

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option :

Polymères et composites

Thème

Elaboration et Caractérisation d'un Composite
Totalement Biodégradable

Réalisé par :

M^{lle} BOUZIDI Lydia

M^{lle} CHANOUNE Saadia

Soutenu le 03 juillet 2017 devant les membres du jury :

Pr H.DJIDJELLI

Président

Pr A.BOUKERROU

Promoteur

Dr D.HAMMICHE

Co-promotrice

Pr M.KECHA

Examineur

Dr N.HAMOUR

Examinatrice

Remerciements

Nous tenons à remercier notre encadrant Pr. BOUKERROU Amar et Dr. HAMMICHE Dalila de nous avoir guidées et conseillées tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions également le Pr. KECHA de nous avoir accueillies au Laboratoire de Microbiologie Appliquée et de nous avoir orientées.

Nos remerciements vont particulièrement vers Rima, la doctorante du laboratoire LMA, pour le temps qu'elle nous a consacrées ainsi que pour ses précieux conseils.

Un grand merci à nos chers parents pour leur soutien inconditionnel et leurs sacrifices.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mon père, j'aurais aimé qu'il soit là il aurait été si fier ...

La personne la plus chère au monde à mes yeux, ma mère qui a toujours tout fait
pour combler le vide

Mes frères et soeurs

Ma petite sœur chérie Lahna

Ma tante Hakima, qui m'a accueillie et m'a hébergée tout au long de mes études
supérieures

Mes amis

Mon binôme Lydia

Saadia

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma mère, la prunelle de mes yeux

Et mon père

J'espère que je vous rendrai fiers davantage

A la mémoire de ma tante Tassadit, paix à son âme

A mes frères : Yanis, Mastene, Lyes, Danyl, Salas et Rynas

A mes amis

A tous ceux que j'aime

A Saadia ...

Lydia

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 01

Partie théorique

Chapitre I : Etude bibliographique..... 03

I. Les biopolymères..... 03

I.1. Définition..... 03

I.2. Différentes familles des biopolymères..... 03

I.3. Propriétés des biopolymères et leurs applications..... 05

II. Matériaux composites 06

II.1. Matrice 06

II.2. Renfort..... 06

II.2.1. Fibres végétales 07

➤ La cellulose

➤ Les hémicelluloses..... 08

➤ La lignine 09

II.2.2. Grignon d'olive 10

II.2.2.1. Oléiculture mondiale 10

II.2.2.2. Oléiculture en Algérie 11

II.2.2.3. Les sous-produits oléicoles « grignons d'olives »..... 12

➤ Définition

➤ Composition chimique

III. Biocomposites..... 13

IV. Le polyacide lactique..... 14

IV.1 Synthèse du PLA

IV.1.1. Polycondensation directe de l'acide lactique.....	15
IV.1.2. Polymérisation par ouverture de cycle	
IV.2. Structure moléculaire et stéréochimie.....	16
IV.3. Propriétés du PLA.....	17
IV.3.1. Morphologie	
IV.3.2. Propriétés mécaniques.....	18
IV.3.3. Propriétés thermiques	
IV.3.4. Biodégradabilité.....	19
IV.4. Applications du PLA	20

Partie pratique

Chapitre II : Techniques expérimentales.....21

II.1. Matériels	
II.1.1. Matériels utilisés pour l'élaboration	
II.1.2. Matériels utilisés pour la biodégradation	
II.2. Mode d'obtention de la farine de grignon d'olive	22
II.3. Traitement chimique de la farine de grignon d'olive	22
II.4. Elaboration des films de PLA	23
II.5. Protocole de biodégradation des films.....	23
II.5.1. Description de la souche utilisée (<i>Bacillus subtilis</i>).....	23
II.5.2. Préparation des milieux	24
II.5.3. Repiquage et ensemencement	24
II.5.4. Description du protocole.....	24
II.6. Caractérisation	25
II.6.1. Caractérisation avant la biodégradation.....	25
➤ Microscope électronique à balayage (MEB).....	25
➤ Analyses thermogravimétriques (TG/DTG).....	25
➤ L'essai de traction	26
II.6.2. Caractérisation durant la biodégradation	26
➤ Dosage des sucres	26
➤ Dénombrement en masse.....	26
➤ La perte de masse	27

Chapitre III : Résultats et discussions	28
III.1. Caractérisation avant la biodégradation	28
➤ Microscope électronique à balayage.....	28
➤ Analyse thermogravimétrique	29
➤ Essai de traction	30
III.2. Caractérisation durant la biodégradation.....	31
➤ Dosage des sucres	31
➤ Dénombrement en masse	33
➤ Perte de masse	35
Conclusion générale	37

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique

B.S : Bacillus subtilis

DNS : Acide Di-nitro salicylique

FGO : Farine de grignon d'olive

MEB : Microscope électronique à balayage

PLA : Polyacide lactique

Liste des figures

Figure I.1. Types de matrices.

Figure I.2. Types de renforts.

Figure I.3. Structure de la cellulose.

Figure I.4. Structure moléculaire de l'hémicellulose.

Figure I.5. Structure de la lignine.

Figure I.6. Répartition géographique de la production des olives dans le monde.

Figure I.7: Répartition des huileries algériennes par zone [Source : Observatoire à partir des données de l'ONFAA].

Figure I.8. Répartition géographique de la production des olives destinés à la fabrication de l'huile en Algérie (moyenne 2009-2015) [Source : Observatoire à partir des données DSASI].

Figure I.9: Section transversale d'une olive.

Figure I.10. Cycle de vie du PLA.

Figure I.11. voies de synthèse du PLA.

Figure I.12. Structure chimique du PLA.

Figure I.13. Les différentes formes isomères du lactide.

Figure I.14. Cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours.

Figure II.1. Mode d'obtention de la farine de grignon d'olive.

Figure II.2. Colonies de bacillus subtilis.

Figure II.3. Ensemencement en masse.

Figure II.4. Appareil de dénombrement en masse.

Figure III.1. Morphologie du composite.

Figure III.2. Thermogramme de masse = f (température).

Figure III.3. Thermogramme DTG = f (température).

Figure III.4. Effets du traitement chimique sur le module d'Young.

Figure III.5. Effets du traitement chimique sur la résistance à la traction.

Figure III.6. Effets du traitement chimique sur l'allongement.

Figure III.7. Résultats du dosage des sucres libérés dans les flacons.

Figure III.8. Résultats du dosage des sucres libérés dans les tubes.

Figure III.9. Dénombrement en masse.

Figure III.10. Perte de masse pour les flacons.

Figure III.11. Perte de masse pour les tubes.

Liste des tableaux

Tableau I.01 : Grandes classes de biopolymères

Tableau I.02 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues

Tableau I.3. La teneur en cellulose de quelques espèces végétales

Tableau I.4. Composition chimique indicative de grignons d'olives

Tableau I.5. Propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels

Tableau III.1. Résultats d'analyse thermique

Tableau III.2. Dosage des sucres libérés dans les flacons

Tableau III.3. Dosage des sucres libérés dans les tubes

Tableau III.4. Résultats du dénombrement en masse du PLA vierge

Tableau III.5. Résultats du dénombrement en masse du PLA/FGO traitée

Tableau III.6. Résultats du dénombrement en masse du PLA/FGO non traitée

Tableau III.7. Résultats de pesée pour les flacons

Tableau III.8. Résultats de pesée pour les tubes

Introduction générale

Introduction générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer. La plupart des matériaux polymères sont élaborés à partir du pétrole. Cependant, cette ressource est en diminution progressive et l'on atteindra dans les prochaines décennies un pic pour lequel la demande, tirée à la hausse par le développement des pays émergents, sera supérieure à l'offre, faisant grimper toujours plus haut les cours de l'or noir. En outre, en ce début de siècle, les enjeux sociétaux et environnementaux liés au changement climatique sont très importants. Dans ce contexte, le concept de développement durable est apparu à la fin du XXème siècle [1]

C'est pourquoi les polymères naturels reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont en abondance, de nature très variée, et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Cependant, pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des biopolymères, de nombreux défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des biopolymères plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères [1]

Il existe une très grande diversité de biopolymères, parmi lesquels on trouve la famille des polysaccharides tels que le poly acide lactique, obtenu au départ de l'acide lactique, lui-même étant issu de fermentation de saccharide [1]

Ces biopolymères constituent une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car ils possèdent des propriétés physicochimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, textile, l'agriculture, pharmaceutique, l'électronique, et biomédical [1].

Les verrous actuels qui font face à l'utilisation du PLA sont ses propriétés qui sont considérées encore trop faibles pour qu'ils puissent substituer définitivement les polymères issus du pétrole et qui sont principalement leur résilience, leur tenue à l'eau ainsi que le coût estimé souvent trop élevés. Afin de pallier à ces manques, il est donc nécessaire de chercher des solutions qui permettent d'améliorer les différentes propriétés de ces biopolymères, soit

Introduction générale

en les mélangeant avec des polymères synthétiques ou par incorporation de renfort naturel ou non permettant ainsi l'élaboration de composites [2].

Dans ce contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure et pour participer à résoudre les problèmes liés à la gestion de déchets plastiques, notre étude est consacrée à l'élaboration de biocomposites à base de polyacide lactique comme matrice renforcée par la fibre de grignons d'olives.

Notre travail est constitué de trois parties : Une partie théorique dans laquelle nous avons parlé des biopolymères en général, des fibres lignocellulosiques et du polyacide lactique en particulier.

Une partie pratique dans laquelle nous avons présenté les matériaux utilisés et les protocoles expérimentaux d'élaboration.

Une troisième partie qui est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus ainsi que la discussion des phénomènes observés.

Partie théorique

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude bibliographique

I. Les biopolymères:

I.1. Définition:

Depuis quelques années, les termes biopolymère, polymère biosourcé ou encore polymère biodégradable sont au cœur de notre société mais il convient de ne pas les confondre. A ce sujet, une publication récente de l'IUPAC permet de clarifier cette terminologie. Ainsi, un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de biomacromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est composé ou issu en partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles [3]

I.2. Différentes familles des biopolymères :

Les biopolymères d'origine biologique peuvent être classés en trois familles :

- les polymères issus directement des ressources végétales et animales comme les polysaccharides, les protéines et les polynucléotides.
- les polymères issus d'origine bactérienne comme les Polyhydroxyalcanoates (PHA).
- les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales [1]

Tableau I.01 : Grandes classes de biopolymères [1]

Classes	Descriptions	Exemples debiopolymères
Polysaccharides (plantes/animaux)	Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simples) liés entre eux.	Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar, Pectine, Gommés, Carraghénane.
Polysaccharides (issus des bactéries)		Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.
Protéines et polypeptides	Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.	Polyacide aminé, Collagène, Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.
Polyesters (synthétisés par des bactéries)	Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.	Poly (acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)
Polyphénols	Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques.	Lignines, Tanins, Acides humiques
Polynucléotides et nucléotides	molécules composées de plusieurs nucléotides. Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.	Adénosine-5'-triphosphate (ATP) Adénosine-5'-monophosphate (AMP)

Les biopolymères synthétiques :

Ils sont Obtenus par voie fermentaire, on les appelle biopolymères synthétiques ou chimiosynthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly Acide Lactique) [1]

I.3. Propriétés des biopolymères et leurs applications :

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...) [1]

Tableau I.02 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues [1]

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique

En vue d'une utilisation optimale des biopolymères, ceux-ci doivent présenter des propriétés égales, voire supérieures, aux plastiques traditionnels tout en étant compétitifs. Or comme le montre le tableau 2, certaines propriétés sont loin d'être idéales tout comme le prix de revient qui est parfois peu attrayant. C'est pourquoi il semble intéressant de combiner certains de ces biopolymères au sein de mélanges ou de composites, tout en continuant à développer la recherche d'autres biopolymères [4].

II. Matériaux composites :

Les matériaux composites sont constitués d'un assemblage d'au moins deux phases non miscibles. La synergie entre ces phases distinctes peut donner des propriétés qu'individuellement chaque élément ne possède pas. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort [5].

