

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoires des Matériaux polymères avancés

Mémoire
En vue de l'obtention du diplôme de
Master

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

Présenté par :

M^{elle}. MAMERI Lydia et M^{elle}. BENAMARA Souad

Thème

Etude de la biodégradation des composites poly (acide lactique) /Algue brune dans un milieu compost.

Soutenu le 04/07/2022

Devant le jury composé de :

| Nom et Prénom | Grade | | |
|-------------------|------------|----------------------|---------------|
| CHIBANI Nacera | M.C.A | Université de Bejaia | Président |
| HAMOUR Nora | M.C.A | Université de Bejaia | Examineur |
| IHAMOUCHEN Chadia | M.C.A | Université de Bejaia | Encadrant |
| AOUDIA Nadia | Doctorante | Université de Bejaia | Co- Encadrant |

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Voici venu le moment de remercier chaque personne ayant contribué de près ou de loin à ce manuscrit. Cet art délicat nous semble facile de manquer, par de simples mots couchés sur le papier, On va cependant s'atteler à cet art, en essayant de n'oublier personne. Si toutefois, au hasard de la succession des mots, on venait à oublier quelqu'un, que cette personne sache que, je la remercie tout autant, voire même d'avantage.

En premier lieu, nous tenons tout d'abord à remercier Dieu qui nous a donné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.

*En second position, nous tenons à remercier notre promotrice **M^{me} IHAMOUCHEBENMERAD Chadia**, pour son suivis, sa disponibilité, ses encouragements et ses conseils qu'on nous a fortement incités à ne pas seulement voir les problèmes et les obstacles mais, plutôt à comment les affronter et les dépasser. On la remercie pour la confiance qu'elle nous a accordée, et surtout d'avoir remis, dans le « bon » ordre, certaines de nos phrases, généralement très alambiquées.*

Nous remercions également les membres de jury qui vont nous faire l'honneur en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

On tient à remercier tous les techniciens des laboratoires de Génie des Procédés de L'Université de Bejaïa, mais aussi Ami Saïd de l'unité de recherche LMMC de l'université de Boumerdes pour son accueil et son aide précieuse pour réaliser les tests de traction et de flexion.

Un grand merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail ou ont apporté leur soutien

Dédicaces

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

- ❖ *A ma chère mère et à mon cher père qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.*
- ❖ *A mes frères chers Arezki, Kamel, Samir et Massi qui ont toujours été là pour moi, de part de Leur encouragement leur soutiens.*
- ❖ *A mes belle sœurs Souad et Leila qui ont tout fait pour arriver à ce niveau.*
- ❖ *A mes chers ami(e)s Lyes, Sabrina, Kenza, Kahina, Assia, Siham, Sakina, Lynda, Wissem, Naima merci pour vos soutiens.*
- ❖ *A mon cher binôme Souad pour sa coopération, sa patience, son travail et sa compréhension tout au long de ce mémoire.*

Et enfin, à toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Lydia

Dédicaces

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

- ❖ *A l'homme, mon précieux cadeau de Dieu, à qui je dois ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Mouloud.*

- ❖ *A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Ouerdia.*

- ❖ *A mes chères sœurs et mes chers frères Nassima, Mimi, Nassim, Foudil qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu Les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

- ❖ *A mes chères ami(e)s Bilal, Bahia, Houda, Ouerdia, Dahbia, Massi, Radia, Nina, Zaho et Sarah Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie. Merci pour leurs amours et leurs encouragements.*

- ❖ *Sans oublier mon binôme Lydia pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

Souad

Sommaire

| | |
|-------------------------------------------------------------|----|
| Liste des abréviations | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : Synthèse bibliographique | |
| I.1. Introduction..... | 3 |
| I.2. Historique..... | 3 |
| I.3. Définition..... | 4 |
| I.4. Constituants d'un composite..... | 4 |
| I.4.1. Matrice..... | 5 |
| I.4.2. Renfort..... | 6 |
| I.4.3. Charges et additifs..... | 7 |
| I.5. Classification des composites..... | 7 |
| I.5.1. Selon la taille des particules de renfort..... | 7 |
| I.5.2. Selon le marché..... | 8 |
| I.6. Poly (acide lactique) (PLA)..... | 9 |
| I.6.1. Origine et structure..... | 9 |
| I.6.2. Synthèse du PLA..... | 10 |
| I.6.2.1. Polycondensation directe de l'acide lactique ----- | 11 |
| I.6.2.1. Polymérisation par ouverture de cycle ----- | 11 |
| I.6.3. Propriétés du PLA..... | 12 |
| I.6.4. Applications du PLA..... | 13 |
| 17. Les algues..... | 13 |

| | |
|------------------------------------------------|----|
| I.7.1. Définition des algues..... | 13 |
| 1.7.2. Production mondiale des algues..... | 14 |
| I.7.3. Facteurs de répartition des algues..... | 16 |
| I.7.3.1. Lumières..... | 16 |
| I.7.3.2. Salinité..... | 16 |
| I.7.3.3. Nature de substrat..... | 17 |
| I.7.4. Compositions chimiques des algues..... | 17 |
| I.7.5. Classification des algues..... | 18 |
| I.7.5.1. Micro algues (Cyanobactéries)..... | 18 |
| I.7.5.2. Macro algues..... | 19 |
| I.7.5.2.1. Algues vertes..... | 19 |
| I.7.5.2.2. Algues brunes (phéophycées)..... | 20 |
| I.7.5.2.3. Algues rouges (rhodophycées)..... | 20 |
| I.7.6. Utilisation des algues..... | 21 |
| I.7.6.1. En Alimentation..... | 21 |
| I.7.6.2. En industrie Agro-alimentaire..... | 21 |
| I.7.6.3. En Médecine..... | 22 |
| I.7.6.4. En pharmaceutique..... | 22 |
| I.7.6.5. En cosmétiques..... | 23 |
| I.7.6.6. En agriculture..... | 23 |
| I.7.6.7. Autres utilisations :..... | 23 |
| I.7.7. Descriptif de l'espèce utilisée..... | 24 |
| I.7.7.1. Description morphologique..... | 24 |
| I.7.7.2. Répartition et habitat..... | 25 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| I.8. Interface fibre-Matrice..... | 25 |
| I.8.1. Modification d'interface..... | 26 |
| I.8.1.1. Modifications physiques..... | 26 |
| I.8.1.2. Modifications chimiques..... | 26 |
| I.9. Etats d'arts sur les composites renforcés par des algues ----- | 26 |
| Chapitre II : Généralité sur la biodégradation | |
| II. 1. Introduction..... | 29 |
| II. 2. Définitions..... | 29 |
| II.2.1. Biodégradation..... | 29 |
| II.2.2. Compostabilité..... | 29 |
| II.3. Différentes étapes de la biodégradation----- | 30 |
| II.3.1. Fragmentation..... | 30 |
| II.3.2. Bioassimilation..... | 30 |
| II.3.3. Minéralisation..... | 31 |
| II.4. Paramètres influençant sur la biodégradation----- | 31 |
| II.4.1. Les paramètres microbiologiques du milieu ----- | 31 |
| II.4.1.1. Micro-organismes..... | 31 |
| II.4.1.2. Les enzymes..... | 33 |
| II.4.2. Les paramètres physico-chimiques du milieu ----- | 33 |
| II.4.2.1. L'aération..... | 33 |
| II.4.2.2. Température..... | 34 |
| II.4.2.3. L'humidité..... | 34 |
| II.4.2.4. PH..... | 34 |
| II.4.3 Structures et propriétés du polymère..... | 34 |

| | |
|----------------------------------------------------------------|----|
| II.4.3.1. Taux de cristallinité..... | 34 |
| II.4.3.2. Surface de contact..... | 35 |
| II.4.3.3. Caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau | 35 |
| II.4.3.4. Masse molaire..... | 35 |
| II.5. Mécanisme de la biodégradation..... | 35 |
| II.5.1. Hydrolyse biologique..... | 35 |
| II.5.2. Oxydation biologique..... | 36 |
| II 6. Mesure de l'indice de biodégradabilité..... | 36 |
| II 7. Biodégradation en milieu compost..... | 36 |
| II.7.1. Types du compost..... | 36 |
| II.7.1.1. Compost jeune..... | 37 |
| II.7.1.2. Compost mur | 37 |
| II.7.2. Processus de compostage..... | 38 |
| II.7.2.1. Fermentation..... | 38 |
| II.7.2.2. Maturation..... | 39 |
| II.8. Normes sur la biodégradation des plastiques..... | 39 |

Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

| | |
|------------------------------------------------------|----|
| III.1 Matériaux utilisés..... | 41 |
| III.1.1. Poly (acide lactique) (PLA)..... | 41 |
| III.1.2. Farine d'algue brune..... | 41 |
| III.1.3. Agent comptabilisant (PLA-g-MA)..... | 42 |
| III.1.4. Compost | |
| III.2. Elaboration des biocomposites PLA /algue..... | 43 |
| III.2.1 Formulations..... | 43 |

| | |
|----------------------------------------------------------------|----|
| III.2.2. Moulage par compression..... | 44 |
| III.2.3. Test de biodégradation..... | 45 |
| III.3 Techniques de caractérisation..... | 45 |
| III.3.1. Variation de la masse..... | 45 |
| III.3.2. Analyse infrarouge à Transformée de Fourier ----- | 45 |
| III.3.4 Essai de traction..... | 47 |
| Chapitre IV : Résultats et discussion | |
| IV 1. Perte de masse..... | 47 |
| IV.2. Analyse infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)----- | 48 |
| IV.3 Test de traction..... | 54 |
| IV.3.1. Contrainte à la rupture..... | 54 |
| IV.3.2. Allongement à la rupture..... | 55 |
| IV.3.3. Module d'Young..... | 56 |
| Conclusion..... | 57 |
| Références bibliographique | |
| Résumé | |

Liste des abréviations

Liste des abréviations

- PLA** : Acide polylactique ou polylactide.
- PLA-g-MA** : Anhydride Maléique griffé sur l'acide polylactique.
- PE** : Polyéthylène
- PP** : Polypropylène
- AM** : Anhydride Maléique
- CMO** : Composites à matrice polymère ou organique.
- CMM** : Composites à matrice métallique.
- CMC** : Composites à matrice céramique.
- BTP** : Bâtiments les travaux publics
- PHAS** : Polyhydroxy alcanates
- TPS** : Thermo plastique
- TP** : Thermoplastique
- TD** : Thermodurcissable
- PVC** : Polychlorure de vinyle
- PA** : Polyamide
- GD** : Grande diffusion
- HP** : Hautes performances
- PET** : Polyéthylène téréphtalate.
- PS** : Polystyrène
- PVA** : Alcool vinylique
- PHA** : Polyhydroxyalcanates
- PHBV** : Polyhydroxy butyrate hydroxyvalérate
- PCL** : Poly caprolactame
- IRTF** : Infrarouge à Transformée de Fourier
- Δm** : Variation de masse.
- ε (%)** : Déformation
- E (MPa)** : module d'Young
- σ (MPa)** : Contrainte
- PEHD** : Polyéthylène à haute densité

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.1:Les constituants de biocomposite..... | 5 |
| Figure I.2:Différents types des résines..... | 5 |
| Figure I.3:Types de renforts [11]..... | 7 |
| Figure I.4:Classification schématique des différents types de composites ----- | 8 |
| Figure I.5:Structure chimique du PLA..... | 10 |
| Figure I.6:Différentes formes des isomères du l'acide [16]----- | 10 |
| Figure I.7:Obtention du monomère acide lactique ----- | 11 |
| Figure I.8:Synthèse du PLA par ouverture du cycle de lactide [20] ----- | 12 |
| Figure I.9:Production mondiale de macro-algues (FAO, 2014) ----- | 14 |
| Figure I.10:Principaux pays producteurs d'algues dans le monde et en Europe, (FAO, 2014). | 15 |
| Figure 11:Production mondiale d différents types d'algues (Source FAO, 2012)----- | 16 |
| Figure 12:Les micro-algues (cyanobactéries)----- | 19 |
| Figure I.13:Algues vertes (chlorophycées)..... | 20 |
| Figure I.14:Algues brunes (phéophycées)..... | 20 |
| Figure I.15: Algues rouges (rhodophycées)..... | 21 |
| Figure I.16:L'espèce Fucus serratus (algue brune) ----- | 24 |
| Figure I.17:Structure schématique de la paroi des algues brunes [38]----- | 24 |
| Figure I.18:Répartition géographique de l'espèce « Fucus serratus »----- | 25 |

Chapitre II : Généralité sur la biodégradation

| | |
|----------------------------------------------------------|----|
| Figure II.1:Mode d'action d'un enzyme..... | 30 |
| Figure II.2:Etapes clés de la biodégradation----- | 31 |
| Figure II.3:Différentes morphologies des bactéries ----- | 32 |
| Figure II.4:Formation de Champignons sur l'aliment ----- | 33 |
| Figure II.5:Edifice tridimensionnel d'une enzyme ----- | 33 |
| Figure II.6:Image d'un compost demi-mûr..... | 37 |
| Figure II.7:Image d'un compost mur..... | 38 |

Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

| | |
|-----------------------------------------------------------|----|
| Figure III.1 : Granulés du PLA vierge..... | 41 |
| Figure III.2 : L'espèce Fucus serratus (algue brune)..... | 42 |
| Figure III.3 : Poudre d'algue obtenue..... | 42 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III. 4 : La caractéristique de compost | 43 |
| Figure III. 5 : Photo d'une presse hydraulique utilisée pour la préparation des plaques | 44 |
| Figure III. 6:Photo du spectrophotomètre infrarouge | 46 |

Chapitre IV : Résultats et discussion

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure IV. 1 : Evolution de la perte de masse des composites traités et non traités avant et après 50 jours en compost..... | 48 |
| Figure IV. 2: Spectre IRTF du PLA. | 48 |
| Figure IV. 3: Spectre IRTF des composites PLA/algue | 50 |
| Figure IV. 4: Spectres IRTF des composites non traités et traités | 51 |
| Figure IV. 5 : Spectre IRTF du PLA avant et après 50 jours en composte | 52 |
| Figure IV. 6: Spectres IRTF des composites traités et non traités avant et après 50 jours en compost..... | 53 |
| Figure IV. 7: Evolution de la contrainte à la rupture des composites PLA/Algues avant et après compostage | 54 |
| Figure IV. 8: Evolution de l'allongement à la rupture des composites PLA/Algues avant et après compostage | 55 |
| Figure IV. 9: Evolution du module d'Young des composites PLA/Algues avant et après compostage | 56 |

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I.1:Caractéristiques mécaniques des résines thermoplastiques et thermodurcissables | 6 |
| Tableau I.2:Composition des algues (DONADIEU et BASIRE, 1985).----- | 17 |
| Tableau I.3:Principaux Phycocolloides et leurs utilisations (FALLER, 2011 ; MESNILDREY, 2012 ; CHOUIKHI, 2013).----- | 22 |
| Tableau I.4:Caractéristique botanique de l'espèce Fucus serratus ----- | 25 |

Chapitre II : Généralité sur la biodégradation

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau II. 1:Normes sur les essais de biodégradation publiées par l'organisation ISO [54] . | 39 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|

Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

| | |
|----------------------------------------------------------------|----|
| Tableau III. 1 : Caractéristiques de la matrice PLA----- | 41 |
| Tableau III. 2:Compositions des différentes formulations ----- | 44 |

Introduction générale

De nos jours les plastiques sont présents dans la vie de chaque individu, ils sont utilisés dans plusieurs applications qu'il serait très difficile de s'en passer. Mais au-delà de leurs nombreux atouts, ils génèrent des déchets volumineux qui posent d'énormes problématiques liées à leur traitement en fin de vie [1]. C'est pour cette raison le développement de nouveaux concepts dit "écologique" ou "durable", de matériaux issus de sources renouvelables ont vu le jour. Cette catégorie de matériaux peut résoudre les problèmes de déchets plastiques, notamment leur capacité à se dégrader naturellement dans l'environnement sous l'action des organismes vivants et leurs faibles taux d'émission de gaz à effet de serre, et ils offrent des avantages distincts par rapport aux plastiques conventionnels.

Le PLA est l'un de ces bioplastiques, issu de la famille des polyesters aliphatiques. Il est considéré parmi les premiers polymères renouvelables capables de rivaliser avec les polymères classiques en termes de performance et d'environnement, par ce qu'il est trois fois moins émetteur de CO₂ et déjà disponible sur le marché. Développé en 1960 et 1970 pour des applications biomédicales en raison de son prix élevé et de sa capacité à être dégradé en conditions physiologiques. Mais avec les révolutions technologiques, les tonnages de sa production qui explosent et les prix qui baissent, Le PLA a intégré plusieurs autres domaines d'application que le biomédical tels que : les transports automobiles, l'emballage, les produits d'hygiène, le matériel électronique,....etc. Le PLA est issu de ressources renouvelables telles que le maïs ou la canne à sucre. Obtenu par fermentation de sucre ou d'amidon, et ensuite transformé en un monomère : le lactide. C'est la polymérisation de ce dernier qui permet d'obtenir du PLA.

Pour améliorer les différentes propriétés de ce bio polymère, soit on le mélange avec des polymères synthétiques ou par incorporation de renfort naturel qui permet ainsi l'élaboration des bio composites. Dans cette présente étude le choix du renfort a été porté sur les algues brunes. Les algues sont des organismes vivants chlorophylliens photosynthétiques que l'on trouve dans les milieux aquatiques. Elles ont des formes, des couleurs et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques, d'autres macroscopiques. Leur exploitation s'est massivement développée ces dernières années avec 25 millions de tonnes récoltées chaque année pour un marché estimé à plus de 6 milliards de \$. Elles sont une source importante de polysaccharides (carraghénines, alginates, agars..) dont les propriétés physico-chimiques, stabilisantes, et gélifiantes intéressent de nombreux secteurs industriels.

Le renforcement des matériaux composites par des charges végétales est en plein essor de recherches académiques et industrielles. Leur potentiel en termes de gain mécanique et

Environnemental est indéniable même si leur sensibilité à l'humidité reste un verrou [2]. L'innovation dans ce type de matériau concerne l'interaction entre ces fibres naturelles et la matrice, qui induit des problèmes d'incompatibilité. C'est pour cette raison qu'on a recours aux modifications physiques ou chimiques de la charge le plus souvent.

Ce travail a pour objectif de développer un nouveau matériau à base d'une matrice PLA biodégradable et d'algues brunes. Pour mettre en évidence l'interaction entre le renfort naturel et la matrice, un greffage in-situ de d'anhydride maléique directement lors de la mise en œuvre dans l'extrudeuse, pour obtenir du PLA-g-MA, sera envisagé pour agir en tant qu'agent comptabilisant dans le système PLA/Algue. Ce manuscrit sera subdivisé en trois chapitres :

- ✚ Le premier est consacré à la synthèse bibliographique sur les matériaux biocomposites, définition, synthèse et propriétés de la matrice polyacide lactique (PLA), mode d'obtention de la farine d'algue brune. Quelques généralités sur les propriétés des composites, leurs mises en œuvre et leurs applications et on terminera par un état d'art sur des composites à renfort végétal.
- ✚ Le deuxième sera consacré aux matériaux utilisés, les modes opératoires suivis et les techniques de caractérisation effectués.
- ✚ Enfin, le dernier sera consacré à tous les résultats obtenus à partir de divers tests effectués. et o termine par une conclusion.

