

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  
En vue de l'obtention du diplôme de

## **Master**

En Génie des Procédés

Option :

Génie de polymères

### *Thème*

**Etude de la biodégradation des composites polyéthylènes haut  
densité /Farine de grignons d'olive (PEHD/FGO) dans un milieu  
compost**

Présenté par : BENIKHELEF Linda

Soutenu devant le jury composé de :

Noms et Prénoms	Grade	
Mr. BAOUZ Toufik	MCA	Président
Mr. HABI Abderrahmane	Professeur	Examineur
Mme. IHAMOUCHE Chadia	MCB	Promotrice
Mme. HAMMADACHE Hassiba	Doctorante	Co-promotrice

Année Universitaire : 2019/2020

## Remerciements

*Louange à dieu le tout puissant, le miséricordieux, qui nous a donné le courage, la Santé et la patience pour réaliser ce travail.*

*Je remercie ma promotrice **Mme IHAMOUCHE** pour sa disponibilité et pour m'avoir guidé et soutenu au long de ce travail. Sans oublier ma Co-promotrice **Mme HAMMADACHE**.*

*Nous remercions également de présider le jury et l'examineur d'avoir acceptés de présider et d'examiner notre travail.*

*Mes remerciements s'adressent ensuite à toutes personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail en créant une certaine ambiance qui nous a fait oublier la fatigue et renouveler le souffle à chaque fois.*

*Mes remerciements les plus distingués vont à l'égard de tous mes enseignants ainsi qu'à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*À mes parents qui ont sacrifiés pour moi, pour tous leurs soutiens qu'ils m'ont toujours témoigné et leur dévouement pour que je réussisse dans mes études et ma vie, je ne les remercierai jamais assez ;*

*À mon cher mari Billal qui m'a encouragé et qui m'a motivé durant toutes mes années d'études, que Dieu te garde pour nous.*

*À mon cher grand-père que Dieu lui accorde une longue vie*

*À ma belle-mère*

*À mon beau père*

*À mes chers enfants : Imene et Amir je vous aime beaucoup.*

*À mes frères : Anis et Massi.*

*À ma chère sœur Hassiba et toute sa famille.*

*À mes chères belles sœurs : Djamilia, Sabrina, Bahdja, Kenza et Karima.*

*À ma tante Hakima et sa famille et mes oncles et leurs familles.*

*À tous mes cousines et mes cousins.*

*À toutes mes chères copines*

## Sommaire

Liste des figures .....	i
Liste des Tableau .....	iii
Liste des abréviations .....	iv
Introduction générale .....	1

### Chapitre I : Notions de base sur les polymères

I.1 Introduction générale .....	3
I.2. Définition d'un polymère .....	3
I.3. Classification des de polymères .....	3
I.3.1. Selon l'origine .....	3
a). <i>Polymères naturels</i> .....	3
b). <i>Polymères artificiels</i> .....	3
c). <i>Polymères synthétiques</i> .....	3
I.3.2. Selon l'architecture .....	4
I.3.3. Selon la structure chimique .....	4
a). Homopolymères .....	4
b). Copolymères .....	4
I.3.4. Selon leur comportement thermique .....	5
a). Thermoplastiques .....	5
b). Thermodurcissables .....	5
c). Elastomères .....	5
I.3.5. Selon l'état physique .....	5
a). Etat amorphe .....	6
b). Etat cristallin .....	6
c). Etat semi cristallin .....	6
I.3.6. Selon le mode de Synthèse .....	7
a). réactions de polymérisation en chaîne (polyaddition) .....	7
b). réactions de polymérisation par étape (polycondensation).....	7

I.4. Polyéthylène .....	7
I.4.1. Polyéthylène à haute densité .....	8
a). Synthèse du PEHD .....	8
b). Propriétés du PEHD .....	8
c). Avantage, inconvénients et application du PEHD .....	8

## **Chapitre II : Généralités sur les fibres lignocellulosiques**

II.1. Fibres lignocellulosique .....	11
II.1.1. Composition chimique .....	11
II.1.2. Grignon d'olive.....	14
a). Estimation des quantités de sous-produits obtenues (grignons d'olive) .....	15
b). Composition chimique des grignons .....	15
c). Valorisation des grignons d'olives .....	16

## **Chapitre III : La biodégradation en milieu compost**

III.1. Introduction .....	18
III.2. Définitions .....	18
III.2.1. La biodégradation .....	18
III.2.2. Compostabilité .....	18
III.3. Paramètres influençant sur la biodégradation .....	19
III.3.1. Paramètres microbiologiques du milieu .....	19
a). Micro-organismes .....	19
b). Enzymes .....	21
III.3.2. Paramètres physico-chimiques du milieu .....	21
a). Aération .....	21
b). Température .....	22
c). Humidité .....	22

III.3.3. Structure et propriétés du polymère .....	22
a). Taux de cristallinité .....	22
b). Surface de contact .....	22
c). Caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau.....	22
d). Masse molaire .....	23
III.4. Etapes de la biodégradation .....	23
III.4.1. Fragmentation .....	23
III.4.2. Bioassimilation .....	23
III.4.3. Minéralisation .....	23
III.5. Mécanisme de dégradation .....	24
III.5.1. Hydrolyse biologique .....	24
III.5.2. Oxydation biologique .....	24
III.6. Mesure de l'indice de biodégradabilité .....	25
III.7. Evaluation de la biodégradabilité des polymères .....	25
III.8. Biodégradation en milieu compost .....	26
III.8.1. Types du compost .....	26
a). Compost jeune .....	26
b). Compost mûr.....	26
III.8.2. Processus de compostage.....	27
a). Fermentation .....	27
b). Maturation .....	28
III.9. Normes sur la de biodégradation des plastiques .....	29

## **Chapitre IV : Initiation à la lecture et à la compréhension d'un article scientifique**

Article 1 : .....	31
Article2 : .....	31
Article 3 : .....	32
Article 4 : .....	33
Article 5 : .....	34
I. Biodégradation dans l'environnement de compostage .....	35
II. Caractérisation des composites .....	36

a). Test de traction ;.....	36
b). Mesure rhéologique ... ..	36
c). Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	37
d). Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	37
e). Dosage des microbes dans le lit de compostage.....	37
III. Résultats et discussion .....	37
III.1.Caractérisation des matériaux PEBDLm et PEBDLm/L.....	37
a). Test de traction.....	37
b). Caractérisation rhéologique .....	38
c). Analyse structurale par IRTF .....	39
III.2. Etude de la biodégradation .....	41
a). Perte de poids .....	41
b). IERTF des composites après compostage .....	41
c). Analyse morphologique par MEB .....	42
d). Test de traction .....	43
e). La viscosité .....	44
f). Observations microbiologiques.....	45
IV. Conclusion.....	46
Conclusion .....	47
Références bibliographiques.....	

## Liste des figures

<b>Figure I. 1:</b> Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.....	4
<b>Figure I. 2:</b> Types des homopolymères.....	4
<b>Figure I.3:</b> Types des copolymères.....	5
<b>Figure I. 4:</b> Classification des polymères selon le comportement thermique.....	6
<b>Figure I. 6:</b> La structure chimique de polyéthylène .....	6
<b>Figure I. 5:</b> Représentation de l'état amorphe et semi-cristalline .....	6
<b>Figure I. 6:</b> La structure chimique de polyéthylène .....	8
<b>Figure II. 1:</b> Structure d'une fibre lignocellulosique.....	12
<b>Figure II. 2:</b> Structure chimique de la cellulose.....	13
<b>Figure II. 3:</b> Structure chimique de hémicellulose.....	13
<b>Figure II. 4:</b> Structure chimique de la lignine .....	14
<b>Figure II. 5:</b> Répartition des zones géographique de l'oléiculture algérienne.....	14
<b>Figure II. 6:</b> Les rejets des grignons d'olives.....	15
<b>Figure III. 1:</b> Processus de formation du compost .....	19
<b>Figure III. 2:</b> Les champignons à l'échelle microscopique .....	20
<b>Figure III. 3:</b> Les différentes morphologies des bactéries.....	21
<b>Figure III. 4:</b> Edifice tridimensionnel d'une enzyme .....	21
<b>Figure III. 5:</b> Mode d'action d'un enzyme .....	22
<b>Figure III. 6:</b> Mécanisme général de biodégradation .....	23
<b>Figure III. 7:</b> Courbe théorique d'évolution de la température au cours du compostage .....	24
<b>Figure IV.1 :</b> Structure chimique du lactose .....	34
<b>Figure IV.2 :</b> Schéma explicatif de test de biodégradation .....	35
<b>Figure IV.3 :</b> Evolution de la résistance et de la déformation à la rupture des PEBDLm pur et PEBDLm/L .....	38
<b>Figure IV.4 :</b> Le comportement rhéologiques des PEBDLm pur et PEBDLm/L .....	39



---

<b>Figure IV.5 :</b> Spectre IRTF (a) : PEBDLm pur (b) : Lactose .....	40
<b>Figure IV.6 :</b> Spectre IRTF des composites PEBDLm/L (a) : 10wt.% (b) : 20wt.%(c) : 30wt.% (d) : 40wt.%.....	40
<b>Figure IV.7 :</b> Pertes de poids des biocomposites PEBDLm/L .....	41
<b>Figure IV.8 :</b> L'influence de la biodégradation sur les spectres IRTF du PEBDLm / L 40 wt%(a) : avant (b) : après 4 mois dans le compost.....	42
<b>Figure IV.9 :</b> Microgramme MEB. (a) : de PEBDLm pur, (b) : PEBDLm/ L 40% en poids avant compostage (c) PEBDLm / L 40% après 4 mois de compostage .....	43
<b>Figure IV.10 :</b> Les changements dans les propriétés de traction des composites PEBDLm / L.....	44
<b>Figure IV.11 :</b> Présence microbienne dans le compost avant le test et après 4 mois de biodégradation pour le composite PEBDLm / L à 40% en poids.....	46

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau 1:</b> Différentes Propriétés mécaniques du PEHD .....	9
<b>Tableau 2 :</b> Les avantages et les inconvénients du PEHD et ses applications .....	10
<b>Tableau 3 :</b> La teneur en cellulose de quelques espèces végétales.....	11
<b>Tableau 4:</b> La Composition chimique de grignons d'olives dans la littérature .....	16
<b>Tableau 5 :</b> Formulations et codes utilisés .....	35
<b>Tableau 6 :</b> Composition du compost .....	36
<b>Tableau 7 :</b> Les valeurs de diminution de la viscosité après différentes période de compostage.....	45

## Liste des abréviations

PE	Polyéthylène
PEHD	Polyéthylène haut densité
CEN	Comité Européen de Normalisation
PEMD	Polyéthylène moyenne densité
PEBD	Polyéthylène basse densité
$T_f$ (°C)	Température de fusion
$\chi_c$ (%)	Taux de cristallinité
GO	Grignons d'olive
FGO	Farine de grignons d'olive
ISO	International Standards Organisation
ASTM	American Society for Testing and Materials
PEBDLm	Polyéthylène linéaire basse densité métallocène
L	Lactose
$\eta$	Viscosité
$\delta$	La résistance a la traction
$\epsilon$	La déformation a la rupture
$D_w$	Pourcentage de diminution de masse
$D_\eta$	Le pourcentage de diminution de la viscosité complexe
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Macroscopique électronique a balayage

## ***Introduction Générale***

Depuis leur apparition, les matériaux plastiques ont connu un essor très rapide, touchant à divers secteurs d'activités industrielles. Mais le développement des technologies modernes et devant l'augmentation de la sensibilisation à préserver l'environnement et la santé publique, une nouvelle génération de matériaux est apparue. Cette dernière appelée composite à renfort végétales, devient de plus en plus attrayante en raison de leur faible coût, leur recyclabilité ainsi que leur caractère écologique [1]. Un matériau composite est par définition une combinaison de deux ou plusieurs constituants à structures différentes permettant l'obtention d'un certain nombre de propriétés supérieures à celles de chacun pris individuellement, constitué d'un renfort et d'une matrice polymère [2].

Parmi les polymères thermoplastiques utilisés dans le domaine des composites, on trouve le polyéthylène à haute densité (PEHD), qui appartient à la famille des polyoléfines et qui a su s'imposer dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés intrinsèques qui sont sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication [3]. Toutefois, plusieurs critiques leur sont faites. En effet, les matières plastiques soulèvent des problèmes liés à l'environnement, à la santé, ainsi qu'à la gestion des matières résiduelles. Leur persistance dans l'environnement a un impact notable sur la faune et sur la gestion en fin de vie de ces matières. Cependant, l'idée d'associer aux thermoplastiques des renforts végétaux telle que la farine de grignon d'olive au sein d'un même solide, aboutie à des matériaux composites biodégradables. Leur potentiel en termes de gain mécanique et environnemental est indéniable même si leur sensibilité à l'humidité reste un verrou [4].

Le grignon d'olive l'une des ressources naturelles, est un sous produit des rejets des différentes huileries. Chaque année, des milliers de tonnes de ce produit sont incinérés ou carrément rejetés dans la nature [5]. La valorisation de ce déchet dans l'élaboration d'un matériau composite à base du PEHD contribuerait à limiter l'impact de cette industrie sur l'environnement. Aujourd'hui il est primordial de s'assurer de l'innocuité de ces nouveaux matériaux et notamment du respect des critères de biodégradabilité et d'écotoxicité. Ces produits bénéficient depuis longtemps d'un cadre réglementaire au niveau mondial, s'appuyant sur des méthodes de mesure reconnues [6]. Ainsi on dénombre actuellement une vingtaine de normes (européennes et internationales - ISO 20200, 2004) concernant la

biodégradabilité des matériaux, selon le milieu de dégradation (eaux douces, mer, sols, compost) et selon le matériau (textile, emballage, plastique, lubrifiant, détergents, médical).

Compte tenu de la nécessité de prévoir la durabilité de ce type de matériaux. Cette étude a été entreprise dans l'objectif d'étudier la biodégradation des composites PEHD/FGO dans un milieu compost.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres : *Le premier chapitre* dresse une synthèse bibliographique traitant essentiellement les polymères notamment le polyéthylène à haute densité, méthode de fabrication, propriétés et le domaine d'applications. Dans *le deuxième chapitre* quelques généralités sur les matériaux lignocellulosiques notamment les grignons d'olive. Les concepts de biodégradation et de biodégradabilité des matières plastiques seront abordés dans *le troisième chapitre*. En raison des conditions sanitaires (covid'19) que traverse le monde en générale et notre pays en particulier, on n'a pas pu faire de partie expérimentale propre à notre étude. Donc *le dernier chapitre* sera consacré à l'initiation à la lecture et à la compréhension des articles scientifiques, en mettant l'accent sur quelques résultats des auteurs de ces articles scientifiques. Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion ainsi que quelques perspectives.

## Chapitre I : Notions de base sur les polymères

### I.1 Introduction

De part leurs bonnes propriétés mécaniques, leurs faibles coûts, leurs facilités de mise en oeuvre et leurs souplesse. L'industrie plastique est parmi les plus importantes activités industrielles chimiques en termes de qualité et de diversité des secteurs d'application [7]. Aujourd'hui, les matières plastiques occupent une partie importante de notre quotidien. Voiture, ordinateurs, biberons, téléphones, vêtements, accessoires, emballages ; aucun aspect de la société n'a été épargné par les plastiques. Ils sont aujourd'hui la troisième composante des sciences des matériaux avec les métaux et les céramiques[8].

### I.2. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule organique formée d'un assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives appelés monomère (unité ou motif). Le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère est appelé degré de polymérisation. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne [9].

### I.3. Classification des de polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

#### I.3.1. Selon l'origine [10].

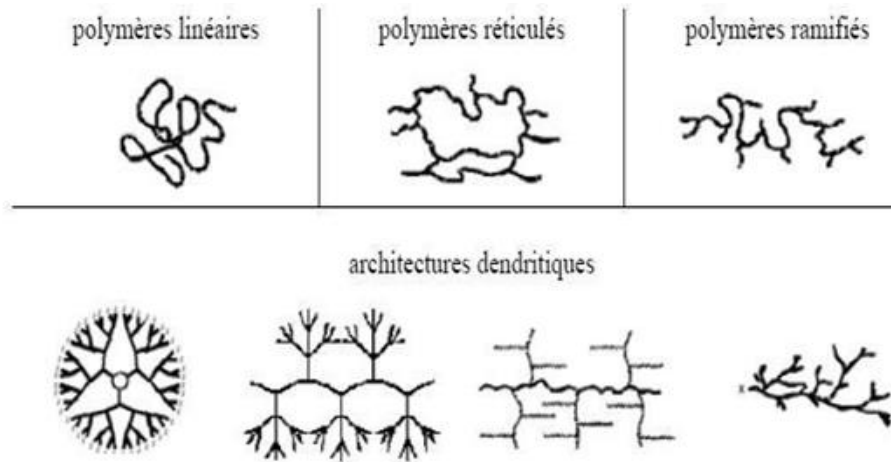
*a). Polymères naturels* : ils sont issus des règnes végétal ou animal, On peut citer, la famille des polysaccharides (amidon, cellulose...etc.) celle des protéines (laine, soie...) et le caoutchouc naturel.

