetafika et al., 2006**).

Les polymères biodégradables, sont des matériaux qui peuvent être décomposés en dioxyde de carbone, en méthane, en eau, en composés inorganiques ou en biomasse par l'action enzymatique de micro-organismes dans des environnements aérobies et anaérobies, ce qui peut être quantifié par des tests normalisés sur une période de temps définie (**Song et al., 2009**).

Les biopolymères sont utilisés pour remplacer les plastiques non biodégradables, afin de réduire l'impact sur l'environnement et la dépendance à l'égard des combustibles fossiles, tout en offrant la possibilité de créer des emballages entièrement biodégradables ou compostables (**Zhong et al., 2020**). Ils sont utilisés dans diverses applications telles que les adhésifs, les films, les mousses, les plastiques souples ou rigides, les revêtements, les caoutchoucs, les élastomères et les résines (**Allende et al., 2020**).

### **I.2.3.2. Classification des biopolymères**

En général, les biopolymères sont catégorisés en fonction de leur source de production et selon leur origine biodégradable ou non (**Helanto et al., 2019; Zhong et al., 2020**).

#### **I.2.3.2.1. Selon leur origine de production**

Les biopolymères sont d'origine diverses telles que la biomasse, les micro-organismes, les produits pétrochimiques et les dérivés biotechnologiques (**Kuddus, 2021**) :

##### **a. Biopolymères d'origine naturelle**

- Des polysaccharides (exemple : l'amidon, la cellulose, la chitosan, les carraghénanes) ;
- Des protéines (exemple : collagène, gélatine, protéine de soja, gluten de blé, protéine de lactosérum).

##### **b. Biopolymères d'origine synthétique**

- Les biopolymères synthétiques issus de la production ou de la fermentation microbienne : poly 3-hydroxybutyrate (PHB), - poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (PHBV), gellane de cellulose bactérienne ;
- Les biopolymères synthétisés conventionnellement et chimiquement à partir de la biomasse : poly lactique acide (PLA) ;
- Les biopolymères synthétisés conventionnellement et chimiquement à partir du pétrole : poly (butylène succinate)-co- adipate (PBSA), - polycaprolactone (PCL), acide polyglycolique (PGA), alcool polyvinylique (PVA).

#### **I.2.3.2.2. Selon leur origine biodégradable ou non**

Les biopolymères sont divisés en trois catégories principales, selon leur caractère biodégradable (Muller et al., 2017) :

- Les biopolymères non biodégradables issus de la biomasse (par exemple, le polyéthylène téréphtalate (PET), le PA),
- Les biopolymères biodégradables issus de la biomasse (par exemple, le PLA, les polyhydroxyalcanoates (PHA) ou l'amidon, d'autres polysaccharides ou protéines)
- Les biopolymères biodégradables d'origine fossile (par exemple, le polycaprolactone (PCL))

### **I.2.3.3. Biopolymères dans l'emballage alimentaire**

#### **I.2.3.3.1. Bioplastiques**

Les matériaux fabriqués à partir de biopolymères et conçus pour substituer les plastiques non biodégradables sont désignés sous le terme de "bioplastiques" (Muller et al., 2017). Toutefois, l'expression "bioplastique" peut parfois prêter à confusion, car elle peut faire référence soit à des plastiques dérivés de sources biologiques, soit à des plastiques biodégradables.

Il existe des plastiques provenant de sources biologiques qui ne sont pas biodégradables, de même que des plastiques issus de combustibles fossiles qui sont biodégradables. Les bioplastiques couramment utilisés selon leur origine, sont décrits dans la figure 2.

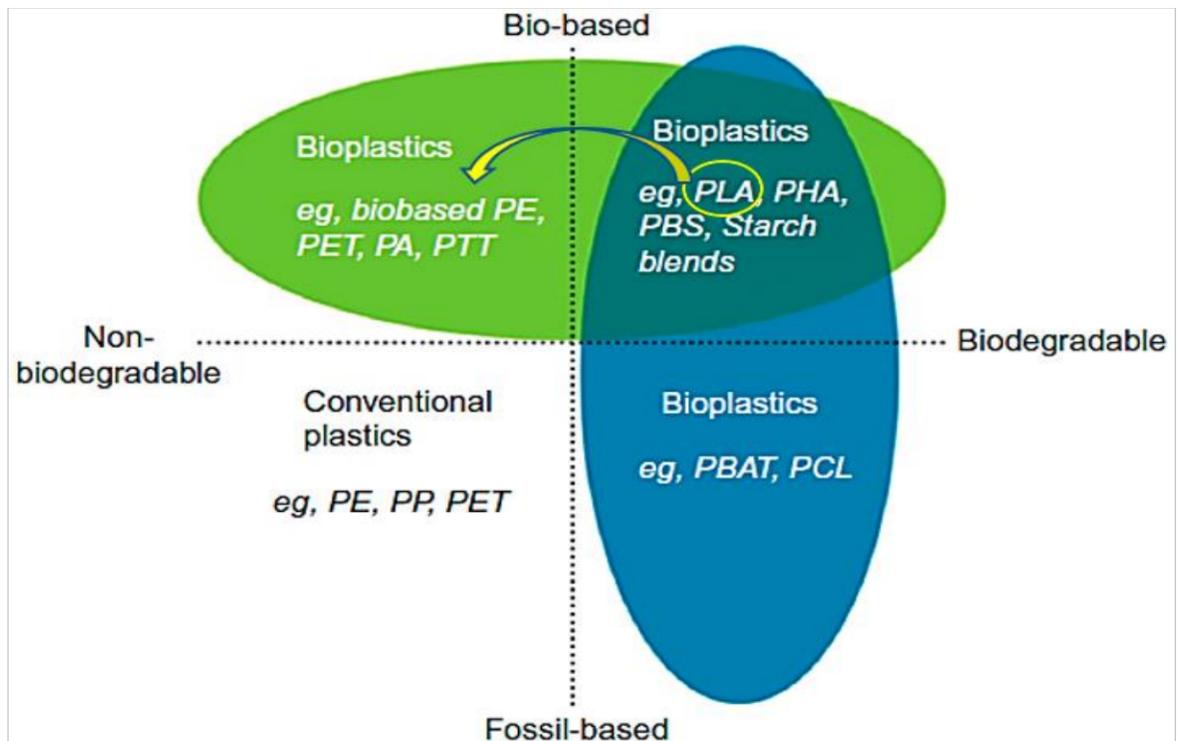


Figure 2 : Matrice bioplastique selon l'origine de polymères (Ncube *et al.*, 2020)

#### I.2.3.3.1.1. Avantages de bioplastiques dans le demain d'emballage

Face aux problèmes environnementaux causés par les plastiques issus du pétrole dans les océans et les préoccupations concernant l'utilisation de matériaux non biodégradables dans les emballages, la recherche se concentre sur le développement de biomatériaux recyclables et compostables à partir de sources renouvelables (Ncube *et al.*, 2020; Pavlovskay *et al.*, 2020). Ces biopolymères sont conçus pour être sûrs pour la santé humaine tout en résistant aux conditions variées de la conservation des aliments qui sont en contact direct avec les matériaux d'emballage (Roohi *et al.*, 2018).

Selon **Pavlovskay et al. (2020)**, Les bioplastiques suscitent un intérêt croissant chez les experts en matériaux, architectes et designers industriels, car ils permettent de s'appuyer sur des sources renouvelables, de réduire la dépendance aux ressources fossiles et de limiter les émissions de carbone. En tant qu'alternatives plus durables aux matériaux d'emballage classiques, ils offrent une dégradation plus rapide et un impact environnemental réduit (**Muller et al., 2017; Kuddus, 2021**). Lorsqu'ils sont utilisés dans l'emballage alimentaire, les films biopolymères apportent plusieurs avantages, tels qu'une amélioration de la qualité et une extension de la durée de conservation des produits alimentaires dans l'emballage (**Sone Aung et al., 2018**).

#### **I.2.3.3.1.2. Limites d'utilisation des bioplastiques**

Les bioplastiques, composés de polysaccharides et de protéines, sont très sensibles à l'eau en raison de leur nature hydrophile, ce qui entraîne une dégradation significative de leur barrière à l'oxygène (O<sub>2</sub>) lorsque l'humidité relative augmente et que l'eau est absorbée dans la matrice du biopolymère. Cette caractéristique limite grandement leur usage dans le domaine de l'emballage alimentaire (**Stoica et al., 2020**). C'est la raison pour laquelle d'importantes recherches ont été menées pour améliorer les propriétés des biopolymères en les associant à d'autres matériaux, créant ainsi des composites. L'amidon, les protéines et le PLA peuvent être utilisés dans les emballages alimentaires, mais en raison de leurs limitations, des plastifiants sont souvent ajoutés pour augmenter leur élasticité et leur module d'élasticité (**Sone Aung et al., 2018**).

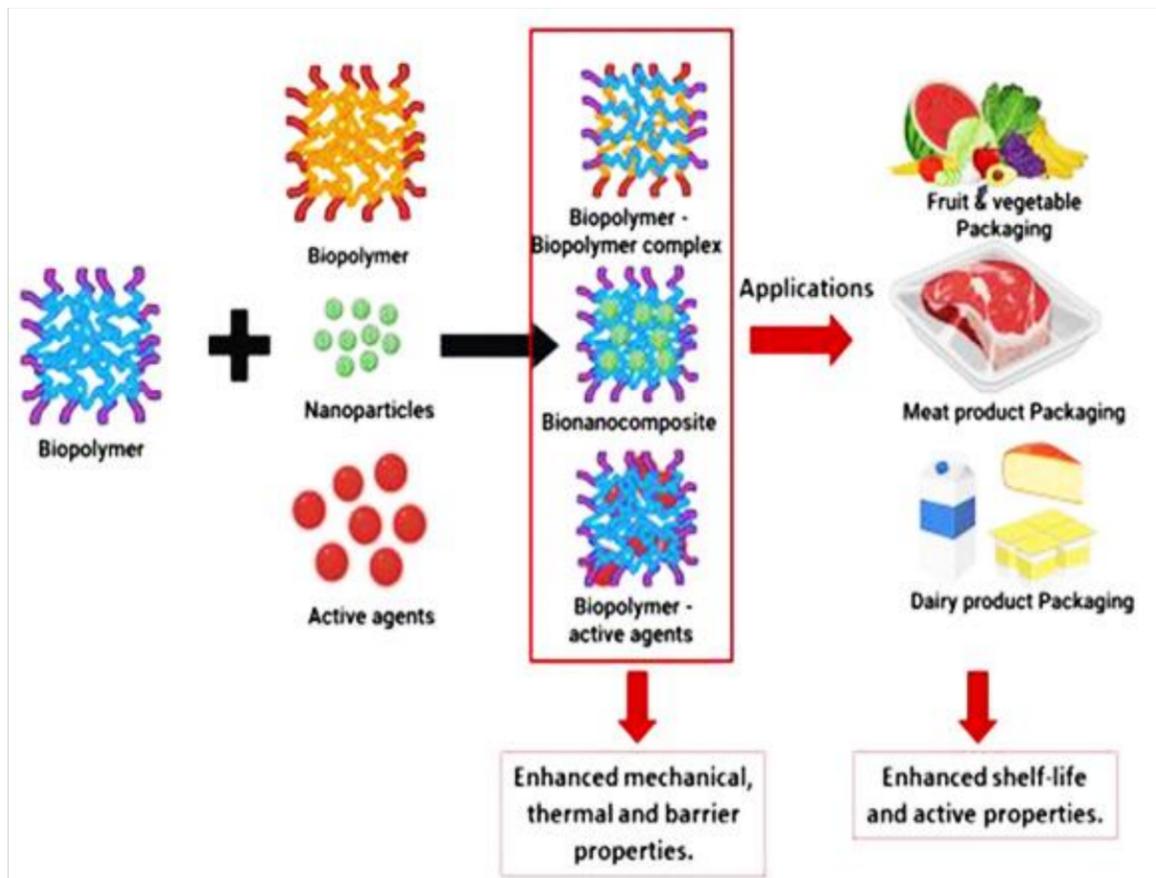
#### **I.2.3.3.2. Biocomposites**

Les biocomposites sont des matériaux composites, dont au moins une phase provient de sources biologiques (**Ilyas and Sapuan, 2020**), dont les propriétés physiques ou chimiques de ces phases sont distinctes dans le but de créer un nouveau matériau avec une structure renforcée (**Halip et al., 2019**). Les constituants essentiels de biocomposites, sont la matrice, qui agit comme un matériau de base et de liaison pour les biocomposites et le composant de renforcement, qui est principalement constitué de fibres et joue un rôle clé en termes de charge et de support mécanique (**Telis, 2012 ; Mahmud et al., 2021**).

La combinaison de polymères biodégradables et de fibres naturelles crée un biocomposite unique aux propriétés physiques et mécaniques uniques, offrant une alternative durable et

techniquement avancée aux plastiques traditionnels dans le secteur de l'emballage alimentaire (Liu *et al.*, 2021).

Les biocomposites sont très appréciés en raison de leur biodégradabilité et de leur biocompatibilité, qui sont des caractéristiques essentielles pour diverses applications dans les domaines de l'emballage, de l'automobile, de la construction, de l'ameublement et de la biomédecine (Getacho, 2019).



**Figure 3** : Schéma représentatives de biocomposites et leurs applications comme emballage alimentaire (Perera, Jaiswal and Jaiswal, 2023)

#### I.2.4. Méthodes de fabrication des bioplastiques et biocomposites

Les méthodes de fabrication des bioplastiques et biocomposites sont développées, analysées et optimisées en fonction des procédures couramment utilisées dans la technologie et l'industrie (Liu *et al.*, 2021). Ces méthodes impliquent généralement de mouiller, de mélanger ou de saturer

le renforcement des fibres et la matrice ensemble pour former une structure rigide à l'aide d'une réaction chimique et thermique, elles permettent également de piéger et d'encapsuler des ingrédients instables et sensibles afin d'assurer leur utilisation dans l'emballage (Ilyas et Sapuan, 2020). Le tableau 2 présente les principales méthodes utilisées pour la fabrication de films d'emballage et de biocomposites.

**Tableau 2:** Les méthodes utilisées pour la fabrication de films d'emballage et de biocomposites (Liu *et al.*, 2021)

Méthode	Principe et avantages
Moulage de la solution (casting)	Il s'agit de l'une des méthodes les plus simples dans laquelle deux polymères ou plus sont mélangés pour obtenir une meilleure réticulation. Elle implique un équipement économique et un espace limité
Extrusions	Il s'agit d'un équipement à grande échelle qui permet de modifier d'autres techniques simples telles que la coulée en solution. Il permet de répondre à des demandes élevées à faible coût.
Revêtements	Comme leur nom l'indique, les enrobages sont appliqués, placés ou pulvérisés à la surface des produits alimentaires. Ils sont généralement de qualité alimentaire, comestibles et contiennent divers composés bioactifs.
Hydrogel polymère	Ils permettent d'emprisonner des composés bioactifs sensibles et d'assurer leur libération prolongée. Ils permettent également d'encapsuler les nanoparticules afin d'améliorer leur utilisation dans l'industrie de l'emballage.
Liposomes et nanoliposomes	Ils sont des polymères de nature amphiphile et permettent de piéger et d'encapsuler des ingrédients instables afin de garantir leur utilisation dans l'industrie de l'emballage.
Adsorption	L'adsorption est une autre technologie importante dans laquelle des tampons sont placés dans le matériau d'emballage pour adsorber l'humidité et créer un environnement antibactérien dans l'espace d'emballage.

## I.2.5. Constituants de des bio-emballages

### I.2.5.1. Biopolymères et les fibres

#### I.2.5.1.1. Amidon

L'amidon, c'est un polysaccharide très connu, se compose de l'amylose (unités D-glucose liées à des liaisons  $\alpha$ -(1,4)-glycosidiques) et de l'amylopectine (unités D-glucose liées à des

liaisons  $\alpha$ -(1,4)-glycosidiques et à des liaisons  $\alpha$ -(1,6)-glycosidiques) (Sone Aung *et al.*, 2018). Il est considéré comme le biopolymère le plus utilisé pour substituer les plastiques traditionnels, car l'amidon est abondant, renouvelable, peu coûteux, et biodégradable sans résidus toxiques. Toutefois, sa faible résistance à l'eau et sa faible robustesse mécanique limitent son utilisation (Yang *et al.*, 2019). De plus, en raison du point de fusion élevé et de la température de décomposition thermique plus basse, l'amidon présente une faible aptitude au traitement thermique (Zhong *et al.*, 2020). Pour améliorer sa souplesse et faciliter son traitement pour utiliser dans la production de bioplastiques, il doit être mélangé à d'autres polymères et subir divers traitements pour le transformer en amidon thermoplastique (Zhong *et al.*, 2020). L'amidon thermoplastique est un amidon qui a subi une déstructuration ou une gélatinisation en présence d'eau et la chaleur, suivi d'un mélange avec un plastifiants, tels que glycérol, glycol et sorbitol, pour objectif de créer d'un matériau facile à traiter (Telis, 2012).

L'amidon est un polymère complexe aux propriétés physico-chimiques uniques, dont les caractéristiques varient en fonction de sa composition en amylose et amylopectine, ainsi que de ses interactions avec l'eau et la température. Ces propriétés influencent son utilisation dans diverses applications industrielles. Voici quelques-unes des principales propriétés physico-chimiques de l'amidon :

- **Structure :** L'amidon se trouve sous la forme de granules qui présentent une variation de taille, généralement avec un diamètre compris entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Ces granules peuvent également varier en forme, pouvant être polygonales, sphériques ou lenticulaires, selon leur origine (Yang *et al.*, 2017). Il est formé d'une combinaison d'amylose et d'amylopectine. Selon les différentes sources, l'amidon peut contenir de 10 à 30 % d'amylose et de 70 à 90 % d'amylopectine. La proportion particulière de ces deux polymères de glucose confère à l'amidon des propriétés physico-chimiques exceptionnelles (Kuddus, 2021).
- **Solubilité :** L'amidon ne se dissout généralement pas dans l'eau à des conditions de température et de pression normales, mais il peut former une suspension laiteuse lorsqu'il est mélangé avec de l'eau. Cependant, il convient de noter que l'amidon peut être soluble dans des solvants qui sont de bons accepteurs de liaisons hydrogène, comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Yang *et al.*, 2017).

- **Gélatinisation** : À température ambiante et en suspension dans l'eau, l'amidon natif peut absorber environ 40 % de son poids en eau. cette quantité d'eau absorbée augmente avec la température. Lorsque la température atteint 55-65°C, les liaisons hydrogène de l'amidon se rompent, ce qui provoque l'expansion et la décomposition de ces granules, entraînant la dispersion et la solubilisation de leurs composants macromoléculaires et la formation d'une substance visqueuse appelée empois (**Davidovic, 2007**).
- **Rétrogradation** : L'amidon a la tendance à rétrograder, ce qui signifie que les molécules d'amidon ont la propension à se réassocier et à former une structure plus ordonnée après avoir été chauffées puis refroidies.
- **Transition vitreuse (Tg)** : Lorsque la température augmente, la phase amorphe de l'amidon devient caoutchouteuse, tandis que la phase cristalline fond, définissant ainsi la température de transition vitreuse (Tg). Pour une teneur en eau de 30 %, la Tg se situe autour de -10 °C, tandis que pour l'amidon sec, elle atteint environ 130 °C (**Davidovic, 2007**).

#### I.2.5.1.2. Cellulose

La cellulose est un polysaccharide, composée de glucose, avec une formule chimique de  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , elle constitue le composant prédominant de la structure des cellules végétales, en faisant ainsi le composé organique le plus abondant sur notre planète (**Grumezescu and Holban, 2018**). La cellulose a le potentiel prometteur en tant que matière première pour la création de bioplastiques, mais son utilisation dans l'emballage présente des défis en raison de sa solubilité limitée, de sa nature hydrophile, de ses groupes hydroxyle sur les chaînes latérales de la cellulose et de sa capacité à former une barrière efficace contre l'humidité (**Shah et al., 2021**). De plus, sa structure cristalline confère une fragilité intrinsèque aux matériaux d'emballage, limitant leur flexibilité et leur résistance à la traction, ce qui a conduit les chercheurs à s'intéresser aux dérivés de la cellulose pour les applications d'emballage (**Shah et al., 2021**).

#### I.2.5.1.3. Dérivés de la cellulose

##### I.2.5.1.3.1. Cellulose modifiée

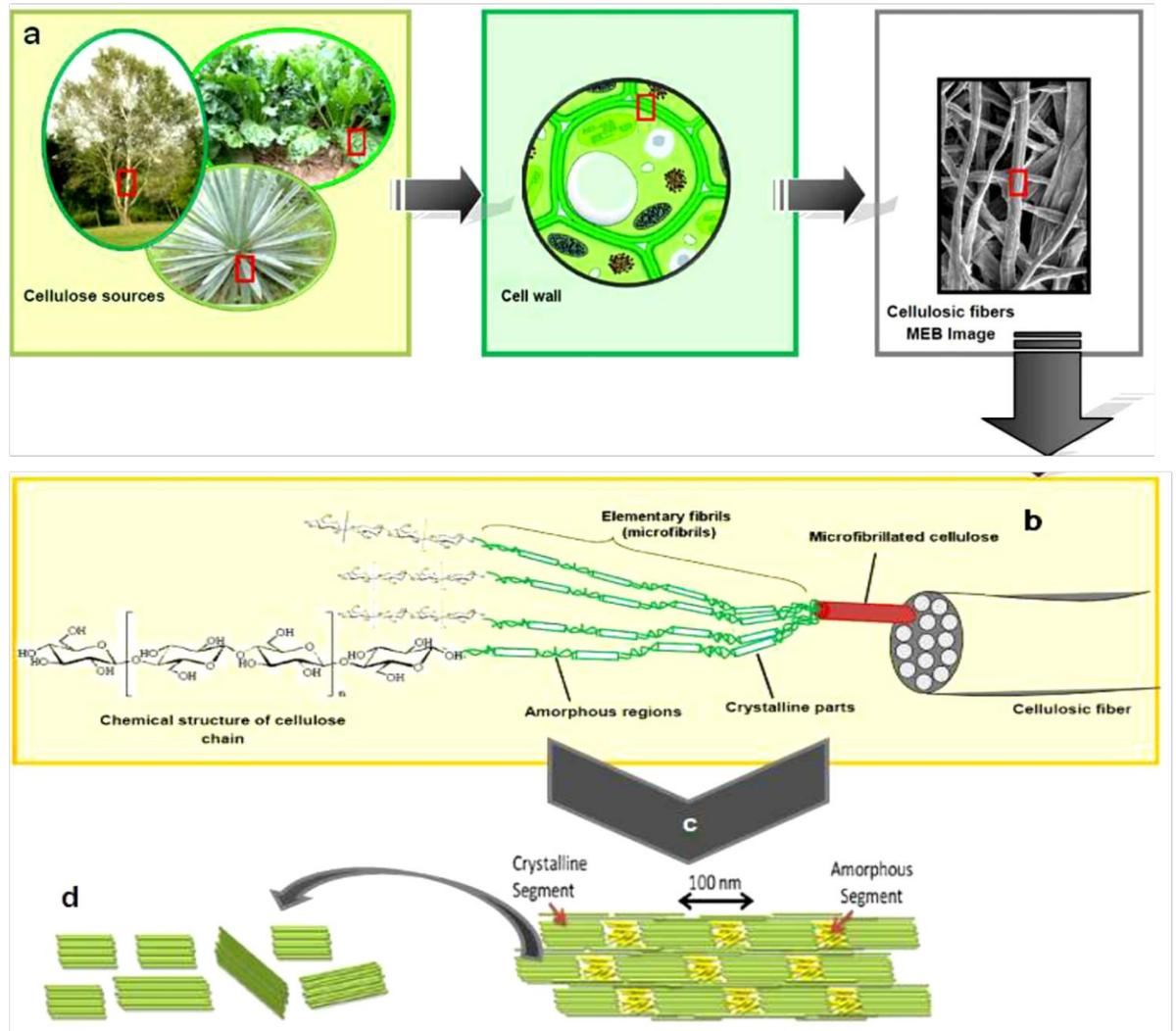
Dans la plupart des cas, la cellulose subit une modification chimique lors du processus de dissolution, ce qui facilite la rupture des chaînes polymériques. Les dérivés de cellulose obtenus après cette décomposition peuvent ensuite être régénérés sous forme de films bioplastiques, lesquels sont utilisés dans la fabrication d'emballages et d'autres applications nécessitant une barrière protectrice (**Asgher et al., 2020**). Parmi les dérivés de cellulose couramment utilisés pour adapter leur utilisation dans la synthèse de biofilms, on trouve notamment l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose et la méthylcellulose. Ces dérivés présentent la capacité de subir une thermogélification, ce qui signifie que lorsque les suspensions contenant ces dérivés sont chauffées, elles forment un gel, ce gel retrouve sa consistance initiale lorsqu'il est refroidi (**Shah et al., 2021**)

#### **I.2.5.1.3.2. Nanocelluloses (NC)**

Les NC est un matériau nanométrique naturelle, dérivés de la paroi cellulosique des plantes, sont considérés comme biodégradables car ils produisent de la cellulose pure. Ses différentes formes comprennent les nanofibres (NFC) et les nanocristaux (NCC), (**Isroi et al., 2017**). Ces dérivés de cellulose sont mélangés à d'autres matrices de biopolymères comme l'amidon et l'acide polylactique, agissant comme agents de renforcement ou de charge, dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques de biopolymères intrinsèquement fragiles (**Isroi et al., 2017**). Les composites fabriqués en renforçant la matrice polymère avec le NC sont largement adoptés pour diverses applications en raison de leur biodégradabilité et de leur biocompatibilité (**Getacho, 2019**).

- a. Cellulose nanofibrille (CNF) :** la CNF est formée par l'agrégation de nanofibrilles élémentaires qui sont constituées de domaines cristallins et amorphes différents. Les CNF ont généralement une largeur comprise entre 20 et 50 nanomètres et une longueur de 500 à 2000 nanomètres (**Kargarzadeh et al., 2017**). Les CNF sont généralement produits par délaminage mécanique du bois ou de la biomasse végétale à l'aide d'homogénéisateurs à haute pression, sans ou après prétraitement chimique ou enzymatique (**Kargarzadeh et al., 2017**).
- b. Cellulose nanocristalline (CNC) :** Les particules nanocristallines sont produites en rompant les domaines amorphes et en brisant les liaisons cristallines entre les nanofibrilles grâce à une hydrolyse réalisée avec un acide concentré (la figure 4). Ce processus chimique est ensuite

sui de traitements mécaniques ou ultrasoniques très puissants (Kargarzadeh *et al.*, 2017). Les dimensions du CNC peuvent varier considérablement en fonction de la source de cellulose et des conditions d'extraction, avec des diamètres allant de 5 à 50 nm et des longueurs allant de 100 à 500 nm (Uddin *et al.*, 2019). Une caractéristique importante de CNC préparée par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est la charge négative due à la formation d'esters de sulfate, ce qui améliore la stabilité des particules de nanocristalline dans un environnement aqueux et les rend plus accessibles pour former des liaisons chimiques avec d'autres substances (Kargarzadeh *et al.*, 2017).



**Figure 4 :** Schémas de la structure des fibres cellulosiques : les sources végétales de cellulose(a), faisceaux micro fibrillaire de cellulose(b), nanofibres de cellulose constitués de régions cristallines et amorphes(c) et nanocristaux de cellulose (d) (Ng *et al.*, 2015)

### I.2.5.1.3.2. Utilisation de cellulose comme renforçant

En raison de leur échelle nanométrique, les NC possèdent des caractéristiques distinctives telles qu'une grande surface, une rigidité exceptionnelle, une forte résistance, une faible masse, une densité réduite et des groupes hydroxyles abondants, ce qui les rend adaptables et modifiables pour diverses applications (**Liu *et al.*, 2021**).

Les NFC et les CNC sont couramment utilisés comme renforts dans les composites à base de biopolymères. Les NFC sont flexibles et peuvent facilement s'interconnecter pour former des réseaux de fibres rigides en forme de toile, fournissant ainsi un renforcement significatif. Les CNC sont préférés comme supports en raison de leur ténacité, de leur résistance et de leur rigidité supérieures dues à leur structure cristalline, qui est presque parfaite, avec un module d'élasticité plus élevé que celui des NFC (**Ng *et al.*, 2015**).

### I.2.5.1.4. Autres biopolymères

- **Acide poly-lactique (PLA)** : Le PLA est un polyester dérivé de l'acide L-lactique, ce qui en fait un biopolymère biodégradable, thermoplastique et aliphatique issu de ressources renouvelables. Il se présente comme l'une des alternatives durables les plus prometteuses aux plastiques issus de la pétrochimie (**Uddin *et al.*, 2019**). Le PLA a montré une bonne rigidité et résistance, de plus, il présente des avantages tels que sa facilité de traitement, sa disponibilité, sa biocompatibilité et sa capacité à réaliser des économies d'énergie. Par conséquent, il est utilisé dans diverses applications, notamment dans l'emballage alimentaire (**Risyon *et al.*, 2020**). L'acide lactique est couramment produit par le biais d'un processus de fermentation du glucose obtenu à partir de diverses biomasses telles que le maïs, la canne à sucre, la betterave à sucre ou le tapioca (**Gélinas, 2013**).
- **Chitosan** : Le chitosan est un polysaccharide linéaire qui est obtenu par le processus de désacétylation de la chitine. Il se compose essentiellement d'un copolymère constitué de  $\beta$  (1-4) 2-amino-2-désoxy-D-glucose et de  $\beta$  (1-4) N-acétyl-2-amino-2-désoxy-D-glucose (**Uddin *et al.*, 2019**). La chitine est largement répandue dans les structures squelettiques de nombreux groupes d'organismes, tels que les mollusques, les annélides et les vertébrés. En outre, elle est un composant important des parois cellulaires des champignons et des algues (**Duraisamy *et***

*al.*, 2022). Ce polymère de polysaccharide naturel, possède des propriétés de biodégradabilité, de biocompatibilité et d'absence de toxicité (Kuddus, 2021).

- **Protéines** : En tant que polymères naturels, les protéines sont depuis longtemps employées pour la fabrication de bioplastiques, en raison de leur nature renouvelable et de leur compatibilité avec l'environnement (Yang *et al.*, 2019). Gluten de blé, est un sous-produit de l'industrie du bioéthanol, est également utilisé dans les emballages de boulangerie. Grâce à son abondance et faible coût, il est plus populaire que l'encapsulation matériau dans l'industrie alimentaire. Cela s'explique par ses caractéristiques mécaniques intrigantes, sa capacité à former un film, sa barrière aux gaz et sa biodégradabilité (Jiménez-Rosado *et al.*, 2019).
- **Polyhydroxyalkanoates (PHA)** : Les PHA appartiennent à une catégorie de polyesters naturels qui se composent de 600 à 35 000 monomères. La chaîne latérale de ces monomères est formée d'unités d'alkyle (C1-C13) et leur propriété est déterminée par le nombre de carbones inclus dans cette chaîne (Boccalon et Gorrasi, 2022). Il possède des caractéristiques comparables à celles des dérivés conventionnels issus de sources fossiles telles qu'une forte résistance à l'eau, une dégradabilité naturelle en présence de micro-organisme et la capacité à modifier les matières thermoplastiques (Shah *et al.*, 2021).

### I.2.5.2. Plastifiants

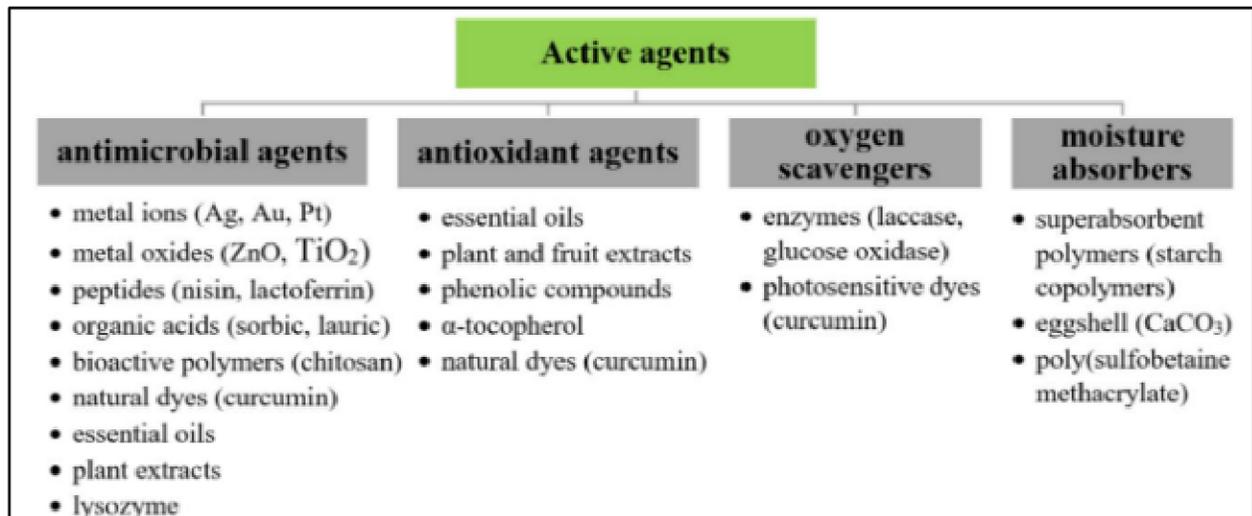
Pour améliorer la flexibilité, faciliter la transformation et la plastification des biopolymères, divers plastifiants sont utilisés par l'application de chaleur et de cisaillement dans les processus d'extrusion (Zhong *et al.*, 2020). Des plastifiants tels que l'eau, le poly éthylène glycol, les citrates non toxiques, le glycérol et le sorbitol ont été testés et jugés efficaces pour fabriquer des films flexibles (Robertson, 2013). Les plastifiants peuvent séparer les températures de fusion de température de dégradation thermique, ce qui facilite le traitement des polymères. Le matériau obtenu forme une phase homogène et granulé après refroidissement (Telis, 2012).

### I.2.5.3. Substances bioactives

Les composés bioactifs sont des composés qui ont un effet biologique sur les organismes vivants. Dans le contexte des emballages alimentaire biodégradable, les composés bioactifs peuvent être incorporés dans le matériau pour lui conférer des propriétés ou des fonctions

spécifiques. Voici quelques composés bioactifs que l'on peut trouver dans les bioplastiques et biocomposites (Luchese *et al.*, 2017 ; Arroyo *et al.*, 2019; Messinese *et al.*, 2023):

- **Agents antioxydants** : Ces composés peuvent prévenir ou ralentir les dommages causés par les radicaux libres. Les antioxydants se trouvent dans des sources naturelles telles que les fruits, les légumes et les herbes, et peuvent être incorporés dans les emballages alimentaires pour leur conférer des propriétés antioxydantes.
- **Agents antibactériens** : Les bioplastiques et biocomposites peuvent être fonctionnalisés avec des agents antibactériens pour empêcher la croissance des bactéries. Parmi les sources naturelles d'agents antibactériens figurent les huiles essentielles, les extraits de plantes le chitosane et les nanoparticules qui peuvent être incorporés pour donner des propriétés antibactériennes aux matériaux.
- **Enzymes** : Les biocomposites peuvent être fonctionnalisés avec des enzymes pour catalyser des réactions spécifiques. Les enzymes sont des protéines capables d'accélérer les réactions chimiques. Parmi les sources naturelles d'enzymes figurent la papaïne, la bromélaïne et la cellulase, qui peuvent être incorporées dans les biocomposites pour leur conférer des propriétés enzymatiques.



**Figure 5** : Exemples des agents actifs utilisés pour le développement de l'emballage bioactif (Ludwicka, Kaczmarek et Białkowska, 2020)

---

---

# **Chapitre 3**

## **La biodégradation**

---

---

### I.3.1. Définition

La biodégradation est généralement définie comme un processus déclenché par l'action d'enzymes et/ou par une décomposition chimique qui implique des organismes vivants tels que des bactéries, des champignons, et autres (Vi & Thi, 2011; Zhong *et al.*, 2020). Les directives D-5488-94d de la Société américaine des tests et des matériaux (ASTM) définissent la biodégradabilité comme l'aptitude à se décomposer en dioxyde de carbone, en méthane, en eau, en composés inorganiques et en biomasse (Ncube *et al.*, 2020).

La biodégradation est limitée à la biosphère car les micro-organismes jouent un rôle essentiel dans ce processus. Sous des conditions adéquates en termes d'humidité, de température et de présence d'oxygène, la biodégradation peut se dérouler relativement rapidement, comme l'ont souligné Thi en 2011. Toutefois, une observation faite par Pilla en 2011 met en évidence que le terme "biodégradable" ne doit pas automatiquement être associé à un processus rapide. Il est impératif de lier ce terme à des détails concernant le contexte environnemental particulier dans lequel la biodégradation est envisagée, ainsi qu'à l'échelle de temps du processus. Il est important de souligner que d'autres mécanismes tels que la photodégradation, l'oxydation et l'hydrolyse peuvent également exercer leur influence sur la structure et les chaînes des polymères, soit avant soit pendant le processus de biodégradation (Zhong *et al.*, 2020).

Les équations suivantes résument le processus biochimique de biodégradation en conditions aérobies et anaérobies (Davidovic, 2007) :



### I.3.2. Mécanismes de la biodégradation

La biodégradation est le seul processus de dégradation capable d'éliminer complètement un polymère et ses produits de dégradation de l'environnement. Ce processus de biodégradation se déroule en deux phases distinctes, comme l'ont démontré Luckachan et Pillai (2011) :

- **La première phase :** englobe la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes, En général, cette étape se déroule en dehors des organismes en raison de la taille

des chaînes de polymères et de leur nature insoluble. Les enzymes extracellulaires et les réactions abiotiques provoquent la fragmentation des chaînes de polymères, augmentant ainsi la surface de contact entre le polymère et les micro-organismes.

- **La deuxième phase :** La deuxième étape est la minéralisation, au cours de laquelle de petits fragments d'oligomères sont transportés vers les cellules pour être absorbés et dégradés par les micro-organismes. Le processus de biodégradation se déroule dans deux conditions : aérobie (présence d'oxygène) et anaérobie (absence d'oxygène). On parle de minéralisation complète lorsque tous les résidus sont éliminés et que le produit d'origine est transformé en gaz et en sels.

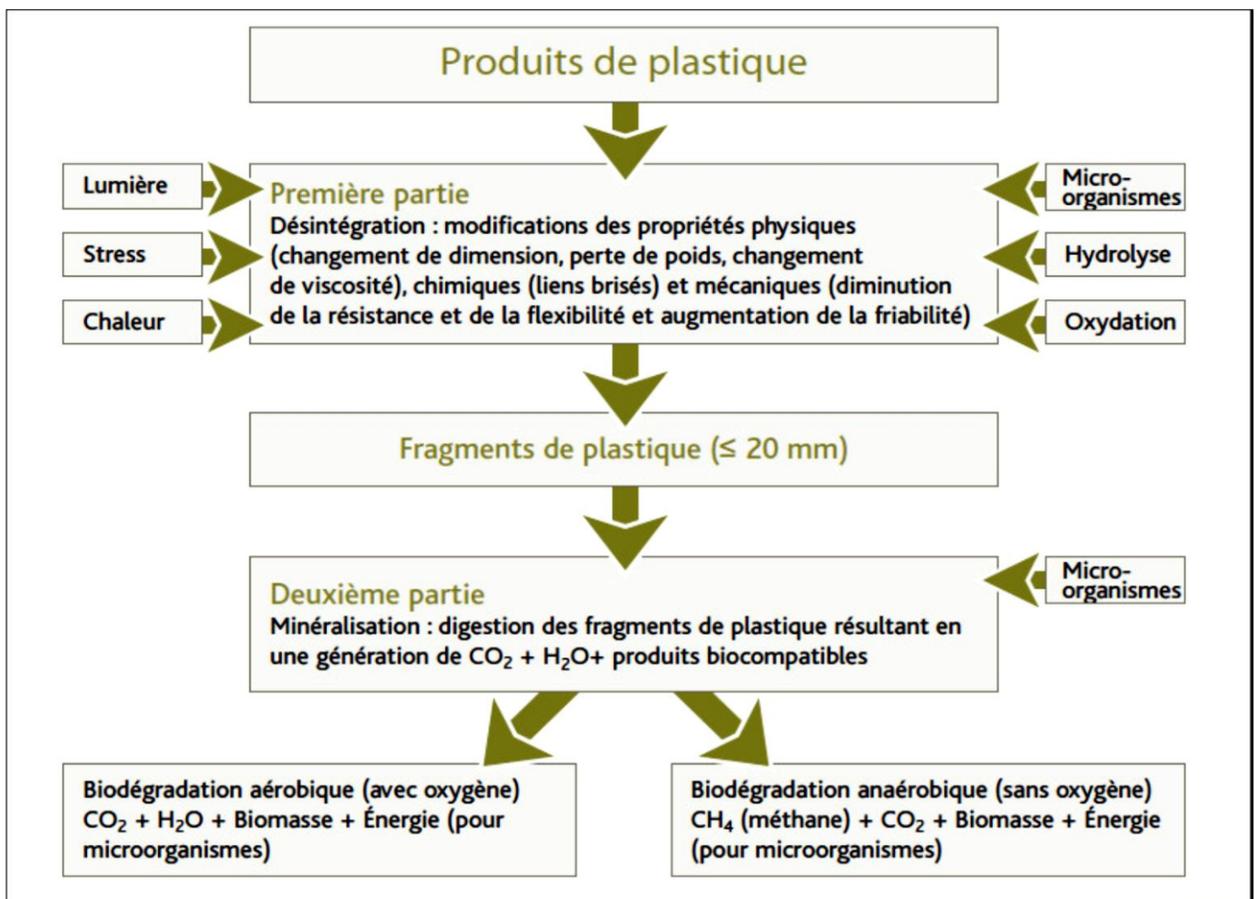


Figure 6 : Processus de biodégradation d'un bioplastique (Lapointe, 2013)

### I.3.3. Facteurs influençant la biodégradation

La dégradation naturelle d'un bioplastique est influencée par une gamme de facteurs, pouvant aboutir à une dégradation biologique qui se déroule de manière particulièrement lente en l'absence de conditions optimales. Il est essentiel de considérer deux éléments cruciaux : le temps et le contexte environnemental, qui jouent un rôle significatif dans ce processus (**Lapointe, 2013**).

Les variables qui impactent le processus de biodégradation englobent : les composants biologiques de la biodégradation, les caractéristiques physico-chimiques de l'environnement de décomposition, ainsi que la composition et les caractéristiques du substrat (**Saadi, 2008**).

#### I.3.3.1. Facteurs biologiques

La biodégradation peut se produire dans divers environnements, pourvu que des micro-organismes ou des enzymes capables de décomposer le matériau soient présents, comme souligné par **Boudjema, (2016)** :

- **Microorganismes** : Les micro-organismes sont des organismes vivants qui peuvent exister sous une forme unicellulaire ou pluricellulaire, y compris les procaryotes comme les virus et les bactéries, les archées et les eucaryotes comme les algues, les protozoaires et les champignons, qui ont évolué pour acquérir la capacité de décomposer une variété de composés chimiques.
- **Enzymes** : les enzymes sont des protéines présentes dans tous les organismes, sont essentiels pour faciliter les réactions chimiques et accélérant leur vitesse. Ils agissent sur les molécules cibles, catalysant diverses réactions biochimiques, pour la biodégradation, certaines enzymes sont particulièrement importantes, notamment les oxydoréductases et les hydrolases.

#### I.3.3.2. Facteurs physicochimiques du milieu (facteurs environnementaux)

La biodégradation est un concept qui varie en fonction de plusieurs facteurs influents, notamment les facteurs environnementaux. Par conséquent, l'utilisation du terme "biodégradation" requiert une spécification des conditions environnementales spécifiquement étudiées (**Bayard et Massardier-nageotte, 2022**) :

- **Températures caractéristiques** : Lorsque la température de transition ( $T_g$ ) d'un polymère est inférieure à sa température de biodégradation, le matériau se trouve dans un état de caoutchoutage, ce qui accroît la mobilité de la chaîne et facilite l'accès aux agents chimiques et aux enzymes, d'où une meilleure capacité de dégradation.
- **Temps** : La biodégradation est influencée par le temps, car tout matériau comportant des chaînes partiellement ou entièrement hydrocarbonées est considéré comme potentiellement biodégradable, mais à des échelles temporelles variables.
- **Humidité et pH** : L'humidité et le pH (les sels minéraux) dans le milieu constituent parmi les facteurs environnementaux les plus déterminants en ce qui concerne la biodégradabilité d'un polymère.

### I.3.3.3. Facteurs liés aux substrats

La structure et les caractéristiques du matériau (polymère) exercent une influence significative sur le processus de biodégradation (**Davidovic, 2007**) :

- **Masse molaire du polymère** : La biodégradabilité d'un polymère varie en fonction de sa masse molaire (MM), où la dégradation en conditions de compostage diminue à mesure que la masse molaire augmente.
- **Forme physique du matériau** : En général, Plus la surface spécifique d'un matériau est grande, plus sa susceptibilité à l'interaction avec les agents biologiques et abiotiques qui favorisent sa dégradation est grande, La surface spécifique est souvent en rapport avec la taille de l'échantillon.
- **Taux de cristallinité** : en règle générale, la vitesse de biodégradation diminue à mesure que le taux de cristallinité augmente. Un taux élevé de cristallinité rend les chaînes polymériques moins accessibles à l'eau.
- **Hydrophilie** : La capacité d'absorption d'eau (ou hydrophilie) est une caractéristique fondamentale à considérer en termes de biodégradabilité : à mesure que l'hydrophilie augmente, la probabilité d'hydrolyse du polymère augmente également.

- **Groupements et les types de liaison** : La rupture des liaisons chimiques entre les motifs répétés dépend du type de liaison. Les liaisons hydrolysables incluent les liaisons amides, anhydrides, carbamides, esters, éthers et uréthanes.

### I.3.4. Etude de la biodégradabilité

L'étude de la biodégradation des produits organiques se concentre sur deux aspects principaux : la détermination du taux de biodégradation dans des conditions spécifiques et la mesure de la vitesse de biodégradation, qui est cruciale pour démontrer que les matériaux se biodégradent effectivement en fonction des conditions environnementales et temporelles spécifiques (**Bayard et Massardier-nageotte, 2022**).

#### I.3.4.1. Tests de la biodégradabilité

Les tests de biodégradation sont utilisés pour prédire la biodégradabilité d'un matériau dans son environnement naturel, en veillant à ce qu'ils puissent reproduire fidèlement les environnements. Une simulation plus précise conduit à des prédictions plus exactes, ce qui facilite le choix du type d'essai (**Ashter, 2016**). Ces tests peuvent être réalisés dans une variété de conditions : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide (par exemple le sol) ou aqueux (comme l'eau de mer) (**Davidovic, 2007**). La figure 7 illustre une vue d'ensemble des divers tests menés sur les plastiques biodégradables.

En général, les tests peuvent être regroupés en trois catégories, comme le décrit **Ashter en 2016**:

- Test au laboratoire** : C'est un outil analytique qui permet d'évaluer la biodégradabilité d'un matériau en laboratoire. Ils offrent un environnement synthétique où les tests sont réalisés dans des conditions spécifiées.
- Test de simulation** : Ces tests sont effectués en créant un environnement artificiel, tel qu'un réacteur de laboratoire, pour simuler un environnement naturel de biodégradation. Cette méthode ne se limite pas à de simples outils analytiques, mais a une pertinence plus pratique. L'eau, le sol et la matrice polymère sont introduits et mélangés, et le mélange

attend pendant une durée déterminée pour se décomposer comme dans son environnement naturel.

- c. **Test sur le terrain** : Ce test est le plus pertinent en termes d'applicabilité pratique. Il est effectué sur le site de test en conditions réelles, d'où son nom de "test sur le terrain". Ce type de test se déroule dans un environnement complexe où les conditions peuvent varier.

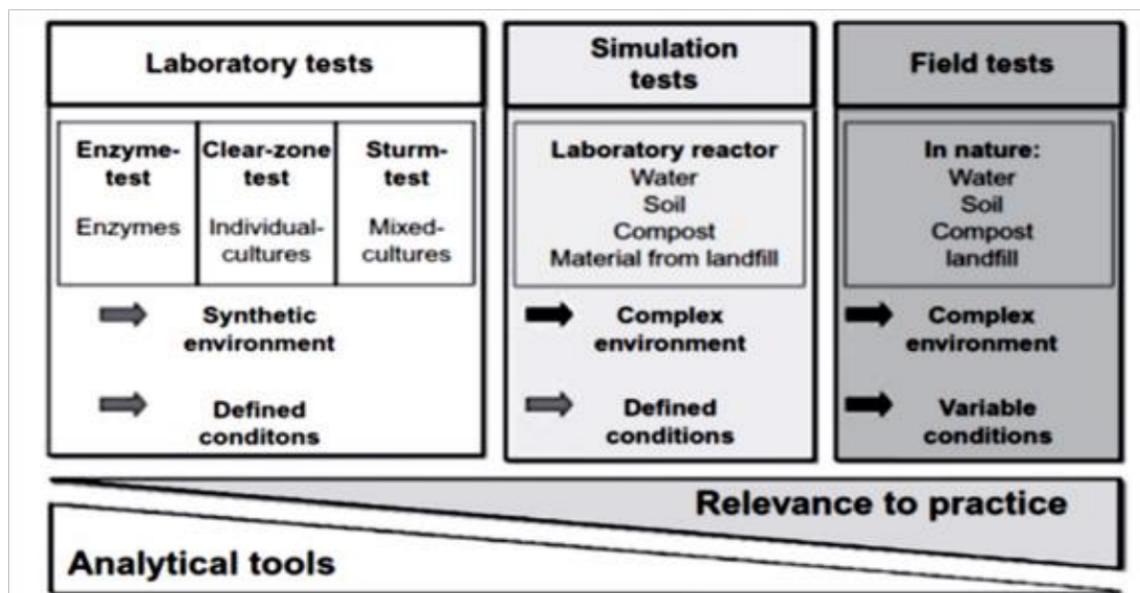


Figure 7 : Les tests de biodégradabilité des biopolymères (Ashter, 2016)

### I.3.5. Evaluation de la biodégradation

Lors de l'évaluation de la biodégradabilité des polymères, plusieurs paramètres peuvent être suivis (Saadi, 2008) :

- a. **Modification d'apparence du matériau** : implique l'observation des altérations visibles à l'œil nu (comme la fragmentation, l'érosion, etc.) ainsi que des changements plus subtils au niveau microscopique (tels que des altérations dans la morphologie). On peut également étudier la croissance de micro-organismes à la surface du polymère.
- b. **Perte de masse** : La diminution de la quantité de matière et la variation de masse sont quantifiées en relation avec le temps.
- c. **Répartition des masses molaires** : Cette répartition peut être évaluée à l'aide de la technique de chromatographie par exclusion stérique (CES). Cette méthode analytique

permet la compréhension des processus de dégradation en offrant des détails plus précis sur les mécanismes impliqués.

- d. Mesure de la consommation d'oxygène :** Cette approche évalue directement l'activité biologique dans le sol, mais il est nécessaire de comprendre les mécanismes biochimiques pour distinguer les demandes en oxygène dues à la biodégradation du sol de celles dues à d'autres processus (comme l'oxydation chimique).
- e. Libération de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) :** Cette approche supplémentaire pour mesurer directement l'activité biologique est probablement la plus couramment employée à ce jour. Le CO<sub>2</sub> est généré lors de la transformation en minéraux du matériau, et il peut être aisément détecté via des techniques telles que la spectroscopie infrarouge ou la chromatographie.

---

# **Chapitre 4**

## **Les fibres naturelles**

---

### I.4.1. Généralité

Les fibres naturelles sont des matériaux très prisés dans divers secteurs en raison de leurs propriétés distinctives et de leur polyvalence. Elles peuvent être issues de sources végétales, animales ou minérales, chacune apportant des caractéristiques spécifiques en fonction de leur origine. Parmi les fibres naturelles d'origine végétale, les fibres lignocellulosiques jouent un rôle particulièrement important grâce à leur structure et leur disponibilité (**Jonoobi *et al.*, 2015**). Dans cette présentation Nous nous concentrerons brièvement sur les fibres naturelles issues des plantes.