II.1. Matrice :

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation [6]. Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformables et présenter une certaine compatibilité avec le renfort pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques assez élevées. La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure I.1 [7]

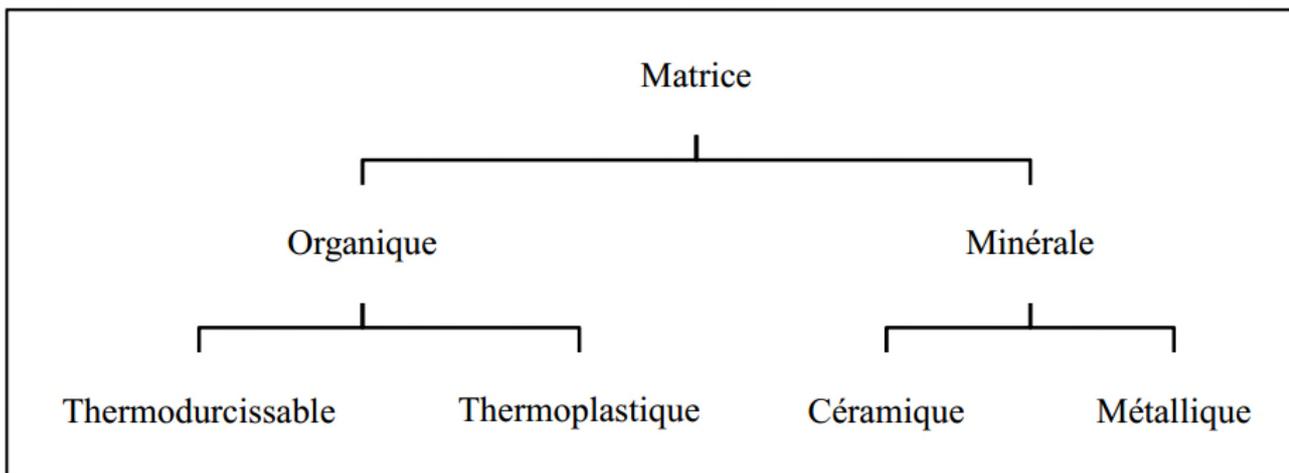


Figure I.1. Types de matrices [7]

II.2. Renfort :

Le renfort représente la phase discontinue d'un matériau composite. Il contribue à améliorer la résistance mécanique de ce dernier et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres. Comme les fibres de verre, de carbone ainsi que les fibres végétales (lin, coton, farine de bois, jute, chanvre, grignon d'olive ... etc) [8, 5, 9]. Dans cette présente étude, nous nous sommes focalisés sur les renforts végétaux.

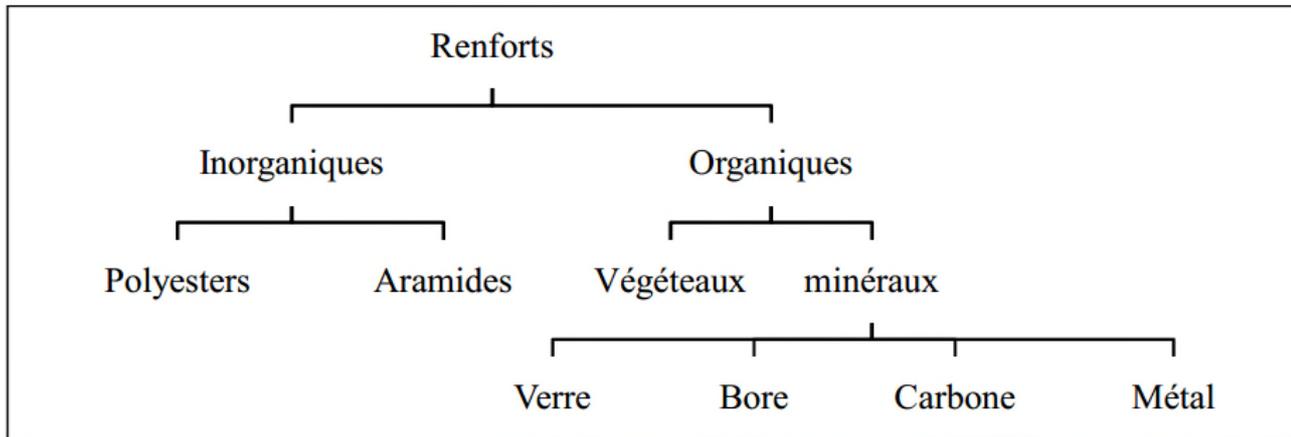


Figure I.2. Types de renforts [7]

II.2.1. Fibres végétales :

Les fibres naturelles sont des structures biologiques principalement composées de : cellulose, hémicellulose et de la lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [10]

- **La cellulose :** Elle appartient à la famille des polysaccharides. Ce sont des polymères naturels composés de sucres. Leurs fonctions principales dans la nature sont la structuration des plantes, du bois ou encore du squelette animal et le stockage d'énergie.

Chaque année, la nature produit environ mille milliards de tonnes de polysaccharides (par exemple de l'amidon dans les pommes de terre ou le maïs, de la cellulose via le bois et le coton). Les polysaccharides existent donc à l'état naturel et représentent une ressource quasi inépuisable de matière première et renouvelable. Ce polymère naturel a été utilisé depuis très longtemps notamment pour la fabrication de papier, fibres textiles, matières plastiques ...

En d'autres termes, la cellulose est un polymère formé d'une longue chaîne de molécules de glucose. Elle ne diffère de l'amidon, qui est aussi un polymère du glucose, que par l'arrangement des molécules de glucose. La nature fibreuse des cellules du bois résulte de la disposition linéaire, orientée, cristalline du constituant le plus abondant, la cellulose. Chaque chaîne linéaire élémentaire contient environ 200 molécules monomères (glucoses). Le degré de

polymérisation de la cellulose peut se situer entre 1000 et 3000 unités de glucoses [11]

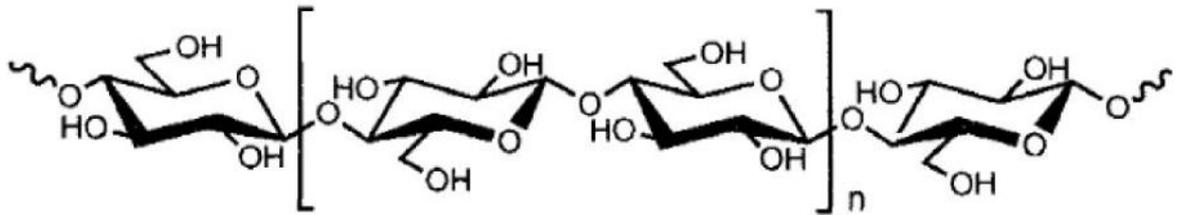


Figure I.3. Structure de la cellulose [12]

Tableau I.3. La teneur en cellulose de quelques espèces végétales [13]

Espèces végétales	Teneur en cellulose(%)
Grignon d'olive	35-50
Coton	95-99
Lin	70-75
Maïs	17-20
Jute	64,4
Sisal	65,8
Bois	45
Flax	64,1

- **Les hémicelluloses :** Ce sont également des polysaccharides, mais ramifiés et contenant des unités saccharidiques de structures moléculaires diverses. Les hémicelluloses sont, par définition, des polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose et d'acides uroniques. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale, la structure de l'hémicellulose est représentée sur la figure I.4 [14]

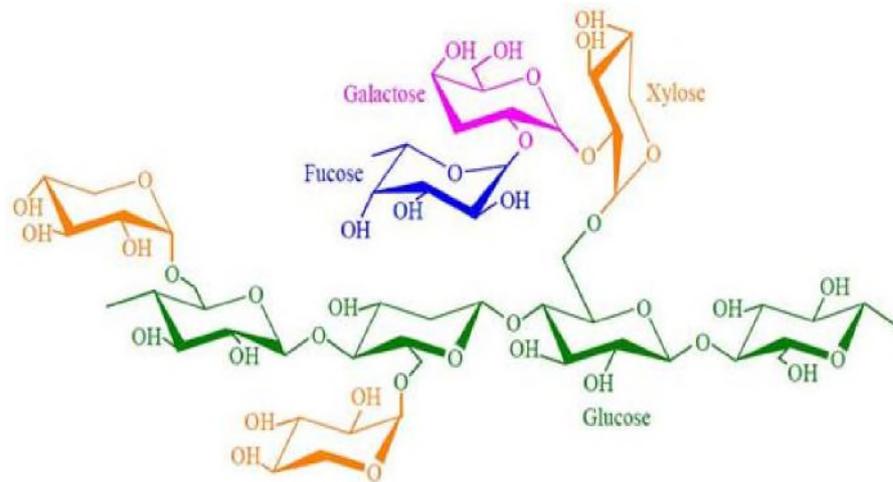


Figure I.4. Structure moléculaire de l'hémicellulose

- **La lignine :** La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante sur la surface de la terre. Les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropéniques dont la structure dépendant de l'espèce végétale est indiquée sur la figure I.5 : l'alcool coumarylique, l'alcool coniferylique et l'alcool sinapylique. [10]

La structure moléculaire de la lignine est représentée sur la figure I.5

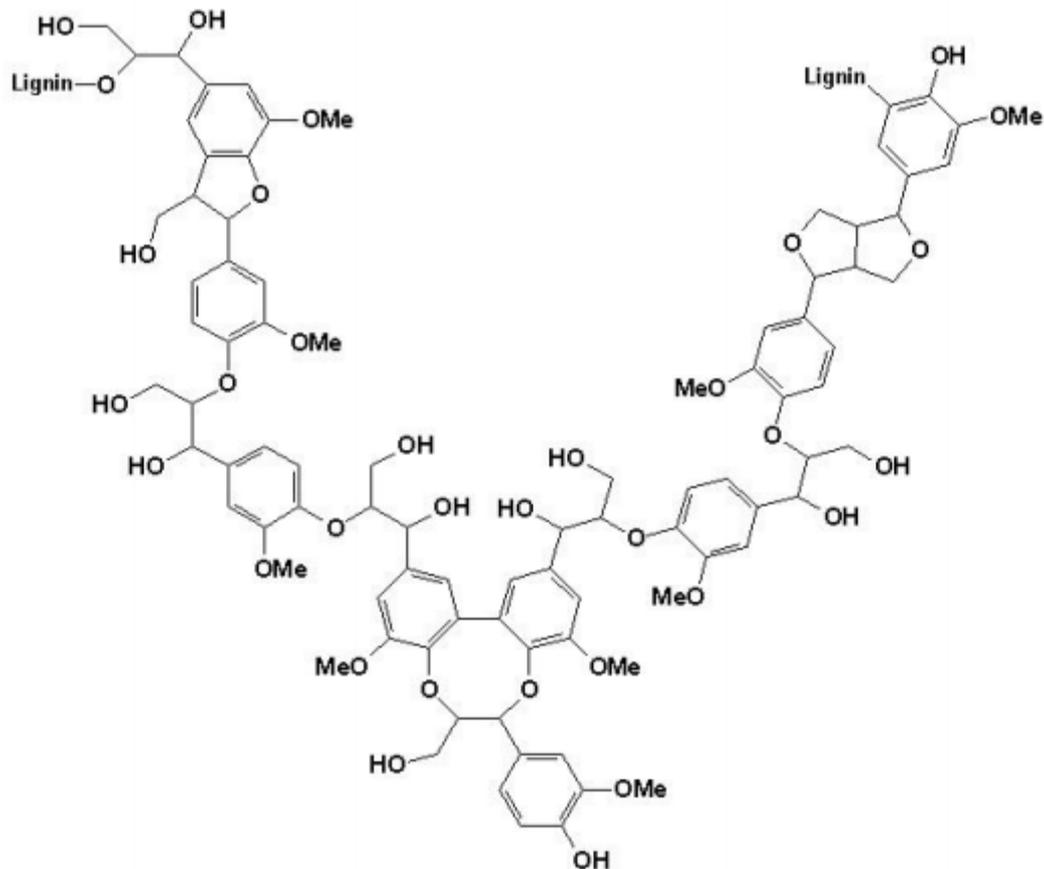


Figure I.5. Structure de la lignine [15]

II.2.2. Grignon d'olive :

II.2.2.1. Oléiculture mondiale : L'extraction de l'huile d'olive représente l'une des plus importantes activités agricoles de la région méditerranéenne. A cet effet, la production mondiale a été estimée entre 98-99%, voir 2,7 millions de tonne/an d'huile d'olive. L'Italie, l'Espagne, la Grèce, le Portugal représentent 75% de la production mondiale d'huile d'olive dont 6,8 millions de tonne/an sont attribués aux grignons d'olives. La production d'huile d'olive génère des sous-produits (eaux résiduelles, grignon d'olive... etc.) qui sont néfastes pour l'environnement [16].