*b). Polymères artificiels* : Dérivés des polymères naturels. Ce sont essentiellement les dérivés cellulosiques (acétate de cellulose, ester cellulosiques), ainsi que certain dérivés des protéines et les dérivés de caoutchouc naturel exemple l'ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

*c). Polymères synthétiques* : Issus du génie de l'homme, sont obtenus par voie de synthèse, produits à partir des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.

### I.3.2. Selon l'architecture

Selon Tomalia [11], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques[12].

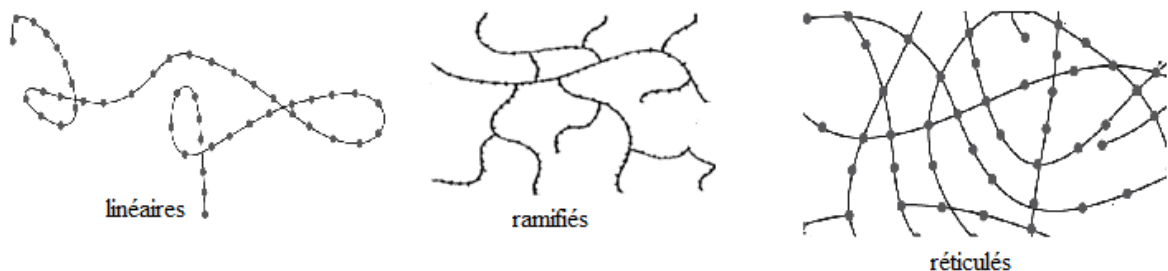


**Figure I. 2:**Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.

### I.3.3. Selon la structure chimique

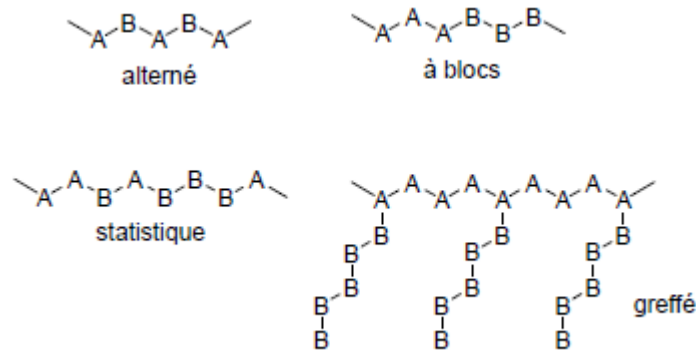
La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

**a). Homopolymères:** Se sont des polymères dans lesquels les motifs élémentaires sont tous identiques. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, ramifiés et réticulés [13].



**Figure I. 2:** Types des homopolymères.

**b). Copolymères:** sont des polymères dans lesquels les motifs élémentaires sont de natures différentes, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, à bloc et greffé.



**Figure I. 3:** Types des copolymères

#### I.3.4. Selon leur comportement thermique

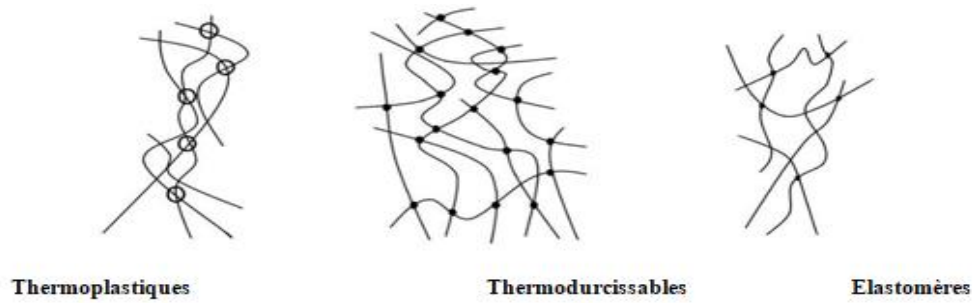
Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermique en trois types

**a). Thermoplastiques:** Ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [14].

**b). Thermodurcissables:** Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermo rigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [15].

**c). Elastomères:** Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [16].





**Figure I. 4:**Classification des polymères selon le comportement thermique [17].

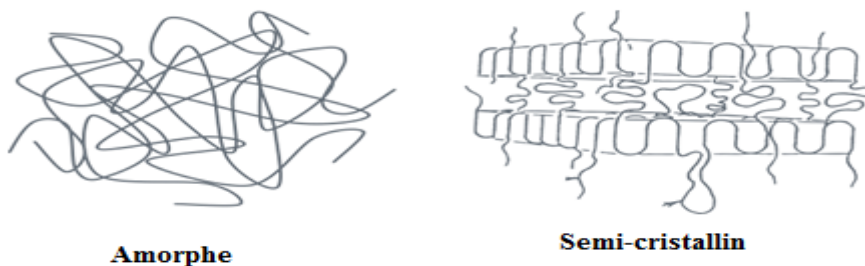
### I.3.5. Selon l'état physique

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état :

**a).Etat amorphe :** Les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes.

**b).Etat cristallin :** Caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

**c). Etat semi cristallin :** qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes [17]. On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi-cristallins.



**Figure I. 5:** Représentation de l'état amorphe et semi-cristallin

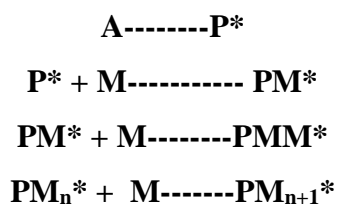
### I.3.6. Selon le mode de Synthèse

La synthèse des macromolécules ou polymérisation fait appel aux réactions classiques de la chimie organique. On peut diviser les réactions de synthèse en deux grands types :

#### a). Réactions de polymérisation en chaîne (polyaddition)

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère **M** est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance.

Un centre actif primaire **P\***, généré par un amorceur **A** active une molécule monomère **M** en transférant le centre actif sur l'unité monomère et ainsi de suite. Le processus se fait en trois étapes (Amorçage, propagation et terminaison)



La polymérisation en chaîne s'achève par une dernière étape qu'est la terminaison. Selon la nature du centre actif on distingue une polymérisation radicalaire, anionique, cationique [18].

#### b). Réactions de polymérisation par étape (polycondensation).

C'est une synthèse macromoléculaire au cours de laquelle l'addition de chaque nouveau motif est accompagnée d'une élimination d'une petite molécule (eau, HCL...). Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation [19].

## I.4. Polyéthylène

Le **polyéthylène** (sigle générique **PE**), appartient à la famille des polyoléfines est un important polymère de synthèse de la pétrochimie, issu de la polymérisation radicalaire de l'éthylène gazeux, contenant uniquement des carbones hybridés de types  $sp^3$  [20]. Sa température de transition vitreuse est très basse (voisine de  $-110\text{ }^\circ\text{C}$ ) et son point de fusion peut selon les grades atteindre  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , les PE constituent la matière plastique la plus commune, représentant avec 100 millions de tonnes, environ un tiers de l'ensemble des plastiques produits en 2018 [21] et la moitié des emballages.

Il existe différents types de polyéthylènes dont les homopolymères à basse densité (PEBD) et à haute densité (PEHD), et des copolymères (PEBDL), le PE à haut poids moléculaire et le PE métallocène.

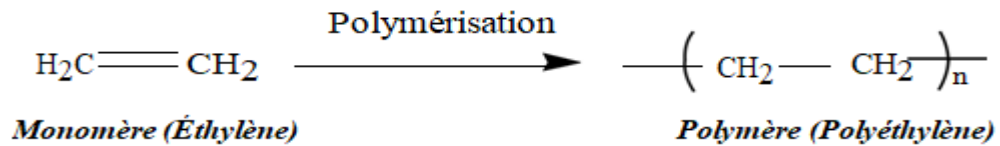


Figure I. 6: La structure chimique de polyéthylène

#### I.4.1. Polyéthylène à haute densité

Le polyéthylène à haute densité (PEHD) est obtenu par polymérisation de l'éthylène gazeux à basse pression (3 à 4 bar), et à basse température, sa densité varie de 0,940 à 0,960 g / cm<sup>3</sup>. IL se présente généralement sous forme de granulés cylindriques ou lenticulaire de diamètre compris entre 4 et 5 mm. A l'état naturel, ces granulés sont incolores et opaques [22].

##### a). Synthèse du PEHD

Les premières unités de production datent du milieu des années cinquante, la première fut construite en 1955 par la société PHILLIPS au Texas, ce fut ensuite HAECST qui démarra la première unité selon le procédé ZIEGLER en 1956 [23].

##### ✚ Le procédé ZIEGLER NATTA

Les catalyseurs « Ziegler- Natta » sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes IV ou V (titane, vanadium...) et d'un composé alkyle. Leur productivité est supérieure à 30 kg de polymère par gramme de catalyseur. Ils sont généralement déposés sur des supports solides cristallins (alumine, silice...). Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pressions relativement faibles [23].

##### ✚ Le procédé PHILLIPS

Ce procédé est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexa valent (CrO<sub>3</sub>) sur un support de silice ou d'alumine [23].

Depuis quelques années est apparue une voie de synthèse catalytique à base d'espèces dites métallocènes, permettant d'accéder à des PE plus homogènes [24].

##### b). Propriétés du PEHD

###### ✚ Propriétés physiques

- ✓ La densité du PEHD est fonction de la cristallinité et croître avec celle-ci, elle est généralement comprise entre 0.94 et 0.95
- ✓ Sa température de transition vitreuse est des -110°C.

✓ Le taux de cristallinité des polyéthylènes est étroitement dépendant de leur structure il peut varier de 30 % à 70 % selon la proportion des ramifications.

#### ✚ Propriétés chimiques

- ✓ Le PEHD est très résistant aux produits chimiques, minéraux aux organiques, il est sensible au phénomène de fissuration sous tension, très faibles absorption d'eau (0.03% en 24h) et ne dépassent pas (0.05% en 6 mois) [25].
- ✓ Il est insoluble dans tous les solvants à la température ambiante
- ✓ Soluble, à haute température ( $T > 80\text{ °C}$ ) que dans certains hydrocarbures halogéné (o-dichlorobenzène, trichlorobenzène), dans le xylène, ou diamyl éther. [26]

#### I.1.1 Propriétés électriques

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et son faible facteur de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique [27].

#### ✚ Propriétés thermiques

Le point de fusion et le point de ramollissement du PEHD sont compris entre 120 et 135°C et entre 110 et 127°C respectivement [28].

#### ✚ Propriétés mécaniques

A 23°C, le PEHD semi-cristallin est au-dessus de sa température de transition vitreuse, Ces principales propriétés mécaniques sont regroupées sur le **Tableau 1**. [28].

**Tableau 1:** Différentes Propriétés mécaniques du PEHD

Propriétés	Unité	PEHD
Contrainte au seuil d'écoulement	MPa	26 – 34
Contrainte à la rupture	MPa	26 – 40
Allongement à la rupture	%	20 – 1000
Module d'élasticité	MPa	800-1 300
Dureté de shore D	/	63– 67

#### c). Avantage, inconvénients et application du PEHD

Les principaux avantages et inconvénients du polyéthylène à haute densité ainsi que ses applications sont regroupées dans le tableau 2.

**Tableau 2 : Les avantages et les inconvénients du PEHD et ses applications [27,28].**

<b>Avantages</b>	Mise en œuvre aisée, excellentes propriétés d'isolation électrique, résistance aux chocs, grande inertie chimique, qualité alimentaire
<b>Inconvénients</b>	Sensibilité aux UV en présence d'oxygène, sensibilité à la fissure sous contrainte, mauvaise tenue à la chaleur, collage difficile, retrait important.
<b>Applications traditionnelles</b>	Emballage alimentaire, Flacons détergents solides et liquides, Bidons produits sanitaires, Bidons produits chimiques, Réservoirs à essence, Cuves, Réservoirs, Casiers, Sacs, Poubelles, Palettes, Seaux ménager, <u>Jouets</u> , Planches à voile. couches-bébés, tuyauteries de gaz, et les tuyaux sous pression, eau chaude, chauffage par le sol.

## Chapitre II : Généralités sur les fibres lignocellulosiques

### II.1. Fibres lignocellulosique

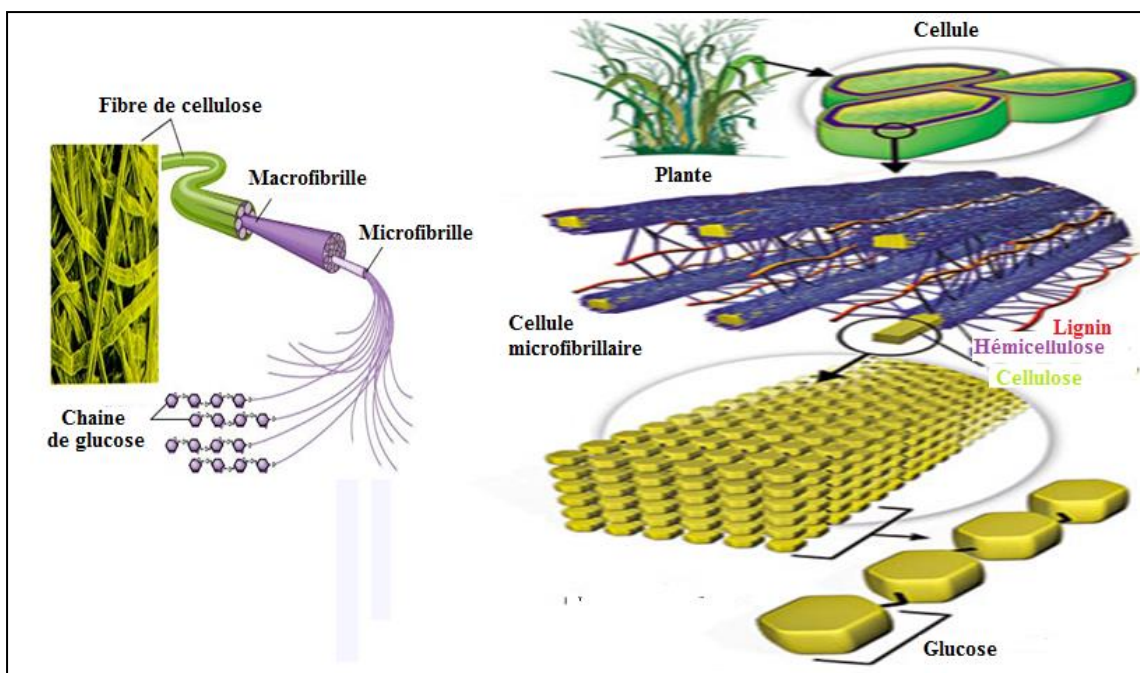
Les fibres lignocellulosique sont issues des parois cellulaires des végétaux, ayant une structure fibrillaire, constituées essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine en plus de composés en faibles proportions [29]. Ces fibres ont été cultivées, transformées, et utilisées depuis environ 5000 avant J.C. Ces dernières années avec ce regain d'intérêt et les enjeux industriels induits par le développement durable, la pertinence d'utiliser ces plantes vivaces comme ossature dans le papier et en tant que renfort dans les composites, est un investissement judicieux sur l'avenir. La production mondiale de toutes les fibres textiles a augmenté pour atteindre environ 111 millions de tonnes métriques en 2018, soit une augmentation par rapport à la dernière décennie de 35 millions de tonnes [30]. Parmi ces fibre, on trouve le lin, coton, farine de bois, jute, chanvre, fibre de coco ou du kenaf, Le grignon d'olive...etc.) [31]. En moyenne, les fibres ligno-cellulosique contient 40% 60% de cellulose, 20%-40% d'hémicelluloses et 10%-25% de lignine. [32].

La composition de la cellulose varie selon les fibres naturelles (jute, bois, alfa, grignon d'olive, sisal,...etc.) [33], comme la montre le tableau 3.

