

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARRA-BOUMERDES

Faculté des sciences



Département de chimie

Domaine : Science de la Matière

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master II

Thème

**Elaboration d'un film biodégradable à
partir d'un rejet agricole (noyaux de
dattes)**

Réalisé par :

BENMENNI Mounia

Sous la direction de : **BENSADALLAH Leila**

MCB

UMBB

Soutenu le : 15/07/2021

Devant le jury :

Président : **IRINISLIMANE Ratiba**

MCB

UMBB

Examineur : **IRINISLIMANE Hassiba**

MCB

UMBB

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ;

Mes très chers parents, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler, que dieu leurs procure bonne santé et longue vie.

Mes frères et sœurs :

Houda et Fakhreddine

Sarah et Mouloud

Younes et Djouhaïna

A mes neveux :

Célia, Assil, Dania, Zaid, Lydia et Housseem.

Mes amies surtout sarra.

Je leur dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient pour leurs conseils, aides et encouragements.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux de m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire du Département de Chimie Faculté des Sciences de l'Université de Boumerdes (UMBB).

Je remercie chaleureusement Madame BENSADALLAH Leïla ma promotrice, qui a guidé judicieusement mes recherches. Je garde en mémoire ses qualités d'encadrement et ses conseils bienveillants. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude, je vous remercie pour m'avoir donné la chance de travailler avec vous sur un sujet aussi passionnant, d'être toujours présente et prête à aider vos étudiants.

J'aimerais remercier Madame IRINISLIMANE Ratiba, Enseignante à l'UMBB, du grand honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je voudrais également remercier Madame IRINISLIMANE Hassiba, Enseignante à l'UMBB, de m'avoir honoré d'accepter de siéger dans ce jury et de porter un œil critique sur le présent mémoire.

Il m'est agréable de témoigner toute mon estime et ma reconnaissance envers tous les laborantins du Département de Chimie surtout F. Nadjet M. Djamila, G. Keltoum, M. Samira, T. Sarah, D. Samira, H. Warda, B. Khalida et M. Farida de m'avoir aidé tout le long de ce travail.

Mes plus sincères remerciements et ma gratitude vont également à B. Nadia et G. Warda pour leurs aides précieuses.

En fin, je remercie mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, je remercie mes sœurs, mon frère et tous mes amis, pour leurs encouragements.

Liste des figures

Figure 1 : polymères biodégradables potentiellement utilisés pour l’emballage comestible ou biodégradable	8
Figure 2 : Structure d'amylose.....	9
Figure 3 : Structure d’amylopectine	9
Figure 4 : Structure de cellulose	10
Figure 5 : Structure de la chitine (a) et du chitosane (b)	10
Figure 6 : Production de la datte en Algérie	19
Figure 7 : Coupe d’une datte	21
Figure 8 : Noyaux de datte entiers (a) et broyés (b).....	34
Figure 9 : Spectre d’absorption FTIR des noyaux de dattes.....	35
Figure 10 : Cellulose obtenue après extraction des hémicelluloses.....	37
Figure 11 : Spectre d’absorption FTIR de la cellulose.....	38
Figure 12 : Solution obtenue après dissolution de la cellulose.....	39
Figure 13 : Solution obtenue après dissolution de la cellulose.....	40
Figure 14 : Solution obtenue après dissolution de la cellulose.....	41
Figure 15 : Réaction mise en jeu dans la synthèse du tri-acétate de cellulose.....	42
Figure 16 : Tri-acétate de cellulose en poudre.....	42
Figure 17 : Spectre d’absorption FTIR de l’acétate de cellulose.....	43
Figure 18 : Biofilm à partir d’ester de cellulose avec plastifiant (polyéthylène glycol 4000) (a) et sans plastifiant (b).....	44
Figure 19 : Biofilm à partir d’ester de cellulose avec plastifiant (polyéthylène glycol 4000) (a) et sans plastifiant (b) $V_{dichlorométhane}=20\text{ ml}$	44
Figure 20 : Biofilm à partir d’ester de cellulose avec plastifiant (polyéthylène glycol 4000) (a) et sans plastifiant (b) $V_{dichlorométhane}=15\text{ ml}$	45
Figure 21 : Biofilm à partir d’ester de cellulose avec plastifiant (polyéthylène glycol 4000) $V_{dichlorométhane}= 20\text{ ml}$	46
Figure 22 : Biofilm à partir d’ester de cellulose avec plastifiant (glycérol) $V_{dichlorométhane}= 20\text{ ml}$	46
Figure 23 : Spectre d’absorption FTIR du biofilm.....	47

Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères.....	13
Tableau 2 : Production mondiale de dattes	19
Tableau 3 : Inventaire variétal (cultivar) dans les trois régions phoenicoles d'Algérie.....	20
Tableau 4 : les caractéristiques de cultivar de Deglet Nour	22
Tableau 5 : les caractéristiques morphologiques de Deglet Nour	22
Tableau 6 : Compositions chimiques de pulpe de Deglet Nour	23
Tableau 7 : Composition chimique de noyau de Déklet Nour	23
Tableau 8 : Stades d'évolution du fruit et ses appellations en langue locale.....	23
Tableau 9 : Réactifs utilisés.....	29

Liste des abréviations

CDTA : cyclohexane diamine tétra acétique.

EDTA : éthylène diamine tétra acétique.

Dédicaces.....	i
Remerciements.....	ii
Table des figures.....	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des abréviations	v
Table des matières	vi
Introduction générale.....	2
Partie 1 : Etude bibliographique	4
I.1- Historique.....	5
I.2- Définition d'un polymère.....	6
I.3- Classification des polymères	7
I.4- Polymères biodégradables	7
I.4.1- Définition	8
I.4.2- Polymères naturels synthétisés par les systèmes vivants	9
I.5- Films à base de biopolymères naturels	14
I.5.1- Généralités	14
I.5.2- Cellulose	16
I.5.2.1- Structure de la cellulose.....	16
I.5.2.2- Différentes sources de cellulose	17
II- Valorisation des déchets agricoles.....	18
II.1- Production de dattes	18
II.1.1- Dans le monde	18
II.1.2- En Algérie.....	19
II.2- Description de la datte	20
II.3- Différentes catégories de dattes.....	21
II.4- Stades d'évolution de la datte.....	23
II.5- Classification des dattes	24
II.6- Valorisation des noyaux de datte.....	24
Partie 2 : partie expérimentale	
I- Matériel et méthodes.....	29
I.1- Matériel utilisé	29
I.1.1- Matériel végétal.....	29
I.1.2- Réactifs utilisés	29

I.2- Méthodes d'analyses	29
I.2.1- Spectroscopie d'absorption IR	29
I.2.2- Diffractomètre RX.....	30
I.2.3- Microscope électronique à balayage (MEB).....	30
II- Préparation des noyaux de dattes	30
II.1- Broyage des noyaux de dattes.....	30
II.2- Procédé d'extraction de la cellulose à partir des noyaux de dattes.....	31
II.2.1- Préparation du résidu pariétal	31
II.2.2- Extraction des pectines	31
II.2.3- Délignification	31
II.2.4- Extraction des hémicellulose	31
III- Synthèse du tri-acétate de cellulose	32
III.1- Partie 1.....	32
III.2- Partie 2.....	32
IV- Résultats et discussion	34
IV. 1- Procédés d'extraction de la cellulose à partir des noyaux de dattes	34
IV.1.1- Le broyage	34
IV.1.2- Elimination des extractibles	36
IV.1.3- Dépectination.....	36
IV.1.4- Délignification.....	36
IV.1.5- Extraction des hémicelluloses	37
IV.2- Essai de la dissolution de la cellulose dans différentes solutions	38
IV.2.1- Dans un acide (H_3PO_4)	38
IV.2.2- Dans une base (NaOH).....	39
IV.2.3- Dans une solution contenant du $ZnCl_2$ (65%) [72]	40
IV.3- Synthèse du tri-acétate de cellulose	41
IV.4- Elaboration du biofilm.....	43
Conclusion.....	49
Références bibliographiques.....	51

Introduction

Introduction générale

La seconde moitié du XXe siècle a connu un extraordinaire essor industriel des polymères synthétiques, au point qu'ils sont aujourd'hui omniprésents dans notre vie quotidienne. On les trouve sous forme de polymères de commodité (emballages, bouteilles, jouets, sports et loisirs), de polymères à usage structural (bâtiment, génie civil, transports) et aussi de polymères spéciaux, à forte valeur ajoutée, pour des applications pointues dans des domaines avancés (aérospatial, médical, électronique...). La qualité première des matériaux polymères, à l'origine de leur succès commercial, est la légèreté : leur masse volumique est deux à trois fois plus faible que celle des alliages légers et environ sept fois plus faible que celle de l'acier. La seconde raison majeure de l'émergence des polymères a été l'énorme effort de recherche, tant fondamentale qu'appliquée, qui a été consenti dans le monde entier. Pas moins de 25 000 polymères différents ont été synthétisés, caractérisés en termes de propriétés physico-chimiques et mécaniques, et mis en forme [1].

Dans un contexte international où le développement durable apparaît comme une priorité majeure, la mise au point de matériaux biodégradables, fabriqués à partir d'agro-ressources, représente un enjeu majeur qui offre une alternative aux polymères synthétiques issus de la pétrochimie. Dans le domaine de l'emballage, cette perspective est d'autant plus attractive que les produits ont un cycle de vie souvent court et se retrouvent en grande quantité dans les ordures ménagères [2].

La production des matériaux biodégradables a connu une croissance importante durant les années 90. Certains experts estiment que la demande en plastique biodégradable pourrait s'accroître de 30% au cours de la prochaine décennie et prendre une part non négligeable (10 à 20%) du marché actuel des plastiques synthétiques. Néanmoins, le coût de ces nouveaux produits et l'absence de législation internationale visant à promouvoir ces matériaux empêchent un développement plus rapide. Si la recherche sur les polymères biodégradables a considérablement progressé au cours de cette dernière décennie, on trouve encore peu d'emballages alimentaires biodégradables sur le marché [2].

Les biopolymères, dont le plus connu est la cellulose, sont des polymères issus d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou

même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes [3].

La transformation des dattes à l'échelle industrielle génère par le secteur agroalimentaire (pâte de datte, sirop, vinaigre,...) à petite ou à grande échelle, des noyaux comme déchets de transformation [4]. La présente étude a pour objectif l'élaboration d'un film biodégradable à base de la cellulose de noyaux de dattes.

Le plan de la thèse s'articulera autour de deux grandes parties :

➤ Partie bibliographique ou sont successivement abordés : des informations sur le polymère (histoire, définition, classification....), des généralités sur les dattes (production, description, composition....).

➤ Partie expérimentale, qui comportera :

- Le matériel et les méthodes utilisés lors de nos manipulations ainsi que les différents protocoles utilisés.

- Résultats et discussion.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

Partie 1 : Etude bibliographique

I.1- Historique

Les polymères forment un groupe de matériaux, constitués de longues molécules appelées macromolécules, dont les noms usuels sont les matières plastiques, les caoutchoucs... [5].

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Hermann Staudinger, professeur de chimie à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-en-Brisgau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans. Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides [6].

Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons et des rayons X, microscopie électronique, spectroscopie, simulation et modélisation numérique...), ce qui a permis d'attribuer à de Gennes un prix Nobel en 1991 [5].

Bien que l'industrie des polymères soit actuellement bien développée, son essor a souffert pendant longtemps du manque de connaissance de leur structure. Elle a démarré au XIX^e siècle [5] :

➤ Vers 1839, par la découverte de l'Américain Charles Goodyear et de l'Anglais Thomas Hancock, à propos du changement des propriétés élastiques du caoutchouc naturel, en le chauffant dans du soufre. Le procédé industriel de vulcanisation par le soufre était né. Ce traitement actuellement utilisé, permet de produire un caoutchouc dur et résistant ;

➤ Vers 1850, par la production industrielle de caoutchouc naturel vulcanisé. Celle-ci bénéficia dès le début d'une croissance importante, pour atteindre une production notable de 10.000 tonnes par an, à la fin du XIX^e siècle.

Plusieurs autres étapes ont marqué la progression de cette industrie dont le plein essor se situe au milieu du XIX^e siècle [5] :

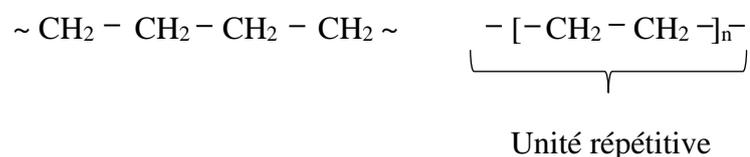
- En 1846, la mise au point de la fabrication du nitrate de cellulose, produit inflammable, trouve son application dans les armées, sous le nom de coton-poudre (fulmicoton), pour les canons.

- En 1870, la fabrication du celluloid, à partir du fulmicoton, permet la commercialisation de la première matière plastique qui dura près de quarante ans. Ce produit fut un substitut de l'ivoire naturel (boules de billard), de la corne et de l'écaille.
- En 1892, Cross, Bevan, Beadle, ouvrent la voie à la fabrication de fibres de viscose pour le textile artificiel et la production de films de cellophane, en déposant un brevet à partir de la cellulose (polymère naturel).
- En 1910, la production de la bakélite devient possible grâce à l'invention du chimiste Baekeland. C'est le premier polymère thermodurcissable complètement synthétique à être commercialisé. En effet, avant cette date, les matières plastiques étaient obtenues à partir de polymères naturels ; elles étaient donc semi-synthétiques ; le succès de ce nouveau produit encouragea le développement d'autres résines à base de phénols notamment.
- Entre 1920 et 1940, alors que la science des polymères fait d'énormes progrès, les matières thermoplastiques commencent à être produites en grande quantité. De plus, pendant ces années, les résines thermodurcissables prennent un essor important, notamment dans le domaine des articles ménagers.