*Chapitre I : Synthèse
bibliographique*

I.1. Introduction

Au cours de ses dernières années le développement des technologies modernes c'est orienté vers des nouveaux matériaux, qui sont soit les moins coûteux possibles, soit les plus performants, ou les deux à la fois, parmi ces matériaux, les composites sont les candidats du choix [3]. Aujourd'hui, les matériaux composites font partie de notre quotidien. Constitués d'au moins deux composants une matrice et un renfort, la plupart du temps fibreux, ils ont des propriétés remarquables pour des usages dans des domaines aussi divers que l'automobile, le BTP (bâtiments les travaux publique), l'aéronautique ou encore le mobilier.

Un matériau est dit "biocomposite" quand sa matrice ou son renfort, ou bien les deux, sont issus de la biomasse. Ils peuvent être fabriqués à partir de fibres naturelles ou synthétiques et de polymères non biodégradables dérivés du pétrole (PE, PP,...) ou de biopolymères (PLA, PHAS,...). Les biocomposites fabriqués à partir de fibres issues des plantes (fibres naturelles) et de polymères biosourcés (bioplastiques) sont souvent appelés "composites verts".

I.2. Historique

Depuis les années 80, des recherches sont menées sur les biocomposites. Ces derniers intègrent dans leur conception des matériaux issus de la biomasse végétale à l'instar des composites conventionnels, dont la production est essentiellement pétrochimique. Les premiers exemples d'utilisation de bio polymères et de bio composites pour la production industrielle commencent en 1844 lorsque la vulcanisation du caoutchouc est breveté par Goodyear [4]. Bien que le composite caoutchouc-coton a été utilisé pour fabriquer des ballons et des imperméables depuis la fin des années 1700, la vulcanisation a résolu de nombreux défauts inhérents à la nature du Caoutchouc et a conduit à une utilisation plus large de ces composites. Le développement fut bientôt suivi par des matériaux à base de nitrocellulose et de la cellulose régénérée. Et à partir des années 90, de nouveaux matériaux composites ont émergé dans le paysage industriel. Les contraintes environnementales à l'échelle planétaire ainsi que les nouvelles réglementations sur le recyclage des matériaux composites ont poussé les constructeurs et les industriels à développer de nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. La fin du XIXe siècle a également vu la production en série de premier bioplastique produit en série à base de caséine (une protéine du lait), aux États-Unis, FORD a développé sa première voiture avec des panneaux de carrosserie en résine de soja renforcée de chanvre en 1941 [5].

Les développements dans le secteur des biocomposites au cours des années suivantes reposaient principalement sur matrices de résine synthétique. Cette domination des polymères est attribuée à la croissance de l'industrie du pétrole brut; c'était une source rentable pour produire des polymères à grande échelle et cela a révolutionné l'industrie du plastique [6]. Cependant, la plupart des produits en plastique créés à cette époque n'étaient pas biodégradables, donc l'accent était davantage mis sur la substitution des composants à base de pétrole par des caractéristiques fonctionnelles des matériaux naturels [7]. Actuellement, pour des raisons environnementale, économique et afin de préserver la sante humaine, des chercheurs et des industriels se tournent vers des matériaux 100% d'origine naturelle (exemple : l'acide poly lactique (PLA), par Ingeo®), les Poly-hydroxyalkanoates (PHAs, par Mirel®) et l'Amidon Thermo plastique (TPS), par Mater-Bi®) [8] avec des renforts naturels, comme le chanvre, le coton, la fibre de coco, le lin et le jute...etc. Leurs production ces vingt dernières années, est passée de 0 à 600 000 tonnes par an.

I.3. Définition

Les bio composites, connues sous d'autre appellations proches comme "éco-composites" et "agro-composites" s'inscrivent pleinement dans les concepts émergents de chimie verte et/ou de chimie durable. Ils sont constitués d'une ou plusieurs phases d'origine naturelle comme renfort ont fait généralement référence à l'utilisation de fibres végétale telles que le coton, le lin, alfa, sisal, cellulose et en tant que matrice on fait référence aux biopolymères issus de ressources renouvelables et biodégradable.

I.4. Constituants d'un composite

Un matériau composite est un matériau solide et hétérogène, constitué deux phases : une phase continue majoritaire appelée « matrice » et une phase discontinue minoritaire appelée « Renfort ou matériau renforçant» plus charges et additifs.

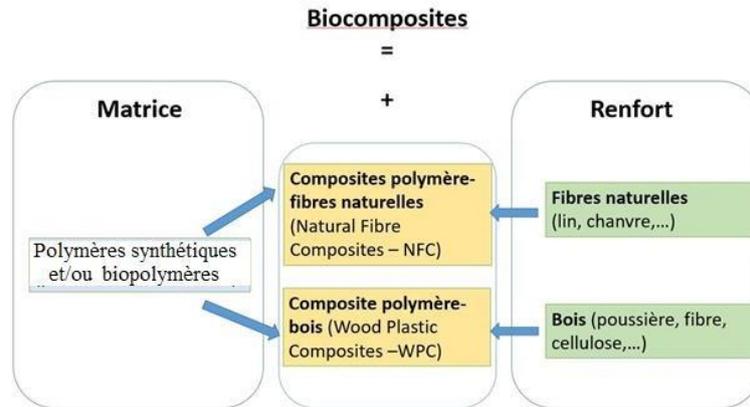


Figure I.1: Les constituants de biocomposite.

I.4.1. Matrice

La matrice constitue la phase majoritaire dans le matériau composite et généralement, une résine polymère. Elle a pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et de donner la forme finale aux matériaux. Selon le type de matrice on distingue en trois catégories de matériaux composites :

- Les composites à matrice polymère ou organique (CMO).
- Les composites à matrice métallique (CMM).
- Les composites à matrice céramique (CMC).

Dans la première catégorie (composites à matrice organique), il existe plusieurs types de résines classées en trois grandes familles: les thermodurcissables (TD), les thermoplastiques (TP) et les élastomères (voir figure I.2) [9].

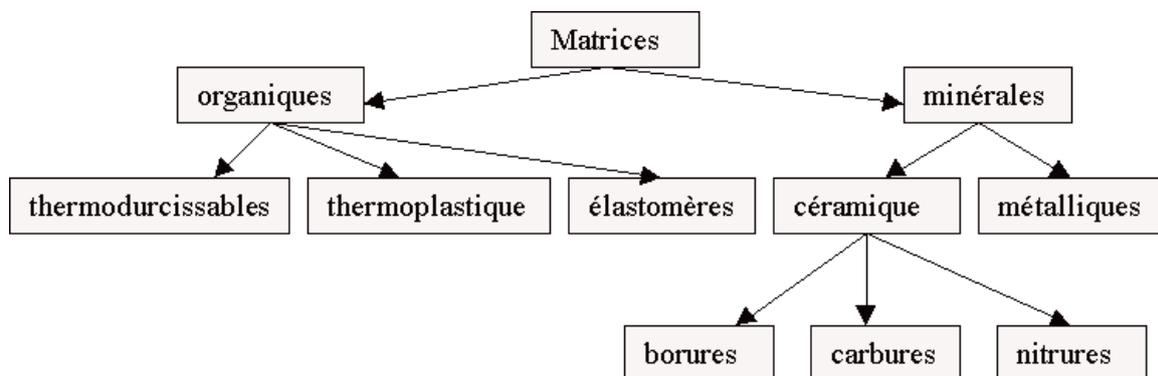


Figure I.2: Différents types des résines.

Il est important de bien situer les différences fondamentales entre les thermodurs et les thermoplastiques.

➤ La structure des thermodurcissables (TD) à la forme d'un réseau tridimensionnel qui se pontent (polymérise) pour durcir de façon définitive, par chauffage et la transformation est irréversible.

➤ La structure des thermoplastiques (TP) se présente sous forme de chaînes linéaires ou ramifiées, amorphes ou cristallines. Elles se ramollissent par chauffage, et se figent par refroidissement, dont l'opération est réversible. Ils représentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et des faibles coûts. Ce sont principalement les plastiques traditionnels (le polychlorure de vinyle PVC, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyamide PA, le acide poly lactique PLA. Leur recyclable et leur thermo réversibilité constituent des avantages très importants.

Le Tableau 1.1 résume les caractéristiques élastiques et propriétés mécaniques des résines thermoplastiques TP et thermodurcissables TD.

Tableau I.1:Caractéristiques mécaniques des résines thermoplastiques et thermodurcissables

| Résines | nom | ρ (kg/m ³) | E (MPa) | ν | R (MPa) | α $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ |
|---------|------------------|-----------------------------|---------|-------|---------|-----------------------------------------------|
| | Polyester | 1300 | 3800 | 0.37 | 88 | 100 |
| | Vinylester | 1200 | 3500 | 0.35 | 81 | 65 |
| TD | Epoxide | 1220 | 5200 | 0.38 | 121 | 40 |
| | Silicone | 1550 | 1000 | 0.45 | 3 | 30 |
| | Polyimide | 1217 | 3450 | 0.35 | 80 | 36 |
| | Phénolique | 1350 | 3000 | 0.36 | 70 | 80 |
| | Polyamide | 1130 | 1900 | 0.33 | 70 | 85 |
| TP | Polycarbonate | 1100 | 2300 | 0.33 | 60 | 70 |
| | Polyester saturé | 1310 | 2800 | 0.33 | 55 | 90 |

I.4.2. Renfort

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques. Il a pour rôle d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté... etc.), de faciliter la mise en œuvre et de réduire les couts de fabrication [10]. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.). Il peut se présenter sous de nombreuses formes : fibres courtes ou particules (mat) ou fibres continues (unidirectionnel, tissus ou textures multidirectionnelles). Chacune d'entre elles s'impose dans une application particulière en raison de ses propriétés spécifiques et de son prix.

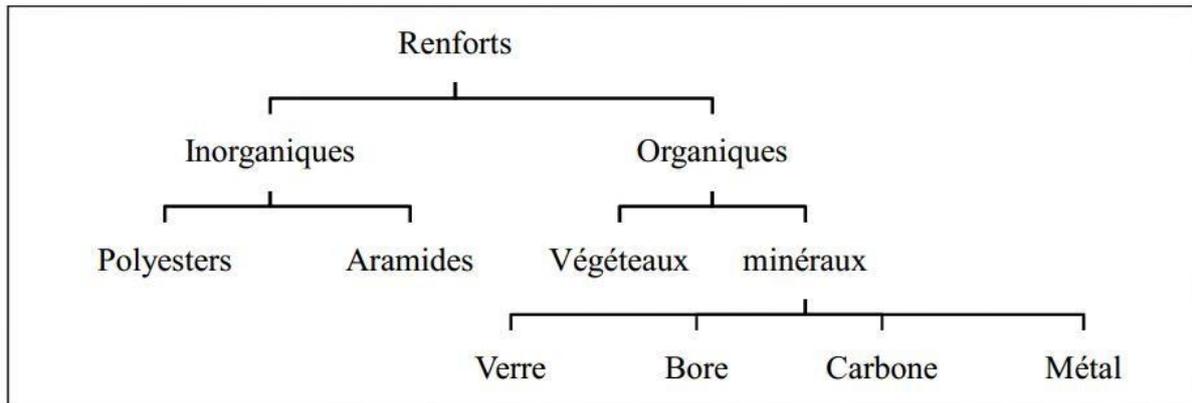


Figure I.3:Types de renforts [11].

I.4.3. Charges et additifs

Il est noté que dans les résines polymères, des charges et des additifs sont fréquemment incorporés pour améliorer certaines caractéristiques : mécaniques, physico-chimiques, optiques, diélectrique morphologiques ...etc, de diminuer les coûts et de faciliter leur mise en œuvre. Les taux de charges rencontrés dans les résines sont de quelques dizaines de % et les additifs de quelques pourcent. Comme exemple de charge utilisée, on peut citer les microbilles de verre creuses et le noir de carbone ; et comme additifs, les agents de démoulage et lubrifiants, les agents anti UV et anti retrait, les colorants et pigments.

I.5. Classification des composites

I.5.1. Selon la taille des particules de renfort

On distingue des matériaux Structuraux (sandwich et/ou stratifiés), des composites renforcés par des particules et des composites renforcées par des fibres. (**Voir** la figure I.4.) [12].

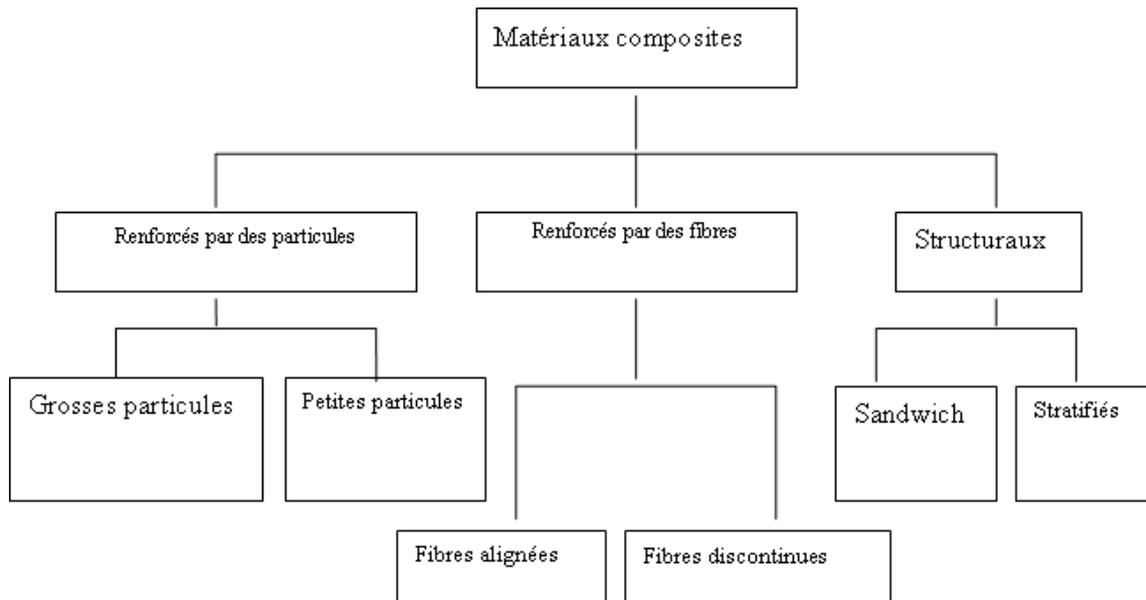


Figure I.4: Classification schématique des différents types de composites.

➤ **Les charges particulières :** Qui se divisent en deux sous-familles:

- Les charges renforçèrent qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice.
- Les charges inertes qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.

Dans le domaine des composites fabriqués à partir de ses renforts, on trouve une majorité de composites Thermoplastiques (TP) dont la matrice est sensible à la température et qui se consolide par refroidissement. Pour ce type de composite, il semblerait qu'une longueur de fibre proche de 0,5 mm apporte une nette amélioration sur les performances mécaniques de la matrice seule [13].

➤ **Les charges fibreuses**

Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes Suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (Tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus), dans ce domaine, on trouve traditionnellement et en majorité les composites à résine thermodurcissable. De plus en plus se développent également des composites à matrice thermoplastique qui ont l'avantage d'être facilement recyclables.

I.5.2. Selon le marché

On retrouve souvent la distinction suivante par laquelle les matériaux sont classés en fonction de leur marché

Les composites de grande diffusion (GD) : Ce sont des composites peu coûteux (< 10 à 40€/Kg) qui occupent une large part de marché. On les trouve dans l'industrie du bâtiment, le Transport nautique, les piscines, les équipements électriques.

➤ Les composites hautes performances (HP) : Ce sont des composites assez onéreux, dont le marché est encore réduit pour les applications aérospatiales, transports, sports de compétition (coût > 40€/kg).

I.6. Poly (acide lactique) (PLA)

Le PLA représente environ 13,4 % des capacités mondiales de production de bioplastiques en 2012, soit un peu moins de 200 000 tonnes par an [14]. Le marché du PLA est dominé par Nature Works LLC, qui dispose depuis 2002 d'une unité de production de 140000 tonnes par an aux États-Unis. Les produits sont vendus sous les noms de marque Nature Works® et Ingeo T^M. Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de L'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité [15]. On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, ou encore le bâtiment [16].

I.6.1. Origine et structure

Le PLA est un polymère de type polyester 100 % biosourcé obtenu par transformation de l'acide lactique, aujourd'hui, il est produit à partir de la fermentation de sucres alimentaires issus de la production de maïs, de betterave, ou encore de canne à sucre. Il est transformé en sucre par hydrolyse enzymatiques développé par conversion de sucre ou d'amidon à partir de sources végétales avec une fermentation bactérienne ou d'autres voies chimiques. Fondamentalement, le PLA pur est un polymère semi-cristallin avec une température de transition vitreuse d'environ 55 °C et une température de fusion de l'ordre de 175 °C, des propriétés mécaniques élevées et il est considéré comme biodégradable, compostable et non toxique.

La structure chimique du PLA (Figure I.5.) dépend de la configuration initiale de l'acide lactique, qui est une molécule chirale qui existe sous deux formes énantiomères, l'acide-L-

Lactique et l'acide-D-lactique, différenciables sous lumière polarisée. Le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut donc se présenter sous trois formes isomères (figure I.6).

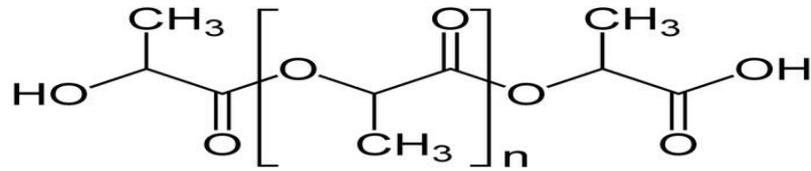


Figure I.5: Structure chimique du PLA.

