

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



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



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Thème

**Etude des propriétés des composites à base d'algue
et d'une matrice biodégradable**

Réalisé par:

M^r : TALBINE Youghourta

M^r : MAZOUZ Hamza

Soutenu le 1^{er} Juillet 2018 devant le jury composé de :

Mme. HAMMICHE Dalila

MCA

Présidente

Mme. HAMOUR Nora

MCB

Examinatrice

Mme. IHAMOUCHE Chadia

MCB

Promotrice

Melle. AOUDIA Nadia

Doctorante

Co-promoteur

Promotion 2017-2018

Remerciements

On remercie Dieu le tout-puissant, de nous avoir donné la force, la volonté et la patience de pouvoir réaliser ce modeste travail.

Ce travail à été encadré par le M^{me} **C.IHAMOUCHEN** et M^{elle} **N. AOUDIA**. Nous tenons à leur adresser nos plus sincères remerciements et notre plus grande reconnaissance pour leur encadrement, leurs conseils scientifiques et leur disponibilité malgré leurs nombreuses autres responsabilités.

Nous sommes honorés que M^{me} **HAMMICHE.D** a accepté de présider le jury de ce mémoire, et nous exprimons notre reconnaissance à M^{me} **HAMOUR.N** qui a eu l'amabilité de juger ce modeste travail.

Nous remercions aussi l'ensemble des ingénieurs et techniciens de notre département et les doctorants de l'université Ferhat Abbas- Sétif-, pour leur accueil et leur aide précieuse pour réaliser le test de traction. Nous remercions également à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents et grand parents.

A mes frères (Farid, Oualid, Djilali)

A ma seoure (Linda)

A mes chères amis (Siham ,hania, sidorf, oualid, tahar)

A toute la famille Mazouz

A tous ceux qui me sont chers

A mon binôme Yougourta et sa famille

A toutes la promotion Polymère et composites

Hamza

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents et ma grand-mère qui m'ont encouragé durant mes études.

A mes frères, et beau frère

A mes sœurs et ma belle sœur

A mes neveux et mes nièces

A mes oncles et mes tentes.

A toute ma famille

A mon binôme hamza et sa famille

A toutes la promotion Polymère et composites.

Yougourta

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations	<i>i</i>
Liste des figures	<i>ii</i>
Liste des tableaux	<i>iii</i>
Introduction générale	1
Chapitre I : Etat d'art sur les biocomposites	3
I.1. Les biocomposites	3
I.1.1. Définitions	3
I.1.2. Constituants	3
a. Matrice	4
b. Le renfort	5
I.1.3. Applications des biocomposites	6
I.2. Les polymères biodégradable	7
I.2.1. Définition de la biodégradation	7
I.2.2. Classification des polymères biodégradables	7
a. Les agro-polymères	7
b. Les bio-polymère (bioplastiques)	7
I.3. Le poly (acide lactique) (PLA)	8
I.3.1. Origine	9
I.3.2. Synthèse	9
a. Polycondensation directe de l'acide lactique	11
b. Polymérisation par ouverture de cycle	11
I.3.3. Propriétés du PLA	11
a. Stéréochimie de l'acide polylactique	12
b. Propriété thermique	12
c. Propriété mécanique	12
d. Solubilité	13
e. Autres propriétés	13
I.3.4. Applications du PLA	13
a. Applications médicales et pharmaceutiques	14
b. Applications comme films/emballages	14

c. En automobile	16
d. En électronique	16
e. En construction	16
Chapitre II : Les algues	17
II.1. Définition des algues	17
II.2. Classification des algues	17
II.2.1. Les Chlorophytes	17
II.2.2. Les Rhodophytes	18
II.2.3. Les Chromophytes	18
II.2.4. Les Cyanobactéries	19
II.3. Statistiques sur les algues	19
II.4. Compositions chimiques des algues	21
II.5. Utilisation des algues	22
II.5.1. en Alimentation	22
II.5.2. En industrie Agro-alimentaire	23
II.5.3. En Médecine	23
II.5.4. En pharmaceutique	23
II.5.5. En cosmétiques	23
II.5.6. En agriculture	23
II.5.7. Autres utilisations	23
II.6. Descriptif de l'espèce <i>Halopteris scoparia</i>	23
II.6.1. Composition chimique de <i>Halopteris scoparia</i>	25
Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales	26
III. 1. Matériaux	26
III.1.1. Poly (acide lactique)	26
III.1.2. Les algues	27
III.1.3. Produits chimiques	28
a. L'Anhydride Maléique (AM)	28
b. Le peroxyde de benzoyle (POB)	28
III.2. Elaboration des biocomposites PLA /Algue	29
III.2.1. Formulations	29
III.2.2. Extrusion	29
III.2.3. Moulage par compression	30

III.3 Techniques de caractérisation	32
III.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	32
III.3.2. Diffraction des de rayons X (DRX)	32
III.3.3. Test de traction	34
III.3.4. Test d'absorption d'eau	36
Chapitre IV : Résultats et discussion	37
IV.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	37
IV.3.1. Effets de la charge	37
IV.3.2. Effets du traitement	38
IV.2. Test mécanique de traction	41
IV.2.1. Module de Young	41
IV.2.2. Résistance à la traction	42
IV.2.3. Allongement à la rupture	44
IV.3. Test d'absorption d'eau	45
IV.3.1. Effets de la charge	45
IV.3.2. Effets du traitement	46
IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	49
Conclusion générale	53
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

Liste des abréviations

- AM:** Anhydride Maléique
- ATG :** Analyse thermogravimétrique
- DRX :** Diffraction des de rayons X
- PLA :** Acide polylactique ou polylactide
- PDLA :** poly-D-lactide
- PLLA :** poly-L-lactide
- PHA:** polyhydroxyalcanoates
- PCL:** polycaprolactone.
- PHB :** Poly (3-hydroxybutyrate)
- PEHD:** polyéthylène a haute densité
- TP :** Thermoplastique
- TD :** Thermodurcissable
- POB :** Peroxyde de benzoyle
- PP :** Polypropylène
- PLA-g-MA:** Anhydride Maléique griffé sur l'acide polylactique .
- PE :** Polyéthylène
- PET :** polyéthylène tériphtalate.
- PS :** Polystyrène
- PCL :** polycaprolactone
- PEHD :** Polyéthylène a haut densité
- DTG :** Dérivée thermogravimétrique
- DSC :** Différentiel scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
- MEB:** Microscopie Electronique à balayage.
- NF :** Norme Française
- ISO:** Organisation International de Normalisation
- Δm :** variation de masse.
- ϵ (%) :** Déformation
- E (MPa) :** module d'Young
- σ (MPa) :** contrainte
- Tg:** Température de transition vitreuse
- Tf:** Température de fusion
- Tc:** Température de cristallisation

T_d : Température du début de décomposition

T_{50%} : Température à 50 % de perte de masse.

T_{max} : Température correspondant à la vitesse de dégradation maximale

UV : Ultra-violet.