Actuellement, en volume physique, la production annuelle mondiale des polymères a dépassé celle des métaux. Elle était d'environ 130 millions de tonnes à la fin du XX^e siècle [5].

I.2- Définition d'un polymère

Le mot polymère signifie entité moléculaire de grande taille, composée d'unités répétitives, ou mères (du mot grec *meros* – qui signifie *partie*) reliées par des liaisons covalentes. De telles unités peuvent être reliées de diverses manières. Le plus simple est un polymère linéaire, ou un polymère dans lequel les unités sont reliées les unes aux autres dans une séquence linéaire, comme des perles sur une chaîne. De nombreux exemples de tels polymères linéaires sont possibles, comme par exemple le polyéthylène linéaire [7] :



Le polyéthylène, comme tous les autres polymères, peut être écrit pour montrer le nombre d'unités répétées, en utilisant un nombre ou une lettre, comme dans ce cas n. Il représente la quantité de mères présente dans le polymère et est appelé degré de polymérisation, ou DP [7].

I.3- Classification des polymères

I.3.1- Selon leur origine [8]

- *les polymères naturels* : sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable. On peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. ;
- *les polymères artificiels* : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique ;
- *les polymères synthétiques* : totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères, leur variété est extrême.

I.3.2- Selon leur domaine d'application [8]

- *les polymères de grande diffusion* (encore appelés polymères de commodité) tels que : le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle)...etc ;
- *les polymères techniques* ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications, les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille ;
- *les polymères spéciaux* (ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.

I.3.3- Selon leur structure spatiale [9]

- *les polymères linéaires*, les motifs constitutifs s'enchaînent, formant une chaîne unique.
- *les polymères ramifiés*, des chaînes latérales sont accrochées sur une chaîne principale.
- *les polymères réticulé*, si des branches unissent plusieurs grandes chaînes.

I.4- Polymères biodégradables

Le succès des matières plastiques dans des secteurs aussi diversifiés que l'emballage, la construction, l'automobile, l'électronique, le médical, les énergies nouvelles s'expliquent par leur capacité à offrir une palette considérable de propriétés, ajustables en variant notamment la chimie et l'organisation moléculaire des polymères. Leur optimisation technico-économique pour chaque application impose de satisfaire aux exigences réunies de toutes les étapes en aval de leur fabrication : mise en forme, distribution, usage et fin de vie. La résistance dans le temps et l'inertie par rapport à l'environnement sont parmi les qualités les plus souvent requises [10].

La propriété de biodégradabilité est une fonctionnalité qui concerne l'étape de fin de vie des produits. Pour certaines applications, cette alternative au mode de valorisation par recyclage, récupération d'énergie, peut se révéler avantageuse ou prometteuse. C'est le cas notamment lorsqu'une filière de valorisation par compostage peut être organisée (par exemple sac à déchets verts compostés), ou lorsqu'il est préférable d'un point de vue technique, économique et environnemental de laisser le matériau dans le sol (par exemple film de paillage agricole) [10].

I.4.1- Définition

Un matériau est dit biodégradable s'il est dégradé par des microorganismes (bactéries, champignons), le résultat étant la formation d'eau et de CO₂ (CH₄) et, éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement [11].

Les biopolymères ont des origines différentes, comme le montre la figure 1.

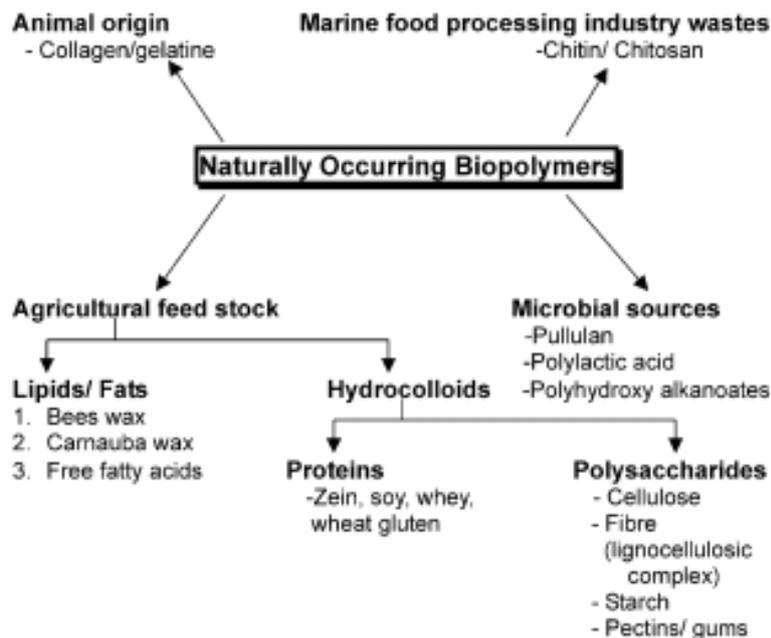


Figure 1 : Polymères biodégradables potentiellement utilisés pour l'emballage comestible ou biodégradable [12]

Les matériaux biodégradables peuvent avoir deux origines : l'industrie pétrochimique ou les ressources renouvelables.

I.4.2- Polymères naturels synthétisés par les systèmes vivants

Ces polymères sont dérivés d'un ensemble diversifié de polysaccharides, protéines, lipides, polyphénols et polymères spéciaux produits par des bactéries, des champignons, plantes et animaux [13].

I.4.1.1- Polysaccharides

a- Polysaccharides (végétaux/algues)

➤ Amidon (*Amylose/Amylopectine*)

L'amidon est un polysaccharide produit par la plupart des plantes supérieures comme moyen de stockage d'énergie. Il est stocké intracellulairement sous la forme de granules sphériques 2-100 μm de diamètre. Il est principalement composé de deux polymères de α -D-glucose : l'amylose et l'amylopectine (figures 2,3). L'amylose est un polymère légèrement ramifié composé d'unités anhydroglucose liées en α -1,4 et a des poids moléculaires qui varient de 10^5 à 10^6 . L'amylopectine est une molécule hautement ramifiée constituée d'oligomères α -1,4 courts (15 à 45 résidus) liés par des liaisons α -1,6. Les poids moléculaires vont de 10^7 à 10^9 et une moyenne de plus de 10^8 [14].

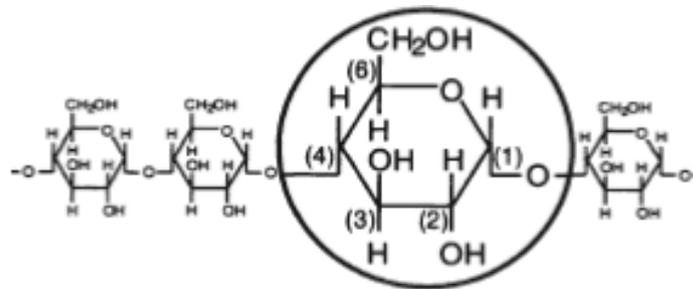


Figure 2 : Structure d'amylose

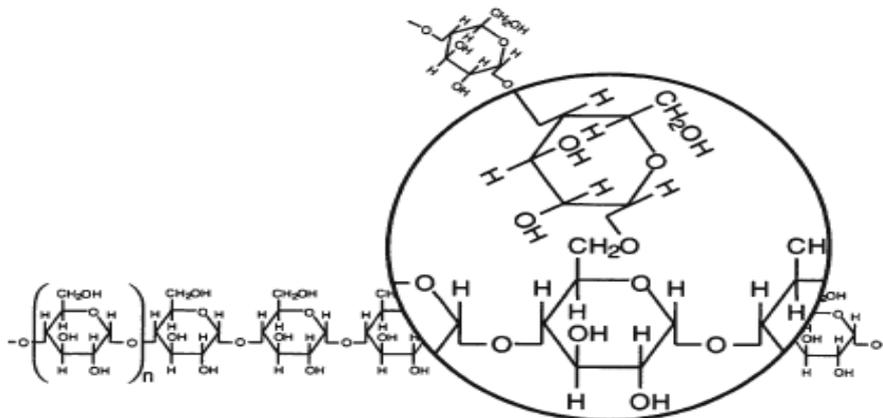


Figure 3 : Structure d'amylopectine

➤ Cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire composé d'unités D-anhydroglucopyranose, qui sont reliées par des liaisons β (1-4)-glycosidiques (Figure 4) [15].

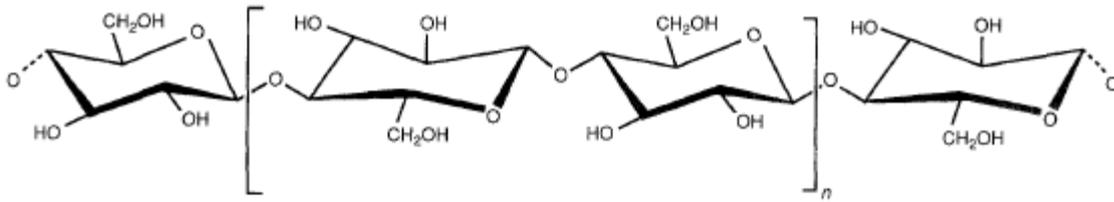


Figure 4 : Structure de cellulose

b- Polysaccharides (animal)

❖ Chitine / Chitosanes

La chitine est considérée comme la deuxième ressource organique la plus abondante sur terre après la cellulose et est présente dans les invertébrés marins, les insectes, les champignons et les levures [16].

La chitine est polymère linéaire qui a une structure similaire à la cellulose, mais c'est un amino-polysaccharide ayant des groupements acétamide en position C-2 à la place des hydroxydes (Figure 5). Sa structure chimique est un enchainement d'unités monomères N-acétyl- β -D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique (1 \rightarrow 4). La désacétylation en milieu basique de la chitine permet d'obtenir le chitosane qui est un copolymère linéaire à arrangement aléatoire d'unités D-glucosamine et d'unités N-acétyl-D-glucosamine reliées par des liaisons β -(1 \rightarrow 4). Dans le cas du chitosane, le % de désacétylation, noté DD, correspond à la quantité relative de groupements acétylés retirés à la molécule de chitine lors de la préparation du chitosane [17]. La chitine est présente dans la nature sous forme entièrement acétylée et a été appelée chitane. Le chitosane est rarement présent dans la nature, mais se trouve dans le champignon dimorphe *Mucor rouxii*. Son apparition dans *Mucor rouxii* se fait via la désacétylation enzymatique de la chitine [16].



Figure 5 : Structure de la chitine (a) et du chitosane (b)

❖ *Glycogène*

Le plus important biopolymère polysidiques qui permet la mise en réserve d'énergie chez les animaux est le glycogène où il apparait, au sein des cellules, sous la forme de gros granules. Il est particulièrement abondant dans les hépatocytes (10 % environ du poids de l'organe) et les myocytes (1 à 2 % de la masse musculaire) [18].

Le glycogène est un polymère de résidus D-glucose avec des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 4$) et des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 6$) à l'origine de ramifications, mais ces dernières y sont plus nombreuses, une tous les 8 à 12 résidus. Ici aussi, la masse moléculaire des chaînes est très grande [18].

c- Polysaccharides bactériens et fongiques

La libération des substances polymériques extracellulaire (polysaccharides, considérés comme leur principale composante) à l'extérieur de la bactérie peut se réaliser par des processus différents : sécrétions actives, libération spontanée à la surface cellulaire, libération de vésicules membranaires ou lyses cellulaires [19]. Le Curdlane, Xanthane, Dextrane et le gellane sont des polysaccharides bactériens tandis que le Pollulane fait partie des polysaccharides fongiques [20].

Remarque

Les polyesters naturels, tels que les polyhydroxyalcanoates, produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères [11].

I.4.1.2- Protéines

Présentes chez tous les êtres vivants, des bactéries à l'homme, les protéines sont de très gros biopolymères formés à partir de seulement 20 monomères différents. Ces monomères sont des α -aminoacides qui s'unissent par des liaisons peptidiques pour former des chaînes polypeptidiques linéaires [18].

La caséine, qui se transforme aisément en film a été utilisée pour la fabrication de films transparents, flexibles, inodores et incolores. La gélatine est également à la base de nombreux films dont l'utilisation principale est la fabrication de tablettes et de capsules pour l'industrie pharmaceutique [11].

I.4.1.3- Elastomères hydrocarbonés : caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel est un matériau d'origine végétale, provenant de l'**hévéculture**. Par sa structure et ses propriétés, il se distingue du caoutchouc synthétique qui lui est produit à partir de dérivés du pétrole. Le mot « caoutchouc » est né de l'union de deux mots indiens *cao* et *tchu* qui ensemble signifient « bois qui pleure » [21].

Le caoutchouc est récolté par saignée de l'arbre hévéa [21] :

- sous forme liquide : c'est le **latex** qui est une émulsion de 35 à 40 % en masse de caoutchouc dans l'eau, stable en milieu basique. Ce **latex** de caoutchouc est soit concentré et conservé sous forme liquide, soit transformé en feuille par coagulation ;
- sous forme solide en le laissant coaguler dans les godets où l'on réceptionne le latex.

Remarque

Parmi les polymères biodégradables issus des ressources renouvelables, on trouve **les polymères synthétiques**. Les monomères dans ce cas sont obtenus par fermentation bactérienne et sont ensuite polymérisés par polycondensation (par chauffage). L'un des exemples les plus connus de ces polymères est l'acide polylactique (PLA) [22].