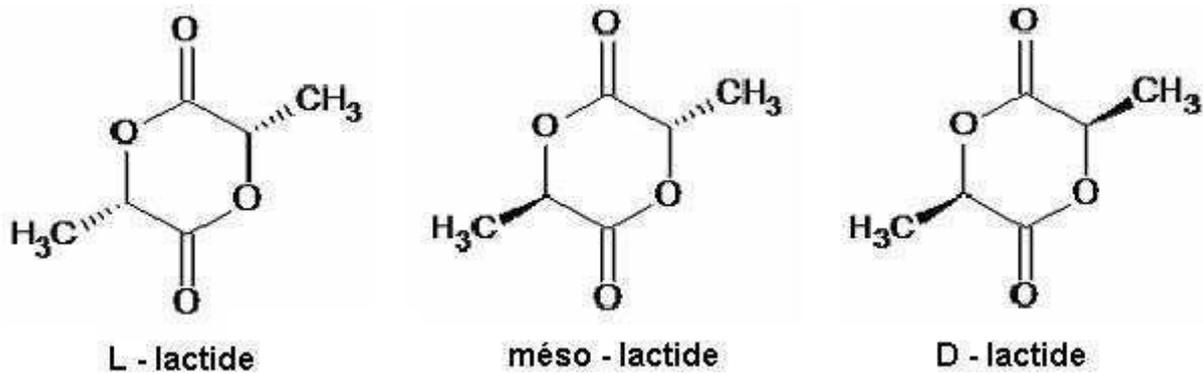


Figure I.6: Différentes formes des isomères du l'acide [16].

I.6.2. Synthèse du PLA

Le poly (acide lactique) faisant partie de la famille des polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables est fabriqué à partir d'amidon qui se transforme en sucre (glucose) par hydrolyse enzymatique, puis par fermentation bactérienne il se transforme en acide lactique (monomère de base du PLA) [17].

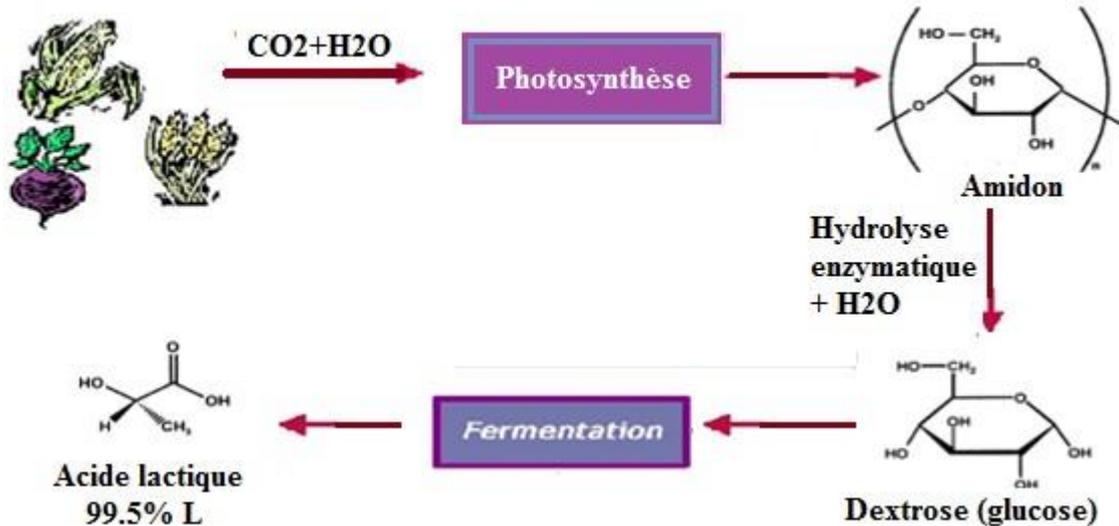


Figure I.7: Obtention du monomère acide lactique.

Deux voies de synthèse du polylactide peuvent être répertoriées: la polycondensation de l'acide lactique ou la polymérisation d'ouverture de cycle du lactide.

I.6.2.1. Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant et un système sous haute température et des monomères d'une très grande pureté afin d'éviter les réactions secondaires, mais malheureusement, les masses molaires obtenues sont faibles, ce qui fait que, la polycondensation de l'acide lactique n'est pas utilisée pour la fabrication industrielle du PLA. La première synthèse du PLA a été effectuée en 1932 par Carothers et al [18].

I.6.2.1. Polymérisation par ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle à partir du lactide est la méthode utilisée par les grands producteurs de PLA tels que Cargill LLC (USA) ou Shimadzu (Japon). Cette méthode a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement, en présence d'un catalyseur métallique à base d'étain par exemple, du PLA de masses molaires élevées, de pureté très satisfaisante et à moindre coût [19].

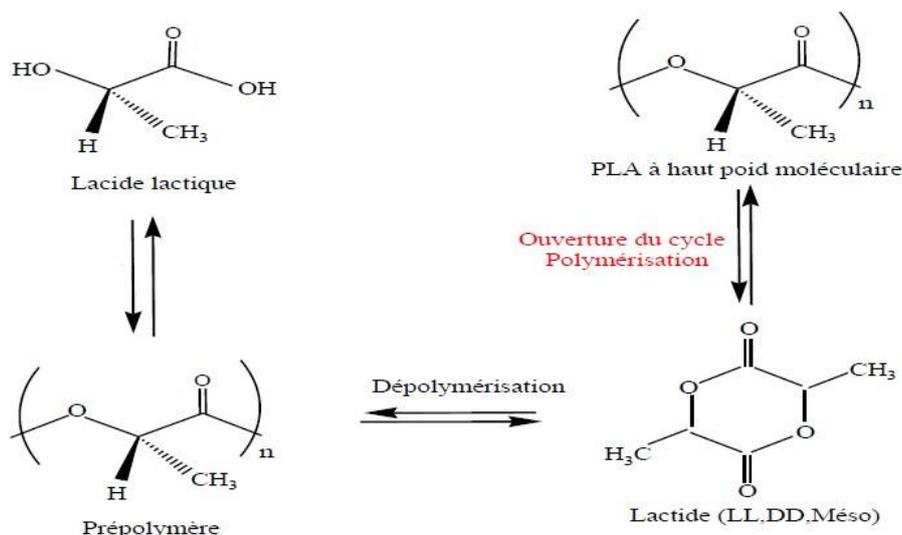


Figure I.8: Synthèse du PLA par ouverture du cycle de lactide [20].

I.6.3. Propriétés du PLA

Le PLA est un polymère thermoplastique de masse volumique égale à $1,25 \text{ g.cm}^3$ et est biodégradable en condition de compost industriel [21]. De plus, ses propriétés mécaniques élevées, comparables aux polymères conventionnels, lui garantissent un large spectre d'applications [22,23], l'acide lactique étant principalement utilisé dans les applications liées à l'alimentation, qui représente 85% du marché en Amérique [24]. Par la suite, des progrès ont été réalisés dans la fermentation, la purification primaire et essentiellement dans la synthèse de polymère [22]. Ainsi, les premiers travaux réalisés sur la synthèse d'oligomères de PLA, par Pelouze, datent de 1845. Les premières macromolécules de PLA ont en revanche été obtenues vers 1932 (Carothers, 1932). En 1954, Dupont a breveté un PLA à poids moléculaire élevé et depuis de nombreuses compagnies commercialisent le PLA. Aujourd'hui, Nature Works LLC est le leader en production et développement de l'acide lactique [25].

Le PLA a reçu beaucoup d'attention grâce à ses ressources renouvelables, sa biocompatibilité, sa biodégradation, de bonne performance mécanique, et la transparence du matériau final [26]. Aussi, un large spectre de propriétés d'écoulement est disponible par simple modification architecturale du PLA, permettant ainsi l'utilisation de ce bio-polymère dans beaucoup de procédés de transformation [26]. Le PLA est alors largement répandu dans le domaine du biomédical, de l'emballage et du textile. Ainsi, l'acide poly (lactique) est prévu pour concurrencer les polymères pétrochimiques tels que le PET, PP et le PS. Malheureusement, le coût élevé, le manque de stabilité thermique et hydrolytique ainsi que la faible résilience limitent l'utilisation de ce bio-polymère. Ces défauts sont pour la plupart

Surmontés par mélangeage du PLA avec d'autres polymères, des charges, ainsi que la modification chimique du polymère. Cette étude bibliographique permettra d'évaluer les récents développements réalisés pour améliorer les propriétés du PLA.

I.6.4. Applications du PLA

Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans le domaine des Applications médicales comme les fils de suture, les branches orthopédiques ou la galénique. Ce secteur d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre copolymère et l'être humain. Du fait des développements technologiques et des optimisations en termes de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc. De nouveaux développements, en termes de produits, sont en cours et devraient permettre, dans un avenir proche, au PLA d'être plus présent dans les applications durables comme le secteur automobile, les recouvrements de sol ou l'électronique. Les applications typiques du PLA incluent.

- Applications médicales et pharmaceutiques
 - ✓ Les dispositifs médicaux à usage unique
 - ✓ En orthopédie
 - ✓ Les pansements et dispositifs transdermiques (patches)
- Applications comme films/emballages
- En agriculture
- En automobile
- En électronique
- En construction
- Emballages alimentaires.

I.7. Les algues

I.7.1. Définition des algues

Les algues sont des organismes vivants chlorophylliens photosynthétiques très divers et dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé " thalle" (un appareil végétatif Unicellulaire ou multicellulaire sans racines, tiges et feuilles), sa forme et sa taille varient Considérablement, elles poussent en abondance dans les océans, les lacs, les étangs, les mares, les eaux courantes et les eaux thermales ; elles se trouvent généralement sur les rochers

Humides et sur terre. Elles présentent entre 20 000 à 30 000 espèces dans le monde, soit 18% du règne végétal [27].

Les cellules d'algues ont une paroi cellulaire partiellement cellulosique, des petits noyaux et des plastes pigmentés ou chromatophores contenant de la chlorophylle souvent masquée par des pigments surnuméraires qui donnent aux thalles des couleurs variées (rouge, brune, verte ou bleue). Les algues peuvent être libres ou fixées sur des supports, et leur taille varie de moins d'un micron à des dizaines de mètres (60 mètres pour l'algue brune *Macrocystis*). Par conséquent, il existe deux Principaux types d'algues certaines sont microscopique (invisible à l'œil nu comme les cyanobactéries) et les d'autres macroscopiques (visible a l'œil nu, constitués d'algues verte, brunes et rouges) qui sont généralement fixées.

1.7.2. Production mondiale des algues

Selon les statistiques de production de la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture), les algues sont incluses dans la catégorie de plantes aquatiques (algues brunes, rouges et vertes, ainsi que d'autres espèces comme la spiruline). La production mondiale d'algues s'élève à près de 25 millions de tonnes en 2013, alors qu'elle était quasiment nulle en 1950 (FAO, 2014). Soit 96 % de ce tonnage provient de la culture d'algues dans les pays d'Asie de l'Est et du Sud-Est, et le reste provient d'Amérique du Sud, d'Afrique, d'Europe puis d'Océanie.

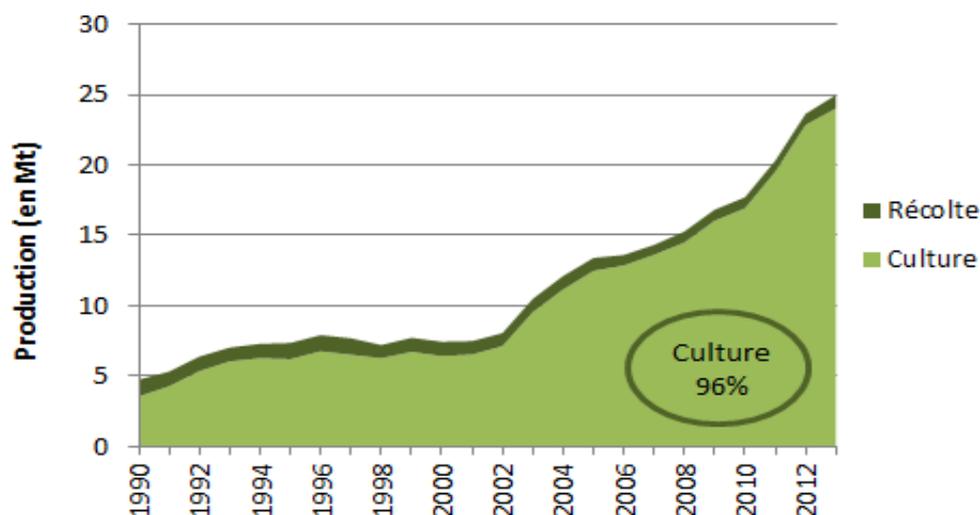


Figure I.9: Production mondiale de macro-algues (FAO, 2014).

La production mondiale d'algue, toutes espèces confondues, a atteint 28,5 millions de tonnes en 2014, soit une augmentation de 94 % sur la dernière décennie. Les principaux producteurs sont la Chine et l'Indonésie, fournissant respectivement 53 % et 26 % du total de la production mondiale. D'autres producteurs majeurs sont les Philippines avec 1,5 million de tonnes produites en 2014 (soit 7 % de la production mondiale) et la République de Corée avec 1,1 million de tonnes (soit 6%).

La production de l'UE arrive au 12^{ème} rang, derrière le Japon, la Corée du Nord, le Chili, la Malaisie ..., L'Europe participe de manière très anecdotique à la production mondiale, avec une production d'environ 320 000 tonnes en 2013 (Maguire, 2015). La quasi-totalité de son tonnage est produite à partir d'algues sauvages (près de 87 %) et provient majoritairement de la Norvège, de la France et du Danemark.

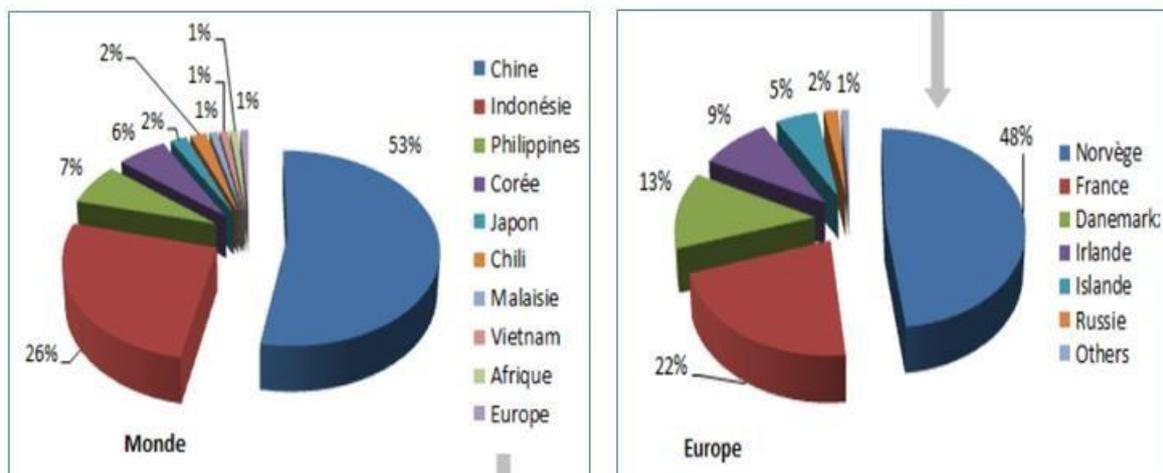


Figure I.10: Principaux pays producteurs d'algues dans le monde et en Europe, (FAO, 2014).

Différentes algues peuvent être cultivées à travers le monde, et ce suivant différentes techniques (milieu ouvert ou fermé, sporulation contrôlée ou non, culture sur filière, sur radeau, au sol, etc.). En 2010, la production des algues brunes stagne à 6.7 millions de tonnes, celle des algues rouges atteint 9 millions de tonnes. La culture des algues vertes reste limitée à 22 000 tonnes. Les algues bleues apparaissent depuis 2003 pour une production proche de 100 000 tonnes.

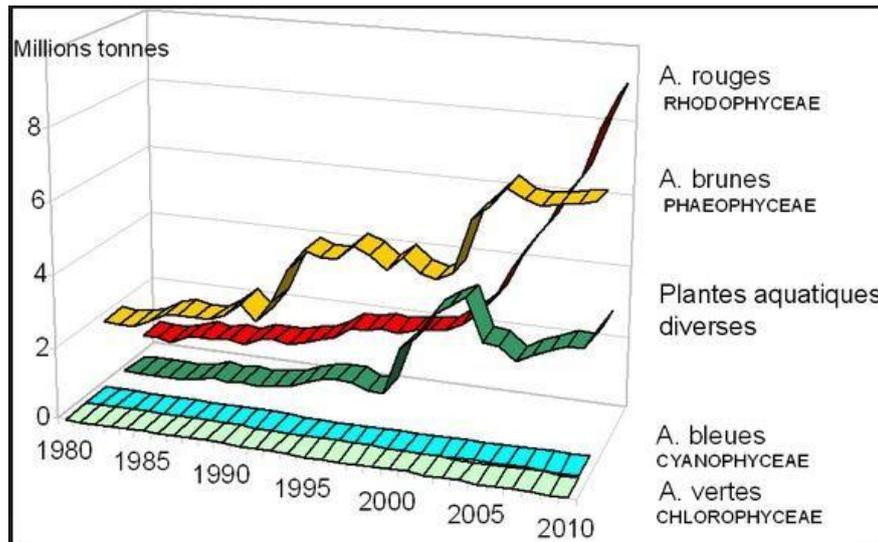


Figure 11: Production mondiale d différents types d'algues (Source FAO, 2012).

I.7.3. Facteurs de répartition des algues

Les algues sont des organismes aquatiques qui représentent la principale population des végétaux des océans et constituent le premier maillon de la chaîne alimentaire. Elles vivent Fixées au substrat, flottent en surface ou se trouve en suspension en plein eau. Leur répartition dépend fortement de la présence de la lumière salinité et la nature chimique du substrat.

I.7.3.1. Lumières

Les algues étant des végétaux photosynthétiques, la lumière est indispensable à leur vie. Ce facteur complexe intervient de différentes manières : par sa quantité (intensité lumineuse), par sa qualité (nature des radiations présentes) et par la photopériode (durée relative des périodes d'éclairement et d'obscurité) (**Boudouresque et al.1992**).

I.7.3.2. Salinité

Sur la majeure partie des côtes marines, l'eau de mer contient environ 33 à 38 g par litre de sels (**Augier et Boudouresque, 1971**). Diverses concentrations convenant bien à la majorité des espèces d'algues, les modifications de la salinité peuvent s'effectuer soit dans le sens d'une dilution, Soit dans le sens d'une surconcentration en sels. Tout comme la température, la variabilité de la salinité intervient sur tous les processus métaboliques et cette action se manifeste généralement dans le sens d'une perturbation menant à une élimination des espèces (**Boudouresque et al. 1992**).

I.7.3.3. Nature de substrat

La majorité des grandes algues vivent fixées sur un substrat dur, par leurs crampons, disques ou rhizoïdes, et meurent assez vite si elles s'en détachent, il joue un rôle fondamentale par sa texture et son degré de cohésion, qui sont deux paramètres qui limitent la solidité de la fixation de l'algue.

I.7.4. Compositions chimiques des algues

La composition chimique des algues marines varie selon plusieurs facteurs: l'espèce, le stade de maturité, l'habitat naturel et les conditions environnementales (**KAIMOUSSI et al. 2004 ; ORTIZ et al. 2006**). Les algues marines sont constituées de 80 % d'eau contenue essentiellement dans les vacuoles, ainsi que le cytoplasme et la paroi cellulaire et 20% de matières sèches (**DONADIEU et BASIRE, 1985**) (Tableau I.2).