Selon **Davidovic (2007)**, Les fibres naturelles sont principalement des fibres lignocellulosiques dérivées du bois, mais d'autres fibres comme les fibres de tige ou les feuilles peuvent également être utilisées. Les parois cellulaires des plantes vertes et des eucaryotes photosynthétiques sont principalement composées de fibres naturelles, qui sont des polymères de polysaccharides essentiels à leur structure et à leurs fonctions biologiques (**Chouana, 2017**). Les fibres végétales présentent plusieurs caractéristiques avantageuses, notamment la biodégradabilité, un coût réduit, une résistance spécifique élevée et un poids inférieur à celui des matériaux inorganiques, ce qui en fait un choix intéressant pour diverses applications par rapport aux matériaux inorganiques (**Jonoobi *et al.*, 2015**).

### I.4.2. Structure et composition chimique

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires produites par la nature, considérées comme des biocomposites cellulaires hiérarchisées. Elles sont principalement composées de cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine (**Dufresne, 2013**). Ces fibres végétales peuvent également contenir des quantités relativement faibles d'éléments non azotés extractibles, de matière protéique brute, de lipides et de matières minérales (**Mahfoudh, 2013**).

Les fibres naturelles présentent une structure cellulaire et une composition chimique complexe, chaque fibre est principalement composée d'un matériau composite où des microfibrilles de cellulose rigide sont intégrées dans une matrice molle principalement composée de lignine et d'hémicellulose (**Yahiaoui, 2011**) (la figure 8). Les fibres naturelles possèdent des propriétés uniques de résistance, flexibilité et durabilité grâce à leur composition. La lignine et l'hémicellulose

assurent la cohésion et la stabilité de la matrice, tandis que les microfibrilles de cellulose renforcent la structure. La lignine agit comme une matrice qui entoure la cellulose rigide, offrant une protection contre les facteurs environnementaux et augmentant la résistance des fibres, tandis que la cellulose apporte solidité et rigidité (Yahiaoui, 2011; Jonoobi *et al.*, 2015). En effet, la proportion de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine peut varier d'une espèce végétale à une autre, ainsi que selon l'âge et les organes de la plante (Mahfoudh, 2013).

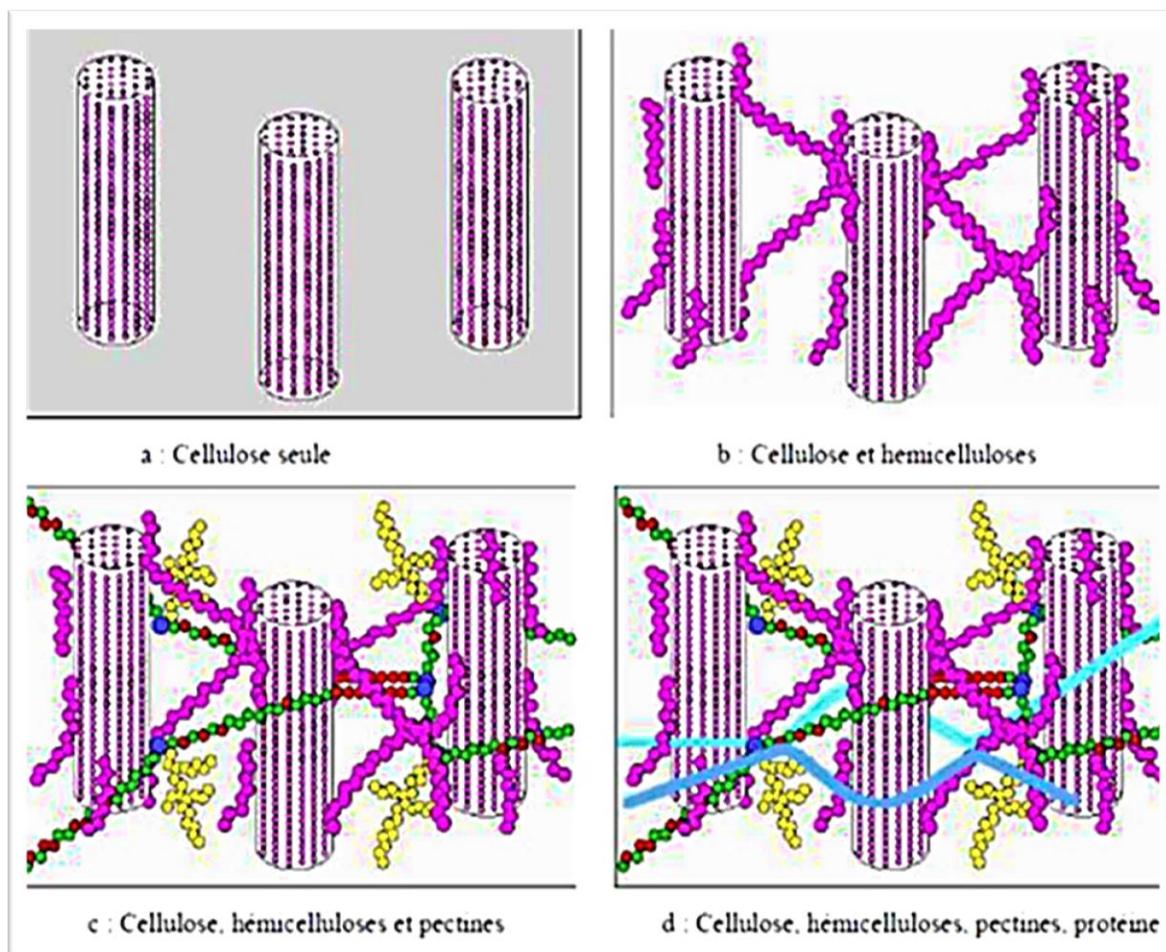
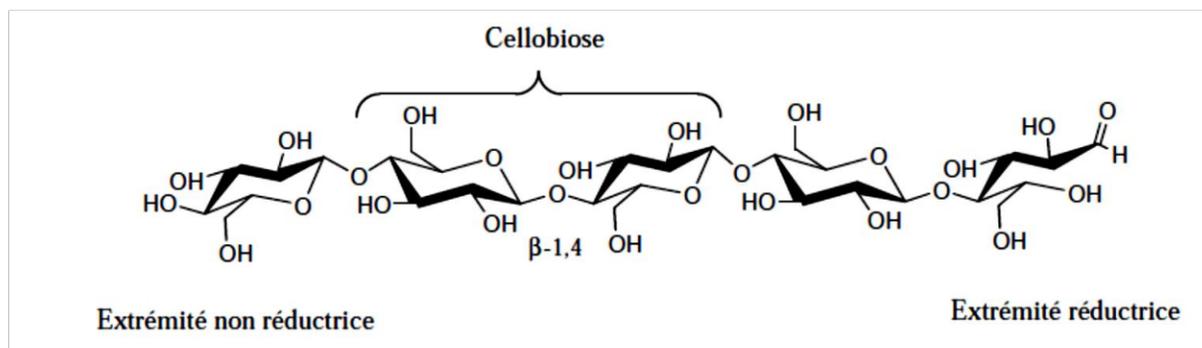


Figure 8 : Représentation schématique d'une fibre de bois (Ragoubi, 2010)

#### I.4.2.1. Cellulose

La cellulose est un polysaccharide composé de glucose, avec une formule chimique de  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , où  $n$  peut varier entre 200 et 3000 (Couhert, 2007). Est un homopolysaccharide de

chaîne linéaire d'unités monomères d'anhydroglucose, liées les unes aux autres par des milliers de cycles de D-glucopyranose via des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques. Le motif de répétition est le dimère cellobiose (la figure 9). Elle a un poids moléculaire élevé et il est insoluble dans l'eau (**Mahmood & Nazia Afrin, 2014; Fadel, 2014; Ng et al., 2021; Zhang et al., 2021**). Le nombre de répétitions de motif de cellobiose, ou le degré de polymérisation, varie en fonction de l'origine de la cellulose (**Ragoubi, 2010**). La cellulose est étroitement liée aux hémicelluloses, et l'ensemble est appelé holocellulose (**Couhert, 2007**).

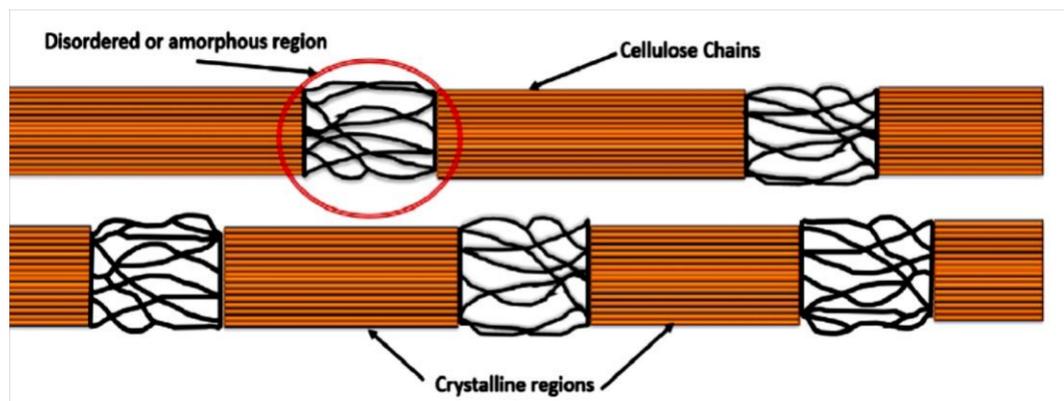


**Figure 9 :** Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose) (**Ragoubi, 2010**)

En raison de sa nature en tant que biopolymère et macromolécule biologique renouvelable extrêmement répandue sur Terre, la cellulose représente un matériau très prometteur. Elle est principalement présente dans les parois cellulaires des plantes, de certaines espèces d'algues, ainsi que dans les biofilms produits par certaines bactéries (**Habibi et al., 2010; Douglass et al., 2018; Gabriel et al., 2021; Li et al., 2021; Zhang et al., 2021**). En raison de sa composition, la cellulose suscite un vif intérêt sur le plan industriel, car de nombreuses fibres telles que le coton, le chanvre, le jute et le lin sont principalement composées de cellulose (**Mahmood & Nazia Afrin, 2014**). C'est un matériau polyvalent et prometteur dans de nombreux domaines, tels que l'industrie des matériaux, de l'énergie et de la chimie verte (**Couhert, 2007; Gabriel et al., 2021**).

La cellulose possède non seulement des propriétés durables, mais offre également de multiples fonctions et utilisations en raison de sa structure multidimensionnelle unique, qui peut être divisée en fibrilles mesurant moins de 100  $\mu\text{m}$  à 2-4 nm (**Li et al., 2021**). Elle présente une structure fibrillaire partiellement cristalline (la figure 10), avec des microfibrilles constituées de

zones cristallines ordonnées et de zones amorphes désordonnées situées dans la région cristalline (Nagarajan *et al.*, 2021). La cellulose native présente un degré de polymérisation d'environ 14 000, tandis qu'après purification, ce degré est réduit à environ 2 500. Le taux de cristallinité varie en fonction du type de cellulose (Ragoubi, 2010).



**Figure 10 :** Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose (Nagarajan *et al.*, 2021)

Au cours de la biosynthèse de la lignocellulose, les forces de van der Waals et la liaison hydrogène forment des chaînes cellulose parallèles, formant des fibrilles d'environ 5 nm de diamètre qui s'agrègent pour former une microfibrille de cellulose plus grande (Zhang *et al.*, 2021).

La fibrille de cellulose, due à sa structure hiérarchique en réseau d'hydrogène, permet une adaptation significative de la taille et de la morphologie, révélant des caractéristiques optiques, mécaniques, thermiques, ioniques et fluides uniques à diverses espèces végétales (Dufresne, 2013; Li *et al.*, 2021). Ces fortes interactions moléculaires assurent la cohésion de la cellulose et empêchent la pénétration réactive, ce qui la rend insoluble dans la plupart des solvants (Mahfoudh, 2013).

Les différentes sources de cellulose peuvent produire des formes différentes avec des structures, des propriétés et des tailles variées. Le degré de polymérisation, qui correspond au nombre de motifs de glucose dans la chaîne, est ainsi dépend de la source de cellulose (Zhang *et al.*, 2021). En outre, la source de cellulose peut également influencer d'autres caractéristiques de la cellulose, notamment sa structure cristalline, sa morphologie, sa solubilité et ses propriétés

mécaniques (**Ragoubi, 2010**). Par conséquent, la cellulose, dérivée de diverses sources telles que le bois, le coton ou le papier, peut présenter des variations de propriétés dues à des différences de structure et de composition chimique. Il est donc essentiel de tenir compte de ces variations lors de l'utilisation de la cellulose dans divers domaines (**Ng et al., 2021**).

Selon **Ng et al. (2021)**, La composition chimique et l'organisation cellulographique de divers matériaux lignocellulosiques, ce qui influe sur les méthodes d'isolation de la cellulose qui impliquent des traitements chimiques, physiques ou enzymatiques, modifiant ainsi sa structure et ses propriétés et affectant sa morphologie, sa taille et sa cristallinité.

#### **I.4.2.2. Hémicellulose**

Après la cellulose, les hémicelluloses sont les polysaccharides les plus abondants dans la nature et se trouvent principalement dans la paroi cellulaire primaire (**Kabir et al., 2012**). Elles sont principalement composées d'un squelette central constitué de monosaccharides neutres tels que la xylose, l'arabinose, le galactose, le glucose et le mannose, ainsi que d'acides uroniques tels que l'acide glucuronique et l'acide 4-O-méthyl-glucuronique (**Petera, 2017**). Leur structure est constituée d'un squelette de monosaccharides liés en  $\beta$ -(1,4), présentant des configurations en D-pyranoses, où l'oxygène à la position 4 est orienté de manière équatoriale (**Couhert, 2007; Ragoubi, 2010**). La Figure 11 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

Les hémicelluloses sont des polymères qui sont liés entre eux par des chaînes courtes. Dans les fibres naturelles, sont étroitement associés aux microfibrilles de cellulose, créant ainsi une matrice encapsulant de cellulose (**Ragoubi, 2010; Komuraiah et al., 2014**). En effet, les hémicelluloses sont solubles dans les environnements alcalins et peuvent être extraites des matériaux contenant de la cellulose à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium et de potassium. Un pH élevé favorise la solubilisation, séparant les hémicelluloses des autres composants cellulosiques (**Petera, 2017**). Ils ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300, ce qui est environ 100 fois plus petit que celui de la cellulose. Elles adoptent une structure hélicoïdale qui leur confère une certaine flexibilité (**Couhert, 2007 ; Stanojlovic, 2007**). Ils sont très hydrophiles, d'un poids moléculaire inférieur à celui de la cellulose. Leur structure varie en fonction de l'espèce

végétale, du type de cellule, de la localisation dans la paroi cellulaire et de l'âge du tissu (Komuraiah *et al.*, 2014).

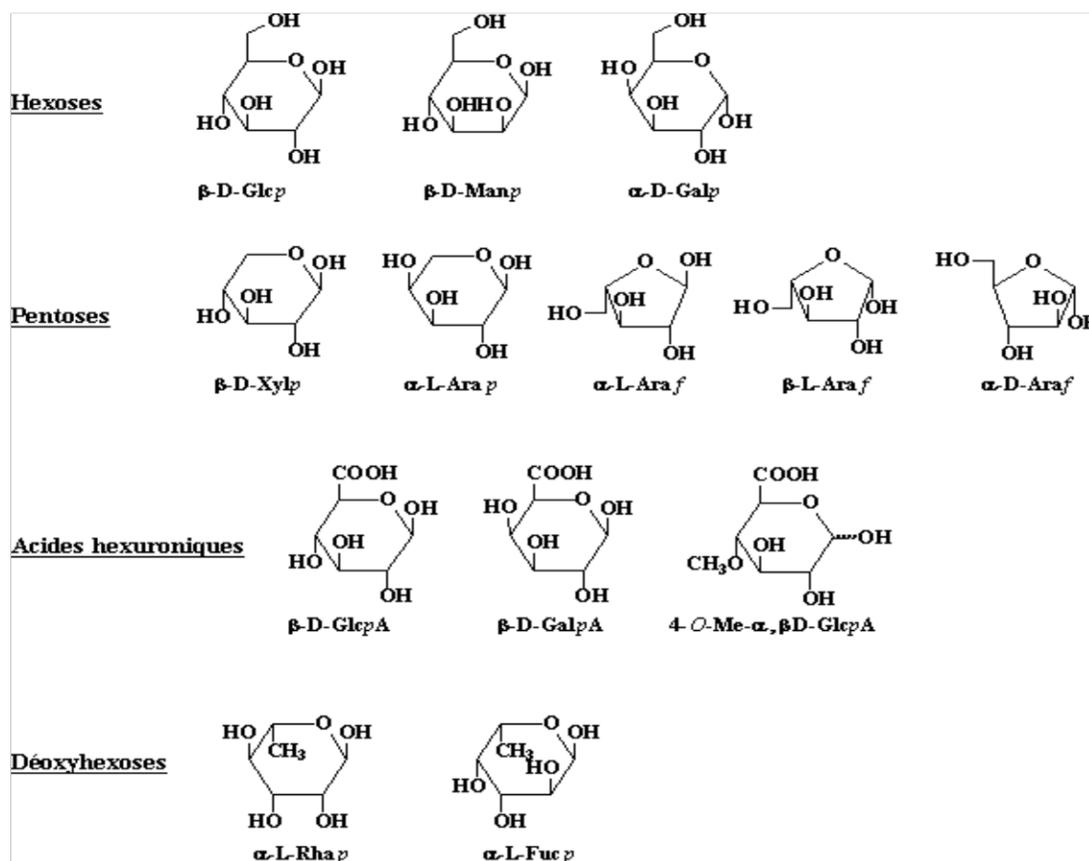


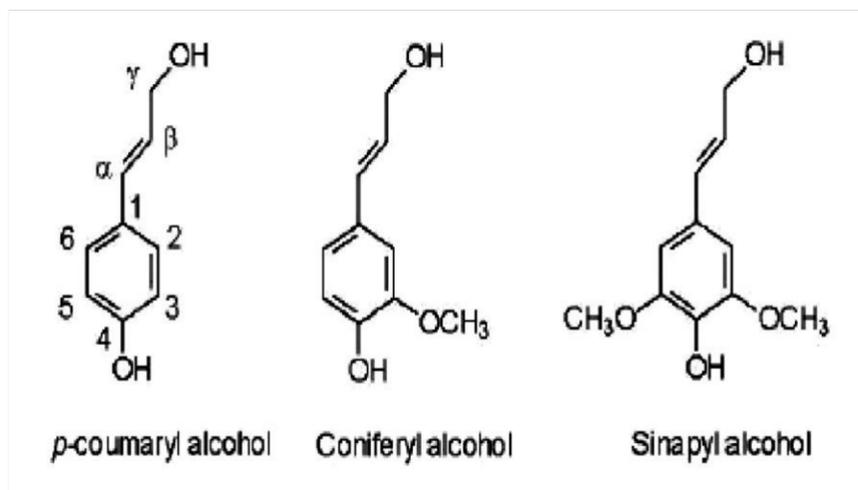
Figure 11 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses (Couhert, 2007)

### I.4.2.3. Lignine

Il s'agit d'un polymère complexe d'hydrocarbures aromatiques qui confère aux plantes leur rigidité. La présence de lignine est essentielle pour permettre aux plantes d'atteindre de grandes hauteurs, car elle joue le rôle d'adhésif chimique à l'intérieur et entre les fibres. La lignine est un polymère tridimensionnel à la structure amorphe et au poids moléculaire élevé. Comparée à la cellulose, elle est moins polaire (Komuraiah *et al.*, 2014).

La lignine c'est une macromolécule polyphénolique résultant d'une polymérisation poly condensée qui se dépose autour des microfibrilles de cellulose dans les parois des cellules végétales (**Leboucher et al., 2020**). Les trois unités monomères de phénylpropane, à savoir l'alcool coniférylique (G), l'alcool coumarylique (H) et l'alcool sinapylique (S), s'associent pour former une structure complexe (la figure 12) (**Yang et al., 2019**).

Selon **Yang, Ching et Chuah (2019)**, La lignine, le composant le plus résistant des fibres lignocellulosiques, est très résistante aux processus de dégradation et aux impacts chimiques et enzymatiques. Cette résistance est cruciale pour la stabilité et la durabilité des structures végétales, mais elle peut aussi poser des problèmes pour la valorisation et l'utilisation de la biomasse végétale dans diverses industries. **Yang, Ching et Chuah (2019)**, ont également indiqué que la lignine ne se dissout pas dans l'eau chaude, les acides ou la plupart de solvants. Cependant, elle peut être partiellement dissoute par les solutions alcalines.



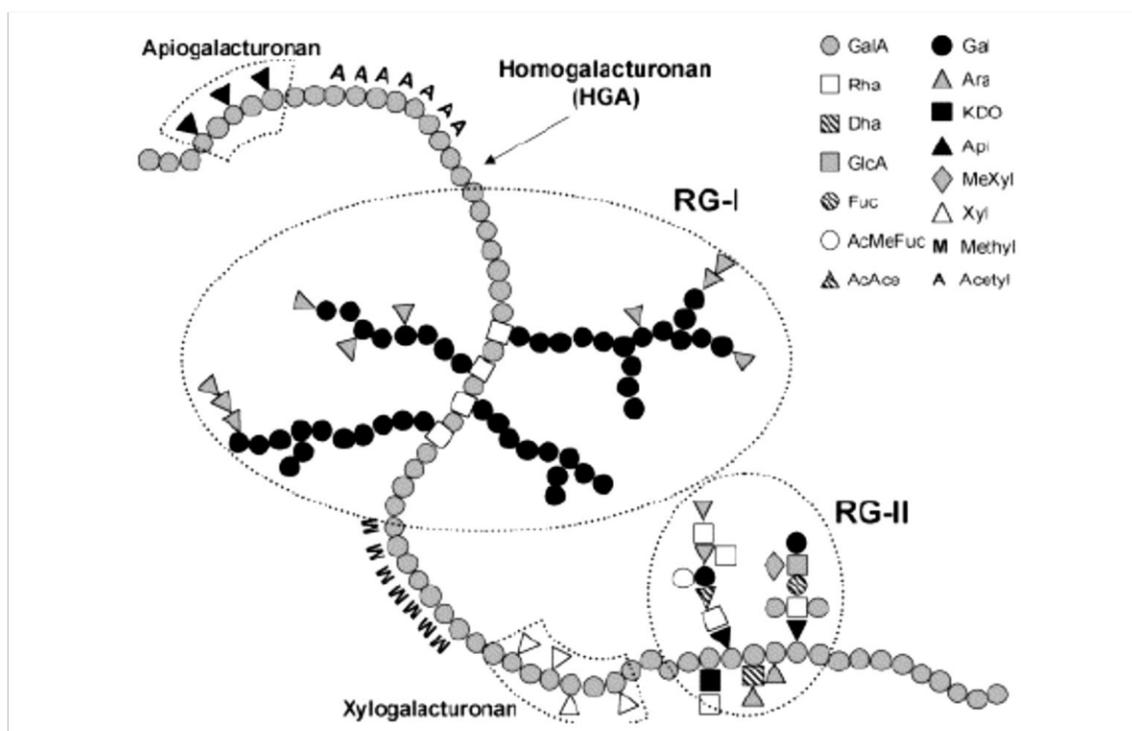
**Figure 12 :** Motifs élémentaires de la lignine (**Djoudi, 2019**)

#### I.4.2.4. Pectine

Les pectines sont des composants essentiels de la paroi végétale, jouant un rôle structurel crucial. Ils forment des chaînes interconnectées, formant un réseau ou un gel capable d'émulsifier de grandes quantités d'eau. Le squelette principal est constitué d'acide galacturonique lié par des liaisons  $\alpha$  (1-4) (**Kabir et al., 2012**). La structure n'est pas linéaire en raison de l'insertion d'unités

de rhamnose dans la chaîne principale, tandis que des chaînes transversales liées par des ions calcium et des unités d'arabinose, de glucanes et de galactanes sont attachées à des unités d' $\alpha$ -D-galacturonique (la figure 13) (Stanojlovic, 2007; Thi, 2011).

D'après **Petera (2017)**, Les pectines, présentes chez les plantes supérieures, constituent une part importante de la masse cellulaire primaire des cellules dicotylédones, soit 30 % de leur masse. Elles jouent un rôle crucial dans la structure et la fonction cellulaires.



**Figure 13** : Représentation schématique de la structure primaire des pectines (Petera, 2017b)

#### I.4.3. Propriétés usuelles de fibres végétales

Selon **Dufresne (2013)**, les fibres végétales naturelles ont une structure complexe et hiérarchique composée principalement de nano fibrilles, des éléments de base microscopiques. Leurs caractéristiques uniques de résistance et de performance sont attribuées à leur disposition et à leur organisation au sein des fibres. Les nano fibrilles de cellulose sont des fibres végétales naturelles et possèdent des propriétés mécaniques et chimiques exceptionnelles **Dallel (2013)**, a indiqué que les fibres végétales présentent plusieurs avantages, notamment leur capacité de se

décomposer naturellement, leur légèreté qui contribue à l'allégement, leur capacité de renouvellement, leurs excellentes propriétés mécaniques spécifiques par rapport à leur poids et leur section, leur absence de résidus après incinération, ainsi que leurs performances positives en termes d'isolation acoustique et d'inertie thermique.

#### I.4.3.1. Propriétés physiques

Avant d'utiliser la fibre dans une gamme d'applications telles que le textile traditionnel ou le renforcement des matériaux composites, il est essentiel de bien comprendre plusieurs caractéristiques physiques. Parmi ces considérations essentielles, on retrouve les dimensions, la résistance, la cristallinité, la densité, la variabilité et la structure de la fibre (**Bouaziz, 2020**).

#### I.4.3.2. Propriétés mécaniques

Les performances mécaniques des fibres textiles sont généralement considérées comme les caractéristiques techniques les plus cruciales, car elles jouent un rôle actif dans le comportement des fibres tout au long des processus de transformation et tout au long de la durée de vie du produit final (**Dallel, 2013**). Le tableau 3 présente des informations concernant la résistance à la traction, le module d'Young et l'allongement de rupture pour quelques types de fibres végétales (**Bouaziz, 2020**).

**Tableau 3:** Propriétés mécaniques de quelques fibres végétales (**Bouaziz, 2020**).

Fibres	Allongement de rupture (%)	Contrainte de rupture (MPa)	Module de Young (GPa)
Coton	7-8	287-597	5,5-12,6
Jute	1,5-1,8	393-773	26,5
Lin	2,7-3,2	345-1035	27,6
Chanvre	1,6	690	30-60
Ramie	3,6-3,8	400-938	61,4-128
Sisal	2-2,5	511-635	9-22

#### I.4.4. Palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*)

##### I.4.4.1. Généralité et répartition

Depuis l'antiquité, le palmier dattier (PD), est apprécié pour ses fruits sucrés et comestibles appelés dattes. Parmi les espèces de palmiers dattiers, *Phoenix dactylifera* L. est la plus couramment cultivée et la plus imposante, atteignant des hauteurs de plus de 30 mètres et peut continuer à croître pendant une période dépassant les 100 ans (Awad *et al.*, 2020). Le PD est un arbre fruitier ancien, essentiel aux systèmes alimentaires (Abdal-Hay *et al.*, 2012). Il est très résilient face aux stress biotiques et abiotiques, notamment la salinité. Il nécessite peu d'eau, prospère dans des climats difficiles et dans des sols avec une nappe phréatique proche, grâce à des espaces d'air dans ses racines (Dghaim *et al.*, 2021).

Le PD est cultivé dans les régions arides, subtropicales et tropicales du Moyen-Orient, d'Afrique du Nord et aux États-Unis (Abdal-Hay *et al.*, 2012). On peut le trouver dans les régions entourant le golfe Persique, notamment en Iran, Arabie saoudite, et Irak, ainsi que dans la péninsule arabique, en Afrique du Nord, en Amérique du Sud, au Mexique et au Pakistan. Selon la FAO, il y a environ 105 millions de palmiers dattiers dans le monde (Jonoobi *et al.*, 2019). Selon les descriptions botaniques, il existe environ 1 000 cultivars en Algérie, 400 en Iran, 370 en Irak, 250 en Tunisie, 244 au Maroc et 400 au Soudan, parmi les plus significatifs (Chihaoui *et al.*, 2020).

En Algérie, selon les données du ministère de l'Agriculture et du développement rural, on estime qu'il y a environ 18,4 millions de PD répartis sur une superficie de plus de 160 000 hectares. Bien que ce patrimoine soit dispersé dans 17 wilayas (départements), il est principalement concentré dans les wilayas du Sud-Est et du Sud-Centre de l'Algérie (Djoudi, 2019).

#### I.4.4.2. Systématique

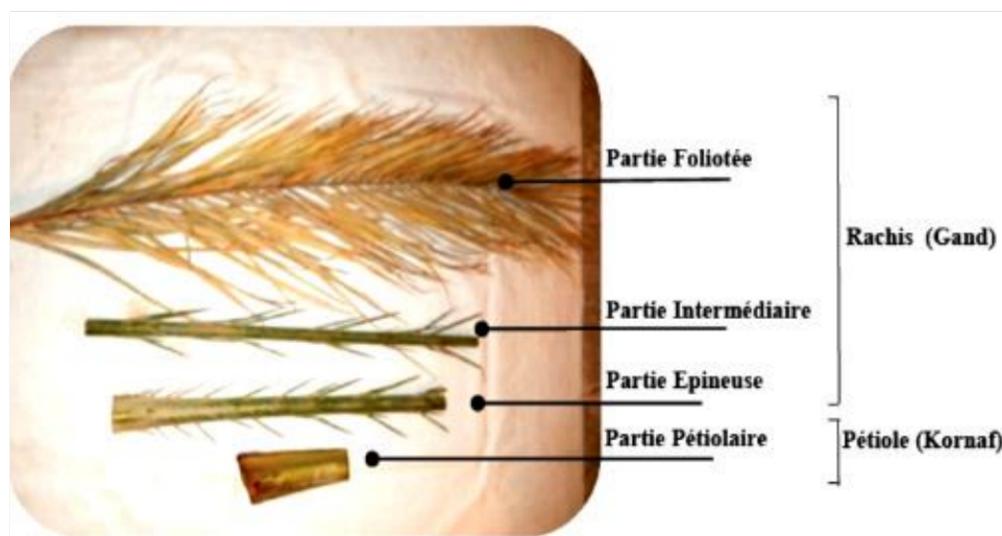
Le palmier dattier est un arbre tropical qui appartient à la famille de plamae (*Arecaceae*). *Phoenix dactylifera* est l'espèce type du genre Phoenix (Rivera *et al.*, 2008):

- Groupe : Spadiciflora
- Ordre : Palmae
- Famille : Palmaceae
- Sous famille : coryphoideae
- Genre : Phoenix
- Espèce : *Phoenix dactylifera* L.

### I.4.4.3. Morphologie et structure

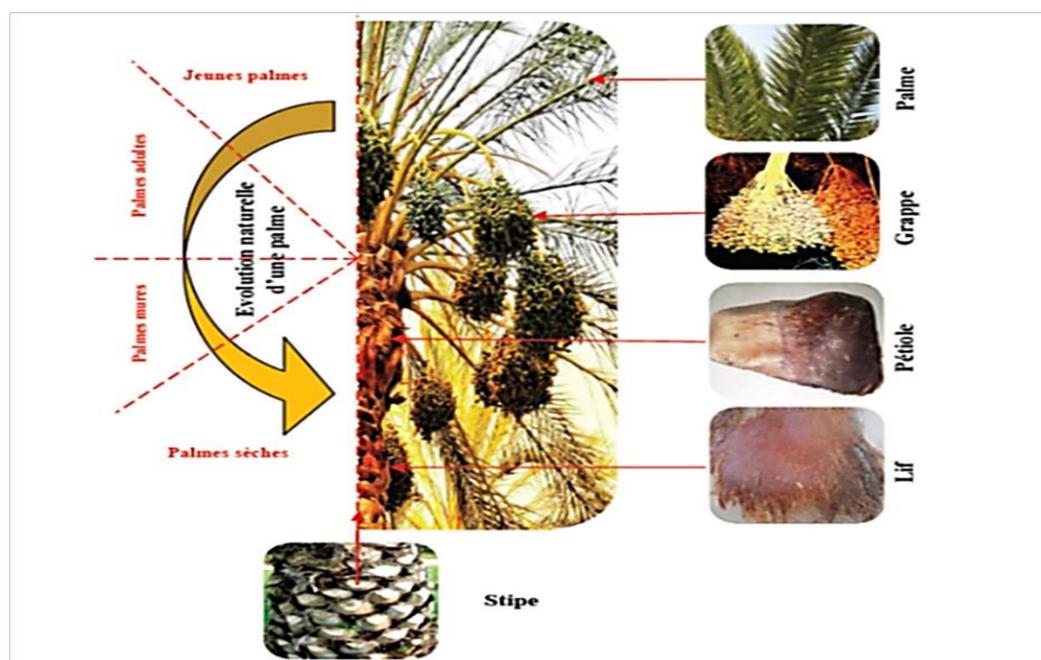
La structure du PD se caractérise par la formation de nombreuses ramifications à la base du tronc. Le tronc du palmier dattier est enveloppé de bases de feuilles brunes qui persistent. Au sommet du tronc se trouvent un ensemble de longues feuilles pennées et divisées, ainsi que des frondes pointues (**Awad et al., 2020**). Le PD a de nombreuses applications potentielles et toutes ses parties sont des sources de produits économiquement intéressants, ce qui en fait une espèce végétale précieuse. Voici quelques-unes des différentes parties du palmier dattier et leurs utilisations possibles (**Hernández et al., 2014; Jonoobi et al., 2019**):

- **Le tronc** : Le tronc du palmier-dattier fournit du bois qui peut être utilisé pour la construction.
- **Les feuilles** : Les feuilles du palmier dattier fournissent des matériaux de couverture, et les folioles sont utilisées pour la fabrication de paniers. Les feuilles sont également utilisées dans les tresses qui sont cousues ensemble pour obtenir des produits tissés tels qu'un large éventail de paniers, de sacs, de nattes et de chapeaux.
- **Bases des feuilles et pédoncules des fruits** : Les bases des feuilles et les pédoncules des fruits du palmier dattier sont utilisés comme combustible.
- **Les fruits** : Le fruit du palmier dattier est la partie la plus connue et la plus utilisée. Il est souvent consommé cru ou utilisé comme fruit exotique dans divers plats.
- **Les graines** : Les graines du palmier dattier contiennent des minéraux tels que le calcium, le fer, le magnésium, le sélénium, le cuivre, le phosphore, le potassium, le zinc, le soufre, le cobalt, le fluor et le manganèse, ainsi que des protéines, des hydrates de carbone et de l'huile.
- **Les palmes** : Les palmes sont des feuilles pennées avec une orientation oblique régulière le long du rachis (Gand) et s'étendent jusqu'à la pistole (Kornaf), qui est robuste et rigide. La longueur du palmier peut varier de quelques centimètres à plusieurs mètres, et peut être divisée en quatre parties : pédiculaire, épineuse, intermédiaire et foliotée (la Figure 14) (**Djebbloun et al., 2018**). Les feuilles du PD sont enveloppées dans une gaine cylindrique qui est constituée d'une texture réticulée rugueuse, avec une matière fibreuse à sa base. Cette gaine forme une protection solide autour du bourgeon terminal. En règle générale, chaque année, le PD produit de 10 à 20 nouvelles feuilles (**Ghori et al., 2018**).



**Figure 14 :** Les différentes parties de palme mure (Djoudi, 2019)

Une illustration d'un jeune palmier dattier en pleine croissance, mettant en évidence sa structure générale et les caractéristiques morphologiques de ses différentes parties, est présentée dans la figure 15 :



**Figure 15 :** Structure et constituants du palmier dattier (Djoudi, 2019)

#### I.4.4.4. Importante écologique et économique

Le palmier dattier est largement reconnu comme un symbole de prospérité dans les pays du Moyen-Orient et d'Afrique du Nord (MENA), où il est intensivement cultivé en raison des conditions climatiques idéales pour sa croissance. Par conséquent, le PD est apprécié pour sa grande valeur nutritionnelle, économique et sociale (**Dghaim et al., 2021**). Le PD joue un rôle écologique essentiel dans la région MENA. Il contribue de manière significative à la lutte contre la désertification en créant un microclimat qui prévient la dégradation à long terme des environnements fragiles sur le plan écologique. En parallèle, l'exploitation des dattes, le fruit du PD, revêt une grande importance économique pour les populations autochtones. En effet, la production moyenne de dattes par arbre se situant généralement entre 18 et 50 kg (**Bendahou et al., 2009**).

#### I.4.4.5. Déchets du palmier dattier

Le PD génère des quantités importantes de bois et de fibres (Lif) chaque année, tout en produisant de nouveaux palmiers à partir de bourgeons. Cependant, elle perd également un nombre similaire de palmiers en raison de leur dessèchement, ce qui entraîne des déchets comprenant divers sous-produits du palmier sec, tels que le spadice, les raisins, les palmes sèches et es débris de dattes, et le Lif. En Algérie, ces déchets peuvent atteindre plus de 80 000 tonnes par an (**Djoudi, 2019**). Les résidus du palmier s'accumulent de manière significative pendant la période de récolte, et bien souvent, ils sont abandonnés sur les terres agricoles ou brûlés. Cette pratique peut entraîner des problèmes environnementaux et sanitaires. La figure 16 illustre l'incinération des résidus de PD sur une exploitation agricole (**Jonoobi et al., 2019**).



**Figure 16** : Palmiers dattiers et résidus sur les arbres et leur brûlage dans l'exploitation agricole (Jonoobi *et al.*, 2019)

#### I.4.4.6. Fibres du palmier dattier (FPD)

L'utilisation de fibres naturelles présente l'avantage de résoudre non seulement les problèmes liés à l'élimination des déchets, mais aussi de contribuer à la réduction de la pollution environnementale (Al-Oqla et Sapuan, 2014). Les fibres naturelles peuvent être obtenues à partir de diverses sources, notamment des essences de bois, des plantes annuelles et des résidus agricoles. Ces derniers sont de plus en plus considérés comme une alternative prometteuse en raison de leur grande disponibilité et de la possibilité d'ajouter de la valeur à des déchets (Chihaoui *et al.*, 2020). Dans ce contexte, les déchets de PD sont particulièrement intéressants en raison de leur abondance dont la forte population de PD génère d'importantes quantités de déchets, ainsi que leur faible coût pour l'industrie et la fabrication (Jonoobi *et al.*, 2019). La production annuelle mondiale de fibres de palmier dattier dépasse celle du coir de 42 %, et elle est de 20 % à 10 % supérieure à celle du chanvre et du sisal (Ghori *et al.*, 2018).

Les fibres libériennes extraites du PD présentent une résistance à la traction plus élevée (sont considérées comme des fibres dures) par rapport à d'autres fibres naturelles. C'est pourquoi elles sont employées dans la fabrication de fils, de tissus et d'emballages durables, et elles sont également couramment utilisées dans la production de matériaux composites (Abdal-Hay *et al.*, 2012). Plusieurs chercheurs ont exploré l'utilisation des FPD en tant que renfort de matrices polymères, ainsi que leur utilisation en tant que matière première dans l'industrie des composites (Ghori *et al.*,

2018). Les composites à base de fibres naturelles, en raison de leur caractère respectueux de l'environnement, ont fait leurs preuves et se sont établis comme une alternative aux composites renforcés de verre ou de carbone comme polymères (Al-Oqla and Sapuan, 2014).

#### I.4.4.6.1. Composition chimique de FPD

La connaissance de la composition chimique des matériaux est essentielle pour évaluer leur adéquation à des applications spécifiques, car des propriétés comme la résistance aux champignons, la recyclabilité, et la biodégradabilité dépendent de cette composition. Pour les FPD, elles sont principalement composées de cellulose intégrée dans une matrice de lignine (Jonoobi *et al.*, 2019). Les FPD sont des fibres naturelles lignocellulosiques multicellulaires, réputées pour leur composition chimique avantageuse et leur résistance mécanique supérieure à d'autres fibres naturelles. Elles sont principalement constituées de polysaccharides, principalement de cellulose (environ 38-40 %), avec une faible teneur en lignine, ainsi que des composés mineurs comme la graisse, la cire, la pectine et des substances inorganiques (Ghori *et al.*, 2018).

#### I.4.4.6.2. Propriétés physiques des FPD

De nombreuses études ont examiné les propriétés physiques des FPD en raison de leur importance pour les applications industrielles. Des caractéristiques comme la densité, la conductivité thermique, le coût, la disponibilité, la longueur des fibres, le diamètre et le rapport d'aspect sont déterminantes pour ses utilisations finales. Parmi ces propriétés, la densité est particulièrement cruciale pour la conception de produits en fibres naturelles. Avec une densité inférieure à celle d'autres fibres naturelles, les FPD sont des options attractives pour les composites légers (Jonoobi *et al.*, 2019). Le tableau 4, présente quelques propriétés physiques de FPD, en comparaison avec d'autres fibres naturelles.

**Tableau 4:** Comparaison des propriétés physiques du palmier dattier avec celles d'autres fibres naturelles (Al-Oqla et Sapuan, 2014)

Type de fibre	Coir	P. dattier	Chanvre	Sisal
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,15-1,46	0,9-1,2	1,4-1,5	1,33
Longueur (mm)	20-150	20-250	5-55	900
Diamètre (μm)	10-460	100-1000	25-500	8-200
Conductivité thermique (W/m·K)	0,047	0,083	0,115	0,07

---

---

# **Chapitre 5**

## **Les extraits de plantes**

---

---

### I.5.1. Généralité

Les plantes sont capables de synthétiser une grande variété de petites molécules appelées métabolites secondaires, qui ressemblent souvent aux hormones et neurotransmetteurs des organismes. Cela leur permet d'imiter des réponses biologiques spécifiques, offrant ainsi une grande diversité de composés bioactifs (**Bribi, 2018**). Ces ressources médicinales sont des véritables dons de la nature, jouant un rôle crucial dans la préservation de la santé (**Abad *et al.*, 2012**). Les diverses voies de biosynthèse du règne végétal ont conduit à une grande variété de structures fondamentales utilisées dans le développement de médicaments, la biotechnologie, la pharmacie, l'agriculture et la médecine (**Bribi, 2018**).

Les extraits naturels ou organiques sont obtenus en utilisant un solvant (organique ou de l'eau) pour extraire les composants d'une matière végétale. Le choix du solvant est crucial, car il influence le rendement de l'extraction, tout comme d'autres facteurs tels que la durée, la température, le rapport solvant/échantillon, et le nombre d'extractions effectuées (**Ganiari *et al.*, 2017**).

### I.5.2. Compositions chimiques et Propriétés

Les extraits de plantes contiennent des composés phytochimiques dotés d'activités biologiques et peuvent présenter une couleur, une fragrance et/ou un arôme. Ces caractéristiques varient selon l'espèce végétale, les parties utilisées, l'âge de la plante et les conditions environnementales (**Yahyaoui *et al.*, 2016**). Les extraits de plantes contiennent une grande variété de substances phytochimiques et de molécules bioactives, principalement des métabolites secondaires comme les polyphénols, flavonoïdes, et terpénoïdes (**Benmakhlouf *et al.*, 2022**).

Ces composants bioactifs présentent une variété de propriétés biologiques, notamment des propriétés antibactériennes, antifongiques, antivirales, antigénotoxiques, anti-inflammatoires, antiulcéreuses, cardioprotectrices, antiallergiques, anticancéreuses, chimiopréventives, radioprotectrices, antioxydantes, hépatoprotectrices, antidiarrhéiques, hypoglycémiques, antidiabétiques, antiviraux et anti-thrombotiques (**Wang *et al.*, 2012**).

L'une des propriétés les plus remarquables de ces composants est leur activité antioxydante, dont elle est largement reconnue dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires

(Yilmaz and Toledo, 2006). Les antioxydants naturels sont hautement valorisés en raison de leur importance dans la préservation de la santé humaine. L'activité antioxydante de ces produits peut contribuer à retarder les dommages oxydatifs aux tissus en renforçant leurs mécanismes de défense contre les dommages provoqués par les radicaux libres (Chebbac *et al.*, 2022). Cette capacité à protéger contre les effets nocifs des radicaux libres est cruciale pour maintenir la santé et prévenir diverses maladies (Schinella *et al.*, 2020).

### I.5.3. Huiles essentielles

#### I.5.3.1. Définition

La norme AFNOR NFT75-006 a donné une définition pour l'huile essentielle (HE) comme suit : «un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par hydrodistillation, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques. Les HE sont ensuite séparées de la phase aqueuse par des procédés physiques» (Mnayer, 2014).

Les HE sont des substances produites par les plantes aromatiques grâce à leur métabolisme secondaire. Elles se composent de mélanges complexes de composés de petite taille et volatils, qui se distinguent par leur parfum puissant ( Abad *et al.*, 2012; da Silva *et al.*, 2022). Elles sont extraites à partir de diverses parties de la plante, notamment les feuilles, les graines, les bourgeons, les fleurs, les brindilles, les écorces, le bois, les racines, les tiges ou les fruits (Toure, 2015).

#### I.5.3.2. Compositions chimiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles (HE) sont des mélanges naturels complexes, contenant plusieurs composants à des concentrations variées. Elles se distinguent par la présence de 2 à 3 composants majeurs, représentant 20 % à 70 % de leur composition totale, qui déterminent principalement leurs propriétés biologiques (Abad *et al.*, 2012). D'un point de vue chimique, les HE contiennent une grande diversité de composés appartenant à diverses classes de groupes fonctionnels. Elles sont constituées de substances volatiles et lipophiles, principalement des hydrocarbures ou des composés monofonctionnels dérivés du métabolisme des mono- et sesquiterpènes, des phénylpropanoïdes, des acides aminés et des acides gras (Ganiari *et al.*, 2017). Ces composés incluent des aldéhydes, des alcools, des esters, des phénols, des éthers, des cétones, des terpènes, des terpénoïdes, ainsi que

d'autres composants aromatiques et aliphatiques de faible poids moléculaire, qui constituent la majeure partie des HE (**Chebbac et al., 2022**).

### **I.5.3.3. Extraction des huiles essentielles**

Les HE peuvent être obtenues par diverses méthodes d'extraction, notamment la distillation à la vapeur d'eau (hydrodistillation), l'extraction par solvant organique, et l'expression mécanique (ou à froid), souvent utilisée pour les agrumes. Chaque méthode présente des avantages et des applications spécifiques selon les propriétés de la plante et les composés recherchés (**Ganiari et al., 2017**). En effet, de nouvelles techniques ont été développées pour augmenter le rendement de production des huiles essentielles. Parmi ces techniques, on peut citer l'extraction au moyen de dioxyde de carbone liquide à basse température et sous haute pression, ainsi que l'extraction assistée par ultrasons ou par micro-ondes (**Toure, 2015**). Ces méthodes innovantes permettent une extraction plus efficace et parfois plus sélective des composants volatils des plantes, ce qui peut être avantageux pour obtenir des huiles essentielles de haute qualité avec un meilleur rendement (**Abad et al., 2012**). Le choix de la méthode dépend du type de plante utilisé et constitue l'un des facteurs clés qui influencent à la fois le rendement et la qualité de l'HE (**Ganiari et al., 2017**).

### **I.5.3.4. Rôles et propriétés des HE**

En milieu naturel, les HE jouent un rôle crucial dans la protection des plantes, en agissant comme agents antibactériens, antiviraux, antifongiques et insecticides, tout en dissuadant les herbivores. Elles peuvent également attirer certains insectes pour favoriser la pollinisation et la dispersion des graines, tout en repoussant les insectes indésirables (**Abad et al., 2012**). Les HE sont parmi les substances les plus efficaces présentes dans les plantes, ont été considérées comme des agents antimicrobiens (**Toure, 2015**). L'exploitation des propriétés antimicrobiennes des HE pourrait offrir une réponse durable face à la résistance croissante aux antibiotiques et aux médicaments, ainsi qu'à la charge économique associée à ce problème de santé mondial (**Chukwuma et al., 2023**).

Les produits dérivés des plantes aromatiques, notamment les HE, ont une longue histoire d'utilisation remontant à l'Antiquité. Aujourd'hui, ils sont largement employés dans les secteurs de la cosmétique, de l'alimentation et de la pharmacie (**Chukwuma et al., 2023**). De nombreuses

applications des HE ont été documentées dans la littérature, incluant l'industrie des arômes et des parfums, l'agriculture, les thérapies alternatives et naturelles, l'industrie pharmaceutique, ainsi que l'industrie alimentaire et des boissons (**da Silva et al., 2022**).

Dans le domaine alimentaire, les HE sont particulièrement importantes en raison des préoccupations croissantes concernant les effets nocifs des conservateurs synthétiques et de la demande accrue pour des alternatives naturelles. Les HE peuvent prolonger la durée de conservation des produits alimentaires grâce à leurs propriétés antimicrobiennes et antioxydantes, tout en servant d'agents aromatisants (**da Silva et al., 2022**).

#### **I.5.3.5. Huiles essentielles et emballage bioactives**

En raison de leur origine naturelle et de leurs propriétés antimicrobiennes et antioxydantes, les HE suscitent un grand intérêt en tant qu'additifs alimentaires. Elles sont non seulement utilisées directement dans les produits alimentaires, mais de nombreuses recherches ont également exploré leur incorporation dans les matériaux d'emballage, notamment pour les emballages alimentaires actifs, avec des résultats prometteurs (**Ganiari, Choulitoudi et Oreopoulou, 2017**). Les études menés par **Wang et al. (2012)** ont révélé que l'intégration des huiles essentielles dans des films de biopolymères alimentaires modifie leurs propriétés physicochimiques, offrant plusieurs avantages potentiels pour les emballages actifs :

- **Effet antimicrobien** : Les HE ont des propriétés antimicrobiennes et peuvent inhiber la croissance de bactéries, de moisissures et de levures. Lorsqu'elles sont intégrées dans l'emballage, elles peuvent prolonger la durée de conservation des aliments en réduisant la contamination microbienne.
- **Effet antioxydant** : grâce aux propriétés antioxydantes des HE, qui peuvent aider à prévenir l'oxydation des aliments, et de maintenir leur fraîcheur et leur qualité nutritionnelle.
- **Aromatisation** : Les HE sont souvent utilisés pour ajouter des arômes naturels aux aliments, dans l'emballage, elles peuvent maintenir ou améliorer la saveur des produits alimentaires au fil du temps.

- **Réduction de l'utilisation d'additifs chimiques** : L'utilisation d'HE peut permettre de réduire la dépendance à l'égard d'additifs chimiques artificiels dans les aliments, ce qui répond à la demande croissante des consommateurs pour des produits plus naturels.
- **Propriété perrière** : L'impact des HE sur les propriétés barrières des films polymères, en termes de protection contre l'humidité, l'oxygène et la lumière, a été étudié. Les résultats montrent que l'intégration d'HE dans différents biopolymères entraîne généralement une augmentation significative de leur propriété perrière.
- **Substance bioactive et nanomatériaux** : Les nanomatériaux, ayant une dimension de 1 à 100 nanomètres, possèdent un rapport surface/volume beaucoup plus élevé que les matériaux microscopiques. Cette caractéristique rend les matrices de nanofibres particulièrement prometteuses comme supports pour les extraits végétaux bioactifs, tels que les HE.

#### **I.5.4. Armoise blanche (*Artemisia herba-alba*)**

L'Armoise (*Artemisia herba-alba*) est un arbuste nain argenté à croissance perpétuelle, possédant des qualités médicinales et aromatiques, qui pousse dans son environnement naturel (Abdelali *et al.*, 2022). Le genre *Artemisia* L. englobe un nombre variable d'espèces, variant de 200 à plus de 400 selon les auteurs, réparties dans la moitié nord du globe (Mohamed *et al.*, 2010). Les plantes du genre *Artemisia* revêtent une grande importance en matière de médecine, suscitant actuellement un intérêt accru en phytochimie en raison de leur diversité biologique et chimique, ainsi que de leur capacité à produire des huiles essentielles (Bouzidi et Bouahadi, 2022).