X_c : le pourcentage de cristallinité

Liste des Figures

Liste des figures

Figure I.1 : Constituants d'un matériau composite	3
Figure I.2: Types de matrice	4
Figure I.3: Différents types de renforts	5
Figure I.4: Représentation d'un composites à particules et à fibres.....	6
Figure I.5: Classification des biopolymères biodégradables	8
Figure I.6: Structure chimique du PLA.....	9
Figure I.7: Obtention du monomère acide lactique.....	10
Figure I.8: Les deux monomères optiques de l'acide lactique	10
Figure I.9: Synthèse du PLA par ouverture du cycle de lactide	11
Figure I.10: Application du PLA en biomédical.....	14
Figure I.11: Applications du PLA dans les emballages alimentaires	15
Figure I.12: Applications du PLA dans l'agriculture	15
Figure II. 1: Algues verte (Chlorophytes).....	17
Figure II.2: Algues rouges (Rhodophytes)	18
Figure II.3: Algues brune (Chromophytes)	18
Figure II.4: Les cyanobactéries.....	19
Figure II.5: Répartition de la consommation mondiale d'algue entre les principaux pays	20
Figure II.6: Production mondiale de différents types d'algues (<i>Source FAO, 2012</i>).....	20
Figure II.7: Nombre de publications en fonction des années	21
Figure II.8: Exemples de produits alimentaires à base d'algue.....	22
Figure II. 9 : Structure schématique de la paroi des algues brunes	24
Figure II.10: Structure chimique des alginates	25
Figure III.1: Les granulés du PLA vierge	26
Figure III.2 : L'espèce <i>Halopteris scoparia</i> (algue brune)	27
Figure III.3: La poudre de liège après broyage	27
Figure III.4: a) Photos de la mini extrudeuse, b) La chambre à four de l'extrudeuse.....	30
Figure III.5: Photo d'une presse hydraulique utilisée pour la préparation des plaques	30
Figure III.6: (a) Machine de découpage des haltères, (b) Image de l'éprouvette sous forme d'haltère	31
Figure III.7 : Schéma de l'éprouvette de traction (Norme ISO 527-3 Type 1).....	31
Figure III.8: Principe de la diffraction des rayons X	33

Figure III.9: Photographie de diffractomètre des rayons X	33
Figure III.10: Photographie de la machine de traction.	35
Figure III.11: Photos illustrant le test d'absorption d'eau	36
Figure IV. 1: Diagramme de diffraction des rayons X du PLA, poudre d'algue et des biocomposite PLA /Algue non traités.....	38
Figure IV.2: Spectres DRX des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 10% de charge	39
Figure IV.3: Spectres DRX des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 20% de charge	39
Figure IV.4: Spectres DRX des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 30% de charge	40
Figure IV.5: L'évolution du module de Young du PLA et des biocomposites PLA/ Algue en fonction de la teneur en charge.	42
Figure IV.6: L'évolution de la contrainte à la rupture du PLA et des biocomposites PLA/Algue en fonction de la teneur en charge.	43
Figure IV.7 : L'évolution de l'allongement à la rupture du PLA et des biocomposites PLA/ Algue en fonction de la teneur en charge.	44
Figure IV.8: Evolution du taux d'absorption d'eau du PLA et des biocomposites PLA /Algue non traité en fonction tu temps.....	46
Figure IV.9: Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposites PLA /Algue traités et non traités à 10 % de charge en fonction du temps.....	46
Figure IV.10 : Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposite PLA /Algue traités et non traités à 20 % de charge en fonction du temps.....	47
Figure IV.11 : Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 30 % de charge en fonction du temps	47
Figure IV.12: Thermogrammes ATG du PLA et des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 10 et 30 % de charge.....	49
Figure IV.13: Thermogrammes DTG du PLA et des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 10 et 30 % de charge.....	50
Figure IV.14: Zoom sur les thermogrammes DTG des biocomposites PLA/Algue dans les régions 50 à 150° et 500 à 600°C.....	51

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1: Comparaison des propriétés du PLA avec celles d'autres polymères .	13
Tableau II.1: Caractéristique botanique de l'espèce récoltée	24
Tableau III.1 : Principales caractéristique physico-chimique du PLA	26
Tableau III.2: Principales caractéristique physico-chimique de l'AM	28
Tableau III.3 : Principales caractéristique physico-chimiques du POB	28
Tableau III.4: Compositions des différentes formulations	29
Tableau III.5 : Dimensions de l'éprouvette de traction	31
Tableau IV.1 : Valeurs du taux de cristallinité de la charge, du PLA et des biocomposites PLA /Algue à différent taux de charge 10,20 et 30%	40
Tableau IV.2: Résultats thermique de l'ATG/DTG du PLA et des biocomposites	52

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours les plastiques sont présents dans la vie de chaque individu, ils sont utilisés dans plusieurs applications qu'il serait très difficile de s'en passer. Mais au delà de leurs nombreux atouts, ils génèrent des déchets volumineux qui posent d'énormes problématiques liées à leur traitement en fin de vie [1].

Ces derniers temps, la prise de conscience des populations et des autorités vis-à-vis de ces problèmes environnementaux a fortement encouragé le développement d'un nouveau concept dit «éco » ou « bio » qui consiste à élaborer des matériaux à partir de ressources renouvelables (provenant de la biomasse) dans un but de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles. Ainsi de nouveaux matériaux nommés écomatériaux, ou biocomposites ont vu le jour. Faisant partie de ces biomatériaux, les bioplastiques ou les plastiques biodégradables se présentent comme une solution qui peut résoudre partiellement les problèmes de déchets plastiques, notamment par leur aptitude à la dégradation naturelle sous l'action des organismes vivants et leurs faibles taux d'émissions de gaz à effet de serre, ce qui leur donne un net avantage sur les plastiques traditionnels [1].

Le PLA est l'un de ces bioplastiques, issu de la famille des polyesters aliphatiques, il est obtenu par la fermentation de sucres ou d'amidon. Il est largement utilisé pour des applications biomédicales, notamment, pour sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa non toxicité vis-à-vis du corps humain. Les verrous actuels qui font face à l'utilisation du PLA sont ses propriétés qui sont considérées encore faibles pour qu'ils puissent substituer définitivement les polymères issus du pétrole et qui sont principalement sa résilience, sa tenue à l'eau ainsi que son coût estimé souvent trop élevé. Afin de pallier à ces manques, il est donc nécessaire de chercher des solutions qui permettent d'améliorer les différentes propriétés de ce biopolymère, soit on le mélange avec des polymères synthétiques ou par incorporation de renfort naturel qui permet ainsi l'élaboration des biocomposites [1].

Le renforcement des matériaux composites par des charges végétales est en plein essor de recherches académiques et industrielles. Leur potentiel en termes de gain mécanique et environnemental est indéniable même si leur sensibilité à l'humidité reste un verrou [2]. L'innovation sur ce types de matériaux, porte non seulement sur l'utilisation des fibres végétales comme renfort, mais aussi sur la mise au point de résines de plus en plus bioressourcées et enfin sur les interactions entre ces fibres naturelles et les matrices. Dans cette présente étude le choix du renfort à été porté sur les algues.