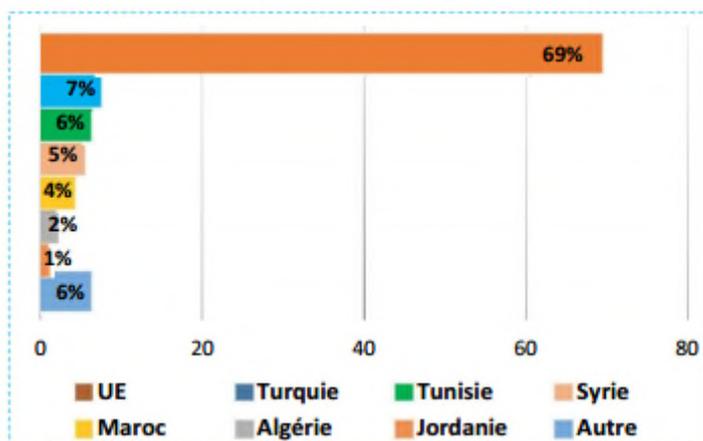


Figure I.6. Répartition géographique de la production des olives dans le monde [17]

II.2.2.2. Oléiculture en Algérie : l'oléiculture est la première richesse arboricole, elle constitue une source de subsistance pour plusieurs familles. Le nombre d'oliviers y est estimé à environ 20 millions et occupent une superficie de l'ordre de 239 350 hectares. Il se repartit principalement dans trois régions: le Centre, l'Est et l'Ouest. La région du centre vient en tête de série avec la présence de 1048 huileries représentant ainsi 74% du parc de transformation national (Figure I.7) (COI, 2015).

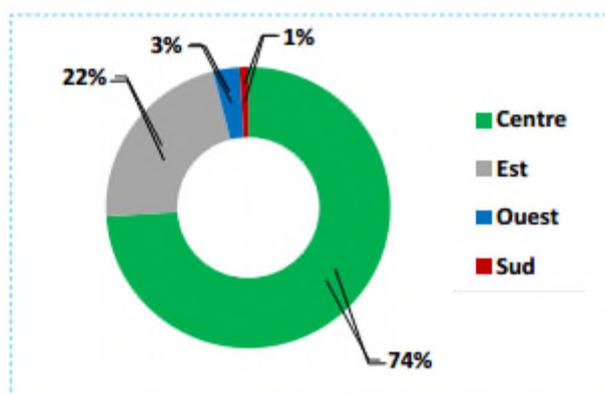


Figure I.7: Répartition des huileries algériennes par zone [Source : Observatoire à partir des données de l'ONFAA].

L'Algérie fait partie des pays méditerranéens dont le climat est un des plus propices à la culture de l'olivier [18]. La figure I.8 nous montre la production d'huile d'olives en Algérie.

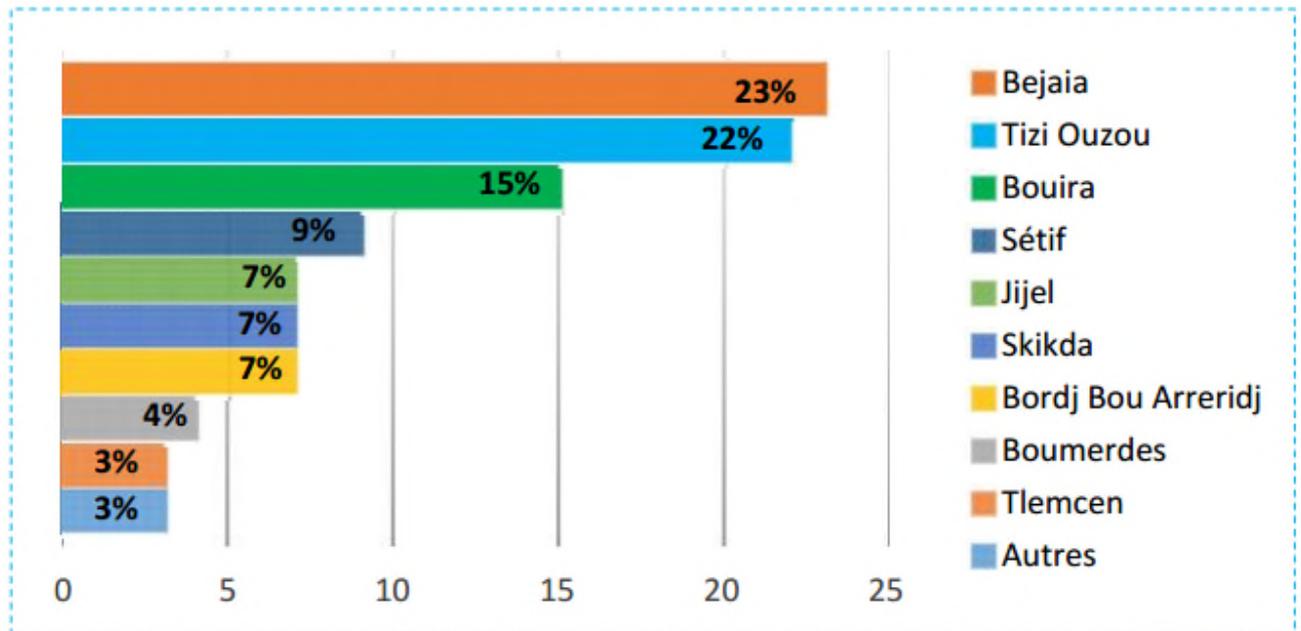


Figure I.8. Répartition géographique de la production des olives destinés à la fabrication de l'huile en Algérie (moyenne 2009-2015) [Source : Observatoire à partir des données DSASI]

II.2.2.3. Les sous-produits oléicoles « grignons d'olives » :

- ❖ **Définition :** Ce sous-produit résulte de l'extraction de l'huile d'olives. Il renferme la plus grande partie de la matière sèche de l'olive. Sa composition dépend de sa variété, du sol et du climat. Le contenu de l'olive est composé du noyau (17,3%-23% m), d'amandon (2%-5,5% m), d'épicarpe (2%- 2,5% m) et de la pulpe (71,5%-80,5% m) (Figure I.9) [19]

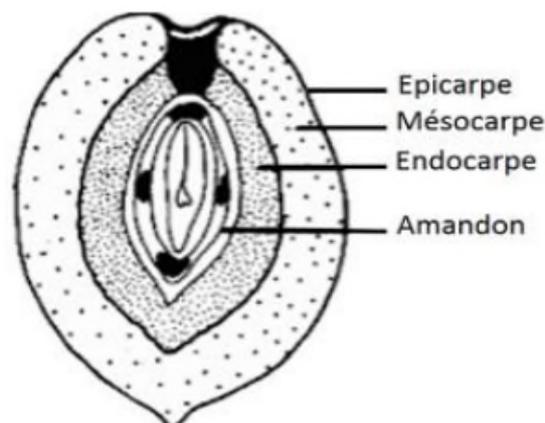


Figure I.9: Section transversale d'une olive [19]

- ❖ **Composition chimique :** La composition chimique de grignons varie en fonction des variétés d'olives triturées [20]

Tableau I.4. Composition chimique indicative de grignons d'olives [19]

Matière Sèche (MS, %)	Matières Minérales (MM, %)	Matières Azotées Totales (MAT, %)	Cellulose brute (CB, %)	Matières Grasses (MG, %)
75-80	3-5	5-10	35-50	8-15

Bien Que l'utilisation de grignons d'olives soit multiples au regard de leur composition chimique, ils constituent néanmoins de sérieux problèmes pour l'environnement à travers leurs contenus nocifs en polyphénols qui sont des composés difficilement biodégradables. Toutefois, de par leur caractère lignocellulosique [21], les grignons d'olive sous forme de farine pourraient trouver application comme charge dans les biocomposites [22].

Cependant, les mélanges polymères-charges celluloses conduits souvent à des matériaux composites fragiles et très peu performants en raison du manque de compatibilité entre les deux composants [22].

En effet, la nature hydrophile des charges lignocellulosiques et le caractère hydrophobe de la matrice polymère sont responsables de cette "*incompatibilité*". D'où la nécessité de modifier les contraintes interfaciales pour les rendre favorables et par voie de conséquence, améliorer leur morphologie et leurs propriétés.

III. Biocomposites :

De nos jours, le développement de biomatériaux attire de plus en plus les chercheurs et les industriels. Vu leurs nombreux avantages, ils entrent en forte compétition avec les matériaux traditionnels déjà existants sur le marché.

Un biocomposite est un matériau composite dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables [2].

IV. Le polyacide lactique :

Le PLA a représenté environ 13,4 % des capacités mondiales de production de bioplastiques en 2012, soit un peu moins de 200 000 tonnes par an [23]. Le marché du PLA est dominé par NatureWorks LLC, qui dispose depuis 2002 d'une unité de production de 140 000 tonnes par an aux États-Unis. Les produits sont vendus sous les noms de marque NatureWorks® et Ingeo™. 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 [24]. 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 [25].

IV.1 Synthèse du PLA :

Le poly (acide lactique) ou polylactide fait partie de la famille des polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables. La matière première telle que l'amidon, extrait par exemple du maïs ou de la betterave [24], est transformée en sucre par hydrolyse enzymatique. Ces sucres sont ensuite traités par fermentation bactérienne pour convertir ceux-ci en acide lactique (Figure I.10) Le processus de polymérisation peut s'effectuer ensuite suivant deux schémas : par polycondensation de l'acide lactique ou plus généralement par ouverture du cycle du lactide, obtenu après dimérisation de l'acide lactique.

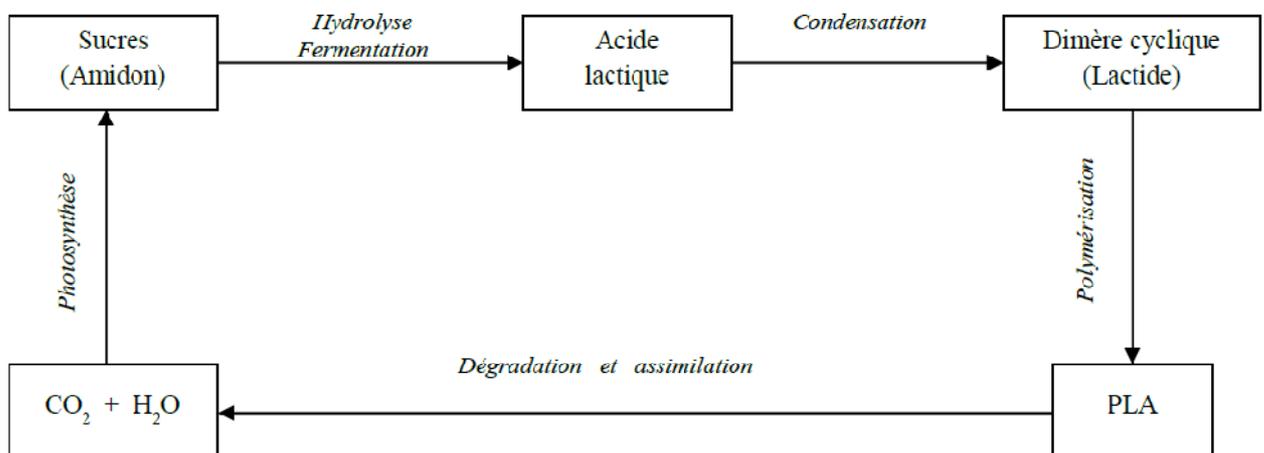


Figure I.10. Cycle de vie du PLA [2].

IV.1.1. 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 la formation de produits secondaires. La première synthèse du PLA a été effectuée en 1932 par Carothers et al. [26]. Comme cela est généralement le cas pour des polymères synthétisés par polycondensation, les masses molaires obtenues pour ceux-ci sont faibles.

Tous ces inconvénients font que la polycondensation de l'acide lactique n'est pas utilisée pour la fabrication industrielle du PLA.

IV.1.2. 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 [27].