##### **I.5.4.1. Répartition climatique et géographique de l'armoise**

Les arbustes du genre *A. herba-alba* prospèrent dans des climats arides et semi-arides, montrant une croissance rapide sous des conditions de chaleur et de sécheresse, ainsi que dans des zones boueuses (Abdelali *et al.*, 2022). Ce taxon pousse à l'état sauvage principalement sur des sols riches en nitrates et en gypse (Mohamed *et al.*, 2010). Les habitats des différentes espèces d'*Artemisia* varient considérablement et sont largement répartis géographiquement. On peut trouver ces espèces dans des habitats naturels en Europe, en Asie, en Afrique du Nord, en Amérique du Nord et du Sud, ainsi qu'en Australie (Ekiert *et al.*, 2022). Ils sont présents dans les zones arides du bassin méditerranéen et s'étendent jusqu'au nord-ouest de l'Himalaya. Cette plante est particulièrement

abondante dans la péninsule ibérique et atteint sa plus grande densité de population au centre de l'Espagne (**Mohamed et al., 2010**).

En Algérie, une dizaine d'espèces d'armoise du genre "Artemisia" ont été identifiées. Certaines de ces espèces sont rares et se trouvent principalement dans les hautes montagnes ou dans des zones limitées. En revanche, d'autres espèces sont largement répandues et abondantes sur de vastes territoires comme *Artemisia herba-alba* (Chih) qui est une espèce emblématique de steppe et Sahara Algérienne (**Bouzidi et Bouahadi, 2022**). *A. herba-alba* revêt une grande importance en tant que ressource fourragère, en Algérie (**Abdelali et al., 2022**).

#### I.5.4.2. Systématique

*Artemisia herba-alba* appartient à la famille des Astéracées, qui est l'une des plus grandes familles de plantes à fleurs avec plus de 32 000 espèces (**Bougoutaia et al., 2021**). La classification botanique de l'*Artemisia herba-alba* est la suivante (**Gacem et al., 2020**) :

- Classe : Magnoliopsida
- Sous Classe : Astériidae
- Ordre : Asterales
- Famille : Asteraceae
- Genre : Artemisia
- Espèce : *Artemisia herba-alba*

#### I.5.4.3. Utilisations

*A. herba-alba*, communément appelée armoise blanche ou "Chih", est une plante utilisée depuis l'Antiquité dans la médecine traditionnelle pour traiter divers maux. Elle est couramment consommée en infusion dans le thé pour soulager les rhumes, la toux, les problèmes gastro-intestinaux, l'hypertension artérielle, le diabète, ainsi que des affections graves telles que le paludisme et l'hépatite (**Asdadi et al., 2020**). Les recherches scientifiques ont révélé que les extraits d'*A. herba-alba* possèdent diverses propriétés médicinales, notamment antidiabétiques, leishmanicides, antibactériens, antifongiques, antiviraux, antimutagènes et antioxydantes (**Asdadi et al., 2020**). De plus, certaines variétés d'*Artemisia* sont utilisées pour confectionner des couronnes aromatiques et servent de source d'huiles essentielles qui sont ensuite employées pour aromatiser des boissons telles que le vermouth

(Abad *et al.*, 2012). En outre, cette plante occupe une place significative dans l'alimentation du bétail, notamment dans les régions montagneuses où elle se développe en abondance (Mohamed *et al.*, 2010).

#### I.5.4.4. Huiles essentielles (HE) de l'Armoise

Les constituants chimiques du genre *Artemisia* ont été l'objet de nombreuses recherches antérieures, mettant en évidence la présence de diverses classes de composés potentiellement bénéfiques pour la santé, tels que les flavonoïdes, les polyphénols, comme indiqué par Chebbac *et al.* (2022). Plus spécifiquement, l'huile extraite d'*Artemisia herba-alba*, communément appelée huile de cheih, a attiré une attention considérable de la part de la communauté scientifique. Les analyses montrent une variabilité significative de sa composition selon la région et parfois même à l'intérieur d'un même pays. En général, les recherches antérieures, y compris l'étude de Mohamed *et al.* (2010), est principalement composée de monoterpénoïdes, en grande partie des monoterpénoïdes oxygénés. Les principaux composés identifiés sont le 1,8-cinéole, la chrysanthénone, le chrysanthénol (et son acétate), les  $\alpha/\beta$ -thujones et le camphre.

Parallèlement à leur composition chimique diversifiée, les HE dérivées du genre *Artemisia* ont également été étudiées pour leurs nombreuses propriétés biologiques et pharmacologiques. Ces propriétés englobent des effets bénéfiques tels que des activités antimicrobiennes (Abdelali *et al.*, 2022). De plus, elles ont démontré des capacités antioxydantes, des propriétés désinfectantes, utiles contre les infections parasitaires, des effets antileishmaniens, des propriétés nématocides, ainsi que des effets antispasmodiques (Chebbac *et al.*, 2022).

#### I.5.5. Basilic (*Ocimum basilicum L.*)

Le basilic (*Ocimum basilicum L.*) est une plante polyvalente, jouant des rôles essentiels en tant que plante médicinale et herbe culinaire, comme indiqué par (Shahrajabian *et al.*, 2020). Il appartient au genre *Ocimum*, qui englobe une variété d'herbes annuelles, vivaces et d'arbuste (Telci *et al.*, 2006). Le genre *Ocimum* compte plus de 30 espèces d'herbes et d'arbustes, chacune présentant une grande diversité en termes de morphologie, de couleur des fleurs, de mode de croissance, de composition chimique, de feuilles et de tiges (Shahrajabian *et al.*, 2020). Le basilic est connu pour sa polyvalence

et ses usages culinaires dans le monde entier. Les anciens Grecs l'appelaient "l'herbe des rois", soulignant sa valeur. Il est désigné sous divers noms dans différentes langues : "Basil" en anglais, "Basilikum" en allemand, et "Albahaca" en espagnol. En persan et en arabe, il est "reihan" et "rehan", comme mentionné par **Shahrajabian et al. (2020)**.

Le genre *Ocimum* se distingue par ses différentes variétés et espèces, chacune offrant une gamme unique de saveurs. Certaines de ces variétés peuvent avoir un goût légèrement semblable à l'anis, avec une odeur puissante, piquante et parfois sucrée (**Miraj et Kiani, 2016**). L'espèce la plus importante du genre *Ocimum* est *Ocimum basilicum* L., ou basilic. Cette plante est largement cultivée à l'échelle mondiale pour la production d'HE, utilisée dans des applications variées telles que l'aromathérapie et l'industrie alimentaire (**Telci et al., 2006**).

#### **I.5.5.1. Répartition climatique et géographique du basilic**

Le basilic commun (*Ocimum basilicum* L. ; *O. basilicum*) est une plante annuelle qui pousse dans de nombreuses régions du globe, comme le mentionne **Hussain et al. en 2008**. Originaire des régions tropicales et subtropicales, cette plante se trouve en Asie, en Afrique et en Amérique du Sud (**Shahrajabian, Sun et Cheng, 2020**). Cette répartition géographique étendue témoigne de la capacité du basilic commun à prospérer dans divers climats et environnements, ce qui en fait une plante appréciée à l'échelle mondiale (**Telci et al., 2006**).

En Algérie, le basilic est l'une des plantes aromatiques qui poussent de manière spontanée ou sont cultivées. L'usage traditionnels de cette plante à des fins médicinales ont fait l'objet de nombreuses études approfondies (**Slougui et al., 2022**). D'après les travaux de **Slougui et al. (2015)**, il existe uniquement deux variétés d'*Ocimum basilicum* qui sont cultivées et commercialisées à l'échelle nationale en Algérie, à savoir l'*Ocimum basilicum* et l'*Ocimum basilicum minimum*. Cette distinction entre les variétés reflète la richesse de la diversité de cette plante et son importance tant dans la culture que dans l'utilisation culinaire en Algérie.

#### **I.5.5.2. Systématique**

Selon **Shahrajabian, Sun et Cheng (2020)**, le basilic appartient au genre (*Ocimum*), qui dérive du mot grec "ozo" signifiant "sentir". Il fait partie de la famille de la menthe (*Lamiaceae*) cette famille compte environ 210 genres et 3 500 espèces, dont de nombreuses herbes culinaires largement utilisées. La classification botanique du basilic (*Ocimum basilicum*) est la suivante :

- Classe : Magnoliopsida
- Sous-classe : Asteridae
- Ordre : Lamiales
- Famille : Lamiaceae
- Genre : *Ocimum*
- Espèce : *Ocimum basilicum*

### I.5 .5.3. Utilisations

Traditionnellement, le basilic est utilisé dans divers domaines. Il est apprécié comme arôme dans l'alimentation, utilisé frais dans de nombreuses recettes culinaires. Il est également employé dans l'industrie de la parfumerie et de la médecine (**Hussain et al. 2008**). En médecine populaire, les feuilles et les parties florales du basilic sont reconnues pour leurs propriétés carminatives (soulagement des flatulences), galactogènes (stimulation de la production de lait maternel), stomachiques et antispasmodiques, comme mentionné par **Hussain et al. (2008)**. De plus, les feuilles de basilic sont utilisées comme remède pour un large éventail de problèmes de santé, notamment le cancer, les convulsions, la diarrhée, l'épilepsie, la goutte, les nausées, les maux de gorge, les maux de dents, la bronchite, les infections par les vers et les dysfonctionnements rénaux, comme l'ont indiqué **Chenni et al. (2016)**. Les HE de basilic ont également une large utilisation dans l'industrie alimentaire comme agent aromatisant, ainsi que dans l'industrie de la parfumerie et de la médecine, notamment dans les produits de santé bucco-dentaire (**Telci et al., 2006; Shahrajabian et al., 2020**).

### I.5.5.4. Huiles essentielles de basilic

Le basilic est une précieuse source d'HE renfermant des composants biologiquement actifs dotés de propriétés antioxydantes et antimicrobiennes. La composition chimique de l'huile de basilic, en particulier son composant majeur, présente une grande variabilité en fonction de son origine géographique (**Chenni et al., 2016**). Cependant, de manière générale, les constituants volatils des

huiles essentielles de nombreuses variétés d'*Ocimum basilicum* comprennent principalement des dérivés phényliques tels que l'eugénol, le méthyl eugénol, le chavicol et le méthyl cinnamate. Souvent, ces composants sont associés à différentes quantités de linalol, comme l'a souligné **Slougui *et al.***, en **2015**.

Cette diversité de composition chimique peut influencer les propriétés et les utilisations spécifiques de l'huile de basilic, en particulier dans les domaines de la santé, de la cuisine et de l'industrie cosmétique.

---

# **Partie II**

## **Matériels et Méthodes**

---

II. Matériels et méthodes

L'objectif de cette étude est de synthétiser un plastique bioactif et biodégradable à base d'amidon de maïs, renforcé par de la cellulose nanocristalline (CNC) et enrichi avec des huiles essentielles. La méthodologie du travail suivie pour aboutir à ces objectifs est schématisée dans la figure 17.

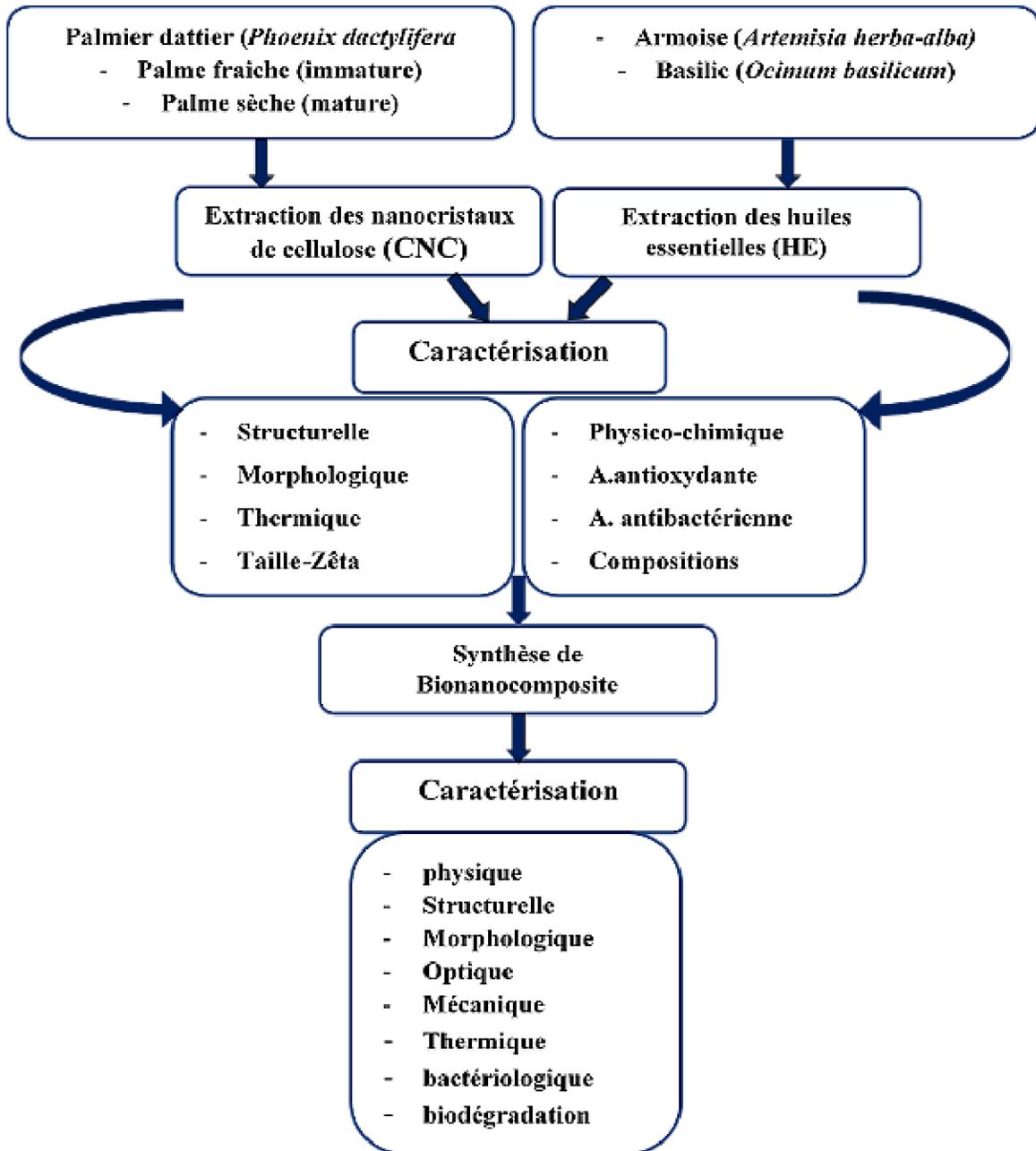


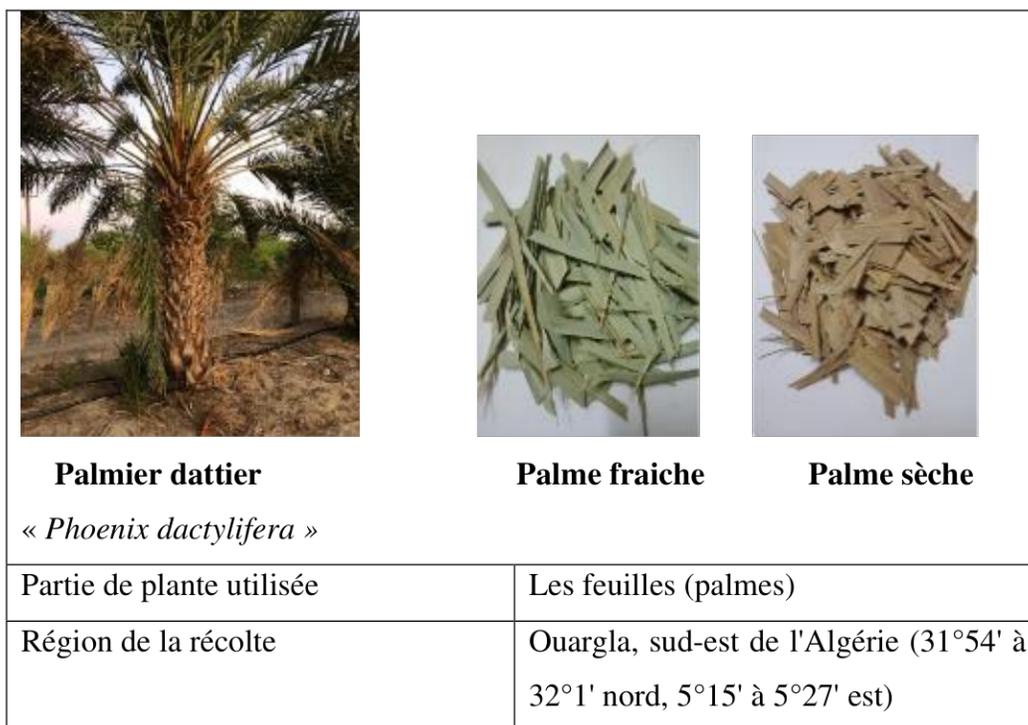
Figure 17 : Schéma représentatif de la méthodologie du travail

## II.1. Matériels biologiques

### II.1.1. Palmes du palmier dattier

Dans notre étude, les feuilles (palmes) du palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*) (palmes sèches et palmes fraîches) ont été utilisées pour extraire des fibres de cellulose pour la préparation de nanocristaux de cellulose. Les échantillons ont été collectés à Ouargla, dans le sud-est de l'Algérie, où les arbres se trouvaient dans leur habitat naturel (31°54' à 32°1' nord, 5°15' à 5°27' est), pendant la saison de récolte.

Les feuilles ont été soigneusement lavées 3 à 4 fois avec de l'eau du robinet pour éliminer la saleté et les substances solubles dans l'eau. Elles ont ensuite été séchées à l'air libre pendant une semaine. La plante séchée a été broyée et passée à travers un tamis de 250 à 400 µm.



**Planche 1** : Palmier dattier, partie utilisés et région de la récolte

### II.1.2. Les plantes médicinales (Armoise blanche et Basilic)

La partie aérienne fraîche de l'armoise blanche « *Artemisia herba-alba* » a été collectée au moment de la floraison dans la région de Mascara, dans le nord-Ouest de l'Algérie. La plante est identifiée par des botanistes du département des sciences agronomiques de l'université de Mascara. L'échantillon de basilic (*Ocimum basilicum*) a été récolté pendant la saison de floraison dans la région de Ouargla au sud-est de l'Algérie. L'ensemble de la partie aérienne composée de tiges et de fleurs a constitué le matériel végétal. L'identification botanique de l'espèce a été réalisée à l'Université Kasdi Merbah de Ouargla.

Après avoir été débarrassées de toutes les impuretés, les plantes récoltées ont été séchées dans une zone ombragée à l'air libre et à température ambiante puis coupés en petits morceaux.

		
	Armoise blanche ( <i>Artemisia herba-alba</i> )	Basilic ( <i>Ocimum basilicum</i> )
<b>Partie utilisée</b>	Parties aériennes (folioles et fleurs)	Parties aériennes (tiges, feuilles et fleurs)
<b>Région de la récolte</b>	La région de Mascara, au nord-ouest de l'Algérie (35° 18' 58'' nord, 0° 02' 54'' est)	La région de Ouargla au sud-est de l'Algérie (entre 31°54' et 32°1' nord et 5°15' et 5°27' est)

**Planche 2:** Plantes utilisées pour l'extraction des huiles essentielles

### II.1.3. Amidon

L'amidon natif utilisé dans notre travail est un amidon de maïs purifié obtenu de Sigma-Aldrich.

### II.1.4. Souches bactériennes

Les bactéries utilisées dans cette étude sont des souches de référence fournies par les laboratoires de microbiologie de l'Université de Mascara et de l'Université de Ouargla. Le tableau 5 présente des informations descriptives sur ces souches, ainsi que leur potentiel pathogène.

**Tableau 5:** Description et pouvoir pathogène des souches testées

<b>Groupe de genre</b>	<b>Espèce</b>	<b>Référence</b>	<b>Habitat</b>	<b>Mode de contamination</b>
Bacille Gram négatif	<i>Escherichia coli</i>	ATCC25922	Intestin des mammifères, sols, eaux et aliments contaminés.	Ingestion, contact direct ou transmission en conditions d'hygiène insuffisante.
Bacille Gram négatif	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	ATCC70603	Intestin, voies respiratoires et aliments contaminés.	Ingestion des aliments contaminés ou par inhalation.
Bacille Gram négatif	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ATCC27853	Environnement naturel et hospitalier.	Par contact avec des surfaces contaminées, inhalation d'air contaminé
Cocci Gram positif	<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC43300	Peau et muqueuses humaines, environnement naturel et hospitalier.	Par contact direct, transmission par les mains
Bacille Gram positif	<i>Bacillus subtilis</i>	ATCC6633	Sol, flore intestinale et certains milieux industriels.	Par ingestion d'aliments contaminés, contact avec des surfaces contaminées.
Bacille Gram positif	<i>Listeria monocytogenes</i>	ATCC13932	Environnement naturel tractus intestinal de certains animaux	Ingestion d'aliments contaminés ou contact avec des produits contaminés

### II.2. Détermination de la composition chimique des fibres de palmier dattier

Afin de déterminer la composition chimique des fibres de palmier dattier, une série d'extractions a été effectuée pour isoler les différentes substances contenues dans le matériau (matières extractibles, cellulose et lignines). Les différents pourcentages ont ensuite été calculés à l'aide de méthodes gravimétriques. Tous les tests ont été réalisés conformément aux procédures décrites dans la littérature : **Lu and Hsieh (2012)** et **Agustin *et al.* (2014)**, qui respectent les normes de *l'American Society for Testing and Materials (ASTM)*.

#### II.2.1. Taux d'humidité

Le taux d'humidité des fibres a été mesuré en utilisant la méthode gravimétrique. Les variations de la perte de poids des fibres avant et après séchage dans une étuve (Memmert modèle 600) à  $105 \pm 1^\circ\text{C}$  ont été mesurées jusqu'à l'obtention d'un poids constant (poids de l'échantillon sec). Toutes les mesures ont été effectuées en trois répétitions. Le taux d'humidité est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100$$

Où  $m_1$  et  $m_2$  le poids des fibres avant et après séchage.

#### II.2.2. Teneur en matières extractibles

Cette étape a pour but la purification de la paroi cellulaire et son déparaffinage pour éliminer les matières extractibles c'est à dire la cire, les pigments, les huiles et l'impureté. Quinze grammes de la plante broyée ont été extraite avec 230 ml d'un mélange de toluène/éthanol (2:1, v/v) pendant 20 h, puis filtrée, lavée, séchée au four sous vide à  $55^\circ\text{C}$  pendant 24 h et pesée.

$$\text{Matières extractibles (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100$$

Où  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses des fibres avant et après traitement.

### II.2.3. Teneur en lignine

2 g de fibres sèches ont été agitées dans 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 75% (p/v) pendant 2 heures. Ensuite, 560 ml d'eau distillée ont été ajoutés pour réduire la teneur en acide, et la solution a été chauffée à ébullition et à reflux pendant 4 heures. Le résidu a ensuite été filtré, lavé avec 500 ml d'eau, séché à 100°C et pesé.

$$\% \text{ de lignine} = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$

m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> étant les masses des fibres de palmes avant et après traitement.

### II.2.4. Teneur en cendres

2 g de fibres séchées ont été chauffées à 600°C pendant 8 heures dans un four, puis refroidies à température ambiante. Le résidu a été pesé pour déterminer le pourcentage des cendres.

$$\% \text{ de cendres} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100$$

m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> étant les masses des échantillons avant et après la procédure.

## II.3. Préparation des extraits

### II.3.1. Isolement de cellulose par traitement alcalin et blanchiment

10g de poudre récupérée après traitement par le mélange éthanol-toluène est traité avec 150 ml d'une solution de NaOH à 10 % (p/v). Le mélange a été chauffé sous agitation pendant 2 heures à une température de 60 à 65°C, en éliminant la lignine, l'hémicellulose et d'autres substances pectiques.

Après le chauffage, le mélange a été filtré et lavé plusieurs fois pour séparer la pulpe insoluble et éliminer l'excès de NaOH. Cette opération est répétée deux fois. Les pulpes insolubles qui constituent les fibres de cellulose ont été blanchies avec 100 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium NaOCl à 1 % v/v, acidifié à un pH de 5 par l'acide acétique pendant 1 heure à une

température de 70°C. Les fibres blanchies ont été lavées au moins trois fois avec de l'eau distillée ou jusqu'à ce que le pH du lavage devienne neutre. Cette opération est répétée deux fois, les fibres de cellulose ont été séchées à l'étuve et pesées (**Lu et Hsieh, 2012**).

### II.3.2. Préparation des nanocristaux de cellulose par hydrolyse acide

La cellulose isolée est hydrolysée par l'acide sulfurique à 64% (p/v), à un rapport acide/cellulose de 8,75 ml/g et à une température de 45°C pendant 45 min. L'hydrolyse acide est stoppée par dilution 10 fois avec de l'eau glacée. Le gel de nanocristaux de cellulose ainsi obtenu a été lavé et centrifugé 2 fois à 4000 tr/min pendant 45 min à 10°C. Une procédure de sonication a été effectuée après chaque centrifugation afin de disperser les particules, puis dialysée avec une membrane de dialyse de poids moléculaire de 12-14 kDa, contre de l'eau ultrapure pendant 4 jours et jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La suspension a été soniquée dans un bain de glace pendant 30 minutes, puis congelée à -30°C et lyophilisée (**Astruc, 2018**). Le produit séché (CNC) a été conservé pour les caractérisations.

#### ❖ Rendement

Les rendements en cellulose et en CNC, exprimé en pourcentage (%), ont été estimés, par l'équation suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$

$m_1$  et  $m_2$  étant les masses des échantillons avant et après traitement.

### II.3.3. Extraction des huiles essentielles

La méthode d'hydrodistillation consiste à plonger la matière première végétale, qu'elle soit à l'état frais ou séchée, dans un bain d'eau d'évaporation. Les composants volatils des HE sont d'abord évaporés, puis entraînés par un flux de vapeur d'eau, refroidis et condensés à l'aide d'un système spécial de condensation et de réfrigération avant d'être retirés et placés dans un récipient (**Elkacimi, 2020**).

L'extraction des HE a été réalisée conformément à la méthode décrite par **Chebbac *et al.* (2022)** : 100 grammes de parties aériennes de plantes séchées ont été immergés dans 600 millilitres d'eau distillée, portés à ébullition pendant 3 heures à l'aide d'un dispositif de type Clevenger. L'huile essentielle extraite a été filtrée à travers du sulfate de sodium anhydre, puis conservés à 4°C dans des flacons teintés afin de limiter les effets éventuels de la lumière (**Chebbac *et al.*, 2022**). Selon la norme **AFNOR (1986)**, le rendement en huile essentielle est le rapport entre le poids de l'huile extraite et le poids du matériel végétal utilisé. Le rendement, exprimé en pourcentage (%), est calculé par la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

Où  $m_1$  : masse en grammes de l'huile essentielle et  $m_0$  : masse en grammes du matériel végétal.

### II.4. Caractérisation des extraits

#### II.4.1. Caractérisation des fibres brutes et cellulose nanocristalline

##### II.4.1.1. Caractérisation structurale

###### II.4.1.1.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (ou encore FTIR de l'anglais : *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) est une méthode d'analyse chimique qui permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans un matériau en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette méthode est simple à mettre en œuvre et non destructive. La spectroscopie IRTF mesure toutes les fréquences de la lumière simultanément, ce qui permet d'obtenir un spectre IR en utilisant une conversion mathématique appelée transformation de Fourier.

La spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IRTF (Cary 660 FTIR) équipé d'un accessoire de réflectance totale atténuée (ATR) dans la gamme de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre a été recueilli à partir d'un total de 16 balayages avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.4.1.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX est une méthode utilisée pour étudier la structure d'un matériau en l'exposant à des rayons X monochromatiques et en mesurant leur intensité. L'intensité des rayons X diffusés, qui interfèrent entre eux, est mesurée en fonction de l'angle de déviation,  $2\theta$ . Cette approche est basée sur la capacité d'un solide à diffracter les rayons X, ce qui permet d'identifier les phases formées (**Ragoubi, 2010 ; Benhamou, 2015**).

Dans des conditions ambiantes, l'instrumentation DRX Proto Benchtop a été utilisée pour mesurer la diffraction des rayons X (DRX) à partir de fibres brutes (non traitées) et de CNC isolées. L'analyse a été effectuée à l'adresse  $2\theta$  dans une gamme de cinq à 40 degrés avec un passage de  $0,02^\circ$  et une vitesse de balayage de deux étapes par seconde. Le degré de cristallinité (CrI) a été déterminé à l'aide de l'équation développée par **Hermans et al. (1948)** (méthode de déconvolution des pics) :

$$CrI = \frac{A_{Cry}}{A_{Total}} \times 100\%$$

Où  $A_{Cry}$  est la somme des surfaces des bandes cristallines, et  $A_{Total}$  est la surface totale sous les diffractogrammes.

La taille des cristaux ( $D$ ) de la nanocellulose a été estimée à l'aide de l'équation de Scherrer comme suit :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où  $K$  est la constante de Scherrer,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X,  $\beta$  est la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) du pic et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

### II.4.1.2. Caractérisation morphologique : Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie qui fournit des informations sur la morphologie de la surface des échantillons. Cette méthode utilise un faisceau d'électrons qui frappe la surface de l'échantillon pour produire diverses particules ou radiations fournissant divers types d'informations sur le matériau qui compose l'échantillon (**Ragoubi, 2010**).

Un microscope électronique à balayage (EVO15, smart EDX Zeiss) a été utilisé pour l'analyse microstructurale des fibres brutes et des CNC des fibres de palme. La poudre d'échantillon séchée a été étalée sur des bandes de carbone et recouverte d'une fine couche de minerai sous atmosphère d'argon. Les micrographies ont été soumises à une tension d'accélération de 15 kV.

### **II.4.1.3. Caractérisation thermique : analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est employée pour examiner la stabilité thermique des matériaux. L'ATG permet de déterminer la quantité d'eau contenue dans les fibres. Elle permettra ainsi d'évaluer la proportion de constituants dans les fibres en fonction de leurs différences de masse (**Gourier, 2016**).

La stabilité thermique des fibres CNC et des fibres brutes a été examinée à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique, le TGA-51H. Les échantillons ont été chauffés avec un débit de 60 ml/min de l'Azote (N<sub>2</sub>) de la température ambiante à 700 °C à une vitesse de 10 °C par minute.

### **II.4.1.4. Taille zêta**

C'est une technique basée sur la diffusion de la lumière pour mesurer la taille des particules en mouvement brownien, et utilise la micro-électrophorèse laser Doppler pour mesurer le potentiel zêta. Le Zetasizer est capable de mesurer des particules et des molécules de 0,3 nm à 10 µm de diamètre. Le Zetasizer est utilisé pour caractériser la taille des particules, la stabilité colloïdale, la charge de surface, la taille moléculaire et la cinétique de l'agrégation.

Les suspensions de CNC (0,05% p/v) ont été examinées à l'aide d'un appareil zêta HORIBA Scientific SZ-100 pour l'analyse de la taille zêta.

## **II.4.2. Caractérisation des huiles essentielles**

### II.4.2.1. Caractérisation organoleptique et physique

Afin d'évaluer la qualité des huiles essentielles (HE), des essais organoleptiques conformes aux normes ainsi que la mesure de certains paramètres physiques ont été effectués. Les caractéristiques organoleptiques et physiques des HE ont été effectués selon les protocoles décrits par **Belkhodja *et al.* (2016) et Ouis et Hariri (2018)**, et conformément aux méthodes d'AFNOR et de l'AOAC :

#### II.4.2.1.1. Caractéristiques organoleptiques

C'est un test très important pour déterminer la qualité d'une huile essentielle. Il est basé sur la couleur, l'odeur et l'aspect de l'huile essentielle.

#### II.4.2.1.2. Caractéristiques physiques

- **Détermination de la densité relative** : La densité relative a été déterminée par le rapport entre la masse d'un certain volume d'huile essentielle et la masse du même volume d'eau distillée prise à la même température.
- **Indice de réfraction** : La lecture directe de l'indice de réfraction entre 1,3000 et 1,7000 se fait à l'aide d'un réfracteur de type EUROMEX HOLLAND avec précision de  $\pm 0,0002$ .

#### II.4.2.2. Analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

Un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse a été utilisé pour analyser la composition chimique des huiles essentielles. Le pourcentage de la surface du pic par rapport à la surface totale du pic a été utilisé pour exprimer la quantité relative de chaque composant des huiles essentielles (**Asdadi *et al.*, 2020**).

Les analyses ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse capillaire directement couplé au système de spectrométrie de masse de type GC-2030, GCMS-TQ8040 NX. Dans les conditions suivantes : Température du four de la colonne : 60,0 °C ; Température d'injection : 250 °C ; Mode d'injection : Split ; Pression : 56,1 kPa ; Débit total : 14,2 ml/min ;

Débit de la colonne : 1,02 ml/min ; Vitesse linéaire : 37,4 cm/sec ; Débit de purge : 3,0 ml/min et Rapport de fractionnement : 10,0. La température de la colonne a été programmée de 60,0°C à 246,0°C à une vitesse de 3,00°C/min. Les conditions du spectromètre de masse (MS) étaient les suivantes : Température de la source d'ions : 200,00 °C ; température de l'interface : 250,00 °C ; temps de coupure du solvant : 5,00 min et gain du détecteur : 0,93 kV. L'identification des composants chimiques de l'HE a été réalisée en déterminant leurs indices de rétention relatifs à une série homologue de n-alcanes (de C7 à C26) et en comparant leurs spectres de masse enregistrés à ceux répertoriés dans des bases de données de référence : NIST17.lib et W11N17MAIN1.lib.

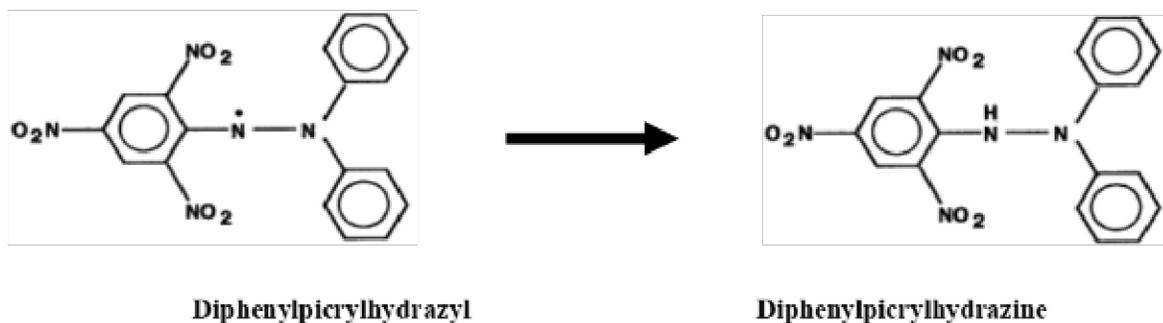
### II.4.2.3. Etudes *in vitro* des activités biologiques

#### II.4.2.3.1. Evaluation de l'activité anti oxydante

Les tests d'activité antioxydante peuvent être catégorisés en deux méthodes en se basant sur deux réactions chimiques distinctes : les méthodes fondées sur le transfert d'hydrogène-électron, telles que l'évaluation de l'activité de piégeage du radical 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH) et les méthodes basées sur le transfert d'un seul électron, notamment le pouvoir réducteur ferrique (FRAP) (Ouis et Hariri, 2018).

##### II.4.2.3.1.1. Essai de piégeage du radical libre DPPH (2,2-Diphényl Picryl-Hydrazyl)

Le pouvoir antioxydant des HEs a été évalué par la méthode utilisant le DPPH (2,2-Diphényl Picryl-Hydrazyl) en tant que radical libre relativement stable, conformément à la méthode de Blois (1958). Dans ce test, le DPPH de couleur violette subit une réduction pour former un composé jaune, le diphényl picryl-hydrazine. L'intensité de la couleur est inversement proportionnelle à la capacité réductrice des antioxydants présents dans l'échantillon (Amarti *et al.*, 2011). L'activité antioxydante des huiles a été quantifiée par la  $CI_{50}$ , définie comme la concentration du matériau d'essai nécessaire pour induire une diminution de 50 % de la concentration initiale de DPPH (Khlifi *et al.*, 2013).



**Figure 18** : Réaction du DPPH avec un antioxydant (Molyneux, 2004)

La capacité des huiles essentielles à piéger les radicaux libres DPPH a été évaluée selon le protocole décrit par **Ouis et Hariri (2018)**: Les huiles essentielles ont été préparées dans du méthanol pour obtenir une concentration de 1 mg/mL. Cette solution, dite solution mère, a subi ensuite des dilutions pour avoir les concentrations suivantes : 500, 250, 125, 62,5, 31,25, 15,62, 7,81, 3,90, 1,99 et 0,97 µg/mL. 50 µL de ces solutions ont été mélangés à avec 1950 µL de solution méthanolique de DPPH (0,1 mM) comme source de radicaux libres. Les mélanges ont été vigoureusement agités pendant 30 secondes, puis laissés dans l'obscurité à température ambiante pendant 30 minutes. L'activité de piégeage a été mesurée en surveillant la baisse de l'absorbance à 517 nm par rapport à une solution control de DPPH-méthanolique. Une diminution de l'absorbance du mélange réactionnel indique une plus grande capacité de piégeage des radicaux libres.

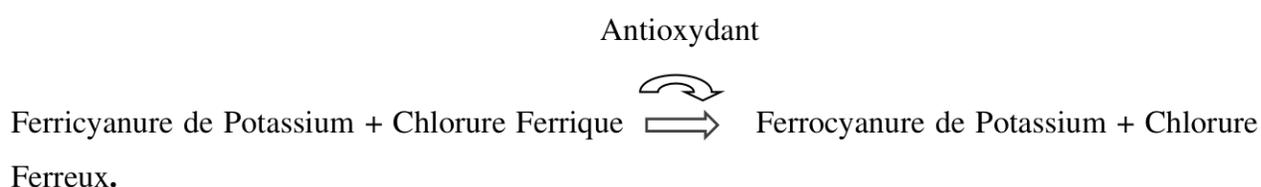
L'activité de chaque solution a été calculée en pourcentage d'inhibition en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Inhibition (\%)} = \frac{(\text{Abs control} - \text{Abs test})}{\text{Abs control}} \times 100$$

Les valeurs de  $CI_{50}$  (concentration du substrat qui inhibe 50 % des radicaux DPPH présents dans le milieu réactionnel) ont été estimées à partir de la courbe du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration, en utilisant un algorithme de régression non linéaire. L'acide ascorbique a été employé comme étalon de référence. Toutes les mesures ont été effectuées en trois répétitions.

### II.4.2.3.1.2. Méthode de réduction de fer FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*)

FRAP est un test qui mesure la capacité des extraits à réduire l'ion ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  en fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce test est utilisé pour évaluer l'activité antioxydante des substances, car une forte activité réductrice est associée à une forte activité antioxydante. Les substances qui ont un potentiel de réduction, réagissent avec le ferricyanure de potassium ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pour former le ferrocyanure de potassium ( $\text{Fe}^{2+}$ ) qui réagit ensuite avec le chlorure ferrique pour former un complexe ferreux ferrique qui a un maximum d'adsorption à 700 (Jayanthi et Lalitha, 2011).



Le pouvoir réducteur des échantillons a été évalué selon la méthode spectrophotométriques décrite par **Habibou *et al.* (2019)** avec modification : 1mL de solution d'échantillon avec des doses variables (0,1- 0,2- 0,4, 0,6- 0,8 et 1mg/mL) ont été mélangé avec 2,5 mL de tampon phosphate (0,2 M, pH 6,6) et 2,5 mL de potassium hexacyanoferrate [ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ] 1 % dans l'eau. L'ensemble est chauffé à 50°C au bain-marie pendant 20 minutes. 2,5 mL d'acide trichloroacétique (10 %) est ensuite ajouté. Après refroidissement, 2,5 mL d'eau distillée puis 0,5 mL de  $\text{FeCl}_3$  1% fraîchement préparé dans l'eau sont ajoutés. Un blanc sans échantillon est préparé dans les mêmes conditions. La lecture est faite à 700 nm. L'acide ascorbique est utilisé comme témoin positif. Les tests ont été effectués en trois répétitions.

### II.4.2.3.2. Activité antibactérienne

L'effet antimicrobien des huiles essentielles a été testé contre 3 bactéries Gram négatif : *Escherichia coli* (ATCC25922), *Klepsiella pneumoniae* (ATCC70603) et *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853), ainsi que contre 3 bactéries Gram positif : *Staphylococcus aureus* (ATCC43300), *Bacillus subtilis* (ATCC6633) et *Listeria monocytogenes* (ATCC13932). L'activité antimicrobienne contre ces micro-organismes a été évaluée par la méthode de diffusion sur disque (aromatogramme), en enregistrant les zones d'inhibition. De plus, la concentration minimale

inhibitrice (CMI) a également été déterminée par la méthode de microdilution, suivant le protocole décrit par **Bereksi *et al.* (2018)** et **Bouzidi et Kemieg (2021)**, avec quelques modifications apportées :

### **II.4.3.2.2.1. Méthode de diffusion du disque**

L'étude de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles s'avère souvent complexe en raison de leur faible solubilité dans l'eau. Afin de surmonter cette limitation, les auteurs proposent l'utilisation de solvants organiques tels que l'acétone ou le DMSO. Dans le cadre de cette recherche, le DMSO a été employé.

Dans une première étape, les huiles essentielles des plantes testées ont été préparés à des concentrations de 60, 30 et 15 mg/mL.

Les suspensions microbiennes sont préparées en plaçant les germes dans des tubes contenant 9 ml de bouillon nutritif (BN) et en les incubant pendant 18 heures pour obtenir une culture jeune. L'opacité des suspensions doit être de 0,5 Mc Farland ou une densité optique de 0,08 à 0,1% lue à 625 nm. La densité peut être ajustée en ajoutant du milieu de culture (BN) si elle est trop élevée ou en incubant les échantillons si elle est trop faible.

Les inocula bactériens sontensemencés sur des boites de Pétri remplis de Mueller Hinton, et les disques de solutions des huiles sont placés à la surface du milieu. Des disques de contrôle, contenant du DMSO, sont utilisés comme contrôles négatifs, et des disques d'antibiotiques, comprenant de la gentamicine (10µg/disque), de l'ampicilline+ sulbactam (20µg/disque) et de l'azétronam (30µg/disque), sont utilisés comme contrôles positifs. Les boites sont incubées pendant 24 heures à 37°C, et l'activité antibactérienne est considérée pour des zones d'inhibition supérieures à 9 mm.

### **II.4.3.2.2.2. Concentration minimale inhibitrice (CMI)**

La méthode de micro-dilution en bouillon a été employée pour déterminer la Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) selon les directives du Comité européen pour l'étude de la sensibilité aux antimicrobiens (EUCAST). La cinétique de croissance a été évaluée dans des microplaques de

96 puits, avec trois essais réalisés pour chaque micro-organisme (en triplicata). Chaque puits a été initialisé avec 50 µl de bouillon nutritif, puis dans le premier puits, 50 µl de la concentration préparée de l'huile essentielle testée ont été ajoutés. De ce premier puits, 50 µl du mélange (bouillon + huile essentielle) ont été transférés dans le deuxième puits, et ainsi de suite jusqu'au douzième puits, permettant de réaliser une série de dilutions à moitié. La dernière étape consistait à ajouter 50 µl de chaque suspension microbienne ajustée à 0.5 Mac Farland dans chaque puits. Pour le témoin, le puits a été rempli avec 50 µl de bouillon nutritif et 50 µl de la suspension microbienne.

La plaque a été scellée hermétiquement et incubée pendant 24 heures à 37°C. Les résultats ont été interprétés en mesurant la cinétique de croissance microbienne à 620 nm à l'aide d'un lecteur ELISA. La CMI a été définie comme la concentration la plus faible de l'huile qui inhibe totalement la croissance bactérienne. Une CMI plus basse indique une activité plus élevée de l'huile.

### II.5. Synthèse de bioplastique

#### II.5.1. Préparation des bioplastiques

Suite aux essais préliminaires visant à optimiser la formulation des biofilms, les films bioplastiques composés d'amidon thermoplastique (AT), de nanocristaux de cellulose (CNC) et d'huile essentielle de basilic, ont été fabriqués à l'aide de la méthode de coulée au solvant « casting », comme indiqué par **El Miri *et al.* (2015); López-Chavez *et al.* (2017) et Araya *et al.*, (2021)** avec certaines modifications. Pour initier la préparation du film, 4g d'amidon natif ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée (4%), avec l'ajout de glycerol (Gly), suivi d'un mélange minutieux pendant 10 minutes à température ambiante, les solutions filmogènes résultantes ont ensuite été chauffées à 90°C jusqu'à ce que la température de gélification soit atteinte, en maintenant un rapport de masse Amidon/gly fixe de 70/30. Simultanément, une suspension aqueuse séparée de CNC a été préparée en combinant du CNC lyophilisé avec de l'eau distillée, soumise à un traitement ultrasonique (Elmasonic P) pendant 30 minutes dans un bain de glace.

Une solution d'HE de basilic a été préparée indépendamment en mélangeant l'huile essentielle avec du tween 80 (constituant 50 % en poids d'HE). La suspension CNC et la suspension de d'HE de basilic ont été maintenues sous agitation. La solution AT résultante et la suspension

CNC-HE de basilic ont été mélangées et agitées, puis coulées sur des boîtes de Pétri. L'évaporation de l'eau est réalisée à température ambiante pendant 3 jours. Les niveaux de charge de CNC dans les films bio-nanocomposites ont été fixés à 0, 5 et 10 % en poids d'amidon, tandis que les niveaux de charge d'HE de basilic ont été fixés à 0, 1 et 3 % en poids de CNC. Chaque formulation a été codée en fonction de la fraction pondérale de CNC et d'HE, ce qui a permis de désigner les films comme CN0H0 (AT), CN5H0, CN10H0, CN5H1, CN5H3, CN10H1 et CN10H3. Les films ont ensuite été stockés en vue d'une analyse ultérieure.

### II.5.2. Caractérisation des bioplastiques

#### II.5.2.1. Caractérisation physique

##### II.5.2.1.1. Teneur en eau

Le taux d'humidité des films composites a été mesuré par les variations de la perte de poids des films avant et après le processus de séchage dans une étuve (memmert model 600) à  $105 \pm 1^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un poids constant (poids de l'échantillon sec). Les mesures ont été effectuées avec trois répétitions pour chaque film afin de calculer la teneur en poids, selon l'équation suivante :

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{(m1 - m2)}{m1} \times 100$$

Où  $m_1$  et  $m_2$  sont le poids des films avant et après séchage dans une étuve à  $105 \pm 1^\circ\text{C}$ .

##### II.5.2.1.2. Épaisseur

L'épaisseur du film a été mesurée à l'aide d'un POWERFIX Electronic Digital Calliper avec sensibilité de  $1\ \mu\text{m}$ . Les mesures ont été prises en cinq points distincts de la surface du film. Ces valeurs d'épaisseur ont ensuite été utilisées dans le test de perméabilité à la vapeur d'eau.

##### II.5.2.1.3. Solubilité dans l'eau

La solubilité dans l'eau des films a été déterminée en mesurant le pourcentage de masse perdue lorsque les échantillons sont immergés dans de l'eau distillée, selon la méthode décrite par (Araya *et al.*, 2021). L'analyse a été réalisée 15 jours après la préparation des films thermoplastiques. Avant l'immersion, chaque échantillon de film, pesant entre 100 et 150 mg, a été séché à 105°C pendant 24 heures, et sa masse initiale ( $M_i$ ) a été enregistrée. Des échantillons de films rectangulaires (environ 40 mm × 20 mm) ont ensuite été immergés dans 30 ml d'eau distillée et agités à 90 rpm dans un agitateur orbital pendant 24 heures. Après cette période, les échantillons ont été récupérés, séchés à nouveau à 105°C pendant 24 heures et pesés pour déterminer la quantité de matière qui ne s'est pas dissoute dans l'eau. La solubilité du film dans l'eau a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Solubilité dans l'eau (\%)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \cdot 100$$

Où  $M_i$  est la masse initiale de l'échantillon,  $M_f$  la masse finale de l'échantillon et WS représente le pourcentage de solubilité du film.

### II.5.2.1.4. Perméabilité et transmission à la vapeur d'eau (WVP)

La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP), également connue sous le nom de WVTR ou taux de transmission des vapeurs d'humidité, mesure la quantité d'eau qui traverse un matériau d'emballage par unité de temps et de surface. L'objectif principal de l'emballage est de protéger le produit des éléments externes et de minimiser les pertes dues à la détérioration (Shojaeiarani, Bajwa et Chanda, 2021). Le matériau utilisé doit maintenir la qualité des aliments, ce qui est essentiel pour une conservation efficace, surtout pour les produits sensibles à l'humidité. Les films polymères, en raison de leur nature semi-perméable, permettent une transmission élevée de vapeur d'eau, ce qui peut entraîner la détérioration des aliments par l'humidité. Ainsi, il est crucial de connaître le taux de transmission de la vapeur d'eau pour choisir un matériau d'emballage approprié (Rangappa *et al.*, 2020).

L'emballage a pour objectif de protéger les produits des éléments extérieurs et de limiter leur détérioration. Le choix du matériau est crucial pour assurer une bonne conservation, notamment pour les aliments sensibles à l'humidité. Les films polymères, étant semi-perméables,

peuvent laisser passer la vapeur d'eau, favorisant ainsi la détérioration. Il est donc essentiel de connaître le taux de transmission de la vapeur d'eau pour choisir un matériau adapté (**Rangappa et al., 2020 ; Shojaeiarani, Bajwa and Chanda, 2021**).

Dans notre étude, les essais de perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films, ont été réalisés en utilisant la méthode appelée « *cup method* » par approche gravimétrique suivant la méthode ASTM E96-92. Le principe consiste à observer l'évolution de la masse de perméamètre en fonction du temps, dans un milieu contrôlé, selon la méthode décrite par (**Coelho et al., 2020**):

Chaque film a été scellé hermétiquement sur une cellule de perméation remplis de l'eau distillée (100% d'humidité relative, pression de vapeur de 2337 Pa à 25°C). Cet ensemble, placé dans un dessiccateur avec du gel de silice à 0% d'humidité relative (0 Pa de pression de vapeur d'eau) et 25°C, a subi des pesées horaires pendant 6 heures. Pour faciliter les mesures, les films ont été découpés précisément en cercles correspondant au diamètre de l'éprouvette, sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests. La variation dans le temps a été représentée graphiquement et utilisée pour calculer le taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) selon l'équation suivante :

$$WVTR (g \cdot h^{-1} m^{-2}) = \frac{\Delta W}{t \cdot A}$$

Où : W est le changement de poids du gobelet (g), t est le temps (h) et A est la surface du film (m<sup>2</sup>).

Le WVP du film a été déterminé à l'aide de l'équation :

$$WVP (g \cdot Pa^{-1} h^{-1} m^{-1}) = \frac{WVTR \cdot L}{\Delta P}$$

Où : L est l'épaisseur du film (m) et ΔP est la différence de pression entre la coupelle d'essai et les dessiccateurs (Pa).

### II.5.2.2. Caractérisation structurelle des bioplastiques

#### II.5.2.2.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'une des techniques les plus utiles pour différencier les molécules organiques et inorganiques en fonction de leurs propriétés vibratoires est la spectroscopie IR. En fait, certains modes vibratoires (déformation, allongement) des liaisons chimiques sont excités par le rayonnement IR. Il suffit donc de comparer l'incident et la radiation transmise tout au long de l'expérience pour identifier les fonctions chimiques primaires présentes dans l'échantillon (**Yahiaoui, 2011**). La spectroscopie IRTF est une méthode largement utilisée pour analyser les polymères, évaluer les niveaux de polymérisation et identifier les nouvelles liaisons formées entre les polymères et les fibres en analysant les changements dans leur fréquence et leur intensité (**Boudjema, 2016**).