Le PLA peut être dégradé par la dégradation abiotique (c'est-à-dire l'hydrolyse simple de la liaison ester sans nécessiter la présence d'enzymes pour la catalyser). Au cours du processus de biodégradation, et seulement dans une deuxième étape, les enzymes dégradent les oligomères résiduelles jusqu'à la minéralisation finale (dégradation biotique) [23].

I.4.2- Polymères biodégradables issus de la pétrochimie

Ces polymères peuvent être divisés en quatre sous-groupes [24] :

- ✓ Les polyesters aliphatiques, comme l'acide polyglycolique, le polybutylène succinate et le polycaprolactone ;
- ✓ Les polyesters aromatiques ou mélanges de polyesters aliphatiques et aromatiques, tel que le butylène succinate téréphtalate ;
- ✓ Les alcools polyvinyliques ;
- ✓ Les polyoléfines (comme le polyéthylène ou le polypropylène) modifiés avec des agents spécifiques sensibles à la température ou à la lumière.

Les principales caractéristiques des biopolymères et celles des polymères synthétiques sont résumées dans le tableau ci-dessous [24].

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères [24]

Composition	Polymères synthétiques	Polymères biodégradables (polymères synthétiques + naturels)	Polymères biodégradables (Polymères naturels)
Matière première	Renouvelable	Seule une infime partie est renouvelable	Renouvelable
Exemples	Polyéthylène (PE), Polypropylène, Polystyrène, etc,	PE + Amidon, PE + Cellulose, etc,	Plastiques à base de cellulose, Plastiques à base d'amidon
Biodégradabilité	Pas du tout ou très mauvaise	Seuls les polymères naturels sont attaqués par des micro-organismes	Excellente
Photo-dégradabilité	Addition de pro-dégradants qui favorisent une faible attaque chimique	Addition de pro-dégradants qui provoquent la rupture chimique et permettent l'attaque des polymères naturels par des micro-organismes	Peut contribuer à la biodégradabilité ou l'accélérer
Prix	Très bon marché pour les produits courants	Moyen	Très cher actuellement mais s'améliorent avec les capacités de production.
Propriétés physiques et mécaniques	Très bonnes à très variables	Variables	Bonnes et variables selon les applications
Pendant la combustion	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques ne devraient pas être produits
Compostabilité	Nulle	Faiblement compostable	Majoritairement compostable
Dans les décharges	Stable, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Moins stable, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques Instable.	Des polluants ou effluents toxiques ne devraient pas être produits
Recyclage	Bon	Mauvais	Plutôt mauvais, mais peut être amélioré

Malgré les multiples avantages que présentent les biopolymères naturels (excellente biodégradabilité, absence de polluants toxiques, renouvelabilité, ...) par rapport aux polymères synthétiques, ils présentent une mauvaise recyclabilité et sont encore très chers [25].

I.5- Films à base de biopolymères naturels

I.5.1- Généralités

Ces dernières années, on rencontre fréquemment des mots tels que « biodégradable », « biocompatible », « compostable », « renouvelable », « durable », « vert » et « biopolymères » sont les mots-clés les plus fréquemment observés dans la littérature relative aux emballages. Cela reflète les préoccupations de la société concernant les problèmes environnementaux causés par les déchets solides non biodégradables et l'épuisement des ressources naturelles [26].

Bien que leur utilité et leurs performances soient plus limitées que celles des polymères conventionnels, les polymères biodégradables commencent à pénétrer avec succès certains marchés de niche, voire de masse. Les facteurs clés de ce succès résident dans le fait que les procédés de transformation de ces nouveaux polymères sont semblables dans de nombreuses mises en œuvre aux procédés traditionnels. Par ailleurs, certains produits répondent déjà aux performances techniques attendues [25].

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères [27] :

- **Le domaine médical** : Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.
- **Le domaine d'emballage** : Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage.
- **Le domaine agricole** : Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ.

Les films à base de biopolymères naturels sont à base de [28] :

❖ *Protéines* : les biopolymères protéiques dérivés de sources animales comprennent le collagène, la gélatine, la protéine myofibrillaire de poisson, la kératine, la protéine de blanc d'œuf, la caséine et la protéine de lactosérum. Les matériaux filmogènes protéiques dérivés de sources végétales comprennent la zéine de maïs, le gluten de blé, les protéines de soja, les protéines d'arachide et les protéines de graines de coton.

❖ *Polysaccharides* : les biopolymères polysaccharidiques comprennent l'amidon, les dérivés d'amidon, cellulose, les dérivés de cellulose, l'alginate, le carraghénane, le chitosane, le pectinate et diverses gommes.

❖ *Lipides* : Les lipides comestibles comprennent la cire d'abeille, la cire de candelilla, la cire de carnauba, les triglycérides (par exemple, les fractions de matière grasse du lait), les monoglycérides acétylés, les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras de saccharose. Les résines comestibles comprennent la gomme laque et la résine terpénique.

Étant donné que les matières lipidiques et résineuses ne sont pas des polymères, elles ne forment généralement pas des films autonomes cohésifs. Cependant, en plus de fournir souvent un brillant souhaitable, ils peuvent être utilisés pour revêtir une surface d'aliment ou de médicament pour fournir une barrière contre l'humidité ou pour fournir le composant barrière contre l'humidité d'un film composite [28].

Les films composites peuvent être constitués d'une couche lipidique supportée par une couche de protéines ou de polysaccharides, ou de matières lipidiques dispersées dans une matrice de protéines ou de polysaccharides et des résines. Un plastifiant doit souvent être ajouté pour réduire la fragilité du film. Un agent tensioactif est également souvent nécessaire pour faciliter la formation d'un film. D'autres constituants peuvent inclure des antioxydants et des antimicrobiens pour améliorer l'efficacité du film [28].

L'utilisation des films biodégradables est nécessaire pour les raisons suivantes [29] :

✓ De nombreux problèmes environnementaux résultant de l'élimination incontrôlée des déchets plastiques peuvent être réduits en utilisant des produits plastiques biodégradables. Ils sont principalement adaptés au recyclage aux côtés des déchets organiques, tant que les plastiques sont « compostables » ;

✓ Les plastiques biodégradables sont utilisés pour remplacer les plastiques conventionnels qui produisent des problèmes environnementaux soit pendant l'utilisation, soit à leur fin de vie. Des exemples typiques sont les sacs à provisions jetés de manière indécente, qui peuvent être nocifs pour la vie marine, ou lorsque les emballages en plastique conventionnels sont contaminés par les aliments, ce qui les rend plus difficiles à recycler.

✓ Les sacs en plastique compostables sont également utiles dans la collecte séparée des déchets alimentaires des ménages et des entreprises. Ces sacs peuvent être entièrement intégrés aux processus de compostage, sans causer d'effet négatif sur le compost.

I.5.2- Cellulose

La chimie des polymères est née de la connaissance d'un biopolymère courant : la cellulose plus connue sous le nom de bois. En effet, la cellulose appartient à la famille des polysaccharides qui est une des familles de biopolymère [3].

La cellulose constitue une ressource de polymère renouvelable la plus abondante qui dépasse de loin celle de toutes les autres matières organiques d'origine biologique [30] disponibles aujourd'hui dans le monde entier. Il a été estimé que, par photosynthèse, 10^{11} - 10^{12} tonnes sont synthétisés annuellement sous une forme assez pure, par exemple, dans les poils de la graine de le cotonnier, mais surtout combiné avec de la lignine et d'autres polysaccharides (appelés hémicelluloses) dans la paroi cellulaire des plantes ligneuses [31].

La cellulose est une matière première (polymère) utilisée à deux fins générales. Pendant de nombreux siècles, elle a servi l'humanité comme matériau de construction, principalement sous la forme de bois intact et des fibres textiles telles que le coton ou le lin, ou sous forme de papier. D'autre part, la cellulose est une matière première polyvalente pour les produits chimiques de transformations, visant à la production de fils artificiels à base de cellulose et films ainsi que divers dérivés de cellulose stables utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie et la vie domestique [31].

I.5.2.1- Structure de la cellulose

La structure de la cellulose a une grande influence sur le comportement chimique et les propriétés macroscopiques de celle-ci. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline : certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres désordonnées (zones amorphes). Ces deux dernières caractéristiques structurales ont pour conséquence immédiate de rendre la cellulose insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Cette insolubilité peut être un frein dans les méthodes d'obtention de la cellulose et de ses dérivés [32].

La voie de la dissolution a donc été problématique jusqu'à les années 1950 car seul l'hydroxyde de cuprammonium a été largement utilisé à cette époque. Le spectre des solvants de la cellulose a été considérablement élargi pendant la décennie qui a suivie. Par la suite, la recherche des procédés alternatifs de fabrication de fibres a conduit à la découverte d'un grand nombre de substances susceptibles de fournir de nouveaux solvants de la cellulose [33].

L'estérification de la cellulose mène à la formation de différents dérivés tels que les acétates et les nitrates de la cellulose [33].

La cellulose agissant comme une base est soluble dans les acides nitrique, sulfurique ou phosphorique. Certains acides de Lewis (solutions aqueuses de sels métalliques) tels que le chlorure de zinc ou le perchlorate de béryllium dissolvent également la cellulose. Le faible intérêt provoqué par ces solvants est dû, d'une part, à la dégradation de la cellulose qu'ils entraînent et, d'autre part, à leur instabilité en vue de la récupération et du recyclage [33].

Jusqu'à ce jour, les oxydes d'amines tertiaires sont les nouveaux solvants de la cellulose les plus prometteurs, parce qu'ils ont un pouvoir solvant très fort et sont peu toxiques. Plusieurs fibres telles que : Lyocell et Tencel sont réalisées en utilisant un solvant organique recyclable qui est la N - méthylmorpholine - N - oxyde (NMMO), ce qui présente un avantage indéniable sur le plan environnemental [33].

I.5.2.2- Différentes sources de cellulose

a- Végétales

La paroi végétale est constituée principalement de polysaccharides (de longues chaînes de sucres) formant un matériau à deux composants : des fibres cellulosiques, résistantes à la traction, et une matrice compressible. Dans cette matrice, on trouve les hémicelluloses, qui peuvent se lier à la cellulose, et les pectines, des polymères qui peuvent former un gel au sein de la paroi. Parmi ces divers polysaccharides, la cellulose est le plus simple, mais il est aussi celui qui est doté des propriétés physiques les plus étonnantes [34].

b- Bactérienne

La cellulose bactérienne est un composé organique produit par certains types de bactéries. La production de cellulose bactérienne a été mentionnée la première fois en 1886 par A.J. Brown [35]. Plusieurs auteurs ont étudié la biosynthèse de la cellulose à partir des bactéries [36], [37]

Remarque

Certains types des fibres synthétiques sont fabriquées à partir de cellulose naturelle, dont la rayonne, le modal et, plus récemment, développé le Lyocell. Les fibres cellulosiques sont de deux types, la cellulose régénérée ou la cellulose pure comme celle du procédé cupro-ammonium et cellulose modifiée comme les acétates de cellulose [38].

II- Valorisation des déchets agricoles

Les activités agricoles et agro-industrielles génèrent des quantités importantes de déchets qui peuvent constituer de nouvelles matières premières pour de nombreuses industries [39].

A cet effet, leur valorisation par les procédés biotechnologiques représentent une solution de choix dans la mesure où elle contribue à l'élimination de la pollution que subit l'environnement, permet de produire des substances à forte valeur ajoutée et de la bioénergie qui est une alternative à l'épuisement des énergies fossiles et un moyen de lutte contre les conséquences du changement climatique et contribue enfin, au développement industriel et agricole du pays. Les déchets des uns constituent la matière première des autres [40].

À la lumière de tout cela, une attention particulière doit être accordée à une meilleure gestion des déchets organiques et en particulier les sous-produits provenant de l'agriculture et des agro-industries [40].

II.1- Production de dattes

II.1.1- Dans le monde

La production mondiale des dattes est d'environ 7 millions de tonnes par année et a plus que doublé depuis les années 1980. Cela place la datte au 5^{ème} rang des fruits les plus produits dans les régions arides et semi-arides. D'après la F.A.O, la production mondiale de dattes est estimée à 7.62 millions de tonnes en 2015. Les principaux pays producteurs de dattes les plus importants sont : l'Egypte, l'Iran, l'Arabie Saoudite, les Emirats arabes, l'Irak, le Pakistan et l'Algérie et le Soudan. Selon les données de la FAO, l'Algérie serait le quatrième producteur mondial de dattes. Du point de vue quantitatif, la production algérienne représente 12% de la production mondiale, mais du point de vue qualitatif, elle occupe le premier rang à la variété Deglet- Nour, la plus appréciée mondialement [41].

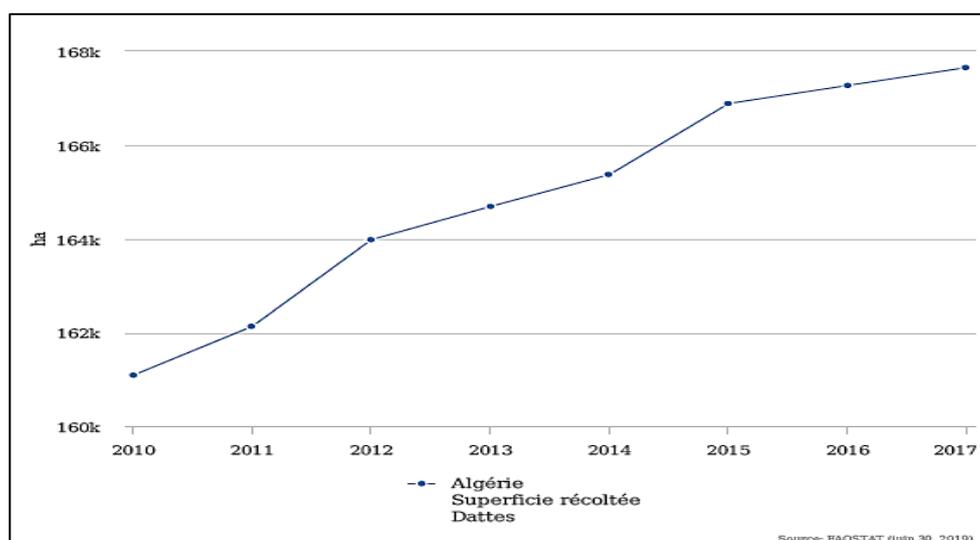
Tableau 2 : Production mondiale de dattes [41].