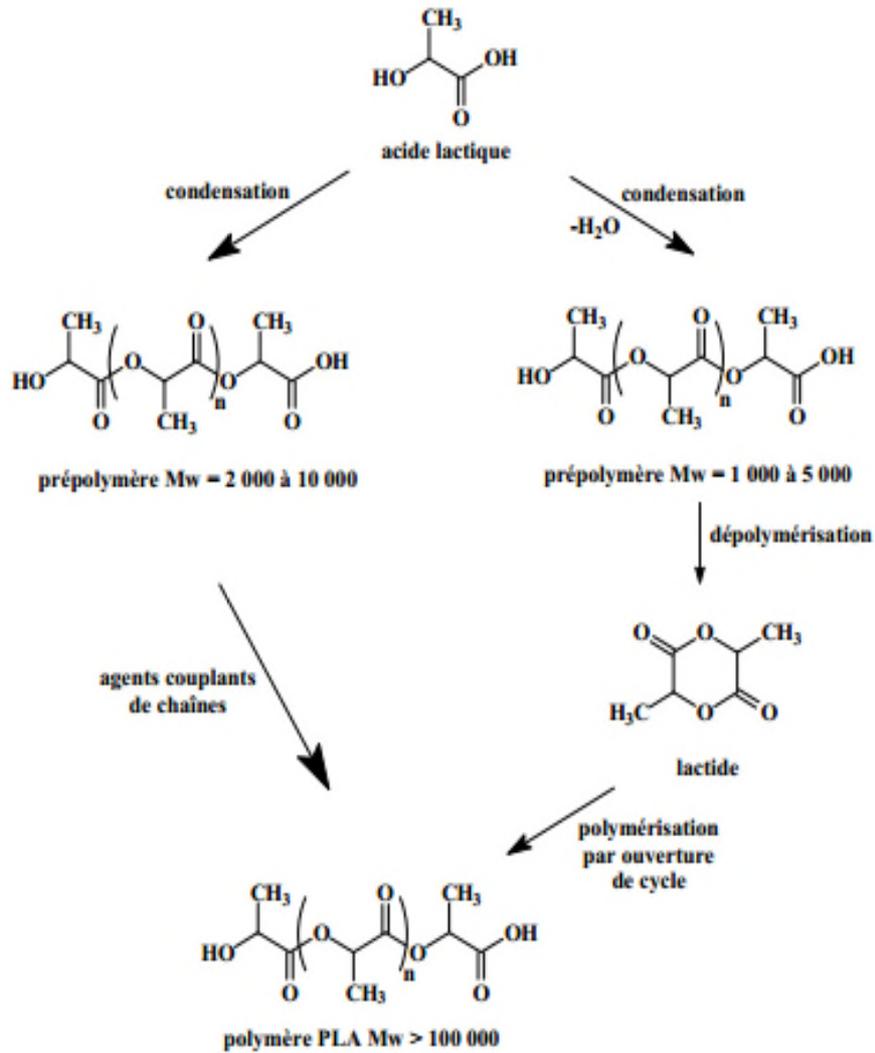


Figure I.11. voies de synthèse du PLA [28]

IV.2. Structure moléculaire et stéréochimie

La structure chimique du PLA (Figure I.12.) dépend de la configuration initiale de l'acide lactique. L'acide lactique 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.13)

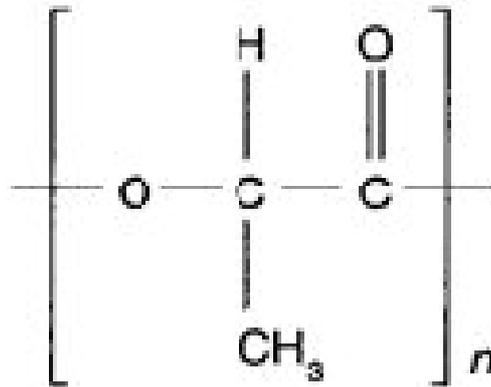


Figure I.12. Structure chimique du PLA [29].



Figure I.13. Les différentes formes isomères du lactide [29]

IV.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. De plus, ses propriétés mécaniques élevées, comparables aux polymères conventionnels, lui garantissent un large spectre d'applications [30]

IV.3.1. Morphologie :

L'acide polylactique est un polymère transparent, rigide à température ambiante. La fibre de PLA a un certain nombre de caractéristiques similaires à la majorité de fibres thermoplastiques. Mais celles dont elle se rapproche le plus reste sans doute les fibres en PET [31]. Les fibres de PLA ont généralement une forme cylindrique et une surface lisse. Mais, la morphologie de la fibre résulte souvent de l'histoire thermomécanique des différents constituants lors des traitements.

IV.3.2. Propriétés mécaniques :

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée [32]. Ses propriétés peuvent donc varier fortement allant d'un polymère souple et ductile à un polymère rigide et résistant. Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu. Avec un module d'élasticité et une résistance à la traction élevés, ses propriétés peuvent être comparées à celles des thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le PP, le PS ou le PET (Tableau I.5). Le PDLA, plutôt amorphe, est biocompatible et pourra être utilisé plutôt pour des applications médicales ou pharmaceutiques à haute valeur ajoutée (fil de suture, implants...). Les propriétés mécaniques en traction, flexion et choc du PLA sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.5. Propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels [33]

	PLA		Polymères de commodité		
	P(L) LA	P(D)LA	PET	PS	PP
Module d'élasticité (MPa)	3800	2500	2450	3400	1400
Contrainte à la rupture (MPa)	59		57	45	38
Elongation à la rupture (%)	4	8,5	300	3	400
Module en flexion (MPa)	3600	1950	2800	3250	150
Choc Izod (J/m)	29		59	28	80

IV.3.3. Propriétés thermiques :

Les formes cristallines adoptées par le PLA, dépendantes de la mise en œuvre, peuvent être contrôlées. La cinétique de cristallisation, largement étudiée, est relativement lente, mais augmente avec la diminution de la masse molaire. Ce paramètre peut être particulièrement contraignant pour les applications de moulage par injection par exemple.

La température de transition vitreuse est située autour de 58°C comparable à la température d'un compost industriel (58 ± 5°C et 60% RH), ce qui peut être un inconvénient pour de nombreuses applications [34] et la température de fusion varie entre 150 et 180°C.

IV.3.4. Biodégradabilité :

La biodégradabilité en conditions de compost industriel un des autres avantages du PLA avec son origine issue de ressources renouvelables, est bien sûr sa fin de vie qui ajoute une fonctionnalité particulière au polymère. Au sein d'un compost, le PLA est attaqué par la protéinase K sécrétée par les microorganismes qui l'utilisent comme source d'énergie. La biodégradation du PLA nécessite toutefois des conditions bien particulières telles qu'un environnement chaud et humide, de type composts industriels [34]

Kaleet al. [35] ont comparé la cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante et en conditions de compost industriel. La bouteille se dégrade très rapidement en compost après seulement 30 jours alors qu'elle reste intacte à température ambiante (Figure I.14)

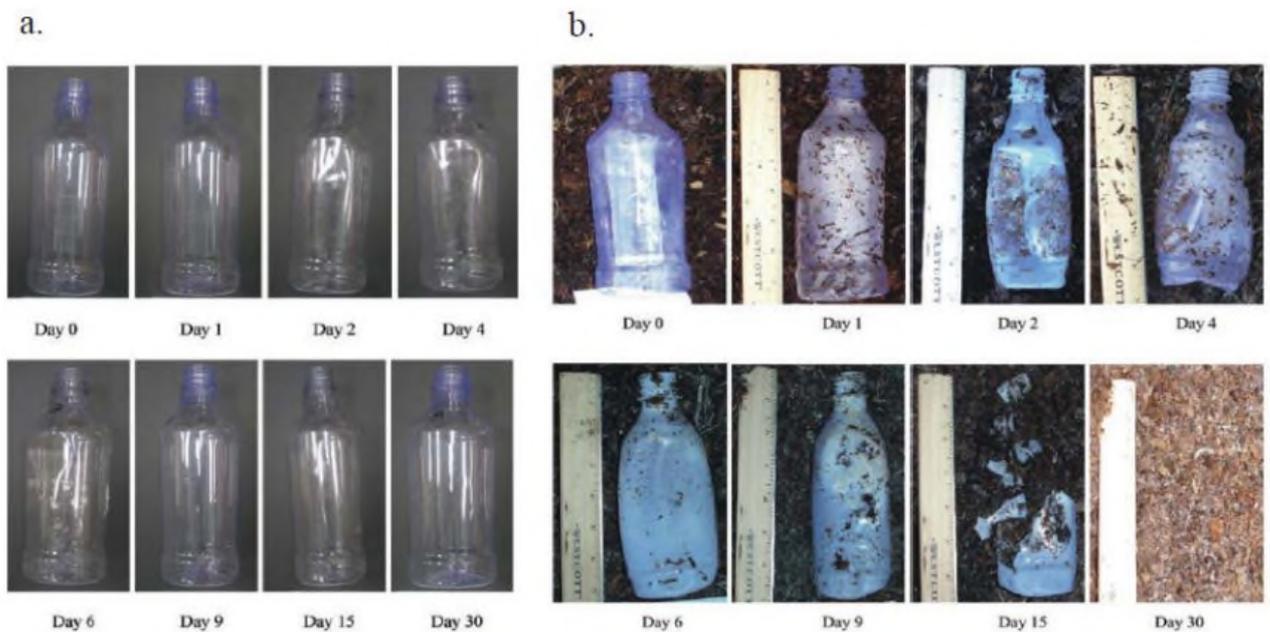


Figure I.14. Cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours [35]

IV.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 broches orthopédiques ou la galénique [36]. Ce secteur d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce

polymère et l'être humain. Du fait des développements technologiques et des optimisations en terme 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 :

- Raviers et pots
- Bouteilles
- Gobelets jetables
- Emballages alimentaires
- Fenêtres transparentes d'emballage
- Films divers d'emballage
- Blisters
- Applications médicales [37]

Chapitre II

Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

La prise de conscience face aux problèmes liés à la pollution nous a amené à penser à l'utilisation de nouveaux types de matériaux polymères plus respectueux de l'environnement, avec des performances tout aussi bonnes, voire meilleures que celles de leurs homologues, possédant la capacité de se transformer rapidement, sous l'action enzymatique de microorganismes. C'est dans ce contexte que se focalise cette étude.

Il existe dans la nature des microorganismes (bactéries, levures, champignons, etc.) qui sont responsables de la dégradation microbiologique des polymères par la sécrétion d'enzymes ou des produits chimiques (à savoir acides ou peroxydes). Il y a aussi des microorganismes qui provoquent la digestion des polymères en causant par la suite un vieillissement mécanique, chimique ou enzymatique de ces polymères [38]

Dans ce chapitre, Nous allons présenter les matériaux utilisés, le procédé d'élaboration ainsi que les différentes étapes de modification chimique de la fibre de grignon d'olive.

II.1. Matériels utilisés :

II.1.1. Matériels utilisés pour l'élaboration :

- Polyacide lactique (2003D) sous forme de granulés, obtenu par NatureWorks LLC, Etats-Unis.
- NaOH à 98%, utilisé pour le traitement alcalin des fibres.
- Farine de grignon d'olive à un diamètre moyen < 100 µm
- Une extrudeuse à double vis (Haakerheomex OS PTW16).
- Bain de refroidissement.
- Une presse à compression manuelle (Carverpress).