Les algues se sont des végétaux photosynthétique qui se développent dans un environnement aquatique, elles ont des formes, des couleurs et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques, d'autre macroscopiques. Leur exploitation s'est massivement développée ces dernières années avec 25 millions de tonnes récoltées chaque année pour un marché estimé à plus de 6 milliards de \$. Les algues forment un gisement important pour l'industrie grâce à la diversité et la richesse de ses composants (des glucides, sous forme de polysaccharides (agars carraghénanes chez les algues rouges, alginates chez les algues brunes, et Ulvanes chez les algues vertes), des protéines, des lipides, de forte teneur en minéraux, des vitamines et des pigments. Elles sont destinées à la production d'une énergie renouvelable (biocarburant), dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et celle de la cosmétique [3].

L'étude vise deux objectifs, d'une part la valorisation de l'espèce alguale « *Halopetris scoparia* » récolté sur les côtes de Bejaia, en mettant à profil les substances bioactifs que renferment ces déchets. D'autre part l'élaboration d'un nouveau matériau, à base d'une matrice biodégradable qui est le PLA et d'en renfort 100% naturel qui est l'algue brune. Pour mettre en évidence l'interaction entre le renfort naturel (algue) et la matrice (PLA), un greffage in situ de l'anhydride maléique a été directement utilisé lors de la mise en œuvre dans l'extrudeuse, afin d'obtenir le PLA-g-MA, que sera considéré comme un agent comptabilisant dans le système PLA /Algue.

Le présent mémoire est composé de quatre chapitres :

- Le **1^{er} chapitre** est réservé aux généralités sur les biocomposites et les bioplastiques, en mettant l'accent sue le poly (acide lactique) (PLA), structure chimique, synthèse, propriétés et applications.
- Le **2^{ème} chapitre** est consacré à l'étude bibliographique sur les algues marines. Leur valorisation en passant par l'identification de l'espèce d'algue, la connaissance de sa composition, le gisement potentiel et le domaine d'application de cette ressource.
- Dans le **3^{ème} chapitre** nous présenterons les matériaux utilisés, les procédés de mise en œuvre pour l'élaboration des composites PLA /Algue, ainsi que les différentes techniques d'analyse utilisées.
- Enfin le **4^{ème} chapitre** sera consacré à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents tests effectués.

Chapitre I : Etat d'art sur les biocomposites

Chapitre I : Etat d'art sur les biocomposites

I.1. Les biocomposites

I.1.1. Définitions

✚ Les matériaux composites sont généralement constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes qui se complètent en permettant d'aboutir à un matériau qui présente des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possède. Ces matériaux sont constitués d'une ou plusieurs phases discontinues appelées renfort réparties dans une phase continue nommée matrice [4].

✚ Un biocomposite est un matériau composite dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables. Les biocomposites sont caractérisés par le fait que :

- ✓ la résine pétrochimique est remplacée par une résine végétale ou animale.
- ✓ les renforts synthétiques (fibres de verre, fibres de carbone, ...) sont remplacés par des charges naturelles (chanvre, lin, sisal, jute, etc.) [5].

I.1.2. Constituants

Un biocomposite est comme un composite, il est constitué d'une matrice et d'un renfort. Le concept de matériau composite, par le choix des constituants et de leurs proportions respectives, ainsi que par le choix de la forme, des dimensions et de la disposition des renforts, permet donc de concevoir un matériau présentant les caractéristiques spécifiques recherchées.

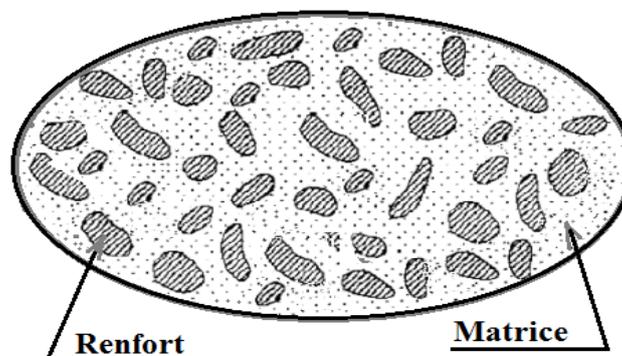


Figure I.1 : Constituants d'un matériau composite [6].

a. Matrice

La matrice maintient le renfort, le protège des agressions extérieures, donnant la forme désiré au matériau et assure les transferts de charge [7]. La classification des types de matrices couramment rencontrée est donnée sur la figure IV.2.

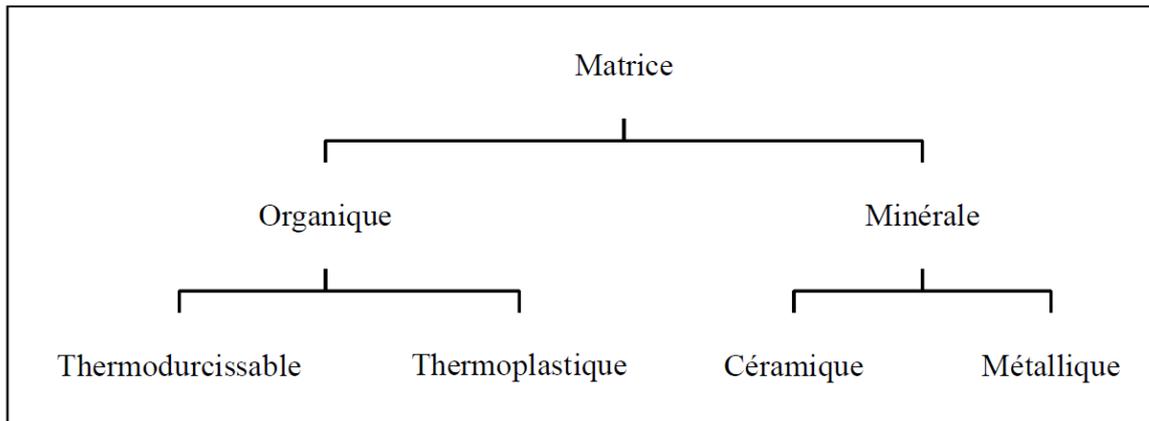


Figure I.2: Types de matrice [8].

✚ Les thermoplastiques

Les thermoplastiques (TP) sont des macromolécules généralement solubles, linéaires ou légèrement ramifiées, amorphes ou semi cristallins, recyclables et fusibles à haute température. Le thermoplastique représente le plus grand tonnage en terme de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et des faibles couts. Les résines thermoplastiques les plus courantes sont : le polystyrène (PS), le polyéthylène (PE), le polyéthylènetéariftalate (PET), le polypropylène (pp).....) [9]. Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent l'un des grands avantages qui prend de plus en plus d'importance de nos jours [10].

✚ Les thermodurcissables

Les thermodurcissables (TD) sont des polymères qui ont la forme d'un réseau tridimensionnel et qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques [11]. Ils se présentent sous forme liquide visqueux et que l'on met en forme en déclenchant une réaction chimique de polymérisation par ajout d'un durcisseur, ce qui entraîne une solidification. Ils sont infusibles, donc non recyclable. Les plus connus sont les polyesters insaturés, les résines époxydes, les résines phénoliques, les aminoplastes,...etc.) [10].

b. Le renfort

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques, il contribue à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire, allant de la particule de forme allongée à la fibre continue qui donne au matériau un effet de résistance orientée [6]. Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont des propriétés mécaniques élevées, une masse volumique faible, une bonne compatibilité avec les résines, une facilité de mise en œuvre, un faible coût [12]. En fonction de leur utilisation, les renforts peuvent être d'origines diverses (figure I.3).