**Tableau 3 :** La teneur en cellulose de quelques espèces végétales

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

Les fibres végétales naturelles peuvent être décrites comme des composites ou les fibrilles de cellulose jouent le rôle de renfort dans une matrice composée principalement d'hémicelluloses et de lignine *Figure II.3*. Les fibrilles sont orientées suivant un angle, appelée angle micro fibrillaire, par rapport à l'axe longitudinal de la fibre [34].



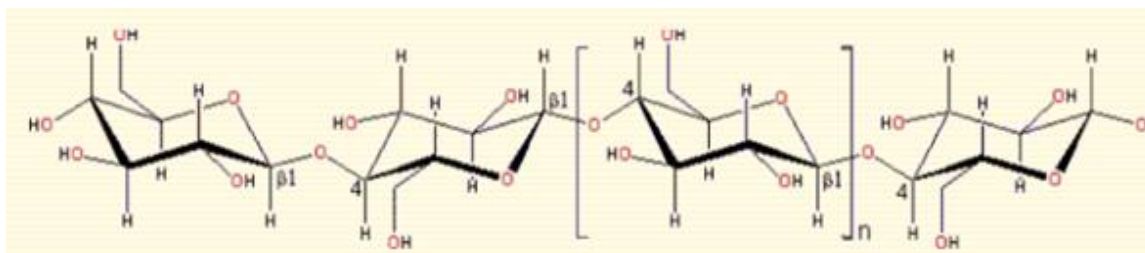
**Figure II. 1:**Structure d'une fibre lignocellulosique.

### II.1.1. Composition chimique

#### a). Cellulose

La cellulose est identifiée en 1838, par le chimiste français *Anselme Payen* qui découvre après le traitement à l'acide ou à l'ammonium de différents végétaux qu'un composé fibreux peut en être extrait dans l'eau ou l'alcool. La cellulose est cependant déjà utilisée depuis des milliers d'années pour la fabrication de papier et de textile. L'utilisation de la cellulose en tant que produit chimique ou matériau démarré en 1870 avec la fabrication du premier polymère thermoplastique, le celluloïd (nitrate de cellulose + camphre).

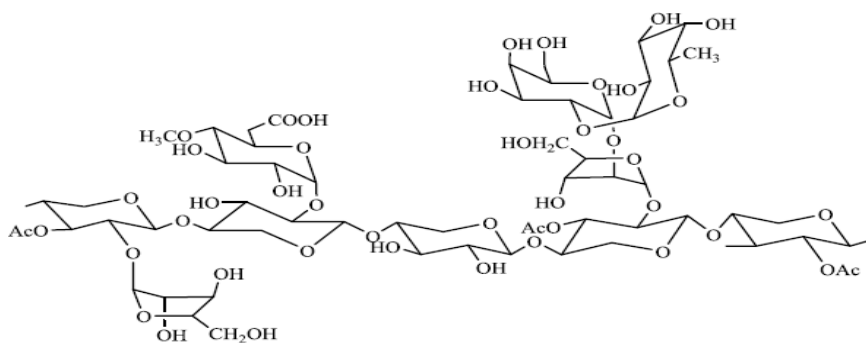
La cellulose représente, la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. D'un point de vue chimique, la cellulose est un Polysaccharide dont l'unité répétitive est le glucose, un sucre à 6 carbones. Une chaîne de cellulose est constituée de plusieurs centaines d'unités glucose liées entre elles par une liaison glycosidique  $\beta(1-4)$ . La structure de la cellulose est composée d'un assemblage de microfibrilles qui sont constituées d'une partie cristalline ordonnée et d'une partie amorphe plus sensible aux agressions physiques et chimiques[35].



**Figure II. 2:** Structure chimique de la cellulose.

### **b). Hémicelluloses**

Les hémicelluloses sont des molécules semblables à la cellulose par leurs liaisons (1,4). Ce sont des hétéros polysaccharides (D-glucose, D-mannose, D- galactose, D-xylopyranose) qui diffèrent de la cellulose par leur faible degré de polymérisation (50 à 300 unités) et par leurs ramifications. Elles sont présentes dans les parois primaires et secondaires des cellules, intimement associées à la cellulose par des liaisons hydrogène, alors qu'elles peuvent l'être à la lignine par des liaisons covalente, elles sont plus courtes que celles de la cellulose et sont souvent ramifiées (amorphes), par conséquent facile à fonctionnaliser. Les hémicelluloses sont essentiellement utilisées pour la production de sucres [36].



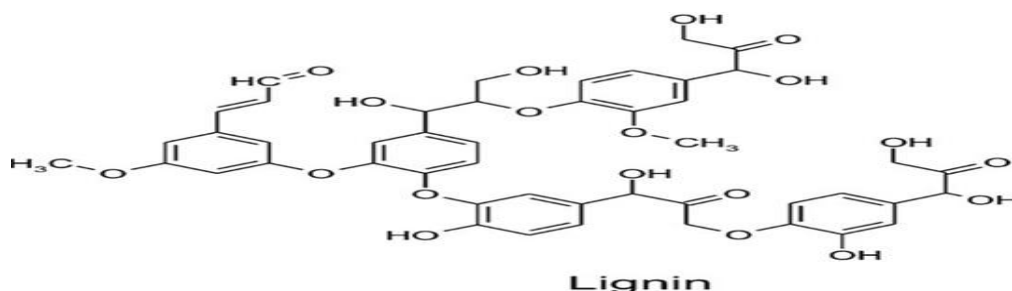
**Figure II. 3:** Structure chimique de hémicellulose.

### **c). Lignine**

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante sur la surface de la terre. La lignine est la plus importante fraction non saccharidique des fibres végétales. La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel de nature phénolique[37]. Les lignines sont issues de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénolpropanoïde ou plus



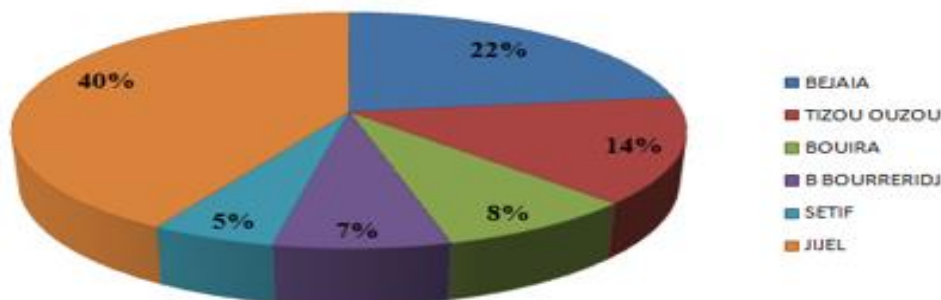
communément appelé monolignols. La majorité des lignines produites est utilisée comme source d'énergie dans les usines de pâtes à papier ou elles sont extraites[38].



**Figure II. 4:** Structure chimique de la lignine

### II.1.2. Grignon d'olive

L'extraction d'huile d'olive est une ancienne industrie agricole, avec une grande importance économique dans la plupart des pays producteurs. A l'échelle mondiale l'Espagne occupe la première place dans ce domaine, avec une production mondiale de 30% d'huile d'olive, suivie de la Grèce et de l'Italie [39], Sur l'échelle nationale l'oléiculture est la première richesse arboricole de l'Algérie. Elle constitue une source de subsistance pour de nombreuses familles. L'olivieraie occupe 45% du verger arboricole total et compte 32 millions d'arbres dont 80% sont destinés à la production d'huile d'olive estimée à 55.000-70.000 tonnes/an Le potentiel oléicole est concentré dans les régions montagneuses et se répartit principalement dans trois régions : le Centre nord, principalement Tizi-Ouzou, Bouira et Bejaia avec 54,3 % de la surface totale, l'Est (Jijel, Guelma, Skikda, et Mila) avec 28,3 % et l'Ouest qui occupe à peine 17% (Tlemcen, Sig et Mascara) [40].



**Figure II. 5:** Répartition des zones géographiques de l'oléiculture algérienne.

**a). Estimation des quantités de sous-produits obtenues (grignons d'olive)**

La fabrication d'huile d'olive rejette de grandes quantités des sous-produits (grignon d'olive), 100kg d'olive produisent en moyenne 35 Kg de grignon d'olive, 100 litres de margines [41]. En adoptant la valeur moyenne de 35% pour le pourcentage de grignons bruts par rapport aux olives traitées on peut estimer la production mondiale de grignons bruts à environ de 900 000 tonnes chaque année. Les pays oléicoles enregistrent des volumes importants de ce sous-produit qui sont destinées à l'incinération provoquant ainsi des dégâts majeurs pour l'environnement et une pollution visuelle désagréable.



*Figure II. 6:* Les rejets des grignons d'olives.

**b). Composition chimique des grignons :**

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux les grignons bruts sont pauvres en matières azotées et riches en cellulose brute et en matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses et augmente les autres teneurs. Ces teneurs dépendent de la technique d'extraction [41].

**Tableau 4:** La Composition chimique de grignons d'olives dans la littérature [35, 42].

<b>Auteurs</b>	<b>Hémicellulose (%)</b>	<b>Cellulose(%)</b>	<b>Lignine(%)</b>
Demirbas, 2004	23.6	24	48.4
Jauhiainen <i>et al</i> 2005	44	44	45
Gracia-Ibanez <i>et al</i> 2006	21.5	24.3	38
Kaci <i>et al</i> 2007	22	39	20.5
Berthet <i>et al.</i> 2015	10	38	49

### c). Valorisation des grignons d'olives

Les grignons d'olives sont disponibles en quantités importantes dans tout le bassin méditerranéen. Son rejet dans la nature constitue une importante source de pollution environnementale. La valorisation de ces sous-produits contribuerait à limiter l'impact de cette industrie sur l'environnement. Parmi ces voies de valorisation on peut citer :

- l'extraction de l'huile résiduelle par solvant. Cette technique permet la récupération d'au moins 6% d'huile alimentaire appelée souvent « huile de grignons »[41].
- Comme fertilisant dans le domaine agricole, après avoir subi une pré-décomposition ou un compostage pour faciliter sa dégradation et éliminer ses effets phytotoxiques [41,43].
- Utilisation en tant qu'aliment pour le bétail. Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux), sont de conservation facile et ont une meilleure valeur alimentaire. Ils constituent des réserves alimentaires disponibles pendant les périodes de disette [41].
- La biosorption des métaux lourds et de phénols par les grignons d'olives est une technologie alternative dans le traitement des eaux usées et de la margine [44]. Cette technique remplace les méthodes conventionnelles qui sont très chères et peu efficaces. Paganelli *et al*[45], a conclu que les grignons d'olives ont une capacité élevée de rétention de plusieurs métaux à savoir, le cadmium, le plomb, le zinc, etc.
- Valorisation thermique, les trois principales conversions thermo-chimiques des grignons d'olives couramment développées correspondent à la combustion, la pyrolyse, et à la gazéification.
- En Algérie, la majeure quantité des grignons d'olives servent à alimenter les chaudières ou carrément incinérées dans la nature en provoquant des désagréments majeurs pour l'environnement.

## Chapitre II Généralités sur les fibres lignocellulosiques

Différentes méthodes de traitement biologique et chimique, ont été employées par élimination ou transformation des résidus d'huile d'olives. Néanmoins, aucune de ces approches ne paraît une solution viable [46].

C'est pour cette raison que cette étude a été entreprise dans l'objectif de mettre à profit ce déchet en élaborant un matériau composite à base du PEHD chargé de la farine de grignons d'olive. L'objectif principal dans ce travail est de réduire le coût du matériau composite, tout en produisant des matériaux avec des propriétés acceptables.

## **Chapitre III : La biodégradation en milieu compost**

### **III.1. Introduction**

La biodégradation par compostage est un procédé important dans la gestion des déchets plastiques biodégradables. Les organismes internationaux de normalisation ont développé et amélioré des méthodes d'essai standard pour confirmer la biodégradabilité ou la compostabilité de matériaux (*ISO 20200, 2004*) et de produits afin de garantir leur biodégradabilité totale, la qualité du compost et la sécurité du produit mais aussi afin de limiter l'emploi souvent abusif du terme biodégradable. Le vaste domaine des polymères dit « biodégradables » véhicule un nombre important de termes et de dénominations (biodégradation, matériaux biodégradables et/ou compostables), qui sont communément utilisés mais fréquemment mal employés, donc il est nécessaire de bien les expliquer.

### **III.2. Définitions**

#### **III.2.1. La biodégradation**

La biodégradation est un processus irréversible, se traduit par une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues, par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en présence d'oxygène (ou la formation de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en anaérobie) et une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement[47]. Cette définition se retrouve dans la plupart des normes en vigueur (ISO, CEN). Il en découle qu'un matériau est biodégradable s'il peut subir une bio-assimilation par les microorganismes.

#### **III.2.2. Compostabilité**

Le compostage est un processus contrôlé de dégradation des constituants organiques d'origine végétale et animale, par une succession de communautés microbiennes évoluant en condition aérobies, entraînant une montée en température, et conduisant à l'élaboration d'une matière organique humus et stable. Le produit ainsi obtenu est appelé compost. Ainsi le mot 'compost' vient du latin 'Compositus' qui signifie 'composé de plusieurs choses [48]. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité. Le produit obtenu « compost », est valorisable en agriculture et permet l'amélioration de la fertilité des sols, d'augmenter les rendements des productions et de limiter l'utilisation des

engrais minéraux. On comprend bien alors les enjeux du compostage des matériaux, à la fois écologiques et économiques [49].

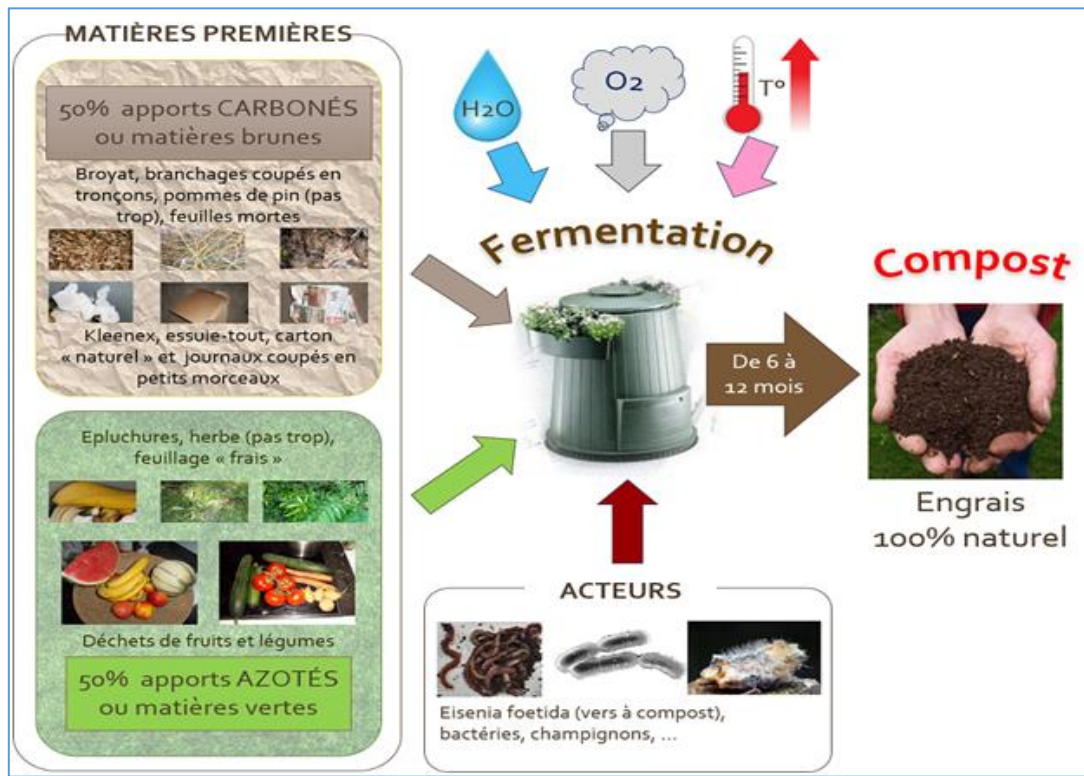


Figure III. 2: Processus de formation du compost.

### III.3. Paramètres influençant sur la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs que l'on peut classer en quatre grandes catégories.

#### III.3.1. Paramètres microbiologiques du milieu

Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Ces agents biologiques qui sont les micro-organismes jouent un rôle majeur dans l'organisation, le fonctionnement et l'évolution de la plupart des écosystèmes et son indispensable à la biodégradation des polymères. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau.