Production en tonnes. Chiffres 2015		
 Égypte	1 501 799	21 %
 Iran	1 083 720	15 %
 Arabie saoudite	1 065 032	15 %
 Algérie	848 199	12 %
 Irak	676 111	9 %
 Pakistan	526 749	7 %
 Oman	269 000	4 %
 Émirats arabes unis	245 000	3 %
 Tunisie	195 000	3 %
 Libye	174 040	2 %
 Chine	150 000	2 %
 Maroc	107 611	1 %
Autres pays	347 528	5 %
Total	7 189 789	100 %

II.1.2- En Algérie

L'Algérie est l'un des plus importants pays producteurs de la datte dont la variété Deglet-Nour représente 50%. La Deglet- Nour est une variété commerciale par excellence tandis que les variétés communes sont de moindre importance économique (Ghars, Degla-Bayda....) [41].

Le graphe suivant représente l'accroissement de la superficie destinée à la production des dattes entre 2010 et 2017 [41].

**Figure 6** : Production de la datte en Algérie

Le tableau 3 donne le nombre de cultivars ainsi que les cultivars les plus courants dans les trois régions de l'Algérie [42].

Tableau 3 : Inventaire variétal (cultivar) dans les trois régions phoenicicoles d'Algérie

Région	Nombre de cultivars	Cultivars les plus courants
Ouest		
Atlas	70	Ghares, 'Asyan, Feggus,
Saoura	80	Feggus, Hartan, Cherka, Hmira, Deglet Talmine
Gourara	230	Hmira, Tinnaser, Taqerbuch
Touat	190	Tgazza, Aghamu, Taqerbuch
Tidikelt	60	Tgazza, Taqerbuch, Cheddakh, Aggaz
Centre		
El-Ménia	70	Timjuhart, Ghars, Timedwel
M'Zab	140	Azerza, Ghars, Deglet Nour, Taddela
Est		
Ouargla	70	Ghars, Deglet Nour, Degla Beida
Oued Righ	130	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida
Souf	70	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
Zibans	140	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
Aures	220	Buzrur, 'Alig, Buhles, Mich Degla
Tassili	180	Tanghimen, Tabanist, Khadaji

II.2- Description de la datte

La datte est une baie contenant une seule graine, communément appelée noyau. Elle comporte une enveloppe cellulosique, peau ou épicarpe. Ce dernier est décrit comme mince, moyennement mince ou épais. Il est parfois décrit de plus comme tendre ou dur. Il est caractérisé également par son adhérence plus ou moins complète à maturité qui entraîne, suivant les cas, la formation de grandes cloques ou de petits plissements réguliers. Etant donné que ces différences apparentes sont affectées par la saison, la manutention et autres facteurs, elles n'ont qu'une valeur mineure dans la différenciation entre les variétés. Le mésocarpe de la datte est plus ou moins charnu et de consistance variable, présentant une zone périphérique de couleur plus soutenue et de texture compacte, et une zone interne de teinte plus claire et de texture fibreuse. L'endocarpe est réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau. L'épicarpe, le mésocarpe et l'endocarpe sont généralement confondus sous l'appellation de chair ou pulpe [43].

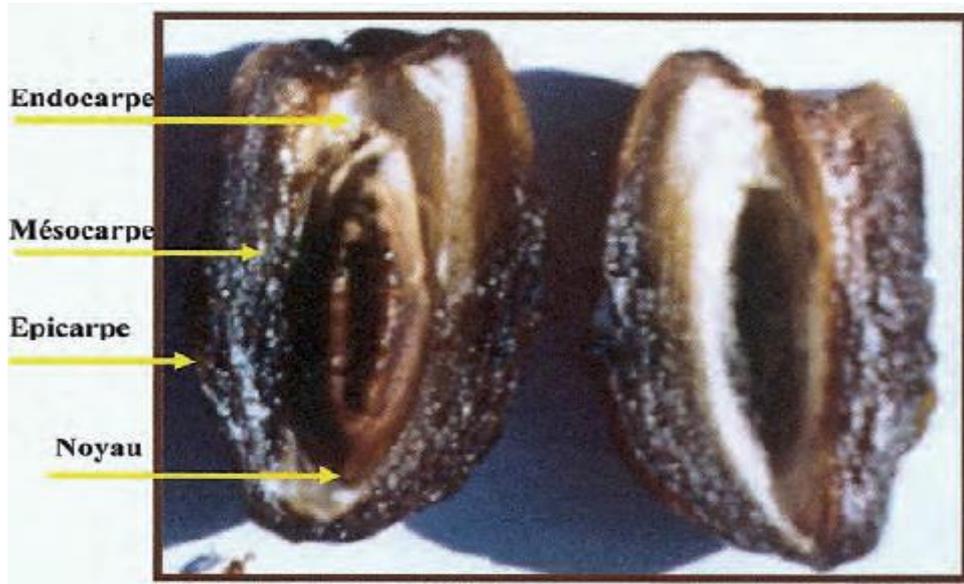


Figure 7 : Coupe d'une datte [43]

II.3- Différentes catégories de dattes

Dans chaque bassin, on y trouve des cultivars omniprésents et des cultivars spécifiques donnant respectivement des dattes à commercialisation régionale, nationale voire internationale et des dattes de terroirs connues et appréciées localement.

Aussi, ces dattes, fruits du palmier dattier sont considérés comme un aliment de grande importance pour la population habitant les régions sahariennes. Elles se présentent sous des aspects différents dans la forme, la couleur, le goût et la période de maturation. Cette dernière est échelonnée dans le temps, depuis fin Juin à début Janvier et selon les variétés et les bassins phoenicicoles qui les abritent [44].

En algérie, il existe plusieurs variétés de dattes [44] :

- Variété Mech Degla ;
- Variété Degla Beidha ;
- Variété Tafezouine ;
- Variété Ghars ;
- Variété Tantboucht ;
- Variété Deglet Nour.

La dernière variété (Deglet Nour), dans sa catégorie (dattes demi-molle) c'est une datte excellente. Elle est de forme fuselée à ovoïde, légèrement aplatie du côté périlanthe où elle présente une auréole ambrée au stade Bser. A ce stade, la datte est d'une couleur roux-clair avec des éclats jaunâtres. Au stade suivant (Rotab), elle est généralement translucide, rendant ainsi

visible le noyau. Au stade Tmar, la datte devient ambrée avec un épicarpe lisse, brillant se plissant une fois la datte ramollit. Le mésocarpe est fin, de consistance généralement demi-molle et de texture fibreuse. La plus succulente est la plus appréciée des dattes. Les Caractéristiques du cultivar ainsi que morphologiques de Deglet Nour sont données dans les tableaux N°4 et 5 [44]. Les tableaux N° 6 et 7 [45] et [4] donnent la composition chimique de la pulpe ainsi que des noyaux de Deglet Nour.

Tableau 4 : Caractéristiques du cultivar de Deglet Nour

Caractéristiques du cultivar	
Nom vernaculaire	Deglet Nour
Sens du nom	Doigts de lumière
Importance et répartition	Cultivar le plus répandu dans toutes les palmeraies du Sud-Est Algérien
Date de maturité	Octobre-novembre
Date de récolte	Novembre-décembre
Utilisation de la datte	Fraîche et conservée
Mode de conservation	Pilée
Appréciation	Datte excellente au gout exquis
Commercialisation	Très importante

Tableau 5 : Caractéristiques morphologiques de Deglet Nour

Caractéristiques morphologiques	
Forme	Ovoïde
Taille moyenne de la datte	L= 4.34 cm ; l= 1.7 cm
Diamètre intérieur de la datte	1.2 cm
Poids moyen de la datte	11.84 g
Poids moyen de pulpe	10.92 g
Rapport (pulpe/ datte)	0.93 g
Poids moyen de noyau	0.91 g
Rapport (poids noyau/ poids pulpe)	0.07

Tableau 6 : Composition chimique de la pulpe de Déglet Nour

% Humidité	% Cendre	Taux de sels solubles (mg L ⁻¹)	pH	Sucres réducteurs % MS	Saccharose % MS	Sucres totaux % MS
15,96	1,48	448	5,44	61,99	0	61,99

Tableau 7 : Composition chimique des noyaux de Déglet Nour

%MS	MM, %MS	MO, %MS	MAT, %MS	NDF, %MS	CB, %MS	MG, %MS
81,62	2,17	97,83	6,62	88,49	17,37	6,32

Avec

MS : Matière sèche ; MM : Matière minérale ; MO : Matière organique ; MAT : Matière azotée totale ; CB : Cellulose brute ; NDF : Neutral Detergent Fiber ; MG : Matière grasse.

II.4- Stades d'évolution de la datte

Cinq stades d'évolution du fruit sont connus et prennent des appellations locales différentes en fonction des pays et des régions [46] :

Tableau 8 : Stades d'évolution du fruit et ses appellations en langue locale

Pays	Stade I	Stade II	Stade III	Stade IV	Stade V
Maroc	Lilou	Bourchime	Bleh	Nakkar ou Rteb	Tmar
Algérie	Loulou	Khelal	Bser	Mertouba ou Mretba	Tmar
Mauritanie	Zeï	Tefejena	Enguei	Bleh	Tmar
Lybie	-	Gamag	Bser	Routab	Tmar
Iraq et Plusieurs pays de golf arabe	Hababouk	Kimri	Khalal	Routab	Tmar
Durée estimée du stade en semaines	4-5	7-8	3-5	2-4	2-3

II.5- Classification des dattes

Généralement, les dattes fraîchement cueillies, ayant mûri dans les conditions normales sont classées selon leur consistance en trois catégories : molle, demi-molle et sèche [43].

- ❖ Dattes molles, à pulpe très aqueuse lorsqu'elles sont fraîches, qui nécessitent un traitement visant la réduction de leur teneur en eau pour une bonne conservation comme la variété Boufeggous (Maroc), Rhars (Algérie) et Barhi (Irak) ;

- ❖ Dattes demi-molles, dont la teneur en eau de la pulpe est moins élevée que celle de la catégorie précédente, et qui restent de consistance molle comme la variété Mejhoul (Maroc), Deglet-Nour (Algérie) et Zahidi (Irak) ;

- ❖ Dattes sèches, dont la pulpe est naturellement sèche comme Ademou (Maroc), Degla-Beïda (Algérie) et Kentichi (Tunisie).

Concernant le noyau, sa couleur, sa forme et ses dimensions sont d'une importance mineure dans l'identification des variétés. Le pollen ayant assuré la fécondation (xénie) a un effet marqué sur les dimensions du noyau et avec une faible étendue sur sa forme et sa couleur [43].

II.6- Valorisation des noyaux de datte

L'utilisation des noyaux de dattes dans différents domaines a été étudiée par plusieurs auteurs :

- ❖ La valorisation des noyaux de dattes par incorporation dans la farine de blé tendre a été étudiée par M. Khali et al [47]. Ils ont remarqué que les pains fabriqués aux taux d'incorporation 5%, 10%, 15% et 20% sont tous dans l'ensemble acceptable en termes de saveur et de couleur, particulièrement le pain 10% [47].

- ❖ Les noyaux de dattes constituent des sous-produits intéressants peuvent être utilisés comme alimentation animale [4], [48].

- ❖ Dans le domaine cosmétique, l'extrait de noyaux de dattes est utilisé sous forme d'une composition cosmétique, pour traiter les manifestations cutanées du vieillissement, pour diminuer les rides et/ou les ridules, ou pour lisser la peau [49]. L'incorporation de l'huile de noyau de datte dans la fabrication d'une crème cosmétique hydratante de soin a été étudiée par [50].

- ❖ La valorisation des noyaux de dattes du sud Algérien en charbon actif a été étudiée par [51].

- ❖ La préparation d'une boisson sans caféine qui peut remplacer le café lorsque la caféine est un problème peut être obtenue par torréfaction (température inférieure à 100° C) et broyage

des noyaux de dattes de la même manière que pour les grains de café. Une telle boisson est utilisée dans le monde arabe depuis un certain temps [52], [53].

❖ Les mécanismes anti-inflammatoires du trempage des graines de dattes chez les femmes d'âge moyen a été étudié par Saryono et al [54]. Ils ont déduit que la consommation régulière de graines de palmier dattier augmente l'immunité du corps et prévient les maladies chroniques.

❖ L'hyperlipidémie est l'un des facteurs de risque courants des maladies cardiovasculaires. Les effets de la poudre de graines de dattes *Ajwa* sur le profil lipidique sérique chez les êtres humains ont été évalués par F. Jubayer et al [55]. F. Jubayer et al ont démontré que la poudre de graines de dattes *Ajwa* était suffisamment capable de réduire les niveaux de cholestérol total, de lipoprotéines de basse densité, de triglycérides et d'augmenter les niveaux de lipoprotéines de haute densité et en plus une bonne tolérance chez l'homme.

❖ L'amélioration de la production de bio hydrogène à partir des graines de dattes par *Clostridium thermocellum* ATCC 27405 a été étudiée par K. Rambabu [56]. Une concentration maximale de biohydrogène de 146,19 mmol L⁻¹ a été observée au bout de 168 h de traitement avec une meilleure efficacité de biodégradation, de faibles changements de pH du milieu et une croissance cellulaire améliorée grâce aux effets combinés des additifs dans le bouillon.