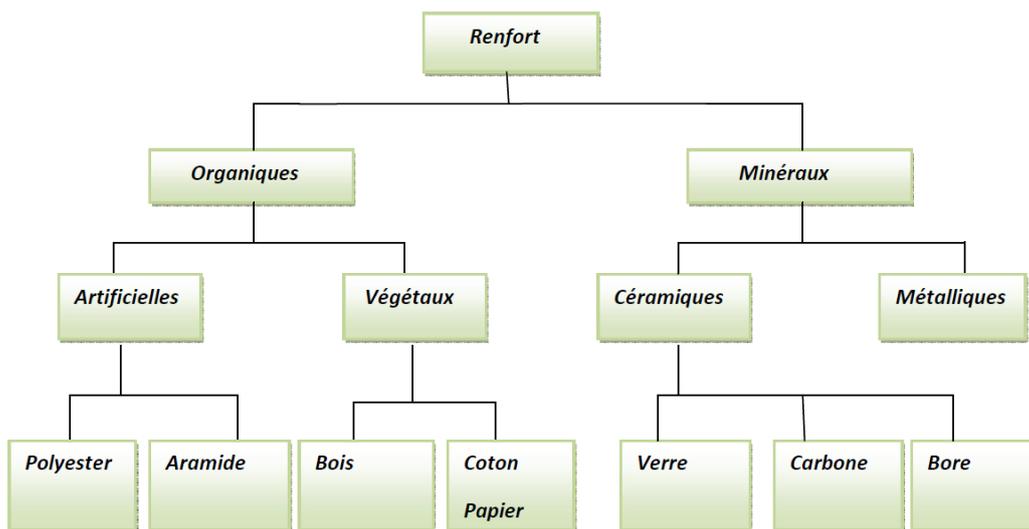


Figure I.3: Différents types de renforts [13].

Les propriétés physiques et mécaniques des composites sont fortement influencées par la nature des fibres et la forme du renfort est fonction de l'application et du volume de pièces à réaliser, elle permet de distinguer deux grandes familles [14].

Composites à fibres

Un composite à fibres est un composite dans lequel le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler les propriétés mécaniques et d'obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan.

✚ Composites à particules

Un composite à particules est un composite dans lequel le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait.

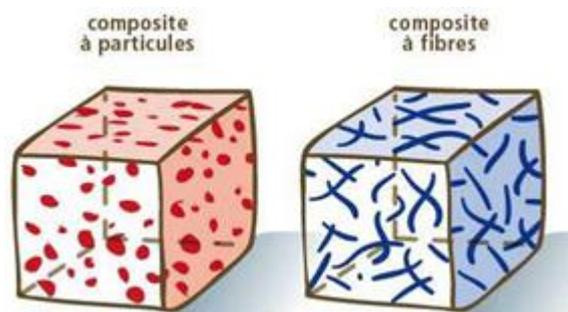


Figure I.4: Représentation d'un composite à particules et à fibres.

I.1.3. Applications des biocomposites

Grace aux propriétés physico-chimiques différentes, les bioplastiques ne sont pas toujours destinés aux mêmes usages et applications, en fonction de leur origine, ils acquièrent des caractéristiques bien définies qui les destinent préférentiellement à des applications particulières. On les retrouve dans :

- ✓ **Le secteur des emballages :** sous forme d'emballage alimentaire, sacs-poubelles, sacs de caisse, sacs fruits et légumes, couverts, gobelets, boîtes... etc.
- ✓ **Produits d'hygiène et cosmétiques :** des bioplastiques peuvent être incorporés dans des produits variés : cotons-tiges, couches et produits d'hygiène.
- ✓ **Applications agricoles :** utilisés comme des films de paillage biodégradables, pots de culture, agrafes pour les plantes et comme sacs à compost.
- ✓ **Secteur automobile :** les bioplastiques peuvent aussi servir de composant pour des pneumatiques de véhicules ou entrer dans la fabrication de pièces automobiles.
- ✓ **Applications diverses :** des applications à durées de vie variables, sont également disponibles, comme des liens de parachutes, des manches de couteaux suisses, des coques de téléphone...

I.2. Les polymères biodégradable

I.2.1. Définition de la biodégradation

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des micro-organismes définis comme des bactéries et des champignons. C'est un processus qui entraîne une modification de la structure, suite à une activité biologique qui conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz (H_2O , CO_2), nouvelles biomasse ou résidus [15].

Un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement. C'est ainsi que la définition suivante a été adoptée: La biodégradation correspond à la défragmentation, par l'action de micro-organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H_2O , CO_2 , et/ou CH_4 et une biomasse nouvelle et éventuellement un résidu non toxique pour l'homme et l'environnement [10].

I.2.2. Classification des polymères biodégradables

Selon l'origine de la matrice, deux catégories de familles peuvent être distinguées (figure I.5).

a. Les agro-polymères

Se sont les polymères naturels issus d'agro-ressources extraites directement de la biomasse, exp : polysaccharides (amidon, cellulose), protéines et lipides.

b. Les bio-polymère (bioplastiques)

- ✓ Les bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne, exp : les polyhydroxyalcanoates (PHA).
- ✓ Les bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables, exp : le poly (acide lactique) (PLA).
- ✓ Les bioplastiques pétrochimiques biodégradables, exp: comme l'acide polyglycolique, le polybutylène succinate et le polycaprolactone (PCL).