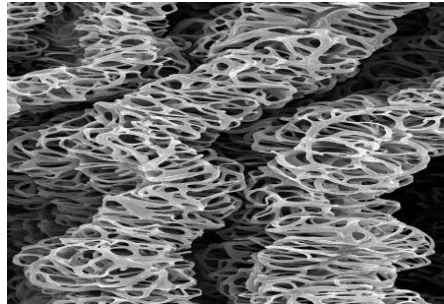
##### a). Micro-organismes

Le terme « micro-organismes » englobe un groupe d'êtres vivants de 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 champignons

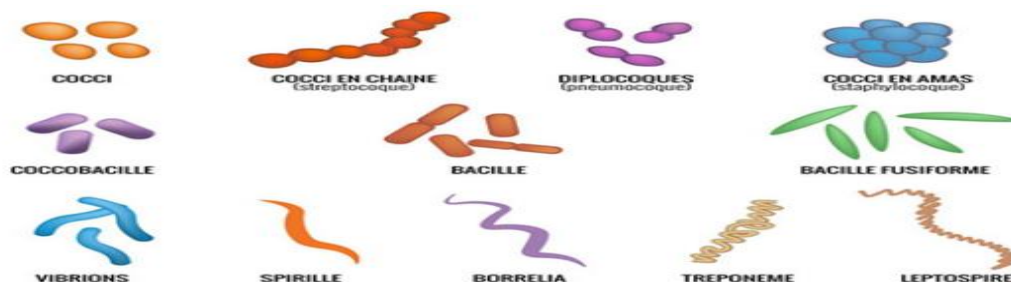
Les champignons, ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes non chlorophylliens donc incapables de faire de la photosynthèse, et doivent trouver leur carbone dans les composés organiques. Plus de 80 000 espèces sont identifiées [50]. Les champignons en particulier les levures, sont essentiels à beaucoup de procédés industriels impliquant une fermentation (exemple : la fabrication d'antibiotiques et de boissons alcoolisées).



**Figure III. 2:** Les champignons à l'échelle microscopique.

### ✚ Les bactéries

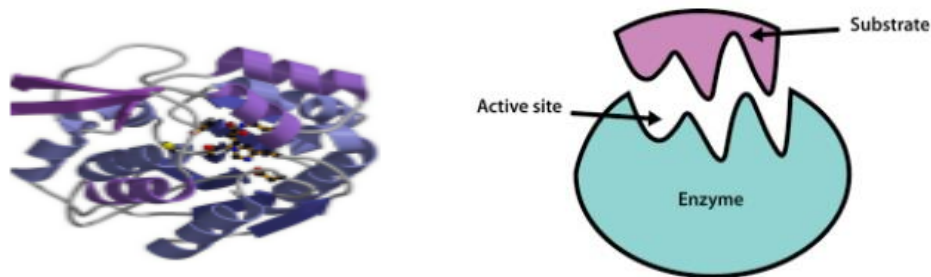
Les bactéries sont des êtres unicellulaires aérobies ou anaérobies. Elles peuvent présenter une morphologie variable bien qu'elles soient souvent sous formes de coques et de diplocoques à peu près sphériques ou en bâtonnets. La taille des bactéries varie autant que leur forme. Les plus petites ont de 100 à 200 nm de diamètre. Certaines peuvent atteindre 500  $\mu\text{m}$  de longueur. Elles peuvent se développer à une température comprise entre 12°C et +112°C, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à saturation du milieu environnant cultivées sur des milieux appropriés, les bactéries s'organisent en colonies dont l'aspect sera caractéristique d'une souche donnée [51].



**Figure III. 3:** Les différentes morphologies des bactéries.

### b). Enzymes

Les enzymes sont le plus souvent des protéines, et sont donc constituées de chaînes d'acides aminés. La partie importante de l'enzyme est constituée du site actif. C'est dans ce site, qui prend souvent la forme d'une cavité, qui fixe le substrat qui pourra alors être soumis à l'action de l'enzyme afin de le transformer en produit. Les enzymes ont pour mission d'accélérer (catalyser) des millions de fois les réactions chimiques dans les organismes vivants. Il existe un grand nombre d'enzymes spécifiques qui jouent un rôle important dans les processus physiologiques (digestion, conduction nerveuse, synthèse d'hormones, etc.) [52].



**Figure III. 4:**Edifice tridimensionnel d'une enzyme.

### III.3.2. Paramètres physico-chimiques du milieu

#### a). Aération

Ce facteur est essentiel puisque le compostage est un processus aérobie. L'air doit occuper au moins 50% du volume de tas.

#### b). Température

Les températures élevées sont, en général, un facteur qui favorise l'activité microbienne et par conséquent l'ensemble des réactions abiotiques [53]. Lorsque la température du milieu est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, l'absorption d'eau est favorisée du fait de la mobilité des chaînes favorisant ainsi l'hydrolyse chimique [54]. Par leur respiration les micro-organismes dégagent une chaleur telle que les températures peuvent atteindre 80°C et même plus de 90°C, peuvent devenir létales pour les cellules. L'optimisation du processus consiste donc à veiller à ne pas dépasser une température de 70°C.



**c). Humidité**

Les microorganismes peuvent assimiler les matières organiques en présence d'eau. Si la teneur en humidité tombe en dessous d'un seuil critique, l'activité microbienne diminuera et les microorganismes seront en phase dormante. Dans le cas contraire, un taux d'humidité trop élevé provoquera un manque d'aération et une lixiviation des nutriments. L'arrosage de la masse en fermentation permet le cas échéant de maintenir un taux d'humidité de 50 à 70 % de la masse totale du compost.

**III.3.3. Structure et propriétés du polymère****a). Taux de cristallinité**

L'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradée. Il est admis que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier. Cela peut s'expliquer par le degré d'organisation élevé des chaînes de polymère dans les parties cristallines du matériau, qui limite leur accessibilité aux enzymes susceptibles de rompre les liaisons [5].

**b). Surface de contact**

La taille, le format et la granulométrie de l'échantillon sont directement en rapport avec la surface de contact spécifique micro-organismes/substrat. On observe donc que le même matériau subira une biodégradation d'autant plus rapide que la surface de contact est importante[55]. Sa porosité aussi qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère et le niveau de colonisation des microbes.

**c). Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau**

Il est couramment admis qu'un matériau hydrophile sera plus sensible aux diverses attaques chimiques et biologiques auxquelles il est exposé. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. De même, le développement de biofilm et l'adsorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles. Cependant tous les polymères hydrophiles ne sont pas biodégradables[5].

**d). Masse molaire**

Il est couramment admis qu'une faible masse molaire du polymère facilite la biodégradation, surtout l'action des enzymes. Les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée [51].

### III.4. Etapes de la biodégradation

Les étapes de dégradation mises en jeu lors de la biodégradation sont subdivisées en trois phases [52].

#### III.4.1. Fragmentation

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico- chimique du produit (généralement provoquée par des agents extérieurs, mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique), soit à une biofragmentation du produit (provoquée par des êtres vivants : bactéries, champignons, vers de terre, insectes...) on parle alors d'hydrolyse enzymatique.

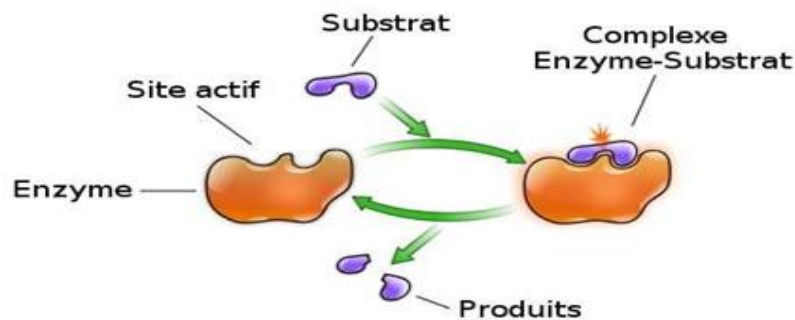


Figure III. 5: Mode d'action d'un enzyme.

#### III.4.2. Bioassimilation

Les macromolécules ont été hydrolysées en molécules suffisamment petites pour pénétrer dans les cellules vivantes et être intégrées aux cycles physiologiques. C'est à dire les micro-organismes attaquent et digèrent le produit, grâce à leurs enzymes ils le transforment en métabolites qui seront assimilés dans les cellules.

#### c). Minéralisation

La dernière phase est la minéralisation qui correspond à 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

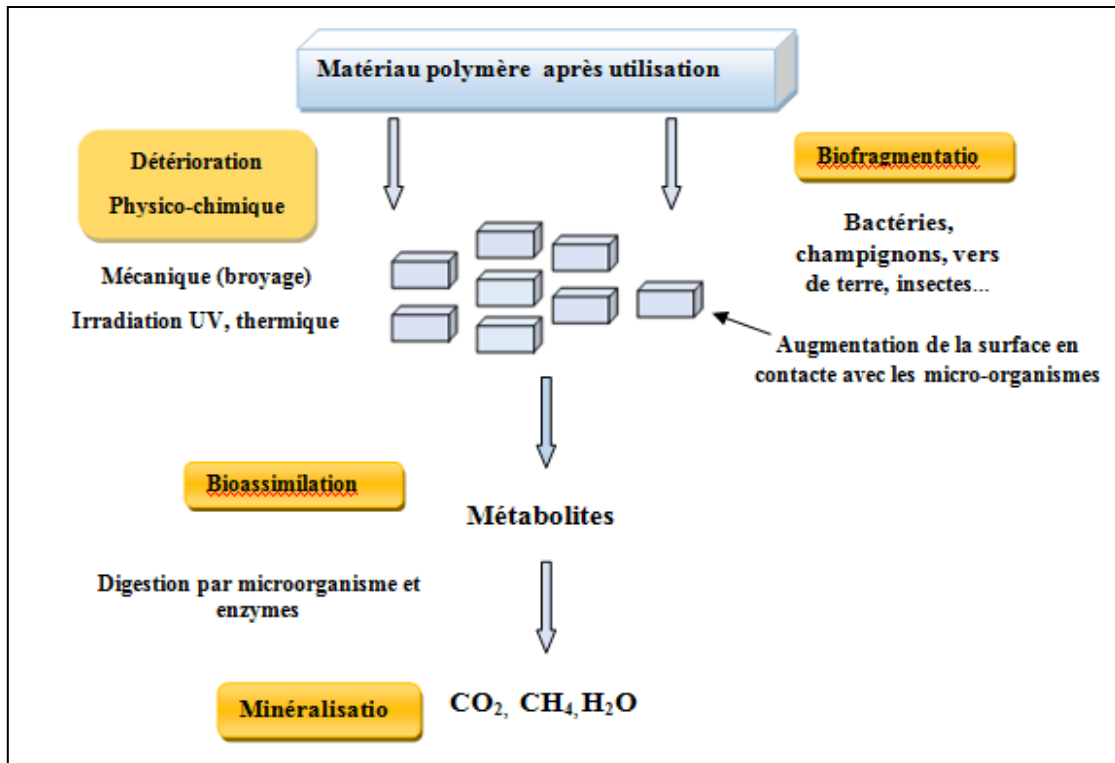


Figure III. 6: Mécanisme général de biodégradation [56].

### III.5. Mécanisme de dégradation

#### III.5.1. Hydrolyse biologique

Contrairement à l'hydrolyse chimique, l'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. Un nombre important d'enzymes est utilisé, dépendant du type de liaisons à hydrolyser. En générale, ce sont des dépolymérase. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectés par ce type de réaction. 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[57].

#### III.5.2. Oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases[58].

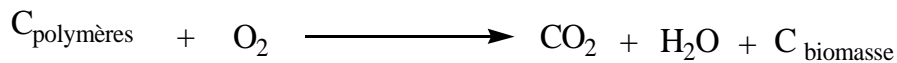
### III.6. Mesure de l'indice de biodégradabilité

Les méthodes de mesure de l'indice de biodégradabilité peuvent être divisées en deux catégories. Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone)

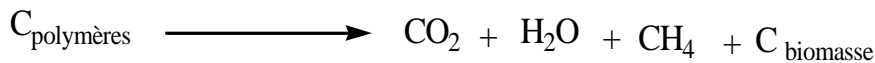
✚ **Test in vitro** : C'est un test de laboratoire basé sur une mesure de la production de CO<sub>2</sub> et/ou de CH<sub>4</sub>, de la consommation de l'O<sub>2</sub>. Le principe consiste à exposer le matériau à une source de microorganismes [58].

✚ **Test in situ** : appelé test de terrain, effectué dans des sols et les composts, les échantillons sont enfouis selon un protocole précis, après un temps d'exposition déterminé, les changements visuels et massiques sont notés pour chaque échantillons. Dans les sols, les conditions sont souvent connues, mais non maîtrisées, dans les stations de compostages, les conditions peuvent être maîtrisées (température, humidité, granulométrie) [58].

#### Conditions aérobies



#### Conditions anaérobies



### III.7. Evaluation de la biodégradabilité des polymères

L'objectif de cette partie est de faire une synthèse des différentes grandeurs et techniques d'analyse pouvant être utilisées pour caractériser et/ou quantifier la biodégradation (ou non) d'un matériau enfui dans le sol ou en milieu compost.

➤ Le changement d'aspect du matériau, observer la colonisation microbienne à la surface, examiner les modifications macroscopiques (fragmentation, érosion,...) et/ou microscopiques (morphologie) en utilisant le MEB ou le MET.

➤ L'évolution de la masse est mesurée en fonction du temps, c'est sans doute la méthode la plus élémentaire pour avoir une première idée du comportement d'un polymère dans le compost [5].

➤ L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques : Ces méthodes permettent d'estimer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.

➤ La distribution des masses molaires : mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES), permet d'affiner la compréhension des mécanismes de dégradation [5].

- La consommation en oxygène : méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Le degré de biodégradation atteint par le polymère en fin de test sera donc donné par la quantité d'oxygène consommée rapportée à la quantité d'oxygène consommée si le polymère est complètement dégradé par les micro-organismes Grâce à une électrode spécifique.
- L'émission de CO<sub>2</sub> : Autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO<sub>2</sub> est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie[59].
- Les tests d'écotoxicité permettent de s'assurer de l'innocuité du processus de biodégradation et des sous-produits émis dans le milieu naturel.

### **III.8. Biodégradation en milieu compost**

Dans une biodégradation par compostage, appelé test de terrain les échantillons sont enfouis selon un protocole précis, après un temps d'exposition déterminé, les conditions (température, humidité, granulométrie), peuvent être maîtrisées. Les changements visuels et massiques sont notés pour chaque échantillon. S'appuyant sur des méthodes d'essai standard et normes européennes et internationales - ISO) reconnues [60].

#### **III.8.1. Types du compost**

##### **a). Compost jeune**

Le compost jeune se fait en quelques semaines et/ou mois et de nombreux vers de terre se multiplient. La matière organique est peu décomposée, mais il ne doit pas avoir de mauvaises odeurs. Il doit avoir l'odeur de l'humus et sa structure est non compactée.

Il est peu utilisable par les racines car il y a des substances inhibitrices. Par contre, il nourrit au maximum le sol grâce aux microorganismes et par sa décomposition, il libère les substances utiles pour les plantes d'une manière intensive. Celui-ci agit plus à long terme et permet d'améliorer la structure du sol. Il peut être mis avant l'hiver [61].

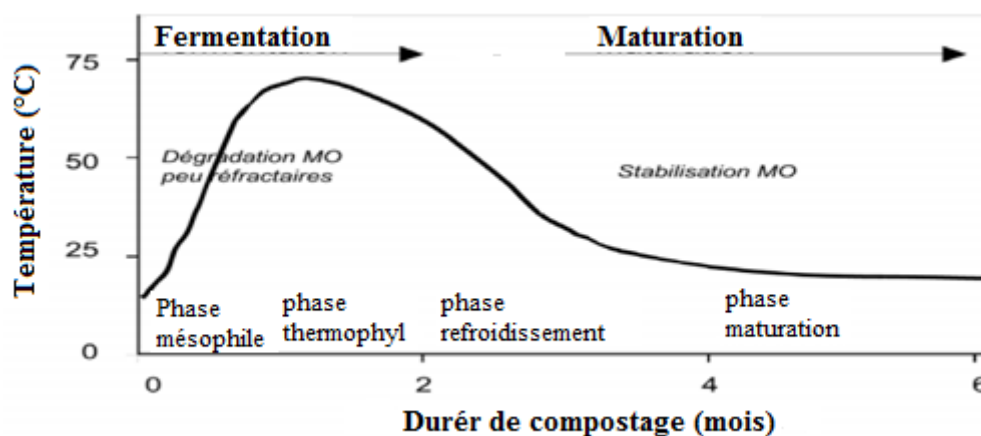
##### **b). Compost mûr**

Le compost mûr se fait donc en plusieurs mois et jusqu'à 2 ans et les vers de terre se raréfient. Toute la matière organique est pratiquement décomposée et le compost a de plus en plus l'aspect d'un terreau.