Tableau I.2:Composition des algues (DONADIEU et BASIRE, 1985).

| Composition des algues | | Pourcentage (%) |
|------------------------|---------------------|-----------------|
| Eau | | 80% |
| Matières sèches | Matières organiques | 15% |
| | Matières minérales | 5% |

Ils se composent généralement aussi des protéines [28], des fibres, mais aussi des polyphénols [29, 30, 31], des éléments minéraux [32].

- **Polysaccharides** : Les algues constituent des sources importantes de polysaccharides de (33 à 61%) ayant des structures variées et originales (agars carraghénanes chez les algues rouges, alginates chez les algues brunes, et Ulvanes chez les algues vertes). on trouve également le glucose, la cellulose l'hémicellulose et la pectine en faible proportions [33].
- **Protéine** dont la teneur varie en fonction de l'espèce, des saisons et des conditions environnementales. Certaines espèces d'algues rouges possèdent une fraction protéique (30–40 % de la matière sèche), et chez les algues brunes, la teneur en protéines est faible (5% à 15% de matière sèche).L'algue connue pour sa haute teneur

En protéines est la spiruline (micro algue d'eau douce) (**LECLERC et FLOC'H, 2010**)

- **Les vitamines** : Il existe peu d'études sur la teneur en vitamines dans les algues. Les principales vitamines retrouvées selon **MARFAIG (2004)** sont : vitamine C et vitamine E, ainsi la vitamine B12 (dont les algues sont les seules végétaux à le contenir puisque c'est une vitamine d'origine animale).
- **Lipides** : D'une faible quantité de lipides, environ 0,9 à 5,2% du poids sec. Ainsi que des composés phénoliques,
- **Les lipides** : La teneur lipidique est très faible varie de 1 à 5 % chez les macro-algues. Ainsi que des composés phénoliques [34].
- **Minéraux** : Les algues ont une composition minérale élevée, qui peut représenter jusqu'à 40% de la matière sèche. Et constituent un véritable mélange de minéraux, dans lequel on peut trouver un grand nombre d'éléments, tels que le magnésium le potassium, le calcium, le phosphore, l'iode, le zinc, le fer et le manganèse.
- **Pigments** : caroténoïdes, chlorophylles a et b,.....

I.7.5. Classification des algues

La classification des algues repose sur plusieurs critères, il y a des critères biochimiques Comme : la nature des pigments photosynthétiques, la nature des polysaccharides (structuraux ou de réserve). Autres critères cytologiques comme : structure de noyau, mode de reproduction, complexité structurale, présence et structure de flagelles [35]. Selon les pigments ; les algues se subdivisent en deux grands groupes à savoir : les micros algues et les macros algues.

I.7.5.1. Micro algues (Cyanobactéries)

Les micros algues appelés aussi cyanobactérie présentent une diversité plus grande que celle de toutes les plantes terrestres. Les micros algues sont à la fois Procaryotes (pas de noyau pouvant contenir l'ADN) ou eucaryotes (l'ADN est contenu dans un noyau). Certaines espèces sont autotrophes c'est-à-dire la capable de synthétiser leur matière organique à partir de matière inorganique par processus de photosynthèse grâce à la chlorophylle qu'elles

Contiennent. A l'opposé certaines espèces dépourvues de celle-ci ont besoin de la matière organique déjà existante pour se nourrir, ce mode de nutrition est appelé hétérotrophie.

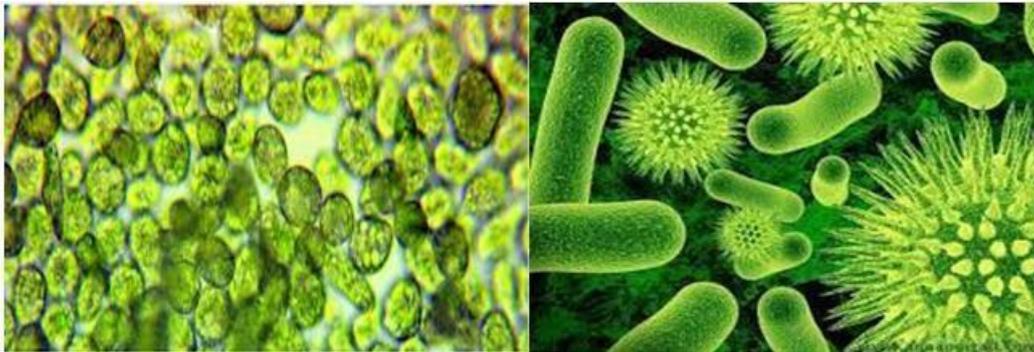


Figure 12: Les micro-algues (cyanobactéries).

I.7.5.2. Macro algues

Le terme de macro algue est un terme générique qui englobe tous les organismes aquatiques Photosynthétiques pluricellulaires à l'exception des plantes terrestres (plantes vertes ou embryophytes) (**Barrington et al. 2009**). Elles sont au nombre de 25 000 espèces dont seulement 50 sont exploitées à ce jour. Elles possèdent généralement un appareil végétatif clairement distinguable à l'œil nu et sont fixées sur un substrat rocheux à travers des crampons qui sont souvent recouverts de sécrétions riches en polysaccharides. Les macro algues peuvent être subdivisées en trois groupes selon leurs pigmentations : verte, brune et rouge (**BEN AMOR BEN AYED, 2015**).

I.7.5.2.1. Algues vertes

Les algues vertes réunissent entre 6000 et 7000 espèces, constituent le plus grand groupe d'algues. Généralement ce sont des espèces d'eau douce. Il y a des espèces marines et des espèces terrestres. Elles sont très répandues dans le monde entier. Elles possèdent deux chlorophylles A et B mais aussi des carotènes et de la xanthophylle. Leurs formes et leurs tailles sont très variables : elles peuvent être microscopiques et unicellulaires, grandes et pluricellulaires. D'autres filamenteuses, se présentent sous la forme d'un tube [36]. Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux, favorisant ainsi la vie animale.



Figure I.13:Algues vertes (chlorophycées).

I.7.5.2.2. Algues brunes (phéophycées)

Elles sont nommées Phaeophyceae ou Phéophycées, ce sont des algues marines les plus abondantes. On les retrouve surtout au niveau des côtes rocheuses à faible profondeur (**GARON-LARDIERE, 2004**), ce sont des algues annuelles dont on dénombre 1 500 espèces (**GERALDINE et CELINE, 2009**). Selon **FAO (2004)**, Leur taille varie de 30 à 60 centimètres jusqu'à 20 mètres de longs. La couleur brune de ces algues résulte de la dominance du pigment xanthophylle et de la fucoxanthine, qui masque les autres pigments (chlorophylles **a** et **c** ainsi que le β -carotène) (**LAKHDAR, 2018**)



Figure I.14:Algues brunes (phéophycées).

I.7.5.2.3. Algues rouges (rhodophycées)

Les rhodophycées ou algues rouges forment un groupe très diversifié. Ces algues doivent leur couleur à la présence de plastes roses dans lesquels un pigment rouge, la Phycoérythrine, est associé à plusieurs autres pigments dont les chlorophylles. La plupart de ces algues rouges sont pluricellulaires et marines, mais il existe quelques formes unicellulaires et quelques-unes vivent également en eau douce. Les algues rouges sont divisées en deux groupes: celui des bangiophycées (qualifiées de primitives) et celui des floridéophycées (plus complexes).

Elles se distinguent généralement par leur cycle de reproduction particulièrement complexe (Garon-Lardiere, 2004).



Figure I.15: Algues rouges (rhodophycées).

I.7.6. Utilisation des algues

Au cours des dernières années, de nombreux pays se sont intéressés aux algues pour satisfaire leurs besoins nutritionnels et économiques et un produit à valeur montante, surtout en Asie où elles sont utilisées directement comme aliments, ou indirectement surtout par l'industrie de Phycocolloïdes (agars et alginates). Il existe plusieurs domaines économiques qui font appel à des algues ou à des Phycocolloïdes. Elles sont utilisées en agriculture comme engrais et fourrage, dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, dans la médecine, et dans le domaine cosmétiques et agriculture et dans bien d'autres domaines.

I.7.6.1. En Alimentation

L'algue en alimentation fait cependant partie du quotidien de l'homme, Leur consommation est localisée dans les pays du sud-est asiatique, principalement en Chine, en Corée et en Japon. Elles sont soit directement consommées fraîches ou bien transformées par le biais de l'industrie agro-alimentaire pour obtenir des produits séchés, congelés, incorporées dans des aliments (tartares, terrines, pâtes, sushis,...) ou en tant que légumes

I.7.6.2. En industrie Agro-alimentaire

Les algues sont largement utilisées en industrie agro-alimentaire en forme de phycocolloïdes (agars, carraghénanes et alginates), qui sont des extraits d'algues et qui sont ainsi devenus des ingrédients incontournables de l'industrie agroalimentaire pour leurs propriétés rhéologiques (agents gélifiants-texturants, épaississants, émulsifiants ou

Stabilisants). (Marfaing, 2004) (Chouikhi, 2013). Ils sont utilisés comme des additifs pour obtenir des produits séchés, congelés ou incorporés dans des aliments. (ALEM, 2015).

Tableau I.3: Principaux Phycocolloïdes et leurs utilisations (FALLER, 2011 ; MESNILDREY, 2012 ; CHOUIKHI, 2013).

| Code | Nom d'additif | Fonction | Algues producteurs | Utilisation |
|------------------|---------------|-----------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| E401-E405 | Alginate | Stabilisant Epaississant | Algues brunes | -Glaces et crèmes glacées. -Produits pour pâtisseries -Boissons |
| E406 | Agar –agar | Gélifiant Epaississant | Algues rouges | -Confitures -Produits laitiers acides -Glaçages en pâtisseries -Sauces et sauces salades |
| E407 | Carraghénanes | Stabilisant Epaississant | Algues rouges | -Desserts laitiers -Laits chocolatés - Conserves de viande |

I.7.6.3. En Médecine

Des études réalisées ont montré que les algues renferment une grande quantité de molécules d'intérêt médical. Environ 2 400 produits naturels ont été isolés à partir d'algues marines [37]. L'agar, les carraghénanes et encore les alginates, sont quelques-unes des molécules les plus utilisées dans des domaines médicaux très divers, comme les anticoagulants, les antioxydants, la conception de pansements absorbant...etc. (PILLARD, 2016), les pays maritimes traitent les plaies avec des algues et ils les utilisent comme vermifuge, anesthésique et pommade, ainsi –inflammatoire et anticancéreuse. Ces composés sont issus presque exclusivement d'algues brunes, d'algues rouges et de micro algues.

I.7.6.4. En pharmaceutique

Plusieurs composés chimiques isolés des macro-algues sont biologiquement actifs dont certains possèdent une activité pharmacologique efficace (Rorer et Cheney, 2004). Aujourd'hui, environ 4000 nouveaux métabolites ont été isolés à partir de divers organismes marins et jusque dans les années 1990, ce sont les algues qui ont le plus intéressé les chercheurs (Praud, 1994). Ils sont utilisés pour le développement de nouveaux médicaments contre le cancer, inflammation et les infections microbiennes, et aussi utilisé pour traiter les rhumatismes ou certaines affections, et la constipation, comme vermifuge, anesthésique et pommade et pour le traitement de la toux, des blessures, de la goutte et de goitre.

I.7.6.5. En cosmétiques

Durant ces dernières décennies, la filière de cosmétique s'appuie beaucoup plus sur les substances d'origines naturelles que sur les produits chimiques artificiels. L'avantage c'est que ces produits n'ont pas d'effets secondaires et ne présentent pas de risque pour la santé humaine (LAKHDAR, 2018). Aujourd'hui en cosmétiques, les algues sont partout, elles sont constituant d'une source précieuse des principes actifs (acides aminés, sels minéraux, oligo-éléments, vitamines...) qui jouent un rôle important dans les soins de la peau ingrédient clé dans les produits de maquillages, savons, shampoings, mousses à raser, crèmes hydratantes...etc. Elles sont aussi très utilisées en thalassothérapie (PILLARD, 2016).

I.7.6.6. En agriculture

En agriculture, les algues sont principalement utilisées comme engrais ou comme ingrédient dans la fabrication d'aliments pour le bétail, elles sont transformées en poudre, extraits liquides ou microbilles et sont épandues sur les terres. Elles permettent de retenir l'eau dans le sol, d'améliorer sa texture, de maintenir et d'enrichir le sol par des traces de métaux (Cu, Co, Zn, Mn, Fe, N), de fournir des éléments essentiels aux plantes, d'améliorer la germination, d'augmenter le rendement et d'assurer une défense contre certains pathogènes des cultures. Les algues calcaires, ont été utilisées pour préparer des amendements agricoles qui fertilisent en y apportant des oligoéléments (Pérez, 1997). Plusieurs travaux décrivent ces différents effets phytoactifs (Jolivet et al. 1991 ; Verkleij, 1992).

I.7.6.7. Autres utilisations :

Les algues sont aussi utilisés dans

- L'utilisation des micro-algues dans le secteur de l'environnement s'intègre dans une optique de dépollution par exemple le traitement des eaux usées chargées en nitrates, phosphates, l'épuration d'effluents gazeux contenant du CO₂ [38].
- En ingénierie biotechnologique (biomoléculaire), les Rhodophycées contiennent une protéine particulière appelée phycoérythrine (PE) qui est déjà utilisée dans les applications biotechnologiques comme colorant ou teinture dans des réactions d'immunofluorescence (Fleurence, 1999)
- Comme aliment de bétail, et Actuellement, plusieurs compagnies produisent des aliments pour bétail incluant des farines d'algues, le plus souvent brunes comme le *Fucus*,

L'Ascophyllum et la Laminaria, ce qui permet un apport d'oligo-éléments entraînant une meilleure production laitière et une laine ovine de bonne qualité (Chopin et Whalen, 1993).

I.7.7. Descriptif de l'espèce utilisée

I.7.7.1. Description morphologique

L'algue utilisée dans cette étude est une algue brune de l'espèce *Fucus serratus* récoltée sur la plage de Fort-bloqué à Ploemeur, Lorient (France) durant le mois de janvier



Figure I.16: L'espèce *Fucus serratus* (algue brune)

Nom scientifique *Fucus serratus*, de couleur brun olive au vert noirâtre. Ce fucus présente un thalle très plat possède des frondes divisées, aux bords dentés, mesure en général entre 40 et 80 cm de long. Les organes reproducteurs de l'algue sont situés au bout des frondes. Sa fixation se réalise au moyen d'un crampon très résistant sur un substrat solide. La structure schématique de la paroi des algues brunes est représentée sur la figure I.18 et ses caractéristiques botaniques sont répertoriées sur le tableau I.4.

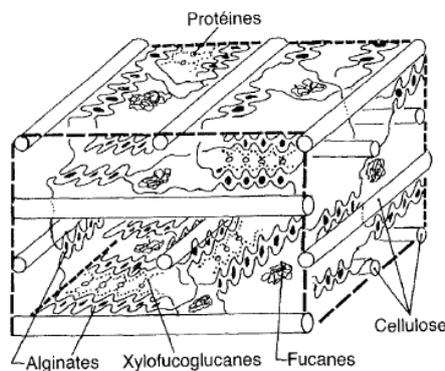


Figure I.17: Structure schématique de la paroi des algues brunes [38].

I.7.7.2. Répartition et habitat

Cette algue se trouve sur les substrats rocheux, généralement à profondeur moindre que les Laminaires. Elle pousse généralement en colonie assez denses. Elle émerge à marée basse. En Europe, elle pousse dans l'Atlantique Nord, la Manche, la mer du Nord et la mer Baltique.

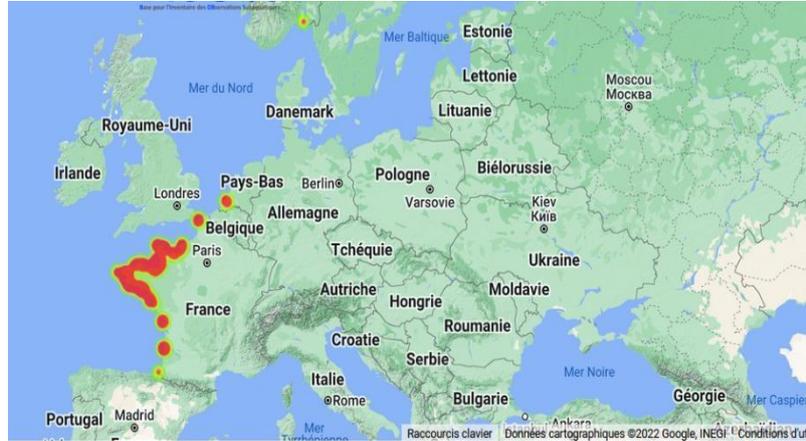


Figure I.18:Répartition géographique de l'espèce « *Fucus serratus* »

Tableau I.4:Caractéristique botanique de l'espèce *Fucus serratus*.

| Espèce | Descriptif | Classification |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><i>Fucus serratus</i></p> | <ul style="list-style-type: none"> • Nom : <i>Fucus serratus</i> • Description : Algue brune des frondes divisées, aux bords dentés, • Milieu de vie: Fonds rocheux • Couleur du thalle : brun olive au vert noirâtre • Taille du thalle : 40 et 80 cm de long. | <p>Classe : Phaeophyceae Ordre : Fucales Famille : Fucaceae Genre : Fucus</p> |

I.8. Interface fibre-Matrice

L'interface ou l'interphase est un élément clé des matériaux composites. Une mauvaise adhésion fibre/matrice, peut entrainer des fragilités dans le matériau. Elle doit donc assurer la cohésion entre renforts et matrice. L'adhésion peut être défini comme étant un ensemble de phénomène physique et /ou chimique qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contacte.

I.8.1. Modification d'interface

Lorsque il s'agit d'associer les fibres végétales et les matrices thermoplastiques, une incompatibilité d'interface entre fibre /matrice se crée, en raison de leurs caractères antagonistes le premier hydrophile et le deuxième hydrophobe. La modification apporte des propriétés hydrophobes très efficaces aux fibres cellulosiques et une diminution considérable d'énergie de surface ce qui facilite le mouillage de la fibre et génère une adhésion optimale avec les matrices thermoplastiques c'est pour cette raison qu'on a eu recours à des modifications physiques et/ou chimiques.

I.8.1.1. Modifications physiques

Induisent un changement des propriétés structurales et surfaciques de la fibre cellulosique ou de la matrice thermoplastique. On peut citer entre autres.

- L'irradiation par Ultra-violet.
- Les traitements par décharges électriques (corona, plasma froid).
- Le traitement par irradiation

I.8.1.2. Modifications chimiques

Par introduction d'un agent modifiant ou un agent compatibilisants qui permet l'association des fibres végétales qui sont fortement hydrophiles avec des polymères hydrophobes On peut citer entre autres.