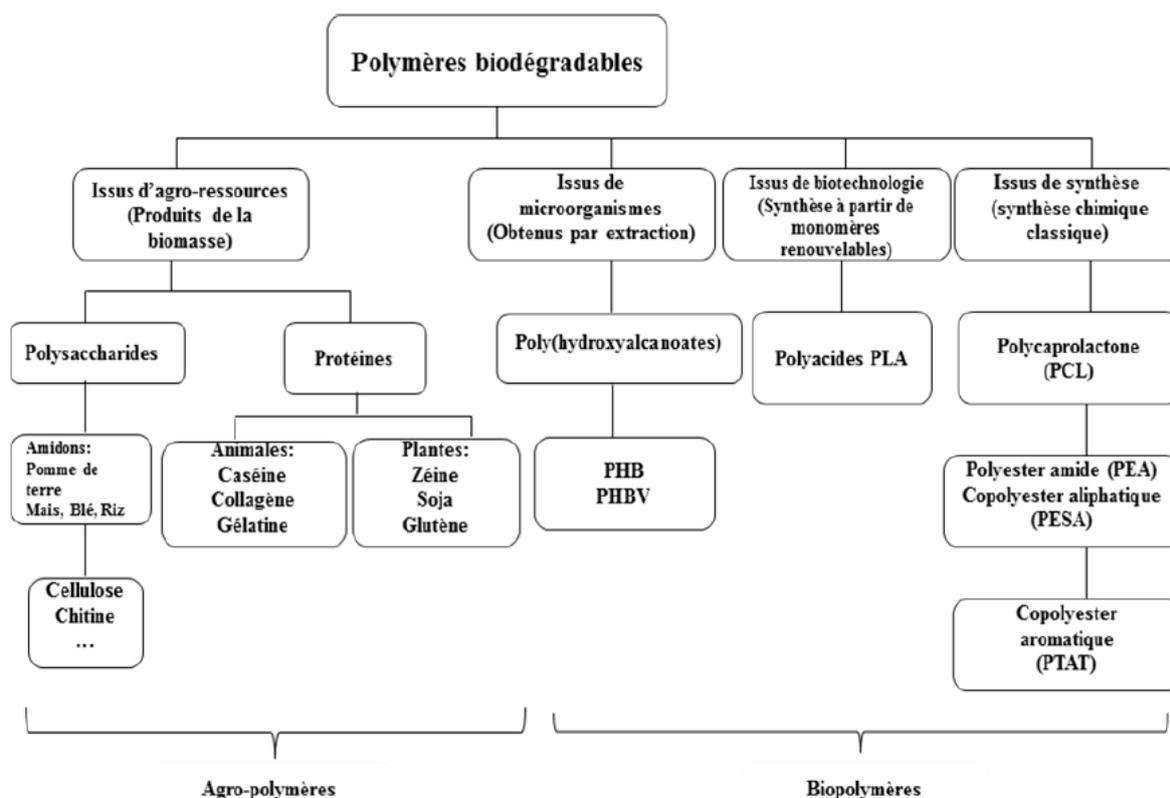


Figure I.5: Classification des biopolymères biodégradables [16].

Ces Bioplastiques constituent une alternative renouvelable potentielle aux plastiques issus du pétrole, ils permettraient de réduire la pollution sur le long terme par la diminution des volumes de déchets, ainsi que notre dépendance aux ressources fossiles. Le poly (acide lactique) semble être le candidat du choix, son caractère biodégradable est mis en évidence afin de promouvoir son usage dans divers secteurs.

I.3. Le poly (acide lactique) (PLA)

Le poly (acide lactique) ou le polylactide (PLA) est un polyester aliphatique, linéaire et biodégradable, qui appartient à la famille des thermoplastiques, il est produit à partir d'acide lactique (monomère de base) [17]. L'intérêt de ce polymère réside dans la disponibilité et le faible coût de son monomère (l'acide lactique) [12].

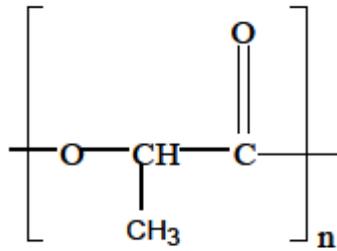


Figure I.6: Structure chimique du PLA

I.3.1. Origine

Le PLA est obtenu à partir de l'acide lactique, qui a été découvert pour la première fois en 1780 par le chimiste suédois Scheele en examinant le lait caillé puis commercialisé pour la première fois en 1881[18]. L'acide lactique est naturellement présent dans de nombreux aliments et peut être produit par la fermentation de diverses ressources renouvelables telles que le maïs, la pomme de terre, le sucre de betterave, et la canne à sucre [18]. Auparavant, l'acide lactique était principalement utilisé dans les applications liées à l'alimentation, qui représentait 85% du marché en Amérique [19]. Par la suite, des progrès ont été réalisés dans la fermentation, la purification primaire et essentiellement dans la synthèse de polymère [18]. Ainsi, les premiers travaux réalisés sur la synthèse d'oligomères de PLA, par Pelouze, datent de 1845. Les premières macromolécules de PLA ont en revanche été obtenues vers 1932 (Carothers, 1932). En 1954, Dupont a breveté un PLA à poids moléculaire élevé et depuis de nombreuses compagnies commercialisent le PLA. Aujourd'hui, Nature Works LLC est le leader en production et développement de l'acide lactique [20].

I.3.2. Synthèse

Le PLA est fabriqué à partir d'amidon extrait de maïs, de la betterave ou de la canne à sucre. L'amidon est transformé en sucre (glucose) par hydrolyse enzymatique, qui est soumis à une fermentation bactérienne et se transforme en acide lactique (monomère de base du PLA) [21].

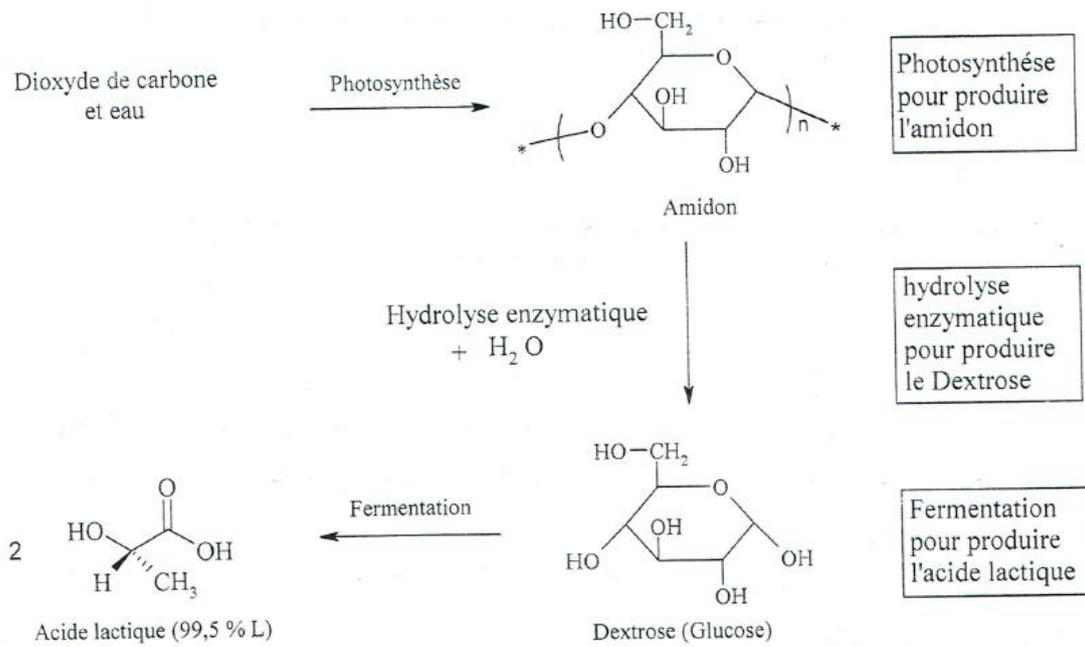


Figure I.7: Obtention du monomère acide lactique [21].

L'existence d'un carbone asymétrique dans la structure de l'acide lactique rend la molécule chirale. Il existe presque exclusivement sous de deux énantiomères forme (99.5% de l'isomère L et 0.5% de l'isomère D) [22].



Figure I.8: Les deux monomères optiques de l'acide lactique

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

a. Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant et un système sous haute température et des monomères d'une très grande pureté afin d'éviter la formation de produits secondaires. La première synthèse du PLA a été effectuée en 1932 par Carothers et al. [23]. Comme cela est généralement le cas pour des polymères synthétisés par polycondensation, les masses molaires obtenues pour ceux-ci sont faibles. Tous ces inconvénients font que la polycondensation de l'acide lactique n'est pas utilisée pour la fabrication industrielle du PLA.

b. Polymérisation par ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle à partir du lactide est la méthode utilisée par les grands producteurs de PLA tels que Cargill LLC (USA) ou Shimadzu (Japon). Cette méthode a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement, en présence d'un catalyseur métallique à base d'étain par exemple, du PLA de masses molaires élevées, de pureté très satisfaisante et à moindre coût [26,21].