Les plantes l'utilisent plus facilement directement car il contient moins de substances inhibitrices. Il convient plus aux cultures moins exigeantes comme les salades, carottes, navets, oignons, pois... Il peut être mis en plus grande quantité dans le sol sur une période plus longue. Il est utilisé aussi pour les semis, les repiquages, les repotages, en mélanges avec d'autres amendements et en couverture comme une peau pour des terres plus fragilisées [52].

### III.8.2. Processus de compostage

Le compostage est accompagné de production de chaleur. Il est largement admis depuis longtemps que la chaleur générée au sein du compost est essentiellement d'origine biologique, c'est à dire due à l'activité microbienne[62]. Des oxydations chimiques exothermiques peuvent également prendre part à l'échauffement du compost. Mais l'origine abiotique de l'échauffement est considérée négligeable devant l'origine biologique. L'évolution schématique de la température au sein du compost permet de définir quatre phases au cours du compostage (**Figure III.7**). Ces phases sont largement décrites dans la littérature [63].



**Figure III. 7:** Courbe théorique d'évolution de la température au cours du compostage.

#### a). Fermentation

##### ✚ La phase mésophile

C'est la phase initiale de compostage. Les matières premières sont envahies par les micro-organismes mésophiles indigènes (bactéries et champignons essentiellement) ; leur activité engendre une montée en température (de 10-15°C à 30-40°C) un dégagement important de CO<sub>2</sub> (d'où la diminution du rapport Carbon/ azote (C/N) ainsi qu'une acidification. La

dégradation de la cellulose durant cette phase est responsable de plus de 75% de la perte de poids sec[56].

#### **La phase thermophile**

Elle est atteinte au centre du tas, à des températures élevées (de l'ordre de 60 à 70°C) pour les composts agricoles, aux quelles ne résistent que des microorganismes thermotolérants ou thermophiles (arrêt de l'activité des champignons développement des actinomycètes (groupe de bactéries filamenteuses, Gram-positives)). Les pertes en azote, minéralisées sous forme ammoniacale ( $\text{NH}_4^+$ ) qui peut être volatilisé sous forme d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) dans certaines conditions, ainsi que l'évaporation d'eau, sont plus importantes au cours de cette phase [56].

La libération de  $\text{CO}_2$  peut entraîner, à la fin des phases thermophiles, jusqu'à 50% de perte en poids sec. Les hautes températures caractérisant la phase thermophile ne concernent que le centre du tas. Les matières présentes en bordure du tas doivent être reprises par un ou deux retournements. Les températures atteintes en phase thermophile sont cependant de moins en moins élevées au fur et à mesure des retournements. Cette technique permet de s'assurer que tous les éléments du tas subissent les différentes phases de compostage afin que le produit final soit homogène et entièrement assaini.

#### **La phase de refroidissement**

C'est la phase intermédiaire entre la phase thermophile et la phase de maturation. Elle prend fin avec le retour à la température ambiante. Le milieu est colonisé de nouveau par des micro-organismes mésophiles. Ils dégradent les polymères restés intacts en phase thermophile et incorporent l'azote dans des molécules complexes.

### **b). Maturation**

Cette phase présente peu d'activités micro biologiques (recolonisation par des champignons) mais est adaptée à la colonisation par la macrofaune, en particulier les lombrics lorsque ceux-ci sont présents dans l'environnement du tas. Les matières organiques sont stabilisées et humifiées par rapport aux matières premières mises à composter. Les trois premières phases sont relativement rapides par rapport à la phase de maturation. Leur durée ainsi que l'amplitude des variations dépendent cependant des matériaux de départ et des conditions techniques dans lesquelles s'effectue le compostage. Les dates des retournements ne peuvent donc être fixées selon un calendrier précis, mais sont déterminées par la baisse de la température.

La phase de maturation se prolonge a priori jusqu'à l'épandage du compost. Il est impossible de définir une période de maturation puisque celle-ci dépend de la composition des matières premières. Il est cependant possible de distinguer les composts des déchets ligno cellulosiques (les fumiers) qui peuvent être utilisés au bout de 6 semaines (la phase de maturation est alors très courte, voire inexistante).

### **III.9. Normes sur la de biodégradation des plastiques**

Les tests de biodégradabilité et d'écotoxicité sont pour la plupart régis par les systèmes normatifs. Qu'elles soient émises au niveau international (ISO), européen (EN), américain (ASTM) ou encore national (par ex NF, NBN, ...), les différentes normes ont pour objectif d'assurer une certaine homogénéité des procédures de travail et ainsi des résultats obtenus. Elles doivent dès lors être facilement exploitables, comparables entre eux et reproductibles quelle que soit leur provenance géographique. Parmi les plus connues et les plus utilisées dans le domaine de la biodégradation, citons:

#### **ISO 846 : 1997**

L'intitulé de cette norme est « Plastiques – Evaluation de l'action des micro-organismes ». La méthode préconisée par la norme ISO 846 consiste à exposer des éprouvettes de plastique à l'action de souches fongiques et bactériennes pendant des durées spécifiées et dans des conditions de température et d'humidité déterminées. A la fin de l'exposition, le type et l'ampleur de la détérioration des éprouvettes sont déterminés par examen visuel, variation de masse ou d'autres propriétés physiques. Les souches fongiques préconisées par la norme sont *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces variotti*, *Trichoderma viridens*, *Chaetomium globosum*. Pour les bactéries, seule *Pseudomonas aeruginosa* est mentionnée.

#### **ISO 14855 : 1999**

L'intitulé de cette norme est « Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré » [64]. Le matériau d'essai est exposé dans le cadre d'un essai de laboratoire à un inoculum provenant d'un échantillon de compost. Le compostage aérobie a lieu dans un environnement où la température, l'aération et l'humidité en particulier, sont étroitement contrôlées et maîtrisées. La méthode permet d'accéder au pourcentage et au taux de conversion du carbone de la substance à analyser en dioxyde de carbone libéré.



**NF U52-001**

L'intitulé de cette norme est « Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture : produits de paillage. Exigences et méthodes d'essai ». Cette norme s'applique aux produits de paillage fabriqués en matériaux essentiellement organiques dans lesquels peuvent être inclus des constituants minéraux. Ces matériaux sont normalement destinés en fin de vie à l'incorporation dans le sol ou au compostage. Ils se présentent sous forme de matériaux en nappe : films plastiques, papiers, textiles, non-tissés, produits en fibres naturelles, etc. Elle définit la classification des produits de paillage en fonction de leur durée de vie sur le sol.

**EN 13432**

La norme européen « *EN 13432* » spécifie les exigences de biodégradabilité des emballages et leurs transformations en compost Cette norme comporte quatre critères

**1<sup>er</sup> critère : Composition**, la norme établit un taux maximal de solides volatils, de métaux lourds acceptables dans le matériau initial

**2<sup>ème</sup> critère** : Fixe le délai de dégradation et la concentration en CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Le test ISO 14855 pour évaluer la [CO<sub>2</sub>] dégagée et le test ISO 14851 pour évaluer la [O<sub>2</sub>] absorbée. Le seuil acceptable est de 90% sur une période de 6mois maximum.

**3<sup>ème</sup> critère** : La masse de fragment retenue sur un tamis de 2mm ne doit pas dépasser les 10% de la masse initiale du matériau après 12 semaines.

**4<sup>ème</sup> critère** : Fixe la qualité du compost évaluée par la mesure des paramètres physico-chimiques et par le test d'écotoxicité.

Ces 4 critères doivent être tous remplis pour que le matériau soit déclaré apte au compostage.

## **Chapitre IV : Initiation à la lecture et à la compréhension d'un article scientifique**

Cette partie du mémoire a pour but de nous initier à la recherche, en apprenant la manière de lire, de comprendre, d'analyser, de décortiquer et d'exploiter les résultats d'un article scientifique. Sur ceux, on a opté pour cinq articles, quatre vont être résumés uniquement et le cinquième va être détaillé.

### **1<sup>er</sup> article**

*Judith Sarasa et al.* [65] 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  $58 \pm 2$  °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 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.

### **2<sup>ème</sup> article**

*O. Gil-Castell et al (2018)* [66] se sont intéressés à la biodégradation des composites auto-renforcés (CPR) (matrice et renfort du même polymère) à base de PLA en étudiant l'influence individuelle et combinée de la température, de l'eau et du compost. Les CPR ont été obtenus par thermo-compression. Ils étaient translucides avec une structure compacte, dans laquelle les fibres ont été intégrées dans les matrices. Leur biodégradabilité a été corroborée dans des conditions standard (ISO 20200). Afin d'évaluer l'influence de la température, de l'eau et du compost sur la biodégradation des CPR, trois types de dégradation thermiques, hydrothermique et biologique ont été effectués individuellement et combinés.

L'aspect macroscopique et microscopique ainsi que la stabilité thermo-oxydante, les propriétés thermiques et la masse molaire ont été évaluées. Les CPR soumis à une dégradation thermique ont montré une légère augmentation de la cristallinité et un aspect macroscopique inchangé. La dégradation hydrolytique a favorisé l'érosion et la détérioration et même une désintégration à la fin du test. Enfin, la combinaison des trois (le compost, l'eau et la température) ont été révélés être comme les conditions les plus agressives. Dans l'ensemble, la procédure d'auto-renforcement n'a pas limité la biodégradabilité de ces matériaux, et donc les CPR pourraient être gérés et valorisés selon les mêmes conditions de compostage standard comme PLA.

### **3<sup>ème</sup> article**

Le travail de *Valentina Sessini et al (2019) [67]* est porté sur la dégradation thermique et la désintégrabilité dans des conditions de compostage de mélanges à base d'éthylène-acétate de vinyle et d'amidon thermoplastique, (EVA/TPS), ainsi que leurs nanocomposites, renforcés de bentonite naturelle. Un accent particulier a d'abord été mis sur l'influence de l'amidon sur la morphologie, les propriétés thermomécaniques et l'hydrophilie de ces mélanges avant l'analyse du compostage. Dans ce travail, la bentonite naturelle a été utilisée pour améliorer la compatibilité des mélanges EVA / TPS. Les images SEM ont montré le caractère d'immiscibilité des mélanges EVA / TPS, mais une meilleure dispersion de la phase TPS dans la matrice EVA a été observée pour les nanocomposites avec une distribution plus homogène de la nanoclay par rapport aux mélanges purs, ainsi qu'une forte diminution du déphasage, indiquant une meilleure compatibilité entre les différentes phases de polymère en raison de l'ajout de nanoclays, évitant ainsi la coalescence de la phase TPS dans la matrice EVA. La TGA a montré que la dégradation thermique des mélanges EVA / TPS a lieu en trois étapes principales, comme prévu pour les mélanges non miscibles: dégradation de TPS, de l'acétate de vinyle et de l'éthylène, respectivement. La stabilité thermique de l'amidon a été augmentée en fonction de la teneur en EVA dans le mélange.

Des tests de désintégration dans des conditions de compostage ont montré que les mélanges EVA / TPS ont présenté des interactions positives, qui retardent la désintégration de la matrice TPS dans des conditions de compostage. Plus haut la compatibilité a été observée en ajoutant de la bentonite naturelle, car les nanocomposites ont subi une désintégration plus faible pendant le compostage et ils ont montré une dispersion plus uniforme de la phase TPS dans la matrice EVA comme en témoignent les images SEM. Les thermogrammes TGA des échantillons compostés montrent une certaine stabilité pour tous les

échantillons jusqu'à 18 jours. Ce travail a révélé la possibilité de faire des mélanges EVA/TPS à base de performances améliorées pour des applications industriels les potentiels De plus, le mélange de polymères biodégradables tels que le TPS avec des polymères non biodégradables comme l'EVA conduit à l'augmentation de pourcentage de polymère compostable en partie offrant une solution possible pour la fin de vie de ces matériaux.

#### **4<sup>ème</sup> article**

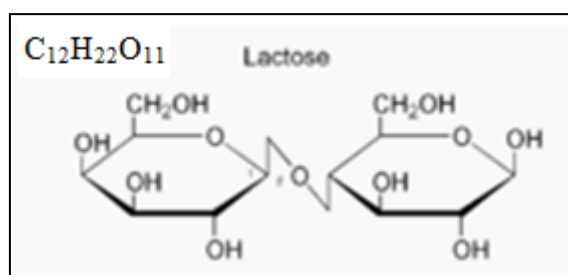
**R. Auras et al (2017)[68]** ont essayé d'évaluer et de comprendre certains tests de biodégradation effectués au cours des quinze dernières années sur de nombreux matériaux. Fournissant des informations pertinentes sur les matériaux testés, les caractéristiques du compost utilisé et de la méthode de test employée, une analyse comparative des résultats obtenus à partir de huit tests de biodégradation différents réalisés dans des conditions de compostage simulées par analyse du CO<sub>2</sub> dégagé. Les matériaux évalués pour la biodégradation étaient la cellulose, l'amidon, le glycérol, le polyéthylène et le poly (lactiqueacide). Leurs résultats ainsi que les informations fournies dans la littérature ont permis d'identifier que l'un des principaux problèmes des tests de biodégradation est la faible reproductibilité due au nombre de variables impliquées dans le processus de biodégradation. Cette étude a permis d'identifier certains paramètres clés qui peuvent être surveillés plus strictement et contrôlés pour un test de biodégradation efficace, et par conséquent, pour améliorer la méthodologie des tests actuelles. Parmi les facteurs produisant une grande variabilité se trouve :

- la qualité et les caractéristiques du compost; par conséquent, un contrôle plus strict sur la teneur en humidité, la matière organique et le rapport C/N devraient être requis pour le test, et tous les paramètres physico-chimiques du compost doivent être signalés; sinon, l'interprétation des résultats ne serait pas complète.
- Le pH est aussi l'un des paramètres à maintenir en raison de la capacité tampon naturelle du compost.
- Des tests de biodégradation dans la vermiculite sont aussi recommandés.
- En ce qui concerne les facteurs environnementaux, la température était le paramètre le plus simple à contrôler alors que la teneur en eau était la plus difficile et cruciale. Maintenir la teneur en humidité du compost constante tout au long de la période de compostage est vitale pour la survie et la reproduction des micro-organismes et d'autres processus comme l'hydrolyse.

- L'utilisation d'un test contrôle positif doit être recommandée (par exemple, un PCL ou PLA en poudre).
- La recommandation habituelle est d'utiliser de la poudre ou des petites particules pour augmenter le rapport surface / volume et taux de biodégradation.
- Autres caractéristiques du polymère telles que la structure chimique, la tg, la cristallinité, le poids moléculaire et les groupements fonctionnels influencent fortement la biodégradabilité.
- L'hydrolyse abiotique est la principale contribution au processus de dégradation de PLA au stade précoce de la dégradation et devient un facteur limitant pour la biodégradation ultérieure de ce matériau.
- Le test d'évolution du CO<sub>2</sub> dégagé peut toujours fournir des informations précieuses sur la biodégradabilité d'un matériau d'essai, mais aussi pour comprendre les mécanismes de la biodégradation et l'impact environnemental,
- Des tests supplémentaires sont nécessaires tels que la détermination des bilans de carbone, les tests d'écotoxicité...etc.

### 5<sup>ème</sup> article

*Vladimir Sedlarik et al (2006)[69]* ont étudiés les Composites à base du polyéthylène linéaire basse densité métallocène (PEBDLm) chargé de lactose (L) et leur dégradation dans l'environnement de compostage. Le Lactose utilisé est monohydrate sous forme de poudre blanche (diamètre des particules entre 25 et 32 µm) en variant les taux de 10, 20, 30, 40% en poids.