❖ Les graines de palmier dattier ont été utilisées par H.A. Alman et al [57] comme alternative source de fibres alimentaires dans le pain.

❖ R. H. Yousef et al [58] ont utilisé des noyaux de dattes comme source de carbone pour des bactéries (*Bacillus subtilis*). Cela a permis la production d'un nouvel exopolysaccharide. Ce dernier a montré une activité antitumorale contre les cellules tumorales d' Erlich.

❖ Les maladies liées au stress oxydatif (agression des cellules par des radicaux libres) pourraient être prévenues par les antioxydants bioactifs des graines de datte [59].

❖ S. Besbes et al [60] ont étudié la composition chimique et les profils caractéristiques de la fraction lipidique des noyaux de datte. Ils ont montré que les huiles de graines de dattes contiennent des pourcentages relatifs élevés d'acide oléique. Elles sont également plus jaunes que les autres huiles végétales et elles peuvent protéger des rayons UV responsables de nombreux dommages cellulaires. Les huiles de graines de dattes peuvent facilement être conservées en raison de leur grande stabilité à l'oxydation.

❖ M. A. Bouaziz et al [61] ont enrichie de nouvelles pâtes à tartiner au chocolat par des fibres alimentaires solubles et insolubles provenant de noyaux de dattes (Deglet Nour) à des pourcentages différents (1, 2, 3, 4 et 5 %). Ils ont déduis que quels que soient les niveaux d'incorporation des fibres alimentaires (solubles et insolubles), aucune différence significative

n'a été enregistrée entre la fermeté, la mastication et l'adhésivité des pâtes à tartiner préparées par rapport au témoin.

L'évaluation sensorielle a révélé que toutes les pâtes à tartiner au chocolat préparées enrichies par les fibres alimentaires étaient acceptées par les panélistes. Ces résultats ont indiqué la valeur des noyaux de dattes comme nouvelle source de fibres alimentaires pour développer la pâte à tartiner au chocolat et pourraient également être bénéfique pour la santé.

Partie 2 : Partie expérimentale

Matériel et méthodes

Le but de ce travail consiste à étudier la possibilité d'élaborer un film biodégradable à base de la cellulose à partir d'un rejet agricole qui est les noyaux de dattes. Pour ce faire, nous avons effectué plusieurs extractions afin de récupérer la cellulose du rejet. Une fois la cellulose est récupérée, nous avons procédé à la synthèse de l'acétate de cellulose.

L'ensemble de ces objectifs tracés a été atteint en utilisant du matériel et des méthodes expérimentales que nous présenterons ci-après.

I- Matériel et méthodes

Cette partie est consacrée à la description du matériel et l'ensemble des protocoles effectués ainsi que les analyses effectués pour la réalisation de ce travail.

I.1- Matériel utilisé

I.1.1- Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé dans cette étude est les noyaux de la datte de *Deglet-Nour*. Cette dernière est très répandue dans les palmeraies du Sud-Est de l'Algérie et plus exactement à Tolga (Biskra) [62]. La matière première (*Deglet Nour*) est achetée durant la période allant du 14-04-2021 à 28-05-2021. Le choix de cette variété est justifié par sa disponibilité sur le marché et sa large consommation (elle constitue 50% de la production nationale [41]).

I.1.2- Réactifs utilisés

Réactifs	Formule chimique	Réactifs	Formule chimique
Ethanol	C_2H_5OH	Hydroxyde de sodium	$NaOH$
Toluène	C_7H_8	Acide sulfurique	H_2SO_4
Acétone	C_3H_6O	Anhydride éthanoïque	$C_4H_6O_3$
Glycérol	$C_3H_8O_3$	Dichlorométhane	CH_2Cl_2
Polyéthylène glycol 4000	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	Hydrogénocarbonate de sodium	$NaHCO_3$
Acide éthanoïque pur	CH_3COOH	Chlorure de zinc	$ZnCl_2$
Oxalate d'ammonium	$(NH_4)_2C_2O_4$	Acide phosphorique	H_3PO_4

I.2- Méthodes d'analyses

Analyse spectrale des constituants des noyaux de dattes par spectrométrie infrarouge

L'analyse spectroscopique par infrarouge est une analyse spectrale qui permet la détermination du type de liaison dans un échantillon donné. Cette analyse est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Chaque bande d'absorption est associée à un type de groupement fonctionnel.

Le spectromètre Infrarouge utilisé dans notre étude est de marque *Nicolet iS10 de Thermo Scientific*

II- Préparation des noyaux de dattes

La grande diversité structurale de la paroi ainsi que du matériel végétal (ici les noyaux de dattes) à partir duquel la cellulose est extraite nécessite au préalable divers traitements afin d'améliorer l'extractibilité de ce polysaccharide pariétal. Qu'ils soient physiques (broyage, explosion à la vapeur, ultrasons...), ou chimiques (alcalis, oxydants, acides,...), ils ont pour but d'altérer les propriétés physiques, de réduire la surface de contact ou d'éliminer certaines molécules non-désirables (extractibles, lignines, ...) [64].

II.1- Broyage des noyaux de dattes

Pour la préparation des noyaux de dattes, nous avons suivi les étapes suivantes :

a- Séparation des noyaux de la pulpe : Cette étape est faite manuellement.

b- Lavage : Les noyaux sont lavés à l'eau chaude pour enlever toutes impuretés puis à l'eau distillée.

c- Séchage : Pour faciliter le broyage, les noyaux lavés sont séchés à l'air libre pendant 48 heures puis concassés.

d- Broyage et tamisage : Après séchage et concassage, les noyaux sont broyés à l'aide d'un broyeur électrique (Moulinex) et tamisés en utilisant un tamis de diamètre 500 μm puis stockés dans des flacons en verre fermés.

II.2- Procédé d'extraction de la cellulose à partir des noyaux de dattes

II.2.1- Préparation du résidu pariétal (Elimination des extractibles)

Mettre 30 g de la poudre végétale avec un mélange Ethanol – Toluène «1 V - 1 V » dans un bécher sous agitation pendant 14 heures (une nuit) à température ambiante et sous la hotte. L'opération est répétée deux fois.

Après filtration, le résidu pariétal contenant les pectines, les lignines, la cellulose et l'hémicellulose est mis dans l'éthanol sous agitation à température ambiante pendant deux heures afin d'éliminer les traces du toluène. Il est ensuite rincé quatre fois à l'eau distillée, et une dernière fois à l'acétone, puis séché à l'étuve à 60 °C pendant 24 heures [65].

II.2.2- Extraction des pectines

Mettre 15 g de résidu pariétal dans un ballon contenant 200 ml d'eau distillée en ébullition sous reflux pendant deux heures. L'opération est répétée deux fois. Le résidu récupéré après filtration est mis sous agitation dans une solution l'oxalate d'ammonium (0,5%) pendant 1 heure à 80°C. L'opération est répétée deux fois [66].

II.2.3- Délignification

Le résidu pariétal dé-pectiné est placé dans un bécher contenant un mélange de solution « NaOH (1%) et éthanol (70%) » à une température variant entre 75 et 80 °C pendant 2 heures sous agitation. Après, le mélange est filtré et rincé avec l'eau distillée puis séchage à l'étuve (60 °C) [67].

II.2.4- Extraction des hémicellulose

Le résidu dé-pectiné et délignifié est placé sous agitation pendant 16 heure (une nuit) en présence d'une solution de NaOH (4%).

L'opération est répétée pour extraire le maximum des hémicelluloses. Après filtration le résidu est rincé à l'eau distillée puis avec de l'acétone puis séché à 60°C. Cette partie représente la fraction cellulosique [67].

III- Synthèse du tri-acétate de cellulose

III.1- Partie 1

Dans un ballon de 250 ml, introduire [68] :

- 2,5 g de la cellulose ;
- 12 ml d'acide éthanoïque pur (solvant) et 2 gouttes d'acide sulfurique concentré ;
- Faire un montage à reflux et chauffer le mélange durant 20 minutes en faisant attention à ce que la température du milieu est maintenue à 80°C ;
- Laisser refroidir, puis, additionner délicatement 12 ml d'anhydride éthanoïque par le haut du réfrigérant (réactif) ;
- Chauffer entre 60 et 70°C à nouveau le mélange dans les mêmes conditions que précédemment, jusqu'à disparition complète du coton (10 minutes environ) ;
- Ajouter environ 5 ml de solution aqueuse d'acide éthanoïque à 20% en volume.
- Chauffer à nouveau pendant 10 minutes environ, puis arrêter le chauffage et laisser refroidir le milieu réactionnel.

III.2- Partie 2

- Transvaser le mélange réactionnel liquide dans un grand bécher contenant environ 50 ml d'eau tiède en agitant constamment. L'eau est à présent le solvant ;
- Sous agitation, neutraliser l'acide par l'ajout progressif d'environ 10 ml d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium à 1 mol. L⁻¹, puis contrôler la réussite de l'opération ;
- Séparer le polymère de la solution et le rincer à l'eau froide ;
- Sécher le tri-acétate de cellulose à l'étuve à 60°C.

Résultats et discussion

IV- Résultats et discussion

IV. 1- Procédés d'extraction de la cellulose à partir des noyaux de dattes

IV.1.1- Le broyage

La granulométrie et la forme des particules solides ont une influence sur le rendement d'extraction. Il a été montré que le rendement d'extraction en hémicelluloses est inversement proportionnel à la taille des particules solides. Le broyage réduit la taille des particules, en augmentant ainsi la surface d'échange disponible pour le solvant d'extraction par exemple [64]. La figure 8, montre les noyaux de datte entiers et broyés.



(a)

(b)

Figure 8 : Noyaux de datte entiers (a) et broyés (b)

Le spectre d'analyse par spectroscopie d'absorption FTIR des noyaux de dattes est représenté sur la figure 9.

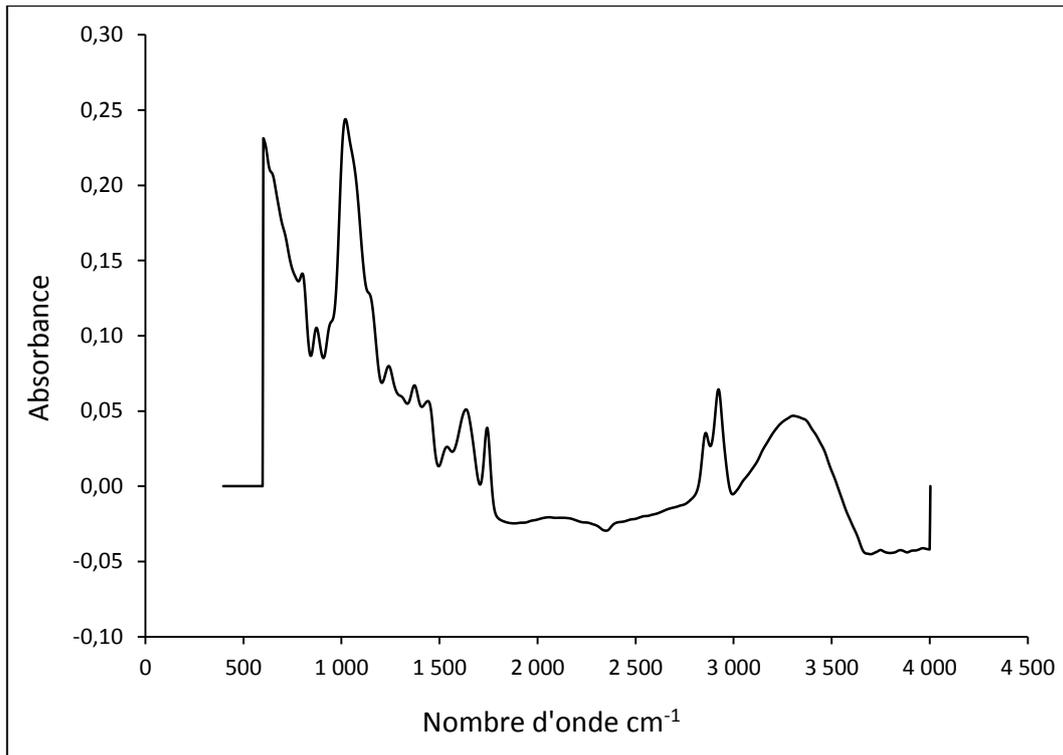


Figure 9 : Spectre d'absorption FTIR des noyaux de dattes

Les résultats obtenus indiquent que la poudre du noyau de datte présente de nombreux pics d'absorption correspondant à divers groupements fonctionnels :

3340 cm⁻¹

Elongation O-H inter-moléculaire (3000 - 4000 cm⁻¹) [69]. Bande très caractéristique par sa forme symétrique due à la présence de la cellulose.

2930 cm⁻¹

Elongation symétrique et asymétrique des C-H aliphatique (< 3000 cm⁻¹) [70]. Elle est due à la présence des lipides.

1750 cm⁻¹

Elongation >C=O (1740-1780 cm⁻¹) [70] due à l'hémicellulose.

1610 cm⁻¹

Elongation >C=C< aromatique (1430-1650 cm⁻¹) [70]. Elle est due à la présence des tannins et de la lignine.

1030 cm⁻¹

Étirement des liaisons C-O-C cycliques (900-1250 cm⁻¹) [70]. Cela est dû à la présence de la cellulose et des hémicelluloses.

879 cm⁻¹

Simple liaison C-C (760-920) qui est due à la présence des lipides [69].

613 cm⁻¹

Flexion C-H dans la région de 600 à 800 cm⁻¹ est caractéristique des molécules hétérocycliques [70]. Elle est due à la présence de la cellulose et des hémicelluloses.