Le spectre IR de biofilms a été obtenu à l'aide d'un spectromètre Agilent Technologies Cary 660 dans la plage d'ondes de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les biofilms ont été directement attachés au support de l'échantillon pour analyse.

#### II.5.2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'évaluer dans le cas des nanocomposites, l'état de dispersion des matériaux au sein de la matrice polymère (**Yahiaoui, 2016**).

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre LynxEye XRD. Les mesures ont été effectuées en mode réflexion en utilisant le rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$ .

#### II.5.2.3. Caractérisation morphologique : Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un microscope qui utilise un faisceau d'électrons focalisé pour balayer un échantillon et produire des images à haute résolution. Les interactions entre les électrons et les atomes de l'échantillon génèrent des signaux qui fournissent des informations sur la topographie, la composition et les structures internes de la surface observée, permettant ainsi une visualisation détaillée en trois dimensions (**Gourier, 2016**).

La morphologie de la surface des films a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (EVO15 smart EDX Zeiss). Les échantillons ont été recouverts d'une couche de carbone en utilisant un métalliseur au carbone. L'analyse des images a été effectuée à une tension d'accélération de 15 kV. Les films, mesurant 10 mm × 20 mm, dont les surfaces ont été fixées à l'aide d'un adhésif conducteur, ont été recouverts d'une fine couche d'or.

### **II.5.2.4. Caractérisation thermique**

La dégradation thermique des bio-nanocomposites a été examinée à travers l'analyse thermogravimétrique (ATG) portant sur la perte de poids induite par l'élévation de la température et par l'analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), pour étudier l'énergie de leur dégradation. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un instrument (SETARAM Labsys Evo), dans une plage de température allant de 25 °C à 700 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, sous une atmosphère inerte d'azote avec un débit = 40ml/min. La combinaison de ces deux techniques permet de mieux comprendre les mécanismes de dégradation thermique des bio-nanocomposites, ce qui est crucial pour optimiser leur stabilité thermique et leurs performances dans diverses applications.

#### **II.5.2.4.1. Analyses thermogravimétrique (ATG)**

Cette méthode est utilisée pour étudier la stabilité thermique des matériaux. L'ATG mesure la perte ou le gain de masse d'un échantillon de matériau en fonction du temps ou de la température. Cette méthode permet de déterminer les températures de décomposition, de désorption, de déshydratation, etc. Elle est souvent utilisée pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour déterminer les températures de dégradation et l'humidité absorbée par le matériau (Benhamou, 2015).

#### **II.5.2.4.2. Analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La DSC a été employée pour étudier l'énergie de la dégradation. Elle est utilisée pour mesurer les flux de chaleur associés aux transitions thermiques dans un matériau en fonction de la température. Cette technique peut fournir des informations sur les transitions de phase, les réactions chimiques et les processus de dégradation thermique, pour les réactions de dégradation telles que

la déshydratation, la rupture des liaisons glycosidiques et d'autres voies impliquant la volatilisation (Acierno *et al.*, 2020).

### II.5.2.5. Caractérisation optique

Les propriétés optiques des films affectent directement leur performance et leur utilité, ce qui les rend très recherchés dans diverses industries (Muralidharan *et al.*, 2020).

Les films bioplastiques, en raison de leurs applications variées dans des domaines tels que l'emballage, l'agriculture, et d'autres secteurs industriels, nécessitent une évaluation approfondie de leurs propriétés optiques. Les propriétés optiques importantes comprennent l'absorbance en UV-visible, la transparence et la couleur :

#### II.5.2.5.1. Absorbance UV-visible

Le spectre UV-Vis des films biocomposites ont été déterminés à l'aide de la méthode standard décrite par (Janani *et al.*, 2020). Les spectres UV-Vis du biofilm ont été capturés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Cary 100 UV-Vis) dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm.

#### II.5.2.5.2. Transparence

La transparence des échantillons de biofilm a été mesurée à 600 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, les mesures ont été répétées trois fois. La transparence a été déterminée selon une équation spécifique :

$$Transparence = \frac{-\log T_{600}}{x}$$

Où  $T_{600}$  : est la transmittance fractionnelle à 600 nm et  $x$  : l'épaisseur (mm) des biofilms.

#### II.5.2.5.3. Couleur

Les paramètres de couleur sont définis par les valeurs : L (luminescence), a (du rouge au vert) et b (du jaune au bleu). La disparité de couleur ( $\Delta E$ ) entre la tuile standard et les échantillons

de film a été évaluée au moyen d'une équation spécifique. Des valeurs de  $\Delta E$  plus basses ont indiqué une réduction de la disparité de couleur, suggérant potentiellement une meilleure concordance des couleurs entre la tuile standard et les films composites (Sharma *et al.*, 2020).

La couleur des films composites a été examinée par un colorimètre CS 10. Afin de standardiser le colorimètre, une plaque de couleur blanche présentant des valeurs  $L = 93,97$ ,  $a = -0,88$  et  $b = 1,21$  a été utilisée comme référence. Les mesures ont été prises en trois emplacements distincts sur chaque film et la moyenne accompagnée de l'écart-type pour  $L$ ,  $a$  et  $b$  a été calculé. La différence de couleur ( $\Delta E$ ) entre la tuile standard et les échantillons de film a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta E = \sqrt{((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)}$$

### II.5.2.6. Analyses mécanique et dynamique (DMA) des bioplastiques

L'analyse dynamique et mécanique (DMA) est une technique largement utilisée pour analyser les propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la température, de la fréquence et de l'amplitude de contrainte (Kargarzadeh, Ahmad et Thomas, 2017). L'analyse mécanique dynamique consiste à mesurer la réponse d'un matériau suite à une sollicitation dynamique en fonction de la fréquence et de la température. Elle donne des renseignements utiles sur le module d'Young ( $E$ ), les modules de conservation ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ) ainsi que la tangente de l'angle de perte  $\tan \delta$  (Ragoubi, 2010) :

- **Le module de Young  $E$**  : également appelé module d'élasticité, est une mesure de la rigidité d'un matériau solide, définie comme le rapport entre la force superficielle et la déformation dans la région linéaire élastique de la courbe de contrainte-déformation. Plus le module de Young est élevé, plus le matériau est rigide.
- **Le module de conservation  $E'$**  : représente la rigidité et la composante élastique du matériau, exprimant la capacité du corps à stocker l'énergie mécanique et à la restaurer entièrement par déformation élastique.
- **Le module de perte  $E''$**  : représente le composant visqueux, indiquant sa capacité à dissiper l'énergie mécanique, associée au frottement de la chaîne moléculaire et à l'évaporation.

- **Le facteur de perte (tangente  $\delta$ )** : aussi appelé coefficient de congélation interne, représente la fraction d'énergie dissipée.

L'analyse mécanique dynamique a été réalisée à l'aide d'un Metravib DMA50. Les balayages de température ont été effectués entre 25 et 150 °C. Le type de sollicitation : Traction-compression, les mesures ont été effectuées en fonction de la température, à une fréquence de 1 Hz. Les dimensions de l'échantillon étaient d'environ 20×10 mm.

### II.5.2.7. Test antimicrobien

L'activité antimicrobienne des films composites a été testée quantitativement contre deux espèces bactériennes différentes, *Staphylococcus aureus* (Gram-positive) et *Escherichia coli* (Gram-négative). La méthode de culture liquide, décrit par **Adel et al. (2019)** exige que 250 mg de films soient divisés en disques ou en carrés, stérilisés pendant 15 minutes sous la lumière UV, puis immergés dans environ 25 ml de BN plus 50  $\mu$ L de suspensions de cellules bactériennes à l'intérieur des flacons de 250 ml. Les films doivent ensuite être incubés pendant 24 heures à 37°C dans une incubatrice à shaker (IKA KS 3000 ic control). La densité optique (DO) à 600 nm a été utilisée pour quantifier la croissance microbienne, et les résultats ont été représentés en pourcentage de l'inhibition de croissance. En contrastant les courbes de croissance dans les flacons d'essai et de contrôle, l'activité antibactérienne a été confirmée en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Inhibition de la croissance (\%)} = \frac{\text{DO controle}}{(\text{DO controle} - \text{DO test})} \times 100$$

### II.5.2.8. Test de biodégradabilité

Les plastiques biodégradables sont fabriqués à partir de matières renouvelables. Il est essentiel de mesurer la biodégradabilité des films préparés. Les tests sur le terrain consistent à introduire le matériau dans le sol, le lac ou la rivière pour qu'il subisse un processus de dégradation. Cependant, les conditions environnementales telles que la température, le pH et l'humidité ne peuvent être contrôlées et l'analyse des résidus après dégradation est difficile à récupérer en raison de l'environnement complexe. Pour éviter ces limitations, diverses techniques de simulation ont été développées, tel que le test de laboratoire, qui permet d'évaluer la biodégradabilité d'un matériau

en laboratoire. Ils offrent un environnement synthétique où les tests sont réalisés dans des conditions spécifiées, pour faciliter le contrôle des conditions environnementales et pour faciliter la récupération des résidus (**Rangappa et al., 2020**).

La biodégradabilité a été évaluée au niveau de laboratoire en utilisant la méthode d'analyse d'image avec un appareil photo numérique et en mesurant la perte de poids des biofilms à l'aide d'une balance analytique ADVENTURER, précise à quatre chiffres après la virgule. Les résultats ont été obtenus en triplicata. Les échantillons ont été observés et pesés avant et après leur incubation dans un intervalle de temps régulier (tous les 10 jours). Pour obtenir des résultats fiables, les films ont été soigneusement nettoyés et séchés dans une étuve avant chaque pesée afin d'éviter toute erreur de mesure. Le pourcentage de biodégradation a été calculé à l'aide de la relation suivante :

$$P(\%) = \left( \frac{mi - mf}{mi} \right) \times 100$$

Dans laquelle P représente la perte de masse en pourcentage, mi est la masse d'échantillon avant la biodégradation et mf correspond à la masse d'échantillon après la biodégradation.

L'évaluation de la biodégradation des biofilms a été réalisée en utilisant deux méthodes de simulation :

### II.5.2.8.1. Biodégradation dans le sol

Le test de biodégradation des échantillons de biofilm dans le sol a été réalisé conformément à la méthode publiée par (**Janani et al., 2020**):

Le test de biodégradation des échantillons de biofilm a été réalisé dans des conditions de sol. Les échantillons de biofilm (30 mm × 30 mm), ont été enterrés dans un sol, avec une épaisseur de 5 cm, dans lequel l'humidité relative a été maintenue à 50-60 % par pulvérisation d'eau et la température à 20-25 °C. Les échantillons de biofilm ont été surveillés pendant toute la durée de l'essai. La biodégradation des échantillons a été contrôlée tous les 10 jours, pendant une période de deux mois.

### II.5.2.8.2. Biodégradation en milieu aqueux

Afin d'étudier le comportement des matériaux composites dans l'eau salée, des mesures de variation de masse pour les différents échantillons étaient effectuées. Les films préparés sont découpés (20 x 10 mm) et séchés dans une étuve à 50°C pendant 8h puis refroidis dans un dessiccateur et pesés. Les échantillons sont ensuite immergés dans un récipient rempli d'une solution composée d'eau distillée et de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de 30 g/l et gardés pour une durée de 30 jours à la température ambiante. Pendant cette période les films sont prélevés régulièrement de l'eau et pesés à l'aide d'une balance (**Boudjma, 2016**).

### II.6. Analyses statistiques

Les analyses statistiques de nos résultats ont été effectuées à l'aide du logiciel SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) en utilisant le test t pour des échantillons indépendants et le test ANOVA (analyse de la variance). Ces tests permettent de comparer les moyennes, pour déterminer s'il existe des différences statistiquement significatives entre eux.

---

---

# **Partie III**

## **Résultats et discussion**

---

---

### III. Résultats et discussion

#### III.1. Extraction et caractérisation des extraits

##### III.1.1. Compositions chimiques de la cellulose et de la CNC

Le tableau 6 présente la composition chimique des fibres collectées avant les étapes de purification, ainsi que le rendement d'extraction de cellulose nanocristalline (CNC) après traitement chimique et purification de deux types de fibres de palmes. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans d'autres études (Sbiai *et al.*, 2010; Gouamid 2015; Ghori *et al.*, 2018). Les résultats obtenus montrent clairement que la cellulose est le principal composant chimique des fibres de palme. La cellulose a été extraite à des taux de 35,99 %  $\pm$  2,64 pour les palmes sèches (PS) et de 36,17 %  $\pm$  0,66 pour les palmes fraîches (PF). De plus, le taux d'extraction de CNC était de l'ordre de à 34,35 % pour les PF et 33,78 % pour les PS. Selon Astruc (2018), chaque plante possède des rendements spécifiques de cellulose, des niveaux de polymérisation et des variations d'angle spiral dans chaque paroi cellulaire, influençant directement ses propriétés physiques et chimiques. Ces valeurs, obtenues après le processus de purification, témoignent de l'efficacité de la procédure d'isolement de la cellulose à partir des fibres de palmier. Une analyse et une caractérisation plus approfondies de la cellulose isolée permettront de mieux comprendre ses propriétés et ses applications potentielles dans divers domaines.

**Tableau 6:** Compositions chimiques des fibres brutes des PS et PF

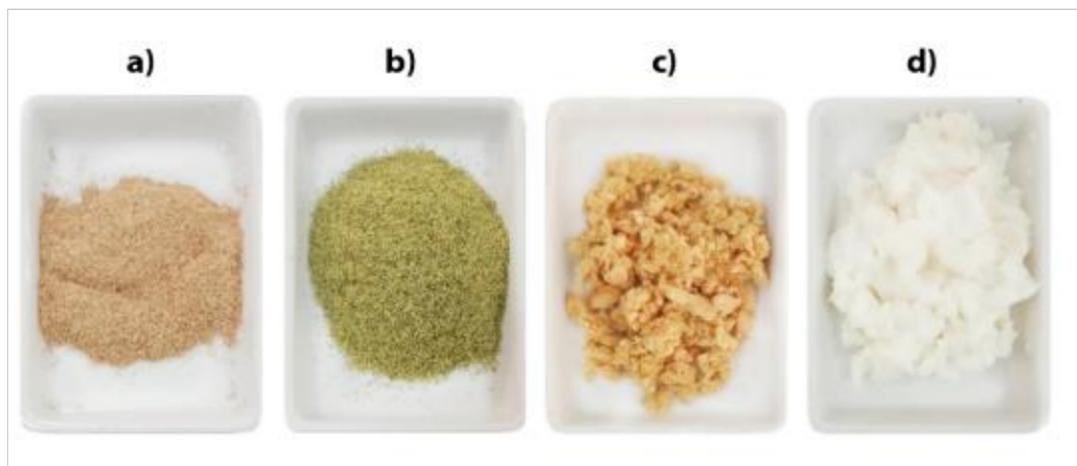
Composants (%)	Présente étude		Sbiai <i>et al.</i>	Gouamid	Ghori <i>et al.</i>
	PS	PF	(2010)	(2015)	(2018)
Cellulose	35,99 $\pm$ 0,67	36,17 $\pm$ 0,49	54,75	38,10	40,21
Lignine	18,07 $\pm$ 0,19	16,45 $\pm$ 0,11	15,30	11,95	32,2
M. Extractibles	20,16 $\pm$ 0,59	24,10 $\pm$ 0,61	8,2	19,46	4,24
Cendres	8,21 $\pm$ 0,01	8,78 $\pm$ 0,04	1,75	7,75	10,54
Humidité	4,89 $\pm$ 0,09	4,21 $\pm$ 0,02	/	/	/
Hémicelluloses	/	/	/	22,7	12,8
CNC	33,78 $\pm$ 0,43	34,35 $\pm$ 0,12	/	/	/

Les analyses statistiques, basées sur le test t pour les échantillons indépendants, indiquent qu'il n'existe pas de différence significative dans la teneur en cellulose, et dans le rendement d'extraction des CNC entre les PS et les PF. Cependant, des différences significatives ont été observées pour le taux des matières extractibles, de lignine, de cendres et le taux d'humidité.

### III.1.2. Isolation et purification de la cellulose

Un traitement alcalin a été employé pour dissoudre la lignine, la pectine, les hémicelluloses et les protéines. En outre, une étape de blanchiment a été effectuée pour éliminer les résidus de lignine restants (Netoa *et al.*, 2012). Le processus d'isolation et de purification de la cellulose à partir de fibres de palmiers se déroule en trois étapes comprenant le déparaffinage, la délignification et l'élimination de l'hémicellulose. Chaque phase a contribué à la diminution de la couleur brune des fibres de la palme, atteignant finalement une apparence blanche propre. La représentation visuelle des fibres de palme avant et après la purification est illustrée dans la figure 19.

Le changement de couleur sert d'indicateur de l'élimination réussie d'une partie importante des composants non cellulosiques au cours du processus de purification. Cette modification démontre la réduction efficace des impuretés, soulignant la réussite du processus de purification dans l'obtention de fibres de cellulose raffinées.



**Figure 19 :** fibre brute de PS (a), fibre brute de PF (b), fibres délignifiées (c) et fibres blanchies (d)

### III.1.3. Préparation des nanocristaux de cellulose

La cellulose brute a été traitée par l'acide sulfurique 64% (p/v) à 45°C pendant 45min. Le choix de ces conditions est sur la base de plusieurs études qui ont mis l'accent sur l'importance de la teneur en acide, de la température d'hydrolyse et de la durée en tant que facteurs critiques dans l'isolation des CNC (**Lu et Hsieh, 2012; Astruc *et al.*, 2017; Madureira *et al.*, 2018 et Gabriel *et al.*, 2021**). Selon les conclusions de **Lu *et al.* (2022)**, il y avait une variabilité de 10 à 80 % dans le rendement des CNC produites par hydrolyse sulfurique. Dans ce travail, le rendement prévu obtenu des CNC est dans cette gamme avec  $33,78\% \pm 0,91$  pour le PS et  $34,35\% \pm 0,48$  pour le PF (le tableau7).

Selon **Barhoum (2022)**, le rendement est attribuable à l'hydrolyse supplémentaire des régions amorphes de la cellulose. L'hydrolyse acide a la capacité à décomposer spécifiquement les sections amorphes des chaînes de cellulose tout en laissant les domaines cristallins intacts. En conséquence, il est possible de séparer et de produire des monocristaux de ces domaines cristallins intacts.

En général, un large éventail de variables influent sur le rendement, y compris le type et la concentration de l'acide, la température et le temps d'hydrolyse, les traitements mécaniques, la centrifugation tout au long du processus, et les propriétés des fibres (**Lu *et al.*, 2022**).

#### III.1.3.1. Caractérisation des nanocristaux de cellulose

##### III.1.3.1.1. Transformation Fourier infrarouge (IRTF)

La comparaison des spectres IRTF des fibres brutes, des fibres déparaffinées de la cellulose délignifiée et du CNC à différentes phases du processus est montrée à dans la figure 20. Des détails importants sur les modifications chimiques qui ont eu lieu lors de la purification et de l'isolation des nanocristaux de cellulose (CNC) ont été révélés par l'analyse de transformation infrarouge de Fourier (FTIR).

Les spectres IRTF des fibres brutes révèlent un pic à 2849  $\text{cm}^{-1}$  qui a disparu lors du déparaffinage, ceci indique clairement que certains composants ont été éliminés.

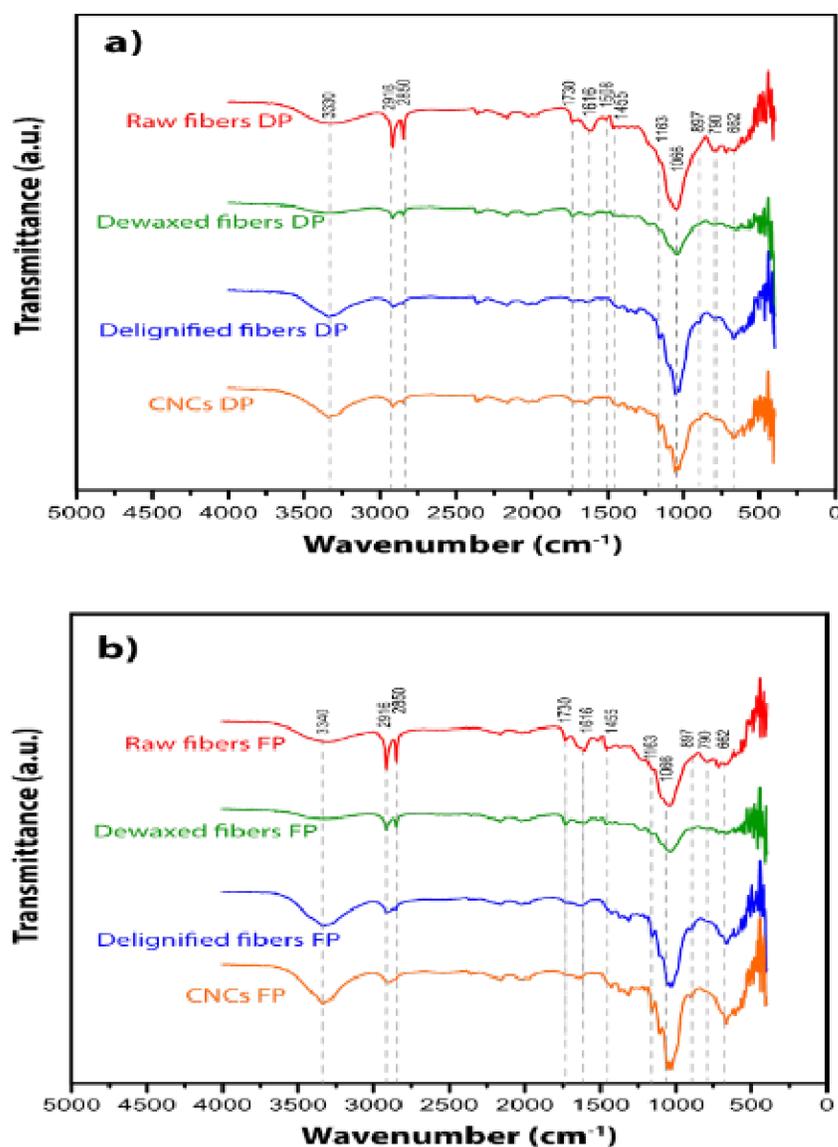
Les pics spécifiques à la lignine (1516  $\text{cm}^{-1}$  pour la vibration aromatique de la colonne vertébrale, 1508  $\text{cm}^{-1}$ , pour les vibrations C=C des anneaux aromatiques et 1243  $\text{cm}^{-1}$  pour les liaisons C-O des groupes carboxyliques et étheriques) sont visibles sur les spectrographes, mais ils disparaissent après la délignification. Ces résultats démontrent à quel point la procédure de purification a éliminé efficacement la lignine des fibres de cellulose et corroborent les études antérieures menées par (Astruc *et al.*, 2021).

Les pics de 1729  $\text{cm}^{-1}$  et 1700  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IRTF indiquent des vibrations d'étirement de carbonyle dans l'hémicellulose. Ces sommets correspondent aux groupes d'acétyl et d'ester, comme l'ont signalé Lu et Hsieh, (2012) et (Madureira *et al.*, 2018).

Ces sommets disparaissent dans la cellulose délignifiée et les CNC, ce qui indique que l'hémicellulose a été éliminée avec succès des fibres de palmes. Étant donné que l'hémicellulose modifie les caractéristiques du produit final, son élimination est essentielle pour obtenir des produits de cellulose pure.

Différentes bandes dans le spectre IRTF de la cellulose sont attribuées à différents groupes fonctionnels dans la structure tels que la déformation angulaire asymétrique des liaisons C-H à 1429  $\text{cm}^{-1}$ , l'étirement des vibrations des groupes hydroxyl (-OH) à 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$ , l'étirement de la C-OH et C-C-OH dans les alcools secondaires et primaires à 1110  $\text{cm}^{-1}$  et 1059  $\text{cm}^{-1}$ , et la déformation angulaire de la liaison C-H à 897  $\text{cm}^{-1}$ . Astruc *et al.* (2017) et Vasconcelos *et al.* (2017), ont également constaté que la cellulose est liée aux pics à 3310  $\text{cm}^{-1}$  et à 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Les pics de 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$ , 2900  $\text{cm}^{-1}$ , 1110,9  $\text{cm}^{-1}$ , 1059  $\text{cm}^{-1}$ , et 897  $\text{cm}^{-1}$  indiquent la séparation efficace des CNC tout en préservant la structure de la cellulose. Grâce à leur teneur en cellulose accrue et à leur cristallinité améliorée, les celluloses délignifiées et les CNC qui sont produites conviennent à un large éventail d'applications.



**Figure 20** : FTIR des fibres brutes (raw fibers), fibres déparaffinait (dewaxed fibers), fibres délignifiés (delignified fibers) et CNC (CNCs) de PS (a) et PF (b)

### III.1.3.1.2. Diffraction aux rayons X (DRX)

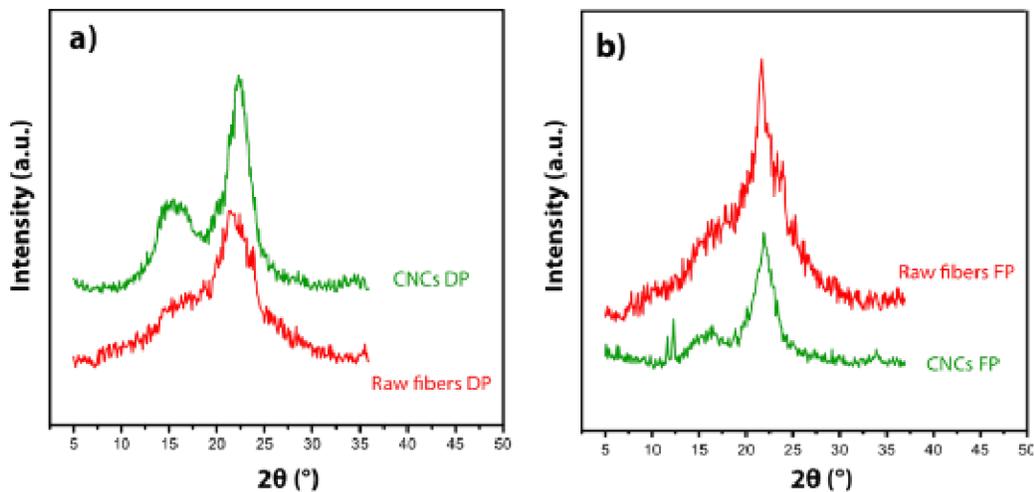
La cristallinité est un déterminant clé de la stabilité mécanique et thermique de la nanocellulose. Il est possible d'étudier comment les techniques d'extraction affectent la structure cristalline de la cellulose grâce à la mesure de cristallinité (**Dinçel Kasapoğlu, Kahraman et Tornuk, 2023**).

Un facteur essentiel qui influence le module et la rigidité du réseau créé après l'évaporation de l'eau est l'indice de cristallinité de la cellulose (**Benhamou, 2015**).

L'indice de cristallinité (CrI) des fibres brutes de palme et des nanocristaux de cellulose a été déterminé à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode permet d'évaluer le degré d'ordre cristallin au sein des échantillons en mesurant l'intensité des rayons X diffusés par les plans cristallins de la cellulose.

La figure 21 illustre le diffractogramme obtenu pour les fibres de palme, mettant en évidence les pics caractéristiques associés aux régions cristallines et amorphes de la cellulose. Ces résultats fournissent des informations essentielles sur la structure cristalline des matériaux étudiés, contribuant à une meilleure compréhension de leurs propriétés physiques et de leur comportement lors des traitements chimiques.

Les études de **Culsum *et al.* (2021)** et **Lu *et al.* (2022)** ont découvert que la cellulose avait des pics de diffraction distincts à  $2\theta \approx 15.71, 16.48$  et  $22.50$ . Des sommets similaires à des valeurs  $2\theta$  de 15, 17 et 22 ont également été découverts par **Vasconcelos *et al.* (2017)**, indiquant des plans cristallographiques distincts. Ces sommets sont enregistrés dans les motifs DRX des échantillons (Figure 21), où une zone cristalline est indiquée par un pic distinct à  $2\theta = 22$ .



**Figure 21** : Diffraction aux rayons X de fibres brutes (raw fibers) et CNC (CNCs) de PS (a) et PF (b)

Le tableau 7 présente les valeurs mesurées de l'indice de cristallinité (%) et de la taille de la cristallite. Les résultats de cristallinité indiquent que les fibres CNC avaient les pourcentages les plus élevés (53.34% - 57.7%), tandis que les fibres brutes avaient des taux de cristallinité qui varie de 20% à 35.09%.

Ces résultats sont étroitement liés aux conclusions de **Dahlem et al. (2019)** et **Gond et al. (2021)**, qui ont constaté que la cristallinité du CNC était plus élevée que celle des fibres brutes, avec des valeurs de 66,16% et 53.02% respectivement. Cette augmentation peut être attribuée au traitement chimique, qui a éliminé les composants non cellulose. **Vasconcelos et al. (2017)** ont également constaté que l'augmentation de la cristallinité après l'hydrolyse acide est due à une diminution de la teneur des régions amorphes.

La cristallinité de la nanocellulose dépend de la source de cellulose, les conditions du processus d'isolation et les prétraitements. Les composants lignocellulosiques ont des régions amorphes et cristallines. Les régions amorphes sont dues à la présence de lignine et de l'hémicellulose, et des zones cristallines à cause de la présence de cellulose. Le traitement chimique augmente la cristallinité de la cellulose en dépolymérisant l'hémicellulose et en délignifiant les fibres (**Jonoobi et al., 2015 ; Wahib et al., 2022**).

**Tableau 7:** Degré de cristallinité et taille de cristaux de fibres brutes et CNC de PS et de PF

	Degré de cristallinité (%)	Taille de Cristaux (nm)
<b>Fibres brutes PS</b>	35,09	5,85
<b>CNC PS</b>	53,34	3,03
<b>Fibres brutes PF</b>	28,0	5,53
<b>CNC PF</b>	57,7	3,48

### III.1.3.1. 3. Taille Zeta

Pour déterminer les dimensions et d'évaluer la dispersion et la stabilité des CNC dans les solutions aqueuses, la mesure de la taille des particules avec un Zeta sizer ou un Nano sizer est fréquemment utilisée (**Ilyas, Sapuan et Ishak, 2018 et Culsum et al., 2021**). La figure 22 montre

que la gamme de dimensions des particules CNC obtenues à partir de PF est comprise entre 76 et 1150 nm, tandis que la taille des particules obtenues à partir le PS varie entre 25 et 1000 nm. Ces résultats sont conformes à d'autres recherches qui ont trouvé des tailles CNC allant de 30 nm à 1  $\mu\text{m}$  (Astruc *et al.*, 2017) et de 5,6 à 1106 nm (Ilyas, Sapuan et Ishak, 2018).

Les caractéristiques anisotropiques de la suspension CNC sont responsables de la large gamme de dimensions (Astruc *et al.*, 2017). Il est crucial de se rappeler que si les méthodes de diffusion de la lumière, telles que le Zeta sizer, mesurent la longueur et le diamètre des particules, elles peuvent ne pas produire des mesures exactes et précises de la taille de la particule. Des détails plus précis et approfondis sur la forme et la taille des particules CNC peuvent être obtenus grâce à l'utilisation de méthodes de microscopie. Ainsi, la gamme de taille et la distribution des particules CNC sont confirmées par l'excellente concordance entre la répartition de la taille de particules de l'analyse de taille zêta et les résultats de la microscopie.

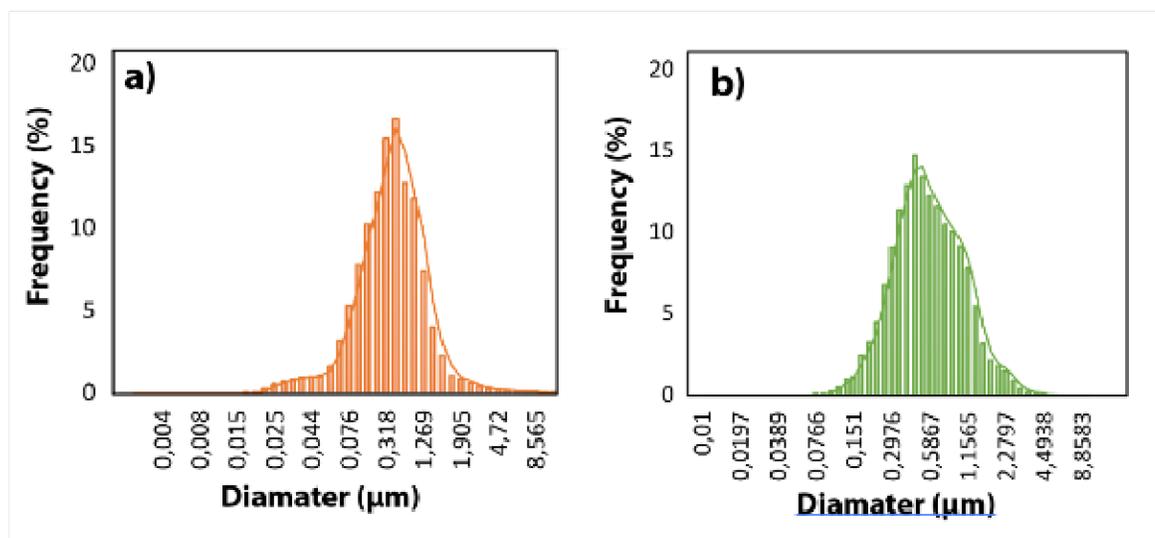


Figure 22 : Zeta sizer de CNC-PS (a) et CNC-PF (b)

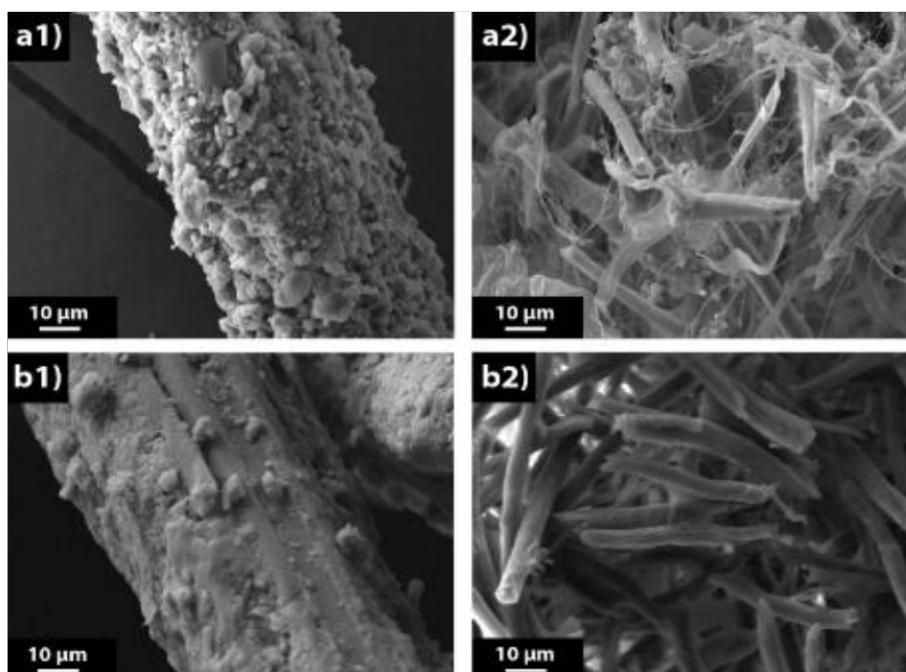
#### III.1.3.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 23 montre des images MEB des morphologies de surface des fibres de palme avant et après les traitements chimiques. Les fibres de palme non traitées (figure 23 a) présentent de grands ensembles angulaires. Ces images montrent clairement que les fibres de cellulose sont

incorporées dans les hémicelluloses et la lignine. Ces composants sont effectivement éliminés au cours du processus de délignification, comme indiqué à la figure 23 b, ce qui donne une taille de fibre de cellulose plus distincte et plus courte. Selon **Ali et al. (2020)**, le traitement alcalin et acide des fibres cellulosiques conduit à une surface plus dure, plus transparente et plus claire, caractérisée par une distribution de filaments plus uniforme par rapport aux fibres non traitées.

Les fibres de palme dans cette étude ont été décomposées efficacement en cellulose nanocrystalline par le traitement à l'acide sulfurique (64%) qui a été appliqué. Il est évident que la surface des fibres non traitées contient des contaminants. La surface plus lisse des fibres traitées (figure 23) indique que les hémicelluloses, la lignine, la cire, les graisses et d'autres impuretés ont été éliminées.

L'examen MEB fournit des preuves des changements morphologiques globaux qui se produisent après les traitements chimiques, confirmant l'élimination des impuretés et la transformation des fibres de palme en cellulose nanocrystalline avec des caractéristiques de surface améliorées. Cette amélioration de la morphologie de surface est conforme aux résultats antérieurs trouvés par **Zarina et Ahmad (2015)**.



**Figure 23** : Micrographes MEB de fibres brutes de PS (a1), de CNC-PS (a2), de fibre brute de PF (b1) et de CNC-PF (b2)

#### III.1.3.1.5. Dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Les résultats EDX de cette étude sont représentés dans la Figure 24. L'analyse EDX des fibres de palme révèle la présence d'éléments tels que le calcium, le silicium, du chlore, du magnésium et du potassium dans les fibres brutes (Figure 24 a1 et b1). Ces éléments peuvent être présents naturellement ou introduits au cours de la transformation.

Le spectre EDX montre des traces d'éléments et d'impuretés dans le matériau de cellulose traité (Figure 24 a2 et b2), qui peuvent être influencés par des facteurs tels que la source, le processus de purification et les méthodes de traitement. Le calcium, le chlore et le silicium sont détectés sous forme d'impuretés, éventuellement à partir de la matière première ou des méthodes de transformation. Ces éléments peuvent provenir de fibres végétales utilisées pour l'extraction de la cellulose ou de produits chimiques et d'équipements utilisés pendant le traitement. L'extraction de cellulose nanocristalline (CNC) peut entraîner des résidus de soufre en petites quantités en raison du processus d'hydrolyse de l'acide  $H_2SO_4$ . Bien que des efforts soient faits pour minimiser les impuretés, la détection de soufre suggère que certaines impuretés résiduelles du traitement acide

demeurent. Ces résultats et ces observations sont conformes aux résultats obtenus par (Ali *et al.*, 2020).

L'analyse EDX confirme l'efficacité du traitement pour éliminer les impuretés et révéler la présence des éléments résiduels du processus d'extraction. Cependant, la quantité de ces éléments doit être évaluée afin d'assurer des limites acceptables pour les applications de matériaux de cellulose. La spectrométrie EDX fournit une analyse qualitative, mais des techniques supplémentaires telles que la spectroscopie d'absorption atomique ou le couplage de masse par induction peuvent être utilisées pour une quantification plus précise.

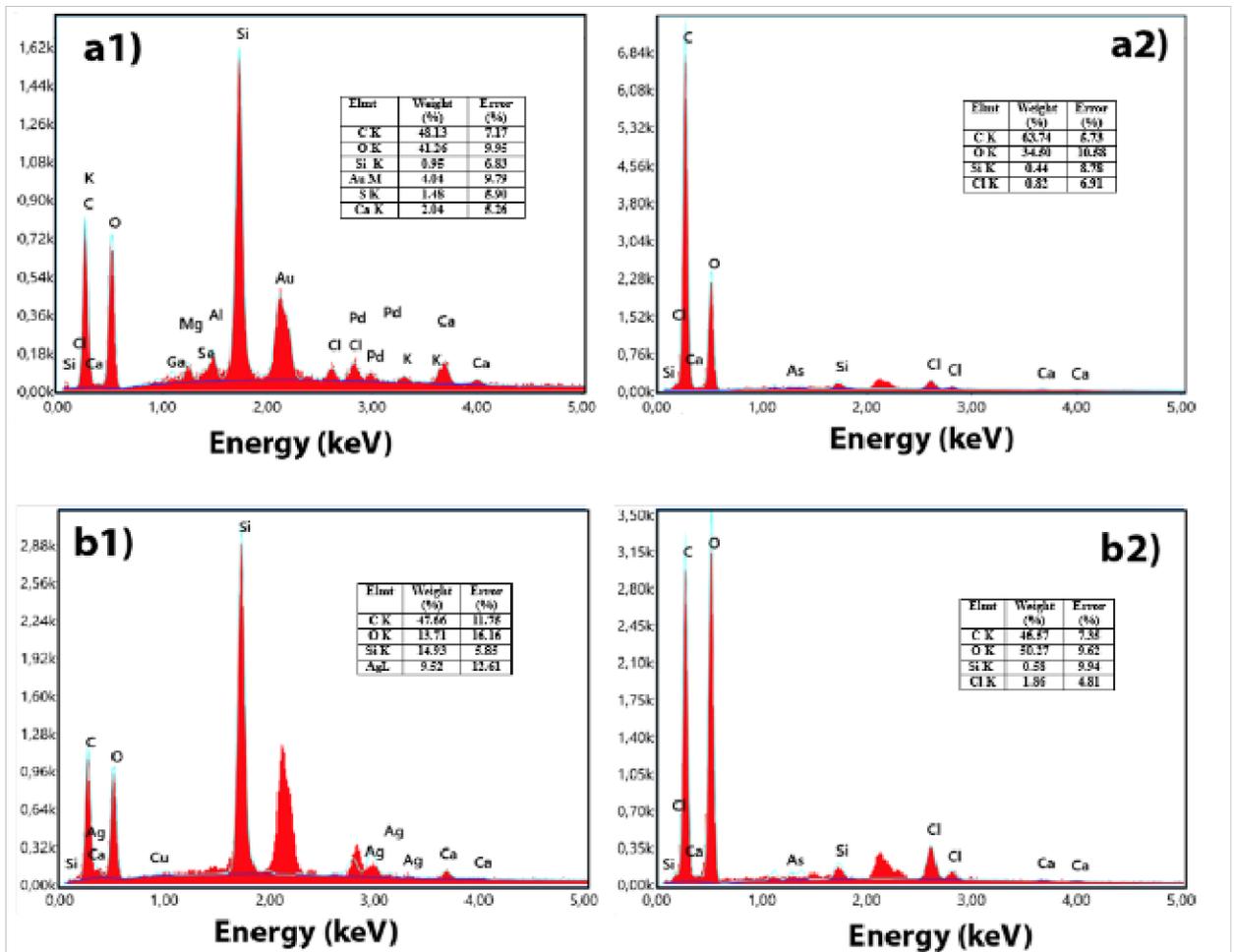


Figure 24 : EDX de fibres brutes de PS (a1), de CNC-PS (a2), de fibres brutes de PF (b1) et de CNC-PF (b2)

### III.1.3.1.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse ATG offre des données approfondies sur la stabilité thermique et les modèles de décomposition des échantillons de cellulose, ce qui aide à clarifier leurs caractéristiques thermiques et leurs utilisations.

La courbe ATG (figure 25) montre une diminution progressive du poids de 220 °C à 360 °C, ce qui pourrait être lié à la détérioration thermique des CNC. Selon **Culsum et al. (2021)**, la cellulose se dégrade dans cette plage de température parce que les liaisons glycosidiques à l'intérieur des CNC se brisent ou se réorganisent. Les unités de glycosyl qui composent la structure de la cellulose subissent la dépolymérisation, la déshydratation et la dégradation au cours de ce processus, en conséquence, les CNC perdent du poids supplémentaire.

**Ali et al. (2020)**, ont également étudié le comportement de la dégradation thermique de la cellulose, observant qu'elle se déroule généralement en trois étapes. La première perte de masse, à des températures inférieures à 100 °C, est attribuée à l'évaporation de l'humidité adsorbée ou liée en surface. Ensuite, aux alentours de 259 °C, commence la dégradation de CNC. Enfin, la décomposition complète de la cellulose se produit généralement entre 277 °C et 387 °C.

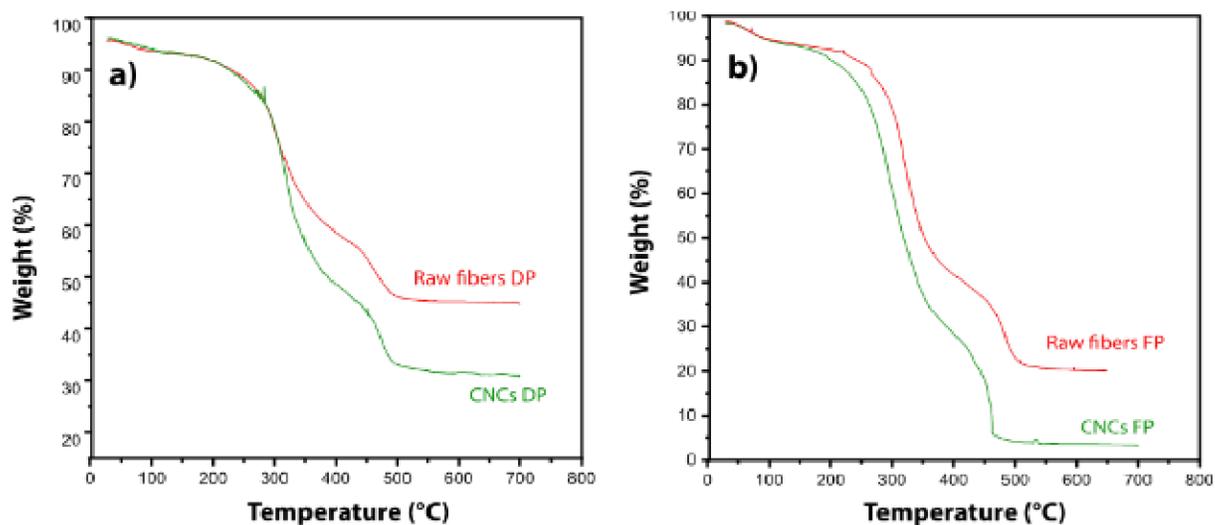


Figure 25 : ATG des fibres brutes et CNC de PS(a) et PF (b)

Le tableau 8 fournit des informations sur les températures spécifiques auxquelles une perte de poids ou une dégradation significative se produit pour les échantillons étudiés, ce qui aide à comprendre

**Tableau 8:** Dégradation thermique des fibres brutes et des CNC de PF et PS

Échantillons	1ère dégradation thermique			2ème dégradation thermique		
	T Onset (°C)	T max (°C)	Pert de masse (%)	T Onset (°C)	T max (°C)	Pert de masse (%)
Fibres brutes PS	266,91	372,13	25,32	423,87	493,00	10,13
CNC PS	263,17	349,91	28,01	421,72	495,01	13,27
Fibres brutes PF	265,22	375,99	43,26	451,28	511,93	14,35
CNC PF	226,61	353,50	51,24	414,65	464,82	20,57

La figure 25 et le tableau 8 montrent clairement que les fibres brutes présentent une stabilité thermique par rapport la CNC, cependant la CNC-PS présente une stabilité thermique significativement plus élevée par rapport au CNC-PF, avec une perte de poids de 13,27 % pour le PS et de 20,57 % pour PF. Les variations des dimensions, de la composition et des caractéristiques de surface des CNC sont responsables de l'écart de stabilité thermique.

**Raju et al. (2023)**, rapportent que, parmi les composants des matériaux lignocellulosiques, la cellulose, la lignine et l'hémicellulose présentent des degrés de stabilité thermique différents. L'hémicellulose est généralement moins stable thermiquement que la cellulose et la lignine. En revanche, les fibres lignocellulosiques traitées peuvent afficher une stabilité thermique accrue en raison de l'élimination, lors du traitement chimique, des contaminants tels que la lignine et l'hémicellulose.

Selon des recherches antérieures, menés par **Arserim-Uçar et al. (2021)** et **Kargarzadeh, Ahmad and Thomas (2017)** montrent que la stabilité thermique des nanocristaux de cellulose (CNC) peut être réduite en raison de la formation de groupes sulfates (-OSO<sub>3</sub>) sur leur surface après un traitement à l'acide sulfurique. Ces groupes sulfates, agissant comme catalyseurs de la

déshydratation, abaissent la température de décomposition des CNC, ce qui compromet leur stabilité thermique.

Selon nos résultats, les fibres de palmier dattier présentent une certaine stabilité thermique, ce qui est conforme aux conclusions publiées par **Bourmaud *et al.* (2017)**, qui ont affirmé que les fibres de palme de date sont plus stables thermiquement que d'autres fibres naturelles.

### **III.1.3.2. Extraction et caractérisation des huiles essentielles de l'armoise blanche et de Basilic**

#### **III.1.3.2.1. Rendement d'extraction**

Les huiles essentielles sont extraites des parties aériennes de l'armoise blanche et du basilic par hydrodistillation et les rendements obtenus sont de l'ordre de  $0,91 \pm 0,05$  % et  $0,81 \pm 0,04$  % respectivement.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés par (**Asdadi *et al.*, 2020**). et **Kusuma et Mahfud (2016)** respectivement pour *A herba alba* (0,71 %) et *basilic* (0,78 %.). Cependant, la production d'HE de *Artemisia* est inférieure à celle obtenue par **Abdelali *et al.* (2022)** qui ont déterminé un rendement de 1.5%. Cette différence peut être attribuée à plusieurs facteurs essentiellement l'espèce, l'origine, la période de récolte, la technique d'extraction des huiles essentielles (**Brahmi et Kebbouche Gana, 2014**).

#### **III.1.3.2.2. Caractérisation organoleptique et physique**

Les caractéristiques organoleptiques et physiques des huiles essentielles extraites d'*Artemisia herba-alba* et d'*Ocimum basilicum* sont présentées dans le tableau 9.

**Tableau 9:** Caractéristiques organoleptique et physique des HE de l'Armoise et Basilic

Paramètres	Armoise	Basilic
<b>Rendement</b>	0,91±0,05	0,81%± 0,04
<b>Couleur</b>	Jaune pâle	Jaune
<b>Odeur</b>	Forte	Forte
<b>Aspect</b>	Huileux	Huileux
<b>Indice de réfraction</b>	1,4785 ± 0,007	1,4775 ± 0,008
<b>Densité</b>	0,964 ±0,03	0,952 ±0,045

La mesure des propriétés physiques est un outil analytique précieux pour déterminer la composition et la pureté des huiles essentielles. Mais certaines propriétés organoleptiques comme la couleur, l'odeur et la viscosité peuvent aussi être pertinentes pour juger la qualité d'une huile.

Après l'extraction, les huiles obtenues ont une odeur forte et agréable, un aspect huileux et la couleur varie du jaune pâle pour l'HE de l'armoïse blanche au jaune pour l'huile essentielle du basilic.

Les indices de réfraction mesurés (tableau 9) pour les huiles essentielles de l'armoïse blanche et du basilic sont de l'ordre de  $1,4785 \pm 0,007$  et  $1,4775 \pm 0,008$  respectivement. Un indice de réfraction variant essentiellement avec la teneur en monoterpènes et en dérivés oxygénés. Une forte teneur en monoterpènes donnera un indice élevé (**Boukhatem et al., 2010**).

En ce qui concerne la densité, les valeurs obtenues pour les huiles essentielles de l'armoïse blanche et du basilic sont de l'ordre de  $0,964 \pm 0,03$  et  $0,952 \pm 0,045$  respectivement. La densité est liée à la composition chimique des huiles essentielles qui est affectée par un grand nombre de facteurs tels que le phénotype, le moment de récolte, le type de terrain, la conservation, le procédé et les conditions d'extraction (**Teuscher et al., 2005 et Bouzidi, 2016**).

Selon **da Silva et al. (2022)**, la teneur en huile essentielle, ainsi que son rendement et sa composition, sont influencés par plusieurs facteurs, tels que les cultivars, les chémotypes, les conditions de culture et la méthode d'extraction et de séchage.

Les analyses statistiques effectuées à l'aide du test t pour des échantillons indépendants révèlent une différence significative entre HE de l'armoise blanche et HE de basilic en ce qui concerne les caractéristiques physiques évaluées dans cette étude.