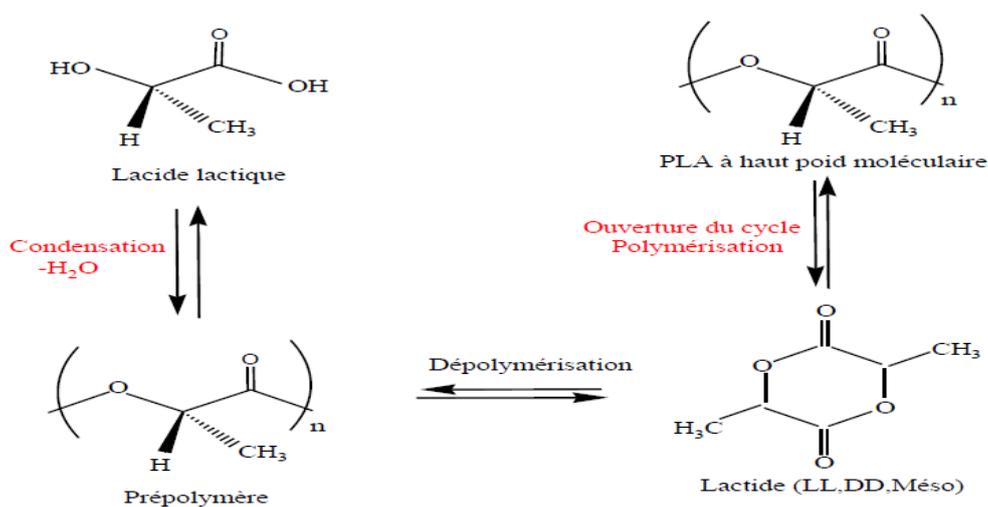


Figure I.9: Synthèse du PLA par ouverture du cycle de lactide [21].

I.3.3. Propriétés du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure normalement linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité. Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à l'humidité et la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est

recommandé comme pour le PET (polyéthylène téréphtalate) de sécher le polymère avant utilisation.

a. Stéréochimie de l'acide polylactique

A cause de la présence des molécules chirales (L-lactide et/ou D-lactide), le polylactide peut se présenter sous quatre formes : le poly (L-acide lactique) (PLLA), le poly (D-acide lactique) (PDLA), le poly (D, L acide lactique) (PDLLA) qui est un mélange racémique de PLLA et PDLA et le méso poly (acide lactique) [25]. Le PLLA et le PDLA peuvent avoir des structures fortement ordonnées [26].

b. Propriété thermique

Comme tous polymères thermoplastiques le poly (acide lactique) possède une température de transition vitreuse (T_g) et selon sa tacticité, une température de fusion (T_f) qui dépend de la masse moléculaire et de la pureté optique [21]. Le PLA est un polymère semi-cristallin avec une température de fusion de la phase cristalline autour de 175 °C et une température de transition vitreuse de la phase amorphe autour de 60 °C [27]. La température de transition vitreuse du PLLA et du PDLA varie de 55 à 60°C [28] alors que la température de fusion peut varier de 120°C à 230°C selon la composition en stéréo isomères [29].

c. Propriété mécanique

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée. En comparant avec les thermoplastiques traditionnels, le PLA présente généralement de bonnes propriétés mécaniques. Son seul point critique est sa faible résistance au choc, sinon sa dureté et sa rigidité sont très importantes [26]. Le tableau I.1 montre une comparaison des propriétés mécaniques du PLA à celle d'autres plastiques traditionnels (PET, PS, PP, PEHD). Il est évident que le PLA ressemble étroitement au polystyrène (PS) et au polyéthylène téréphtalate (PET), caractérisé par un module élevé et une faible elongation à la rupture. Pour des perspectives d'application, le PLA devrait pouvoir concurrencer le PS [30].

Tableau I.1: Comparaison des propriétés du PLA avec celles d'autres polymères [12].

		PLA	Polymères de commodité			
		PLA	PET	PS	PP	PEHD
Module d'élasticité	(MPa)	3834	2450	3400	1400	1000
Contrainte à la rupture	(MPa)	59	57	45	38	30
Elongation à la rupture	(%)	4	300	3	400	600
Module de flexion	(Mpa)	3689	2800	3250	150	800
Choc Izod	(J/m)	24,6	59	28	80	126,18

d. Solubilité

Tous les polylactides sont insolubles dans l'eau, certains alcools et alcanes. En général, ils sont solubles dans l'acide dichloroacétique 1, 1, 2-trichloroéthane, chloroforme, dioxane, le chlorure de méthylène et l'acétonitrile. Le tétra-hydrofurane, l'acétone, le toluène et l'éthylbenzène dissolvent partiellement les polylactides à froid, et complètement une fois chauffés à ébullition [31]. La Solubilité dans différents solvants est directement liée à la composition optique. Ainsi le PLA cristallin étant plus difficile à dissoudre que le PLA amorphe [32].

e. Autres propriétés

Le PLA présente d'autres propriétés applicatives suivantes [33]:

- ✓ De très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance.
- ✓ De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- ✓ Un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire et de barrière aux gaz (O₂, CO₂).
- ✓ Une tension superficielle permettant une impression facile
- ✓ le PLA est un matériau biodégradable, biocompatible et biorésorbable

I.3.4. Applications du PLA

En raison de son coût élevé, faible disponibilité et poids moléculaire réduit, les principales utilisations du PLA ont été limitées auparavant aux applications médicales, y compris matériel de fixation osseuse, sutures internes, microsphères pour les médicaments et le génie tissulaire [34]. Aujourd'hui, grâce à une production relativement bon marché du PLA avec un haut poids moléculaire, l'utilisation de l'acide poly (lactique) s'est étendue dans plusieurs domaines, y compris l'emballage, le textile et l'agriculture [35].

a. Applications médicales et pharmaceutiques

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal [36].

Ce type de matériaux se dégrade rapidement, après 4 semaines environ 10% disparaît, près 12 mois, il peut disparaître totalement. Ce type de polymères peut aussi être utilisé pour fabriquer des fils de suture résorbables [37], pour la libération contrôlée de substances bioactives comme des gélules ou des capsules [38,39]. Les avantages de l'utilisation de ce biopolymère est entre autre la disparition sans traces de la matrice biopolymère, la possibilité d'adapter le procédé de dégradation selon les applications, la prolongation du temps de demi-vie de l'agent actif (en conséquence on assure un dosage soutenu et contrôlé, en évitant des concentrations toxiques).



Figure I.10: Application du PLA en biomédical

b. Applications comme films/emballages

L'utilisation du PLA tant que films pour l'emballage, nécessite généralement l'ajout des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs. Il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des charges donné. Dans le cas des films en contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration. Le PLA est vite apparu sur le marché des emballages dits bio, d'une part pour sa biodégradabilité, pour son caractère non

toxique vis à-vis des aliments mais aussi pour sa perméabilité à la vapeur d'eau intéressante qui lui permet d'emballer des produits frais comme les fruits et les légumes [40]. Il est utilisé aussi comme barquettes, bouteilles, verres, assiettes et sacherie [40].