**Figure IV.1 :** Structure chimique du lactose.

Des biocomposites PEBDLm/L ont été préparés par mélange à l'état fondu dans un Brabender à 90 ° C et une vitesse de 30 tr/min pendant 10 min. Les extrudés ont ensuite été moulés en film mince (environ 1 mm) dans une presse manuelle à 110 C et ensuite refroidi

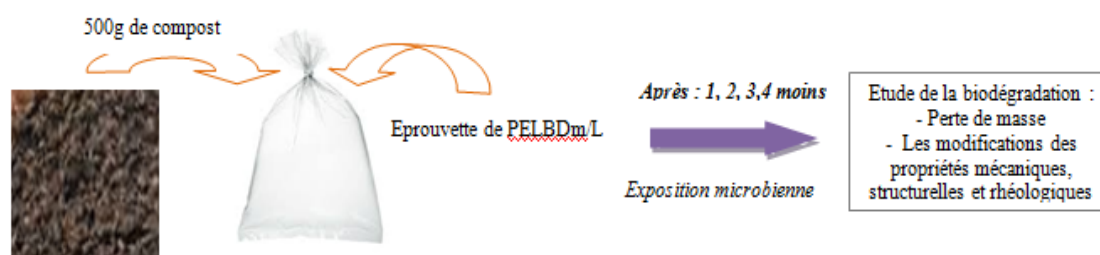
sous une pression de 10 MPa. La concentration de lactose (L) dans les composites était de 0, 10, 20, 30 et 40% en poids, soit cinq formulations codés selon le tableau 5 suivant.

**Tableau 5 :** Formulations et codes utilisés.

Composition	PELBDm (% massique)	L (25 et 32µm)
PEBDLm	100	00
PEBDLm/L 10 %	90	10
PEBDLm/L 20 %	80	20
PEBDLm/L 30 %	70	30
PEBDLm/ 40 %	60	40

## II. Biodégradation dans l'environnement de compostage

Les tests de biodégradabilité ont été réalisés dans des sacs en polyéthylène à température ambiante dans l'environnement de compostage. Chaque sac contenait 500 g de mélange de déchets solides de 2 mois (compost). De plus, 10% en poids (par rapport au poids sec du compost) du saccharose a été ajouté dans chaque sac. La teneur en humidité a été maintenue à 62% en poids. Les échantillons de forme rectangulaire (longueur 100 mm, largeur 10 mm, épaisseur environ 1 mm) et de forme circulaire (diamètre 25 mm, épaisseur environ 1 mm), trois pièces de chaque type, ont été introduites dans le compost pour une durée de 4 mois.



**Figure IV.2 :** Schéma explicatif de test de biodégradation

La constitution du compost est résumée sur le tableau 6.

**Tableau 6 :** Composition du compostutilisé

<b>Constituants</b>	<b>Le pourcentage en masse</b>
feuilles secs	16%
Feuilles vertes	16%
Sciure de bois	16%
Fumier de mouton	8%
Déchets végétaux	8%
Vieux compost	36%

### III. Caractérisation des composites

La biodégradabilité des composites a été étudiée en mesurant la perte de poids, les variations dans les propriétés mécaniques, structurelles, rhéologiques, morphologique et par dosage microbien, après 4 mois d'exposition.

#### a). Test de traction

Les propriétés mécaniques ont été déterminées sur une machine de traction à 23°C et 40% d'humidité relative avec une vitesse de déformation de 500 mm .min<sup>-1</sup>. La résistance ( $\sigma$ ) à la traction a été calculée comme le rapport entre la force de traction maximale et la surface de section de l'éprouvette avant la déformation. La déformation à la rupture ( $\varepsilon$ ) a été déterminée comme le rapport de la longueur après déformation et de la longueur d'origine non déformée des échantillons.

$$\sigma = \frac{F_{max}}{S_0} \quad et \quad \varepsilon = \frac{L}{L_0}$$

#### b). Mesure rhéologique

Le comportement rhéologique des composites PEBDLm/L a été étudié sur Viscosimètre rotatif Une géométrie de mesure à plaques parallèles (diamètre 25 mm) avec un espace d'environ 1 mm a été utilisé, employant une petite déformation (1%) pour maintenir les mesures dans la région viscoélastique linéaire. Pour suivre l'évolution de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence, le test est réalisé à 90 °C en faisant un Balayage de fréquence (0,1-100 Hz).

**c). Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF)**

Pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans les matériaux, une analyse spectroscopique IRTF a été réalisée en mode ATR sur une plage de 4000 à 800 $\text{cm}^{-1}$  à température ambiante, avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

**d). Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie de surface des échantillons avant et après biodégradation a été étudiée sur un microscope électronique à balayage. Avant la l'analyse, les films ont été lavés avec de l'eau et séchés sous vide à 40 ° C pendant 24 h.

**e). Dosage des microbes dans le lit de compostage**

La population microbienne a été dosée en milieu gélosé (2% en poids) dans une boîte de Pétri stérile par la méthode de dilution. Une quantité de 10 g de compost a été prélevée du lit (début et après 4 mois) dissous dans 100 ml d'eau distillé. Le surnageant a été utilisé pour compter et enquêter la nature de la population microbienne responsable de la dégradation des biocomposites PEBDLm / L. Puis incubé à 30 °C pendant 96 h maximum. Le compte des colonies visibles sur le nutriment solide après incubation indique les types de cellules vivantes.

**III. Résultats et discussion**

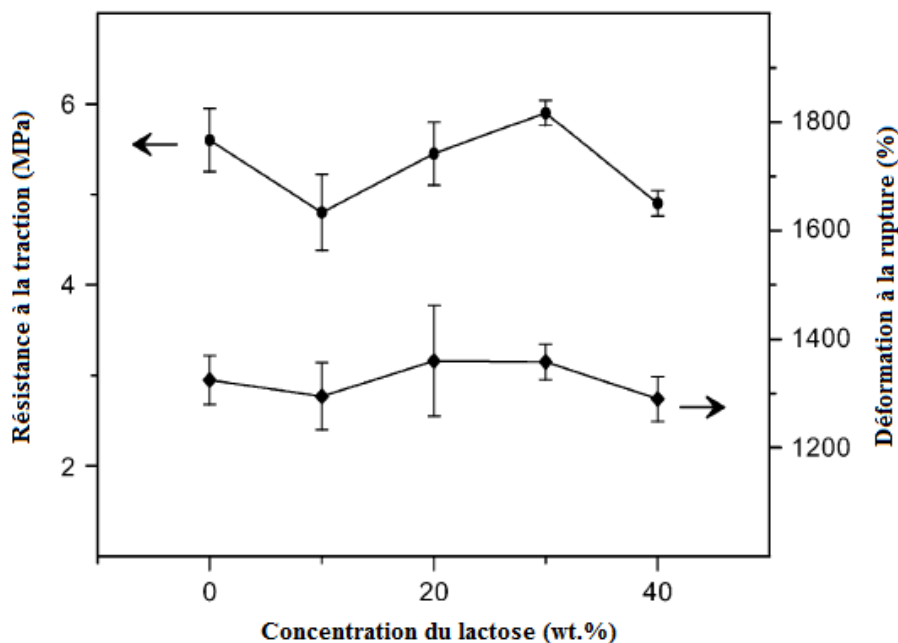
**III.1. Caractérisation des matériaux PEBDLm et PEBDLm/L**

**a). Test de traction**

La figure IV.3 représente l'évolution de la résistance et de la déformation à la rupture de PEBDLm pur et PEBDLm/L. Pour de faible taux de charge (10%), la résistance à la traction diminue sensiblement, alors, avec l'augmentation du contenu de Lactose, elle augmente pour atteindre le maximum pour 30% en poids de L puis diminue pour 40%. Néanmoins, tous ces changements sont dans l'intervalle de 1 MPa, ce qui ne dépasse pas 16%.

Quand à la déformation à la rupture, elle est plus ou moins constante sur la plage des concentrations de Lactose étudiées. Un tel comportement correspond à la nature de la matrice polymère, qui est très élastique. Donc, les résultats montrent que les propriétés de traction des composites PEBDLm/L ne sont pas significativement influencés par la concentration de lactose dans les composites dans la plage mesurée.

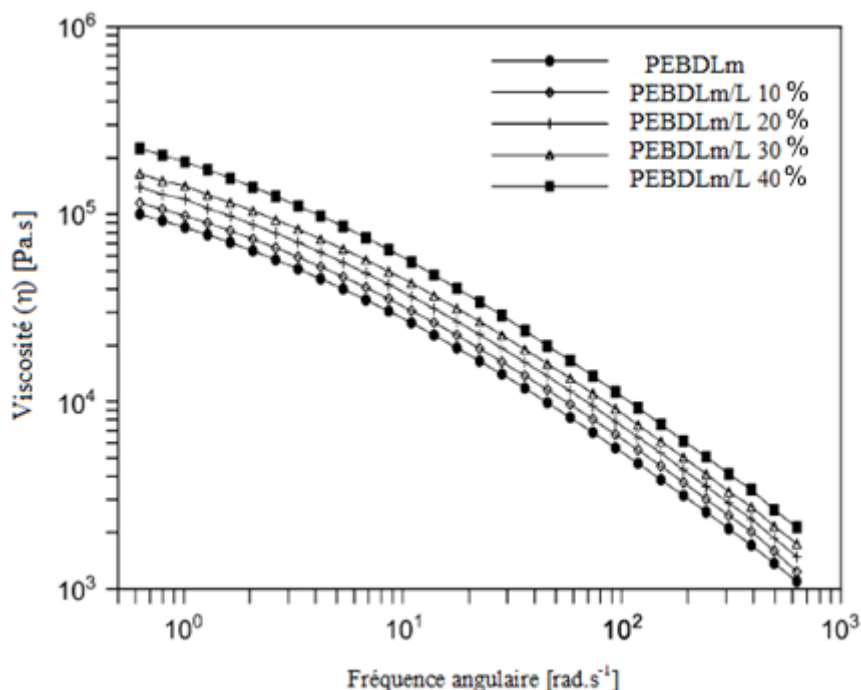




**Figure IV.3 :** Evolution de la résistance et de la déformation à la rupture des PEBDLm pur et PEBDLm/L

**b). Caractérisation rhéologique**

Les valeurs de viscosité ( $\eta$ ), qui caractérisent le comportement rhéologiques du PEBDLm pur et de ses composites avec Le lactose, en fonction de la fréquence angulaire sont rapportés sur la figure IV.4, comme on peut le voir, La viscosité augmente avec l'augmentation du contenu de Lactose dans le composite. Car on enregistre  $10^5 \text{Pa.s}$  (0,1 Hz) pour le PEBDLm pur et il est de deux fois plus élevé pour le composite contenant 40% de L. Ces résultats sont en accord avec les informations fondamentales sur le comportement rhéologiques des systèmes polymères chargés [70].

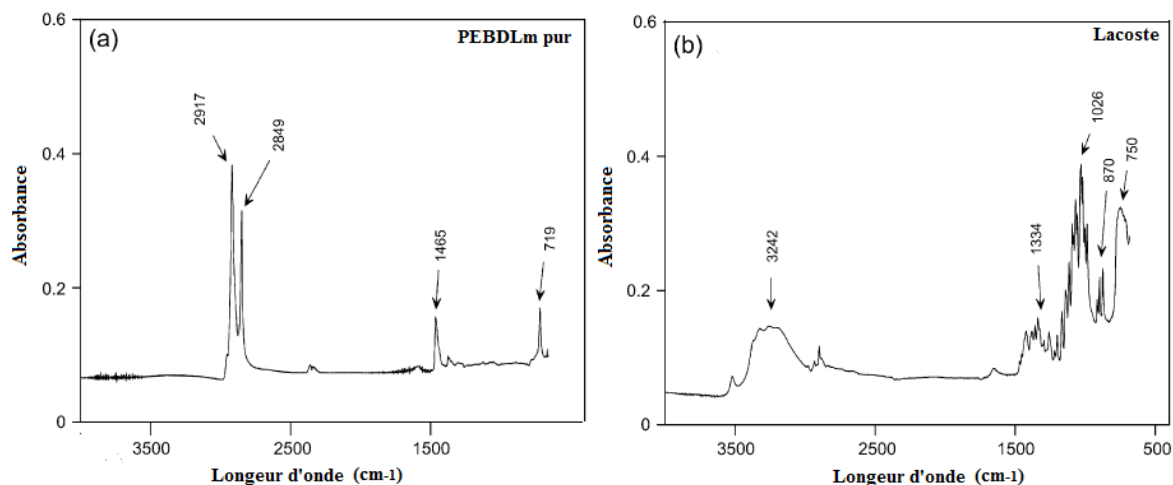


**Figure IV.4 :** Le comportement rhéologiques des PEBDLm pur et PEBDLm/L

### c). Analyse structurale par IRTF

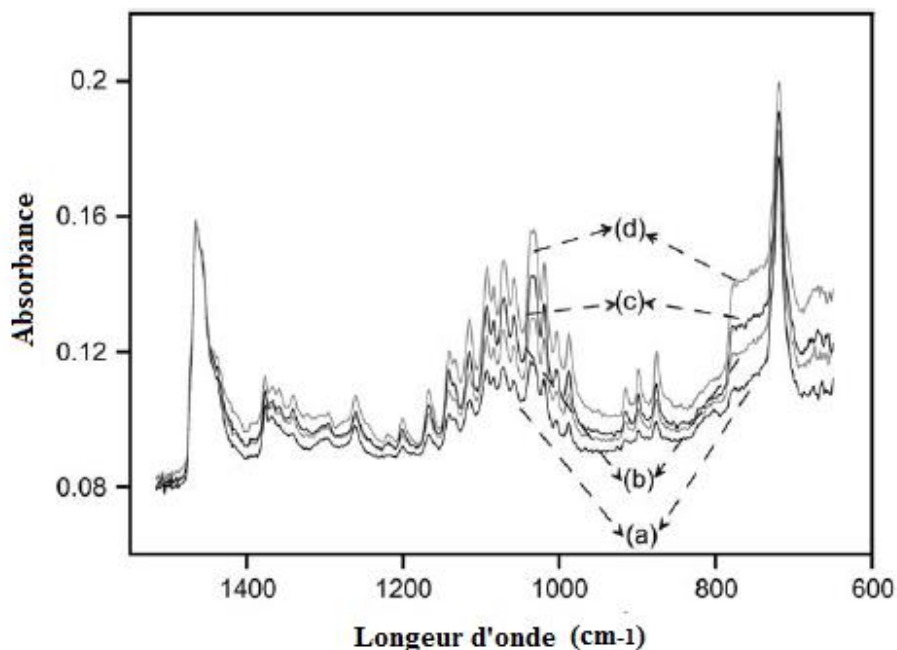
Pour comparer les structures entre le polymère PEBDLm, le lactose L et leurs composites avant exposition à l'environnement de compostage, Leurs spectres IRTF sont représentés sur les figures IV.5 et IV.6.

Pour le PEBDLm (Fig. IV.5a) des pics d'absorption typiques du polyéthylène peuvent être observés à 2917, 2849 $\text{cm}^{-1}$  (vibrations asymétriques et symétriques des liaisons C-H de groupement  $\text{CH}_2$ ), 1465 $\text{cm}^{-1}$  (vibrations de déformation du même groupement- $\text{CH}_2$ -) et à 719  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations d'élongation du groupement C-C de  $(\text{CH}_2)_n$ ). Ces résultats sont conformes avec les travaux de Saha et al[71]. D'autre part, Le lactose (Fig. IV.5b) présente a un large pic d'absorption à 3242  $\text{cm}^{-1}$ , qui représente l'étirement des groupes O-H; et une réponse aussi forte dans la plage de nombres d'onde de 700-1500  $\text{cm}^{-1}$  avec des pics à 1334 et à 1026  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'étirement des groupements C-O et des groupements C-Het d'autres à 870 et à 750  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de déformation des groupements C-H.



**Figure IV.5 :** Spectre IRTF. (a) : PEBDLm pur (b) : Lactose

La figure IV. 6 montre les spectres IRTF des composites PEBDLm / L à des nombres d'onde compris entre 1500 et 650  $\text{cm}^{-1}$ . Le prononcé pic à 1465  $\text{cm}^{-1}$  appartient au PEBDLm et il est constant dans tous les cas. En revanche, les autres pics augmentent en intensité avec une teneur croissante en Lactose. La forte absorption de Lactose dans cette région pourrait également influencer l'intensité du pic à 719  $\text{cm}^{-1}$  (le pic caractéristique du PEBDLm), qui augmente également avec la teneur en charge.



**Figure IV.6 :** Spectre IRTF des composites PEBDLm/L (a) : 10wt.% (b) : 20wt.% (c) : 30wt.% (d) : 40wt.%

### III.2. Etude de la biodégradation

#### a). Perte de poids

L'observation de la perte de poids est une méthode simple et efficace, ne nécessite pas d'instrumentation spéciale. Est très étutilisée pour la détermination de la biodégradabilité des polymères à l'état solide, Les résultats illustrés sur la figure IV.7 montre que le pourcentage de la diminution du poids (Dw) du PEBDLm pura été maintenu à zéro en raison du caractère non biodégradable du polymère polyéthylène, mais avec une concentration croissantede Lactose dans le composite le pourcentage de la diminution du poids (Dw) devient plus significatif due à la nature biodégradable de la charge.