### III.1.3.2.3. Compositions chimiques

Le tableau 10 fournit une analyse détaillée des composants qualitatifs et quantitatifs des huiles essentielles d'armoise et de basilic testées, en précisant les noms chimiques des composés présents ainsi que leur proportion respective en pourcentage. Ces données ont été obtenues à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), une méthode analytique puissante permettant d'identifier et de quantifier les différents composés volatils présents dans les HEs.

Les résultats obtenus montrent des différences notables dans la composition des huiles d'armoise et de basilic, mettant en lumière les variations de concentration des composés actifs comme le borneol et les terpènes pour l'armoise, ainsi que l'eugénol et le linalol pour le basilic.

Les huiles essentielles sont des composés organiques naturels complexes comprenant des composants en quantités extrêmement variables. Par rapport à d'autres composants à l'état de traces, elles se distinguent par la présence de deux ou trois composants primaires en quantités comparativement élevées (20 à 70 %) (**Pandey, Singh et Tripathi, 2014**). Les HE sont des mélanges naturels de terpènes et de terpénoïdes, y compris des monoterpènes comme le géraniol et le linalol, des alcools monocycliques comme le menthol, des aldéhydes aliphatiques, des phénols aromatiques, des alcools bicycliques comme le verbénol, des cétones monocycliques, des acides et des esters (**Pandey, Singh et Tripathi, 2014**).

Un certain nombre de facteurs, dont la durée, le type de culture, le processus de séchage, les écotypes, le climat, la zone écologique, le stade végétatif, la période de récolte, les résultats génétiques et la disponibilité en eau, influent considérablement sur les caractéristiques et la composition des huiles essentielles (**Chukwuma et al., 2023**).

**Tableau 10:** Compositions chimiques des huiles essentielles testées avec le temps de rétention (tr) et l'indice de Kovats (IK)

Armoise blanche				Basilic			
Composants	tr(min)	IK	%	Composants	tr(min)	IK	%
Bornane	6,33	722,66	0,77	Eucalyptol	10,40	800,0	1,81
Acétate de bornyle	6,82	734,17	0,76	Linalool	16,17	900,0	50,89
Fenchone	7,59	750,72	5,65	Camphor	19,59	965,84	1,78
α-Pinène	8,96	776,62	0,58	Carene	20,99	989,53	1,22
Métriméthylbenzène	9,18	780,58	0,84	ATerpineol	21,49	997,61	1,72
Linalol	10,14	796,04	0,40	p-allylanisole	24,38	1057,8	9,05
m-Éthylméthylbenzène	11,48	822,40	0,48	Geraniol	25,86	1082,3	1,21
o-Cymène	11,67	826,04	0,92	Bornyl acetate	29,43	1162,2	1,62
Eucalyptol	12,04	833,33	3,91	Eugenol	32,90	1233,3	10,65
Campholide	16,18	900,00	1,65	Bergamotene	34,85	1270,4	1,40
Fenchone	16,92	915,87	1,30	Germacrene D	35,52	1300,0	1,37
Verbenone	17,52	926,98	11,25	Valencene	36,28	1312,9	0,63
Camphre	18,80	951,59	21,22	Musk ambrette	36,69	1320,2	1,43
l-Menthone	19,07	956,35	2,10	Aristolene	38,34	1360,4	0,46
Pinocarvone	19,44	963,49	0,56	Nerol	40,43	1406,5	0,51
Borneol	19,75	969,05	6,57	Nootkatone	41,51	1426,5	1,51
cis-Isopulegone	20,20	976,19	1,19	tau-Cadinol	41,97	1435,7	7,64
Carvone	20,99	989,68	0,63	Alpha-Cadinol	24,38	1057,8	0,50
Myrtenal	21,21	993,65	0,97				
Camphorone	21,88	1013,13	0,77				
Menthone	23,63	1046,46	8,71				
Isolevomenthone	25,11	1073,74	1,22				
Myrcène	25,47	1079,80	0,66				
Acétate de bornyle	25,86	1086,87	0,65				
Acétate de thuyanol	26,25	1092,93	0,47				
Furane monoterpénique	26,85	1104,23	0,68				
Pinocamphone	27,09	1109,86	0,55				
Éthyl-diméthylcyclopentadiène	27,43	1118,31	0,72				
Oxirane	27,69	1123,94	0,94				
Variante de levomenthone	28,44	1139,44	0,58				
Chrysanthénone	29,00	1150,70	0,94				
Propionate de chrysanthényle	29,22	1156,34	0,41				
Acide diméthyl cyclopropanecarboxylique	29,52	1163,38	1,12				
Tétrahydrobenzofurane	31,33	1198,59	14,97				
Alcool décaline	32,16	1217,86	0,43				
Camphorone	33,24	1242,86	0,76				

D'après le tableau 10, les composants les plus importantes de l'huile essentielle du basilic sont : linalol (50,89%), eugénol (10,65%), p-allylanisole (9,05%) et tau-cadinol (7,64%). Selon l'étude menée par **Shahrajabian, Sun et Cheng (2020)**, les trois composants les plus importantes trouvées dans le basilic sont l'eugénol, le chavicol et les terpénoïdes. Cependant **Slougui et al. (2022)**, ont trouvés que les HE du basilic de la région de Ouargla sont principalement composés par linalol et eugénol.

Les résultats obtenus montrent aussi que les composés majoritaires de l'HE de l'armoise blanche sont des dérivés terpéniques et monoterpénoïdes : Bornéol (21,22%), norbornane (14,97%), eucalyptol (11,25%), Menthone (8,71%), isoborneone (6,56%) et isobornol (5,65%).

**Abad et al. (2012)**, ont constaté que les espèces d'*Artemisia* ont une odeur forte et aromatique due à de fortes concentrations de terpènes volatils dans leurs huiles essentielles, en particulier dans les feuilles et les fleurs. L'étude menée par **Chebbac et al. (2022)**, a montré que les monoterpènes oxygéniques (70,14 %) étaient les plus abondants dans les HE de l'armoise blanche.

**Abdelali et al. (2022)** ont identifiés plus de vingt-neuf molécules dont la davanone domine largement, représentant près de la moitié du total suivie par la chrysanténone et le camphre.

### III.1.3.2.4. Activité antioxydante

Les antioxydants peuvent inhiber ou retarder l'oxydation, une réaction chimique au cours de laquelle des électrons sont transférés d'une substance à une autre. Ils peuvent réduire les dommages causés par les réactions en chaîne des radicaux libres en éliminant et en réduisant les autres réactions d'oxydation. Leur effet sur le piégeage des radicaux libres DPPH est dû à leur capacité à donner de l'hydrogène (**Romeilah et al., 2021**).

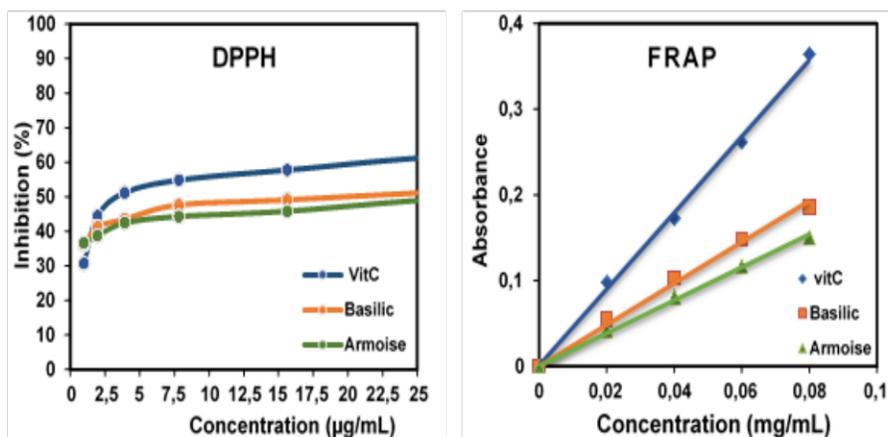
Les qualités antioxydantes des huiles essentielles d'*Artemisia herba-alba* et d'*Ocimum basilicum* ont été évaluées dans cette étude en les comparants à l'acide ascorbique, un antioxydant de référence bien connu. Les tests utilisés pour cette évaluation incluent la méthode du piégeage des radicaux libres 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH) et le pouvoir réducteur antioxydant (FRAP : *Ferric Reducing Antioxydant Power*)

Selon la figure 26, l'huile essentielle de basilic a démontré une activité de piégeage du radical libre DPPH plus élevée que celle de l'huile d'armoise à concentration égale, ce qui suggère que le basilic possède une plus grande capacité antioxydante. Parallèlement, l'évaluation par la méthode FRAP, qui mesure la capacité des antioxydants à réduire le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), indiquent que les deux huiles essentielles présentent des propriétés antioxydantes notables. L'augmentation de l'absorbance du mélange réactionnel indique une augmentation de la capacité réductrice des huiles testées.

Selon **da Silva et al. (2022)**, les groupes hydroxyle sont principalement responsables de la forte activité antioxydante de l'huile de basilic, car ils donnent de l'hydrogène aux radicaux libres, les séquestrent et les inactivent.

Le tableau 11 montre les résultats obtenus lors des tests mesurant les valeurs IC50 d'inhibition de DPPH. À cet égard, les résultats indiquent que l'HE de l'Armoise et de Basilic sont capables d'inhiber les radicaux libres DPPH avec des valeurs IC50 de 22.05 et 13.06  $\mu\text{g/mL}$ , respectivement alors que l'antioxydant synthétique testé (l'acide ascorbique) a montré une valeur IC50 de 5,73  $\mu\text{g/mL}$ . Ces résultats sont très similaires à ceux rapportés par **Khelifi et al. (2013)**, qui ont évalué l'activité antioxydante de l'extrait d'*A. herba-alba* par le test DPPH, avec une IC50 de 20,64  $\mu\text{g/mL}$ . **Chebbac et al. (2022)** ont observé une capacité antioxydante significative de l'*A. herba-alba* par rapport aux autres espèces du genre *Artemisia*. Par ailleurs, le résultat IC50 pour le basilic est supérieure de celle trouvée par **Chenni et al. (2016)**, avec IC50 = 8.1  $\mu\text{g/mL}$ .

Selon **Chebbac et al. (2022)**, l'activité antioxydante des différentes huiles essentielles dépend directement de la concentration utilisée. **Ouis et Hariri (2018)**, indiquent que le mécanisme de la réaction entre l'antioxydant et le radical DPPH dépend de la conformation structurelle de l'antioxydant. L'effet de piégeage des composés actifs sur les radicaux libres dépend de la présence de groupes OH libres, en particulier 3-OH, avec une configuration 3',4'-rthodihydroxy.



**Figure 26 :** Activité antioxydante des HE de l'Armoise et de Basilic par apport le témoin (Vit C)

**Tableau 11:** Résultats d'IC50 des HE de l'Armoise et de Basilic et le témoin (Vit C) par dosage DPPH

Composant	IC 50 (µg/mL)
Vit C	5,73
Basilic	13,06
Armoise	22,05

Selon **Chebbac et al. (2022)**, l'activité antioxydante des différentes huiles essentielles dépend directement de la concentration utilisée. **Ouis et Hariri (2018)**, indiquent que le mécanisme de la réaction entre l'antioxydant et le radical DPPH dépend de la conformation structurale de l'antioxydant. L'effet de piégeage des composés actifs sur les radicaux libres dépend de la présence de groupes OH libres, en particulier 3-OH, avec une configuration 3',4'-rthodihydroxy.

### III.1.3.2.5. Activité antibactérienne

Les huiles essentielles sont largement reconnues pour leurs propriétés antimicrobiennes, et leur application sur des micro-organismes pathogènes a pour but de les inhiber ou de les détruire (**da Silva et al., 2022**).

L'activité antimicrobienne des HE de l'armoise et de basilic a été testée contre des bactéries pathogènes à l'aide de la méthode de diffusion en disque, complétée par la détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) pour une analyse plus précise des propriétés antibactériennes (tableau 12 et figure 27)

Les résultats montrent que les deux huiles essentielles présentent une activité inhibitrice contre toutes les souches bactériennes testées. En ce qui concerne l'inhibition de la croissance, toutes les souches bactériennes se sont montrées plus ou moins sensibles aux huiles testées, bien que le niveau de sensibilité varie. De même, les résultats ont indiqué que *E.coli* (Gram négatif) était le micro-organisme le plus sensible aux huiles de Basilic, présentant les zones d'inhibition les plus larges (11,67mm) et les valeurs CMI les plus faibles (15mg/mL). L'activité la plus faible a été observée contre *L. monocytogenes* avec les zones d'inhibition les plus petites (<7 mm). Par contre *K. pneumoniae* (Gram négatif) et *S. aureus* (Gram positif) sont plus sensibles à l'huile essentielle de l'armoise.

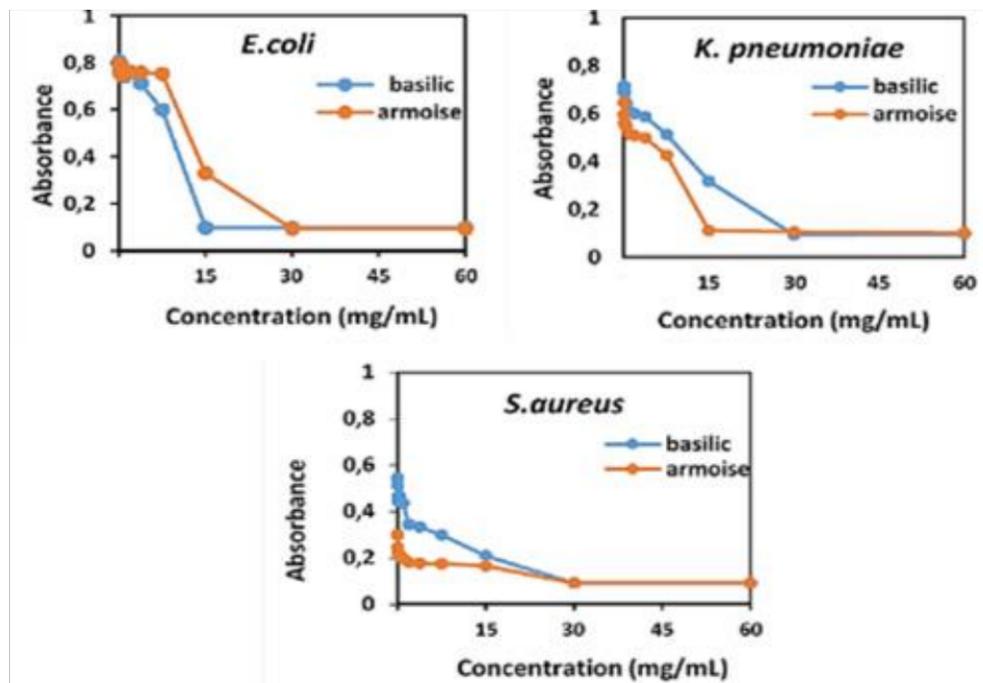
Selon **Chenni et al. (2016)**, l'HE du basilic présente un large spectre antimicrobien et un effet antimicrobien plus important contre les bactéries Gram-positives que contre les bactéries Gram-négatives. Ils ont également indiqué que : les propriétés antimicrobiennes de basilic sont liées à la forte activité tensorielle du linalol. Ainsi que **Baldim et al. (2018)** ont observés une action antimicrobienne efficace de l'HE du basilic contre les bactéries Gram-positives comme *B. cereus*, *S. aureus* et *L. monocytogenes*, et les bactéries Gram-négatives comme *Salmonella sp.* et *E. coli*.

Les activités antimicrobiennes des huiles d'*A. herba-alba* originaires du sud de la Tunisie ont été évaluées par **Mighri et al. (2010)**, qui ont constatés que ces huiles étaient plus actives contre *B. cereus* et *S. auerus* (Gram positif).

Les résultats obtenus suggèrent que, bien que les huiles essentielles des deux plantes possèdent des propriétés antimicrobiennes notables, leur efficacité varie selon les types de micro-organismes, avec une inhibition marquée de l'huile de basilic contre *E. coli* et une efficacité plus élevée de l'huile d'armoise contre *K. pneumoniae* et *S. aureus*. Ces différences dans l'efficacité antimicrobienne peuvent être attribuées à la composition chimique distincte des deux huiles essentielles, influençant leur mode d'action contre les divers micro-organismes. Ces résultats soulignent le potentiel des huiles essentielles d'armoise et de basilic comme agents antimicrobiens naturels dans les applications de santé et de sécurité alimentaire.

**Tableau 12:** Zones d'inhibition en millimètre des souches bactériennes par l'extrait de l'armoise et de basilic en comparaison avec les témoins positifs et négatifs

Souche bactérienne	Inhibition (mm)			Témoin positif		Témoin négatif(DMSO)
	Armoise	Basilic	Gentamicine 10 µg	Ampicilline + sulbactam 20 µg	Azetronam 30 µg	
<i>Escherichia. coli</i> ATCC25922	9,42mm ±0,52	11,67mm ±0,50	26mm	20mm	30mm	0mm
<i>Klepsiella pneumoniae</i> ATCC70603	9,73mm ±0,64	7,77mm ±0,40	15mm	15mm	34mm	0mm
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC27853	7,5mm ±0,57	6,33mm ±0,57	15mm	30mm	R	0mm
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC43300	9,47mm ±0,50	9,3mm ±0,61	15mm	29mm	R	0mm
<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC13932	5,83mm ±0,25	5,63mm ±0,40	13mm	25mm	R	0mm
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC6633	6,7mm ±0,64	7,8mm ±0,34	15mm	30mm	R	0mm



**Figure 27 :** CMI des bactéries Gram négatif et Gram positif contre les extraits de l'Armoise et de basilic

### III.2. Caractérisation de bioplastique

#### III.2.1. Caractérisation physique

Les paramètres de caractérisation physique, notamment l'épaisseur, le taux d'humidité, la solubilité dans l'eau (figure 28) et la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) (figure 29), ont été mesurés afin d'évaluer l'effet de la charge en CNC et en HE sur les propriétés physiques des biofilms préparés.

##### III.2.1.1. Epaisseur

Les résultats des épaisseurs des films produits avec différents rapports d'AT, de CNC et d'HE de basilic sont présentés dans la figure 28, avec des valeurs allant de 40 à 44  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs représentent la moyenne de mesures effectuées sur trois échantillons distincts, chaque échantillon ayant été évalué dans cinq régions différentes, conformément à la méthodologie décrite dans la section "Matériels et Méthodes". Cette approche garantit une évaluation rigoureuse et précise des épaisseurs des films, en minimisant les variations locales et en fournissant une estimation fiable de l'épaisseur moyenne.

Les résultats montrent que le film témoin présente l'épaisseur la plus faible parmi tous les échantillons étudiés. Cependant, les épaisseurs des autres films, contenant différentes concentrations de CNC et de l'HE de basilic, demeurent relativement constantes, avec des variations mineures. Cela suggère que l'ajout de CNC et de HE de basilic, même à différentes concentrations, n'affecte pas de manière significative l'épaisseur globale des films produits.

Pour vérifier cette observation, des analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du test ANOVA, permettant de comparer les moyennes d'épaisseurs des différents films. Les résultats confirment que l'épaisseur du film témoin est significativement différente de celle des autres films contenant CNC et HE de basilic ( $\text{sig} < 0,05$ ), indiquant que l'absence de CNC et d'HE de basilic influence la réduction de l'épaisseur du film. En revanche, les films contenant des combinaisons de CNC et d'HE de basilic, quelles que soient leurs concentrations, ne présentent pas de différences

statistiquement significatives entre eux pour des concentrations entre 5 et 10% de CNC et entre 1 et 3 % d'HE de basilic

Selon **Rangappa et al.(2020)**, Il est essentiel de mesurer précisément l'épaisseur pour la caractérisation, afin de vérifier si le film respecte certaines spécifications de stockage pour un produit spécifique. L'épaisseur du film varie en fonction des paramètres du processus. La détermination de l'épaisseur du film est cruciale car elle influence à la fois les qualités mécaniques et les qualités de barrière du matériau, ainsi que la durée de conservation du produit. Il est donc important de mesurer l'épaisseur.

En comparant nos données avec celles de travaux antérieurs, nous constatons que nos films présentent des épaisseurs allant de 40 à 44  $\mu\text{m}$ , ce qui est inférieur aux valeurs rapportées par **López-Chavez, et al. (2017)**, pour des films à base d'amidon et de glycérol, dont l'épaisseur variait de 53 nm à 85 nm. De même, les films de carboxyméthylcellulose (CM) renforcés par des CNC, préparés par **Dick et al. (2015)** présentaient des épaisseurs comprises entre 54 et 60  $\mu\text{m}$ . Ces différences peuvent être attribuées à des variations dans les formulations des films, les méthodes de préparation ainsi que à la concentration et la nature des additifs

### III.2.1.2. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un paramètre crucial qui influence la propriété barrière et la durée de conservation des produits emballés. Une gestion précise et efficace de ce taux est essentielle pour optimiser les performances des films dans diverses applications industrielles et commerciales (**Mettler, 2002**). selon **Dick et al. (2015)**, la qualité et la fonctionnalité des films dans une gamme d'applications peuvent être considérablement affectées par la variation du taux d'humidité.

Le taux d'humidité des films préparés, tel qu'indiqué dans la figure 28, montre des valeurs dans une fourchette très restreinte, allant de 2,22 % pour le film CN5H3 à 3,97 % pour le film témoin (AT). Ces pourcentages représentent la quantité d'eau retenue dans les films après séchage et sont essentiels pour évaluer la stabilité et les propriétés mécaniques des films dans différentes conditions d'utilisation. Les résultats indiquent que tous les films, qu'ils contiennent ou non des CNC et d'HE de basilic, conservent une humidité relativement faible. Cette faible variation de

l'humidité peut être attribuée à la composition similaire des films et aux conditions de séchage standardisées utilisées lors de leur préparation. Egalement, Cette constance peut être due à la nature hydrophile modérée des composants de la matrice, tels que l'amidon, qui absorbe l'eau de manière uniforme, indépendamment de la présence de CNC ou d'HE de basilic.

Les résultats des analyses statistiques, menées à l'aide d'un test ANOVA, confirment l'absence de différence significative entre les différents films en termes de taux d'humidité ( $p > 0,05$ ). Cela suggère que l'ajout de CNC et d'HE de basilic, même à différentes concentrations, n'a pas d'effet notable sur la rétention d'eau dans les films produits.

### III.2.1.3. Solubilité dans l'eau

La solubilité dans l'eau est un facteur crucial pour démontrer la capacité des feuilles d'emballage à maintenir l'humidité dans le produit et la stabilité dimensionnelle de l'emballage (**Janani et al., 2020**). Selon **Araya et al. (2021)**, la solubilité dans l'eau varie en fonction de la composition et des additifs incorporés dans la matrice thermoplastique. Des liaisons intermoléculaires fortes entre les chaînes d'amidon, qui empêchent la dissociation du polymère, sont associées à une faible solubilité dans l'eau des films. Une faible hydrosolubilité indique de fortes interactions entre les chaînes ; la liaison hydrogène entre les chaînes réduit l'interaction avec l'eau et donc la solubilité de la matrice polymère.

Comme le montre la figure 28, la solubilité des films varie en fonction de leur composition et des composants ajoutés à la matrice thermoplastique. Plus précisément, la solubilité des films est influencée par la teneur en renforts, et elle diminue à mesure que les concentrations de CNC et des HE augmentent. Les données révèlent que la solubilité dans l'eau des films renforcés avec différentes concentrations de CNC et d'HE de basilic diminue de 33,10 % pour le film sans renforts (CN0H0) à 20,88 % pour le film contenant 10 % de CNC et 3 % d'HE (CN10H3).

Ces résultats sont cohérents avec ceux précédemment rapportés par **Coelho et al. (2020)**, qui ont montré que solubilité dans l'eau a diminué de 20,85% à 11,92% dans des nanocomposites amidon de pomme de terre/alcool polynilique/CNC. Selon **Coelho et al. (2020)**, cette réduction de la solubilité peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles

de l'amidon et les CNC, conduisant à la création de réseaux de cellulose tridimensionnels. Ces réseaux tridimensionnels limitent la solubilité des polymères en renforçant la structure globale du matériau, ce qui restreint le mouvement des polymères de faible poids moléculaire et d'autres composés solubles dans l'eau.

Les analyses statistiques, réalisées à l'aide du test ANOVA, indiquent que les différences de solubilité entre le film témoin (CN0H0) et les films incorporant des CNC et d'HE de basilic sont statistiquement significatives ( $p < 0,05$ ).

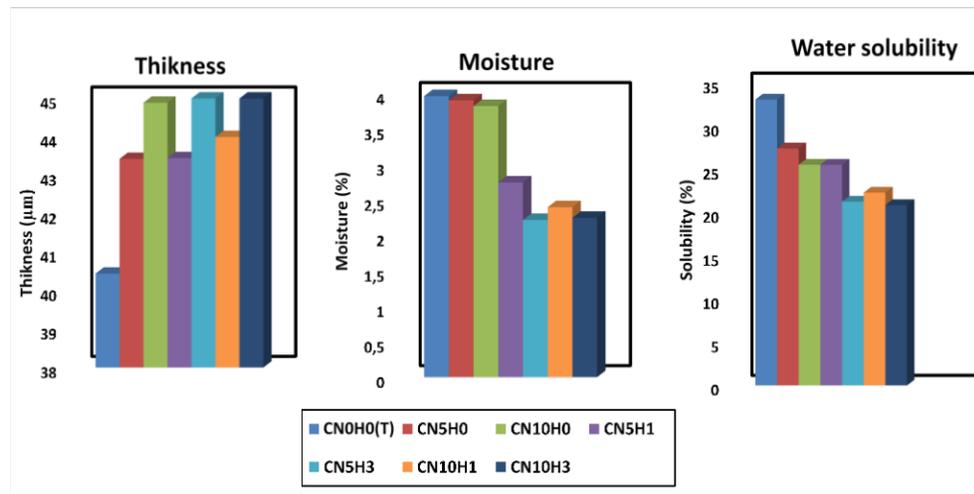


Figure 28 : Caractérisation physique de bioplastiques testés (Epaisseur, humidité et solubilité dans l'eau)

#### III.2.1.4. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)

La valeur de perméabilité d'un matériau d'emballage doit être connue car elle peut être utilisée pour estimer la durée de conservation des produits emballés. En outre, la valeur de perméabilité peut être utilisée pour déterminer quel emballage convient à un produit particulier (Ayu *et al.*, 2023). Dans les applications d'emballage, le film doit éviter ou au moins réduire le transfert d'humidité entre les aliments et l'atmosphère environnante ; WVP doit être aussi faible que possible (El Miri *et al.*, 2015).

Les valeurs du test WVP réalisé à température ambiante, sur les biofilms étudiés sont présentées dans le tableau 14. Les résultats montrent que le WVP varie de  $4,71 \times 10^{-9}$  à  $5,19 \times 10^{-9}$   $\text{g}\cdot\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$ . Ces résultats sont proches de ceux obtenus par **Hasan et al. (2020)** avec une plage de  $3,51 \times 10^{-9}$  à  $4,53 \times 10^{-9}$   $\text{g}\cdot\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$ .

D'après la figure 29, la valeur du WVP des biofilms tend à diminuer avec le temps. Les mêmes résultats sont rapportés par **Adel et al. (2019)** pour le biocomposite de chitosane (CS),  $\beta$ -cyclodextrine citrate ( $\beta$ -CDcit) et biopolymères de nanocellulose oxydée (ONC) et par **Savadekar et al. (2015)** dans les films bionanocomposites, amidons renforcés par CNC.

**Araya et al. (2021)**, indiquent que les nanocristaux de cellulose renforcent l'interaction de flexion O-H, ce qui permet aux molécules de glycérol et d'amidon d'interagir avec les molécules d'eau. La nature hydrophile du glycérol accélère le transfert de la vapeur d'eau vers les surfaces bioplastiques, ce qui permet une plus grande adsorption et un meilleur transfert de l'eau. Selon **El Miri et al. (2015)**, la diminution du WVP a été attribuée aux CNC imperméables dans la matrice du mélange, qui créent un chemin tortueux pour la transmission de la vapeur d'eau. Lorsqu'il est mélangé à l'AT, le WVP diminue en raison des interactions de liaison hydrogène, ce qui réduit le caractère hydrophile des biopolymères. **Bangar et Whiteside (2021)** ont constaté que l'ajout de 0,5 et 1 % de CNC dans des matrices d'amidon de maïs a réduit la WVP, ce qui indique une amélioration des propriétés de barrière due à la taille nanométrique du renforçateur utilisé.

Par rapport au film natif, la WVP du film d'amidon/CNC a considérablement diminué. En outre, **Ilyas et al. (2019)**, ont observé une diminution de la PVW des biofilms d'amidon de palmier à sucre en introduisant des nanofibres de cellulose de palmier à sucre comme renforçateurs. Une réduction du WVP pourrait être due au fait que les molécules de gaz de vapeur d'eau ont eu du mal à pénétrer dans la région cristalline des cristaux de cellulose.

D'autre part, l'ajout d'HE de basilic dans le mélange AT/CNC a eu un effet positif sur la WVP des films bionanocomposites obtenus. Ce résultat est en accord avec les résultats précédemment rapportés pour les mélanges de polymères étudiés pour les applications d'emballage par **Araya et al. (2021)** qui ont constaté que l'ajout d'HE et de surfactants renforce l'effet plastifiant, de la matrice en augmentant le volume libre des chaînes d'amidon et en facilitant la diffusion de la vapeur d'eau.

Les analyses statistiques révèlent une différence significative entre les différents films préparés, ce qui vient corroborer les observations faites sur leurs propriétés barrières. Ces données reflètent un effet réel et mesurable de ces composants sur la structure et les propriétés du film et renforce ainsi l'idée que l'ajout de CNC et de l'HE de basilic modifie fondamentalement les interactions moléculaires au sein de la matrice polymérique, contribuant ainsi à une amélioration de ses propriétés.

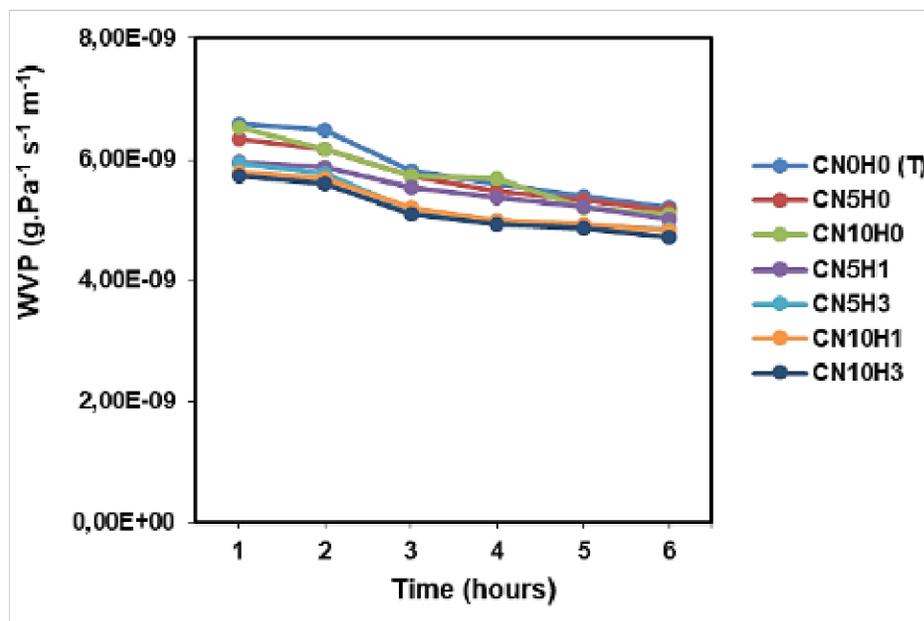


Figure 29 : WVP de l'amidon plastifié et de bionanocomposites avec différentes concentrations de CNC et HE de basilic

### III.2.2. Propriétés structurelles

#### III.2.2.1. Analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique couramment utilisée pour caractériser les polymères, en évaluant leur degré de polymérisation et en identifiant les nouvelles liaisons formées avec les fibres. Cette méthode analyse les variations de fréquence et d'intensité des bandes d'absorption (Boudjma, 2016). Dans le cas des films amidon thermoplastique, elle a permis d'étudier les modifications structurelles de l'amidon et les interactions potentielles entre l'amidon, le plastifiant, la CNC et les huiles essentielles (HE) (Araya *et al.*, 2021).

Les spectres IRTF des films bionanocomposites sont illustrés dans la figure 30. Les fréquences caractéristiques (nombres d'ondes) et les groupes fonctionnels associés sont répertoriés dans le tableau 13.

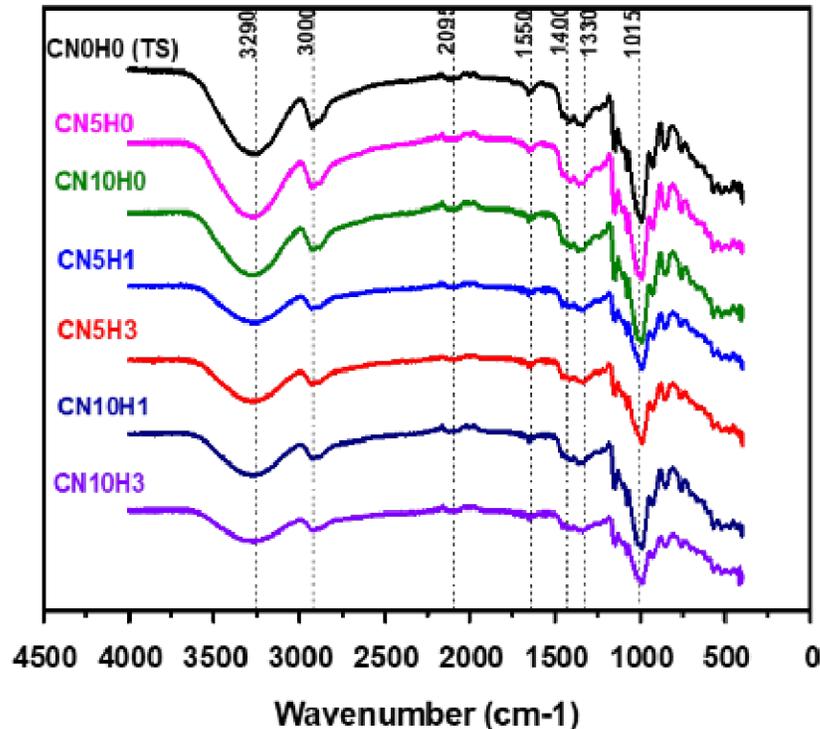
**Tableau 13:** Spectres IRTF et groupes fonctionnels correspondants (Yang *et al.*, 2021)

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Groupes fonctionnels
3287-3290	O-H Vibrations d'étirement
2922-2930	C-H Vibrations d'étirement
1646-1650	O-H Vibrations d'étirement de la molécule d'eau
1408-1416	C-H vibration de flexion
1363-1368	C-H deformation
993-1017	O-H Vibrations d'étirement

Les spectres IRTF des films bionanocomposites ont révélé plusieurs bandes caractéristiques, notamment les vibrations d'étirement O-H à 3290 cm<sup>-1</sup>, les vibrations C-H entre 2922 et 2930 cm<sup>-1</sup>. D'autres bandes ont été observées pour la molécule d'eau (1646-1650 cm<sup>-1</sup>), la flexion C-H (1400 cm<sup>-1</sup>) et la déformation C-H (1350 cm<sup>-1</sup>). Tous les films ont également montré des pics à 1017 cm<sup>-1</sup> pour la vibration d'étirement O-H des molécules d'eau.

L'ajout de CNC et d'HE de basilic n'a pas changé de manière significative les groupes fonctionnels, mais a impacté l'intensité de certains pics, notamment une diminution observée à 1330, 1400, 3000 et 3290 cm<sup>-1</sup>. Selon des études précédentes d' El Miri *et al.*(2015), Hasan *et al.*(2020) et Araya *et al.* (2021), l'ajout d'HE a tendance à réduire l'absorption d'eau en diminuant les interactions O-H dans la matrice polymérique, suggérant une réduction de l'humidité.

La formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle du AT, du CNC et des HE est responsable de cette diminution. Ces liaisons réduisent la disponibilité des groupes hydroxyles dans la structure polymérique, abaissant ainsi la capacité d'absorption d'eau du film bionanocomposite par rapport à un film témoin. Ces observations ont également été rapportées par Hasan *et al.*(2020).



**Figure 30** : FTIR des bionanocomposites avec différentes tenures en CNC et HE en comparaison avec l'amidon thermoplastique.

### III.2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Pour approfondir l'étude de la structure des films composites, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée, permettant d'identifier les phases cristallines et amorphes présentes dans les bioplastiques. Le diagramme DRX des bionanocomposites contenant différentes tenures en CNC et HE de basilic est illustré à la figure 31.

Les résultats montrent un large pic correspondant à une région amorphe et un pic net associé à une région cristalline, confirmant la structure semi-cristalline des biofilms préparés. Le diagramme de diffraction est similaire pour tous les films, avec des pics à  $18^\circ$ ,  $20^\circ$ , et  $19^\circ$ .

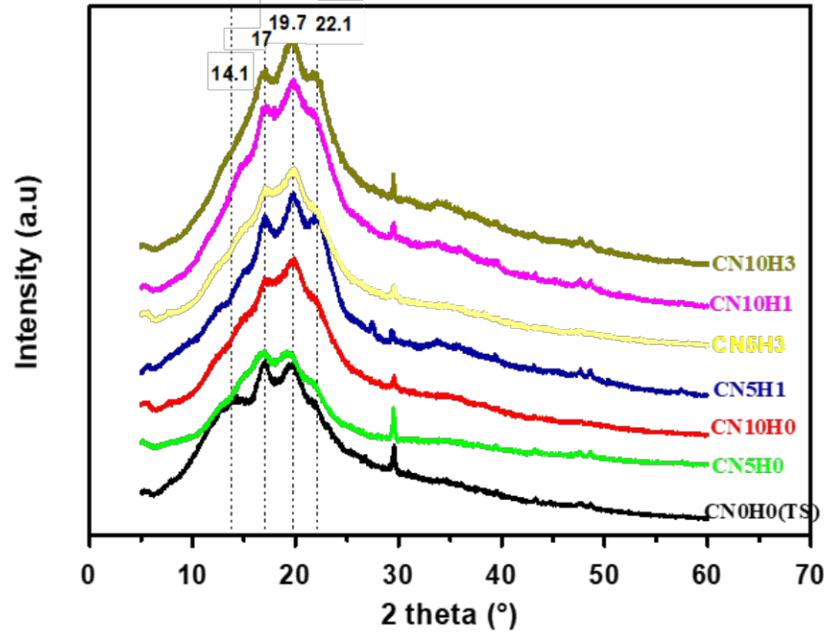
Les films d'amidon phosphorylé enrobés de chitosane préparés par **Hasan et al. (2020)**, ont montré des pics à  $13,4^\circ$  et  $19,8^\circ$  (structures V) et à  $17,3^\circ$  et  $22,2^\circ$  (structures A). Selon **Souza et al. (2021)**, les diffractogrammes de TPS révèlent des pics caractéristiques à  $15,0^\circ$ ,  $17,1^\circ$ ,  $19,7^\circ$ , et  $22,1^\circ$ , confirmant la structure cristalline de l'amidon de maïs, qui présente une structure de type A,

tandis que le type B, obtenu par recristallisation, se distingue par des pics à 17°, 19°, et 22°. Ces cristaux se forment grâce à l'interaction du glycérol avec l'amylose en simple hélice, améliorant l'organisation moléculaire et renforçant ainsi les propriétés structurales des biofilms.

De plus, les pics observés dans l'analyse DRX ont été identifiés comme des caractéristiques des particules de nanocristaux de cellulose (PNC). **Azeh *et al.* (2020)**, ont rapporté des pics de diffraction à 15,5°, 18,9°, 22,5° et 43,8°, correspondant à des signatures typiques des nanocristaux de cellulose dans les films composites.

Il est important de noter qu'aucun nouveau pic de diffraction n'a été observé après l'ajout de l'HEB, ce qui indique que l'intégration des HE dans le mélange amidon thermoplastique (AT) et CNC n'a pas significativement modifié la structure cristalline du composite. Ce constat est en accord avec les travaux de **Hasan *et al.* (2020)** qui ont observé des résultats similaires lors de l'ajout des huiles essentielles à des bioplastiques.

Ces observations ont révélé que les bioplastiques préparés présentent une structure semi-cristalline notable, influencée par la présence de CNC et d'amidon, sans que l'ajout d'huiles essentielles n'altère cette organisation. Ces résultats confirment les performances mécaniques et thermiques des bioplastiques, largement conditionnées par le degré de cristallinité de leur matrice polymérique.



**Figure 31 :** DRX de film amidon thermoplastique et de bionanocomposites avec différentes concentrations de CNC et HE.

### III.2.3. Propriétés morphologiques (MEB)

Les microstructures peuvent indiquer l'homogénéité et la compacité des films (Muralidharan *et al.*, 2020). Elles permettent également d'évaluer la plastification de l'amidon et la dispersion des fibres dans les bioplastiques (Gironès *et al.*, 2012).

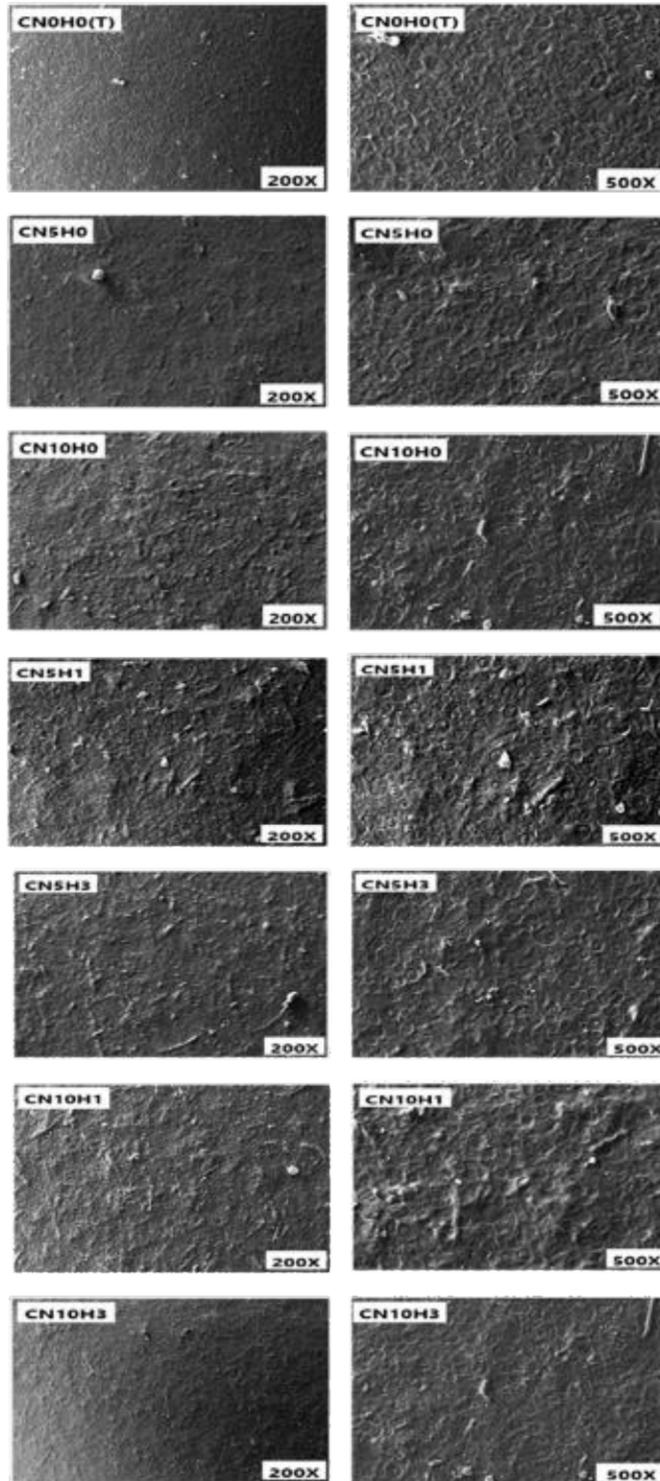
La morphologie des films bioplastique a été caractérisée en utilisant le microscope électronique à balayage. Les micrographies des films à grossissement de 500× et 2500× sont montrées dans la figure 32.

Les observations montrent que les films possèdent une texture lisse et continue, indiquant une bonne gélatinisation de l'amidon. Les composites non chargés, dépourvus de renfort, affichent une surface homogène et exempte de granules d'amidon ou de vides, suggérant une bonne structuration. Dans les composites renforcés par des nanocristaux de cellulose (CNC), les fibres individuelles sont clairement visibles à la surface. L'interaction entre les fibres et la matrice est forte, avec peu de discontinuités ou de lacunes, ce qui témoigne d'une adhésion interfaciale solide, probablement due aux liaisons hydrogène entre la CNC et l'amidon.

Dans les composites contenant 5 % de CNC, aucune formation d'agrégats n'a été observée, traduisant une dispersion homogène des fibres. Cependant, dans les composites à 10 % de CNC, des agrégats circulaires ont été identifiés, pouvant correspondre à des granules d'amidon rétrogradés. Des études précédentes menées par **Gironès *et al.* (2012)**, **Agustin *et al.* (2014)** et **Soni *et al.* (2020)**, ont rapporté des résultats similaires.

**Bangar et Whiteside (2021)**, ont souligné que l'ajout de plastifiant rompt les liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires au sein de la matrice d'amidon, empêchant ainsi l'agrégation des granules. Cela permet de produire des films avec une surface lisse, sans fissures ni vides. L'insertion de CNC favorise également la formation d'une structure homogène grâce à la similitude chimique entre l'amidon et la cellulose.

Concernant l'ajout d'huiles essentielles (HE), il a été constaté qu'il n'affecte pas de manière significative la morphologie des biofilms, leur incorporation n'entraîne pas de changements visibles dans la texture ou la continuité de la surface des films. Les films restent donc homogènes et conservent les caractéristiques de surface observées dans les composites renforcés par la CNC.



**Figure 32 :** Microstructure des biofilms de différentes teneurs en CNC et HE, avec agrandissement (200x et 500x) par le MEB

### III.2.4. Propriétés mécaniques (DMA)

L'utilisation de nanocristaux de cellulose comme renforcement dans les matrices polymères a suscité un vif intérêt. Des recherches ont évalué les propriétés mécaniques de ces composites par des essais de traction classiques et l'analyse mécanique dynamique (DMA), qui mesure la réponse d'un échantillon à une force sinusoïdale (**Azizi, Alloin et Dufresne, 2005**).

La DMA permet de déterminer le module de stockage ( $E'$ ), indiquant l'élasticité, et le module de perte ( $E''$ ), indiquant la réponse visqueuse. La relation entre ces deux modules est exprimée par  $\tan \delta = E''/E'$ , ce qui reflète la dissipation d'énergie du matériau (**Kargarzadeh, Ahmad et Thomas, 2017**). De plus, le module de Young est un indicateur clé de la rigidité, avec des valeurs plus élevées signalant une plus grande rigidité du matériau (**Yahyaoui, 2020**).

La variation de module d'Young, le module de stockage et le  $\tan \delta$  en fonction de la température, est présentée dans les figures 33 et 34. Les résultats ont montré que les nanocomposites avec des nanocristaux de cellulose (CNC) ont des propriétés importantes. Il a été observé que la rigidité (module de Young) et le module de stockage de la matrice de polymère augmentent avec la concentration en CNC. D'autre part, lorsque la concentration en CNC augmente, les valeurs  $\tan \delta$  diminuent.

Une étude menée par **Fiorote et al. (2019)**, pour examiner l'impact de la cellulose sur la propriété mécanique et dynamique des nanocomposites à l'aide de DMA, a montré que le module de stockage dépendant de la température ( $E'$ ) et le facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ) des nanocomposites et des composites renforcés par la CNC ont été considérablement augmentés. La CNC a également fourni des matériaux présentant une résistance à la traction et un module d'Young plus élevés. **Azizi et al. (2005)**, ont montré que l'introduction de 3 % en poids ou plus de trichites cellulosiques permet d'obtenir un module d'Young plus élevé que celui de la matrice non chargée. Les analyses DMA réalisés par **Zoppe et al. (2009)**, ont montré que les fibres renforcées par des nanoparticules de cellulose cristalline (CNC) étaient plus rigides que le polycaprolactone (PCL) pur.

Selon **Shanmuganathan et al. (2010)**, l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites renforcés par le CNC, ont été attribués à l'augmentation des interactions entre le CNC et la matrice polymère, principalement par le biais de liaisons hydrogène. **Shojaeiarani, Bajwa and Chanda (2021)**, ont également indiqué que l'inclusion de CNC dans les composites améliore les caractéristiques mécaniques, en renforçant la compatibilité entre les charges et la matrice et en créant un réseau de charges, Le transfert d'hydrogel réactif est influencé par des liaisons covalentes lorsque les charges CNC sont faibles, tandis que lorsque les charges CNC sont plus élevées, des liaisons hydrogène se produisent entre les groupes hydroxyles libres de la matrice polymère et la CNC.

**Kargarzadeh, Ahmad et Thomas (2017)** ont indiqué que la réponse mécanique d'un matériau composite dépend du poids moléculaire du polymère, de la présence de plastifiants et d'additifs (charges, liants), et des conditions de conduite telles que l'humidité. Selon **Shanmuganathan et al. (2010)**, la source de CNC a influencé de manière significative les performances des composites, probablement en raison de variations dans la morphologie, la taille ou la distribution des CNC. D'après **Habibi, Lucia et Rojas, (2010) et Kargarzadeh, Ahmad et Thomas, (2017)**, pour optimiser les propriétés mécaniques, une dispersion homogène des CNC et une bonne adhérence entre eux sont essentielles, car la cellulose a tendance à former des agrégats. Les méthodes de traitement, comme la coulée-évaporation, ont également un impact positif sur les propriétés mécaniques en favorisant la formation d'un réseau de percolation.

Selon les résultats présentés dans les figures 33 et 34, l'incorporation des huiles essentielles (HE) n'a pas montré d'effet notable sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. **Yahyaoui (2020)**, n'a observé aucune différence significative dans le module de Young entre le film de contrôle et ceux contenant des HE. En revanche, **Souza et al. (2022)**, rapportent néanmoins des améliorations dans les emballages biodégradables contenant des HE sous forme de nanoémulsions, soulignant que ces effets dépendent de divers facteurs, tel que la composition et la quantité d'HE utilisées.