Emballage à sandwich en PLA



Verres, assiettes sac en PLA



Bouteilles en PLA

Figure I.11: Applications du PLA dans les emballages alimentaires

Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole et des pots.



Figure I.12: Applications du PLA dans l'agriculture

c. En automobile

Le matériau composite, à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, a été développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant.

d. En électronique

La compagnie « FUJITSU » a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux. Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo. La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène, une protection contre les charges électrostatiques.

e. En construction

La fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure par rapport aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie. Sa propriété antibactérienne et antifongique évite les problèmes d'allergies. La fibre est également résistante aux rayonnements UV, ce qui évite par ailleurs le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement comme ceux des stores.

Chapitre II : Les algues

Chapitre II : Les algues

II.1. Définition des algues

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétique dans le cycle de vie se développent dans un environnement aquatique (eaux douces, eaux thermales, milieux marines), très diverses et dont l'appareille végétatif relativement simple est appelé « thalles », elles ont des formes, des couleurs et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur [41]. Les algues sont divisés en deux grandes catégories : les microalgues (invisibles à l'œil nu situées dans le plancton comme les cyanobactéries) et les macroalgues (visible à l'œil nu, se croissent surtout dans les eaux peu profondes, constitués d'algues vertes, brunes et rouges) [42].

II.2. Classification des algues

La classification des algues se fait selon des caractéristiques spécifiques tels que les composantes de la paroi cellulaire, les pigments présents [43]. En générale, les algues regroupent quatre groupes qui sont différenciées par rapport à la couleur leur pigments, et chaque groupe contient des centaines des espèces [44].

II.2.1. Les Chlorophytes

Se sont les algues vertes, dont le thalle est de couleur typiquement vert en raison des chlorophylles a et b dominant dans les chloroplastes. Les algues vertes sont présentes dans tous les systèmes aquatiques depuis les milieux marins jusqu'aux eaux douces. Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux [44].



Figure II. 1: Algues verte (Chlorophytes)

II.2.2. Les Rhodophytes

Les Rhodophytes ce sont des algues rouges. Elles forment un groupe très diversifié et montrent une originalité particulière avec leur pigments rouges (Phycoérythrines) et bleus (Phycocyanines) qui viennent masquer la chlorophylle. De plus, pour une même espèce, la couleur varie en fonction de l'exposition aux rayons lumineux [44].



Figure II.2: Algues rouges (Rhodophytes)

II.2.3. Les Chromophytes

Les Chromophytes, se sont des algues brunes. Leur couleur est due à l'abondance des pigments bruns, la fucoxanthine, qui masque les chlorophylles a et c. On les retrouve sous une grande diversité morphologique, depuis les formes filamenteuses relativement simples aux organisations morphologiques complexe (tiges feuillées des végétaux supérieurs). Ce sont des algues exclusivement marines. Les algues brunes sont constituées d'un squelette polysaccharide, une matrice polysaccharide et d'un réseau de protéines [44].



Figure II.3: Algues brune (Chromophytes)

II.2.4. Les Cyanobactéries

Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constituées des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. Elles possèdent plusieurs pigments bleus (Phycocyanines) et rouges (Phycoérythrine) qui masquent la chlorophylle a [44].



Figure II.4: Les cyanobactéries

II.3. Statistiques sur les algues

Les algues forment un gisement important pour l'industrie grâce à la diversité et la richesse de ses composants (grande teneur en lipides, en acides gras et en protéines). Elles sont destinées à la production d'une énergie renouvelable (biocarburant) dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et celle de la cosmétologie [3].

La valorisation des algues, nécessite avant toute, l'identification de l'espèce d'algue, la connaissance de sa composition, le gisement potentiel et le domaine d'application de cette ressource. Or, en Algérie, les recherches sur les algues ne sont qu'à leurs premiers pas. Même si des programmes de recherche et développement sur les algues ont été menés depuis quelques années, la valorisation industrielle de cette ressource demeure inexistante. L'Algérie n'est pas aussi riche en ressources algales que son voisin marocain. Ce dernier est ouvert sur l'Océan atlantique, ce qui lui permet de posséder un grand littoral et un gisement très important d'algues [45].

Néanmoins, l'industrie des algues dans les pays asiatiques semble être à son maximum. En effet, selon la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture), la Chine a produit, à elle seule en 2013, 13,5 millions de tonnes d'algues pour divers usages. 80% de l'alimentation de la population sont basés sur les algues dans les pays asiatiques, d'où provient 99% de la production mondiale d'algues, soit 25 millions de tonnes récoltées chaque année pour un marché estimé à plus de 6 milliards de \$. Ainsi, les cinq premiers pays

producteurs et consommateurs d'algues sont : la Chine (61%), l'Indonésie (13%), les Philippines (9%), le Japon (5%) et la Corée du Sud (5%) (Figure 17).

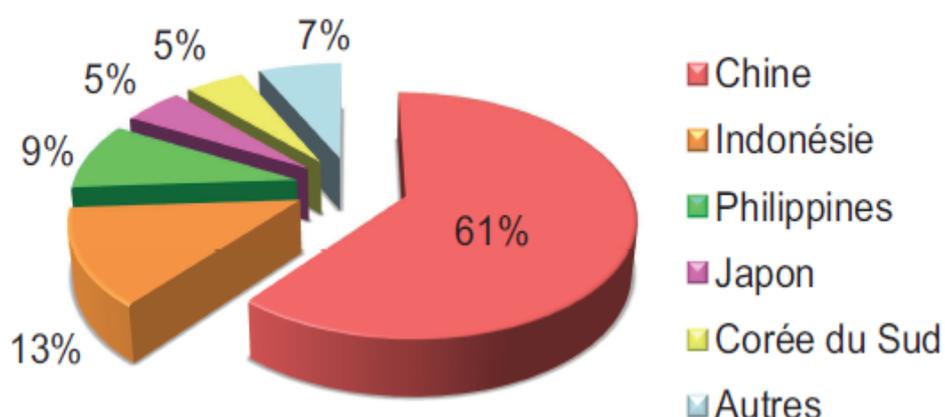


Figure II.5: Répartition de la consommation mondiale d'algue entre les principaux pays [46]

L'aquaculture d'algues s'est massivement développée ces dernières années, pour faire face à une demande de plus en plus importante, à laquelle la cueillette ne pouvait plus répondre. En 2010, la production des algues brunes stagne à 6.7 millions de tonnes, celle des algues rouges atteint 9 millions de tonnes. La culture des algues vertes reste limitée à 22 000 tonnes (Source FAO, 2012).