- Traitement par les silanes
- Traitement par benzylation, Alcalin
- L'acétylation,
- Traitement avec des polyoléfines maléates (Agents comptabilisant)

I.9. Etats d'arts sur les composites renforcés par des algues.

Chiellini et al (2008) : [39] ont évalué l'effet de l'incorporation des fibres d'algues vertes dans les composite poly (alcool vinylique) (PVA) et leur dégradation dans le sol. De l'amidon a été rajouté à la matrice PVA, et traité avec le glycérol.

- Des Résultats positifs ont été obtenus pour les propriétés filmogènes et les caractéristiques mécaniques avec des quantités limitées de PVA (40%).
- Une bonne cohésion entre la matrice et les fibres d'algues est enregistrée pour 30% de contenu en fibres.

- L'ajout du glycérol dans les composites (10-20%) a permis la production de stratifiés flexibles
- La dégradation dans le sol des composites a présenté une minéralisation rapide de la fibre d'algue (plus de 80% en 100 jours), attestant du potentiel positif de cette ressource pour la réalisation de composite biodégradable compatibles avec l'environnement.

Judith Sarasa et al. [40] Ont étudié le degré de biodésintégration de différentes pièces constituées à base d'un matériau thermoplastique biodégradable qui l'acide polylactique (PLA) avec et sans maïs dans sa composition où également un additif moussant spécifique de polystyrène a été ajouté. Les pièces de différentes formes et épaisseurs (morceaux cylindriques et feuilles) ont été obtenues par deux procédés d'injection et d'extrusion respectivement. Les pièces de PLA et PLA avec 10% de maïs (PLA-maïs) fabriqués ont été soumises à une dégradation aérobie à une température constante de 58 ± 2 °C pendant 90 jours, selon les Normes EN 14806 et ISO 20200: 2004. Il a été constaté que les pièces en PLA et PLA avec l'agent moussant avaient un degré de biodésintégration moyen de 63,6%. En ce qui concerne les pièces en PLA-maïs, un degré de biodésintégration moyen de 79,7% a été obtenu. Le pourcentage de biodésintégration des matériaux était indépendant de la de la forme et de l'épaisseur des pièces. D'après tous ces résultats, *Judith Sarasa et al* ont conclu que l'application de PLA et PLA-maïs à la fabrication de pièces en plastique à un avenir prometteur et qu'ils présentent un degré élevé de désintégration dans des conditions de compostage.

Budtova et al (2015): Se sont intéressés aux biocomposites à base de PLA comme matrice renforcés avec des différents types d'algues (rouges, brunes et vertes). Deux tailles des particules ont été sélectionnées: petites ($< 50 \mu\text{m}$) et grande (200 - 400 μm) et en variant le taux de charge (0- 40 % en poids). Le comportement mécaniques des composites a été étudié en fonction du type d'algue. L'hydrophile des algues et la présence de minéraux sur leurs surfaces entraînent une mauvaise adhérence matrice-charge. Pour un taux de 40% en poids de la charge, le module de Young des composites a augmenté, par rapport au PLA vierge, tandis que la déformation et la résistance à la traction ont diminué. Dans la plupart des cas, les particules de taille plus grande ont conduit à de meilleures propriétés mécaniques par rapport aux plus petits.

Bulota et al (2016): Ont préparé par mélange à l'état fondu des biocomposites à base de PLA chargés avec des sous-produits industriels à base d'algues avec différentes teneurs (20, 30 et 40 % en poids de charge). Deux types de charge ont été utilisés: le sous-produit d'algues après extraction de l'alginate (AE) et la terre de diatomée (TD). Chaque charge a été tamisée

Après séchage et broyage, et des particules de taille comprise entre 200 et 400 micromètres et moins de 1 mm ont été préparées. Les propriétés mécaniques et la dégradation thermique des composites ont été étudiées en fonction du type et du contenu de la charge. L'incorporation de la charge TD à 40% en poids a conduit à l'augmentation du module de Young de 20% par rapport au PLA vierge, et les composites à base de cette charge ont montré de meilleures performances par rapport aux composites chargés avec la AE.

Chapitre II : Généralité sur la biodégradation

II.1 Introduction

Toutes les matières organiques (basées sur la chimie du carbone organique (liaisons-C-C- et -C-H)) sont susceptibles d'être progressivement dégradées par des voies diverses (physiques, chimiques, biologiques) jusqu'à se réduire à des molécules aussi simples que l'eau, le gaz carbonique, le méthane, et des minéraux divers (azote, phosphore, soufre etc...) constituants initiaux des matières organiques. A ce titre, on peut affirmer que toutes les matières organiques sont biodégradable, à condition qu'on y mette le temps nécessaires : de quelques jours à quelques semaines pour l'amidon, de quelques semaines à quelques mois pour le PLA et les PHA, plusieurs centaines d'années pour des polymères de synthèse pétrochimique tels que : le PET, PE, PP, PES...ect.

Le compostage consiste en une dégradation microbienne accélérée de matières organiques pour les transformer en un produit stable appelé compost. Ce processus s'effectue normalement en milieu contrôlé (température, aération et humidité) (MENVIQ, 1987;MALOOF, 1988; MENVIQ, 1991).

II.2. Définitions

II.2.1. Biodégradation

La biodégradation est un processus irréversible naturel qui se produit dans la nature. Elle est définie comme la capacité intrinsèque d'un matériau à se dégrader par une attaque microbienne (bactéries, champignons, algues) par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO₂, H₂O en présence d'oxygène (ou la formation de CH₄, CO₂, H₂O en anaérobie) et une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement. Cette définition se retrouve dans la plupart des normes en vigueur (ISO, CEN) [41].

Parmi ces polymères, on peut distinguer deux grandes familles : les polyesters biodégradables et les agro polymères, dans la famille des polyesters on trouve le d'acide polylactique (PLA).

II.2.2. Compostabilité

La compostabilité est la capacité d'un matériau organique de subir le compostage pour donner un produit final appelé compost. Le compostage est donc un processus de décomposition et transformation contrôlée des déchets organiques biodégradables d'origine végétaux et/ou animaux influencés par une population microbienne évolution différenciée en

Milieu aérobie, Dans les installations de compostage industriel, la quantité d'air, le taux d'humidité et la température peuvent être contrôlés; la durée de compostage peut alors être inférieure à un mois [42].

II.3. Différentes étapes de la biodégradation

La biodégradation a lieu en trois étapes successives bien que la plupart du temps ces étapes soient concomitantes.

II.3.1. Fragmentation

C'est une dégradation primaire (ou partielle), ou le produit se fragmente en petits morceaux selon deux modes. Physico-chimique et enzymatique

➤ Physico-chimique : formation des radicaux libres (atomes, des molécules, ou des ions avec des électrons non appariés) provoquée par des agents extérieurs, mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique. Ces radicaux libres sont extrêmement réactifs et peuvent réagir facilement avec n'importe quelle molécule autour d'eux.

➤ L'action d'enzymes libérées par les microorganismes clive les polymères plastiques en oligomères et monomères comme les hydrolases (on parle alors d'hydrolyse enzymatique), et les oxydoréductases, qui sont des enzymes permettant le transfert des ions H^+ et des électrons.

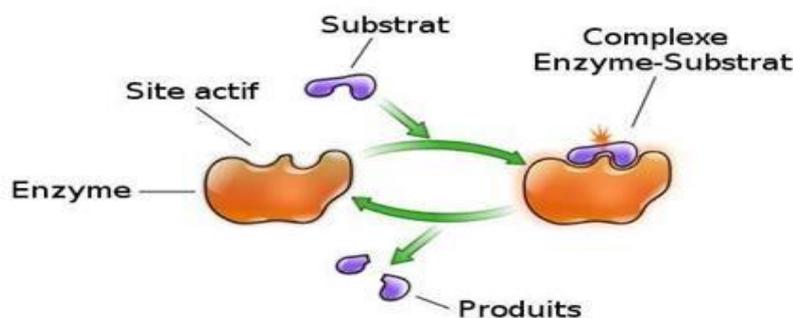


Figure II.1: Mode d'action d'un enzyme.

II.3.2. Bioassimilation

C'est la deuxième étape, Elle consiste au transfert des molécules plastiques de taille < 600 Da dans les cellules bactériennes et à leur transformation en composés cellulaires pour être intégrées aux cycles physiologiques, grâce à leurs enzymes elles sont transformés en métabolites qui seront assimilés dans les cellules.

II.3.3. Minéralisation

C'est la dernière étape, après avoir été bio assimilés, ils vont être minéralisés par la production de H_2O et le CO_2 dans des conditions aérobies ou en H_2O , CO_2 et CH_4 dans des conditions anaérobies et d'une nouvelle biomasse.

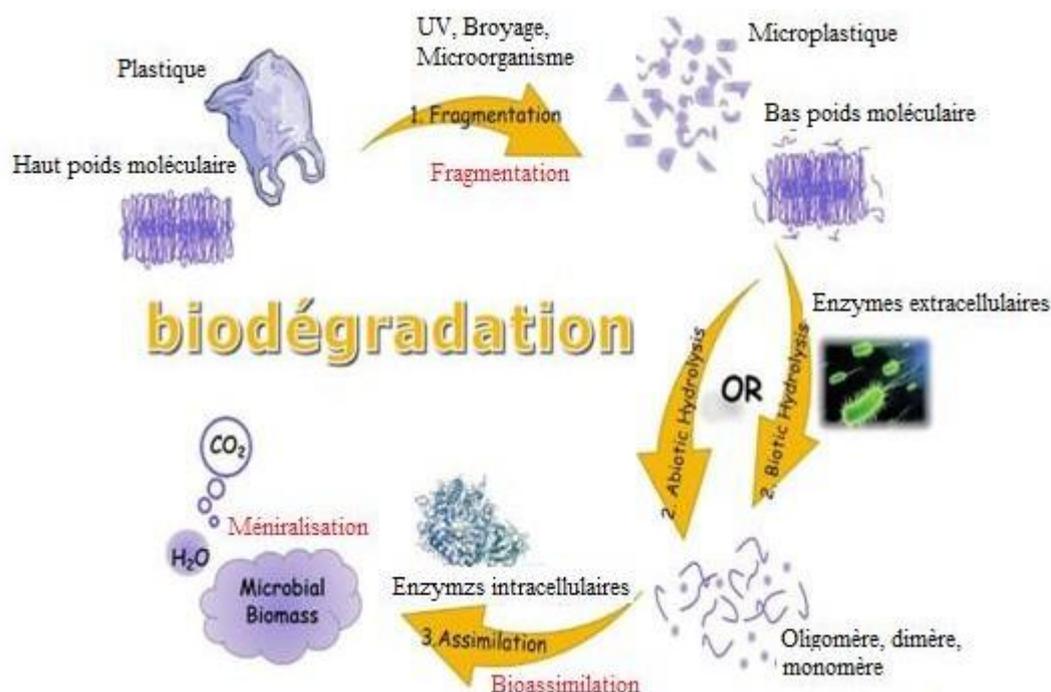


Figure II.2: Etapes clés de la biodégradation.

II.4. Paramètres influençant sur la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs qui pourraient être regroupés en trois catégories :

II.4.1. Les paramètres microbiologiques du milieu

La présence de micro-organismes/enzymes spécifiques dans le milieu de dégradation va accroître le processus de dégradation.

II.4.1.1. Micro-organismes

Les microorganismes sont très répandus dans la nature. Ils sont responsable de la dégradation qui est le processus le plus important dans la dépollution de l'environnement, est un ensemble très hétérogène d'êtres vivants qui ont une taille microscopique et pour la plupart

Unicellulaires. Deux grandes familles se distinguent : les *Procaryotes* (cellules dépourvues de noyau) comme les bactéries et les *Eucaryotes* (cellules avec un noyau limité par une enveloppe) comme les champignons et les algues.

Les bactéries

Les bactéries sont des êtres unicellulaires aérobies ou anaérobies. Elles présentent une morphologie variable (coques, diplocoques, sphériques ou en bâtonnets), une taille variable aussi (de 100 à 200 nm de diamètre pour les plus petites et certaines peuvent atteindre 500 µm de longueur). Elles se développent entre 12°C et +112°C, dans une gamme de pH de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à saturation [43].

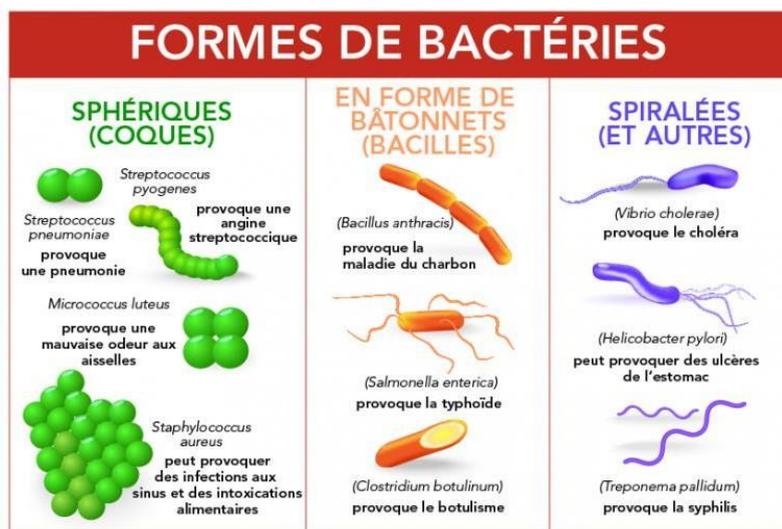


Figure II.3: Différentes morphologies des bactéries.

Les champignons

Les champignons, ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes non chlorophylliens donc incapables de faire de la photosynthèse, et doivent trouver leur carbone dans les composés organiques. Plus de 80 000 espèces sont identifiées. Les champignons en particulier les levures, sont essentiels à beaucoup de procédés industriels impliquant une fermentation (exemple : la fabrication d'antibiotiques et de boissons alcoolisées).



Figure II.4: Formation de Champignons sur l'aliment

II.4.1.2. Les enzymes

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques produits par les cellules (animales, végétales, microbiennes) pour faciliter certaines réactions biochimiques par l'accélération de la vitesse d'une réaction par un facteur élevée sans modifier le bilan réactionnel, elles fonctionnent mieux en milieu aqueux homogène et dans des conditions définies, notamment à un pH et une température spécifiques. Du point de vue structural, les enzymes sont des protéines spécialisées. Dans le monde vivant, chacune d'entre elles a une fonction chimique spécifique. Elles sont classées en 6 groupes selon leur activité: hydrolases, estérases, isomérases, réductases, lyases et ligases (DURAND et MONSAN, 1982).

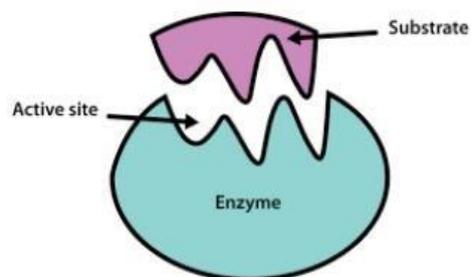


Figure II.5: Edifice tridimensionnel d'une enzyme

II.4.2. Les paramètres physico-chimiques du milieu

Ces paramètres sont importants et essentiels pour conditionnée la dégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature et facilitent l'action des micro-organismes, Trois éléments à prendre en compte:

II.4.2.1. L'aération

L'aération est un paramètre essentiel, dépend de la taille et de la forme des particules. A noter que plus le pourcentage de cavités et la taille des pores est importants, plus-la

Circulation de l'air est aisée Elle se caractérise par des taux d'oxygène interstitiel (O_2). Pour que les conditions aérobies soient respectées, la teneur en O_2 dans l'espace vide doit être supérieure à 50 % (vol/vol). Il est souvent nécessaire de retourner le tas afin de provoquer une aération forcée.

II.4.2.2. Température

Tous les micro-organismes ont une température optimale et minimale de croissance. Les températures élevées sont, en général, un facteur qui favorise l'activité microbienne et par conséquent l'ensemble des réactions abiotiques. Les températures trop basses peuvent fragiliser les matériaux et entraîner des fissurations et des craquellements. Les températures trop élevées peuvent accélérer la vitesse de dégradation. Des essais effectués avec le PLA ont démontré que la vitesse de dégradation augmentait avec la température (Li & McCarthy, 1999; Weir, Buchanan, Or, Ferrare, & DICKSON 2004)

II.4.2.3. L'humidité

L'eau est nécessaire au métabolisme microbien. C'est le site de la croissance biologique, formant des particules solides comme véhicule pour la colonisation bactérienne et le transport des nutriments. Dans un premier temps, l'humidité affecte toutes les propriétés physiques initiales des déchets à traiter: densité, porosité, conductivité thermique, etc. Elle a également un impact majeur sur l'activité biologique, particulièrement sur les cinétiques de biodégradation. La gamme optimale d'humidité est 45 à 70%, [44, 45].

II.4.2.4. PH

Les conditions de pH optimales correspondent aux conditions qui permettent une croissance microbienne optimale. Rappelons que les champignons poussent dans une plage de pH assez large entre 5,0 et 8,0. Les bactéries, en revanche, se développent préférentiellement à des valeurs de pH comprises entre 6 et 7,5.

II.4.3. Structures et propriétés du polymère

II.4.3.1. Taux de cristallinité

L'organisation structurale des chaînes du polymère a un effet majeur sur sa dégradabilité. Car l'accessibilité des enzymes capables de rompre les liaisons dans la partie cristalline à haut degré d'organisation des chaînes sont limitée. A l'inverse les parties amorphes sont facilement pénétrable par l'eau et de l'oxygène (Eldsäter et coll., 2000 ; Agarwal et coll., 1998). Par conséquent lors de la dégradation une augmentation de la cristallinité du résidu non dégradé est observé (Li et coll., 1995).

II.4.3.2. Surface de contact

La granulométrie de l'échantillon est directement en rapport avec la surface de contact spécifique micro-organismes/substrat. Plus la surface de contact est importante, plus la biodégradation sera plus rapide que (Farrel et coll., 2001). La diffusion des enzymes à travers la masse du polymère et le niveau de colonisation dépend aussi de sa porosité.

II.4.3.3. Caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau

Il est généralement admis que les matériaux hydrophiles sont plus sensibles aux différentes agressions chimiques et biologiques auxquelles ils sont exposés. L'enzyme a peu ou pas d'activité dans la partie hydrophobe du polymère. De même, une matrice hydrophile faciliterait la formation de biofilm et l'adsorption de micro-organismes sur la surface du polymère (hakkarainen et coll., 2002). Cependant tous les polymères hydrosolubles ne sont pas biodégradables et l'eau n'a que très peu ou pas d'influence sur la biodégradation dans le compost de certains polymères biodégradables comme le PHBV (Eldsäter et coll., 1999).