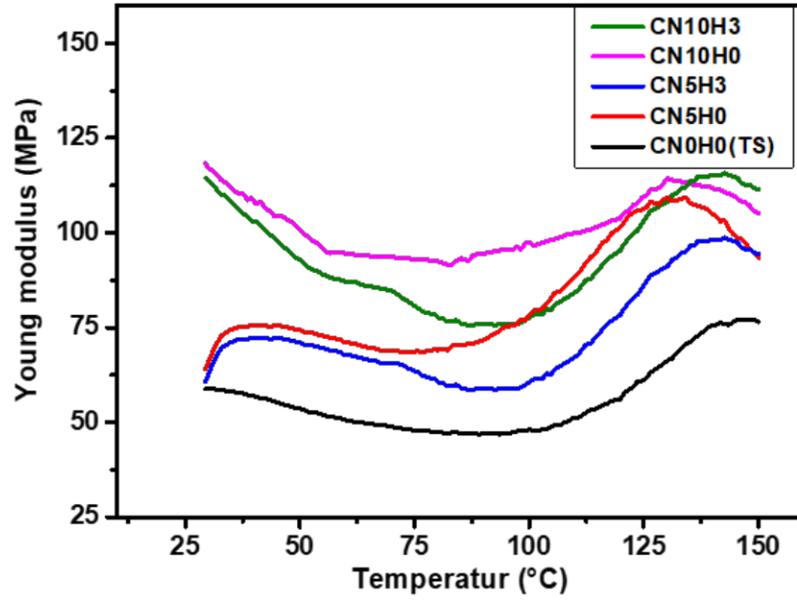


Figure 33 : Variation de module d'Young en fonction de la température avec différents teneurs en CNC et HE

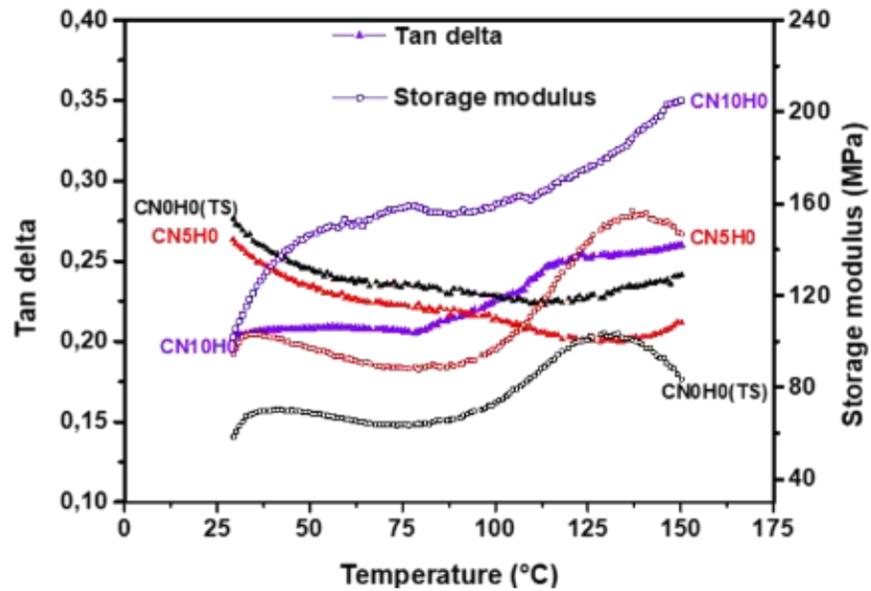


Figure 34 : Variation du module de stockage et le tan  $\delta$  en fonction de la température avec différents teneurs en CNC

### III.2.5. Propriété thermique

#### III.2.5.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les propriétés thermiques d'un film polymère et nanocomposite, en particulier d'un film destiné à l'emballage alimentaire, sont très importants et doivent être déterminées, L'ATG est essentiellement utilisé pour déterminer la stabilité thermique d'un matériau et pour évaluer son comportement de dégradation (Mondal, 2018; Hasan et al., 2020).

Une analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée sur les bionanocomposites préparés, où la perte de masse due à la volatilisation des produits de dégradation a été suivie en fonction de la température. Les courbes thermogravimétriques des biofilms AT et AT/CNC/HE sont présentés à la figure 35. Les caractéristiques thermiques telles que Tonset (température de décomposition initiale) et Tmax (température de décomposition maximale) sont résumées dans le tableau 16. D'après la figure 35, la dégradation thermique de tous les échantillons se déroule en trois étapes :

- La première étape, se situant entre 26 et 145 °C, se caractérise par une perte de poids de 4 à 6,9 %, principalement due à l'évaporation des molécules d'eau, du plastifiant et des HE ;
- La deuxième étape de dégradation thermique, observée entre 120 et 232 °C, entraîne une perte de poids de 7 à 11 %, attribuable à la décomposition de groupes fonctionnels tels que les groupes amine et hydroxyle ;
- La troisième et la dernière étape, appelée étape de décomposition finale, se produit entre 230 jusqu'à 700 °C et correspond aux dégradations les plus complexes de la chaîne moléculaire du polymère, Cela s'accompagne d'une perte de poids de 66 à 82%.

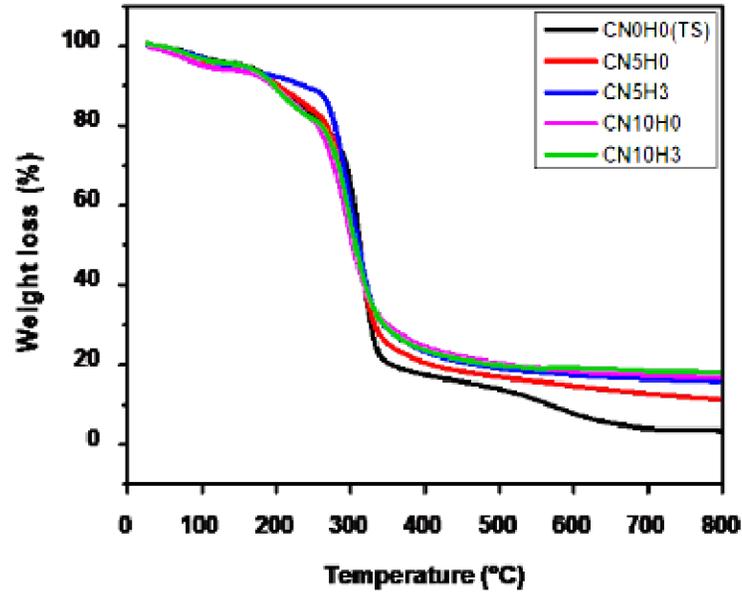


Figure 35 : ATG de biofilms testés avec différents teneurs en CNC et HE.

Selon Hoover (2010), une humidité élevée dans les matériaux biocomposites est due au fait que l'eau se diffuse plus facilement en raison des liaisons hydrogène dans les structures unitaires glycosilaires. D'autre part, un événement principal a été observé entre 339°C et 345°C, correspondant à la dégradation thermique des anneaux d'anhydroglucose de l'amylose et de l'amylopectine.

La deuxième et la troisième étape de la dégradation thermique sont critiques puisque c'est à ces stades que la structure moléculaire du polymère commence à changer. En fait, à ces stades, la décomposition des groupes fonctionnels dégrade la structure moléculaire du film polymère (Hasan et al., 2020).

Également, les résultats montrent que le film témoin (CN0H0) présente une stabilité thermique supérieure, avec une température de décomposition initiale ( $T_{onset}$ ) élevée à 231,2 °C. L'ajout de CNC diminue cette stabilité, abaissant  $T_{onset}$  jusqu'à 214,7 °C pour CN10H0. Cependant, les HE atténuent en partie cet effet, comme le montre le composite CN10H3, qui atteint un  $T_{onset}$  de 229,3 °C. Concernant la température de décomposition maximale ( $T_{max}$ ), le film CN0H0 affiche la valeur la plus élevée à 313,6 °C, tandis que l'ajout de nanocellulose réduit cette température, ce qui entraîne une dégradation plus rapide. Les HE ont un effet limité sur  $T_{max}$ . Par

ailleurs, la quantité de résidus à 700 °C augmente avec l'ajout de nanocellulose (jusqu'à 16,9 % pour CN10H0) et d'avantage avec les huiles essentielles (jusqu'à 17,2 % pour CN10H3), indiquant une plus grande proportion de matière non volatile.

La CNC est généralement moins stable thermiquement que d'autres polymères naturels. **Mondal (2018)** a noté que l'ajout de nanocellulose à la matrice polymère naturelle du PLA augmente d'abord la température de dégradation thermique, mais cette température diminue ensuite à mesure que la concentration de nanocellulose augmente. Cette diminution des propriétés thermiques à des concentrations élevées de nanocellulose est attribuée à une forte agglomération des matériaux dans la structure polymère. De plus, une forte teneur en oxygène dans la nanocellulose peut réduire la stabilité thermique du composite. **Araya et al. (2021)** ont indiqué que les groupes sulfatés attachés aux nanocristaux de cellulose (CNC) lors de l'extraction par l'acide sulfurique peuvent catalyser la dégradation thermique, abaissant ainsi la température de dégradation de la cellulose. En revanche, **Chang et al. (2010)**, ont constaté que l'introduction de nanocellulose (CN) peut améliorer la stabilité thermique, en raison de la meilleure stabilité thermique de la CN par rapport à l'amidon plastifié par glycérol (GPS) et de la bonne interaction entre CN et GPS.

**Tableau 14:** Caractéristiques thermiques des biofilms synthétisés par analyse ATG

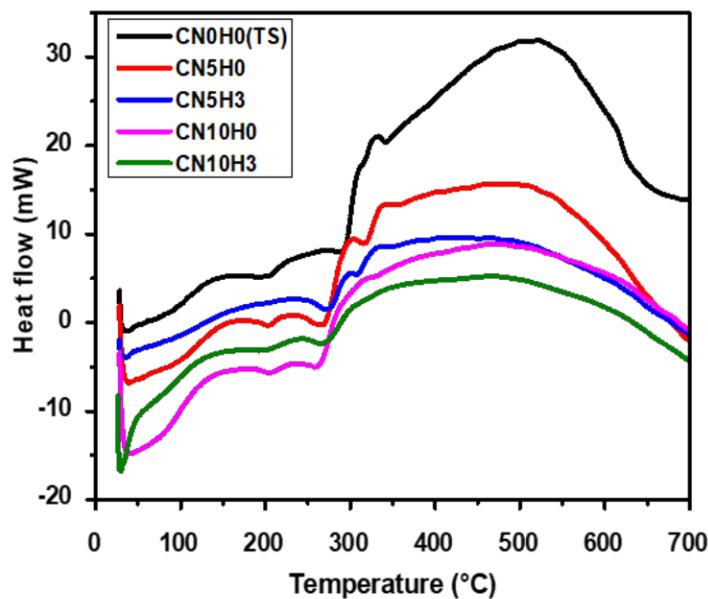
Echantillons	T onset (°C)	T max (°C)	Résidus à 700 °C(%)
CN0H0	231,2	313,6	3,6
CN5H0	219,2	301,2	11,3
CN5H3	218,9	300,2	15,8
CN10H0	214,7	294,9	16,9
CN10H3	229,3	300,1	17,2

### III.2.5.2. Calorimètre différentiel à balayage (DSC)

L'analyse des caractéristiques thermiques des matériaux est importante pour caractériser leur limite de température de traitement et leur application (**El-Wakil et al., 2015**). La DSC est une technique puissante qui permet d'analyser les propriétés thermiques des matériaux en mesurant le

flux thermique. Elle fournit des informations précieuses sur les transitions de phase, les réactions chimiques et d'autres propriétés thermiques essentielles pour le développement et la caractérisation des matériaux. La courbe DSC représente le flux thermique en fonction de la température ou du temps, avec des pictogrammes indiquant les événements thermiques dans l'échantillon, comme la transition vitreuse, la fusion ou la cristallisation (**Ghanbari, Picken et van Esch, 2023**).

Des analyses DSC des composites à base d'amidon, de CNC et de l'HE ont été réalisées pour une plage de température de 25°C à 800 °C. Ces analyses ont été effectuées pour étudier l'énergie de dégradation et pour analyser la structure et l'interaction entre les différents constituants de bionanocomposites, les résultats sont présentés dans la figure 36.



**Figure 36** : DSC de biofilms synthétisés avec différentes teneurs en CNC et HE.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour évaluer la Tg des polymères et des composites. Dans les expériences DSC, la température de transition (Tg) est généralement considérée comme le point d'inflexion de l'augmentation de la chaleur spécifique à la transition verre-caoutchouc tandis que la température de fusion Tm a été considérée comme la température maximale de l'endotherme de fusion (**Azizi Samir et al., 2004**). Les valeurs de la température de transition vitreuse (Tg) et la température de fusion (Tm) pour tous les nanocomposites sont indiquées dans le tableau 15.

Les échantillons de film bionanocomposite ont révélé plusieurs pics endothermiques, correspondant aux transitions vitreuses et de fusion. D'après **Acierno *et al.* (2020)**, la nature endothermique des particules dans la courbe DSC indique des réactions de dégradation potentielles telles que la déshydratation et la volatilisation. De fortes images endothermiques sont également le signe de transitions de fusion. **Araya *et al.* (2021)** ont observé des transitions endothermiques primaires autour de 150 à 160°C dues à la fusion cristalline dérivée du processus de rétrogradation que subit l'amidon thermoplastique (TPS).

Selon **Azizi Samir *et al.* (2005)**, le Tg est un paramètre crucial dans les composites CNC chargés en polymère, qui régule une variété de propriétés résultantes du composite, y compris ses caractéristiques thermiques ainsi que le comportement dynamique des chaînes de la matrice et son comportement de gonflement. D'après **Chaichi *et al.* (2017)**, le Tg est un phénomène complexe qui dépend de nombreux facteurs dont les interactions intermoléculaires, le poids moléculaire, la flexibilité de la chaîne, la ramification et la densité de réticulation.

Les résultats des analyses DSC montrent que les variations de la température de transition vitreuse (Tg) et de la température de fusion (Tm) avec l'augmentation de la concentration en CNC et en HE ne sont globalement pas très importantes, mais révèlent des tendances. L'augmentation de la concentration en CNC entraîne une légère hausse de la Tg, de 36,7 °C à 39,5 °C, indiquant une rigidité accrue. Cependant, l'ajout d'huiles essentielles réduit légèrement la Tg, comme observé dans CN10H3 (35,03°C), suggérant une flexibilité supplémentaire.

Le même résultat a été rapporté par **El-Wakil *et al.* (2015)**, qui n'ont pas observé d'effet significatif de la concentration de CNC sur la Tg du WG (gluten de blé). De même, plusieurs auteurs n'ont pas signalé de changements significatifs dans la Tg des nanocomposites renforcés par CNC tel que **Azizi Samir *et al.* (2004)** et **Lu, Wang and Drzal (2008)**. Selon **El-Wakil *et al.* (2015)**, cela signifie que l'incorporation de CNC n'a pas eu d'effet sur la mobilité moléculaire des chaînes de matrice amorphe. Cependant **Ilyas *et al.* (2019)**, ont rapporté que l'ajout de nanocellulose augmente les interactions entre les nano-charges cellulose nanofibrillée de palme de sucre (SP-NFCs) et la matrice amidon de palme de sucre plastifié (PSPS), éliminant ainsi les interactions entre les molécules PSPS. La matrice PSPS a montré un Tg autour de 37,91 °C, avec

l'augmentation de la charge nanométrique SP-NFC de 0 % à 1,0 % en poids, le Tg augmente à une température plus élevée de 37,91 °C à 49,15 °C.

En ce qui concerne la T<sub>m</sub>, une augmentation de la CNC entraîne une diminution de la température de 290 °C à 265,1 °C, probablement en raison d'une perturbation de la cristallinité. Toutefois, l'ajout des HE modère légèrement cette baisse. De manière générale, tout comme pour la Tg, l'incorporation de CNC dans la matrice polymère d'amidon n'a pas significativement modifié la T<sub>m</sub> des films nanocomposites. En fait, la T<sub>m</sub> reste globalement indépendante de l'ajout de nanocellulose (figure34), indiquant que la présence de CNC n'affecte pas de manière notable la température de fusion du matériau.

Cette observation est en accord avec les résultats de **(Mandal et Chakrabarty, 2015)** qui ont étudié l'effet de renforcement de la CNC sur le composite poly alcool vinylique/polyacrylamide filme. Les mêmes résultats ont été obtenus par **Chaichi et al. (2017)** avec l'ajout de 5 et 7 % de CNC à la matrice de pectine.

**Souza et al. (2021)** ont rapporté que l'ajout des huiles essentielles modifie légèrement les valeurs de T<sub>m</sub>, ce qui suggère que les HE peuvent influencer le processus de rétrogradation en interagissant avec les différents composants du mélange. Cette interaction serait due aux polyphénols des HE qui interagissent avec les chaînes d'amylopectine, modifiant ainsi les forces de couplage entre la matrice amorphe et les cristallites, ce qui réduit la cristallinité des films à base d'amidon. En revanche, pour les films de PLA contenant des HE, **Yahyaoui (2020)**, n'a constaté aucun changement significatif des températures de fusion (T<sub>m</sub>). Cependant, il a observé une légère diminution de la température de cristallisation (T<sub>c</sub>) et une augmentation de la cristallinité pour les films contenant 5 % d'HE.

**Tableau 15:** Caractéristiques thermiques de biofilms synthétisés par analyse DSC

Echantillons	Tg (°C)	Tm (°C)
CN0H0 (TS)	36,7	290
CN5H0	38,8	267,8
CN5H3	36,3	271,4
CN10H0	39,5	265,1
CN10H3	35,03	269,6

### III.2.6. Propriétés optiques

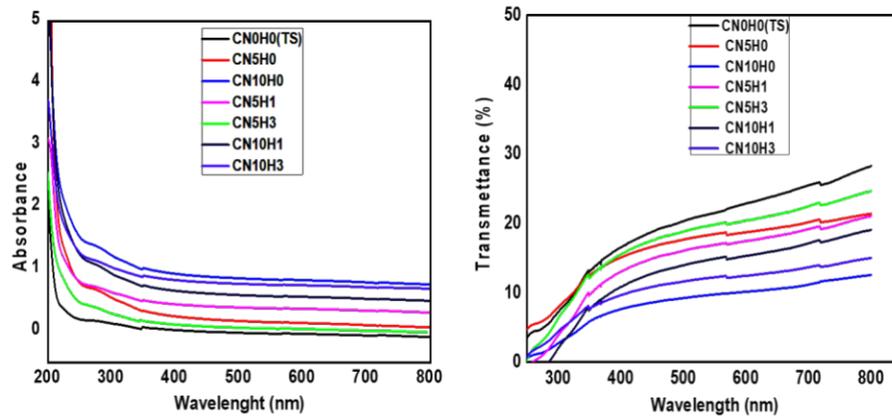
Les propriétés optiques telles que l'absorbance et la transmittance de la lumière UV-vis, la transparence et la couleur des films bionanocomposites ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-vis.

Les propriétés optiques des films sont un attribut important qui influe sur leur apparence, leur qualité marchande et leur aptitude à être utilisés dans diverses applications (Muralidharan *et al.*, 2020). Les propriétés de blocage des UV du film sont très bénéfiques en termes de prévention des aliments emballés contre les réactions phytochimiques causées par la lumière UV (Sharma *et al.*, 2020).

#### III.2.6.1. Absorbance et transmittance UV-vis

Les spectres d'absorbance et de transmittance UV-vis des films bionanocomposites sont présentés à la figure 37. Une diminution de l'absorbance de tous les films a été enregistrée avec l'augmentation de la longueur d'onde. En outre, lorsque les CNC ont été ajoutés, tous les films bionanocomposites étudiés ont conservé le même niveau d'absorbance que le film témoin (CN0H0). Les films étudiés ont des transmittances optiques dans le spectre de la lumière visible allant de 10% à 35%. Dont le film d'amidon plastifié (CN0H0) a montré un niveau le plus élevé par rapport aux autres films.

Ces résultats sont en accord avec l'observation de **Silva-Weiss *et al.* (2014)** et **El Miri *et al.* (2015)**, pour le film de mélange amidon thermoplastique renforcé par carboxyméthyl cellulose et CNC (ST/CMC/CNC). Selon **El Miri *et al.* (2015)**, le niveau d'absorbance et de transmittance n'est pas largement affecté par l'ajout de CNC, sa présence dans les films bio-nanocomposites est responsable de la diffusion et/ou de l'absorption de la lumière et de l'augmentation du niveau d'absorbance des films, ce qui indique que les CNC étaient bien dispersées à l'échelle nanométrique dans la matrice. **Hietala, Mathew and Oksman (2013)** ont également montré que la réduction de la transmission de la lumière des films préparés, indiquant que la dispersion du CNC n'était pas homogène dans les films composites.



**Figure 37 :** Absorbance et transmittance en UV-Vis de biofilms avec différentes concentrations de CNC et HE

### III.2.6.2. Transparence et apparence

La transparence étant une caractéristique importante pour les matériaux d'emballage alimentaire et de nombreuses tentatives ont été menées pour surmonter les inconvénients des emballages opaques. L'apparence des emballages alimentaires est cruciale pour son attrait (**Adel *et al.*, 2019**). En effet, une bonne transparence pour les films bio-nanocomposites est une propriété importante requise pour les applications d'emballage (**El Miri *et al.*, 2015**).

La transparence optique du film AT et des bionanocomposites a été évaluée en mesurant la transmittance des films dans le domaine visible, plus précisément à une longueur d'onde de 600 nm. Cette méthode permet de quantifier la quantité de lumière visible traversant les films, ce qui

est un indicateur clé de leur transparence. Par ailleurs, l'apparence des films bioplastiques a été examinée par des observations visuelles, offrant ainsi une évaluation qualitative de leurs caractéristiques optiques.

Les résultats présentés dans le tableau 16 indiquent que les biofilms contenant les CNC ont montré une légère variation dans les valeurs de transparence, suggérant que l'ajout de CNC n'a pas d'effet significatif sur la clarté ou la translucidité globale des films. Cette conclusion est soutenue par les images figurant dans le tableau 18, qui montrent que les biofilms synthétisés conservent un aspect homogène et transparent.

Les films bionanocomposites, même après l'ajout de CNC, apparaissent visuellement uniformes, avec une bonne distribution de la lumière traversant les matériaux. Les mêmes observations ont été trouvées par **El Miri *et al.* (2015)**. Les films fabriqués par **Muralidharan *et al.* (2020)** ont montré également une tendance similaire lorsqu'une concentration accrue CMC (cellulose microcristal) a été ajoutée au système.

D'après **Hietala, Mathew and Oksman (2013)** et **Fourati *et al.* (2020)**, la propriété optique en général et la transparence d'un nanocomposite est contrôlée par la taille des éléments dispersés dans la matrice hôte, elle peut être utilisée comme mesure indirecte de la taille et de la dispersion des nanofibres de cellulose dans la matrice. Toute agrégation de nanoparticules au cours du traitement et la présence de particules dont la taille n'est pas à l'échelle nanométrique ou bien dépasse 40 nm (correspondant à 1/10 de la longueur d'onde dans le domaine visible), entraînent une forte diffusion de la lumière et une réduction de la transparence du matériau.

En revanche, les biofilms contenant l'huile essentielle de basilic ont affiché une diminution plus marquée dans leurs valeurs de transparence par rapport au film témoin. Ces changements indiquent que l'ajout de l'HE de basilic influence davantage la manière dont la lumière traverse les films. Cependant, il est important de noter que ces variations, bien que perceptibles, n'ont pas d'effet négatif sur l'aspect général des biofilms, comme le confirment les images présentées dans le tableau 18, qui illustrent visuellement ces différences tout en maintenant une apparence satisfaisante.

Cette modification des propriétés optiques peut être attribuée aux caractéristiques spécifiques de l'HE de basilic, telles que leur indice de réfraction, leur dispersion dans la matrice polymérique, ou encore leur interaction avec les composants du film. L'huile essentielle de basilic peut affecter la structure microscopique du film, provoquant ainsi une diffusion de la lumière plus importante ou modifiant la couleur perçue, ce qui explique les variations observées dans les valeurs de transparence. La baisse de transparence pourrait être également attribuée à une augmentation de la teneur en solides dans le mélange de bioplastiques, ce qui pourrait disperser la lumière de manière plus diffuse à travers le film. Ces observations sont en accord avec les résultats de **Yahyaoui (2020)**, qui a également constaté que l'incorporation des huiles essentielles dans une matrice de PLA ou d'amidon change leur transparence, sans affecter visuellement l'apparence des films. Cela suggère que, bien que les huiles essentielles puissent influencer certaines propriétés optiques des films, leur impact sur l'aspect général reste minime.

**Tableau 16:** Apparence et transparence de biofilms synthétisés avec différentes teneurs de CNC et HE

Biofilms	CN0H0(AT)	CN5H0	CN10H0	CN5H1	CN5H3	CN10H1	CN10H3
<b>Apparence</b>							
<b>Transparence</b>	36,58 <sup>a</sup> ±0,01	35,88 <sup>a</sup> ±0,22	34,48 <sup>a</sup> ±1,02	32,63 <sup>b</sup> ±0,06	31,42 <sup>b</sup> ±0,02	30,73 <sup>b</sup> ±0,46	29,28 <sup>b</sup> ±0,48

a et b indiquent que les moyennes dans une même colonne avec des lettres identiques ne présentent pas de différence significative.

Les analyses statistiques réalisées à l'aide du test ANOVA confirment ces observations. Elles révèlent une différence statistiquement significative entre le film témoin et les films contenant l'HE, indiquant que l'impact de l'ajout de l'HE sur la transparence est mesurable et non dû au hasard. En revanche, aucune différence statistiquement significative n'a été observée entre les films

chargés par CNC et le film témoin. Cela signifie que les modifications apportées par l'ajout de CNC sont minimales et n'affectent pas de manière significative les propriétés optiques des films.

### III.2.6.3. Couleur

La couleur des films est un facteur important pour l'acceptation par le consommateur. Le tableau 20 présente les paramètres de couleur mesurés, notamment L (luminosité ou clarté), a (vert-rouge), b (bleu-jaune) et  $\Delta E$  (différence de couleur totale) des films composites.

**Tableau 17:** Résultats de couleur de biofilms synthétisés avec différents teneurs en CNC et HE

Echantillons	Couleur			
	L	a	b	$\Delta E$
<b>CN0H0</b>	83,51 ± 0,086 <sup>a</sup>	-4,59 ± 0,14 <sup>a</sup>	3,31 ± 0,15 <sup>a</sup>	<b>0</b> <sup>a</sup>
<b>CN5H0</b>	83,39 ± 0,65 <sup>a</sup>	-4,03 ± 0,11 <sup>b</sup>	4,12 ± 0,15 <sup>b</sup>	0,417 ± 0,08 <sup>b</sup>
<b>CN10H0</b>	83,49 ± 0,28 <sup>a</sup>	-4,03 ± 0,04 <sup>b</sup>	4,17 ± 0,11 <sup>b</sup>	0,534 ± 0,02 <sup>b</sup>
<b>CN5H1</b>	83,44 ± 0,24 <sup>a</sup>	-3,95 ± 0,05 <sup>b</sup>	4,07 ± 0,08 <sup>b</sup>	0,460 ± 0,03 <sup>b</sup>
<b>CN5H3</b>	83,4 ± 0,24 <sup>a</sup>	-4,16 ± 0,14 <sup>b</sup>	4,23 ± 0,05 <sup>b</sup>	0,642 ± 0,02 <sup>b</sup>
<b>CN10H1</b>	83,42 ± 0,60 <sup>a</sup>	-4,05 ± 0,33 <sup>b</sup>	4,13 ± 0,26 <sup>b</sup>	0,536 ± 0,02 <sup>b</sup>
<b>CN10H3</b>	83,36 ± 0,05 <sup>a</sup>	-4,12 ± 0,15 <sup>b</sup>	4,37 ± 0,17 <sup>b</sup>	0,755 ± 0,03 <sup>b</sup>

a et b indiquent que les moyennes dans une même colonne avec des lettres identiques ne présentent pas de différence significative.

Selon les résultats présentés dans le tableau 17, la valeur L, qui correspond à la luminosité, reste relativement constante. De même, la valeur  $\Delta E$ , qui mesure la différence globale de couleur, ne présente pas de variation importante. En revanche, les valeurs a\* et b\* ont montré une légère augmentation par rapport au film témoin, ce qui indique des variations subtiles dans la teinte des films. Les analyses statistiques indiquent qu'il n'y a pas de différence significative entre tous les biofilms pour la valeur L. Toutefois, ces analyses révèlent une différence significative entre le film témoin (CN0H0) et les autres films pour les valeurs de a\*, b\* et  $\Delta E$ . Cependant, aucune différence

significative n'a été observée entre les films incorporant différentes concentrations de CNC et de l'HE.

La valeur  $\Delta E$  est une mesure quantitative de la distance entre deux couleurs dans l'espace de couleur CIELAB. Lorsque la valeur de  $\Delta E$  est proche de zéro, cela signifie que la différence de couleur entre les deux échantillons à comparés est négligeable et indétectable à l'œil nu. Dans notre étude la valeur de  $\Delta E$  est inférieure à un ( $<1$ ), cela suggère que la modification de la composition des films n'a pas causé de changement perceptible en termes de couleur globale.

La valeur  $a^*$  représente la teinte sur l'axe vert-rouge, où une valeur négative de  $a^*$  correspond à des tons verts, tandis qu'une valeur positive suggère des tons rouges, dans notre cas, l'augmentation légère des valeurs  $a^*$  implique que les films peuvent avoir acquis une nuance légèrement plus rouge par rapport au film témoin. De même, la valeur  $b^*$  indique la teinte sur l'axe bleu-jaune, avec une valeur positive de  $b^*$  représentant des tons jaunes, et une valeur négative indiquant des tons bleus. L'augmentation légère des valeurs de  $b^*$  suggère que les films ont également tendance vers des nuances légèrement plus jaunes. Ces changements dans les valeurs  $a^*$  et  $b^*$  pourraient être dus aux propriétés optiques intrinsèques de l'huiles essentielle ou des nanocristaux de cellulose ajoutés, ou à leur interaction avec la matrice polymérique des films.

Ces résultats montrent que, bien que les modifications apportées aux films par l'ajout de CNC et d'HEB n'affectent pas de manière significative leur luminosité ou leur apparence globale, elles influencent légèrement certaines composantes de la teinte, rendant les films un peu plus rouges et jaunes que le film témoin.

**Coelho et al. (2020)** ont obtenu des résultats similaires à ceux de notre étude, en n'observant aucune différence significative dans les valeurs de  $L^*$  et  $\Delta E$  après l'incorporation de différentes concentrations de CNC. Toutefois, Ils ont constaté que les valeurs de  $a^*$  ont diminué et les valeurs de  $b^*$  ont augmenté avec l'ajout de 5 % et 10 % de CNC, entraînant une teinte jaunâtre.

Cependant **Oun et Rhim (2015)** ont constaté que les valeurs  $L$  (clarté) et  $a$  (vert/rougeur) des films ont diminué tandis que les valeurs  $b$  (bleu/laideur) ont augmenté et, par conséquent, la différence de couleur totale ( $\Delta E$ ) s'est accrue avec l'augmentation de la teneur en CMC/CNF. Un

comportement similaire des propriétés optiques des films d'agar a été rapporté par **Shankar et Rhim, 2016**) qui ont montré que l'incorporation de CNC (0-5%) en tant que matériau de renforcement avait un effet significatif sur la couleur des films. Des recherches antérieures menées par **Sharma, Barkauskaite et Jaiswal (2020)**, sur l'incorporation des huiles essentielles de clou de girofle et de thym dans les biocomposites, ont également constaté un changement de couleur vers le jaune et une diminution de la transparence. Avec des valeurs plus élevées de jaune (b) et une réduction du vert (a). Selon **Sharma, Barkauskaite et Jaiswal (2020)**, cela pourrait être attribué aux éléments colorés, tels que les composés phénoliques présents dans les huiles utilisées, ainsi qu'à la structure hétérogène du film.

En somme les CNC et l'HE de basilic influencent différemment les propriétés optiques des bionanocomposites. Les CNC, lorsqu'ils sont bien dispersés, tendent à maintenir la transparence et la clarté des films, avec des effets minimes sur la transparence et la couleur. L'HE, en revanche, a tendance à provoquer des variations plus importantes dans la transparence et la couleur des films, en raison de ses propriétés spécifiques et de son interaction avec la matrice polymérique. Ces différences doivent être prises en compte lors de la conception de bionanocomposites pour des applications spécifiques où les propriétés optiques, telles que la transparence et la couleur, sont des critères importants.

### III.2.7. Activités antibactériennes

Des agents antimicrobiens peuvent être incorporés dans les films bioplastique pour assurer la stabilité microbiologique, car les films peuvent être utilisés comme supports pour une variété d'additifs afin de prolonger la durée de conservation des produits et de réduire la croissance microbienne sur les surfaces alimentaires (**Araya et al., 2021**). Les substances antimicrobiennes naturelles, telles que les huiles essentielles et les extraits de plantes peuvent être inclus dans les matériaux d'emballage biodégradables. Ces substances antimicrobiennes peuvent rester dans les matériaux d'emballage ou se diffuser dans les aliments au cours du stockage (**Sani et al., 2021**). L'existence d'un agent antimicrobien dans un produit d'emballage est plus importante que l'ajout d'un agent antimicrobien directement sur l'aliment, le fait que le produit recouvert qui contient un agent antimicrobien ne puisse pas se diffuser dans l'aliment et puisse être jeté après son utilisation (**Uddin et al., 2019**).

Une évaluation quantitative de l'activité antimicrobienne a été menée sur les bionanocomposites contenant différentes concentrations d'huiles de basilic, comparés au film témoin (CN0H0). Ces tests ont été effectués contre des bactéries Gram-positives (*S. aureus*) et Gram-négatives (*E. coli*).

Les résultats ont montré que tous les films biocomposites possédaient une activité antibactérienne significative. Cette activité était particulièrement marquée contre *E. coli*. De plus, le pourcentage d'inhibition bactérienne augmentait proportionnellement à la concentration en HE de basilic dans les films, comme illustré dans la figure 38.

En ce qui concerne la composition spécifique des films, il a été observé que le film contenant 10% de cellulose nanocristalline (CNC) présentait une réduction significative de la croissance bactérienne par rapport à celui contenant 5% de CNC. Cette différence pourrait être attribuée à l'activité antimicrobienne propre à la CNC, qui pourrait potentialiser l'effet des huiles essentielles présentes dans le biocomposite. En somme, l'ajout de CNC, en combinaison avec l'huile essentielle, semble renforcer l'efficacité antibactérienne du matériau, faisant de ces films des candidats prometteurs pour des applications dans des domaines nécessitant des propriétés antimicrobiennes améliorées, comme l'emballage alimentaire.

**Adel et al. (2019)** ont également observé une activité antibactérienne prometteuse contre *S. aureus*, et *E. coli*. Les tests ont été réalisés sur des films à base de chitosane (CS), comprenant des films de chitosane modifiés avec de la  $\beta$ -cyclodextrine citratée (CS/ $\beta$ -CDcit), ainsi que des films intégrant à la fois de la  $\beta$ -cyclodextrine citratée et des nanocristaux d'oxyde de zinc (CS/ $\beta$ -CDcit/ONC).

Selon **Pagno et al. (2015)**, les nanocomposites ont montré une forte activité antibactérienne contre *E. coli* et *S. aureus* avec des pourcentages d'inhibition importante.

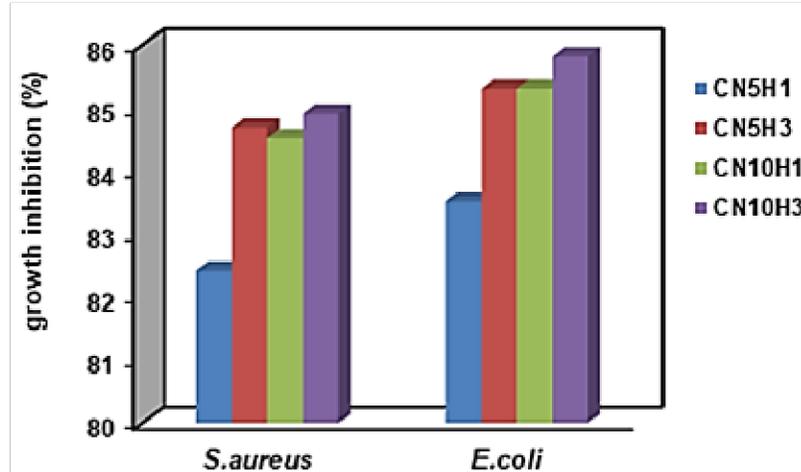


Figure 38 : Evaluation de l'inhibition bactérienne de bionanocomposites testée

### III.2.8. La biodégradabilité

La biodégradabilité désigne la capacité d'un matériau à être dégradé par un agent biologique, se référant à la reconnaissance générale que les liaisons chimiques du matériau peuvent être décomposées par des micro-organismes et des enzymes dans la biosphère (**Luckachan and Pillai, 2011; Pischedda, Tosin et Degli-Innocenti, 2019**).

Les tests de biodégradation sont réalisés afin de ne pas entraver la croissance des micro-organismes. L'objectif des tests de biodégradation est de quantifier la biodégradation dans des conditions idéales, afin de confirmer la biodégradabilité inhérente du matériau plastique dans des conditions adéquates (matière organique, activité hydrique suffisante, température optimale, échange gazeux idéal, etc.) (**Pischedda, Tosin et Degli-Innocenti, 2019**).

Pour évaluer l'applicabilité du bioplastique, la dégradation des biofilms préparés a été réalisée par un test d'enfouissement dans le sol et dans l'eau, les échantillons étant contrôlés sur la base de la perte de poids et par analyse des images, à des intervalles de temps particuliers :

### III.2.8.1. Mesure de la perte de masse

La biodégradabilité des composites avec diverses teneurs en CNC et en huiles essentielles (HE) a été évaluée en mesurant la variation de masse des échantillons au cours de leur enfouissement dans le sol et dans l'eau.

Les résultats, présentés dans la figure 39, montrent qu'une perte de masse significative survient dès les premiers jours d'incubation pour tous les échantillons, renforcés ou non, ce qui indique un démarrage rapide du processus de biodégradation. Durant les dix premiers jours, le profil de dégradation reste similaire entre les échantillons, probablement en raison de la composition uniforme des matériaux de base et des conditions constantes d'incubation. Toutefois, une divergence apparaît après cette période initiale : le film non chargé (CN0H0) montre une accélération de sa dégradation au cours des 30 jours suivants, surpassant celle des films renforcés par des nanocomposites. Ce ralentissement de la biodégradation des films chargés de CNC est corroboré par les travaux de **Boudjma (2016)** et de **Muralidharan *et al.*(2020)**. Après 40 jours, la perte de masse s'accroît, atteignant plus de 70 % après 60 jours, bien que le processus ralentisse ensuite, probablement en raison de l'épuisement des composants les plus facilement dégradables.

Par ailleurs, **Bangar et Whiteside (2021)**, indiquent que l'incorporation de CNC peut accroître l'hydrophilie du polymère, rendant ainsi la matrice plus poreuse et favorisant sa dégradation. En effet, cette porosité facilite l'infiltration des micro-organismes, tels que les bactéries anaérobies, les bactéries aérobies et les champignons, qui accélèrent la biodégradation en utilisant les CNC comme source d'énergie.

Cependant, les analyses statistiques effectuées par le test ANOVA révèlent qu'il n'existe aucune différence significative entre les biofilms testés en termes de biodégradation pendant les 60 jours d'incubation ( $P > 0,05$ ). De plus, la concentration en CNC et en HE ne semble pas affecter significativement la vitesse de dégradation.

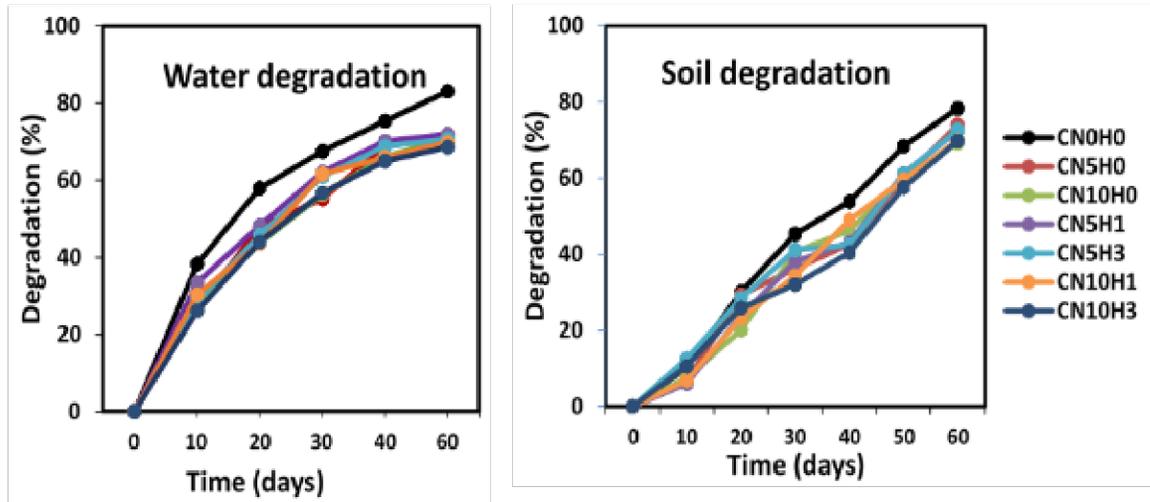


Figure 39 : Biodégradation de biofilms testés par mesure de la perte de masse en fonction de temps

### III.2.8.2. Analyse d'image

L'analyse d'images se concentre sur les changements de couleur et de forme des échantillons, qui sont des indicateurs visuels clés de la biodégradation. Ces changements sont généralement associés à une augmentation de l'activité microbienne. La décoloration ou les variations de couleur indiquent la composition chimique, tandis que les changements de forme, comme les ondulations ou les fissures, révèlent une dégradation structurelle (Boudjma, 2016).

Les résultats illustrés dans les figures 40 et 41 montrent clairement que la surface globale des films s'est rétrécie au fil du temps, offrant un indicateur visuel supplémentaire de leur dégradation. Ce rétrécissement peut être attribué à la perte de matière due à la biodégradation, où les composants du film sont progressivement décomposés par les micro-organismes. Le rétrécissement de la surface peut également indiquer un affaiblissement de la structure interne des films, provoquant un effondrement ou une contraction visible.

Cependant, il est important de souligner que l'analyse d'images ne prend pas toujours en compte tous les aspects de la dégradation, en particulier la surface des échantillons. Si les changements de couleur et de forme sont des indicateurs précieux, les détails microscopiques de la surface peuvent fournir des informations cruciales sur l'état de dégradation. Compléter l'analyse

d'images par d'autres techniques telles que la microscopie électronique ou l'analyse de la rugosité de la surface permet une évaluation plus complète de la biodégradation.

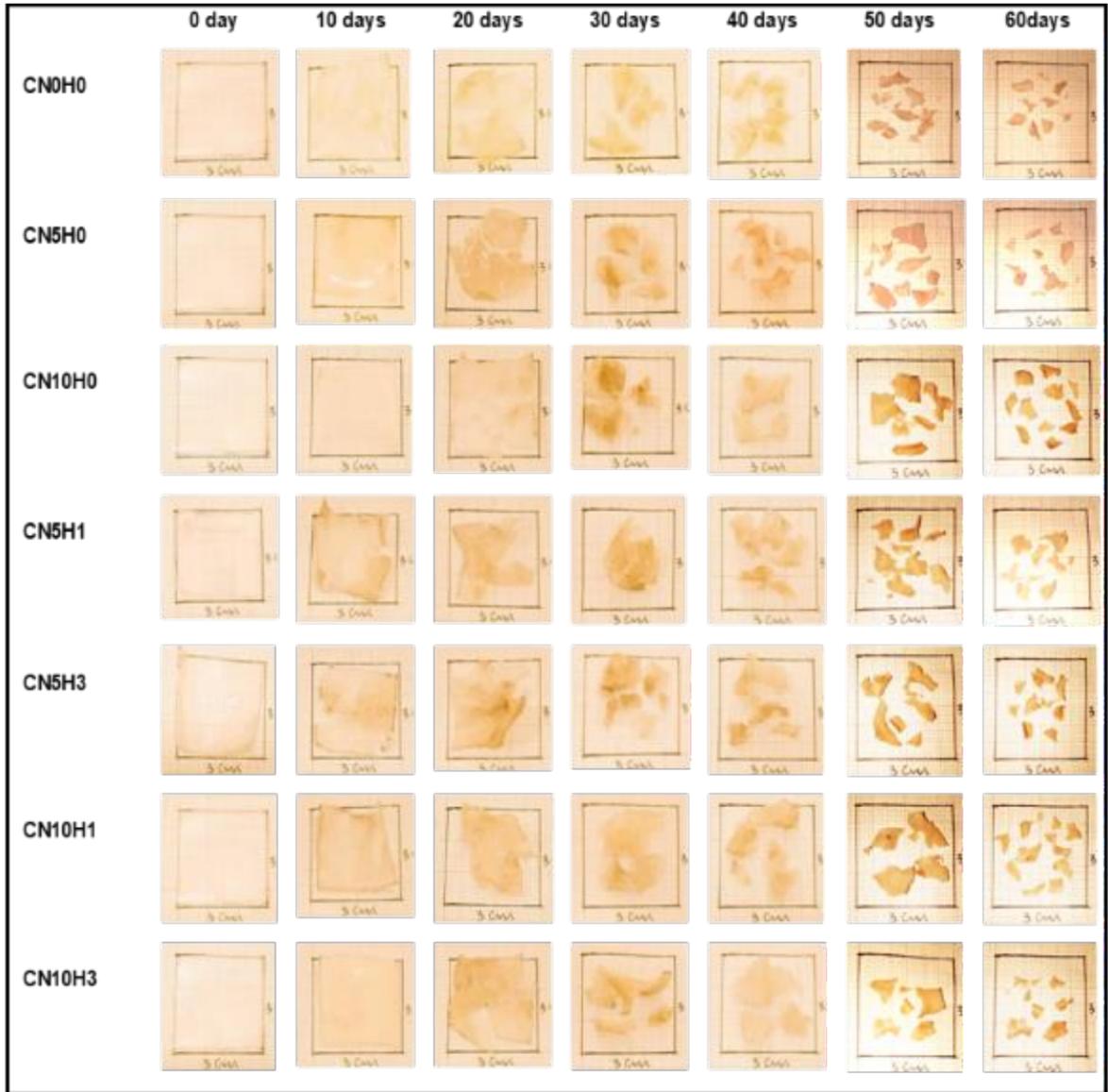


Figure 40 : Biodégradation de biofilms testée dans le sol par analyse d'image

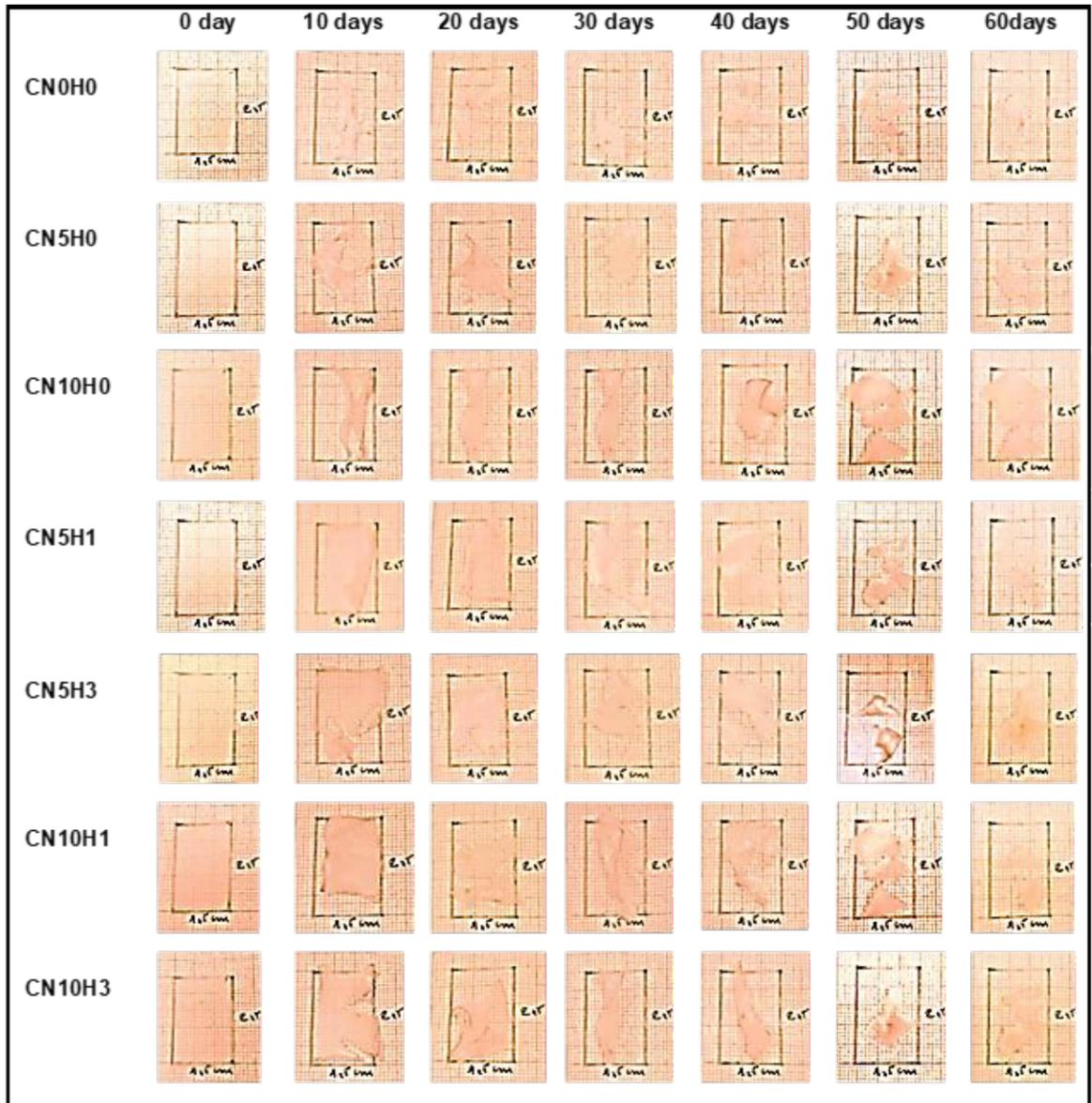


Figure 41 : Biodégradation de biofilms testée dans l'eau, par analyse d'image

---

---

# **Conclusion et perspectives**

---

---

### Conclusion et perspectives

L'étude a mis en lumière le potentiel des emballages actifs biodégradables à base d'amidon de maïs thermoplastique (AT), renforcés par de la cellulose nanocristalline (CNC) et enrichis en huile essentielle (HE), comme une alternative écologique aux plastiques conventionnels dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Une première étape a consisté à une étude préliminaire visant à évaluer les performances des extraits : de cellulose (CNC) obtenus à partir de palmes fraîches (PF) et palmes sèches (PS) de palmier dattier, ainsi que des huiles essentielles d'armoise blanche et de basilic.

Les CNC, obtenus par hydrolyse chimique, ont montré des propriétés structurales, morphologique et thermiques prometteuses, avec une stabilité thermique plus élevées pour les palmes sèches. L'analyse des huiles essentielles révèle des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes intéressantes. L'HE de basilic est particulièrement efficace contre *E. coli*, tandis que l'HE de l'armoise blanche est plus efficace contre *K. pneumoniae* et *S. aureus*. En termes d'activité antioxydante, l'HE de basilic surpasse l'HE de l'armoise blanche.

Les films bioplastiques enrichis en nanocellulose de palmes sèches (PS) et en huile essentielle de basilic ont démontré des propriétés améliorées dans plusieurs domaines. L'analyse structurale (FTIR et DRX) indique que l'ajout de CNC et l'HE de basilic n'affecte pas significativement les groupes fonctionnels, bien que la cristallinité de la matrice polymérique reste déterminante pour les performances mécaniques et thermiques. L'analyse WVP montre que, l'ajout de CNC et de HE de basilic modifie fondamentalement les interactions moléculaires au sein de la matrice polymérique, contribuant ainsi à une amélioration de ses propriétés barrières. Sur le plan mécanique, les films renforcés en CNC présentent des propriétés améliorées, tandis que l'impact de l'huile essentielle sur ces aspects est limité. Les propriétés optiques sont influencées différemment : les CNC maintiennent la transparence des films, alors que l'HE modifie la couleur et la transparence en raison de son interaction avec la matrice polymérique.

En termes de morphologie, l'analyse MEB révèle une texture homogène des films, l'ajout de CNC formant des fibres visibles renforçant la structure, sans que l'incorporation de l'huile essentielle

n'affecte la texture des films. Thermiquement, la CNC accélère la dégradation thermique, tandis que les huiles essentielles jouent un rôle limité, augmentant cependant la quantité de résidus non volatils. Les résultats de DSC montrent une rigidité accrue grâce à la CNC, tandis que l'HE apporte une légère flexibilité

L'ajout de CNC et l'HE renforce l'efficacité antibactérienne, avec une inhibition de 83 à 88% contre *E. coli* et de 81 à 85% contre *S. aureus*, rendant ces films prometteurs pour des applications dans l'emballage alimentaire.

De plus les films montrent une biodégradabilité significative, dépassant 70% après 60 jours d'enfouissement en milieu naturel, avec une dégradation plus rapide des films non chargés par rapport aux nanocomposites. La rétraction visuelle des films au fil du temps confirme leur dégradation.