IV.1.2- Elimination des extractibles

Les extractibles correspondent essentiellement aux tannins, aux sucres et aux flavonoïdes et peuvent donc être extraits par des mélanges de solvants tels éthanol-eau, éthanol-benzène ou éthanol-toluène [64].

Le terme « extractibles » peut englober les constituants des végétaux autres que la cellulose, les hémicelluloses et les lignines [64].

En éliminant les extractibles, il ne reste que le résidu pariétal [71].

IV.1.3- Extraction des pectines

Les pectines sont extraites selon leur degré de méthylestérification. Les pectines fortement méthylestérifiées sont facilement extraites par l'eau chaude alors que l'extraction des pectines faiblement méthylestérifiées nécessite l'utilisation de chélateurs de calcium tels le CDTA, l'EDTA, l'imidazole ou encore l'oxalate d'ammonium [64].

Dans notre cas nous avons utilisé l'oxalate d'ammonium pour la dépectination des noyaux de dattes.

IV.1.4- Délignification

La lignine joue le rôle de lien entre les molécules de cellulose et d'hémicellulose. Elle assure la rigidité et la protection contre les dégradations biologiques de la matière végétale. Ces liens sont principalement des liaisons covalentes de type éther (lignine-cellulose) et ester (lignine-hémicellulose) [72].

Donc, la présence de la lignine ne favorise pas l'extraction de la cellulose, d'où l'importance de l'étape de la délignification. Celle-ci augmente l'accessibilité des réactifs aux constituants de la matière végétale [64].

IV.1.5- Extraction des hémicelluloses

L'hémicellulose est un mélange des constituants celluloses et hémicellulosiques : c'est le résidu solide d'une délignification d'un matériau végétal.

La figure 10 montre la cellulose obtenue après extraction des hémicelluloses.



Figure 10 : Cellulose obtenue après extraction des hémicelluloses.

Les résultats de l'analyse de la cellulose dans les noyaux de dattes avant et après extraction sont respectivement 17 % et 9,39%. La diminution du taux de la cellulose dans l'échantillon est attribuée à la perte due aux différentes extractions.

L'analyse des noyaux de dattes par FTIR après élimination des hémicelluloses (dernière étape des différentes extractions) nous a permis l'obtention du spectre de la cellulose (figure 11).

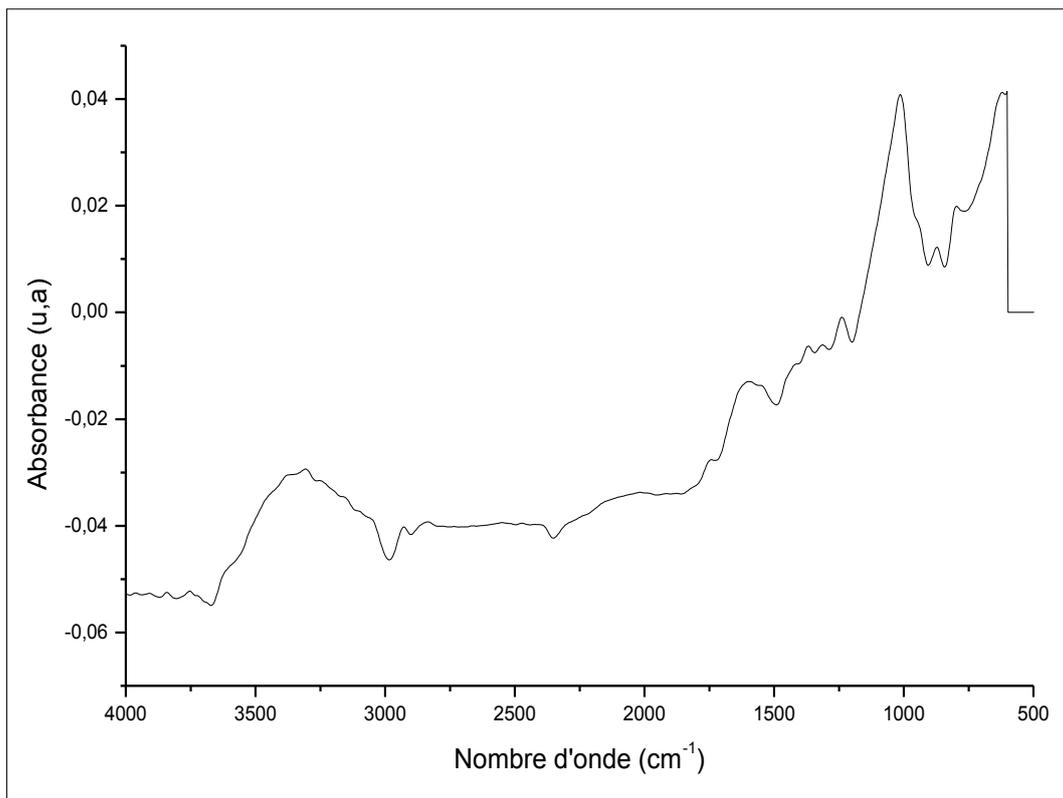


Figure 11 : Spectre d'absorption FTIR de la cellulose

Le spectre de la figure 11, montre trois pics caractéristiques de trois élongations :

Elongation O-H intermoléculaire ($3200-3400\text{ cm}^{-1}$) ;

Elongation C-O- intense ($1000-1260\text{ cm}^{-1}$) de la liaison glycosidique ;

Elongation C-O de la liaison -C-O-C ($1000-1150\text{ cm}^{-1}$).

Les trois liaisons trouvées sont toutes caractéristiques de la cellulose. D'où, le traitement de l'extraction de la cellulose est efficace.

IV.2- Essai de la dissolution de la cellulose dans différentes solutions

Dans cette partie, nous avons essayé de dissoudre la cellulose obtenue dans trois solutions différentes : acide, basique et une solution qui contient un sel.

IV.2.1- Dans un acide (H_3PO_4)

Nous avons immergé 2 g de cellulose dans 6 ml d'eau distillée après, nous avons ajouté 100 ml d'acide phosphorique (85%). Le tout est mis sous agitation pendant 12 heures [73].

Nous avons ajouté 0,6 g de glycérol au mélange. La figure 12 montre la solution obtenue après dissolution de la cellulose.

Le rendement de dissolution de la cellulose est de 74,5 %.

D'après X. Hao et al [73], les celluloses nanostructurées sous forme de nanofibres ou de nanosphères peuvent être obtenues en dissolvant de la cellulose dans de l'acide phosphorique. Les nanofibres obtenues sont majoritairement amorphes, alors que les nanosphères présentaient une structure similaire à celle de la cellulose II avec des indices de cristallinité compris entre 56 et 73 %. La conversion de la cellulose native en nanofibres amorphes ou en nanosphères cristallines dépend de la température du traitement à l'acide phosphorique et est probablement liée aux charges de surface des celluloses nanostructurées. D'après les mêmes auteurs (X. Hao et al [73]), ces celluloses nanostructurées peuvent trouver des applications répandues dans les domaines biomédicaux, tels que l'ingénierie tissulaire et l'administration de médicaments.



Figure 12 : Solution obtenue après dissolution de la cellulose

IV.2.2- Dans une base (NaOH)

Dans cette partie, nous avons mis 1 g de cellulose dans 100 ml d'une solution de NaOH (8%) et 12 g d'urée. Après, nous avons laissé congeler pendant 12 heures [74]. Nous avons ajouté par la suite 0,6 g de glycérol. Le résultat obtenu est montré sur la figure 13.

La figure 13 montre que nous avons obtenus une solution hétérogène. Cette dernière est due aux particules solides de la cellulose non dissoutes qui sont restées dans la solution. Le rendement de dissolution de la cellulose est de 5,6 %.

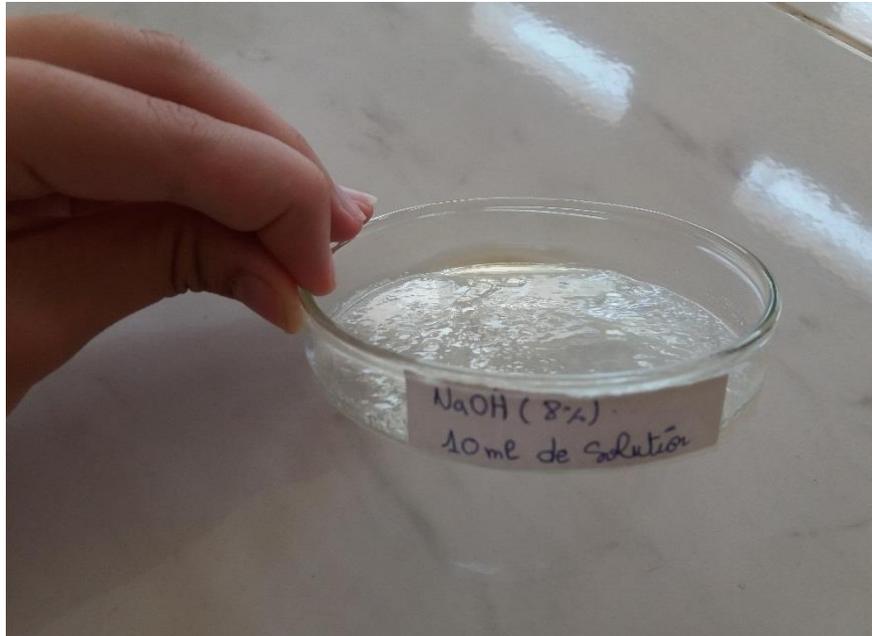


Figure 13 : Solution obtenue après dissolution de la cellulose

IV.2.3- Dans une solution contenant du $ZnCl_2$ (65%) [74]

Nous avons dissous 5 g de cellulose dans 100 ml d'une solution de $ZnCl_2$ (65%) sous agitation pendant 1 heure à 80°C, puis 2 heures à température ambiante. Après nous avons ajouté 0,3 g de glycérol. Le résultat obtenu est sur la figure 14.



Figure 14 : Solution obtenue après dissolution de la cellulose

La figure 14 montre que certaines particules de la cellulose sont restées à l'état solide.

Dans le cas où nous avons utilisé une solution basique (NaOH à 8%) et une solution saline (ZnCl_2 à 65%), nous avons remarqué que des particules de la cellulose sont restées à l'état solide. D'où la dissolution de la cellulose n'était pas totale. Tandis que dans le cas où nous avons utilisé une solution acide (H_3PO_4 à 85%), nous avons obtenu un rendement de dissolution de 74,5%.

IV.3- Synthèse du tri-acétate de cellulose

Les dérivés de la cellulose jouent un rôle capital dans bon nombre de domaines industriels ainsi que dans la recherche. Il existe deux voies les plus répandues pour fonctionnaliser la cellulose : l'éthérisation et l'estérification.

Dans le cas de notre étude, nous avons choisi l'estérification de la cellulose en synthétisant du tri-acétate de cellulose (Figure 15).

La figure 16 donne la poudre de tri-acétate de cellulose (de couleur beige) obtenue dans notre cas.

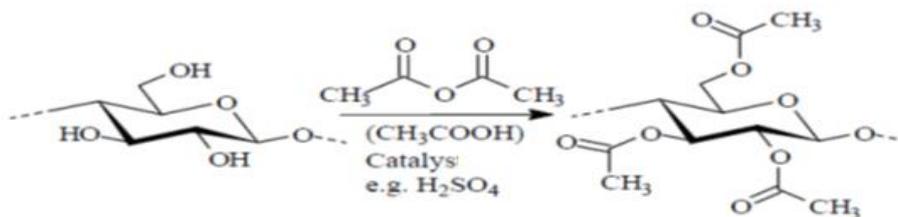


Figure 15 : Réaction mise en jeu dans la synthèse du tri-acétate de cellulose

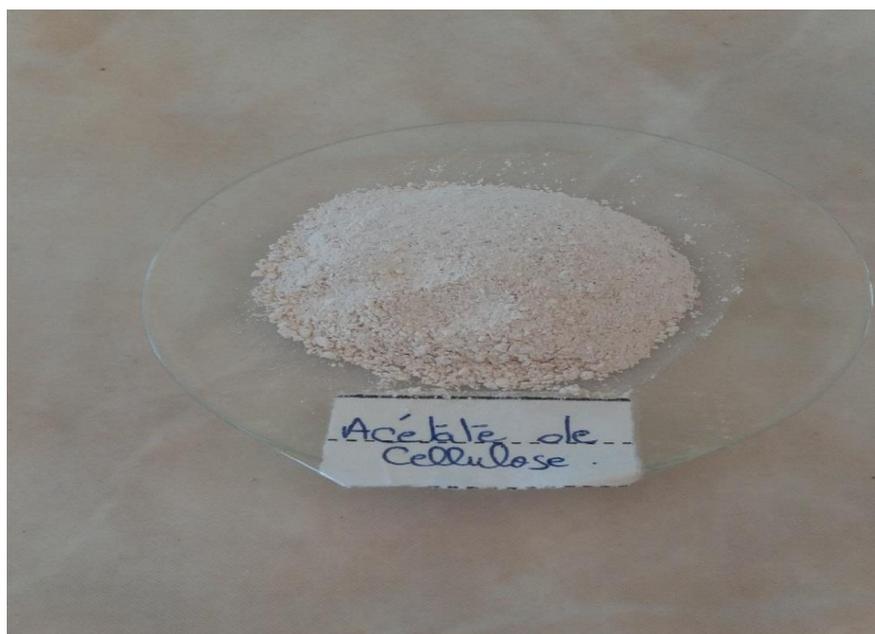


Figure 16 : Tri-acétate de cellulose en poudre

Afin d'illustrer la modification spectrale accompagnant la réaction d'estérification de la cellulose, le spectre infrarouge du tri-acétate de cellulose est représenté sur la figure 17.