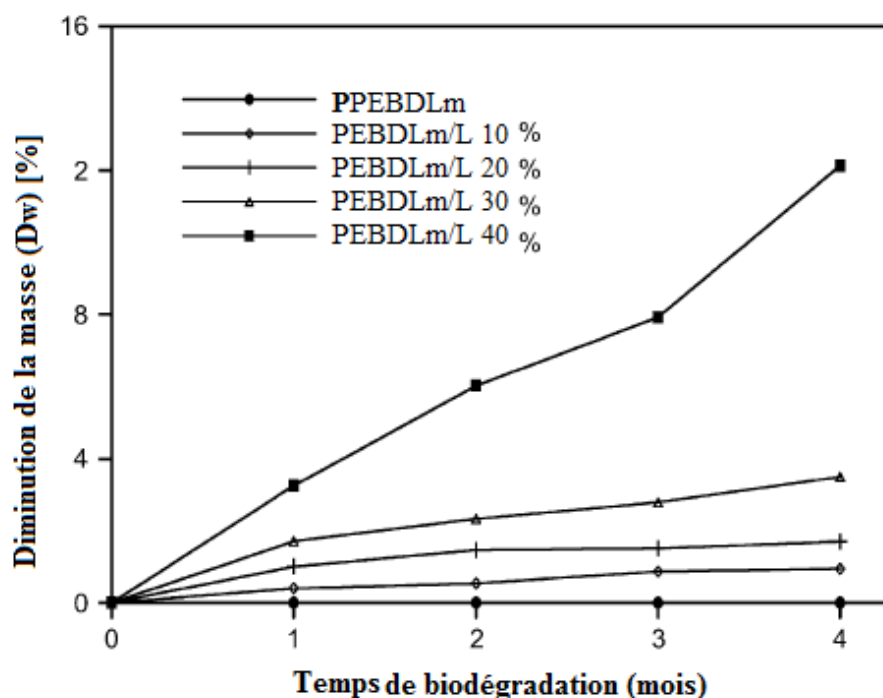
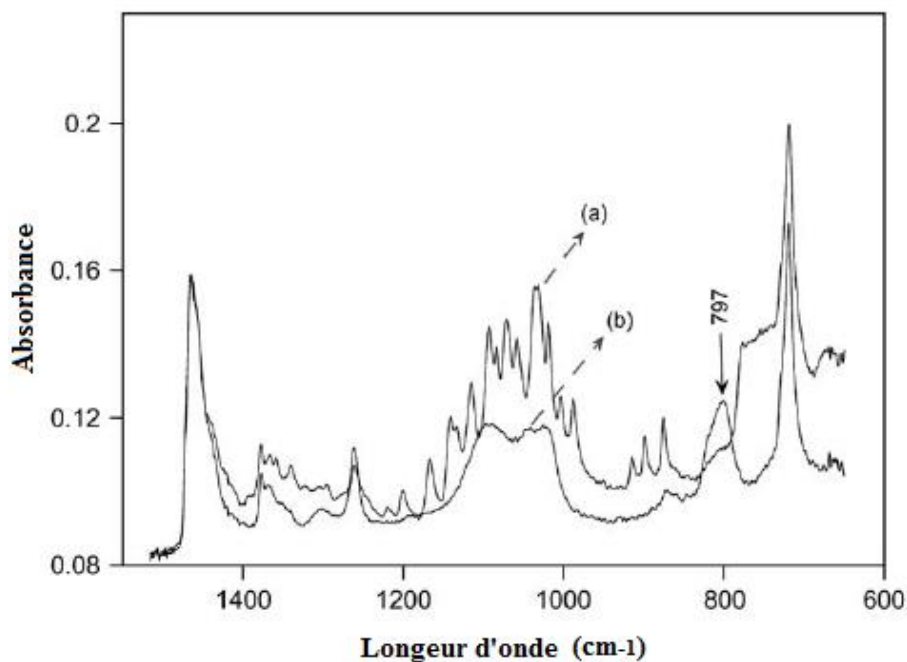


Figure IV. 7 : Pertes de poids des biocomposites PEBDLm/L.

#### b). IERTF des composites après compostage

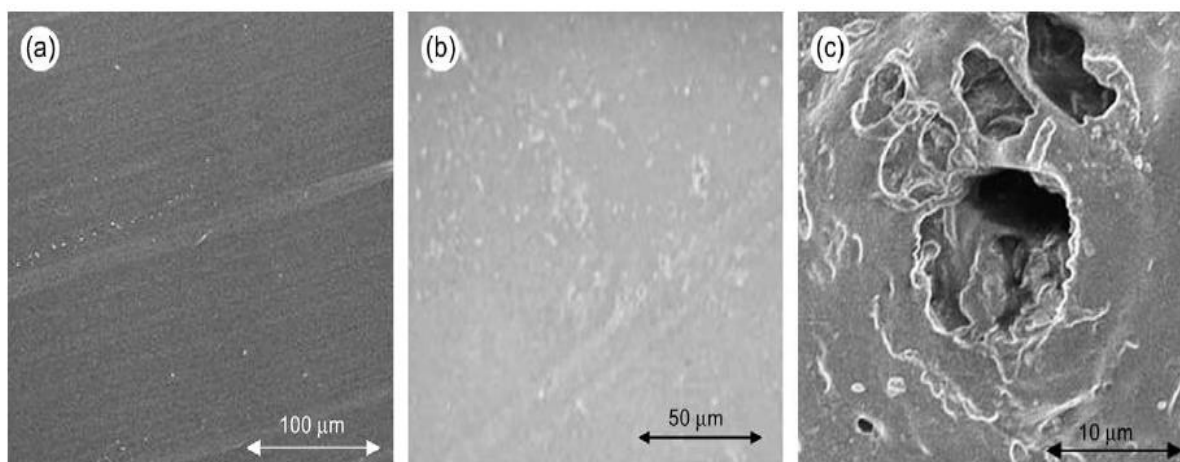
L'exposition microbienne des composites affecte également la structure chimiques des composites à leur surface. Ces changements sont principalement liés à la diminution de la teneur en Lactose dans les échantillons quise traduisent par la disparition des pics typiques de Lactose (Voir Figure IV.8) mentionnés ci-dessus.,De l'autrepart, un nouveau pic apparaît à  $797\text{ cm}^{-1}$  dans certains cas. Cela peut signifier la présence de résidus microbiens ou de certaines impuretésen surface et / ou à proximité.



**Figure IV.8 :** L'influence de la biodégradation sur les spectres IRTF du PEBDLm / L 40 wt.%(a) : avant (b) : après 4 mois dans le compost.

### c). Analyse morphologique par MEB

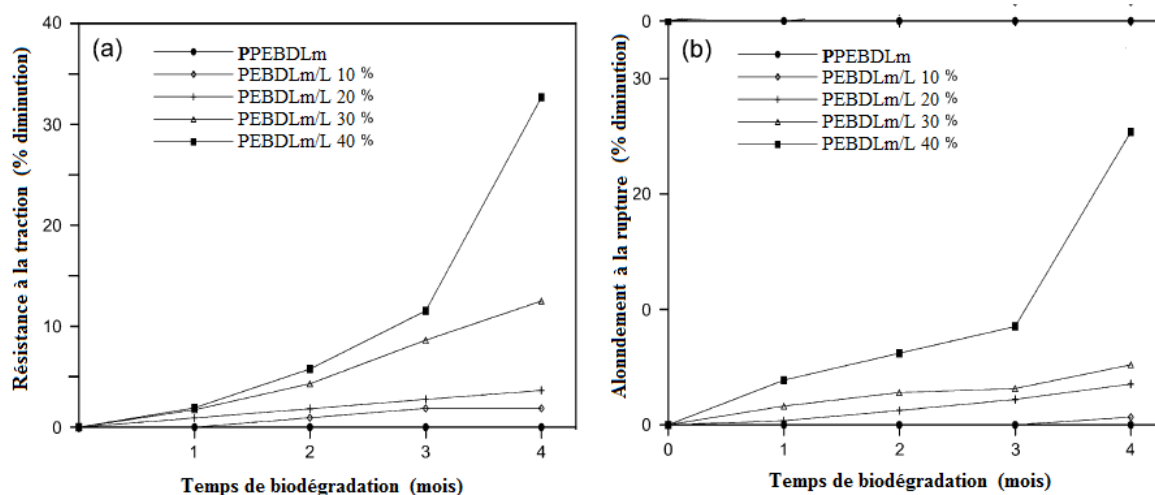
Visuellement, la couleur des composites polymères a changé après labiodégradation du blanc au jaunâtre. Les Photographies MEBdu polymère pur et du composite avec la plus haute teneur en Là l'état initial et après 4 mois d'exposition microbienne sontprésenté à la Figure IV.9. Le PEBDLm pur montre une surface lisse (Fig IV.9a). La photographiedu composite PEBDLm/L 40% avant l'exposition (Fig IV.9b) révèle une distribution uniforme des particules de Lactosedans la matrice. Cependant, après 4 mois d'exposition microbien (Fig IV.9c) le composite a été très sensible à la biodégradation en raison de la présence de Lactose, ingrédient facilement consommable par les micro-organismes présent dans le compost. On peut supposer que la distanceentre les particules de charge est suffisante pour que les microbes consomment la majeure partie de ce matériau en surface, puis pénètrent dans la massedu composite. Ainsi, les marques de dégradation (différentes tailles) sont clairement visibles sur la figure IV.9c.



**Figure IV.9:**Microgramme MEB. (a) : de PEBDLm pur, (b) : PEBDLm/ L 40% en poids avant compostage (c) PEBDLm / L 40% après 4 mois de compostage.

#### d). Test de traction

Le pourcentage de diminution de la résistance à la traction ( $D\delta$ ) et de la déformation à la rupture ( $D\varepsilon$ ) est représenté sur la figure IV.10. Avec une concentration de charge et un temps de biodégradation plus élevés, les propriétés de traction des composites mLLDPE / L se sont détériorés, comme prévu. Maximum une dégradation a été détectée pour le composite avec 40% en poids après 4 mois, la plus longue période de biodégradation est de un sur trois et d'un quart pour la résistance ( $\delta$ ) et la déformation ( $\varepsilon$ ) respectivement. Ces changements des propriétés de traction sont généralement causés par l'affaiblissement de l'intégrité des échantillons due à la formation de cavités et de trous dans le corps des échantillons une fois la lactose s'est biodégradé. Ceci est en parfaite accord avec les résultats morphologique présenté par le MEB et aussi en accord avec ceux présentés par Tchmutin et al[72], qui a décrit ce phénomène sur la base de mesures diélectriques.



**Figure IV.10 :** Les changements dans les propriétés de traction des composites PEBDLm / L

#### e). La viscosité

Le pourcentage de diminution en viscosité ( $D\eta$ ) du PEBDLm pur et de ses composites après compostage pour les fréquences de 0,1 et 100 Hz est représenté dans le tableau 7. La formation de trous et de cavités dans les échantillons, qui se produisent en raison de la biodégradation de la charge lactose influence également la valeur de viscosité ( $\eta$ ). Cette dernière diminue avec l'augmentation de la quantité de ces inhomogénéités (trous et cavités). On remarque que le pourcentage de diminution ( $D\eta$ ) le plus élevé est indiqué par l'échantillon avec 40% en poids de Lactose après 4 mois estimé à 70,4 et 64,7 % pour 0,1 et 100 Hz respectivement. Ces résultats correspondent aux tendances obtenues à partir des études sur la perte de masse, les propriétés de traction, et les changements les plus significatifs apparaissent pour les échantillons avec les images MEB.

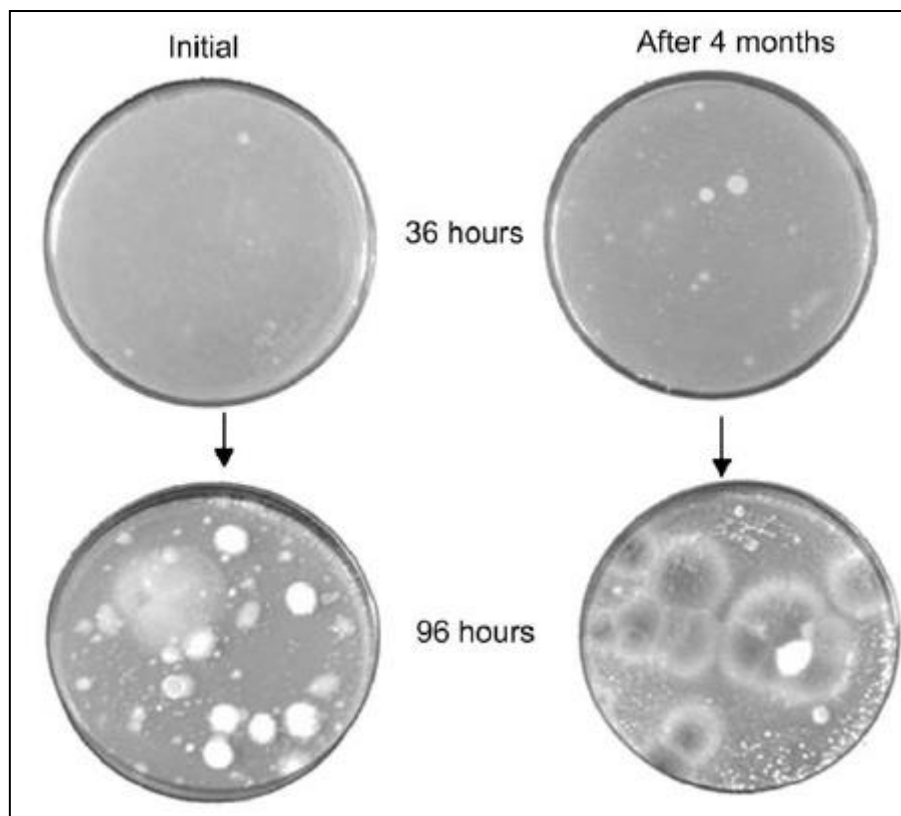
**Tableau 7 :** Les valeurs de diminution de la viscosité après différentes période de compostage

Temps de biodégradation (mois)	PEBDLm/L 10 wt. %	PEBDLm/L 20 wt. %	PEBDLm/L 30 wt. %	PEBDLm/L 40 wt. %
<i>f</i> = 0.1 Hz				
1	0.0	4.6	5.5	19.9
2	0.0	5.1	8.3	23.9
3	0.1	6.7	10.3	32.7
4	2.4	8.1	12.4	70.4
<i>f</i> = 100 Hz				
1	0.0	3.4	5.9	13.9
2	0.0	5.4	8.7	16.7
3	0.1	6.9	8.8	26.8
4	2.0	8.7	11.6	64.7

**f). Observations microbiologiques**

Le dosage des microorganismes (bactéries, champignons) impliqué dans l'activité de dégradation des composites PEBDLm / L sont représentés sur la figure IV.11. Alors que le nombre de colonies microbiennes au lit de compostage initial n'est pas significatif (après 36 h d'incubation), une augmentation notable après 96 h d'incubation de la taille et du nombre de colonies apparaît pour le lit de compostage avec le composite le plus chargé après 4 mois de biodégradation. Cela prouve qu'avec le temps, la population microbienne dans le lit de compostage a augmenté en nombre en raison de leur métabolisme primaire (croissance) et de leur activité métabolique secondaire (sécrétion d'enzymes et d'acides), par conséquent le degré de biodégradabilité a été amélioré. La différence de morphologie de point de vue est évident après 96 h d'incubation, indique que le taux de croissance de l'ensemble des micro-organismes vivants actifs dans le processus de la biodégradation n'est pas le même.





**Figure IV.11** : Présence microbienne dans le compost avant le test et après 4 mois de biodégradation pour le composite PEBDLm / L à 40% en poids.

#### 4. Conclusion

Cette étude portait sur l'effet du lactose (L) sur les propriétés du polyéthylène basse densité linéaire métallocène (PEBDLm) et leur dégradation dans l'environnement de compostage. La présence du Lactose dans le système composite ne montre pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques dans la gamme étudiée (10-40% en poids), tandis que la viscosité augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en lactose. La biodégradation des composites a été suivie du point de vue des changements physiques, mécaniques et rhéologiques lors de la dégradation. La diminution de toutes les propriétés des composites contenant 40% en poids de Lactose est plusieurs fois plus élevée que celle des échantillons à faible teneur de Lactose, ce qui suggère l'apparition d'une concentration critique de Lactose à 40% en poids dans les composites PEBDLm. Ce résultat est soutenu par les images MEB et les observations microbiologiques. Ainsi, l'étude montre que l'utilisation de Lactose comme bio-charge permet la production de composites biodégradables, ce qui induit à

la diminution de plastique du point de vue environnemental, mais offre également un moyen de valorisation du lactose en excès dans l'industrie laitière.