II.4.3.4. Masse molaire

Le degré de polymérisation (nombre des motifs monomères) peut fortement influencer la biodégradation. Il est couramment admis qu'une faible masse molaire du polymère facilite la biodégradation, surtout sous l'action des enzymes. Les micro-organismes peuvent produire deux types d'enzymes : les exo nucléases et les endo-nucléases. L'exo nucléase hydrolyse spécifiquement les liaisons ester terminales de la chaîne, libérant ainsi le monomère (dépolymérisation); avec une perte de masse totale. Les endo enzymes provoquent la rupture statistique des liaisons ester de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible ; cela se traduit par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel [46]. La dégradation du polymère par des exo-enzymes est plus affectée par la masse molaire que celle engendrée par des endo enzymes. Les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée [47].

II.5. Mécanisme de la biodégradation

Les deux principaux mécanismes mis en jeu lors de la dépolymérisation d'un polymère sont l'hydrolyse et l'oxydation peuvent être initiée par des composés chimiques ou biologiques.

II.5.1. Hydrolyse biologique

L'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. Un nombre importants d'enzymes sont utilisés, dépendant du type de liaisons à hydrolyser. En général, ce sont des

Dépolymérasés. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectées par ce type de réaction (Van der Zee, 1997). A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. Ainsi, avec une hydrolyse enzymatique, la masse du polymère décroît, alors que sa masse molaire ne change pas. Le phénomène inverse est observé pour l'hydrolyse chimique.

II.5.2. Oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases [48,49].

II.6. Mesure de l'indice de biodégradabilité

Placés dans des conditions similaires, deux matériaux de composition différente se dégraderont selon des délais de temps très inégaux. Ce critère de durée est utilisé pour définir l'indice de biodégradabilité d'un matériau. Celui-ci est calculé en général sur 28 à 60 jours pour les tests de laboratoire en milieu liquide et 90 jours en milieu de compostage. La biodégradation d'un matériau donné pourra alors varier selon les conditions climatiques (température, pluviométrie) et le type de sol (pH, composition, texture). Les méthodes de mesure de l'indice de biodégradabilité peuvent être divisées en deux catégories :

- **Test *in vitro***, ou test de Sturm, qui repose sur une mesure de la production de CO₂, de la consommation d'oxygène ou de la croissance microbienne, dans des conditions contrôlées.
- **Test *in situ***, réalisé sur sol et compost, dont les conditions sont connues mais non maîtrisées.

Les indices de biodégradabilité établis avec la méthode de Sturm, pour une durée de 28 à 60 jours, sont très variables selon le type de matériaux : ils varient de 100 % pour l'amidon et les poly (hydroxy butyrate) hydroxyvalérate (PHBV), à 50% pour des mélanges amidon-poly (caprolactame) (PCL), et sont presque nuls pour les polyéthylènes. Les PLA sont en effet biodégradables qu'en situation de compostage (rôle capital de la chaleur dégagée par le compost).

II.7. Biodégradation en milieu compost

II.7.1. Types du compost

Il s'agit de déchets végétaux qui se sont transformés en sol grumeleux, friable et brun foncé. Ils ressemblent à du terreau et sentent comme un buisson, qui contient des amendements et de la fertilisation. On distingue :

II.7.1.1. Compost jeune

Le compost demi mûr, appelé également compost jeune est obtenu en 3 mois environ après la mise en tas. Il s'utilise avec précaution car l'activité des micro-organismes décomposeurs est encore vive. Ces derniers produisent encore des acides organiques qui peuvent bloquer la croissance des jeunes plantes et la germination des graines. Il est donc à éviter à prescrire sur les semis et les repiquages de légumes. Néanmoins, il a son utilité, et pas des moindres: il est fortement recommandé pour améliorer la structure de la terre rapidement et durablement, de manière plus efficace que le compost mûr.



Figure II.6: Image d'un compost demi mûr.

II.7.1.2. Compost mûr

Il faudra 6 à 8 mois au total pour que les déchets deviennent un compost mûr. Il est principalement utilisé comme engrais pour les plantes. Il améliore aussi durablement la structure du sol, mais dans une moindre mesure que le jeune compost.

Il est principalement utilisé au printemps, en trou de plantation pour les plantes exigeantes (aubergines, tomates, courges). Il peut également être tamisé et mélangé à parts égales de graines ou de terreau.



Figure II.7:Image d'un compost mur.

II.7.2. Processus de compostage

Le compostage est un processus dans le quelles des déchets organiques sont transformés et décomposés sous l'action de diverses populations microbiennes aérobies. Tout au long du processus, diverses communautés microbiennes sont interdépendantes. Ces communautés sont essentiellement composées de bactéries, d'actinomycètes, et de champignons. Ces microorganismes sont naturellement présents dans le substrat, le processus de compostage peut donc commencer sans aide extérieure. Le bilan du processus de compostage peut s'écrire comme suit:

Matières organiques + O₂ + micro-organismes → humus stable + CO₂ + H₂O + chaleur

Le compostage se fait en général en deux phases: une première de fermentation et une seconde de maturation.

II.7.2.1. Fermentation

Cette phase aérobie est composée de trois sous phases.

- Le premier est une phase mésophile qui initie le compostage, par l'action des micro-organismes, dégage de la chaleur et fait monter la température au sein du compost jusqu'à 30-40°C en quelques jours.
- La seconde est une phase thermophile, il ne reste que des bactéries thermophiles et des actinomycètes à T = 80 c°, à ce stade les bactéries pathogènes et les graines étrangères détruisent.
- La dernière est une phase de refroidissement, un ralentissement de l'activité microbiologique et donc une diminution de la température jusqu'à 40-50°C et une permutation d'une nouvelle colonisation par les micro-organismes mésophiles notamment

Les champignons.

II.7.2.2. Maturation

Cette étape est dominée par un processus d'humidification qui dure plusieurs mois. Les microbes qui manquent à cette étape sont essentiellement des champignons et des bactéries. Puis nous avons observé une augmentation de la biomasse microbienne et l'arrivée de vers de terre. A la fin de cette étape on obtient un compost stable constitué d'humus.

II.8. Normes sur la biodégradation des plastiques

Plusieurs organisations ont mis en place des normes qui régissent les techniques de mesures de la biodégradation. L'International Organisation for Standardisation (ISO) et l'American Society for Testing and Materials (ASTM) font partie des plus connues. Elles ont publié plus d'une trentaine de normes concernant la biodégradation des Polymères. Comme le montre le Tableau I-3, il existe plusieurs manières de caractériser la Biodégradation d'un polymère, en fonction du milieu dans lequel il est placé (milieu aqueux, compost, sol), si l'essai se déroule en présence d'oxygène ou non, de la façon dont l'évolution de la dégradation est suivie (suivre le dégagement de CO₂ ou la consommation de O₂).

Tableau II. 1: Normes sur les essais de biodégradation publiées par l'organisation ISO.

| ISO n° | Particularité | Titre |
|-------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ISO 14851 | Aqueux | Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux – Méthode par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé |
| ISO 14852 | | Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré |
| ISO 14855-1 | Compost | Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostages – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré |
| ISO 16929 | Désintégration | Evaluation de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostages à une échelle pilote |
| ISO 20200 | | Evaluation de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostages à l'échelle d'un laboratoire |
| ISO 17556 | Sol | Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans le sol |
| ISO 14853 | Anaérobique | Evaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux |
| ISO 15985 | | Evaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieux solide |

*Chapitre III : Matériaux
utilisés et techniques
expérimentales*

III.1 Matériaux utilisés

III.1.1. Poly (acide lactique) (PLA)

La matrice utilisée est le Poly (acide lactique) (PLA) produit par Nature Works LLC (États-Unis) sous la marque Ingeo®, est fourni par la société Nature Plast (France), sous l'appellation commerciale Ingeo « 7001D » et sous forme de granulé (figure III.1), spécialement conçu pour les machines de moulage par injection soufflage. Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.1



Figure III.1:Granulés du PLA vierge.

Tableau III. 1 : Caractéristiques de la matrice PLA.

| Propriétés | Unité |
|--------------------------------------|----------------------------|
| Apparence | Transparent |
| Indice de fluidité (210 °C, 2,16 Kg) | 6 g/10 min |
| Température de fusion | 145-160 °C |
| Température de transition vitreuse | 55-60 °C |
| Densité | 1,24 |
| Masse molaire moyenne en Nombre | 75 000 g.mol ⁻¹ |

III.1.2. Farine d'algue brune

La charge utilisée dans cette étude est la farine d'algue brune de l'espèce *Fucus serratus* récoltée sur la plage de Fort-bloqué à Ploemeur, Lorient (France) durant le mois de janvier.



Figure III.2 : L'espèce *Fucus serratus* (algue brune)

Avant leurs utilisations, ces algues ont subi plusieurs prétraitements à savoir :

- **Tri :** Manuellement afin d'éliminer toute source de contamination (épiphytes, larves, crustacées, feuilles et autres espèces ...)
- **Lavage :** Les algues sont rincées deux fois à l'eau de robinet puis deux fois à l'eau distillée pour enlever toute sorte de contaminations : sables, insectes, composés solubles dans l'eau...
- **Séchage :** Les algues ont subi un séchage préliminaire à l'air libre pendant trois jours puis dans une étuve à 80°C pendant 24h afin d'évaporer l'eau.
- **Broyage et tamisage :** Les algues ont été broyées dans un broyeur de laboratoire et calibrée à travers un tamis de 250 μm . Puis conservés dans des sachets en plastique hermétiquement fermés.



Figure III.3 : Poudre d'algue obtenue

III.1.3. Agent compatibilisant (PLA-g-MA)

L'agent compatibilisant a été synthétisé au niveau du laboratoire. 1,5 g de peroxyde de benzoyle et 3% d'anhydride maléique sont utilisés pour le greffage in situ directement dans un brabender sur la chaîne du PLA afin d'obtenir le PLA-g-MA, qui sera considéré comme un agent comptabilisant dans le système PLA /Algue.

III.1.4. Compost

Le compost est le résultat d'une biodégradation aérobie (c'est-à-dire qui a lieu en présence d'oxygène) d'un matériau (en général un déchet) organique: le compost mûr ressemble à un terreau fertile et sa richesse en substances organiques en fait un bon fertilisant pour les sols, il est constitué un amendement organique qui améliore le biodiversité des sols par apport de microorganismes, lutte contre son appauvrissement en minéraux, améliore ses qualités physicochimique et contribue à diminuer les engrais en industriels azoté.



Figure III. 4 : La caractéristique de compost

III.2. Elaboration des biocomposites PLA /algue

III.2.1. Formulations

Le biopolymère (PLA) est la charge (farine d'algue) sont préalablement séchés à 80° C dans une étuve pendant un 24 heures, afin d'éliminer la teneur en eau. Les différents pourcentages ont été pesés puis mélangés manuellement. Au totale sept formulations ont été préparés, selon les proportions indiquées dans le tableau III.4.

Tableau III. 2: Compositions des différentes formulations.

| Formulations | Notées | PLA (% massique) | Poudre d'algue (% massique) | MA (% massique) | POB (% massique) |
|----------------------------|--------|------------------------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| PLA | F0 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| PLA/Algue10 | F10 | 90 | 10 | 0 | 0 |
| PLA/Algue20 | F20 | 80 | 20 | 0 | 0 |
| PLA/Algue30 | F30 | 70 | 30 | 0 | 0 |
| PLA /Algue 10/PLA-g MA | F10g | 85 | 10 | 3 | 1,5 |
| PLA /Algue 20/PLA-g- MA | F20g | 75 | 20 | 3 | 1,5 |
| PLA /Algue 30/PLA-g-M | F30g | 65 | 30 | 3 | 1,5 |

III.2.2. Moulage par compression

Les formulations PLA, PLA/algue avec et sans compatibilisant sont préparé à l'état fondue dans un brabendeur de model *W50 EHT* à 185 °C avec une vitesse de rotation de 50 tr/min pendant un temps de séjour de 8 min. Le mélange est récupéré pour être utilisés dans le moulage par compression selon les conditions de travail suivantes : Température de 170°C, sous une pression de 80 KN et pendant un temps de séjour de 5 min (un préchauffage de 3 minutes est réalisé jusqu'à une fusion préliminaire du mélange, afin d'éviter la présence des bulles d'air). Des plaque de 1mm d'épaisseur sont obtenues, puis découpés pour être utilisé dans les différents tests.

**Figure III. 3 :** Photo d'une presse hydraulique utilisée pour la préparation des plaques

III.2.3. Test de biodégradation

Les tests de biodégradabilité ont été réalisés dans des bacs en polyéthylène à température ambiante dans l'environnement de compostage. Des échantillons de forme rectangulaire (longueur 70 mm, largeur 10 mm, épaisseur environ 1 mm) et de forme carré (20 x 20 mm) sont enfouis dans des récipients contenant 2 à 3 kg de compost industriel. On fait un prélèvement chaque 25 jour sur une période de 4 mois, avec un arrosage toutes les semaines avec une eau de forage.

III.3 Techniques de caractérisation

Dans cette partie on s'intéressera à la description des différentes méthodes de caractérisation.

III.3.1. Variation de la masse

L'observation de la variation de masse est une méthode simple et efficace, ne nécessite pas d'instrumentation spéciale, est très utilisée pour la détermination de la biodégradabilité des polymères à l'état solide. Les échantillons sont pesés avant enfouissement dans le compost afin de noter la masse initiale (m_0). Après le prélèvement, les échantillons sont essuyés, puis séchés à l'étuve à 60°C pendant 2h, ensuite ils sont pesés pour avoir la masse moyenne (m_t). La perte de masse est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta m \% = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100$$

Avec : Δm : Variation de la masse

M_t : Masse de l'échantillon après enfouissement.

m_0 : Masse initiale de l'échantillon avant enfouissement

III.3.2. Analyse infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie en général est une méthode d'analyse basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. L'infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode très efficace pour l'identification des molécules organique et inorganique à partir de leurs propriétés vibrationnelle (déformation, élongation). Elle permet d'étudier les modifications de structure des polymères résultants des traitements chimiques, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

Les spectres IRTF des différents échantillons, ont été enregistré en mode absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transforme de fourrier (IRTf) de modèle *SHIMADZU FTIR-8400 S*, avec une résolution de 4 cm^{-1} dans l'intervalle $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ avec un nombre de scans de 32. L'analyse est réalisée sur des films composites PLA/Algue.



Figure III. 6: Photo du spectrophotomètre infrarouge

III.3.4 Essai de traction

L'essai de traction consiste à déterminer la déformation de l'éprouvette sous l'application d'une charge avec une vitesse définie. Cet essai permet de déterminer le module d'élasticité E (MPa) ou module de Young, la contrainte à la rupture (δ) et le l'allongement à la rupture (ε). Ces paramètres sont reliés entre eux selon les équations suivantes :

Avec :- E : module d 'Young ou module d'élasticité exprimé en MPa ou en GPa.

$$\sigma (MPa) = \frac{F}{S} \quad \varepsilon \% = \frac{L - L_0}{L_0} \quad E(MPa) = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

- δ : Contrainte à la rupture exprimée en MPa ou en GPa
- S : Section de l'éprouvette
- F : La force d'étirement exprimé en N,
- ε : Allongement à la rupture, exprimé en % ,
- L : Longueur finale de l'éprouvette (mm).
- L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette (mm).

Dans le présent travail, l'essai de traction a été effectué au niveau de l'unité de recherche de l'université de Boumerdes à température ambiante sur une machine de traction de marque « **Zwick type 8306** » piloté par un logiciel. La vitesse de traction est maintenue constante à 5 mm /min. en moyenne 3 essais ont été réalisés pour chaque formulation.

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Perte de masse

La figure IV.1 illustre la variation de masse des composites PLA /algue en fonction du temps de compostage. On peut remarquer, que la variation est positive (perte de masse) ce qui laisse supposer que le phénomène de scission des chaînes prédomine sur le phénomène de réticulation. Nous pouvons aussi constater que plus le temps de biodégradation est grand, plus la perte de masse est importante pour toutes les formulations élaborées.

- Les résultats obtenus révèlent que le PLA atteint un degré de désintégration plus faible, avec des pertes de masse de 0.25 % et 4% après 25 et 50 jours. Cette faible biodégradation, dévoile la difficulté que trouvent les micro-organismes pour attaquer ce matériau.
- Par contre, les composites chargés avec la poudre d'algue non traitée, ils présentent une biodégradation plus élevée comparant à celle du PLA vierge, due en particulier à leur origine naturelle qui contribue à leur biodégradation plus facilement. Cette augmentation s'accroît avec le taux de charge et le temps de compostage. A titre d'exemple, à 25 jours on a enregistré 4, 11 et 16%, pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement et après 50 jours la perte de masse a atteint 11, 14 et 23% pour les mêmes formulations.
- Avec le traitement la perte de masse, on remarque une diminution par rapport aux composites non traités cela est dû probablement à la présence de l'agent comptabilisant PLA-g-MA, puisque ce dernier contient plusieurs séquences hydrophiles sur la chaîne principale qui peuvent être des sites facilement accessibles par les microorganismes ou par leurs produits de sécrétion.

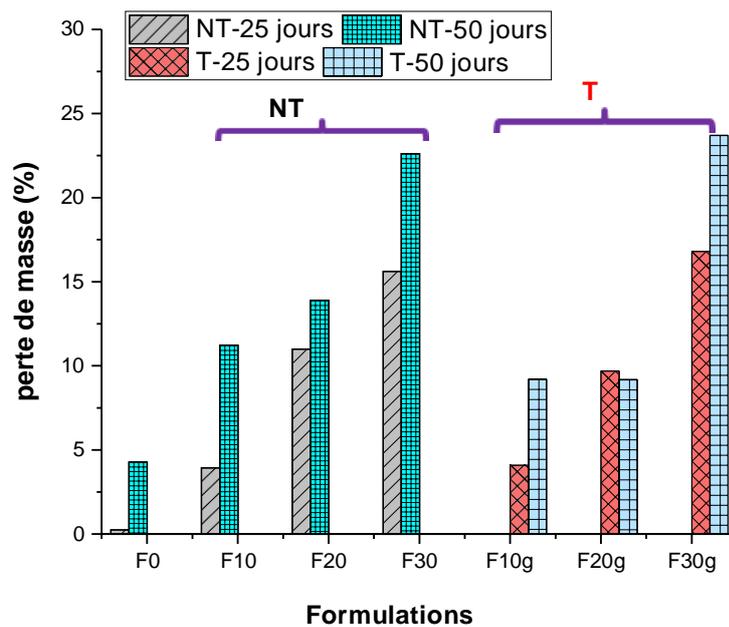


Figure IV. 1 : Evolution de la perte de masse des composites traités et non traités avant et après 50 jours en compost.

IV.2. Analyse infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

a). Effet de la charge

La figure IV.4 représente le spectre IRTF du PLA vierge.