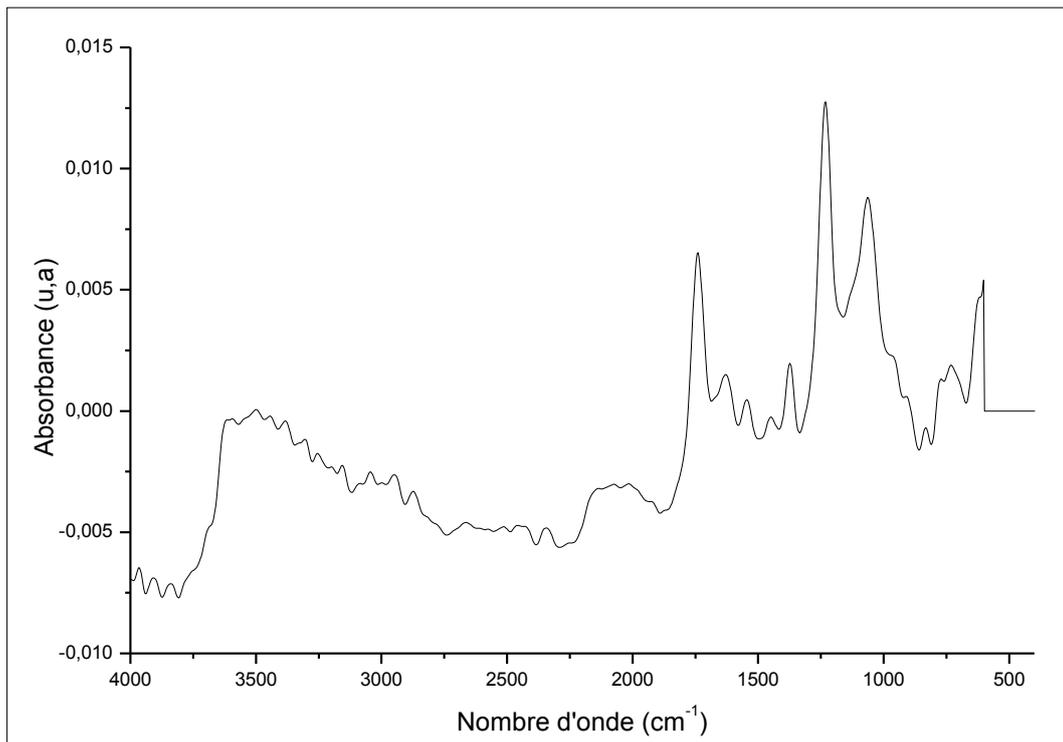


Figure 17 : Spectre d'absorption FTIR de l'acétate de cellulose

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'acétate de cellulose synthétisée, nous a donné des pics caractéristiques : de la vibration de valence des doubles liaisons C=O à 1740 cm^{-1} et de la liaison C-O à 1080 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} . Ces pics proviennent des groupements acétates (COOCH_3) greffés lors de l'acétylation de la cellulose. Bien entendu, les groupements hydroxyles ont été transformés en groupements acétates.

IV.4- Elaboration du biofilm

Le tri-acétate de cellulose obtenu a été dissous dans un solvant organique qui est le dichlorométhane. L'optimisation de la quantité de l'acétate de cellulose, le volume du dichlorométhane, la quantité du plastifiant ainsi que la nature du plastifiant a été réalisée.

- Dans cette partie, nous avons varié le volume du dichlorométhane. Nous avons choisi deux volumes : 15 et 20 ml.

La quantité du tri-acétate de cellulose est de 0,6 g et la masse du plastifiant (polyéthylène glycol 4000) est de 0,1 g.

Les biofilms obtenus sont représentés sur les figures 18 et 19.

D'après les figures 18 et 19, nous remarquons que les biofilms obtenus sont fragiles et non plastiques.



(a)

(b)

Figure 18 : Biofilm à partir d'ester de cellulose avec plastifiant (polyéthylène glycol 4000) (a) et sans plastifiant (b)

$V_{\text{dichlorométhane}} = 15 \text{ ml}$



(a)

(b)

Figure 19 : Biofilm à partir d'ester de cellulose avec plastifiant (polyéthylène glycol 4000) (a) et sans plastifiant (b)

$V_{\text{dichlorométhane}} = 20 \text{ ml}$

- La quantité du tri-acétate de cellulose est de 2 g et la masse du plastifiant (polyéthylène glycol 4000) est de 0,2 g avec un volume de 15 ml de dichlorométhane.



(a)

(b)

Figure 20 : Biofilm à partir d'ester de cellulose avec plastifiant (polyéthylène glycol 4000) (a) et sans plastifiant (b)

$$V_{\text{dichlorométhane}} = 15 \text{ ml}$$

Le résultat obtenu un biofilm croustillon et fragmenté.

- La quantité du tri-acétate de cellulose est de 1,5 g et la masse du plastifiant (polyéthylène glycol 4000) est de 0,45 g avec un volume de 20 ml de dichlorométhane.



Figure 21 : Biofilm à partir d'ester de cellulose avec plastifiant (polyéthylène glycol 4000)

$V_{\text{dichlorométhane}} = 20 \text{ ml}$

- La quantité du tri-acétate de cellulose est de 1,5 g et la masse du plastifiant (glycérol) est de 0,45 g avec un volume de 20 ml de dichlorométhane.



Figure 22 : Biofilm à partir d'ester de cellulose avec plastifiant (glycérol)

$V_{\text{dichlorométhane}} = 20 \text{ ml}$

D'après la figure 19, le volume du dichlorométhane influence sur la qualité du biofilm. En augmentant la masse du tri-acétate de cellulose (Figure 18 et 20), le biofilm obtenu est acceptable par rapport à celui de la figure 19.

Le plastifiant utilisé n'a pas d'influence sur le biofilm (Figures 21 et 22).

L'aspect morphologique du tri-acétate de cellulose obtenu peut s'expliquer par l'insolubilité de nos fractions polysaccharidiques (cellulose) dans le solvant utilisé, qui apparait comme facteur majeur de leurs incapacités de former des films.

D'autres films obtenus à partir de cellulose d'autres espèces sont de qualité meilleure comme celui obtenu à partir des arabinoxyanes d'*Aristida pungens* L [75].

La figure 23 montre le spectre FTIR du biofilm de la figure 20 (a) (La masse du tri-acétate de cellulose est de 2 g et la masse du plastifiant (polyéthylène glycol 4000) est de 0,2 g avec un volume de 15 ml de dichlorométhane).

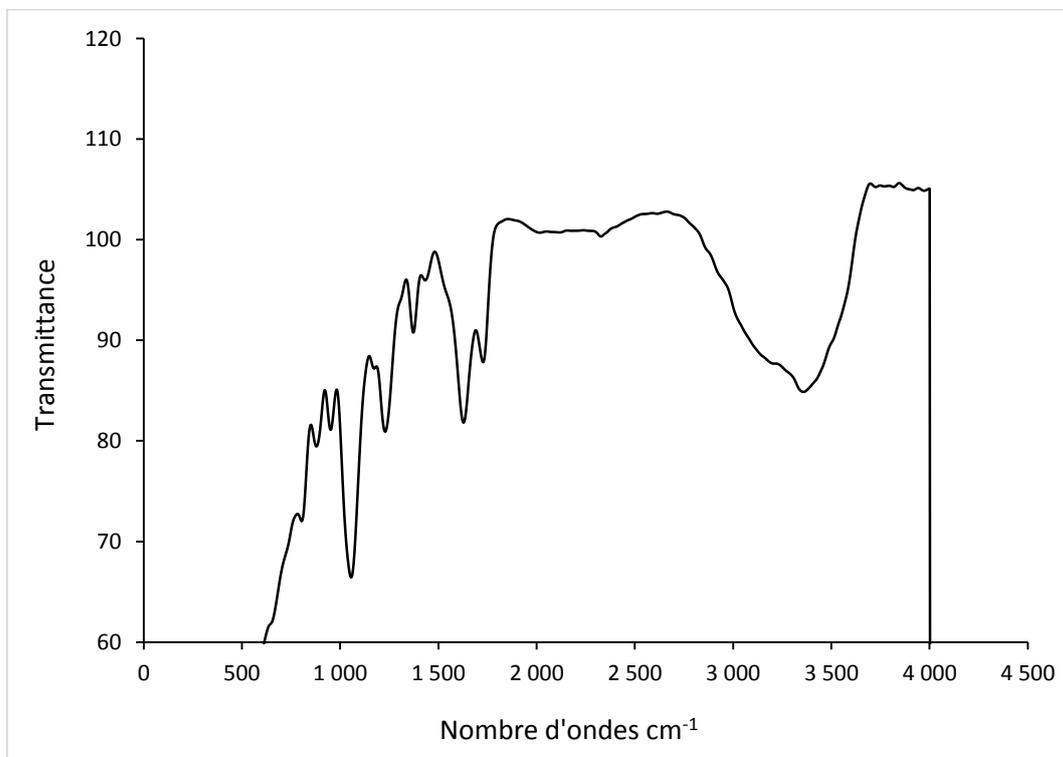


Figure 23 : Spectre d'absorption FTIR du biofilm

D'après le spectre de la figure 23, nous remarquons une déformation OH acide carboxylique vers $850-960\text{ cm}^{-1}$ est due à la présence tri-acétate de cellulose.

Conclusion

Conclusion

Il existe une alternative économiquement considérable face à la menace représentée par les déchets plastiques dérivés des combustibles fossiles : les bioplastiques, biodégradables, et successeurs possibles une fois le pic du pétrole (l'épuisement des réserves de pétrole exploitables) annoncé est atteint.

La valorisation de la cellulose des noyaux de dattes est une opportunité considérable. On peut sauvegarder l'environnement et avoir un matériau utilisable comme les biofilm.

Des résultats obtenus, il ressort que :

Les noyaux de dattes utilisés dans nos expériences ont un taux de cellulose de 17%.

L'existence d'éléments tels que les extractibles, les pectines, la lignine et l'hémicellulose s'oppose à l'extractibilité de la cellulose donc l'élimination de ces constituants est nécessaire. Pour ce faire, nous avons appliqué pour chacun un protocole adéquat. Le taux de la cellulose obtenue après différentes extractions est de 9,39%.

La dissolution de la cellulose peut se faire en utilisant une solution de H_3PO_4 à 85%, avec un taux de dissolution de 74,5%.

Nous avons synthétisé le tri-acétate de cellulose à partir de la cellulose et l'anhydride acétique. Les groupes hydroxyles de la cellulose sont converties en groupes acétyles par une réaction d'estérification. Le tri-acétate de cellulose obtenu est utilisé pour la préparation des films biodégradables.

Nous avons obtenu des films qui sont fragiles, discontinus et à caractère non plastique. Cela peut être attribué peut être au tri-acétate de cellulose qui n'est pas purifié soit à la diminution du degré de polymérisation de la cellulose lors de son extraction des noyaux de dattes.

A fin de compléter le travail il sera utile de :

- ❖ Détermination du degré de polymérisation de la cellulose obtenue ;
- ❖ Purification de l'ester préparé (tri-acétate de cellulose) ;
- ❖ Caractérisé le tri-acétate de cellulose (détermination du degré de substitution).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **J. L. Halary et al.** « Matériaux polymères et développement durable » Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO), L'actualité chimique (338-339), 41-53, 2010.
- [2] **A. Stanojlovic-Davidovic** « 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, 2006.
- [3] **N. Jarroux** « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications » Technique de l'ingénieur, AM3580 v1, 2008.
- [4] **L. Boudechiche, A. Araba, A. Tahar et R. Ouzrout** « Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale » Livestock Research for Rural Development, 21, 5, 2009.
- [5] **P. Combette, I. Ernoult** « Physique des polymères. Tome I : Structure, fabrication, emploi » Presses Internationales Polytechnique, 2005.
- [6] **H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly** « Traité des matériaux. 14. Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [7] **A. Ravve** « Principles of polymer chemistry » Springer Science + Business Media, LLC, 1995.
- [8] **M. Fontanille, Y. Gnanou** « Chimie et physico-chimie des polymères » Edition Dunod, 3^{ème} édition, 2014.
- [9] **H. Arcostanzo, F. Édard, D. Loeuillet** « CHIMIE PC/PC* » Edition Vuibert, 2020.
- [10] **G. Castelan** « Polymères biodégradables » Technique de l'Ingénieur, 10 mai 2010.
- [11] **D. Rutot, P. Dubois** « Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? » Chimie nouvelle, N° 86, juin 2004.
- [12] Tharanatan, 2003 page 73.
- [13] **D. L. Kaplan** « Biopolymers from renewable resources » Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [14] **D. L. Kaplan** « Biopolymers from renewable resources » chapitre 2, **R. L. Shogren** « Starch: Properties and Materials Applications » Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [15] **Jr. R. M. Brown, I. M. Saxena, K. Kudlicka** « Cellulose biosynthesis in higher plants » Trends in plant science, Vol. 1, N° 5, 149-156, 1996.