II.1.2. Matériels utilisés pour la biodégradation :

- Eau physiologique
- PLA vierge
- PLA/FGO traitée
- PLA/FGO non traitée
- Souche (B.S)
- Gélose nutritive
- Bouillon nutritif
- Eau distillée

- Tubes à essai
- Boîtes pétri
- Flacons en verre
- Spectrophotomètre
- Cuves spectrales
- DNS
- Micropipette
- Incubateur
- Autoclave
- Four
- Bain marie
- Balance analytique
- Becs benzen
- Vortex

II.2. Mode d'obtention de la farine de grignon d'olive :

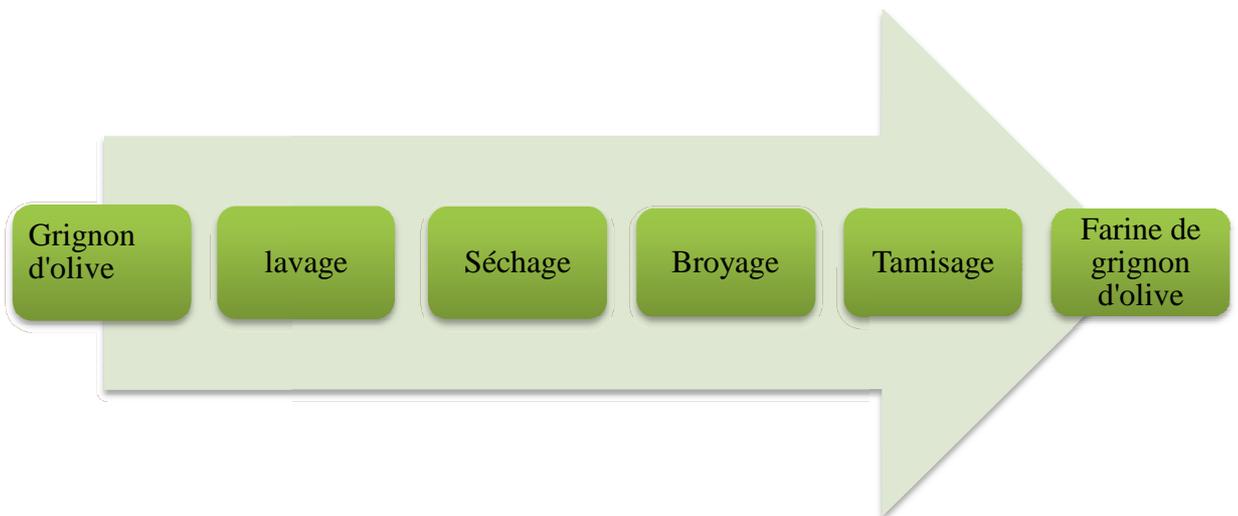


Figure II.1. Mode d'obtention de la farine de grignon d'olive

II.3. Traitement chimique de la farine de grignon d'olive :

Les fibres sont traitées par 5% de NaOH pendant une heure. Les fibres sont ensuite lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée contenant 1% d'acide acétique afin de neutraliser l'excès de la soude.

Enfin elles sont lavées par de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre et séchées à l'air ambiant durant 12h puis dans une étuve à 80°C pendant 6h.

II.4. Elaboration des films de PLA :

- Pour commencer, nous avons pris le PLA 2003D et 20% de farine de grignon d'olive traitée par NaOH et 20% de farine non traitée, nous les avons séchés pendant une durée de 12h à une température de 50° C sous vide avant de les extruder.
- Nous avons travaillé avec une extrudeuse à double vis (Haakerheomex OS PTW16).
- L'extrusion s'est déroulée à une température de 180°C et à une vitesse de rotation constante de la vis qui est de 50 tr/min.
- Après extrusion, les composés ont été refroidis dans un bain d'eau et granulés à la sortie de la matrice (5,9 mm de diamètre)
- Pour obtenir des films, les matériaux sont comprimés, moulés à l'aide d'une presse à compression manuelle (Carverpress) à 180°C. Les échantillons ont d'abord été préchauffés pendant 5min et pressés pendant 5min sous une charge de 1,3 MPa.

II.5. Protocole de biodégradation des films :

L'étude de la biodégradation des différents polymères est testée par la souche de *Bacillus subtilis* ATCC 6633. L'évaluation de la capacité de cette bactérie à utiliser le PLA comme seule source de carbone et d'énergie est estimée par le suivi de différents critères ; la perte de masse des films, étude de l'évolution de la cinétique de croissance de la souche et par le dosage des sucres réducteurs libérés.

II.5.1. Description de la souche utilisée (*Bacillus subtilis*)

Bacillus subtilis est une apparence en forme de tige et appartient à la famille des bactéries Grampositive.

En plus d'être largement présente dans la nature, elle fait également partie de la flore intestinale microbienne.

Les colonies de B.S. ont une taille irrégulière de grande taille avec des ondulations marge. Elles ont une couleur blanche et terne et une texture sèche [39].



Figure II.2. Colonies de bacillus subtilis [39]

II.5.2. Préparation des milieux :

On mesure 1L d'eau distillée dans lequel nous allons rajouter du NaCl solide sous agitation jusqu'à obtention d'un pH neutre (pH=7).

On pèse de la gélose et on l'incorpore dans de l'eau distillée. On chauffe tout en agitant jusqu'à obtention d'un pH=7,4± 2.

On pèse du bouillon qu'on va rajouter à de l'eau distillée. Avec chauffage+ agitation jusqu'à avoir un pH=7,4±2.

II.5.3. Repiquage et ensemencement :

- **Ensemencement des tubes :** A partir d'une boîte pétri contenant la souche, on repique 5 colonies qu'on introduit dans un tube contenant de l'eau physiologique, ce qu'on appelle la solution mère.

On prélève un volume de la solution mère, après avoir agité à l'aide d'un vortex et cela pour homogénéiser le mélange, on les verse dans les tubes contenant l'eau physiologique + l'échantillon et on incube à 37°C.

On procède de la même façon pour les 12 tubes.

- **Ensemencement des flacons :** A partir de la souche, on repique 15 colonies qu'on va mettre dans le bouillon nutritif ce qui est considéré comme solution mère. Ensuite, on prélève un volume à partir de la solution mère et on l'introduit dans chaque flacon contenant de l'eau physiologique + l'échantillon et on incube à 37°C.

II.5.4. Description du protocole :

Les expériences de biodégradation ont été réalisées dans des flacons et des tubes contenant le milieu de culture. Le pH a été ajusté à 7 et le milieu a été stérilisé dans l'autoclave.

Chaque souche a été activée par repiquage. Les manipulations (prélèvements, inoculations) sont effectuées sous une hotte sur une paillasse stérile. Nous avons d'abord découpé les films en petits morceaux de sorte que les morceaux destinés aux flacons soient de dimensions : 1,8cm*4cm, et ceux destinés aux tubes : 1cm*1cm pour trois matériaux différents : le PLA vierge, le PLA/FGO traitée et le PLA/FGO non traitée.

Pour une durée de six semaines, nous avons réalisé pour chaque échantillon quatre flacons et quatre tubes.

Dans chaque flacon, nous avons introduit de l'eau physiologique, le matériau ainsi qu'un volume de bactérie préalablementensemencée.

Dans chaque tube, nous avons introduit de l'eau physiologique, le matériau et un volume de bactérie.

Trois flacons et trois tubes témoins ont été préparés en suivant la même procédure précédente mais sans microorganismes.

Nous avons effectué un suivi de sorte que chaque semaine, nous avons dosé et mesuré les sucres libérés à l'aide du DNS et nous avons pesé les échantillons sachant leurs masses initiales.

II.6. Caractérisation :

II.6.1. Caractérisation avant la biodégradation :

a) Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie étudie l'état de dispersion des fibres dans la matrice.

Pour effectuer l'analyse de la morphologie des différents échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque FEI CONTA 200. Vu la sensibilité du MEB, les surfaces à analyser doivent être soigneusement préparées, pour éviter justement toute bavure sur la surface à analyser. On plonge l'échantillon dans l'azote liquide puis on procède à sa fracturation.

b) Analyses thermogravimétriques (TG/DTG)

Nous avons effectué un suivi de perte de masse et réalisé des thermogrammes des différents échantillons qui ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type INSEIS STAPT 1600, piloté par un micro-ordinateur. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère interne d'azote dans un intervalle de température de 20 à 700 °C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10 °C/min.

c) L'essai de traction

Pour mesurer les propriétés mécaniques à la rupture des différents échantillons, nous avons utilisé une machine de traction universelle de type MTS, selon la norme standard ASTM D882 en maintenant la vitesse de déformation constante et égale à 2 mm/min et à température ambiante. Pour cela, nous avons découpé les échantillons sous forme d'haltères de 4mm de largeur et 45mm de longueur et une moyenne de 5 essais a été réalisée pour chaque échantillon.

II.6.2. Caractérisation durant la biodégradation :**a) Dosage des sucres :**

Pour le dosage des sucres, on prélève un volume de la suspension et on lui rajoute du DNS (Acide 3,5-dinitrosalicylique), le tout dans des tubes qu'on va plonger dans le bain marie pour que le DNS se fixe sur les sucres libérés. On laisse refroidir et on mesure les absorbances.

On dose les sucres des tubes et des flacons pour les trois échantillons.

b) Dénombrement en masse:

On effectue une série de dilutions décimales. On prélève un volume de la suspension qu'on verse dans une boîte pétri. On lui rajoute un volume de gélose nutritive en surfusion

Pour chaque dilution, on réalise deux boîtes pour pouvoir comparer.

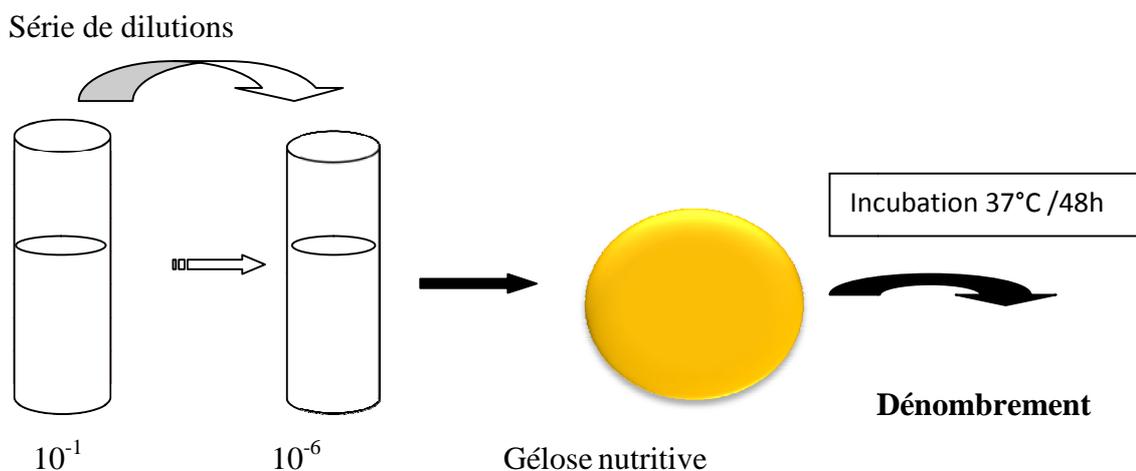
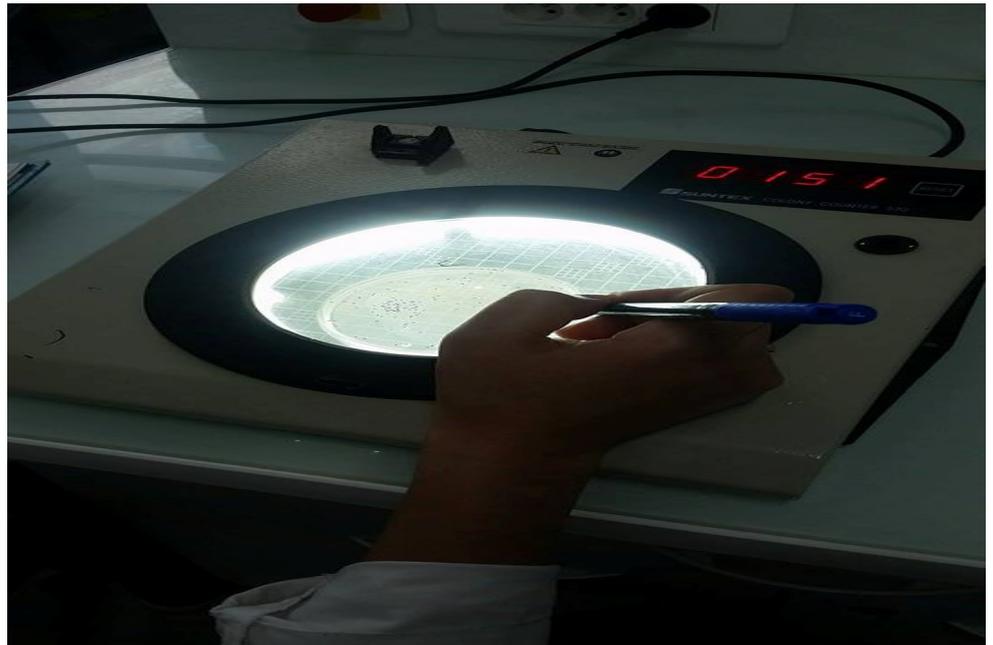


Figure II.3. Ensemencement en masse

Figure II.4. Appareil de dénombrement en masse.



c) La perte de masse :

Après chaque semaine d'incubation, on retire les échantillons de la semaine concernée à l'aide d'une pince pour éviter toute contamination, on les met dans des boîtes et on les sèche dans l'étuve. On effectue la pesée à l'aide d'une balance analytique pour les trois échantillons sachant les masses initiales.