## **Conclusion**

Les matières plastiques issus de la pétrochimie abandonnées en peu partout, constituent une source importante de pollution pour l'environnement et représentent une menace potentielle pour la faune et la flore. Avec la mise en place de nombreuses normes environnementales, le développement de films polymères à partir de matières premières végétales ou des films plastiques incorporant ces matières renouvelable ne cesse de s'accroître. La biomasse utilisée en tant que matière première apparaît donc comme une solution clé et débouche autour de deux thèmes à savoir : l'isolement de nouveaux systèmes bactériens pouvant transformer des substrats bon marché et le remplacement des polymères non-dégradables en milieu naturel par des plastiques biodégradables.

Les premières recherches concernant la biodégradabilité des matériaux plastiques ont été réalisées sur les films de polyéthylène « photo(bio)dégradable ». En effet, pour tenter de résoudre le problème de la maîtrise des déchets plastiques et leur pollution, une des solutions a consisté en la mise au point dans les années 1980, et même avant, les plastiques dits « biodégradables ». La technologie de fabrication de ce type de plastique consiste à ajouter un additif (peroxydant) et/ ou une charge biodégradable (l'amidon) pour accélérer la biodégradation de la chaîne polymère synthétique. Ces produits sont commercialisés sous le label « biodégradable » sans aucun support scientifique. Or, l'expérience montre que ces matériaux sont simplement fragmentables et seule la charge biodégradable est attaquée par les micro-organismes, dont il est difficile de déterminer à l'heure actuelle l'impact de l'accumulation des résidus dans le sol. Evidemment, il n'est pas question de remplacer tous les produits pétrochimiques, mais l'utilisation de produits dérivés de la biomasse végétale contribuera à prolonger l'existence des ressources fossiles pour les générations à venir, en accord avec le développement durable.

## **Références Bibliographiques**

[1]: Djilali Nouara, «Etude et valorisation du grignon d'olive dans le domaine des composites». Thèse magister, Béjaia 2008.

[2] : Zebbar-Nekkaa Soraya, « Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale », Thèse Doctorat, Université de Sétif 2007.

[3]: C. Cunat. A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non linear processes, J. Non Crystalline Solids 131/133, 1991, 196/199.

[4] : Le Duigou A, Bourmaud A, Baley C. In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing. Ind Crops Prod 2015;70:204–10. doi:10.1016/j.indcrop.2015.03.049.

[5] : A. Dufresne, D. Dupeyre, and M. Paillet. "Lignocellulosic flour – reinforced poly (hydroxybutyrate – co- valerate) composites, " Journal of Applied Polymer Science, vol.87, no. 8, pp.1302-1315, Feb.2003.

[6] : S.Amoura, A. Manser, " Etude de la biodégradation de deux polymères biodégradables (PLA et PCL) et de leurs mélange binaires en absence et en présences de la Cloisite 30B", Mémoire Master en génie des procédées, Université Béjaia, 2014.

[7] : C. Bonduelle, «Hétérocycles Oxygénés : Synthèse, Réactivité et Application à la Préparation de Polymères Biodégradables », Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.

[8]: K. Hachour, " Contribution à l'élaboration d'un critère de plasticité pour le Pehd ". Thèse de doctorat en génie mécanique, Université Mouloud Mammeri tiziouzou, 2010.

[9] : «Les emballages plastiques: de la fabrication à la valorisation», Rapport de l'association Cercle national de recyclage, avril 1999, disponible sur le site recyclage .asso .frisages stories politique nationale pdf plastique .

[10] : Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.

[11] : D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet, "Dendrimers and other Dendritic Polymers", Ed. Wiley, New York, 2001.

[12] : F.Moingeon, "Synthèse de polymères dendronisés par polymérisation anionique ". Thèse doctorat, option chimie, Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2006.

[13] : S. Jouenne, Thèse de doctorat, option chimie et physicochimie des polymères, Université Pierre et Marie Curie paris, 2005.

[14] : "Différents types de matières plastiques" Rapport, Disponible sur : [http:// : cap-sciences.net/upload/differents-plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents-plastiques).

[15] : [http // :www.civil .usherbrooke.Ca /cours /gci116 /notes cours /5 .2 polymères .pp6 .](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2_polymeres.pp6)

[16] : M. Fontanille, P. Vairon, Polymérisation Ed. Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).

[17] : A.Seyni, "Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage", Thèse de doctorat en Génie des Procédés et Environnement, université de toulouse, 2008.

[18] : M. Fontanille, Y. Gnano. Chimie et physico-chimie des polymères. Edition : DUNOD. Paris, 2002.

[19] : R. Deterre, G. Froyer, « Introduction aux matériaux polymères », isbn, 1997.

[20] : K. B. Nicole, A.H. Marc, " Post-polymérisation fonctionnalisation of polyolefins", Chemical Society Reviews, Vol. 34, pp. 267-275, 2005.

[21] : Plastics Europe, «Plastics the Facts 2018 : Plastics Europe » sur [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org).

[22] : M .Fontanille, Y .Gnanou, Chimie et Physico-chimie des polymères (cours) ,2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cycles, Ecoles d'ingénieurs, Nouvelle présentation 2005 .Dunod, Paris, 2002, P.4-8et 478-485.

[23] : Renald Dossogne, « Polyéthylène haut densité PEHD. », Technique d'ingénieur

[24] : U.H. Nilsson, R.C. Dammert, A. Campus, A. Sneck, H. J. Jansson, "Morphology of polyethylene for power cable insulation: effects of antioxidant and crosslinking", IEEE, International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 365-367, Vasteras Sweden, 1998.

[25] : J.P,Arlie. Les thermoplastiques de grand tonnage, caractéristique, Technique et économique 2<sup>ème</sup> édition, Technip, 1987.

[26] : M.Fontanille, P. Vairon, Polymérisation Ed Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites ;(A 3040).

- [27] : Le polyéthylène disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylènehaute densité>.
- [28] :M. Carrega et Coll., « Matériaux Polymères », 2<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, 2007.
- [29]: Akin, D.E. (2010). Chemistry of plant fibers. In J. Müssig, Industrial applications of natural fibres: structure, properties and technical applications, (p.13-22). UK: John Wiley & Sons (1 ère edition).
- [30]: Source: <https://textile-network.com-20/02/19>.
- [31] : Glossaire des matériaux composites," Centre d'animation régional en matériaux avances, 2006.
- [32]: Pierre Sarazin , Gang Li a, William J, Orts b, Basil D. Favis a, “Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch,” *Polymer*, vol. 49, pp. 599–609, 2008.
- [33] : C.Baley. “Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites”, *Technique de l’ingénieure, traite généré des procédés*, vol .AM5, 2004, pp.130, 2007.
- [34]:A. Dufresne,D. Dupeyre, and M. Paillet, “Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, no. 8, pp. 1302–1315, Feb. 2003.
- [35]:M.-A. Berthet *et al.* “Exploring the potentialities of using lignocellulosic fibres derived from three food by-products as constituents of biocomposites for food packaging,” *Industrial Crops and Products*, vol. 69, pp. 110–122, 2015.
- [36] :L. Hassaini, “Etude de la Morphologie et des Propriétés de Biocomposites Poly ( 3-Hydroxybutyrateco- 3-Hydroxyvalerate ) ( PHBV )/ Farine de Grignons d ’ Olive.” these doctorat, Université de Bejaia, 2016 .
- [37]: C. Pierre Vallette ,”Le bois , la pate , le papier.Pierre Vallette,Christian de Choudens-Decitre – 9782906579040-Livre,”1992.[Online].Available: <https://www.decitre.fr/livres/le-bois-la-pate-le-papier-9782906579040.html>. [Accessed:25-Jun-2018].
- [38]: S.Lefaux ,«Biodégradation de films polymères a usage agricole :Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives».these doctorat, Université du Maine - U.F.R. Sciences et Techniques2005.

[39] : Centre d'Activité régional pour la production propre (CAR/PP), « Prévention de la pollution dans la production de l'huile d'olive ». Ministère de l'Environnement, Espagne.

[40]:L. Avérous, "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review," Journal of PLA, PGA, and PLGA as biomaterials, by Colton Kenny - OpenWetWare," 2016. [Online].

[41]: E.Bugnicourt,P.Cinelli,A.Lazzeri,and V.Alvarez,"Polyhydroxyalcanoate (PHA):Review of synthesis, characteristics,processing and potential applications in packaging, "Express Polymer Letters, vol.8,no.11,pp.791-808,2014.

[42]: S.N Jogdand,"Bioplastics Information Research et amp; Solutions | Mumbai| India, 2014.[Online].Available: [http:// bioplasticsinfo.com/](http://bioplasticsinfo.com/).[Accessed :09-Jun-2018].

[43]: C.Chung and J.A.Burdick, "Engineering Cartilage Tissue Cindy, "Adv Drug Deliv Rev, vol.60,no.2,pp.243-262,2009.

[44]:Y.Poirier, C.Nawrath, and C.Somerville, "Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants",Bio/technology ( Nature Publishing Company), vol.13,no.2,pp.142-50,Feb.1995.

[45]:Y. Chen, Y. Park, C. Yang, I. Noda, and Y. M. Jung, "Reorientation of the poly(3 hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) crystal in thin film induced by polyethylene

[46]:E. Shimamura, K. Kasuya, G. Kobayashi, T. Shiotani, Y. Shima, and Y. Doi, "Physical Properties and Biodegradability of Microbial Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)," *Macromolecules*, vol. 27, no. 3, pp. 878–880, May 1994.

[47] : A.M. Clarinval, F. Montfort Windels, « Les polymères biodégradables ». CRIF Centre de recherche collective des secteurs, 2003.

[48] : Institut national de santé publique du Québec, « Compostage des déchets verts domestiques et des boues de stations d'épuration » Synthèse des connaissances concernant les risques pour la santé.

[49] :A. CASTELAN, « Polymères biodégradables », Techniques de l'ingénieur (2010).

[50]: Chandra, R. and R. Rustgi, BiodegradablePolymers. Progress in Polymer Science, 1998. 23(7): p. 1273-1335.

- [51] :Z. Saadi, “ Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères,” Université du Maine, 2008
- [52]: E .Boudali, O.Sellam, ‘’Etude de la biodégradation de nanobiocomposite PHBV/ZnO dans un milieu compost’’, mémoire master en génie des procédés, université de Bejaia, 2015
- [53] : I. Jakubowicz, *Polymer degradation and stability*, 80, 39, 2003.
- [54] :M. Agarwal, K.W. Koelling, J.J. Chalmers, *Biotechnologies Progress*, 14, 517, 1998.
- [55] :R. Gattin, C. Poulet, A. Copinet, Y. Couturier, *Biotechnology letters*, 22, 1471. 2000.
- [56] :J. Philippeaux, «Etude de la biodégradation de polymères biodégradables », Rapport de stage IUT Nîmes – Ecole des Mines d'Alès (2013).
- [57]:Botines, E., A. Rodriguez-Galan, and J. Puiggali, *Poly (ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 1,6-aminohexanoic acid: characterization and degradation studies*. *Polymer*, 2002. 43(23): p. 6073-6084.
- [58] : Chandra, R. and R. Rustgi, *Biodegradable polymers*. *Progress in Polymer Science*, 1998. 23(7): p. 1273-1335
- [59] :M. Agarwal, K.W. Koelling, J.J. Chalmers, *Biotechnologies Progress*, 14, 517, 1998.
- [60] : Bew H.; *Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables* ; Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques ; note de synthèse I ; 2005.
- [61] :M. Mustin, « Le Compost, Gestion de la Matière Organique ». Paris: F. Dubusceds; (1987).
- [62]: C. francou, “STABILISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE AU COURS DU COMPOSTAGE DE DECHETS URBAINS: Influence de la nature des déchets ET du procédé de compostage - Recherche d'indicateurs pertinents,” Institut national agronomique paris-grignon, 2003 .
- [63] : Leclerc B. 2001. Guide des matières organiques. (Eds Guide Technique de l'ITAB),
- [64] : ISO, Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré. Organisation internationale de normalisation, 1999. Norme internationale ISO 14855.



- [65] : Judith Sarasa, Jose M. Gracia, Carlos Javierre. Study of the biodegradation of a bioplastic material waste. *Bioresource Technology* 100 (2009) 3764–3768
- [66]: O. Gil-Castell , J.D. Badia, S. Ingles-Mascaros, R. Teruel-Juanes, A. Serra , A. Ribes-Greus. Polylactide-based self-reinforced composites biodegradation: Individual and combined influence of temperature, water and Compost. *Polymer Degradation and Stability* 158 (2018) 40-51.
- [67] : Valentina Sessini, Marina P. Arrieta, Jean-Marie Raquez, Philippe Dubois, Jos- M. Kenny, Laura Peponi. Thermal and composting degradation of EVA/Thermoplastic starch blends and their nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 159 (2019) 184-198
- [68]: R. Auras, E. Castro-Aguirre, S. Selke, M. Rubino, T. Marsh. Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions. *Polymer Degradation and Stability* 137 (2017) 251-271
- [69]: Vladimir Sedlarik, Nabanita Saha, Petr Saha. Lactose-filled composites of metalocene linear low-density polyethylene and their degradation in the composting environment. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2039-2045
- [70]: Shenoy AV, editor. *Rheology of filled polymer systems*. London: Kluwer Academic Publishers; 1999. p. 345-6.
- [71]: Saha N, Zatloukal M, Saha P. Modification of polymers by protein hydrolysate as a way to biodegradable materials. *Polym Adv Technol* 2003; 14: 854-60
- [72]: Tchmutin I, Ryvkina N, Saha N, Saha P. Study on biodegradability of protein filled polymer composites using dielectric measurements. *Polym Degrad Stab* 2004;86: 411-7.



## Résumé

Ce travail a pour objectif l'étude de la biodégradation en milieu compost des composites à matrice polyéthylène haute densité (PEHD) renforcés par la farine de grignon d'olive (FGO). En raison des conditions sanitaires (covid'19) que traverse le monde en générale et notre pays en particulier, on n'a pas pu faire de partie expérimentale propre à notre étude. On a mis l'accent sur les résultats d'un article scientifique de *Vladimir Sedlarik et al (2006)*, qui ont étudiés l'effet du lactose (L) (0-40% en poids) sur les propriétés du polyéthylène basse densité linéaire métallocène (PEBDLm) et leur dégradation dans l'environnement de compostage. La teneur en lactose à été variée de 0 à 40%. La présence du Lactose dans le système composite ne montre pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques dans la gamme étudiée (10-40% en poids), tandis que la viscosité augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en lactose. La biodégradation des composites a été suivie du point de vue des changements physiques, mécaniques et rhéologiques après 4 mois d'exposition. La diminution de toutes les propriétés des composites contenant 40% en poids de Lactose est plusieurs fois plus élevée que celui des échantillons à faible teneur de Lactose, ce qui suggère l'apparition d'une concentration critique de Lactose à 40% en poids dans les composites PEBDLm. Ce résultat est soutenu par les images MEB et les observations microbiologiques.

**Mots Clés :** Composites, farine de grignons d'olive, PEHD, biodégradation, composte, Propriétés mécaniques.

## Abstract

The objective of this work is to study the biodegradation in a compost environment of composites with a high density polyethylene (HDPE) matrix reinforced with olive husk flour (OHF). Due to the health conditions (covid'19) experienced by the world in general and our country in particular, we could not do an experimental part specific to our study. Emphasis was placed on the results of a scientific article by *Vladimir Sedlarik et al (2006)*, which investigated the effect of lactose (L) on the properties of linear low density polyethylene metallocene (LDPE) and their degradation in the composting environment. The lactose content was varied from 0 to 40%. The presence of lactose in the composite system does not show a significant effect on the mechanical properties in the range studied (10-40% by weight), while the viscosity increases gradually with the increase in the lactose content. Biodegradation of the composites was followed for physical, mechanical and rheological changes after 4 months of exposure. The decrease in all properties of composites containing 40% by weight of Lactose is several times greater than that of samples with low lactose content, which has a critical concentration of Lactose at 40% by weight in the LLDPE composites. This result is supported by SEM images and microbiological observations.

**Keywords:** Composites, olive husk flour, PEHD, biodegradation, compost, mechanical properties.