Enfin, les analyses statistiques ont confirmé que l'ajout de CNC et l'HE impacte de manière significative les propriétés des bioplastiques ( $p < 0,05$ ). Toutefois, l'augmentation des concentrations de CNC à 10% et de HEB à 3% n'a pas montré de différence significative par rapport aux concentrations plus faibles ( $p > 0,05$ ).

Cette recherche souligne donc la viabilité de l'utilisation de CNC et de l'huile essentielle dans la fabrication de bioplastiques, contribuant à la valorisation des déchets agricoles tout en répondant aux exigences croissantes d'emballages écologiques et durables. Les résultats ouvrent la voie à de futures investigations sur l'optimisation de ces matériaux pour des applications spécifiques dans le secteur alimentaire.

Les résultats encourageants obtenus dans cette étude ouvrent la voie à plusieurs perspectives de recherche et de développement. Tout d'abord, l'optimisation des formulations pourrait être explorée en testant des sources alternatives de biopolymères ou d'autres types d'huiles essentielles afin de diversifier les propriétés des films en fonction des besoins spécifiques des produits alimentaires à emballer. Ensuite, il serait pertinent d'examiner l'impact de ces bioplastiques dans des conditions de conservation alimentaire réelles, notamment en termes de durée de vie des produits et de stabilité des actifs libérés dans le temps.

Par ailleurs, l'aspect économique de la production de ces bioplastiques devra être évalué pour garantir leur viabilité à grande échelle. Le développement de procédés de production plus économiquement viables, tout en maintenant les performances techniques, est essentiel pour favoriser l'adoption industrielle de ces matériaux.

Enfin, il serait intéressant d'approfondir les études sur la durabilité environnementale des bioplastiques, notamment leur cycle de vie complet, leur impact en fin de vie, et leur contribution potentielle à l'économie circulaire. L'intégration de ces matériaux dans des filières de recyclage ou de compostage pourrait renforcer leur attrait sur le marché, offrant une alternative complète et durable aux plastiques traditionnels dans le secteur agroalimentaire.

---

---

# **Références bibliographiques**

---

---

### Références bibliographiques

1. Abad, M. J., Bedoya, L. M., Apaza, L., & Bermejo, P. (2012). The *Artemisia L.* genus: A review of bioactive essential oils. *Molecules*, 17(3), 2542–2566. <https://doi.org/10.3390/molecules17032542>
2. Abdal-Hay, A., Suardana, N. P. G., Jung, D. Y., Choi, K. S., & Lim, J. K. (2012). Effect of diameters and alkali treatment on the tensile properties of date palm fiber reinforced epoxy composites. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 13(7), 1199–1206. <https://doi.org/10.1007/s12541-012-0159-3>
3. Abdelali, S., Souttou, K., Kacimi-Elhassani, M., Aissaoui, L., & Bendachou, H. (2022). Chemical composition of *Artemisia herba-alba* essential oil and its larvicidal and pupicidal effects against *Culex pipiens* (Diptera; Culicidae). *Actualidades Biológicas*, 45(118), 12. <https://doi.org/10.17533/udea.acbi/v45n118a01>
4. Acierno, F. D., Hamad, W. Y., Michal, C. A., & Maclachlan, M. J. (2020). Thermal Degradation of Cellulose Filaments and Nanocrystals. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00805>
5. Adel, A. M., Ibrahim, A. A., El-Shafei, A. M., & Al-Shemy, M. T. (2019). Inclusion complex of clove oil with chitosan/ $\beta$ -cyclodextrin citrate/oxidized nanocellulose biocomposite for active food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 20(February), 100307. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100307>
6. AFNOR (1986). *Huiles essentielles. Recueil de normes françaises*. Edition Tec&Doc Lavoisier. 2<sup>e</sup> édition.
7. Agustin, M. B., Ahmmad, B., Alonzo, S. M. M., & Patriana, and F. M. (2014). Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(24), 2205–2213. <https://doi.org/10.1177/0731684414558325>
8. Al-Oqla, F. M., & Sapuan, S. M. (2014). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *Journal of Cleaner Production*, 66, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.050>
9. Ali, J. B., Danladi, A., Bukhari, M. M., & Nyakuma, B. B. (2020). Extraction and Characterization of Cellulose Nanofibres and Cellulose Nanocrystals from Sammaz-14 Maize Cobs. *Journal of Natural Fibers*, 00(00), 1–16. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1856279>
10. Amarti, F., Satrani, B., Ghanmi, M., Aafi, A., Farah, A., Aarab, L., El Ajjouri, M., Guedira, A., & Chaouch, A. (2011). Activité antioxydante et composition chimique des huiles essentielles de

- quatre espèces de thym du Maroc. *Acta Botanica Gallica*, 158(4), 513–523. <https://doi.org/10.1080/12538078.2011.10516292>
11. Araya, J., Esquivel, M., Jimenez, G., Navia, D., & Poveda, L. (2021). Antimicrobial activity and physicochemical characterization of thermoplastic films based on bitter cassava starch, nanocellulose and rosemary essential oil. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 1–26. <https://doi.org/10.1177/87560879211023882>
  12. Arroyo, B. J., d'Almeida de Melo, E., Campos, A., Lins, L., Santos, A. P., & Boyano-Orozco, L. C. (2019). Bioactive Compounds and Their Potential Use as Ingredients for Food and Its Application in Food Packaging. In *Bioactive Compounds: Health Benefits and Potential Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814774-0.00008-6>
  13. Arserim-Uçar, D. K., Korel, F., Liu, L. S., & Yam, K. L. (2021). Characterization of bacterial cellulose nanocrystals: Effect of acid treatments and neutralization. *Food Chemistry*, 336(June 2020), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127597>
  14. Asdadi, A. *et al.* (2020) ‘Chemical characterization of essential oil of *Artemisia herba-alba* asso and his possible potential against covid-19’, *Journal Of Analytical Sciences And Applied Biotechnology*, 2(2), pp. 67–72. <https://doi.org/10.48402/IMIST.PRSM/jasab-v2i2.21589>
  15. Asgher, M., Qamar, S. A., Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2020). Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *Food Research International*, 137(June). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109625>
  16. Ashter, S. A. (2016). *Introduction to Bioplastics Engineering*. ELSEVIER. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-04010-5>
  17. Astruc, J. (2018). *Extraction et compatibilisation de nanocristaux de cellulose issus de résidus lignocellulosiques pour le renforcement de biocomposites*. Thèse de Doctorat. Université de Sherbrooke (Québec) Canada..
  18. Astruc, J., Grandbois, M., Laroche, G., Robert, M., & Elkoun, S. (2021). Rod- and sphere-shaped cellulose nanocrystals CNCs type-II derived from *Asclepias syriaca* stem residues: Composition, morphology, and thermal properties. *Canadian Journal of Chemistry*, 99(3), 295–302. <https://doi.org/10.1139/cjc-2020-0371>
  19. Astruc, J., Nagalakshmaiah, M., Laroche, G., Grandbois, M., Elkoun, S., & Robert, M. (2017). Isolation of cellulose-II nanospheres from flax stems and their physical and morphological

- properties. Carbohydrate Polymers, 178, 352–359.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.138>
20. Awad, S., Zhou, Y., Katsou, E., Li, Y., & Fan, M. (2020). A Critical Review on Date Palm Tree (*Phoenix dactylifera* L.) Fibres and Their Uses in Bio-composites. In Waste and Biomass Valorization (Issue 0123456789). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01105-2>
21. Ayu, G. E., Lubis, M., Ginting, M. H. S., & Hayat, N. (2023). Physical Resistance of Corn Starch Based Bioplastic At Various Storage Temperature. Journal of Engineering Science and Technology, 18(1), 235–243.
22. Azeh, Y., Adetitun, D. O., Olatunji, G. A., & Adekola, F. A. (2020). Application of Cellulose Acetate Reinforced Nanocomposite Fluorescence Film as Filter and Bio-Packaging Material with Antibacterial Properties. Annals of Science and Technology, 5(1), 45–55.  
<https://doi.org/10.2478/ast-2020-0006>
23. Azizi, S. M. A. S., Alloin, F., & Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. Biomacromolecules, 6(2), 612–626. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>
24. Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., Sanchez, J. Y., & Dufresne, A. (2004). Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). Polymer, 45(12), 4149–4157.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.094>
25. Baigts-Allende K., Pérez-Alva A., Sandoval-Haro F., Sorroza-Martinize P., Metri-Ojeda C. (2020). Bio-plásticos de polímeros a partir de fuentes renovables. Innotec, 19(19), 97–108.  
<https://doi.org/10.26461/19.09>
26. Baldim, J. L., Fernandes Silveira, J. G., Almeida, A. P., Carvalho, P. L. N., Rosa, W., Schripsema, J., Chagas-Paula, D. A., Soares, M. G., & Luiz, J. H. H. (2018). The synergistic effects of volatile constituents of *Ocimum basilicum* against foodborne pathogens. Industrial Crops and Products, 112(December), 821–829. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.016>
27. Bangar, S. P., & Whiteside, W. S. (2021). Nano-cellulose reinforced starch bio composite films- A review on green composites. International Journal of Biological Macromolecules, 185(July), 849–860. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.017>

28. Bayard, R., & Massardier-nageotte, V. (2022). Plastiques biosourcés et / ou biodégradables en fin de vie - Conditions et conséquences sur leur valorisation dans les filières actuelles de valorisation des déchets. Université de Lyon. France. <https://hal.science/hal-03903324>.
29. Belkhodja, H., Meddah, B., Touil, A. T., & Şekeroğlu, N. (2016). Chemical Composition and Properties of Essential Oil. *World Journal Pharmaceutical Sciences*, 5(9), 108–119. <https://doi.org/10.20959/wjpps20169-7558>
30. Bendahou, A., Kaddami, H., Raihane, M., Habibi, Y., & Dufresne, A. (2009). Matériaux nanocomposites à base de whiskers de cellulose du palmier dattier. *Revue Roumaine de Chimie*, 54(7), 571–575.
31. Benhamou, K. (2015). Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation , propriétés rhéologiques et application nanocomposites To cite this version : HAL Id : tel-01260323. Thèse de Doctorat, l'Université Grenoble Alpes et l'Université Cadi Ayyad Marrakech.
32. Benmakhlouf, Z., Karima Bouassaba, & Rabah Kellab. (2022). Phytochemical Constituents and Anticogulant Activities of *Trigonella Foenum Graecum L.* and *Cinnamomum Cassia L.* Extracts. *South Asian Journal of Experimental Biology*, 12(3), 285–289. [https://doi.org/10.38150/sajeb.12\(3\).p285-289](https://doi.org/10.38150/sajeb.12(3).p285-289)
33. Bereksi, M. S., Hassaine, H., Bekhechi, C., & Abdelouahid, D. E. (2018). Evaluation of antibacterial activity of some medicinal plants extracts commonly used in algerian traditional medicine against some pathogenic bacteria. *Pharmacognosy Journal*, 10(3), 507–512. <https://doi.org/10.5530/pj.2018.3.83>
34. Boccalon, E., & Gorrasi, G. (2022). Functional bioplastics from food residual: Potentiality and safety issues. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21(4), 3177–3204. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12986>
35. Bouaziz, M. (2020). Valorisation des Fibres de Palmier pour des Applications Textiles et Paratextiles. Thèse de Doctorat, Université de Monastir, Tunisie.
36. Boudjma, H. L. (2016). Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Thèse de Doctorat, Université d'Oran 2 (Algérie).
37. Boufi, S., Kaddami, H., & Dufresne, A. (2014). Mechanical performance and transparency of nanocellulose reinforced polymer nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(5), 560–568. <https://doi.org/10.1002/mame.201300232>

38. Bougoutaia, Y., Garnatje, T., Vallès, J., Kaid-Harche, M., Ouhammou, A., Dahia, M., Tlili, A., & Vitales, D. (2021). Phylogeographical and cytogeographical history of *Artemisia herba-Alba* (Asteraceae) in the Iberian Peninsula and North Africa: Mirrored intricate patterns on both sides of the Mediterranean Sea. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 195(4), 588–605. <https://doi.org/10.1093/botlinnean/boaa075>
39. Boukhatem, M. N., Said HAMAIDI, M., Saidi, F., & Hakim, Y. (2010). Extraction, composition et propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle du Géranium Rosat (*Pelargonium graveolens* L.) cultivé dans la plaine de Mitidja (Algérie). *Nature & Technologie*, 7, 37–45.
40. Bourmaud, A., Dhakal, H., Habrant, A., Padovani, J., Siniscalco, D., Ramage, M. H., Beaugrand, J., & Shah, D. U. (2017). Exploring the potential of waste leaf sheath date palm fibres for composite reinforcement through a structural and mechanical analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 103, 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.10.017>
41. Bouzidi, N. (2016). Etude des activités biologiques de l'huile essentielle de l'armoise blanche « *Artemisia herba alba Asso* ». Thèse de Doctorat, Université Mustapha Stambouli De Mascara. Algérie.
42. Bouzidi, N., & Bouahadi, D. (2022). Evaluation of the oxidative stability of sunflower oil flavored with essential oil of *Artemisia herba alba Asso*. *Nature et Technologie*, 26, 14–22. <https://login.libezp2.utar.edu>. <https://search.ebscohost.com> 155098687.
43. Bouzidi, N., & Kemieg, M. (2021). Antioxidant and Antimicrobial Activities of Essential Oil of *Satureja calamintha* ssp. *nepeta* (L.) Briq. from the Northwest of Algeria. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 86(4), 349–356.
44. Brahmi, F., & Kebbouche Gana, S. (2014). Antibacterial Activity and Chemical Composition of *Ammi visnaga* L. Essential Oil Collected from Boumerdes (Algeria) During Three Periods of the Plant Growth. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, 17(6), 1317–1328. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2014.912164>
45. Bribi, N. (2018). Pharmacological activity of aporphinoid alkaloids. A review. *Asian Journal of Botany*, 1(5), 1–6. <https://doi.org/10.63019/ajb.v1i2.467>
46. Brody, A. L., Bugusu, B., Han, J. H., Sand, C. K., & McHugh, T. H. (2008). Innovative food packaging solutions. *Journal of Food Science*, 73(8). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00933.x>

47. Chaichi, M., Hashemi, M., Badii, F., & Mohammadi, A. (2017). Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 157, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.062>
48. Chang, P. R., Jian, R., Zheng, P., Yu, J., & Ma, X. (2010). Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.007>
49. Chebbac, K., Ghneim, H. K., El Moussaoui, A., Bourhia, M., El Barnossi, A., Ouaritini, Z. B., Salamatullah, A. M., Alzahrani, A., Aboul-Soud, M. A. M., Giesy, J. P., & Guemmouh, R. (2022). Antioxidant and Antimicrobial Activities of Chemically-Characterized Essential Oil from *Artemisia aragonensis* Lam. against Drug-Resistant Microbes. *Molecules*, 27(3). <https://doi.org/10.3390/molecules27031136>
50. Chenni, M., Abed, D. El, Rakotomanomana, N., Fernandez, X., & Chemat, and F. (2016). Comparative study of essential oils extracted from egyptian basil leaves (*ocimum basilicum* l.) Using hydro-Distillation and solvent-Free microwave extraction. *Molecules*, 21(1). <https://doi.org/10.3390/molecules21010113>
51. Chihaoui, B., Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Espinach, F. X., Boufi, S., & Delgado-Aguilar, M. (2020). Effect of the fiber treatment on the stiffness of date palm fiber reinforced PP composites: Macro and micromechanical evaluation of the young's modulus. *Polymers*, 12(8), 1–21. <https://doi.org/10.3390/POLYM12081693>
52. Chouana T. (2017). Caractérisation structurale et activités biologiques des polysaccharides d ' *Astragalus gombo bunge*. Thèse de Doctorat, Université Clermont Auvergne, France. Université Kasdi Merbah D'ouargla, Algérie. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600035>.
53. Chukwuma, I. F., Uchendu, N. O., Asomadu, R. O., Ezeorba, W. F. C., & Ezeorba, T. P. C. (2023). African and Holy Basil - a review of ethnobotany, phytochemistry, and toxicity of their essential oil: Current trends and prospects for antimicrobial/anti-parasitic pharmacology. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(7), 104870. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104870>
54. Coelho, C. C. de S., Silva, R. B. S., Carvalho, C. W. P., Rossi, A. L., Teixeira, J. A., Freitas-Silva, O., & Cabral, L. M. C. (2020). Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 1048–1061. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.046>

55. Coles, R., McDowell, D., & Kirwan, M. J. (2003). FOOD PACKAGING TECHNOLOGY. *World*, 3(February 2004), 9–15.
56. Couhert, C. (2007). Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés : production de gaz de synthèse. Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris. France. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00271260>.
57. Criado, P., Hossain, F. M. J., Salmieri, S., & Lacroix, M. (2018). Nanocellulose in Food Packaging Antimicrobial Effectiveness of Biopolymeric. In *Composites Materials for Food Packaging*, (pp. 291–324). Scrivener Publishing LLC.
58. Culsum, N. T. U., Melinda, C., Leman, I., Wibowo, A., & Budhi, Y. W. (2021). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals (CNCs) from industrial denim waste using ammonium persulfate. *Materials Today Communications*, 26(November), 101817. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101817>
59. da Silva, W. M. F., Kringel, D. H., de Souza, E. J. D., da Rosa Zavareze, E., & Dias, A. R. G. (2022). Basil Essential Oil: Methods of Extraction, Chemical Composition, Biological Activities, and Food Applications. *Food and Bioprocess Technology*, 15(1). <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02690-3>
60. Dahlem, M. A., Borsoi, C., Hansen, B., & Catto, A. L. (2019). Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues. *Carbohydrate Polymers*, 218, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.064>
61. Dallel, M. (2013). Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima* L.) : caractérisation physico-chimique de la fibre au fil. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace. France
62. Davidovic, A. S. (2007). Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire. Thèse de Doctorat, Ecole doctorale de l'Université du Sud Toulon-Var. France.
63. Dghaim, R., Hammami, Z., Ghali, R. Al, Smail, L., & Haroun, D. (2021). The mineral composition of date palm fruits (*Phoenix dactylifera* l.) under low to high salinity irrigation. *Molecules*, 26(23), 1–14. <https://doi.org/10.3390/molecules26237361>
64. Dick, M., Costa, T. M. H., Gomaa, A., Subirade, M., Rios, A. D. O., & Flôres, S. H. (2015). Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its

- physicochemical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 130, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.040>
65. Dinçel Kasapoğlu, E., Kahraman, S., & Tornuk, F. (2023). Extraction Optimization and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Apricot Pomace. *Foods*, 12(4), 1–14. <https://doi.org/10.3390/foods12040746>
66. Djebloun, Y., Hecini, M., Djoudi, T., & Guerira, B. (2018). Experimental determination of elastic modulus of elasticity and Poisson's coefficient of date palm tree fiber. *Journal of Natural Fibers*, 16(3), 357–367. <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1423256>
67. Djoudi, T. (2019). *Elaboration Et Caractérisation De Composites Bio-Sourcés À Base De Fibres De Palmier Dattier*. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie.
68. Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16(6), 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>
69. Duraisamy, P., Vinod, A. R., Keerthika, S., & Dhana Rangesh Kumar, V. (2022). Extraction, Characterization, Antimicrobial Activity of Chitosan Extracted From Crab Shell and Preparation of Chitosan-Based Bioplastic Film for Food Packaging. *Journal of Advanced Scientific Research*, 13(01), 263–268. <https://doi.org/10.55218/jasr.202213130>
70. Ekiert, H., Klimek-szczykutowicz, M., Rzepiela, A., Klin, P., & Szopa, A. (2022). *Artemisia Species with High Biological Values as a Potential*. 1–67.
71. El-Naggar, N. E. A., Mohammed, A. B. A., & El-Malkey, S. E. (2023). Bacterial nanocellulose production using Cantaloupe juice, statistical optimization and characterization. *Scientific Reports*, 13(1), 1–25. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26642-9>
72. El-Wakil, N. A., Hassan, E. A., Abou-Zeid, R. E., & Dufresne, A. (2015). Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 124, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.076>
73. EL Harche, S. (2015). *Développement des méthodes déextraction des bioplastiques issues des boues papetières par les liquides ioniques*. Thèse de Doctorat, Université du québec. Canada.
74. El Kacimi, I. (2020). *Plantes Aromatiques et Médicinales et Dérivés : Etat des lieux et Stratégie d'amélioration Cas expérimental : Stabilité de l' Huile Essentielle de Thymus satureioides*. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V de Marocco.

75. El Miri, N., Abdelouahdi, K., Barakat, A., Zahouily, M., Fihri, A., Solhy, A., & El, M. (2015). Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals : Rheology of film-forming solutions , transparency , water vapor barrier and tensile properties of films. 129, 156–167.
76. Espitia, P. J. P., & Otoni, C. G. (2018). Nanotechnology and edible films for food packaging applications. *Bio-Based Materials for Food Packaging: Green and Sustainable Advanced Packaging Materials*, 125–145. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9_6)
77. Fadel, A. (2014). Influence des diverses modifications du Genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastique. Thèse de Magistère, Université Sétif-1- Algérie.
78. Fiorote, J. A., Freire, A. P., Rodrigues, D. de S., Martins, M. A., Andreani, L., & Valadares, L. F. (2019). Preparation of composites from natural rubber and oil palm empty fruit bunch cellulose: Effect of cellulose morphology on properties. *BioResources*, 14(2), 3168–3181. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.3168-3181>
79. Fourati, Y., Magnin, A., Putaux, J. L., & Boufi, S. (2020). One-step processing of plasticized starch/cellulose nanofibrils nanocomposites via twin-screw extrusion of starch and cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 229. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115554>
80. Gabriel, T., Belete, A., Hause, G., Neubert, R. H. H., & Gebre-Mariam, T. (2021). Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Different Lignocellulosic Residues: A Comparative Study. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(9), 2964–2977. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02089-3>
81. Gacem, M. A., Ould El Hadj-Khelil, A., Boudjemaa, B., & Gacem, H. (2020). Phytochemistry, Toxicity and Pharmacology of Pistacia lentiscus, Artemisia herba-alba and Citrullus colocynthis (Issue April). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-38881-2\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-38881-2_3)
82. Ganiari, S., Choulitoudi, E., & Oreopoulou, V. (2017). Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. *Trends in Food Science and Technology*, 68, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.009>
83. Gélinas, L. (2013). Plastiques biosourcés : étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke. Canada.
84. Ghanbari, E., Picken, S. J., & van Esch, J. H. (2023). Analysis of differential scanning calorimetry (DSC): determining the transition temperatures, and enthalpy and heat capacity

- changes in multicomponent systems by analytical model fitting. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148(22), 12393–12409. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12356-1>
85. Ghorri, W., Saba, N., Jawaid, M., & Asim, M. (2018). A review on date palm (phoenix dactylifera) fibers and its polymer composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 368(1), 1–17. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/368/1/012009>
86. Gironès, J., López, J. P., Mutjé, P., Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Vilaseca, F. (2012). Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. *Composites Science and Technology*, 72(7), 858–863. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.02.019>
87. Gond, R. K., Gupta, M. K., & Jawaid, M. (2021). Extraction of nanocellulose from sugarcane bagasse and its characterization for potential applications. *Polymer Composites*, 42(10), 5400–5412. <https://doi.org/10.1002/pc.26232>
88. Gontard, N., Guillard, V., Gaucel, S., Guillaume, C., Gontard, N., Guillard, V., Gaucel, S., & Guillaume, C. (2017). L' emballage alimentaire et l' innovation écologique dans toutes leurs dimensions. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01668195>
89. Gouamid, M. (2015). المساهمة في دراسة تشخيص وتثمين مخلفات نخيل الغرس. Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie.
90. Gourier, C. (2016). Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin. Université de Bretagne Sud. France.
91. Grumezescu, A. M., & Holban, A. M. (2018). Food packaging and preservation Handbook of Food Bioengineering. In Academic Press is an imprint of Elsevier (Vol. 9). [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(96\)81348-3](https://doi.org/10.1016/0924-2244(96)81348-3)
92. Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339>
93. Habibou, H. H., Idrissa, M., Khalid, I., Benjamin, O., & Rabani, A. (2019). Activité Antioxydante des Extraits Méthanoliques de Différents Organes de *Detarium microcarpum* Guill. & Perr. *European Scientific Journal ESJ*, 15(12), 159–171. <https://doi.org/10.19044/esj.2019.v15n12p159>
94. Halip, J. A., Hua, L. S., Ashaari, Z., Tahir, P. M., Chen, L. W., & Uyup, M. K. A. (2019). Effect of treatment on water absorption behavior of natural fiber-reinforced polymer composites. In

- Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00008-4>
95. Han, J. H. (2014). Innovations in Food Packaging. In Elsevier Ltd. (Ed.), Innovations in Food Packaging. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-311632-1.X5031-1>
96. Hasan, M., Rusman, R., Khaldun, I., Ardana, L., Mudatsir, M., & Fansuri, H. (2020). Active edible sugar palm starch-chitosan films carrying extra virgin olive oil: Barrier, thermo-mechanical, antioxidant, and antimicrobial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 766–775. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.076>
97. Helanto, K., Matikainen, L., Talj, R., & Rojas, O. J. (2019). Bio-based polymers for sustainable packaging and biobarriers: A critical review. *BioResources*, 14(2), 4902–4951. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.Helanto>
98. Hermans, H., Hermans, J. J., & Weidinger, A. (1948). Deformation Mechanism of Cellulose. 169(1), 1–9.
99. Hietala, M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2013). Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal*, 49(4), 950–956. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.016>
100. Hoover, R. (2010). The impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(9), 835–847. <https://doi.org/10.1080/10408390903001735>
101. Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 262(November 2020), 0–3. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
102. Hussain, A. I., Anwar, F., Hussain Sherazi, S. T., & Przybylski, R. (2008). Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (*Ocimum basilicum*) essential oils depends on seasonal variations. *Food Chemistry*, 108(3), 986–995. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.12.010>
103. Ilyas, R. A., & Sapuan, S. M. (2020). Biopolymers and Biocomposites: Chemistry and Technology. *Current Analytical Chemistry*, 16(5), 500–503. <https://doi.org/10.2174/157341101605200603095311>
104. Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Ibrahim, R., Abral, H., Ishak, M. R., Zainudin, E. S., Atikah, M. S. N., Mohd Nurazzi, N., Atiqah, A., Ansari, M. N. M., Syafri, E., Asrofi, M., Sari, N. H., &

- Jumaidin, R. (2019). Effect of sugar palm nanofibrillated cellulose concentrations on morphological, mechanical and physical properties of biodegradable films based on agro-waste sugar palm (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr) starch. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 4819–4830. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.028>
105. Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Ibrahim, R., Abral, H., Ishak, M. R., Zainudin, E. S., Atiqah, A., Atikah, M. S. N., Syafri, E., Asrofi, M., & Jumaidin, R. (2019). Thermal, Biodegradability and Water Barrier Properties of Bio-Nanocomposites Based on Plasticised Sugar Palm Starch and Nanofibrillated Celluloses from Sugar Palm Fibres. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 14(2), 234–248. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2020.1951>
106. Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., & Ishak, M. R. (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). *Carbohydrate Polymers*, 181(June 2017), 1038–1051. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.045>
107. Isroi, Cifriadi, A., Panji, T., Wibowo, N. A., & Syamsu, K. (2017). Bioplastic production from cellulose of oil palm empty fruit bunch. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 65(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/65/1/012011>
108. Janani, N., Zare, E. N., Salimi, F., & Makvandi, P. (2020). Antibacterial tragacanth gum-based nanocomposite films carrying ascorbic acid antioxidant for bioactive food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 247(April), 116678. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116678>
109. Jayanthi, P., & Lalitha, P. (2011). Determination of the invitro reducing power of the aqueous extract of *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. *Journal of Pharmacy Research*, 4(11), 4003–4005.
110. Jiménez-Rosado, M., Zarate-Ramírez, L. S., Romero, A., Bengoechea, C., Partal, P., & Guerrero, A. (2019). Bioplastics based on wheat gluten processed by extrusion. *Journal of Cleaner Production*, 239. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117994>
111. Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., & Davoodi, R. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose*, 22(2), 935–969. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>
112. Jonoobi, M., Shafie, M., Shirmohammadli, Y., Ashori, A., Zarea-Hosseinabadi, H., & Mekonnen, T. (2019). A review on date palm tree: Properties, characterization and its potential applications. *Journal of Renewable Materials*, 7(11), 1055–1075. <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.08188>

113. Kargarzadeh, H., Ahmad, I., & Thomas, S. (2017). Handbook of Cellulose Nanocomposites. Wiley-Vch. pp1-890
114. Khlifi, D., Sghaier, R. M., Amouri, S., Laouini, D., Hamdi, M., & Bouajila, J. (2013). Composition and anti-oxidant, anti-cancer and anti-inflammatory activities of Artemisia herba-alba, Ruta chalpensis L. and Peganum harmala L. Food and Chemical Toxicology, 55, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.01.004>
115. Komuraiah, A., Kumar, N. S., & Prasad, B. D. (2014). Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties. Mechanics of Composite Materials, 50(3), 359–376. <https://doi.org/10.1007/s11029-014-9422-2>
116. Kuddus, M. (2021). Bioplastics for Sustainable Development. In Roohi (Ed.), Springer (Roohi). <https://doi.org/10.1007/978-981-16-1823-9>
117. Kusuma, H. S., & Mahfud, M. (2016). Preliminary study: Kinetics of oil extraction from basil (Ocimum basilicum) by microwave-assisted hydrodistillation and solvent-free microwave extraction. South African Journal of Chemical Engineering, 21, 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2016.06.001>
118. Lapointe, R. (2013). Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour l'emballage alimentaire, distinctions subtiles mais significatives. Thèse de Doctorat, Université Sherbrooke Québec. Canada.
119. Li, T., Chen, C., Brozena, A. H., Zhu, J. Y., Xu, L., Driemeier, C., Dai, J., Rojas, O. J., Isogai, A., Wågberg, L., & Hu, L. (2021). Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. Nature, 590(7844), 47–56. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-03167-7>
120. Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D. E., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., Li, S., & Qin, W. (2021). A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. Trends in Food Science and Technology, 112(November 2020), 532–546. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.04.016>
121. López-Chavez, M.C.; Osorio-Revilla, G.; Arellano-Cárdenas, S.; Gallardo-Velazquez, T.; Flores-Valle, S.O.; López-Cortez, M. (2017). Preparation of Starch/Clay/Glycerol Nanocomposite Films and Their Ftir, Xrd, Sem and Mechanical Characterizations. Revista Mexicana De Ingenieria Quimica, 16(3), 793–804.

122. Lu, J., Wang, T., & Drzal, L. T. (2008). Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(5), 738–746. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.02.003>
123. Lu, P., & Hsieh, Y. Lo. (2012). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 564–573. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.022>
124. Lu, S., Ma, T., Hu, X., Zhao, J., Liao, X., Song, Y., & Hu, X. (2022). Facile extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agricultural waste sugarcane straw. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(1), 312–321. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11360>
125. Luchese, C. L., Brum, L. F. W., Piovesana, A., Caetano, K., & Flôres, S. H. (2017). Bioactive compounds incorporation into the production of functional biodegradable films - A review. *Polymers from Renewable Resources*, 8(4), 151–176. <https://doi.org/10.1177/204124791700800402>
126. Luckachan, G. E., & Pillai, C. K. S. (2011). Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(3), 637–676. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0317-1>
127. Ludwicka, K., Kaczmarek, M., & Białkowska, A. (2020). Bacterial nanocellulose—a biobased polymer for active and intelligent food packaging applications: Recent advances and developments. *Polymers*, 12(10), 1–23. <https://doi.org/10.3390/polym12102209>
128. M. Shah, S. Rajhans, H. A. Pandya, & A.U. Mankad. (2021). Bioplastic for future: A review then and now. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 9(2), 056–067. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2021.9.2.0054>
129. Madureira, A. R., Atatoprak, T., Çabuk, D., Sousa, F., Pullar, R. C., & Pintado, M. (2018). Extraction and characterisation of cellulose nanocrystals from pineapple peel. *International Journal of Food Studies*, 7(1), 24–33. <https://doi.org/10.7455/ijfs/7.1.2018.a3>
130. Mahfoudh, A. (2013). Étude De La Production Et De La Caractérisation De Composites Bois-Plastiques. Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec. Canada.
131. Mahmed, A. M., Mohammed, B. H., & Hassen, L. K. (2021). The Role of Packaging Technology in the Food Product. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 761(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/761/1/012116>

132. Mahmood, R., & Nazia Afrin, S. N. J. and Shilpi R. Y. (2014). Isolation and Identification of Cellulose-Degrading Bacteria from Different Types of Samples. *Environmental journals* 9(2), 8–13.
133. Mahmud, S., Hasan, K. M. F., Jahid, M. A., Mohiuddin, K., Zhang, R., & Zhu, J. (2021). Comprehensive review on plant fiber-reinforced polymeric biocomposites. In *Journal of Materials Science* (Vol. 56, Issue 12). Springer US. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05774-9>
134. Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2015). Characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of poly(vinyl alcohol) & polyacrylamide composite films. *Carbohydrate Polymers*, 134, 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.093>
135. Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *Journal of Food Science*, 72(3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>
136. Messinese, E., Pitirollo, O., Grimaldi, M., Milanese, D., Sciancalepore, C., & Cavazza, A. (2023). By-Products as Sustainable Source of Bioactive Compounds for Potential Application in the Field of Food and New Materials for Packaging Development. *Food and Bioprocess Technology*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s11947-023-03158-2>
137. Mighri, H., Hajlaoui, H., Akrou, A., Najjaa, H., & Neffati, M. (2010). Antimicrobial and antioxidant activities of Artemisia herba-alba essential oil cultivated in Tunisian arid zone. *Comptes Rendus Chimie*, 13(3), 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.09.008>
138. Miraj, S., & Kiani, S. (2016). Study of pharmacological effect of Ocimum basilicum: A review. *Der Pharmacia Lettre*, 8(9), 276–280.
139. Mnayer, D. (2014). Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants et antimicrobiens [l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse.France]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01271999>
140. Mohamed, A. E. H. H., El-Sayed, M. A., Hegazy, M. E., Helaly, S. E., Esmail, A. M., & Mohamed, N. S. (2010). Chemical constituents and biological activities of Artemisia herba-alba. *Records of Natural Products*, 4(1), 1–25.
141. Molyneux, P. (2004). The use of the stable free radical diphenylpicryl-hydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarinn Journal of Science and Technology*, 50(June 2003), 211–219.

142. Mondal, S. (2018). Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 57(13), 1377–1391. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1381253>
143. Muller, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2017). Combination Of Poly(lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. *Materials*, 10(8), 1–22. <https://doi.org/10.3390/ma10080952>
144. Muralidharan, V., Arokianathan, M. S., Balaraman, M., & Palanivel, S. (2020). Tannery trimming waste based biodegradable bioplastic: Facile synthesis and characterization of properties. *Polymer Testing*, 81(November 2019), 106250. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106250>
145. Nagarajan, K. J., Ramanujam, N. R., Sanjay, M. R., Siengchin, S., Surya Rajan, B., Sathick Basha, K., Madhu, P., & Raghav, G. R. (2021). A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization. In *Polymer Composites* (Vol. 42, Issue 4). <https://doi.org/10.1002/pc.25929>
146. Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., & Beas, I. N. (2020). Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. *Materials*, 13(21), 1–24. <https://doi.org/10.3390/ma13214994>
147. Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2012). Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue - *Cocos nucifera* L. *Biomass and Bioenergy*, 46, 555–563. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.039>
148. Ng, H., Sin, L. T., Tee, T., Bee, S., Hui, D., Low, C., & Rahmat, A. R. (2015). Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B*. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.01.008>
149. Ng, L. Y., Wong, T. J., Ng, C. Y., & Amelia, C. K. M. (2021). A review on cellulose nanocrystals production and characterization methods from *Elaeis guineensis* empty fruit bunches. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(9), 103339. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103339>
150. Otto, S., Strenger, M., Maier-Nöth, A., & Schmid, M. (2021). Food packaging and sustainability – Consumer perception vs. correlated scientific facts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 298. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126733>

151. Ouis, N., & Hariri, A. (2018). Antioxidant and antibacterial activities of the essential oils of *Ceratonia siliqua*. *Banat's Journal of Biotechnology*, 17, 4738–12. <https://doi.org/10.7904/2068>
152. Oun, A. A., & Rhim, J. W. (2015). Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films. *Carbohydrate Polymers*, 127, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.073>
153. Pagno, C. H., Costa, T. M. H., De Menezes, E. W., Benvenuti, E. V., Hertz, P. F., Matte, C. R., Tosati, J. V., Monteiro, A. R., Rios, A. O., & Flôres, S. H. (2015). Development of active biofilms of quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) starch containing gold nanoparticles and evaluation of antimicrobial activity. *Food Chemistry*, 173, 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.068>
154. Paine, F. A. & Paine, H. Y. (1992). *A Handbook of Food Packaging* (2nd ed.). Springer-Science. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2810-4>
155. Pandey, A. K., Singh, P., & Tripathi, N. N. (2014). Chemistry and bioactivities of essential oils of some *Ocimum* species: An overview. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4(9), 682–694. <https://doi.org/10.12980/APJTB.4.2014C77>
156. Pavlovskay, N. E., Gorkova, I. V., Gagarina, I. N., & Gavrilova, A. Y. (2020). Creation of new polymer composite bioplastics to produce disposable tableware based on starch. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 422(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/422/1/012120>
157. Perera, K.Y., Jaiswal, A.K. and Jaiswal, S. (2023) 'Biopolymer-Based Sustainable Food Packaging Materials: Challenges, Solutions, and Applications', *Foods*, 12(12), p. 2422. Available at: <https://doi.org/10.3390/foods12122422>.
158. Petera, B. (2017). Extraction et caractérisations (structurale et physico-chimique) de polysaccharides hydrosolubles issus de cladoces de *Cereus triangularis*. Thèse de Doctorat, l'Université d'Antsirana et l'Université Blaise Pascal Directeurs. Franc. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01548829>
159. Pilla, S. (2011) *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, Scrivener Publishing LLC. Available at: <https://doi.org/10.1002/9781118203699.ch1>.
160. Pischedda, A., Tosin, M., & Degli-Innocenti, F. (2019). Biodegradation of plastics in soil: The effect of temperature. *Polymer Degradation and Stability*, 170, 109017. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109017>

161. Rabetafika, H. N., Paquot, M., & Dubois, P. (2006). Les polymères issus du végétal: Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, 10(3), 185–196.
162. Ragoubi, M. (2010). Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles / matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne [l'Université Henri Poincaré Nancy 1. France]. <http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>
163. Raju, V., Revathiswaran, R., Subramanian, K. S., Parthiban, K. T., Chandrakumar, K., Anoop, E. V., & Chirayil, C. J. (2023). Isolation and characterization of nanocellulose from selected hardwoods, viz., *Eucalyptus tereticornis* Sm. and *Casuarina equisetifolia* L., by steam explosion method. *Scientific Reports*, 13(1), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26600-5>
164. Rangappa, S. M., Jyotishkumar, P., Thiagamani, S. M. K., Krishnasamy, S., Siengchin, S., Luís, Â., Domingues, F., & Silva, F. (2020). Bio-Based Materials for Active Food Packaging. In *Food Packaging*. <https://doi.org/10.1201/9780429322129-1>
165. Risyon, N. P., Othman, S. H., Basha, R. K., & Talib, R. A. (2020). Characterization of polylactic acid/halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 23(May 2019), 100450. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100450>
166. Rivera, D., Obón De Castro, C., Carreño, E., Inocencio, C., Alcaraz, F., Ríos, S., Palazón, J. A., Vázquez, L., & Laguna, E. (2008). Morphological systematics of date-palm diversity (*Phoenix*, *Arecaceae*) in Western Europe and some preliminary molecular results. *Acta Horticulturae*, 799, 97–104. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2008.799.11>
167. Robertson, G. L. (2013). *Food\_Packaging\_Principles\_and\_Practice\_3*. In *Food Packaging*. <https://doi.org/10.1201/b21347-23>
168. Romeilah, R. M., El-Beltagi, H. S., Shalaby, E. A., Younes, K. M., Moll, H. El, Rajendrasozhan, S., & Mohamed, H. I. (2021). Antioxidant and cytotoxic activities of *Artemisia monosperma* L. and *Tamarix aphylla* L. essential oils. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 49(1), 1–15. <https://doi.org/10.15835/nbha49112233>
169. Roohi, S. P., Bano, K., Zaheer, M. R., & Kuddus, M. (2018). Biodegradable smart biopolymers for food packaging: Sustainable approach toward green environment. *Bio-Based Materials for Food Packaging: Green and Sustainable Advanced Packaging Materials*, 197–216. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9_9)

170. Saadi, Z. (2008). Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères. Thèse de Doctorat, Université du Maine. France.
171. Salmieri, S., Islam, F., & Khan, R. A. (2014). Antimicrobial nanocomposite films made of poly (lactic acid ) cellulose nanocrystals ( PLA – CNC ) in food applications part B : effect of oregano essential oil release on the inactivation of *Listeria monocytogenes* in mixed vegetables. 4271–4285. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0406-0>
172. Sani, M. A., Azizi-Lalabadi, M., Tavassoli, M., Mohammadi, K., & McClements, D. J. (2021). Recent advances in the development of smart and active biodegradable packaging materials. *Nanomaterials*, 11(5), 1–34. <https://doi.org/10.3390/nano11051331>
173. Savadekar, N. R., Karande, V. S., Vigneshwaran, N., Kadam, P. G., & Mhaske, S. T. (2015). Preparation of cotton linter nanowhiskers by high-pressure homogenization process and its application in thermoplastic starch. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 5(3), 281–290. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0316-3>
174. Sbiai, A., Abderrahim Maazouz, Fleury, E., Sautereau, H., & Kaddami, H. (2010). Short Date Palm Tree Fibers / Polyepoxy Composites Prepared Using Rtm Process: Effect Of Tempo Mediated Oxydation Of The Fibers. *BioResources*, 5(2), 672–689. <https://doi.org/10.15376/biores.5.2.672-689>
175. Schinella, G. R., Tournier, H. A., Prieto, J. M., Buschiazzi, P. M. de, & Ríos, J. L. (2020). Antioxidant activity of polyphenolic plant extracts. *Antioxidants*, 9(1), 1023–1033. <https://doi.org/10.3390/antiox9010019>
176. Severin, I., Riquet, A. M., & Chagnon, M. C. (2011). Risk assessment and management - Food contact materials. *Cahiers de Nutrition et de Dietetique*, 46(2), 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.cnd.2010.11.003>
177. Shahrajabian, M. H., Sun, W., & Cheng, Q. (2020). Chemical components and pharmacological benefits of Basil (*Ocimum basilicum*): a review. *International Journal of Food Properties*, 23(1), 1961–1970. <https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1828456>
178. Shankar, S., & Rhim, J. W. (2016). Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films. *Carbohydrate Polymers*, 135, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.082>

179. Shanmuganathan, K., Capadona, J. R., Rowan, S. J., & Weder, C. (2010). Bio-inspired mechanically-adaptive nanocomposites derived from cotton cellulose whiskers. *Journal of Materials Chemistry*, 20(1), 180–186. <https://doi.org/10.1039/b916130a>
180. Sharma, S., Barkauskaite, S., & Jaiswal, S. (2020). Characterization and Antimicrobial Activity of Biodegradable Active Packaging Enriched with Clove and Thyme Essential Oil for Food Packaging Application. *Foods*, 9, 1117–1133. <https://doi.org/doi:10.3390/foods9081117>
181. Sharma, S., Barkauskaite, S., Jaiswal, S., Duffy, B., & Jaiswal, A. K. (2020). Development of Essential Oil Incorporated Active Film Based on Biodegradable Blends of Poly (Lactide)/Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) for Food Packaging Application. *Journal of Packaging Technology and Research*, 4(3), 235–245. <https://doi.org/10.1007/s41783-020-00099-5>
182. Shojaeiarani, J., Bajwa, D. S., & Chanda, S. (2021). Cellulose Nanocrystal Based Composites: A Review. In *Composites Part C: Open Access*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100164>
183. Silva-Weiss, A., Bifani, V., Ihl, M., Sobral, P. J. A., & Gómez-Guillén, M. C. (2014). Polyphenol-rich extract from murta leaves on rheological properties of film-forming solutions based on different hydrocolloid blends. *Journal of Food Engineering*, 140, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.04.010>
184. Slougui, N. B., Mahammed, M. H., Rahmani, Z., & Baaliouamer, A. (2015). Composition of essential oils of six varieties of *Ocimum basilicum* L. grown in Algeria (Mustaghanem: West of Algeria). *Asian Journal of Chemistry*, 27(10), 3895–3899. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2015.19062>
185. Slougui, N., Slama, M., Boudaoud, Y., & Bendrihem, A. S. (2022). Optimization of GC-MS Method for Analysis of Basil Essential Oils from Algeria: Design of Experiments and Exploratory Pattern Recognition. *Journal of Chemistry*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/5880539>
186. Sone Aung, S. P., Htet Shein, H. H., Aye, K. N., & Nwe, N. (2018). Environment-friendly biopolymers for food packaging: Starch, protein, and poly-lactic acid (PLA). *Bio-Based Materials for Food Packaging: Green and Sustainable Advanced Packaging Materials*, 173–195. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9_8)

187. Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R., & Davies, G. B. H. (2009). Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2127–2139. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0289>
188. Soni, R., Asoh, T. A., Hsu, Y. I., Shimamura, M., & Uyama, H. (2020). Effect of starch retrogradation on wet strength and durability of cellulose nanofiber reinforced starch film. *Polymer Degradation and Stability*, 177. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109165>
189. Souza, A. G., Ferreira, R. R., Paula, L. C., Mitra, S. K., & Rosa, D. S. (2021). Starch-based films enriched with nanocellulose-stabilized Pickering emulsions containing different essential oils for possible applications in food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 27(April 2020), 100615. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100615>
190. Souza, A. L. de, Vieira, M. J. A., Paiva, M. J. do A. e, Bittencourt, M. T., Vieira, É. N. R., & Leite Júnior, B. R. de C. (2022). Antimicrobial biodegradable packaging with nanotechnology application. *Research, Society and Development*, 11(8), e3511830406. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i8.30406>
191. Stoica, M., Marian Antohi, V., Laura Zlati, M., & Stoica, D. (2020). The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers - A smart solution for the food industry. *Journal of Cleaner Production*, 277, 124013. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124013>
192. Telci, I., Bayram, E., Yilmaz, G., & Avci, B. (2006). Variability in essential oil composition of Turkish basil (*Ocimum basilicum* L.). *Biochemical Systematics and Ecology*, 34(6), 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2006.01.009>
193. Telis, V. R. N. (2012). An introduction to biopolymer applications in food engineering. In Elsevier (Ed.), *The Elements of Polymer Science & Engineering*. (pp. 1–15). <https://doi.org/10.1201/b12048>
194. Teuscher E., Anton R et Lobstein A., (2005). *Plantes aromatiques. Epices, aromates, condiments et huiles essentielles*. Edition Tec&doc. Pp3-50/121-124.
195. Thomas, B., Raj, M. C., Athira, B. K., Rubiyah, H. M., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., & Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Reviews*, 118(24), 11575–11625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>

196. Toure, D. (2015). Etudes chimique et biologique des huiles essentielles de quatre plantes aromatiques medicinales de côte d'ivoire [Université Felix Houphouët-Boigny De Côte D'ivoire]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01222964>
197. Uddin, I., Thomas, S., Mishra, R. K., & Asiri, A. M. (2019). Sustainable polymer composites and nanocomposites. In Springer Nature Switzerland AG (Ed.). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-05399-4>
198. Vasconcelos, N. F., Feitosa, J. P. A., da Gama, F. M. P., Morais, J. P. S., Andrade, F. K., de Souza Filho, M. de S. M., & Rosa, M. de F. (2017). Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 155, 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.090>
199. Thi, D. V. V. (2011). Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble. France. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00652477>.
200. Wahib, S. A., Da, D. A., & Al-ghouti, M. A. (2022). Insight into the extraction and characterization of cellulose nanocrystals from date pits. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(3), 103650. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103650>
201. Wang, S., Marcone, M. F., Barbut, S., & Lim, L. T. (2012). Fortification of dietary biopolymers-based packaging material with bioactive plant extracts. *Food Research International*, 49(1), 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.07.023>
202. Yahiaoui, L. (2011). Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss). Thèse de Magistère, Université Ferhat Abbas-Setif- Ufas (Algérie).
203. Yahiaoui, F. (2016). Elaboration de nouveaux matériaux et nanomatériaux à base de biopolymère et de polymère synthétique. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. Algérie.
204. Yahyaoui, M. (2020). Application des huiles essentielles dans le domaine des emballages alimentaires. Thèse de Doctorat, Université du Pays Basque. France et Université Tunis El Manar. Tunisie.
205. Yahyaoui, M., Gordobil, O., Herrera Díaz, R., Abderrabba, M., & Labidi, J. (2016). Development of novel antimicrobial films based on poly(lactic acid) and essential oils. *Reactive and Functional Polymers*, 109, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.09.001>

206. Yang, J., Ching, Y. C., & Chuah, C. H. (2019). Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: A review. *Polymers*, 11(5), 1–26. <https://doi.org/10.3390/polym11050751>
207. Yang, J., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Hai, N. D., Singh, R., & Nor, A. R. M. (2021). Preparation and characterization of starch-based bioplastic composites with treated oil palm empty fruit bunch fibers and citric acid. *Cellulose*, 28(7), 4191–4210. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03816-8>
208. Yang, Z., Chaib, S., Gu, Q., & Hemar, Y. (2017). Impact of pressure on physicochemical properties of starch dispersions. *Food Hydrocolloids*, 68, 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.032>
209. Yilmaz, Y., & Toledo, R. T. (2006). Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(1), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2004.10.009>
210. Zarina, S., & Ahmad, I. (2015). Carrageenan-CNC films. *BioResources*, 10(1), 256–271.
211. Zhang, C., Mo, J., Fu, Q., Liu, Y., Wang, S., & Nie, S. (2021). Wood-cellulose-fiber-based functional materials for triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 81(September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105637>
212. Zhong, Y., Godwin, P., Jin, Y., & Xiao, H. (2020). Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(1), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.002>
213. Zoppe, J. O., Peresin, M. S., Habibi, Y., Venditti, R. A., & Rojas, O. J. (2009). Reinforcing poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1(9), 1996–2004. <https://doi.org/10.1021/am9003705>.