Chapitre III : résultats et discussions

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre.

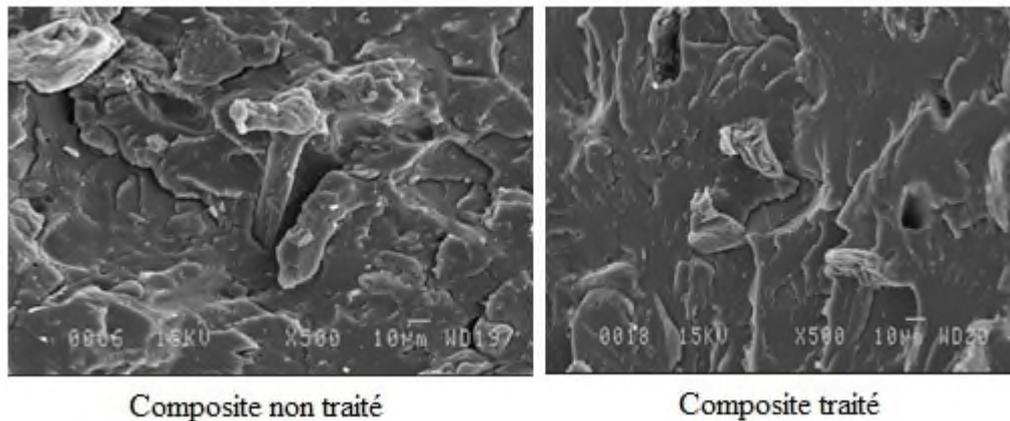
III.1. Caractérisation avant la biodégradation :**a) Microscope électronique à balayage :**

Figure III.1. Morphologie du composite

Les morphologies des surfaces fracturées des composites avec des fibres non traitées et des fibres traitées ont été étudiées par MEB.

La figure indique que la surface du composite non traité est hétérogène, elle présente des cavités et des empreintes dues à un arrachement des fibres de la matrice, preuve qu'il ya mauvaises propriétés adhésives à l'interface.

Cependant, la morphologie de surface des composites avec des fibres traitées sont revêtues par des couches de matériau de matrice qui réduisent considérablement les écarts entre elles. Les micrographies des composites traités ont clairement indiqué que le traitement de surface facilite une bonne adhérence entre la farine de grignon d'olive et la matrice. La figure montre que la farine d'huile d'olive est bien piégée par la matrice PLA.

b) Analyse thermogravimétrique :

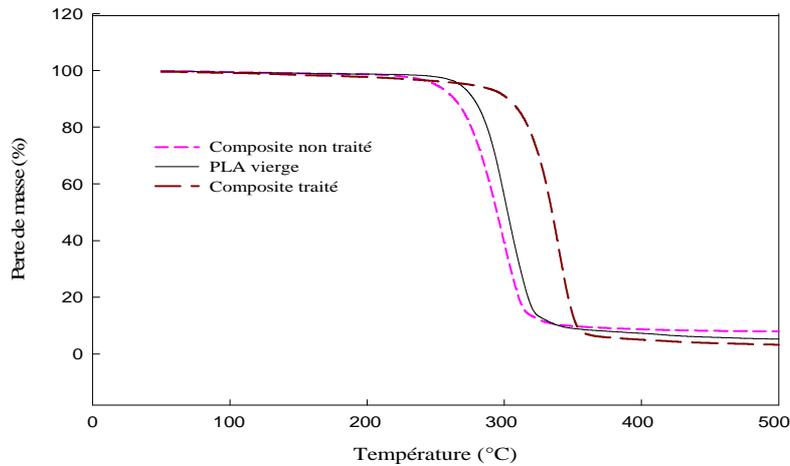


Figure III.2. Thermogramme de masse = f (température)

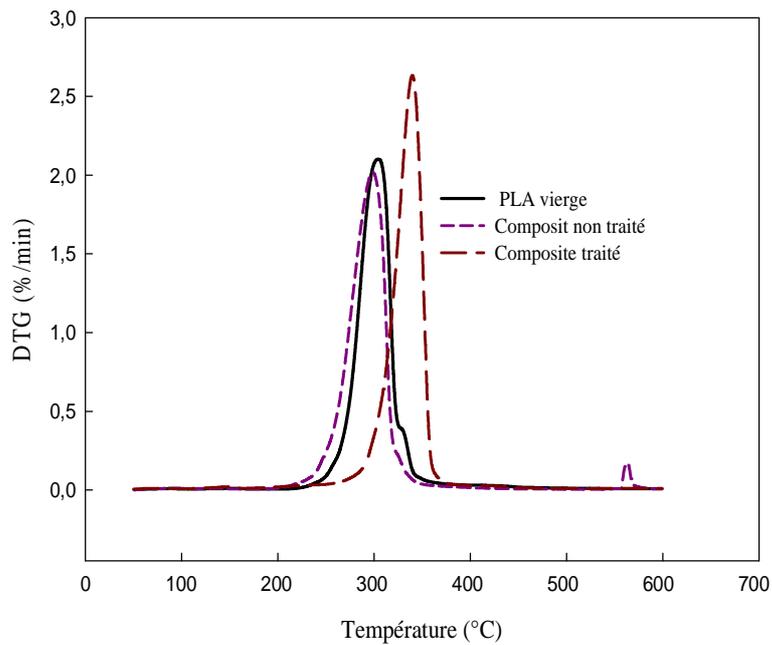


Figure III.3. thermogramme DTG = f (température)

Tableau III.1. Résultats d'analyse thermique

	T début de décomposition	T fin de décomposition	Vmax	T Vmax de décomposition	Résidu
PLA vierge	250	328	2,15	300	7
Composite traité	290	360	2,7	350	3
Composite non traité	240	325	2	290	10

La stabilité thermique des composites purs du PLA a été étudiée avec analyse thermique, et les résultats sont présentés dans les figures précédentes qui montrent également la perte de poids (DTG) par rapport aux courbes de température, qui fournit le taux auquel les différents composites se décomposent.

La dégradation thermique du PLA se manifeste complètement en une seule étape et se produit à 328 ° C. Les composites à fibres non traitées présentent une température de dégradation plus faible que celle du PLA. Cela pourrait être dû à l'incorporation de la farine d'olive dans la matrice PLA. La température de dégradation thermique du composite avec traitement de surface augmente par rapport à celle du composite sans traitement de surface. La liaison chimique entre la matrice PLA et la farine d'huile d'olive pourrait améliorer l'adhérence interfaciale et la température de dégradation thermique augmente par conséquent.

c) Essai de traction :

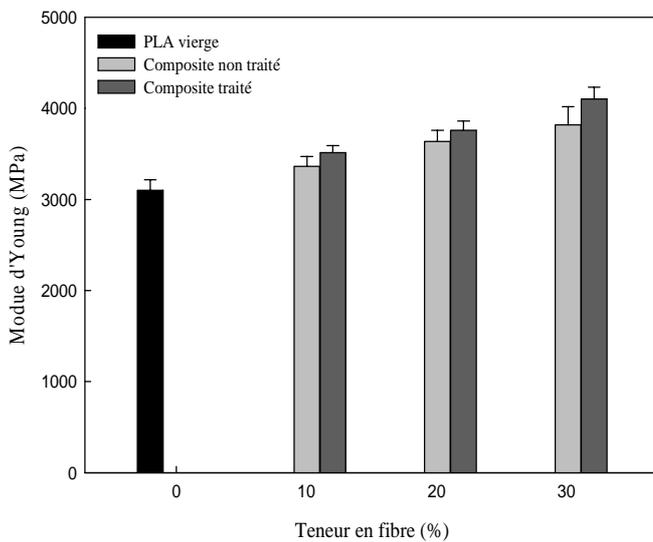


Figure III.4. Effets du traitement chimique sur le module d'Young

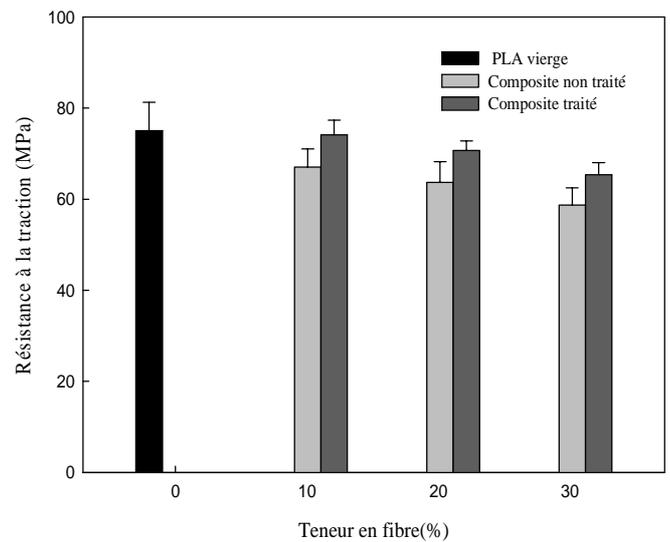


Figure III.5. Effets du traitement chimique sur la résistance à la traction

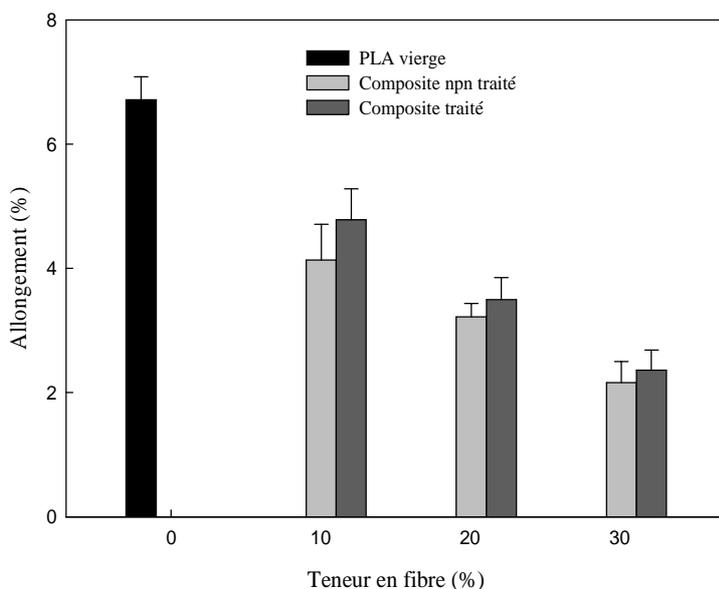


Figure III.6. Effets du traitement chimique sur l'allongement

Les effets du traitement chimique sur la résistance à la traction, le module de Young et l'allongement à la rupture des bicomposites modifiés chimiquement sont donnés dans les figures précédentes.

Avec l'ajout de farine d'olive, le module de Young a été légèrement augmenté en raison de la rigidité élevée de la farine d'olive elle-même. Bien que la résistance à la traction finale, l'allongement à la rupture aie diminué de façon évidente, cela s'explique principalement par la mauvaise dispersion de la farine d'olive et par une interaction interfaciale médiocre entre la masse et la matrice.

On observe que la modification des fibres a amélioré la résistance à la traction des composites. L'amélioration de la résistance à la traction peut être attribuée à l'adhérence améliorée entre la fibre et la matrice sur la modification chimique de la fibre.

Selon Agrawal et al.[40] les traitements chimiques ont un effet durable sur le comportement mécanique des fibres naturelles, en particulier sur la rigidité des fibres.