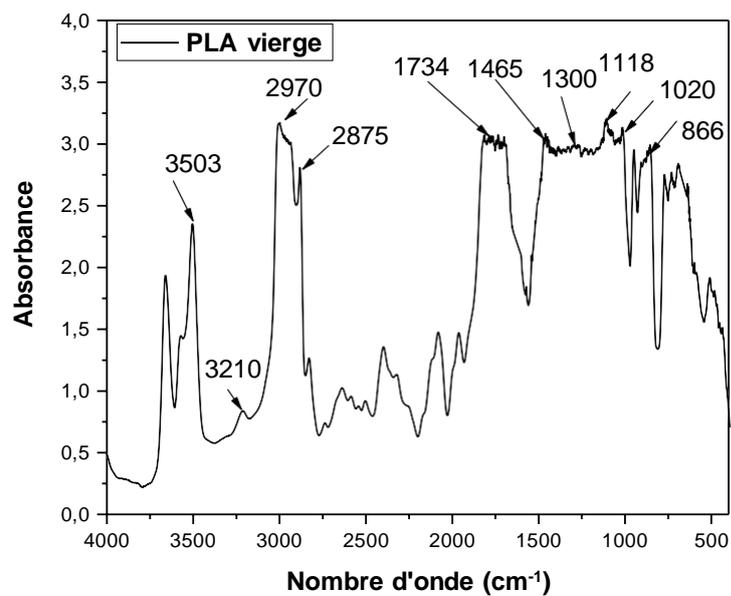


Figure IV. 2: Spectre IRTF du PLA.

Le spectre du PLA révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption [50,51] on cite:

- Deux pics centrés à 3503 et à 2970 cm^{-1} correspondants à la région des groupes hydroperoxydes, attribués aux vibrations d'élongation des groupements $-\text{CH}$.
- Une large bande et intense centrée à 1734 cm^{-1} , correspondant à l'absorption des groupements carbonyles $\text{C}=\text{O}$ des esters présents dans le PLA.
- Une série des larges bandes d'absorption centrées à 1300 et 1465 cm^{-1} , attribuées aux groupements $-\text{CH}_3$ présents sous forme d'un mélange de vibrations de déformations symétriques et asymétriques.
- Une série de bandes à 1118 et 1020 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements $\text{C}-\text{O}$.
- Un pic à 866 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{C}$
- nous avons également pu constater sur le spectre, qu'il existait un pic assez étalé, centré à 3500 cm^{-1} qui est typique de la présence de groupements hydroxyles $-\text{OH}$, dans notre cas ce sont les bouts de chaînes.

Les spectres IRTF des composites PLA/algue sont représentés sur la figure IV.5. On remarque l'apparition des mêmes pics que le PLA, mais avec des intensités différentes. A titre d'exemple on enregistre une augmentation dans l'intensité pour la bande d'absorption enregistrée à 3325 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'étirement de la liaison OH de l'eau absorbée qui traduit le caractère hydrophile de la charge. Et aussi dans les pics à 1620 cm^{-1} qui correspondent aux groupes carboxyliques COO , dont leur contribution provient des algues contenues dans les algues brunes.

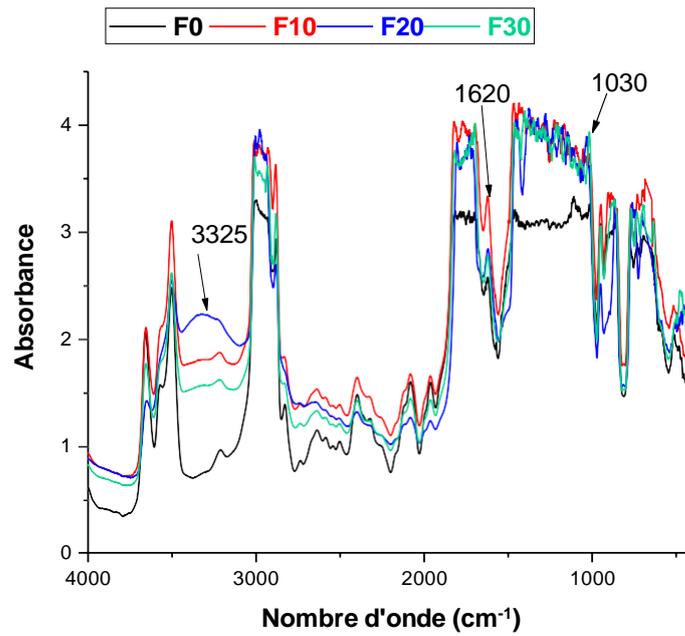


Figure IV. 3:Spectre IRTF des composites PLA/algue

b). Effet de traitement

L'agent compatibilisant PLA-g-MA, a été utilisé pour l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice, par la création de liaisons qui n'existaient pas jusqu'alors et abaisser le caractère hydrophile de la charge naturelle utilisée, et pour mettre en évidence ce traitement, Les spectres IRTF des composites non traités et traités avec le PLA-g-MA sont représentés sur la figure IV.6.

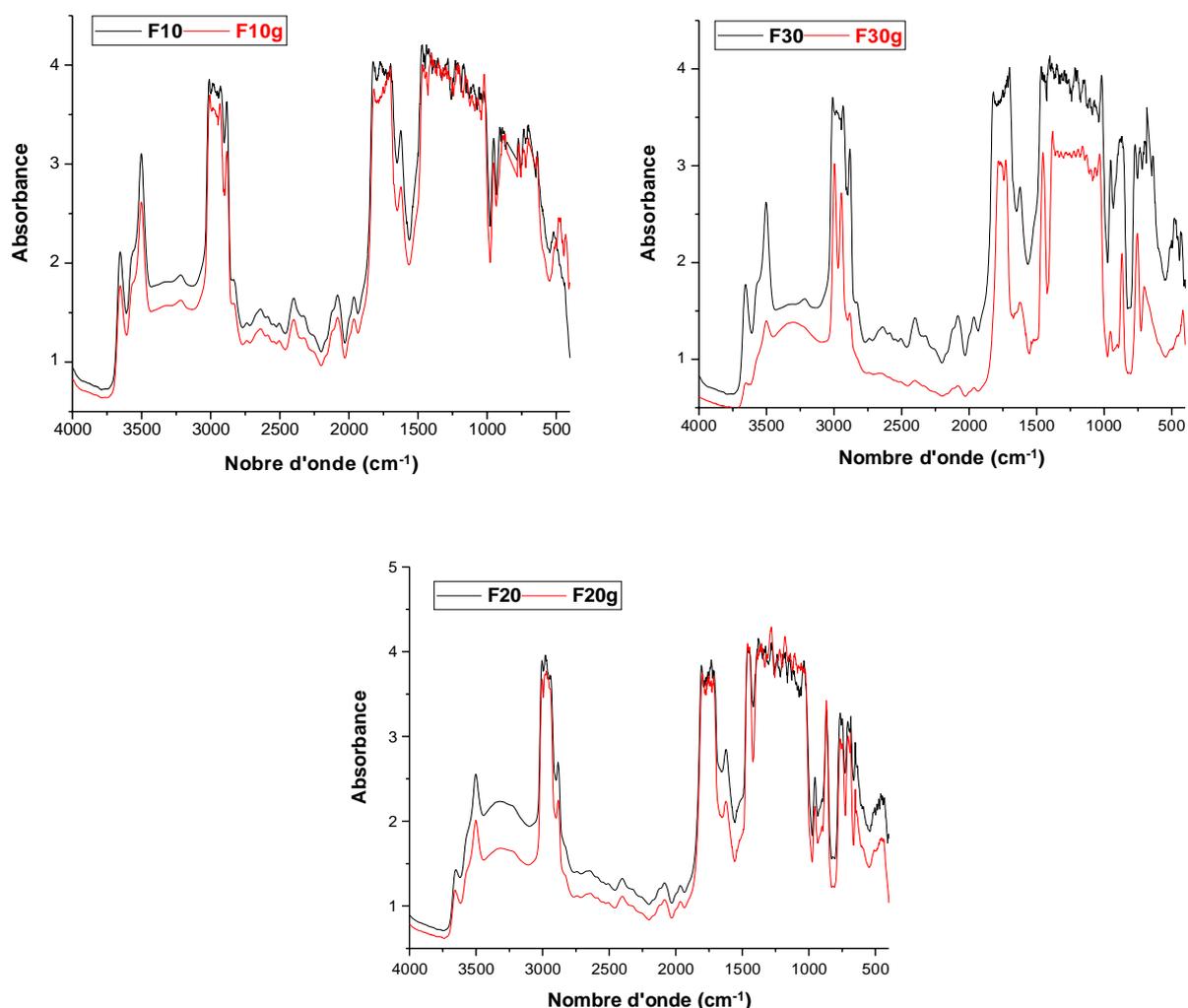


Figure IV. 4: Spectres IRTF des composites non traités et traités

Effectives, on remarque que les composites traités F10g, F230g et F30g montrent une bande d'absorption qui est située dans la région 3500 et 3000 cm⁻¹, et qui correspond aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyles (-OH), pour laquelle on enregistre une diminution de son intensité comparée aux composites non traités. Cette diminution est attribuée principalement à la diminution du caractère hydrophile de la charge après le traitement avec le PLA-g-MA.

c). Effet de vieillissement

Les échantillons PLA vierge, récupérés après 50 jours en milieu compost, ont été analysés par IRTF et les résultats sont illustrés sur la figure IV.7. La superposition des spectres PLA à 0j et 50j, met en évidence la diminution d'une bande d'absorption à 1120 cm^{-1} et l'apparition d'une nouvelle bande à 1620 cm^{-1} .

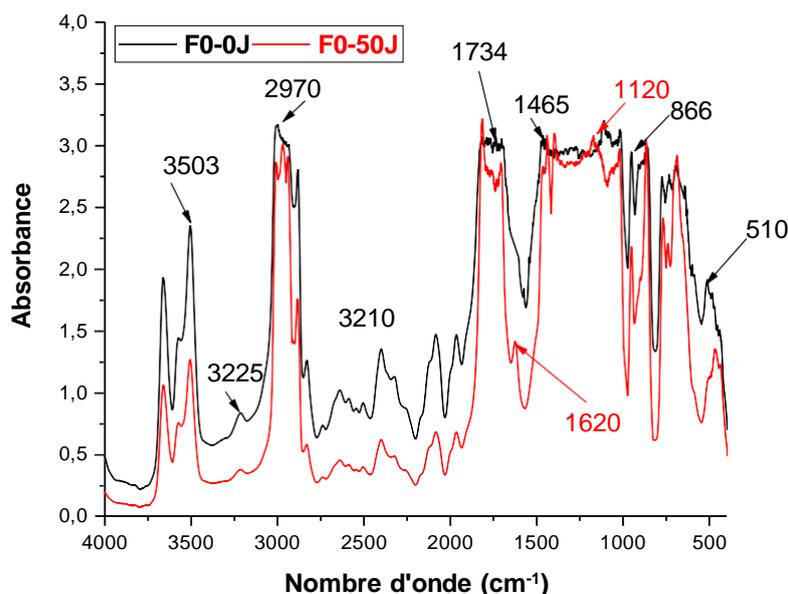


Figure IV. 5 : Spectre IRTF du PLA avant et après 50 jours en composte

Selon la littérature [52], la diminution de la bande d'absorption située à 1120 cm^{-1} (vibration des groupes CO) correspondrait à l'hydrolyse de la liaison ester. L'apparition à 1620 cm^{-1} d'une nouvelle bande d'absorption correspondrait aux extrémités de chaînes acides carboxyliques engendrées par une hydrolyse enzymatique. La formation d'ions carboxylate en extrémités des chaînes serait due aux micro-organismes consommant l'acide lactique et les oligomères de surface.

Lors du processus de dégradation, la concentration en COO^- est accrue par la présence des groupements carboxyliques issus du mécanisme d'hydrolyse des fonctions esters. Chaque liaison ester hydrolysée, un nouveau bout de chaîne acide carboxylique est formé et ce dernier catalyse la réaction d'hydrolyse des liaisons esters restantes. La concentration de groupements carboxyles augmente au fur et à mesure, accélérant ainsi la dégradation.

Les spectres des composites PLA/algue sont représentés sur la figure IV.8.

Même constatation pour les composites PLA/algue traités ou non traités, Les spectres mettent en évidence la diminution de la bande d'absorption à 1120 cm^{-1} . La diminution de la bande d'absorption située à 1120 cm^{-1} (vibration des groupes CO) correspondrait à l'hydrolyse de la liaison ester.

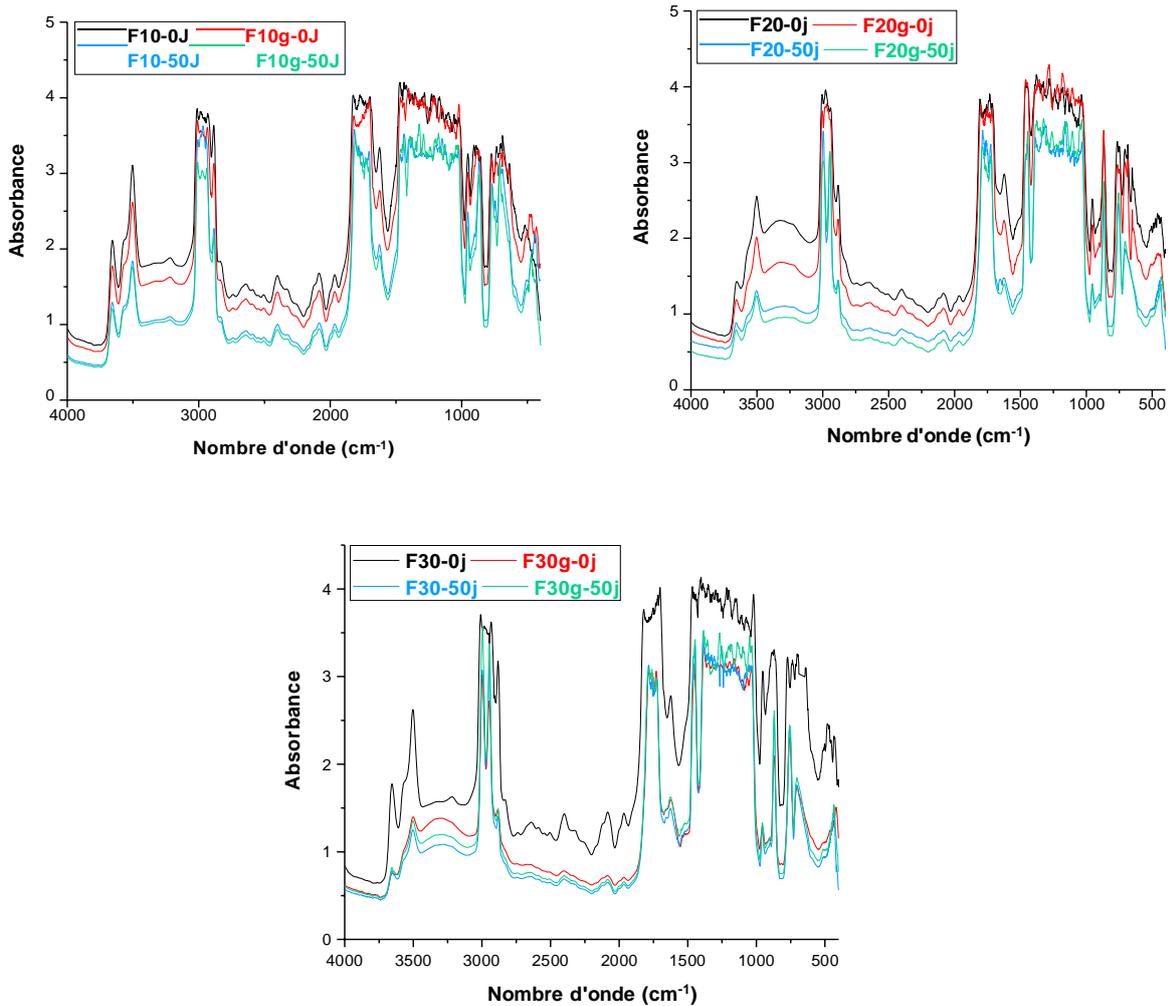


Figure IV. 6: Spectres IRTF des composites traités et non traités avant et après 50 jours en compost

IV.3 Test de traction

IV.3.1. Contrainte à la rupture

L'évolution de la contrainte à la rupture des composites PLA/algue après 50 jours en milieu composte est représentée sur la figure IV.9.

❖ On remarque que la résistance à la traction des composites diminue avec l'introduction de la charge algale et cette diminution s'accroît avec l'augmentation du taux de charge, elle atteint près de la moitié de la valeur de PLA pour 30 % en poids de charge en passant de 58,8 MPa à 30 MPa. Cette baisse est principalement attribuée à la mauvaise dispersion de la charge, en formant des agglomérats, ce qui induit une diminution de la force de liaison entre la matrice et la charge et par conséquent la rupture de la propagation d'effort.

❖ L'ajout de 5% de PLA-g-MA a légèrement amélioré les valeurs de résistance des formulations, ce qui indique un meilleur transfert de la contrainte de la matrice vers la charge en présence du compatibilisant.

❖ Après 50 jours dans le milieu compost on constate que la contrainte à la rupture pour la matrice PLA n'a pas été trop influencée, elle passe de 58 à 59 MPa. Par contre on enregistre une nette diminution de la contrainte pour les composites non traités et traités.

Signalons que les formulations F30 et F30g n'ont pas été testées, car les éprouvettes ont été trouvées cassées dans les bacs de compostage, lors du prélèvement après 50 jours.

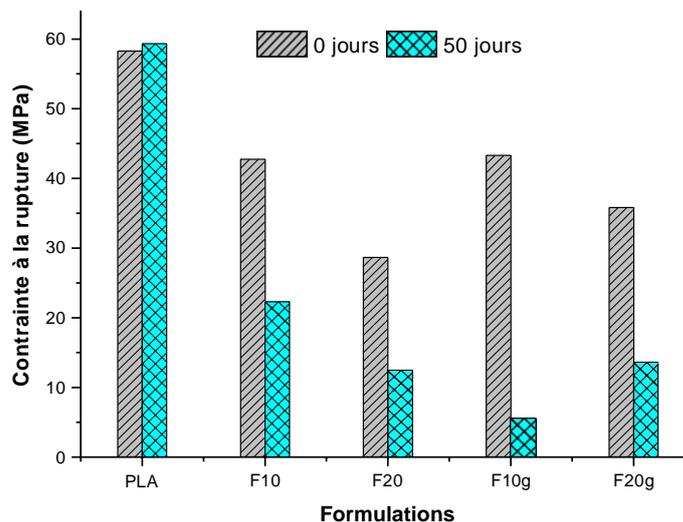


Figure IV. 7: Evolution de la contrainte à la rupture des composites PLA/Algue avant et après compostage

IV.3.2. Allongement à la rupture

L'évolution de l'allongement à la rupture des composites non traités et traités en fonction du temps de compostage est illustrée en figure IV.10.