- [16] **D. L. Kaplan** « Biopolymers from renewable resources » Chapter 4, **S.M. Hudson, C. Smith** « Polysaccharides: chitin and chitosan: chemistry and technology of their use as structural materials » Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [17] **G. Crini, P. M. Badot, E. Guibal** « Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application » Presse Universitaires de Franche-Comté, 2009.
- [18] **S. Weinman, P. Méhul** « Toute la biochimie » Edition Dunod, Paris, 2004.
- [19] **F. Garrido, C. Michel, D. Morin** « Les exopolymères bactériens : Synthèse bibliographique » BRGM (Bureau de recherches géologiques et minières), 2002.
- [20] **R. H. Walter** « Polysaccharide Dispersions: Chemistry and Technology in Food » Academic Press, 1998.
- [21] **C. Janin** « Caoutchouc naturel » Technique de l'ingénieur, AM8015 v1, 2017.
- [22] **F. Ben Dhieb** « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane » Maîtrise en génie chimique, Maître ès sciences, Université de Laval, 2014.
- [23] **M. Yahyaoui** « Application des huiles essentielles dans le domaine des emballages alimentaires » Thèse de doctorat, cotutelle entre l'Université de Tunis el Manar et l'Université du Pays Basque, 2020.
- [24] **H. Bewa** « Matériaux polymères biodégradables et applications » Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques, 2006. Cité par [25] **P. C. Belibi** « Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles » Thèse de doctorat, Université de Yaounde I, 2013.
- [25] **P. C. Belibi** « Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles » Thèse de doctorat, Université de Yaounde I, 2013.
- [26] **J. W. Rhim, P. K. W. Ng** « Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications » Food Science and Nutrition, 47 : 4, 411- 433, 2007.
- [27] **H. N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois** « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » Biotechnology, Agronomy, Society and Environment, 10 (3), 185 – 196, 2006.
- [28] **A. Gennadios** « Protein-based films and coatings » CRC Press, 2002.
- [29] **S. Kumar, P. Singh, S. K. Gupta, J. Ali, S. Baboota** « Biodegradable and recyclable packaging materials: a step towards a greener future » Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, 1-10, 2019.

- [30] **M. Chene, N. Drisch**, « La cellulose » Que Sais-Je, Le point de connaissances actuelles, N° 1282, Presses Universitaires de France, 1967.
- [31] **T. Wüstenberg**, «Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry- Fundamentals and Applications » Wiley- VCH, Germany, 2015.
- [32] **A. C. O'SULLIVAN** « Cellulose: the structure slowly unravels » Cellulose, 4, 173-207, 1997.
- [33] **O. Biganska** « Étude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N- Méthyl morpholine-N-Oxyde » Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
- [34] « Les végétaux insolites – L’inventivité sans limite des plantes » Le magazine thématique de l’actualité scientifique, N° 77, Octobre-Décembre 2012.
- [35] **A. Okiyarna, H. Shirae, H. Kana, S. Yamanaka** « Bacterial cellulose I. Two-stage fermentation process for cellulose production by *Acetobacter aceti* » Food Hydrocolloids, Vol. 6, N° 5, 471-477, 1992.
- [36] **K. A. Zahan, K. Nordin, M. Mustapha, M. N. M. Zairi** « Effect of Incubation Temperature on Growth of *Acetobacter xylinum* 0416 and Bacterial Cellulose Production » Applied Mechanics and Materials, Vol. 815, 3-8, 2015.
- [37] **N. Y. Abu-Thabit, A. Abu Judeh, A. S. Hakeem, A. Ul-Hamid, Y. Umar, A. Ahmad** « Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from date seeds (*Phoenix dactylifera* L.) » International Journal of Biological Macromolecules, 155, 730-739, 2020.
- [38] **D. Lavanya, P. K. Kulkarni, M. Dixit, P. K. Raavi, L. N. Vamsi Krishna** « sources of cellulose and their applications –a review », International Journal of Drug Formulation and Research, Vol. 2, Issue 6, Nov-Dec. 2011.
- [39] **S. Acourene** « Valorisation biotechnologique des dattes de faible valeur marchande par la production de la levure boulangère, éthanol, acide citrique et a-amylase » Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie El-Harrach Alger, 2013.
- [40] **S. Chniti** « Optimisation de la bio production d'éthanol par valorisation des refus de l'industrie de conditionnement des dattes » Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2015.
- [41] **FAOSTAT** « Bases de données statistiques de la FAO » Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2015.
- [42] **F. Aberlenc-Bertossi** « Biotechnologies du palmier dattier » Colloque et séminaire, IRD Edition, Marseille, 2010. **N. Bouguedoura, A. Benkhalifa et M. Bennaceur** « Partie 1. État des lieux de la culture du palmier dattier ».

- [43] **H. Harrak, M. M. Boujnah** « Valorisation technologique des dattes au Maroc » INRA édition, 2012.
- [44] **N. Dakhia, K. Benahmed, N. Belguedj, D. Elbar** « Guide de bonnes pratiques orientations pour une meilleure conservation des dattes - Choix de l'emballage et de la température de stockage » Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions arides Omar El-Bernaoui (C.R.S.T.R.A), Biskra, 2016.
- [45] **M. Belguedj, A. Tirichine** « Ressources génériques du palmier dattier – Caractéristiques des cultivars de Ghardaïa » Institut National de la Recherche Agronomique d'Algérie, Revue Annuelle N° 2, 2011.
- [46] **M. H. Sedra** « Le Palmier Dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc » Techniques phoénicoles et Création d'oasis. INRA-Editions, 2003.
- [47] **M. Khali, Z. Boussena, L. Boutekrabt**, « Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelle de la farine de blé tendre » Nature et Technologie, N°12, 16-26, 2015.
- [48] **E. A. Gihad, T. T. EL-Gallad, A. E. Sooud, H. M. abou el-nasr, M. F. A. Farid** « Feed and water intake, ingestibility and nitrogen utilization by camels compared to sheep and goats fed low proteins desert by products » Options Méditerranéennes – Série Séminaires, N°2, 75-81, 1989.
- [49] **C. Dal farra, N. Domloge, D. Peyronel** « Utilisation d'un extrait de noyaux de dattes pour traiter les manifestations du vieillissement cutané » Fascicule de brevet européen, EP 1 414 404 B1, 2006.
- [50] **F. Lacheb** « Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes : essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin » Mémoire de Magister, Université M'HAMED BOUGARA Boumerdés.2010.
- [51] **S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi** « Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes » Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen, 187 – 192, 2007.
- [52] **M.S. Rahman, S. Kasapis, N.S.Z. Al-Kharusi, I.M. Al-Marhubi, A.J. Khan** « Composition characterisation and thermal transition of date pits powders » Journal of Food Engineering, 80, 1–10, 2007.
- [53] **S. Ouahib** « Café : Les noyaux de dattes comme base ! » Journal El Watan, 25 Janvier 2019.

- [54] **Saryono, Warsinah, A. Isworo, Sarmoko** « Anti-inflammatory activity of date palm seed by down regulating interleukin-1 β , TGF- β , cyclooxygenase-1 and -2: a study among middle age women » Journal Pre-proofs. 30 June 2020.
- [55] **F. Jubayer, S. Kayshar, M. Rahaman** « Effects of Ajwa date seed powder on serum lipids in humans: A randomized, double-blind, placebo-controlled clinical trial » Journal of Herbal Medicine, 1-19, 2020.
- [56] **K. Rambabu, Pau-Loke Show, G. Bharath, Fawzi Banat, M. Naushad, Jo-Shu Chang** « Enhanced biohydrogen production from date seeds by *Clostridium thermocellum* ATCC 27405 » International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, Issue 42, 22271-22280, 2020.
- [57] **H. A. Almana, R.M. Mahmoud** « Palm date seeds as an alternative source of dietary fiber in Saudi bread, Ecology of Food and Nutrition, 32, 3-4, 261-270, 1994.
- [58] **R. H. Yousef, O. A. S. Baothman, W. H. Abdulaal, M. K. Abo-Golayel, A. A Darwish, S. S. Moselhy, Y. M. Ahmed, K. R. Hakeem** « Potential antitumor activity of exopolysaccharide produced from date seed powder as a carbon source for *Bacillus subtilis* » Journal of Microbiological Methods, 170, 1-9, 2020.
- [59] **F. Al-Meqbaali, H. Habib, A. Othman, S. Al-Marzooqi, A. Al-Bawardi, J. Y. Pathan, S. Hilary, U. Souka, S. Al-Hammadi, W. Ibrahim, C. Platat** « The antioxidant activity of date seed: preliminary results of a preclinical in vivo study » Emirates Journal of Food and Agriculture, 29, 11, 822-832, 2017.
- [60] **S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, N. E. Drirac, H. Attia** « Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction » Food Chemistry, 84, 577–584, 2004.
- [61] **M. A. Bouaziz, F. Abbes, A. Mokni, C. Blecker, H. Attia, S. Besbes** « The addition effect of Tunisian date seed fibers on the quality of chocolate spreads » Journal of Texture Studies, 1-26, 2015.
- [62] **F. Ben Abbes** « Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques d'extraits de dattes *Phoenix dactylifera* L. » Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas – Setif, 2011.
- [63] **J. Ruste** « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement » Technique de l'Ingénieur, P865 v3, 2013.
- [64] **A. Barbat** « Extraction, caractérisation chimique et valorisation biologique de glucuronoxylanes de bois de chataignier. Développement de nouveaux procédés de délignification » Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [65] **M. Harche, M. T. Tollier, B. Monties, A.M. Catesson** « Caractérisation comparée des constituants (polyosides, lignines et acides phénoliques) des parois cellulaires de trois

Graminées subdésertiques pérennes : *Stipa tenacissima* L., *Lygeum spartum* L. et *Aristida pungens* L. » *Cellulose Chemistry and Technology*, 25, 11-17, 1991. Cité par [69] **M. A. Bouzidi, A. Latrèche, I. Attaoui, Z. Mehdadi, M. Benyahia, N. Bouguenaya, H. Meliani** « Caractérisation et valorisation des polysaccharides pariétaux d'*Urginea pancration* (Steinh) Phil. de Djebel Tessala (Nord-Ouest Algérien) » *Les technologies de laboratoire*, Vol. 5, N° 19, 23 – 29, 2010.

[66] **A. Bouhafsoun, H. Ghlam, L. Chaa** « valorisation des polysaccharides parietaux du *phoenix canariensis* l. dans la synthèse de biofilm plastique » Séminaire International, Polysaccharides de plantes de milieux arides, Ouargla, les 21et 22 novembre 2017.

[67] **I. Gabrielli, P. Gatenholm, W.G. Glasser, R.K. Jain, L. Kenne** « Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood » *Carbohydrate Polymers*, 43, 367–374, 2000.

[68] « Synthèse du tri-acétate de cellulose » Olympiades de la chimie, Franche Comté, 2014.

[69] **N.L Allinger** « Molecular structure understanding steric and electronic effects from molecular mechanics » John Wiley & Sons, INC. PUBLICATION, 2010.

[70] **B. Stuart** « Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications» Edition John Wiley & Sons, 2004.

[71] **M. A. Bouzidi, A. Latrèche, I. Attaoui, Z. Mehdadi, M. Benyahia, N. Bouguenaya, H. Meliani** « Caractérisation et valorisation des polysaccharides pariétaux d'*Urginea pancration* (Steinh) Phil. de Djebel Tessala (Nord-Ouest Algérien) » *Les technologies de laboratoire*, Vol. 5, N° 19, 23 – 29, 2010.

[72] **S. Baba Hamed ép. Bereksi Reguig** « *Nannochloropsis gaditana*- Valorisation de métabolites et d'activités biologiques » Thèse de Doctorat, Université d'Oran Ahmed Ben Bella, 2016.

[73] **X. Hao, W. Shen, Z. Chen, J. Zhu, L. Feng, Z. Wu, P. Wang, X. Zeng, T. Wu** « Self-assembled nanostructured cellulose prepared by a dissolution and regeneration process using phosphoric acid as a solvent » *Carbohydrate Polymers*, 1-27, 2015.

[74] **L. C. H. Alves** « Cellulose solutions : Dissolution, regeneration, solution structure and molecular interactions » Thèse de doctorat, Université de Coimbra, 2015.

[75] **L. Chaa, N. Joly, V. Lequart, C. Faugeron, J. C. Mollet, P. Martin, H. Morvan** « Isolation, characterization and valorization of hemicelluloses from *Aristida pungens* leaves as biomaterial » *Carbohydrate Polymers*, 74, 597–602, 2008.

الملخص

يعتبر تقييم نواة التمر بمقاييس مختلفة منهجاً مهماً لاستغلال المنتجات الثانوية لمعالجة التمور. الهدف من هذا العمل هو تطوير فيلم يعتمد على السليلوز القابل للتحلل الحيوي عن طريق تحسين حفر التمر، للقيام بذلك قمنا بمعالجة حفر التمر من خلال إجراء عدة عمليات استخلاص للحصول على السليلوز.

كان البيو فيلم الذي تم الحصول عليه (على أساس ثلاثي أسيتات السليلوز) هشاً، وقد يكون هذا بسبب انخفاض درجة بلورة السليلوز.

الكلمات المفتاحية: نواة التمر، استرجاع، غشاء قابل للتحلل، سليلوز، أسيتات السليلوز.

Résumé

La valorisation des noyaux de dattes à différentes échelles est une approche importante pour l'exploitation des sous-produits de la transformation des dattes. L'objectif de ce présent travail est l'élaboration d'un film biodégradable à base de cellulose en valorisant les noyaux des dattes. Pour ce faire nous avons traité les noyaux de datte en faisant plusieurs extractions pour avoir la cellulose.

Le biofilm obtenu (à base de tri-acétate de cellulose) était fragile cela est peut-être dû à la diminution de degré de polymérisation de la cellulose.

Mots clés : noyaux de dattes, valorisation, film biodégradable, cellulose, acétate de cellulose.

Summary

The valuation of date stones at different scales is an important approach for the exploitation of date processing by-products. The aim of this work is the development of a biodegradable cellulose-based film by enhancing the date pits; to do this we have treated the date pits by making several extractions to obtain the cellulose.

The biofilm obtained (based on cellulose triacetate) was fragile; this may be due to the decrease in the degree of polymerization of the cellulose.

Key words : date stones, recovery, biodegradable film, cellulose, cellulose acetate.