III.2. Caractérisation durant la biodégradation :

a) **Dosage des sucres** : pour $\lambda = 540\text{nm}$

a-1) **Flacons** :

Tableau III.2. Dosage des sucres libérés dans les flacons

	T₁	PLA vierge	T₂	PLA/FGO traitée	T₃	PLA/FGO non traitée
Semaine 1	0.165	0.098	0.173	0.080	0.115	0.080
Semaine 2	0.235	0.145	0.161	0.278	0.173	0.128
Semaine 3	0.406	0	0.400	0.015	0.317	0.056
Semaine 4	/	/	/	/	/	/
Semaine 5	0.236	0.248	0.305	0.260	0.295	0.326
Semaine 6	0.393	0.471	0.259	0.336	0.239	0.462

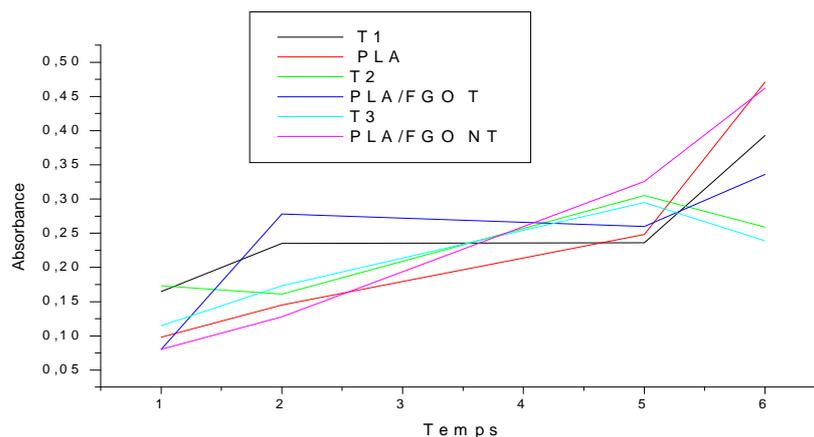


Figure III.7. Résultats du dosage des sucres libérés dans les flacons.

a-2) Tubes :

Tableau III.3. Dosage des sucres libérés dans les tubes :

	T₁	PLA vierge	T₂	PLA/FGO traitée	T₃	PLA/FGO non traitée
Semaine 1	/	/	/	/	/	/
Semaine 2	0.230	0.012	0.238	0.030	0.284	0.025
Semaine 3	0.253	0.003	0.185	0.006	0.176	0.086
Semaine 4	/	/	/	/	/	/
Semaine 5	0.444	0.309	0.331	0.383	0.331	0.349
Semaine 6	0.312	0.414	0.350	0.484	0.363	0.360

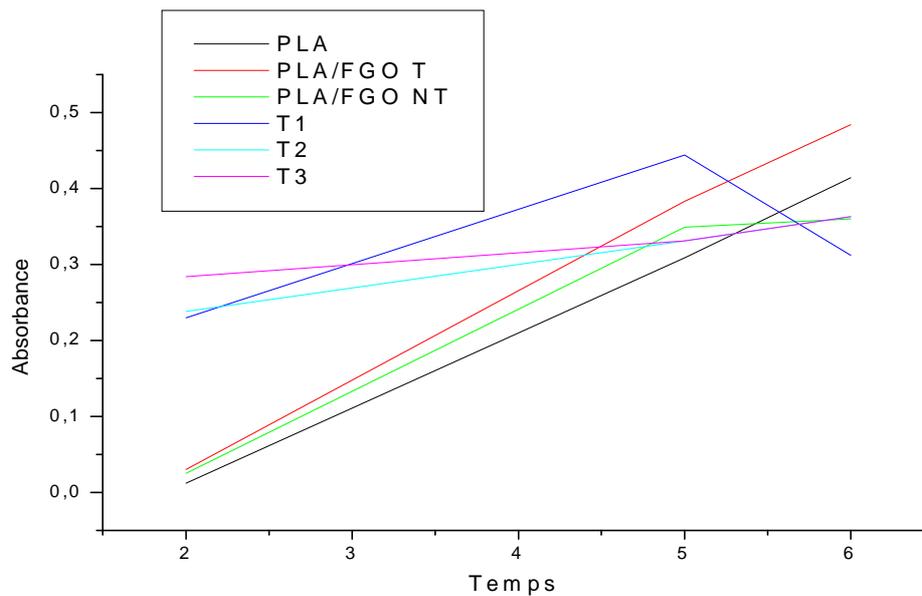


Figure III.8. Résultats du dosage des sucres libérés dans les tubes.

D'après ces résultats, on constate que le PLA vierge, étant naturellement biodégradable, se dégrade en l'absence de la souche vue que les sucres réducteurs libérés dans les flacons témoins sont en croissance. Cependant, il se dégrade plus facilement en présence de la bactérie.

Les composites se dégradent en présence de bactérie d'après les résultats obtenus. On conclue que l'ajout de la fibre améliore la biodégradation des composites.

b) Dénombrement en masse :

b-1) PLA vierge

Tableau III.4. Résultats du dénombrement en masse du PLA vierge

	10^{-2}		10^{-3}		10^{-4}		10^{-5}		10^{-6}	
	2	3	1	0	0	0	/	/	/	/
Semaine 1	2	3	1	0	0	0	/	/	/	/
Semaine 2	IND	IND	IND	IND	69	53	/	/	/	/
Semaine 3	IND	IND	IND	IND	IND	IND	108	124	37	43
Semaine 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Semaine 5	IND	IND	IND	IND	IND	IND	111	141	45	73
Semaine 6	IND	IND	IND	IND	IND	IND	131	142	67	56

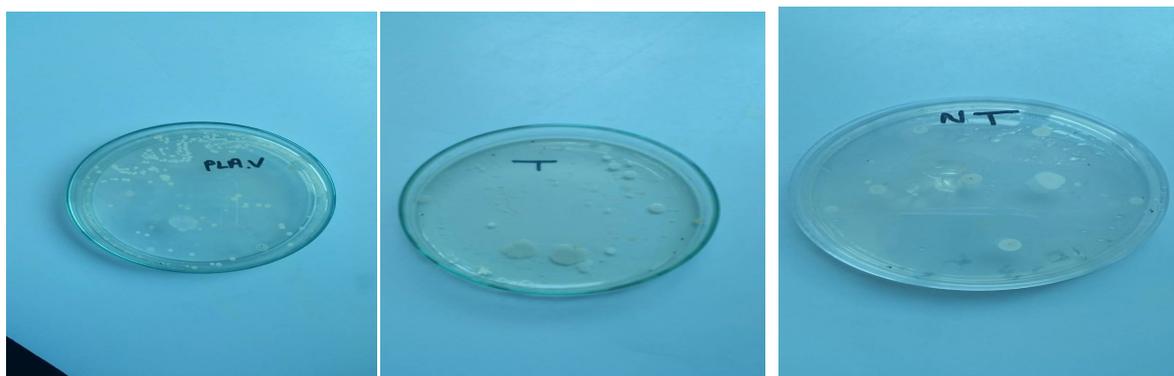
b-2) PLA/FGO traitée

Tableau III.5. Résultats du dénombrement en masse du PLA/FGO traitée

	10^{-2}		10^{-3}		10^{-4}		10^{-5}		10^{-6}	
Semaine 1	53	44	13	8	1	1	/	/	/	/
Semaine 2	IND	IND	IND	IND	46	13	/	/	/	/
Semaine 3	/	/	83	94	13	14	8	7	5	9
Semaine 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Semaine 5	IND	IND	IND	IND	IND	IND	128	149	5	7
Semaine 6	IND	IND	IND	IND	IND	IND	IND	IND	84	53

b-3) PLA/FGO non traitée**Tableau III.6.** Résultats du dénombrement en masse du PLA/FGO non traitée

	10^{-2}		10^{-3}		10^{-4}		10^{-5}		10^{-6}	
Semaine 1	38	34	6	7	0	0	/	/	/	/
Semaine 2	IND	IND	151	117	10	16	/	/	/	/
Semaine 3	IND	IND	IND	IND	110	115	50	71	18	32
Semaine 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Semaine 5	IND	IND	IND	IND	IND	IND	25	26	17	20
Semaine 6	IND	IND	IND	IND	IND	IND	IND	IND	5	12



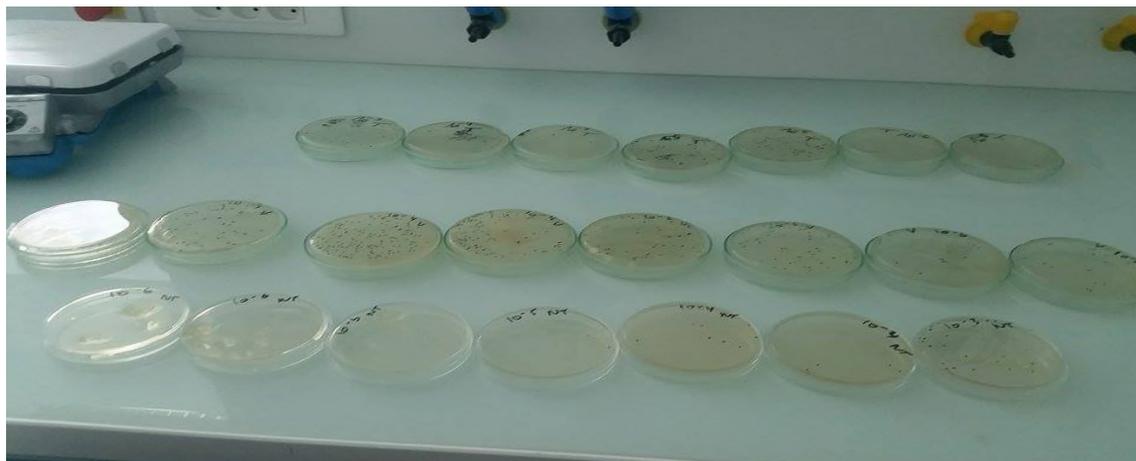


Figure III.9. Dénombrement en masse.

Le dénombrement en masse effectué chaque semaine nous a montré que la souche était en pleine croissance durant l'incubation. Ce qui veut dire qu'elle est entrain de se nourrir du matériau. Autrement dit, notre matériau est entrain de se biodégrader.

c) Perte de masse :

c-1) Flacons :

$$T1_i = 0.13g \quad T1_f = 0.12g$$

$$T2_i = 0.28g \quad T2_f = 0.27g$$

$$T3_i = 0.22g \quad T3_f = 0.22g$$

Tableau III.7. Résultats de pesée pour les flacons

	PLA vierge (g)		PLA/FGO traitée (g)		PLA/FGO non traitée (g)	
	m _{initiale}	m _{finale}	m _{initiale}	m _{finale}	m _{initiale}	m _{finale}
Semaine 1	0.14	0.14	0.28	0.28	0.27	0.27
Semaine 2	0.15	0.15	0.25	0.25	0.29	0.29
Semaine 3	/	/	/	/	/	/
Semaine 4	/	/	/	/	/	/
Semaine 5	0.14	0.13	0.24	0.21	0.23	0.23
Semaine 6	0.12	0.10	0.22	0.19	0.21	0.20

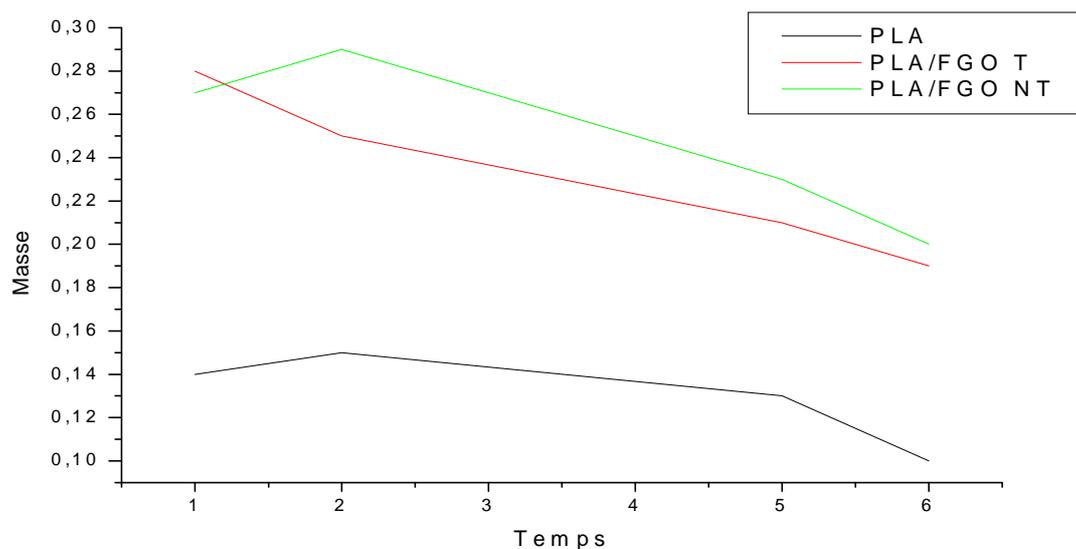


Figure III.10. Perte de masse pour les flacons.