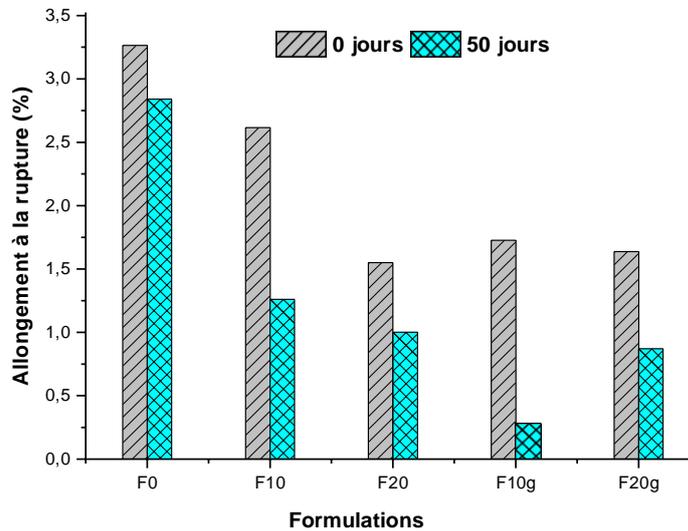


Figure IV. 8: Evolution de l'allongement à la rupture des composites PLA/Algue avant et après compostage

❖ L'allongement à la rupture des composites diminue avec l'augmentation du taux de poudre d'algues, atteignant une valeur minimale (1 %) à 30 % en poids de charge. Cette diminution est attribuée à la rigidité accrue apportée par la charge, qui réduit le domaine de plasticité de la matrice et limite ainsi sa déformation et son écoulement, ce qui est une caractéristique commune aux composites thermoplastiques renforcés.

❖ L'ajout de PLA-g-MA réduit davantage l'allongement à la rupture pour les composites chargés à 10%, mais augmente légèrement pour les composites chargés à 20%. Cette augmentation est due au fait que l'agent comptabilisant à jouer le rôle de plastifiant.

❖ Après 50 jours dans le compost, on remarque que la tendance de l'ensemble des formulations est caractérisée par une baisse significative de l'allongement à la rupture. La diminution de l'allongement à la rupture du PLA et des composite F10 et F20 a été estimé à 12.89 ; 51.73 et 35% respectivement. Même constatation pour les formulations F10g et F20g estimée à 83.73 et 46.62%. Cette brusque diminution de la déformation avec le temps du compostage est due aux réactions de scission des chaînes, augmentant ainsi la densité des molécules liens entre les phases cristallines, et par conséquent diminution de la déformation.

IV.3.3. Module d'Young

Les histogrammes de la figure IV.11 montrent l'évolution du module d'Young des différents échantillons en fonction du temps compostage.

❖ L'ajout de la poudre d'algues entraîne une augmentation du module d'Young, ce qui laisse supposer un changement microstructural au sein du polymère. avec une amélioration de 26 % avec l'ajout de 30 % de PA, ce qui est dû à l'augmentation de la nature rigide de la charge [Tao Yu 2014]

❖ Les valeurs du module d'Young sont plus élevées pour les composites compatibilisés avec le PLA-g-MA que les composites non compatibilisés, ceci peut s'expliquer par la corrélation entre l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice et la charge en présence d'un compatibilisant, et l'augmentation du module de traction. [Madera santana 2015, Bulota 2016]

❖ Le module diminue en fonction du temps de compostage quel que soit la composition de l'échantillon. Cette diminution est due phénomène de scission de chaines, ou les fragments de chaines coupés ont plus de liberté et plus de mouvement.

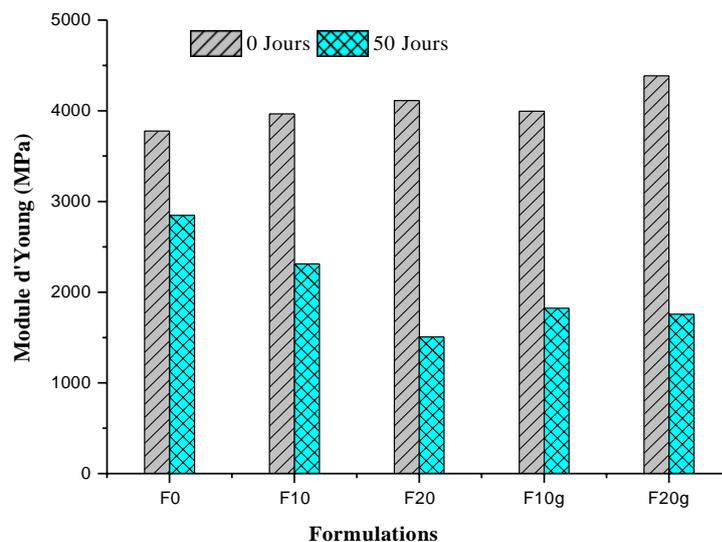


Figure IV. 9: Evolution du module d'Young des composites PLA/Algue avant et après compostage

Conclusion

Ce travail, porte sur l'étude de la biodégradation des biocomposites poly (acide lactique) renforcés par la poudre d'algue brune (PLA/Algue) dans un milieu compost sur une période de 6 mois, mais en raison de manque de temps, nous avons effectué juste deux prélèvements après 25 et 50 jours et l'étude est toujours en cours. Au terme de cette étude, les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✚ La variation de la masse est positive, ce qui laisse supposer que le phénomène de scission de chaînes prédomine sur le phénomène de réticulation. La perte de masse augmente avec le taux de charge, du traitement et du temps de compostage.
- ✚ L'étude de test de traction révèle une diminution de la contrainte et de l'allongement et une augmentation de la rigidité avec l'ajout de la charge non traité. Le traitement à engendré une amélioration dans les propriétés mécanique. Après 50 jours dans le milieu compost on a constaté que tous les paramètres ont subis une nette diminution due aux réactions de scission des chaînes par hydrolyse enzymatique, augmentant ainsi la densité des molécules liens entre les phases cristallines.
- ✚ Pour les résultats IRTF, on a constaté une augmentation dans l'intensité de la bande d'absorption des O-H à 3325 cm^{-1} en fonction de la charge non traités, en raison de sa forte concentration en OH. Avec le traitement cette dernière diminue, attribuée principalement à la diminution du caractère hydrophile de la charge après le traitement. Après 50 jours de compostage, on a une diminution de la bande à d'absorption située à 1120 cm^{-1} (ν C-O) qui correspond à l'hydrolyse de la liaison ester. L'apparition à 1620 cm^{-1} d'une nouvelle bande correspond aux extrémités de chaînes acides carboxyliques (COO) engendrées par une hydrolyse enzymatique. Due aux micro-organismes qui consomment l'acide lactique et les oligomères de surface.
- ✚ Suite à l'analyse spectrale effectuée par IRTF, le spectre a montré que l'introduction de 3% de l'agent Anhydride maléique (MA) dans les composites PLA/Algue diminue d'une manière remarquable les groupements hydroxyle. Puisque ce dernier contient plusieurs séquences hydrophiles sur la chaîne principale qui peuvent être des sites facilement accessibles par les microorganismes ou par leurs produits de sécrétion
- ✚ Nous avons déterminé les propriétés structurales, étudié la thermo stabilité et suivi l'absorption d'eau de la matrice PLA et des composites PLA/ algue non traité et traitée avec 3% d'un agent de dispersion Anhydride Maléique.

Références bibliographique

- [1] : **Hammache, D., & Ibbari, A.** (2018). Élaboration et caractérisation d'un composite à renfort biodégradable (Doctoral dissertation, Université *Mouloud Mammeri* Tizi-Ouzou).
- [2] : **Le Duigou, A., Bourmaud, A., & Baley, C.** (2015). In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing. *Industrial Crops and Products*, 70, 204-210.
- [3] : **Berthelot, J. M., & Ling, F. F.** (1999). *Composite materials: mechanical behavior and structural analysis* (Vol. 435). New York: Springer.
- [4] : Encyclopédie Britannica, Charles Goodyear | Inventeur américain, www.britannica.com. <https://www.britannica.com/biography/Charles-Goodyear> (consulté 17/05/2022).
- [5] : The New York Times, "ford shows auto built of plastic", The New York Times, août.14, 1941. <https://www.nytimes.com/1941/08/14/archives/ford-shows-auto-built-of-plastic-strong-material-derived-from-soy.html>, (Consulté le 22 /05/2022).
- [6] : **Błędzki, A. Jaszkievicz, M. Urbaniak et D. Stankowska-Walczak**, Bio composites dans le passé et dans le futur, yadda.icm.edu.pl, vol. 20, non. 96, p. 15–22, 2012, consulté le : 22/05/2022-af0a- 13460493235a.
- [7] : **Akampunguza, O., Wambua, P. M., Ahmed, A., Li, W., & Qin, X. H.** (2017). Review of the applications of biocomposites in the automotive industry. *Polymer Composites*, 38(11), 2553-2569.
- [8] : **Franz, A.** (2018). Une évaluation de la responsabilité élargie des producteurs (REP) en tant qu'option politique pour les plastiques compostables en Californie pp 135, 176.
- [9] : **Assarar, M., Zouari, W., Sabhi, H., Ayad, R., & Berthelot, JM** (2015). Évaluation de l'amortissement des composites renforcés hybrides carbone-lin. *Structures composites*, 132, 148-154.
- [10] : **Mekisaddam, B.** (2013) préparation et caractérisation d'un matériau composite (polymère/charge végétale), mémoire de master, université d'el-oued.
- [11] : **Satur, A.** (2015). Contrôle non-destructif, par la technique ultrasonore, des matériaux composites (Doctoral dissertation, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB)).
- [12] : **Callister, W. D., & Rethwisch, D. G.** (2018). *Materials science and engineering: an introduction* (Vol. 9). New York: Wiley.

- [13] : **Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K., Krause, C., & Wolcott, M.** (2008). Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 1085-1092.
- [14] : **Sabbah, M., & Porta, R.** (2017). Plastic pollution and the challenge of bioplastics. *J. s*
- [15] : **Maiza, M.** (2018). Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide polylactique-Plastifiants (Thèse de doctorat).
- [16] : **Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K.** (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009. Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics, 243, 1-245.
- [17] : **Garlotta, D.** (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- [18] : **Boudjema, H. L.** (2016). Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. *Université D'ORAN*, 2, 2015-2016.
- [19] : **Carothers, W. H., Dorough, G. L., & Natta, F. V.** (1932). Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*, 54(2), 761-772.
- [20] : **Faure, F., Gagnaux, V., Baecher, H., Neuhaus, V., & de Alencastro, L.** (2013). Microplastiques sur les plages et la surface du Léman. Résultats préliminaires. *Bulletin de l'ARPEA*, 49(ARTICLE), 15-18.
- [21] : **Gaudin, S.** (2008). Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [22] : **Datta, R., Tsai, S. P., Bonsignore, P., Moon, S. H., & Frank, J. R.** (1995). Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS microbiology reviews*, 16(2-3), 221-231..
- [23] : **Barnes, D. K.** (2002). Invasions by marine life on plastic debris. *Nature*, 416(6883), 808-809.
- [24] : **Garlotta, D.** (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.

- [25] : **Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P.** (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 101(22), 8493-8501.
- [26] **Auras, R. A., Lim, L. T., Selke, S. E., & Tsuji, H. (Eds.)**. (2011). Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. John Wiley & Sons.
- [27] : Ramade, F. (2009). *Eléments d'écologie: Ecologie fondamentale-4e édition*. Dunod.
- [28] : **Bhagavathy, S., Sumathi, P., & Bell, I. J. S.** (2011). Green algae *Chlorococcum humicola*-a new source of bioactive compound with antimicrobial activity. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 1(1), S1-S7.
- [29] : **El Hassouni H., Qbdellaoui D., Gnaouat H., Dahmani F.Z, Bengueddour R.** (2013). Evaluation de l'activité antibactérienne des extraits de deux algues rouge et *Gigartina acicularis*. science Lib. Edition : Mersene. 5, N 130612.
- [30] : **Hellio, C., De La Broise, D., Dufosse, L., Le Gal, Y., & Bourgougnon, N.** (2001). Inhibition of marine bacteria by extracts of macroalgae: potential use for environmentally friendly antifouling paints. *Marine environmental research*, 52(3), 231-247.
- [31] : **Kim, Y. H., Kim, J. H., Jin, H. J., & Lee, S. Y.** (2013). Antimicrobial activity of ethanol extracts of *Laminaria japonica* against oral microorganisms. *Anaerobe*, 21, 34-38.
- [32] : **Al-Saif, S. S. A. L., Abdel-Raouf, N., El-Wazanani, H. A., & Aref, I. A.** (2014). Antibacterial substances from marine algae isolated from Jeddah coast of Red sea, Saudi Arabia. *Saudi journal of biological sciences*, 21(1), 57-64.
- [33] : **Arhab, R.** (2015). Valorisation nutritionnelle d'algues marines du littoral Algérien chez le ruminant via des méthodes chimiques, biologiques et moléculaires.
- [34] : **Guingard, J.** (1996). *Biochimie végétale*, Ed. Lavoisier, Paris, 175-192.
- [35] : **Laplace-Treyture, C., Peltre, M. C., Lambert, É., Rodriguez, S., Vergon, J. P., & Chauvin, C.** (2014). Guide pratique de détermination des algues macroscopiques d'eau douce et de quelques organismes hétérotrophes.
- [36] : **Mme BOUCHOUKH. I.** (2016/2017), Cours de Botanique 2ème année LMD, Université Constantine-1, PP : 5-28-42-49-50.
- [37] : **Jayaraj, J., Wan, A., Rahman, M., & Punja, Z. K.** (2008). Seaweed extract reduces foliar fungal diseases on carrot. *Crop Protection*, 27(10), 1360-1366.

- [38] : **Person, J., Mathieu, D., Sassi, J. F., Lecurieux-Belfond, L., Gandolfo, R., Boyen, C., ... & Bernard, O.** (2011). *Algues, filières du futur (Livre turquoise)*, Romainville: Adebitech. ed. Adebitech. (Dans le texte).
- [39] : **Budtova T, Bulota M. (2015). PLA/algae composites: Morphology and mechanical properties. Composites: Part A 73, 109–115**
- [40] : **Bulota M, Budtova. (2016). Valorisation of macroalgae industrial by-product as filler in thermoplastic polymer composites Composites Part A: Applied Science and Manufacturing Vol 90, 271-277.**
- [41] : **ABIRAS, H. W.** (2018). Préparation des polyesteramides à partir des diols, anhydrides et des différents coupleurs chaînes, étude de dégradation (Doctoral dissertation).
- [42] : **Hébert, M.** (2005). Pathogènes dans les biosolides municipaux et autres MRF: normes et critères de bonnes pratiques. *PRODUCTIONS VÉGÉTALES*, 105.
- [43] : **E .Boudali, O.Sellam.** (2015) «Etude de la biodégradation de nanobiocomposite PHBV/ZnO dans un milieu compost», mémoire master en génie des procédés, université de Bejaia,
- [42] : **Ngoma, P. M., Hiligsmann, S., Zola, E. S., Ongena, M., & Thonart, P.** (2015). Potentiel d'élimination des déchets végétaux (feuilles de *Mangifera Indica* et de *Manihot Utilissima*) par méthanisation à Kinshasa (République Démocratique du Congo). *VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement*, 15(1).
- [43] : **Mustin, M.** (1987). *Le compost: gestion de la matière organique.*
- [44] : **Marten, E., Müller, R. J., & Deckwer, W. D.** (2003). Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. *Polymer degradation and stability*, 80(3), 485-501.
- [45] : **Saha, S. K., & Tsuji, H.** (2006). Hydrolytic Degradation of Amorphous Films of l-Lactide Copolymers with Glycolide and d-Lactide. *Macromolecular materials and engineering*, 291(4), 357-368.
- [46] : **Dewettinck, K., & Huyghebaert, A.** (1999). Fluidized bed coating in food technology. *Trends in Food Science & Technology*, 10(4-5), 163-168.
- [47] : **Loontjens. W. Belt.D.Stanssenset P.** (1993) *Weerts; Polym. Bul;30, 13–18.*

- [48] : **Funabashi, M., Ninomiya, F., & Kunioka, M.** (2007). Method of producing biodegradable reference material and its biodegradability based on international standard evaluation method (ISO 14855-2). *Journal of Polymers and the Environment*, 15(4), 245-250.
- [49] : **Briassoulis, D., & Dejean, C.** (2010). Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics part I. Biodegradation in soil. *Journal of Polymers and the Environment*, 384-400.
- [50] : **Gerard, T., & Budtova, T.** (2012). Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends. *European polymer journal*, 48(6), 1110-1117.
- [51] : **Rapacz-Kmita, A., Stodolak-Zych, E., Dudek, M., Szaraniec, B., Rozycka, A., Mosialek, M., & Mandecka-Kamien, L.** (2013). Degradation of nanoclay-filled polylactide composites. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(1), 91-99.
- [52] : **Zhang, H. P., Ruan, J. M., Zhou, Z. C., & Li, Y. J.** (2005). Preparation of monomer of degradable biomaterial poly (L-lactide). *Journal of Central South University of Technology*, 12(3), 246-250.

Résumé.

L'une des meilleures alternatives actuelles pour réduire les déchets plastiques consiste à utiliser des polymères et des composites biodégradables. C'est dans ce contexte que notre travail s'inscrit. Il se concentre sur la biodégradation des composites poly (acide lactique)/Algue brune dans un milieu compost. La première partie est consacrée à la mise en œuvre par extrusion de biocomposites PLA/algues traités et non traités à l'anhydride maléique (AM) à différentes charges de 10 %, 20 % et 30 % en poids. Les biocomposites PLA/algues ont été caractérisés par la variation de masse (perte de masse), un essai de traction mécanique et une analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Des études ont montré que l'ajout de poudre d'algues à la matrice PLA peut améliorer la rigidité et la cristallinité des composites biodégradables, En revanche, les biocomposites traités ont absorbé plus d'eau que les biocomposites non traités.

Les mots clés : PLA, Biocomposite, biodégradable, Poudre d'algues.

ABSTRAT

One of today's best alternatives for reducing plastic waste is to use biodegradable polymers and composites. It is in this context that our work Register. It focuses on the biodegradation of poly (lactic acid)/brown algae composites in a compost medium. The first part is devoted to the implementation by extrusion of PLA/algae biocomposites treated and untreated with maleic anhydride (MA) at different loads of 10%, 20% and 30% by weight. PLA/algae biocomposites were characterized by mass change (mass loss), mechanical tensile testing and Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis. Studies have shown that adding seaweed powder to the PLA matrix can improve the stiffness and crystallinity of biodegradable composites. In contrast, treated biocomposites absorbed more water than untreated biocomposites.

Keywords: PLA, Biocomposite, biodegradable, Algae powder.