---

---

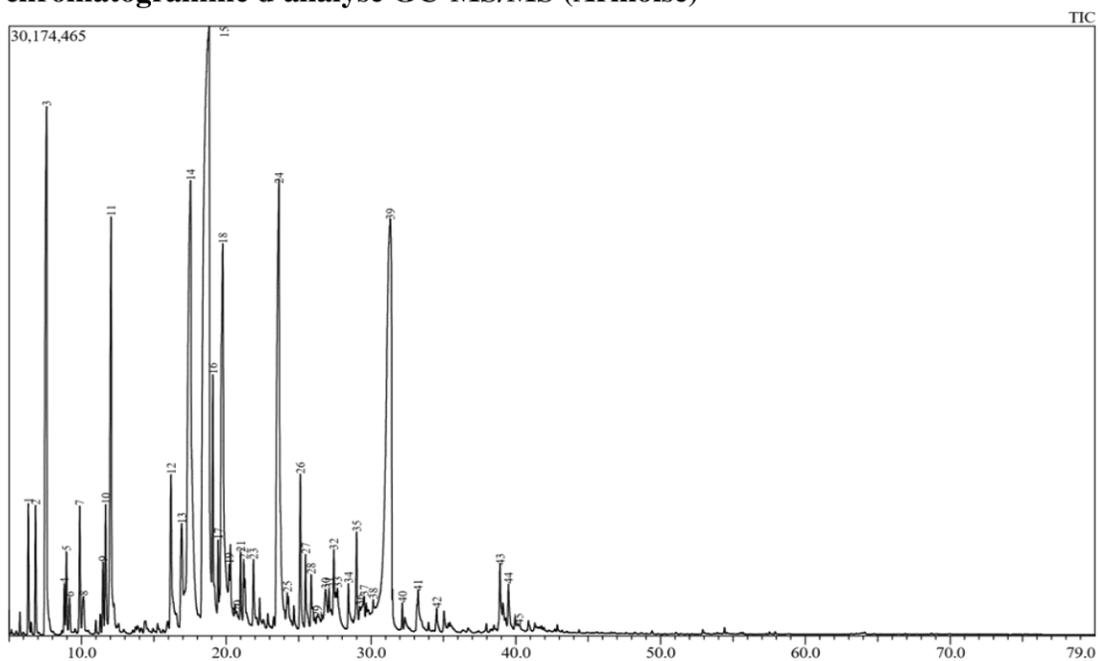
# **Annexes**

---

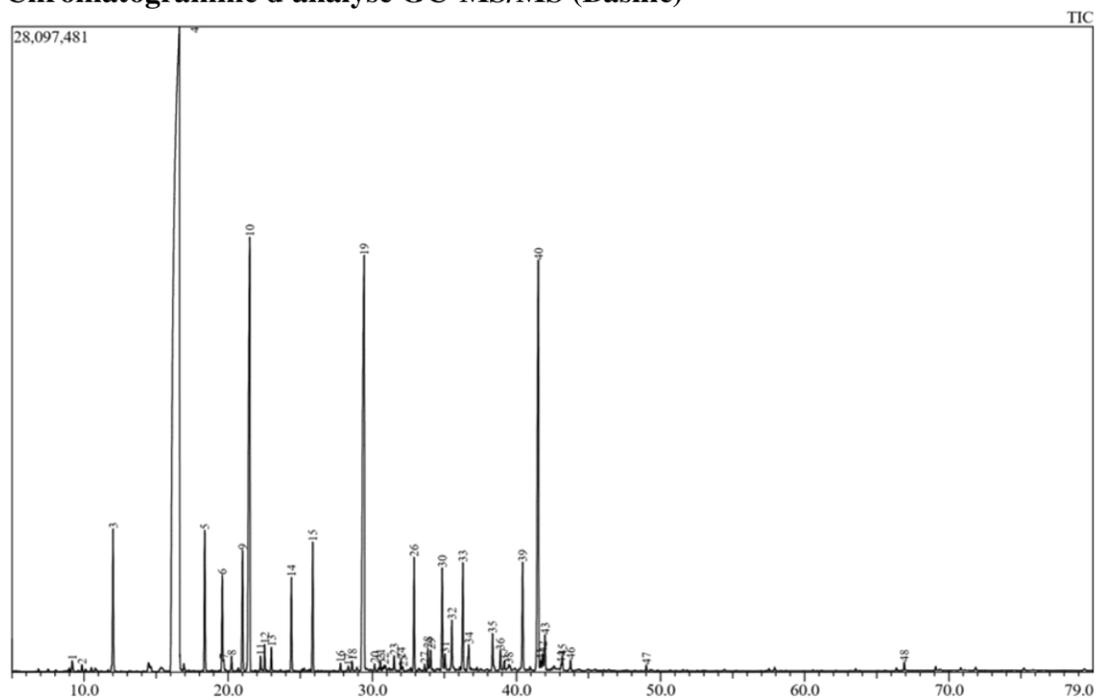
---

## Annexe 01 : Analyses GCMS des huiles essentielles

## 1. chromatogramme d'analyse GC-MS/MS (Armoise)



## 2. Chromatogramme d'analyse GC-MS/MS (Basilic)



## Annexe 02 : Les analyses statistiques

## 1. Compositions chimiques des fibres de palmes (test t)

		Test de Levene sur l'égalité des variances		Test t pour égalité des moyennes		
		F	Sig.	t	ddl	Sig. (bilatéral)
Humidité	Hypothèse de variances égales	3,422	,138	8,647	4	,001
	Hypothèse de variances inégales			8,647	2,095	,011
extractibles	Hypothèse de variances égales	,004	,955	-5,602	4	,005
	Hypothèse de variances inégales			-5,602	3,995	,005
lignine	Hypothèse de variances égales	,723	,443	8,688	4	,001
	Hypothèse de variances inégales			8,688	3,177	,003
cellulose	Hypothèse de variances égales	,227	,659	-,265	4	,804
	Hypothèse de variances inégales			-,265	3,541	,806
cendres	Hypothèse de variances égales	2,571	,184	-61,165	4	,000
	Hypothèse de variances inégales			-61,165	2,560	,000
CNC	Hypothèse de variances égales	4,553	,100	-1,627	4	,179
	Hypothèse de variances inégales			-1,627	2,367	,226

## 2. Caractérisation physicochimique des huiles essentielles (test t)

		Test de Levene sur l'égalité des variances		Test t pour égalité des moyennes		
		F	Sig.	t	ddl	Sig. (bilatéral)
rendement	Hypothèse de variances égales	,308	,609	11,717	4	,000
	Hypothèse de variances inégales			11,717	3,920	,000
réfraction	Hypothèse de variances égales	,000	1,000	8,018	4	,001
	Hypothèse de variances inégales			8,018	4,000	,001
densité	Hypothèse de variances égales	,000	1,000	25,456	4	,000
	Hypothèse de variances inégales			25,456	4,000	,000

## 3. Propriétés physiques des biofilms (test ANOVA)

		Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	Sig.
Epaisseur	Intergruppes	56,790	6	9,465	4407,200	,000
	Intragruppes	,030	14	,002		
	Total	56,820	20			
solubilité	Intergruppes	329,970	6	54,995	32,557	,000
	Intragruppes	23,649	14	1,689		
	Total	353,619	20			
perméabilité	Intergruppes	,522	6	,087	57,946	,000
	Intragruppes	,021	14	,001		
	Total	,543	20			
Humidité	Intergruppes	4,948	6	,825	3,181	,035
	Intragruppes	3,629	14	,259		
	Total	8,578	20			

## 4. Propriétés optiques de biofilms (test ANOVA)

		Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	Sig.
transparence	Intergruppes	129,618	6	21,603	200,629	,000
	Intragruppes	1,507	14	,108		
	Total	131,125	20			
L	Intergruppes	,987	6	,165	2,858	,049
	Intragruppes	,806	14	,058		
	Total	1,793	20			
a	Intergruppes	,268	6	,045	3,721	,020
	Intragruppes	,168	14	,012		
	Total	,437	20			
b	Intergruppes	2,750	6	,458	13,433	,000
	Intragruppes	,478	14	,034		
	Total	3,227	20			
E	Intergruppes	1,030	6	,172	19,896	,000
	Intragruppes	,121	14	,009		
	Total	1,151	20			

### 5. Test de biodégradabilité (test ANOVA)

		Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	Sig.
J10	Intergruppes	99,975	6	16,662	1,527	,240
	Intragruppes	152,777	14	10,913		
	Total	252,752	20			
J20	Intergruppes	577,651	6	96,275	1,494	,250
	Intragruppes	901,875	14	64,420		
	Total	1479,526	20			
J30	Intergruppes	375,409	6	62,568	,580	,740
	Intragruppes	1509,315	14	107,808		
	Total	1884,724	20			
J40	Intergruppes	276,147	6	46,024	,372	,885
	Intragruppes	1733,502	14	123,822		
	Total	2009,649	20			
J50	Intergruppes	265,676	6	44,279	,839	,560
	Intragruppes	739,216	14	52,801		
	Total	1004,892	20			
J60	Intergruppes	152,892	6	25,482	1,010	,457
	Intragruppes	353,292	14	25,235		
	Total	506,184	20			

# Extraction and Characterization of Nanocellulose from Waste of Date Palm “*Phoenix Dactylifera*” as Reinforcement of Polymer Composites

Meriem Kadri,<sup>1</sup> Nebia Bouzidi,<sup>2,\*</sup> Toufik Chouana,<sup>3</sup> Hakim Belkhalfa,<sup>4</sup> Abdellah Henni<sup>5</sup> and Youcef Bouhadda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratory Research on Biological Systems and Geomatics, University Mustapha Stambouli of Mascara, Mascara 29000, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Physical Chemistry of Macromolecules and Biological Interfaces, Faculty of Sciences, Department of Biology, University Mustapha Stambouli of Mascara, Mascara 29000, Algeria

<sup>3</sup> Laboratory for the protection of ecosystems in arid and semi-arid zones. University Kasdi Merbeh of Ouargla, Ouargla 30000 Algeria

<sup>4</sup> Scientific and Technical Research Center in Physicochemical Analysis, CRAPC, Bou-Ismaïl, Tipaza, Algeria

<sup>5</sup> Laboratory of Dynamic Interactions and Reactivity of Systems, University Kasdi Merbah of Ouargla, Ouargla 30000, Algeria

\* Corresponding author: E-mail: lina\_kholoud@yahoo.fr  
Tel.: +213791182816

Received: 16-10-2023

## Abstract

Cellulose is the most abundant and renewable polymer in nature. It is characterized by its biodegradability which helps create a friendly environment. This study seeks to describe the nanocellulose obtained from waste date palm, within the dried palms (DP) and the fresh palms (FP) through implementing chemical methods (hydrolysis with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Physical properties, morphology, the elemental composition and the thermal stability were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), zeta sizer, scanning electron microscopy (SEM), whereas energy dispersive X-ray (EDX) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. FTIR, SEM and EDX results revealed the effective removal of impurities, hemicellulose and lignin. After treatment, the dried palm (DR) samples contained 35.99% of cellulose and 33.12% of cellulose nanocrystals (CNC), while fresh palm (FP) samples 36.17% of cellulose and 34.35% of CNC. The CNCs have higher crystallinity than the raw fibers and Zeta sizer was between 25 and 1150 nm. TGA analysis showed that DP demonstrated noticeable thermal resistance.

**Keywords:** Nanocellulose; Date palm waste; Fibers; Extraction; Leaves of the date palm

## 1. Introduction

The depletion of fossil resources and the search for alternative solutions with an aim to secure the environment have stimulated interest towards the development of renewable and eco-friendly sustainable materials.<sup>1–4</sup>

Natural fiber composites, also known as natural fiber reinforced polymer composites have recently become highly valued materials. Aside from the expanding ecological, social, and economic awareness.<sup>5</sup> Natural fibers from residues and agricultural waste (e.g. flax, kenaf, hemp, sisal, jute) incorporated into these products either as fillers

or reinforcement components within polymer matrices, opening avenues for diverse applications,<sup>5,6</sup> for example the paper industry, composites, biomedicine, textiles, construction, aerospace, automotive, to sensors, etc.<sup>2</sup>

Cellulosic fiber related to the main chemical constituent, cellulose, or lignocellulosic fibers, are amorphous matrices mostly composed of semi-crystalline cellulose microfibrils supported by hemicellulose, lignin, waxes, extractables and trace elements.<sup>7–9</sup> The materials based on cellulose, hemicelluloses and lignin, have several advantages for being renewable, biodegradable, and they do not

harm our environment. They are used to substitute petroleum materials.<sup>10–12</sup>

The cellulose is one of the most important natural resources. It is derived from plant cell walls and can be found in different sources like bacteria, algae, fungi, and some animals like tunicates.<sup>13–17</sup> Cellulose is found in the form of microfibril bundles oriented in various helical structures. Nanocrystalline celluloses (NCCs), or cellulose nanocrystals (CNCs) have generated a significant interest in the domain of materials science due to their intrinsic attractive properties, which include nanodimension, high surface area, high aspect ratio of 100, high crystallinity, low density, high mechanical strength, high dispensability in aqueous solutions, and unique morphology. Consequently, CNCs can be employed in various applications, such as reinforcement and support materials for nanocatalysts.<sup>9,18–233, 5, 7, 9, 11, 13, and 15 m</sup> In addition to films, hydrogels, and aerogels.<sup>2</sup>

Date palm (*Phoenix dactylifera*) belongs to the family *Palmae* (*Arecaceae*) and it is a tropical tree. The *Palmae* family comprises around 220 genera and about 2600 species.<sup>24</sup> It is the most significant agricultural crop, found abundantly in Northern. The date palm is an essential part of the flora of all Middle East and North Africa (MENA) countries. It plays a crucial role in the social, economic and cultural life of the region,<sup>25</sup> and it proves highly effective in the ongoing battle against desertification by providing a microclimate which prevents the long-term deterioration of ecologically fragile environments.<sup>26,27</sup> Furthermore, every tree lives for over than 100 years, yielding fruit and waste products, and large quantities of residues that are undoubtedly accumulated in agricultural lands, every year after date palm harvesting.<sup>26–29</sup> Each date palm tree generates about 30 kg of biomass with dry leaves contributing roughly 20 kg per year.<sup>30</sup> Waste is often disposed of by burning or in landfills, leading to significant environmental issues. Therefore, using specific natural fibers will not only minimize waste disposal challenges, but also environmental pollution.<sup>5,6</sup> The waste of date palm is interesting because of its abundance and relatively low cost in the manufacturing and industrial sector, in comparison to other vegetal fibers, which are currently used in the industrial fields.<sup>6</sup>

With the aim of the industrial exploitation this study investigates nanocellulose extracted from the leaves of the date palm tree (*Phoenix dactylifera* L). The leaves of the date palm were used as a source of cellulose in this work. We employed two types of waste materials, dried palm (DP) and fresh palm (FP), to examine the influence of maturation status on the properties of the extracted cellulose. Cellulose nanocrystals (CNCs) are derived from native cellulose by acid hydrolysis, which removes the amorphous parts. The resulting CNCs were characterized for their physicochemical, structural, morphological, and thermal properties to assess their potential as reinforcing materials in biocomposites.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Plant Material

The samples of leaves (dry palm (DP) and fresh palm (FP)) of the date palm (*Phoenix dactylifera* L) were collected during the harvest period in their natural habit from Ouargla in the South-East of Algeria (31°54' to 32°1' North, 5°15' to 5°27' East).

### 2.2. Chemical Reagents

Various chemical reagents were employed in the extraction and characterization process. These reagents included toluene, ethanol, sodium chlorite, acetic acid, sodium hydroxide, and sulfuric acid. All the chemicals were procured from Sigma-Aldrich.

### 2.3. Chemical Compositions

The  $\alpha$ -cellulose content, the acid-insoluble lignin and the ash content of specimens were determined according to the ASTM D 1103 – 55 T, ASTM D 1106-56 standard and ASTM D 1102-56 standard, respectively.<sup>31</sup>

### 2.4. Isolation of Cellulose Fibers

The cellulose fibers were isolated as described by Mehany *et al.*<sup>32</sup> The palm residues were cleaned carefully three-four times under hot water to eliminate any dirt and other water-soluble compounds, and then dried in the open-air environment (between 25 and 30 °C). The residues were crushed then sieved a 60-mesh screen (250  $\mu$ m) to cellulose fibers (Retch Control, model AS 200).

The extraction of cellulose was carried out following the methods outlined by Lu & Hsieh<sup>33</sup> Mellissa *et al.*<sup>34</sup> and Lu *et al.*<sup>35</sup> with some modifications (Figure 1):

10 g of palm powder were immersed in 150 ml of mixture of toluene and ethanol (2:1 v/v) for 20 hours. This step aimed to eliminate wax, pigments, and oils present in the palm powder. The resulting material from extraction was dried in an oven at 55 °C for 24 hours to remove any residual solvents and moisture. The dried palm powder was mixed with 10% NaOH solution (1 g/10 mL) at 75 °C for 1 hour. This treatment produced alkali-treated fibers by breaking down non-cellulosic components. The alkali-treated fibers, which constituted the insoluble pulps rich in cellulose, were subjected to a bleaching process. A 150 mL solution of 1% v/v sodium hypochlorite / deionized water, buffered to pH 5 using an acetate buffer, was used for bleaching. The mixture was stirred at 70 °C for 1 hour. The bleached fibers were washed at least three times with distilled water, or until the pH of the wash became neutral. Finally, the cellulose fibers were air-dried and weighed to obtain the final yield of extracted cellulose fibers.

spirals in each wall vary for each plant and have a direct influence on their physical and chemical properties.

The standard deviations associated with the cellulose yield percentages indicate possible measurement errors. However, these values obtained through the purification process demonstrate its effectiveness in isolating cellulose from palm fibers. Additionally, the chemical compositions of the fibers before the purification processes were consistent with previous research, confirming the reliability of the obtained results. Further analysis and characterization of the isolated cellulose will provide more insights into its properties, allowing for a comprehensive understanding of its potential applications in various fields.

**Table 1.** Chemical compositions of different palm fibers

Component	Present work		Sbiai et al. (2010) <sup>40</sup>	Gouamid (2015) <sup>41</sup>	Jonoobi et al. (2019) <sup>28</sup>
	DP	FP			
Cellulose (%)	35.99	36.17	54.75	38.10	40.21
Lignin (%)	18.07	16.45	15.30	11.95	32.2
Extractable (%)	20.16	24.10	8.2	19.46	4.24
Ashes (%)	8.21	8.78	1.75	7.75	10.54
Moisture (%)	4.89	4.21	/	/	/
Hemicellulose(%)	/	/	/	22.7	12.8

Alkaline dilute treatment was used to mainly dissolve lignin, pectin, hemicelluloses and proteins. Furthermore, a bleaching step was carried out to eliminate any remaining lignin residues.<sup>42</sup>

The isolation and purification of cellulose from palm fibers followed a three-step procedure consisting of dewaxing, delignification, and hemicellulose elimination. Each step contributed to transforming palm fiber into a clean white color. The physical appearance of palm fibers before and after purification is illustrated in Figure 2(d). The palm fibers appear as white cottony fibers, after alkali and bleaching process. The change in color indicates the effective removal of a significant amount of non-cellulosic components during the purification process.



**Figure 2.** Raw fibers of DP (a), raw fibers of FP (b), delignified fibers (c) and bleached fibers (d)

### 3. 2. Preparation of the Cellulose Nanocrystals

The purified cellulose was further treated by sulfuric acid hydrolysis in the following conditions: 45°C, 45 min

and 64% (wt) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration. These conditions were determined based on research by several authors,<sup>33,36,43,44</sup> who emphasized the critical role of acid concentration, hydrolysis temperature, and time as crucial parameters in CNCs isolation.

According to Lu et al.<sup>35</sup> the yield of CNCs by sulfuric hydrolysis ranged from 10% to 80%. The yield of CNCs in this work is in this range with 33.12% ± 2.51 for DP and 34.35% ± 0.18 for FP.

The yield is attributed to the additional hydrolysis of the amorphous regions of the cellulose, according to Nang et al.<sup>45</sup> Acid hydrolysis is a widely utilized method for manufacturing nanocrystalline cellulose (NC). It

proves to be effective due to its ability to selectively degrade the amorphous regions of cellulose microfibrils, while preserving the crystalline domains. Consequently, these preserved crystalline domains can be isolated and obtained as monocrystals. In general, there are numerous factors that influence the yield, not just the reaction conditions like the acid type and concentration, the time of hydrolysis and temperature, also the mechanic treatments, the centrifugation throughout the procedure and fibers characteristics.<sup>35</sup>

### 3. 3. Fourier Transform Infrared (FTIR)

The Fourier transform infrared (FTIR) analysis provided valuable information about the chemical changes that occurred during the purification and isolation of cellulose nanocrystals (CNCs). Figure 3 shows the comparison of the FTIR spectra of various stages of the process, including raw fibers, dewaxed fibers, delignified cellulose, and CNC.

The presence of a peak at 2849 cm<sup>-1</sup> in the FTIR spectrum of raw fibers, attributed to waxes, indicates the presence of extractable materials in the initial fibers. However, after the dewaxing step, this peak is absent, confirming the effective removal of waxes and other extractables from the fibers.

Regarding lignin, characteristic peaks were observed in the FTIR spectra of raw fibers, including peaks at 1516 cm<sup>-1</sup> (aromatic backbone vibration), 1508 cm<sup>-1</sup> (C=C vibrations of aromatic rings), and 1243 cm<sup>-1</sup> (C-O bonds of carboxylic and ether groups). These peaks are

## 2. 5. Isolation of Palm Nanocrystalline Cellulose

Isolation of palm nanocrystalline cellulose was performed using the method of Madureira *et al.*<sup>36</sup> with slight modification; the isolated cellulose was hydrolyzed with 64% wt sulfuric acid at an acid/cellulose ratio of 10 mL/g and at a temperature of 45 °C for 45 minutes. The acid hydrolysis was stopped by diluting with cold water (between 0 and 2 °C) for 10 times. The resulting cellulose nanocrystal gel was washed twice, centrifuged (Hettich Rotina, model 380R) at 5000 rpm for 30 min at 10 °C, and then dialyzed with regenerated cellulose dialysis membranes with a molecular weight cutoff of 12–14 KDa, against ultrapure water for 4 days and until neutral pH was achieved. The suspension was sonicated (53Church Hill Newtown, model VC505) in an ice bath for 30 min, then frozen at –30 °C, and freeze-dried. The dried product was stored for subsequent characterizations. The values were determined in triplicate.

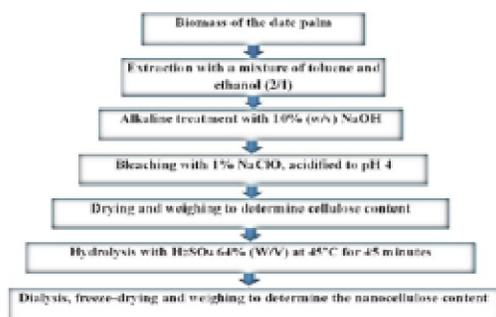


Figure 1. The extraction process of nanocellulose from palm fibers

## 2. 6. Characterization of Nanocellulose

### Fourier Transform Infrared (FTIR)

Infrared spectroscopy was performed using an FTIR spectrometer (Cary 660 FTIR). The measurements were conducted in the range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$

### X-ray diffraction (XRD)

XRD measurements were carried out using a Proto Benchtop XRD instrument under room conditions. The analysis was performed at  $2\theta$  ranging from 5° to 40° with a step of 0.02° and a scan rate of 2 s/step. XRD analysis provides information about the crystalline structure of the nanocellulose.

Crystalline Index (CrI) values were calculated using two equations (Eq 1 and Eq 2).<sup>37,38</sup>

$$\text{CrI} = [(I_{\text{max}} - I_{\text{am}}) / I_{\text{max}}] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{CrI} = (A_{\text{Cry}} / A_{\text{Total}}) \times 100\% \quad (2)$$

where  $I_{\text{max}}$  is the peak intensity at the crystalline plane ( $2\theta = 22.6^\circ$ ), and  $I_{\text{am}}$  is the minimum intensity located between the two most distinct peaks ( $2\theta = 18.7^\circ$ ).  $A_{\text{Cry}}$  is the sum of crystalline band areas, and  $A_{\text{Total}}$  is the total area under the diffractograms. The calculated crystallinity index provides a measure of the degree of crystallinity in the nanocellulose sample.

The crystal size (D) of the nanocellulose was estimated using the following equation (Eq 3).

$$D = (K \lambda) / \beta \cos \theta \quad (3)$$

where K is the Scherrer constant,  $\lambda$  is the wavelength of X-ray radiation,  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM) of the peak, and  $\theta$  is the diffraction angle.

### Thermogravimetric analysis (TGA)

The thermal stability of the cellulose nanocrystals (CNCs) was analyzed using a TGA instrument (differential thermogravimetry) –51H. The specimens were heated from room temperature to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min under a  $\text{N}_2$  gas flow rate of 60 mL/min.

### Scanning electron microscopy (SEM)

The microstructural analysis of the raw fibers and CNCs of palm fibers was carried using the scanning electron microscope (EVO15, smart EDX Zeiss). The dried sample powder was placed on carbon strips and coated with a thin gold layer under an argon atmosphere. Micrographs were taken at an accelerating voltage of 15 kV.

### Zeta sizer

The suspensions of CNCs (0.05% w/v) were examined using a Zetasizer HORIBA Scientific SZ-100 for zeta size analysis.

## 3. Results and Discussion

### 3. 1. Isolation and Purification of Cellulose

The chemical compositions of the fibers obtained before the purification is shown in table 1. These results are consistent with findings from other researchers.

The obtained results showed that the cellulose is the most chemical constituent of date palm fibers. The cellulose was isolated from palm fibers with an interesting rate of  $35.99\% \pm 2.64$  for DP and  $36.17\% \pm 0.66$  for FP. According to Astruc *et al.*<sup>39</sup> the cellulose yield of the fibers, the level of polymerization of the cellulose and the angle of the

indicative of the presence of lignin. However, after the delignification stage, these peaks diminish or disappear completely, indicating the successful elimination of lignin from the cellulose structure. The presence of specific peaks at  $1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $1461\text{ cm}^{-1}$ , and  $1517\text{ cm}^{-1}$  in the FTIR spectra confirms the complete sequential removal of lignin during the purification process. These results align with previous studies by Astruc *et al.*<sup>3</sup> and demonstrate the effectiveness of the purification steps in eliminating lignin from the cellulose fibers. Generally speaking, the FTIR analysis provides strong evidence of the successful purification of cellulose and the removal of waxes and lignin, validating the purity of the obtained cellulose and its suitability for further processing into cellulose nanocrystals.

The presence of characteristic peaks at  $1729\text{ cm}^{-1}$  and  $1700\text{ cm}^{-1}$  in the FTIR spectrum indicates the presence of carbonyl stretching vibrations, which are attributed to hemicelluloses.<sup>33,36</sup> Additionally, the peak at  $1700\text{ cm}^{-1}$  is associated with acetyl and ester groups in hemicellulose, or carboxylic acid groups.<sup>35</sup> The disappearance of these peaks in the FTIR spectra of delignified cellulose and CNCs indicates the successful removal of hemicellulose from the palm fibers. The purification process effectively eliminates hemicellulose, resulting in the isolation of cellulose-rich materials. The removal of hemicellulose is crucial for obtaining purified cellulose materials since hemicellulose contributes to the amorphous regions of the fibers and can affect the properties of the final product. By eliminating hemicellulose, the delignified cellulose and CNCs obtained have a higher cellulose content and enhanced crystallinity, making them suitable for reinforcement application.

The band observed in the range of  $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the stretching vibrations of hydroxyl groups (-OH) present in cellulose, as noted by Astruc *et al.*<sup>43</sup> The FTIR spectra of cellulose typically exhibit several distinct bands that can be attributed to specific functional groups within the cellulose structure. These include the stretching of OH bonds at  $3362\text{ cm}^{-1}$ , the asymmetric angular deformation of C-H bonds at  $1429\text{ cm}^{-1}$ . The symmetric angular deformation of C-H bonds at  $1371\text{ cm}^{-1}$ . The stretching of C-OH and C-C-OH bonds in secondary and primary alcohols at  $1110\text{ cm}^{-1}$  and  $1059\text{ cm}^{-1}$ , respectively, and the angular deformation of C-H bonds at  $897\text{ cm}^{-1}$ , as reported by Vasconcelos *et al.*<sup>46</sup> Additionally, Madureira *et al.*<sup>36</sup> identified peaks at  $3310\text{ cm}^{-1}$  and  $1640\text{ cm}^{-1}$ , respectively, associated with cellulose, as well as a peak at  $2900\text{ cm}^{-1}$  attributed to C-H stretching vibrations, which are present in all samples.

The presence of peaks at  $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110.9\text{ cm}^{-1}$ ,  $1059\text{ cm}^{-1}$ , and  $897\text{ cm}^{-1}$  in the FTIR spectrum (as shown in figure 3) confirms the presence of cellulose throughout the purification and extraction processes of CNCs. These results indicate that cellulose is retained and not eliminated during the purification and extraction

steps; supporting the successful isolation of CNCs while maintaining the cellulose structure.

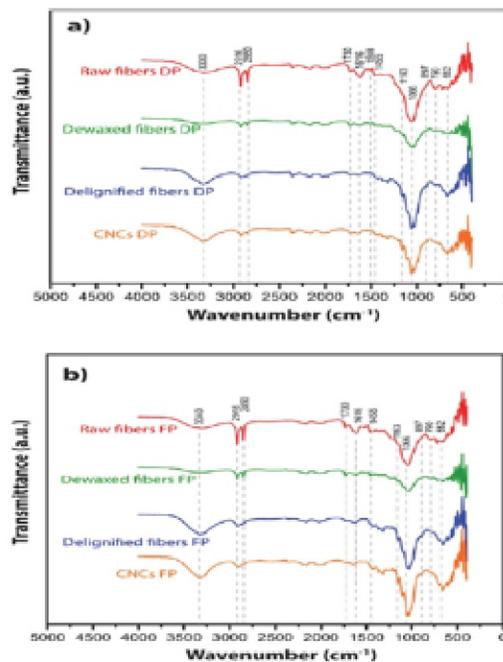


Figure 3. FTIR spectroscopy of DP (a) and FP (b) at different stage of treatment

### 3. 4. X-ray Diffraction (XRD)

The crystallinity of nanocellulose is a main factor in determining its thermal stability and mechanical properties.<sup>47</sup> The crystallinity study allows to determine the effect of extraction methods on the crystal structure of the cellulose. X-ray diffraction (XRD) technique was utilized to identify the CrI of raw fibers and nanocrystals (Figure 4).

Studies by Culsum *et al.*<sup>23</sup> and Lu *et al.*<sup>35</sup> report that the characteristic diffraction peaks of cellulose appear at  $2\theta \approx 15.71$ ,  $16.48$  and  $22.50$ , representing different crystallographic planes. Similarly, the XRD patterns of bacterial cellulose from Vasconcelos *et al.*<sup>46</sup> align with these characteristic peaks.

As shown in figure 4, the XRD patterns of the samples also reveal these characteristic diffraction peaks of cellulose at  $2\theta$  values of approximately  $15$ ,  $17$ , and  $22^\circ$ . Additionally, a distinct peak at  $2\theta \approx 22$  indicates the presence of a crystalline region.

Table 2 provides the measured values for the crystallinity index (%), and crystallite size obtained from X-ray

diffraction curves. The CNCs fibers exhibited the highest crystallinity index value, while the lowest value was observed for the raw fibers. These results are well correlated with values of Rajinipriya *et al.*,<sup>2</sup> Dahlem *et al.*,<sup>48</sup> and Gond *et al.*,<sup>49</sup>

Dahlem *et al.*,<sup>48</sup> reported that the raw fibers had a crystallinity index of 40.62%, while the CNC exhibited a higher value of 66.19%. Similarly, Gond *et al.*,<sup>49</sup> found that the raw fibers had a crystallinity index of 32.4%, whereas the CNC showed a higher value of 53.02%. Both studies concluded that the crystallinity of the nanocellulose (NC) was higher compared to that of the initial material. This increase in crystallinity can be attributed to the application of a chemical treatment, which effectively eliminated the non-cellulosic components of the fibers.

According to Vasconcelos *et al.*,<sup>46</sup> the increasing crystallinity following the acid hydrolysis reaction is a result of a decrease in amorphous content, because this region is more available to acid attack.

The obtained crystallite size values are in close agreement with those reported by Gond *et al.*,<sup>49</sup> who found a size of 3.74 nm for raw fibers and 3.4 nm for CNC.

A number of parameters such as the source of cellulose, isolation process conditions and various pretreatments determine the final crystallinity of nanocellulose in either crystal or fiber form.<sup>50</sup>

Biomass of lignocellulosic components consists of amorphous and crystalline regions. The amorphous region is mainly due to lignin and hemicellulose, while the crystalline region is attributed cellulose. Therefore, the treatment that is done chemically leads to the depolymerization of hemicellulose and the delignification of fibers, which tends to increase the crystallinity of cellulose obtained.<sup>51</sup>

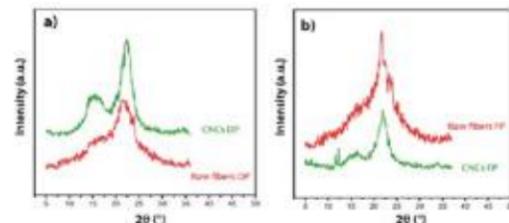


Figure 4. DRX of DP (a) and FP (b)

Table 2. The results of crystallinity index and crystal size of studied raw fibers and CNC

	Crystallinity index (%)	Crystal size (nm)
Raw fibers DP	35.09	5.85
CNCs DP	53.34	3.03
Raw fibers FP	28.0	5.53
CNCs FP	57.7	3.48

### 3. 5. Zeta Sizer

Particle size measurement using a Zetasizer or Nano-sizer is commonly used to determine the size distribution and assess the dispersion and stability of CNCs in aqueous solutions.<sup>20,23</sup> The analysis provides information on the size range and distribution of the particles. In Figure 5, it is evident that the size of CNC particles obtained from DP ranges from 25 to 1000 nm with an average of 512.5 nm. In contrast, for CNC particles obtained from FP the size range is 76 to 1150 nm, with an average of 613 nm. These findings are consistent with previous studies that have reported CNC sizes ranging from 5.6 to 1106 nm; 30 nm to 1  $\mu\text{m}$ .<sup>43</sup>

The broad distribution observed can be attributed to the anisotropic properties of the CNC suspension in solution.<sup>43</sup> It is important to note that the size distribution obtained from light diffusion techniques like the Zeta sizer may not provide precise and accurate measurements of particle size, as it measures the length and diameter of particles. However, the results can still provide valuable information about the general size range and distribution of the CNC particles. For more detailed and accurate information about the particle size and morphology of CNCs, microscopy techniques are recommended. The size distribution obtained from the Zeta sizer analysis often aligns well with the results obtained by microscopy, further confirming the overall size range and distribution of CNC particles.

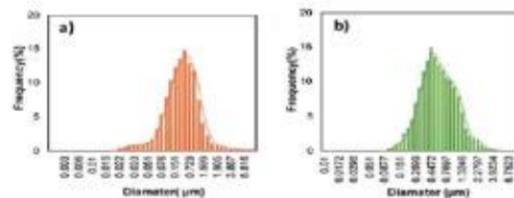


Figure 5. Zeta sizer of CNCs-DP (a) and CNCs-FP (b)

### 3. 6. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

SEM images (figure 6) provide valuable insights into the surface morphologies of palm fibers before and after chemical treatments. The untreated palm fibers (Figure 6 a1 and b1) appear as large bundles with rough surfaces. The presence of wax, oil, and surface impurities is clearly visible, indicating the presence of cellulose fibers embedded in hemicelluloses and lignin. These substances are effectively removed during the delignification process, as shown in Figure 6 (a2 and b2), resulting in a more defined and shorter cellulose fiber size with an approximate diameter of 4.98  $\mu\text{m}$ .

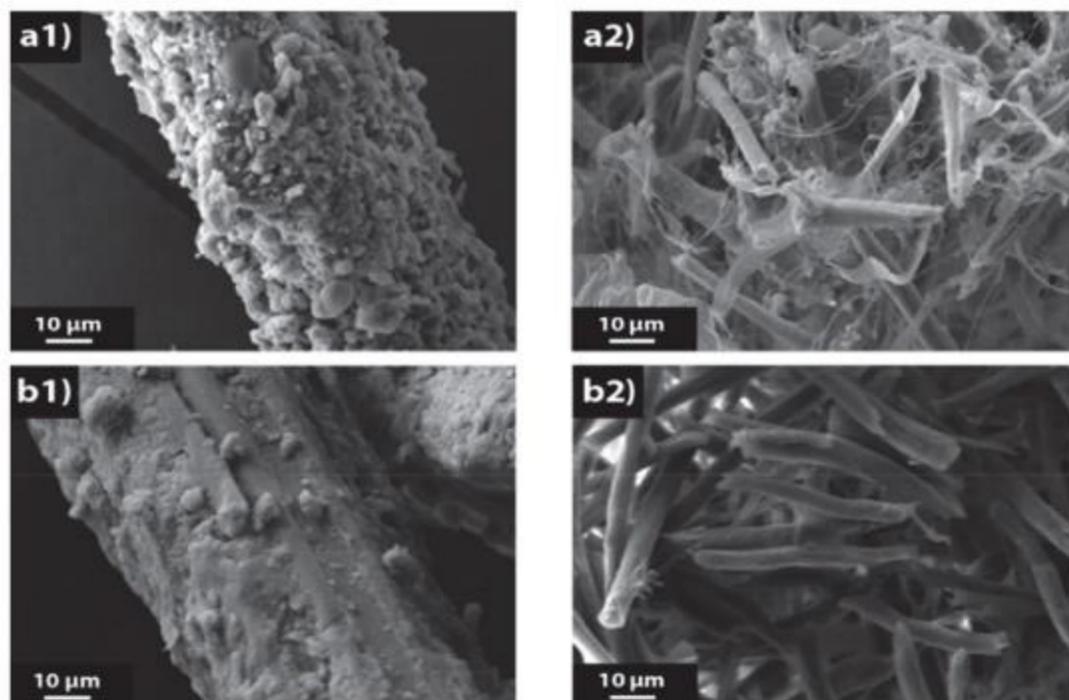


Figure 6. SEM micrographs of raw fibers of DP (a1), CNCs-DP (a2), raw fibers of FP (b1) and CNCs-FP (b2)

According to Ali et al.<sup>52</sup> alkaline and acid treatments of cellulosic fibers generally result in a more transparent, clearer, and harder surface with dispersed fibers compared to the raw form. In this study, the sulfuric acid treatment (64%) effectively disintegrates the palm fibers, reducing their size to nanocrystalline cellulose.

The presence of wax, oil, and impurities on the surface of untreated fibers is clearly observed. The treated fiber clusters, shown in Figure 6, exhibit a smoother surface, indicating the removal of hemicelluloses, lignin, wax, oils, and other impurities. This improvement in surface morphology is consistent with the results reported by Zarina and Ahmed.<sup>53</sup>

Overall, SEM analysis reveals the morphological changes that occur after the chemical treatments, confirming the removal of impurities and the transformation of palm fibers into nanocrystalline cellulose with improved surface characteristics.

### 3. 7. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

The EDX spectrum shows the spectra peaks that correspond to the binding energies of carbon, oxygen and

other elements as the major components. The EDX spectrum reveals the presence of trace elements and impurities in the treated cellulose material. This is not unusual and can be influenced by various factors, including the source of the cellulose, the purification process, and the specific treatment methods employed. The detection of calcium (Ca), chlorine (Cl), and silicon (Si) as impurities indicates the presence of these elements in the treated cellulose. These impurities could arise from the raw material itself, such as minerals present in the plant fibers used for cellulose extraction. They can also originate from the processing methods used, including the chemicals and equipment employed during the treatment process. The presence of these trace elements does not necessarily indicate a negative aspect, but their quantities should be evaluated to ensure they are within acceptable limits for the intended applications of the cellulose material. The presence of residual sulfur (S) in small amounts can be attributed to the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid hydrolysis process used for the extraction of cellulose nanocrystal (CNC). The sulfuric acid used in the hydrolysis process can leave residual traces in the final CNC product. While efforts are made to minimize residual impurities during purification and extraction processes, the detection of sulfur suggests that some residual

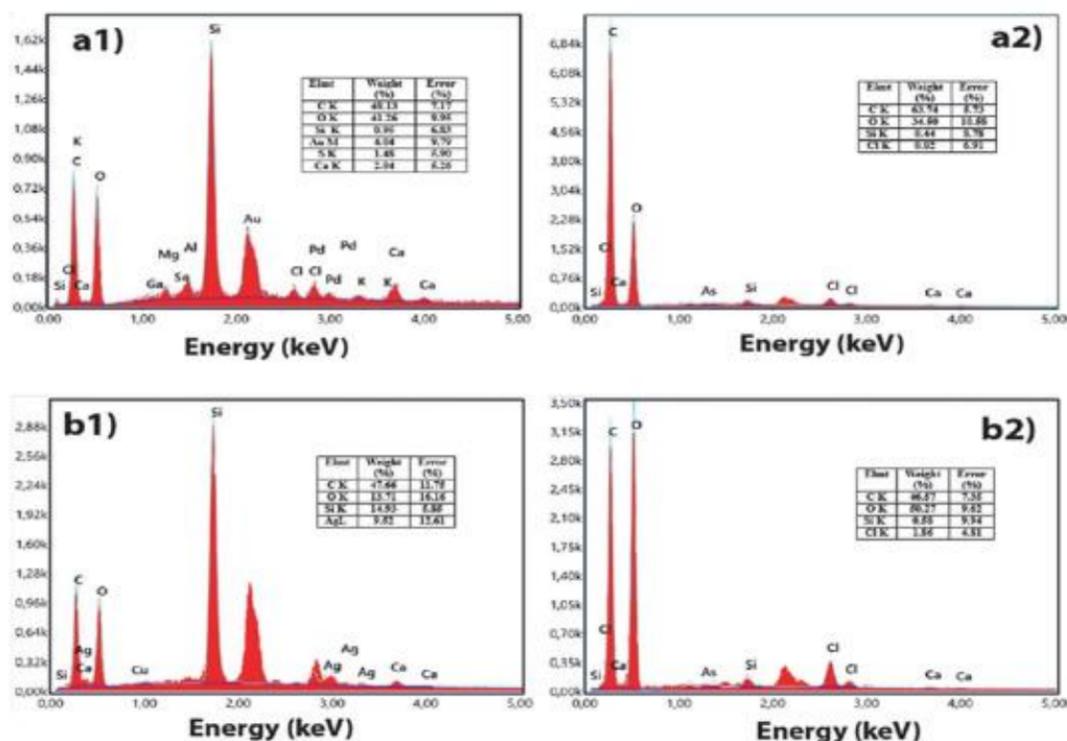


Figure 7. EDX of raw fibers of DP (a1), CNCs-DP (a2), raw fibers of FP (b1) and CNCs-FP (b2)

impurities from the acid treatment remain. These residual impurities should be considered when evaluating the purity and suitability of the CNC for specific applications. It's worth noting that the EDX spectrum provides qualitative elemental analysis, indicating the presence of different elements in the sample. For more accurate quantification of these elements, additional analytical techniques such as atomic absorption spectroscopy or inductively coupled plasma mass spectrometry may be employed. It's worth mentioning that in the raw fibers, elements such as calcium (Ca), silicon (Si), chlorine (Cl), magnesium (Mg), and potassium (K) are also present. These elements may be naturally present in the palm fibers or could be introduced during the growth or processing stages. The EDX analysis provides valuable information about the elemental composition and impurities present in the cellulose samples, confirming the effectiveness of the treatment in removing certain impurities while also indicating the residual presence of some elements originating from the extraction process.

Considering both the natural presence of certain elements in the raw fibers and the residual elements from the extraction process, it is important to determine the acceptable limits for these impurities based on the specific appli-

cations of the cellulose material. Quality control measures and appropriate purification techniques can help ensure that the final cellulose product meets the required standards for its intended use. These results and observations are in accordance with the results carried out by Ali *et al.*<sup>52</sup>

### 3.7. Thermogravimetric Analysis (TGA)

The thermogravimetric analysis allows for measurement of the degradation of a sample according to the temperature end /or time.<sup>54</sup> Concerning the thermogravimetric analysis of the date palm fibers, results are illustrated in figure 8.

The initial weight decrease observed in the TGA measurement of CNCs in the range of 25–220 °C is likely due to the evaporation of water absorbed on the surface of CNCs. The subsequent weight loss observed between 220 °C to 360 °C can be attributed to the breaking or rearranging the glycosidic bonds of the CNCs, leading to cellulose degradation processes such as depolymerization, dehydration, and decomposition of glycosyl unit.<sup>23</sup>

Our results (Table 3) reveal that date fibers show two distinct degradation peaks with confirm the results reported by Bourmaudetal.<sup>30</sup> who reported that the date palm

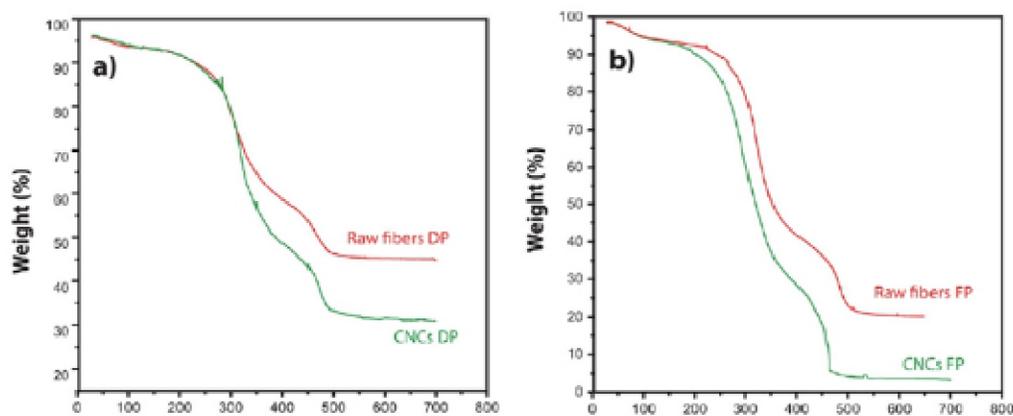


Figure 8. TGA of DP (a) and FP (b)

fibers have better thermal stability compared to other natural fibers.

According to Ali *et al.*<sup>52</sup> the thermal degradation of cellulose generally occurs in three phases. The initial weight losses for the samples were due to the evaporation of absorbed or surface-bound moisture ( $H_2O$ ), which was evaporated below 100 °C. The degradation of CNC began at 259 °C, with the onset and offset temperatures for cellulose degradation occurring between 277 °C and 387 °C as measured by TGA.

The thermal degradation behavior of the samples can be further explored by referring to Table 3, which presents the specific onset and offset temperatures associated with weight loss and the degradation of the cellulose material.

Figure 8 and Table 3 clearly demonstrate that the CNC-DP exhibits significantly higher thermal stability compared to CNC-FP, with a weight loss of 14.74% for DP and 30.67% for FP. The disparity in thermal stability can be attributed to differences in the size, structure, and surface properties of the CNCs.

In terms of the thermal stability of the chemical components present in lignocellulosic materials, Raju *et al.*<sup>9</sup> indicate that hemicellulose, lignin, and cellulose exhibit different levels of thermal stability. Generally, hemicellulose is less thermally stable compared to lignin and cellulose. In the case of treated fibers, the removal of impurities, such

as lignin and hemicellulose, during the chemical treatment process can lead to an improvement in thermal stability compared to untreated fibers. These findings highlight the influence of chemical treatments on the thermal stability of cellulose and lignocellulosic materials, with the potential to improve their thermal properties and expand their application possibilities

#### 4. Conclusion

This study explored the potential of the date palm (*Phoenix dactylifera L*) waste leaves as a source of nanocellulose (CNC) with tailorable properties. Agricultural wastes represent an immense source of natural fibers, and utilizing them for CNC production offers a sustainable and cost-effective approach. In order to study the influence of the degree of maturity on the properties of the extracted nanocellulose, two types of waste material were used, that is dried palm (DP) and fresh palm (FP).

Alkaline and bleaching treatments effectively removed lignin, hemicellulose and impurities, as confirmed by FTIR and SEM micrographs. While EDX revealed traces of chemical impurities on the treated nanocellulose. XRD analysis revealed a higher degree of crystallinity for the CNCs compared to the raw fibers. Zeta sizer results

Table 3. The thermal degradation of studied raw fibers and CNCs

Samples	1 <sup>st</sup> thermal degradation			2 <sup>nd</sup> thermal degradation			Char yield (%)
	T Onset (°C)	T Offset (°C)	WL (%)	T Onset (°C)	T Offset (°C)	WL (%)	
Raw fibers DP	266.91	372.13	25.32	423.87	493.00	10.13	15.19
CNC DP	263.17	349.91	28.01	421.72	495.01	13.27	14.74
Raw fibers FP	265.22	375.99	43.26	451.28	511.93	14.35	28.91
CNC FP	226.61	353.50	51.24	414.65	464.82	20.57	30.67

- lar, M. Pintado, *Int. J. Food Stud.* **2018**, *7*, 24–33. DOI:10.7455/ijfs/7.1.2018.a3
37. L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, C. M. Conrad, *Text. Res. J.* **1959**, *29*, 786–794. DOI:10.1177/004051755902901003
38. H. Hermans, J. J. Hermans, A. Weidinger, *J. Polym. Sci.* **1948**, *169*, 1–9. DOI:10.1002/pol.1948.120030101
39. J. Astruc, Extraction et compatibilisation de nanocristaux de cellulose issue de résidus lignocellulosiques pour le renforcement de biocomposites, Québec, Canada, **2018**, 1–150. <https://core.ac.uk/download/pdf/199228206.pdf>
40. A. Sbiai, A. Maazouz, E. Fleury, H. Sautereau, H. Kaddami, *Bioresources* **2010**, *5*, 672–689. DOI:10.15376/biores.5.2.672-689
41. M. Gouamid, Contribution of the study of diagnosis and valuation of El ghars palm waste, Ouargla, Algeria, **2015**. <https://search.mandumah.com/Record/944117>
42. W. P. F. Neto, H. A. Silvério, N. O. Dantas, D. Pasquini, *Biomass. Bioenerg.* **2012**, *46*, 555–563. DOI:10.1016/j.biombioe.2012.06.039
43. J. Astruc, M. Nagalakshmaiah, G. Laroche, M. Grandbois, S. Elkoun, M. Robert, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *178*, 352–359. DOI:10.1016/j.carbpol.2017.08.138
44. T. Gabriel, A. Belete, G. Hause, R. H. H. Neubert, T. Gebre-Mariam, *J. Polym. Environ.* **2021**, *29*, 2964–2977. DOI:10.1007/s10924-021-02089-3
45. N. An, H. T. Chi Nhan, T. D. Tap, T. T. Van, V. P. Van, L. Van Hieu, *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 1465–1474. DOI:10.1007/s10924-020-01695-x
46. N. F. Vasconcelos, J. P. A. Feitosa, F. M. P. da Gama, J. P. S. Morais, F. K. Andrade M. S. M. de Souza Filho, M. F. Rosa, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *155*, 425–431. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.08.090
47. E. Dinçel Kasapoğlu, S. Kahraman, F. Tornuk, *Foods* **2023**, *12*, 746. DOI:10.3390/foods12040746
48. M. A. Dahlem, C. Borsol, B. Hansen, A. L. Catto, *Carbohydr. Polym.* **2019**, *218*, 78–76. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.04.064
49. R. K. Gond, M. K. Gupta, M. Jawaid, *Polym. Compos.* **2021**, *42*, 5400–5412. DOI:10.1002/pc.26232
50. M. Jonoobi, *Cellulose* **2015**, *22*, 935–969. DOI:10.1007/s10570-015-0551-0
51. S. A. Wahib, D. A. Da'na, M. A. Al-Ghouti, *Arab. J. Chem.* **2022**, *15*, 103650. DOI:10.1016/j.arabjcc.2021.103650
52. A. J. Ali, A. Danladi, M. M. Bukhari, B. B. Nyakuma, *J. Nat. Fibers* **2020**, *19*, 2756–2771. DOI:10.1080/15440478.2020.1856279
53. S. Zarina, I. Ahmad, *BioRes.* **2015**, *10*, 256–271. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/biodegradable-composite-films-based-on-k-carrageenan-reinforcedbycellulose-nanocrystal-from-kenaf-fibers/>
54. K. Benhamou, Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites, Grenoble Alpes, Maroc, **2015**, 173–240. <https://theses.hal.science/tel-01260323>

## Povzetek

Celuloza je najbolj razširjen in obnovljiv polimer v naravi. Odlikuje ga biorazgradljivost, ki pomaga ustvarjati prijazno okolje. Ta študija želi opisati nanocelulozo, pridobljeno iz odpadkov datljeve palme, tako posušenih (DP) kot svežih palm (FP) z uporabo kemijskih metod (hidroliza s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Fizikalne lastnosti, morfologijo, elementarno sestavo in termično stabilnost smo določili s Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo (FTIR), rentgensko difrakcijo (XRD), zeta sizerjem, vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in energetske disipativno rentgensko analizo (EDX) in termogravimetrično analizo (TGA). Rezultati FTIR, SEM in EDX so razkrili učinkovito odstranjevanje nečistot, hemiceluloze in lignina. Po obdelavi so vzorci posušene palme (DR) vsebovali 35,99% celuloze in 33,12% celuloznih nanokristalov (CNC), vzorci sveže palme (FP) pa 36,17% celuloze in 34,35% CNC. CNC ima večjo kristaliničnost kot surova vlakna in Zeta potencial je bil med 25 in 1150 nm. Analiza TGA je pokazala dobro toplotno odpornost DP.



Except when otherwise noted, articles in this journal are published under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International License