c-2) Tubes :

$$T1_i = 0.03g \quad T1_f = 0.02g$$

$$T2_i = 0.03g \quad T2_f = 0.02g$$

$$T3_i = 0.05g \quad T3_f = 0.05$$

Tableau III.8. Résultats de pesée pour les tubes

	PLA vierge (g)		PLA/FGO traitée (g)		PLA/FGO non traitée (g)	
	m _{initiale}	m _{finale}	m _{initiale}	m _{finale}	m _{initiale}	m _{finale}
Semaine 1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
Semaine 2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
Semaine 3	/	/	/	/	/	/
Semaine 4	/	/	/	/	/	/
Semaine 5	0.05	0.03	0.02	0.01	0.05	0.04
Semaine 6	0.05	0.03	0.03	0.006	0.05	0.04

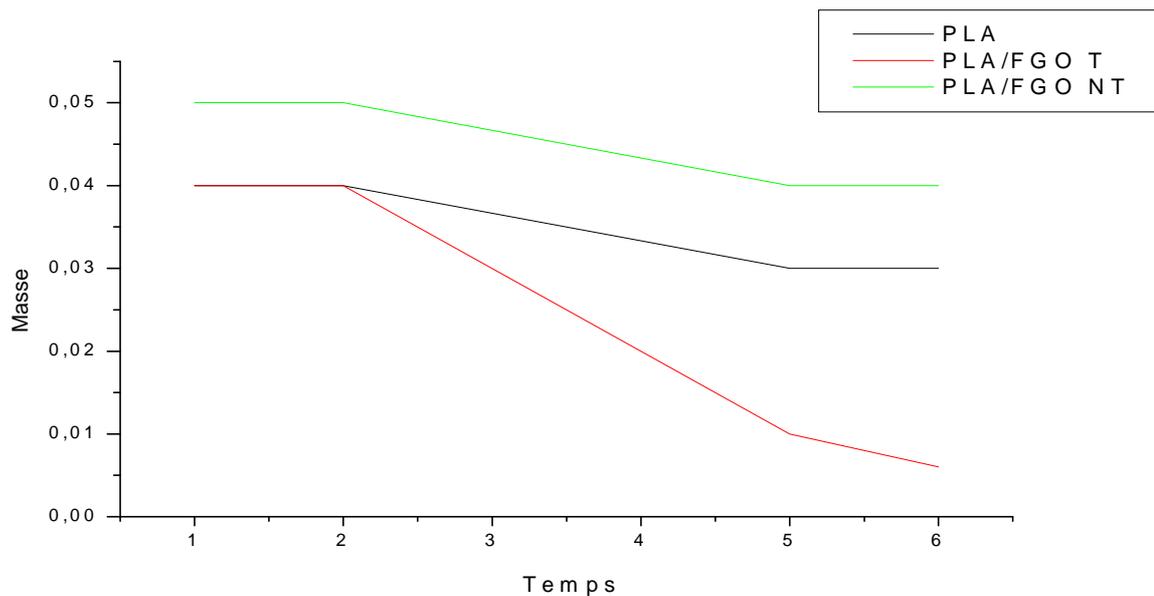


Figure III.11. Perte de masse pour les tubes.

D'après les résultats obtenus de la pesée des échantillons, nous avons constaté que même le polymère vierge avait tendance à se biodégrader étant donné qu'il est naturellement biodégradable.

Mais la biodégradation en présence de la souche est nettement plus facile pour le PLA ainsi que le composite.

On peut dire que l'addition de renfort naturel améliore et accélère la biodégradation.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'intérêt grandissant pour la préservation de notre environnement pousse à chercher des solutions pour élaborer des matériaux moins impactants. Ainsi le développement de biocomposites élaborés avec des ressources renouvelables, recyclables et biocompostables en fin de vie paraît une alternative intéressante. Le développement de ces matériaux est récent et peu d'étude concernant l'interface fibre/matrice sont disponibles alors que cette zone influence fortement les matériaux composites.

La biodégradation du PLA, du PLA/FGO traité et non traité à l'aide d'une bactérie BS. a été évaluée. Les résultats ont montré que la bactérie a dégradé à la fois le PLA et le composite modifié et non modifié. Cette dégradation a été confirmée par libération de sucres réducteurs ainsi qu'une perte de poids croissante de la matrice PLA et du composite. La cause la plus probable de cette perte a été la biodégradation par *Bacillus* sp.

Le poids moléculaire du PLA a diminué de manière monotone avec augmentation du temps d'incubation en l'absence de B.S. mais a diminué plus rapidement en présence de la souche.

Cependant, les résultats ont indiqué clairement que le composite semblait être dégradé plus facilement et que l'addition de la farine de grignon d'olive améliore la biodégradabilité du composite.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] N.MOKRANI, *Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/Chitosane*, mémoire de magister.UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, , 2013.
- [2] H.L.BOUDJEMA, *Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables*, Thèse de doctorat.UNIVERSITE D'ORAN 2, 2016.
- [3] M.GARIN, *Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly (butylène succinate)s linéaire et branché*, Thèse de doctorat. Université de Reims CHAMPAGNE-ARDENNE, 2012
- [4] D.RUTOT, P.DUBOIS, *Les (bio)polymères biodégradables, l'enjeu de demain ?* chimie nouvelle n°86, 2014 pp : 66-75
- [5] M.HERNANDEZ AVILA, *Etude de mélanges ternaires epoxy/PMMA/Montmorillonite, Elaboration contrôle de la morphologie et des propriétés*. Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées LYON, 2007.
- [6] A.SANDALI, N.RABHI. *Comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des fibres naturelles*, mémoire de master, université Kasdi Marbah de Ouargla, 2013.
- [7] L.GORNET, *Généralités sur les matériaux composites*. cel-00470296, version 1 - 6 Apr 2010.
- [8] S.HUGUET, *Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère*. Thèse de doctorat. Institut National Des Sciences Appliquées de LYON, 2002.
- [9] P. MAMANO, D.CHIONNA, I.ANGUILLESI, Z.KULINKSI, E.PIORKOWSKA. *Functionalization, compatibilization and properties of polypropylène composite with hemp fibres*, composites science and technology, 66, 2218-2230, 2006.
- [10] S.KRIM, *Etude et caractérisation des matériaux composites à base de polypropylène chargé avec la farine de grignon d'olive*. Mémoire de Magister. Université A.MIRA BEJAIA, 2009.
- [11] R.A.GARCIA, *Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitement physicochimique*. Faculté de foresterie et de géomatique. Université LAVAL QUEBEC, 2005.
- [12] J.F.KENNEDY, GO.PHILLIPS, D.J.WEDLOCK and P.A. WILLIAMS, *Cellulose and its derivatives*, NEW YORK ELLIS HORWOOD, 1985.

Références bibliographiques

- [13] B.MONTTIES, Les polymères végétaux, polymères parietaux. Edition GAUTHIER-VILLARDS. PARIS, 66, 1980.
- [14] D.SEDAN, Etude des interactions physicochimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE LIMOGES, 2007.
- [15] www.pluscomposites.eu) *Les composites des matériaux d'avenir*, p.1-10
- [16] G.TARALAS, M.G.KONTOMINAS, *pyrolysis of solide residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production*, J.Anal.Appl.Pyrolysis, 76, 109-116, 2006.
- [17] Conseil Oléicole International (COI) & Commission Européenne Agricole et développement rural, huile d'olives (2015-2016).
- [18] E. TSAGARIKI, N.HARRIS, Lazarides et konstantinos BP. Olives mill waste water treatment, Utilisation of By-Products and treatment of waste in the Food Industry, 2007, 3 : 133-157.
- [19] A.NEFZAOUI. *Valorisation des sous-produits de l'olivier*. Options méditerranéennes. Série A. Séminaires Méditerranéens, 1991 : 16 : 101-108.
- [20] A.NEFZAOUI. *Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits*, séminaire sur l'économie de l'olivier. TUNIS, 20-22 Janvier 1987. Science et technique, Olivae n°19.
- [21] CM.GALANAKIS. *Olive fruit dietary fiber : components, recovery ans applications*. Trends Food Sci.Tech, 2011 ; 22 : 175-184.
- [22] A.DUFRESNE, D.DUPEYRE, M.PAILLET, *Lignocellulosic flour-reinforced poly (hydroxybutyrate-covalerate) composites*. J.Appl.Polym.Sci. 2003 ; 87 : 1302-1315.
- [23] European-bioplastics, "*Global production capacities of bioplastics*," 2014.
- [24] K. S. ANDERSON, K. M. SCHRECK, and M. A. HILLMYER, "*Toughening Polylactide*," Polymer Reviews, 48, 85–108, 2008
- [25] L. SHEN, J. HAUFE, M. PATEL, *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics* ; PRO-BIP 2009, Utrecht University, 2009.
- [26] W. H. CAROTHERS, G. L. DOROUGH, and F. J. VAN NATTA, "*Studies of polymerization and ring formation - The reversible polymerization of six-membered cyclic esters.*," J. Am. Chem. Soc., 54, 2, 761–772, 1932.
- [27] F. FAURE, V. GAGNAUX, H. BAECHE, V. NEUHAUS, and L. De ALENCASTRO, Bulletin de l'ARPEA - *Microplastiques sur les plages et la surfaces du Léman*, 49, 257, 15–18, 2013.

Références bibliographiques

- [28] 28 S.Gaudin. *Etude de la durabilité photo chimique de composites bois-polymères biodégradables*. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008. Français.
- [29] D. GARLOTTA, “A Literature Review of Poly(Lactic Acid),” *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2, 63–84, 2001.
- [30] D. K. A. BARNES, “Biodiversity: Invasions by marine life on plastic debris,” *Nature*, 416, 808–809, 2002.
- [31] J. LUNT and J. BONE: *Properties and dyeability of fibers and fabrics produced from polylactide (PLA) polymers*, AATCC Rev., 1 (2001) 20-23.
- [32] L. M. RIOS, C. MOORE, and P. R. JONES, “Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment,” *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1230–1237, 2007.
- [33] A. P. GUPTA and V. KUMAR, “New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique,” *European Polymer Journal*, 43, 4053–4074, 2007.
- [34] D. WYART, “Les polymères biodégradables. ” *Techniques de l’Ingénieur*,” AM3579, 2007
- [35] G. KALE, R. AURAS, and S. P. SINGH, “Comparison of the degradability of poly (lactide) packages in composting and ambient exposure conditions,” *Packaging Technology and Science*, 20, 49–70, 2007.
- [36] http://www.futerro.com/frproducts_pla.html
- [37] http://www.ides.com/generics/PLA/PLA_overview.htm
- [38] C.BASTIOLI. Handbook of biodegradable polymers. Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom (2005).
- [39] D.LOPEZ, H. VLAMAKIS & KOLTER R Generation of multiple cell types in *Bacillus subtilis*. *FEMS Microbiology Reviews*. Jan 2009).
- [40] Agrawal R, Saxena NS, Sharma KB, Thomas S, Sreekala MS. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites. *Mater SciEng* 2000; 277:77–82.

Résumé

Dans ce travail, le poly acide lactique a été mélangé avec la farine de grignon d'olive afin d'améliorer la biodégradabilité du composite. Ce mélange étant incompatible, un traitement chimique a été effectué afin d'améliorer les interactions entre la matrice et le renfort. Le composite a été soumis à diverses méthodes de caractérisation (MEB, ATG, DTG et mécaniques). La biodégradabilité des différents composites a été estimée en utilisant une bactérie de *Bacillus subtilis*.

Les résultats obtenus confirment la capacité du renfort à améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de la matrice.

Les tests biologiques montrent que le composite traité est plus susceptible à la biodégradation que le PLA seul.

Abstract

In this work, the poly lactic acid was mixed with the olive-pomace flour in order to improve the biodegradability of the composite. This mixture being incompatible, a chemical treatment was carried out in order to improve the interactions between the matrix and the reinforcement. The composite was subjected to various characterization methods (SEM, ATG, DTG and mechanical). The biodegradability of the different composites was estimated using a *Bacillus subtilis* bacterium.

The results obtained confirm the ability of the reinforcement to improve the mechanical and thermal properties of the matrix.

Biological tests show that the treated composite is more susceptible to biodegradation than PLA alone.