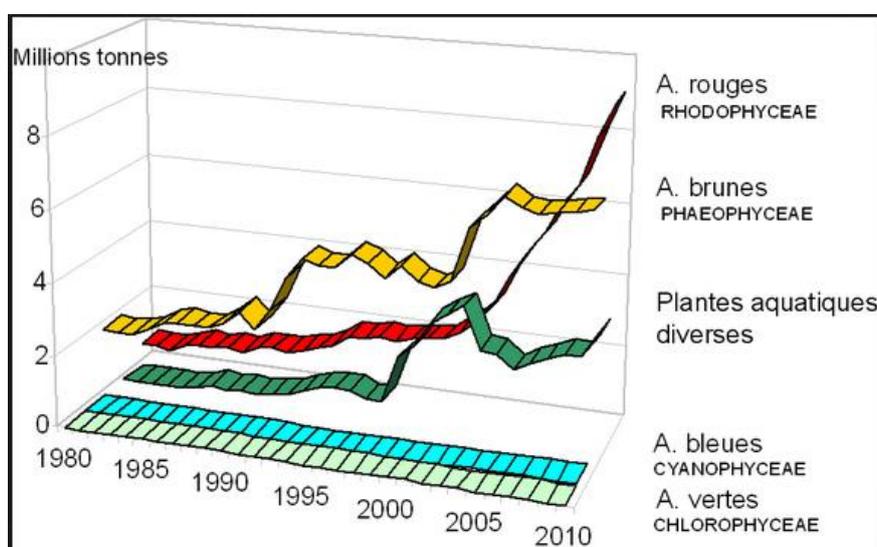


Figure II.6: Production mondiale de différents types d'algues (Source FAO, 2012)

En ce qui concerne les pays occidentaux industrialisés (Europe et Amérique du Nord), la consommation d'algues se fait au travers des phycocolloïdes (40% de la production) utilisés en tant qu'additifs alimentaires (gélifiants, épaississants, stabilisants, etc.). Dans les domaines de la santé, de la cosmétologie et de l'agriculture (10% de la production).

La communauté scientifique à intensifier ces dernières années, des travaux de recherche sur les ressources algales afin d'approfondir leurs connaissances sur la biologie et la biochimie de cette espèce (Figure II.7). Qui demeurent nettement insuffisantes pour permettre une organisation rationnelle de l'exploitation.

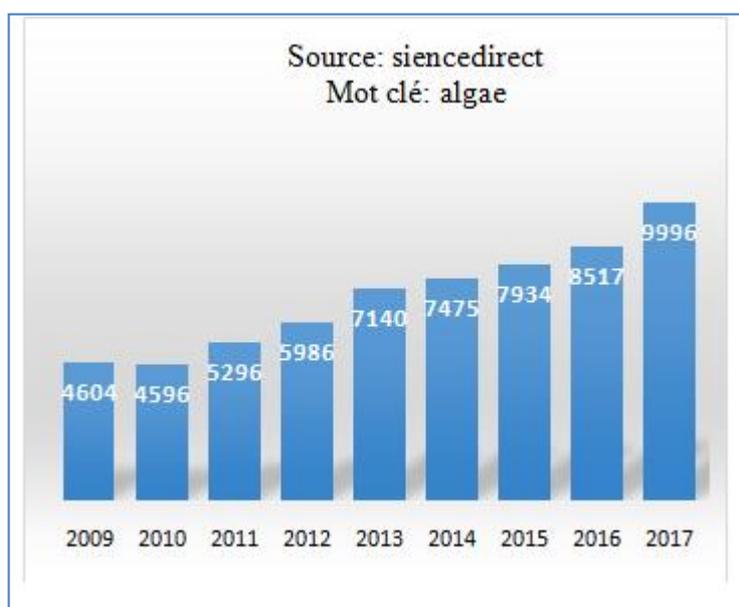


Figure II.7: Nombre de publications en fonction des années

II.4. Compositions chimiques des algues

Les algues sont significativement différentes des plantes terrestres selon leur composition chimique, physiologique ainsi que leurs caractéristique morphologiques [47,48]. Les algues se composent généralement :

- ❖ De glucides, qui sont essentiellement sous forme de polysaccharides (agars carraghénanes chez les algues rouges, alginates chez les algues brunes, et Ulvanes chez les algues vertes). on trouve également le glucose, la cellulose l'hémicellulose et la pectine en faible proportions.

- ❖ De protéine dont la teneur varie en fonction de l'espèce, des saisons et des conditions environnementales.

II.5.2. En industrie Agro-alimentaire

Les alginates, les agars et les carraghénanes, extraits d'algues rouges et brunes sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire comme agents émulsifiants, épaississants, gélifiants (additifs E400 à E408) et excipients [50].

II.5.3. En Médecine

En thalassothérapie, les bains d'algue (algotérapie) sont utilisés pour traiter les rhumatismes ou certaines affections de l'appareil locomoteur. Les algues sont aussi utilisées comme vermifuge, anesthésique et pommade pour le traitement de la toux, des blessures et le goitre [51].

II.5.4. En pharmaceutique

De nombreux spécialistes pharmaceutiques intègrent dans leur formulation des colloïdes algaux comme excipient (sirop, enrobage des pilules) [52]. Les extraits d'algues ont un intérêt important dans l'industrie pharmaceutique pour le développement de nouveaux médicaments contre le cancer, l'inflammation et les infections microbiennes [53].

II.5.5. En cosmétiques

Les extraits d'algues (vitamines et acides aminés) nourrissent, protègent, apaisent et ralentissent le vieillissement, car ils présentent des propriétés anti-UV et anti-oxydantes qui sont utilisées dans différentes crèmes pour la peau (masque, gommage ou savon et crèmes antirides) [54].

II.5.6. En agriculture

Les algues sont utilisées directement sur la terre pour enrichir en sel minéraux ou utilisées comme bio-engrais [55].

II.5.7. Autres utilisations

Les algues sont utilisées dans les autres domaines tels que : Fabrication des colles, peinture, isolants thermiques et biocarburants, Production d'hydrogène H₂, Epuration des eaux usées par la fixation des métaux lourds (plomb, mercure...), Modifications des algues par des ions de zinc pour des applications antibactériennes [56].

II.6. Descriptif de l'espèce *Halopteris scoparia* [57]

L'algue utilisée dans cette étude est une algue brune de l'espèce *Halopteris scoparia*. Le choix de cette algue est porté beaucoup plus sur sa disponibilité sur nos côtes (côtes de Bejaia).

Nom scientifique *Halopteris* mot grec qui signifie : [hal-] = mer, sel ; et [pter-] = plume, aile, nageoire. Nom français : *Balai de mer*, en référence à la forme et à la consistance

de cette algue. Elle présente de nombreuses ramifications à l'allure d'un petit balai aux branches rêches, de 5 à 15 cm de hauteur qu'on retrouve toute l'année en Méditerranée depuis la surface jusqu'à environ 15 m de profondeur et en Atlantique en abondance à partir de la zone de mi-marée sur les sols rocheux et sableux. Ramifications latérales naissant au niveau du sphacèle de cette espèce, régulières, alternées des deux côtés de l'axe. Cette algue a des propriétés antibactériennes et elle est aussi riche en substances de croissance (phyto-hormones) qui sont utilisées en cosmétique dans des crèmes "anti-âge".

Tableau II.1: Caractéristique botanique de l'espèce récoltée.

Espèce	Descriptif	Classification
<p data-bbox="236 721 523 757"><i>Halopteris Scoparia</i></p> 	<p data-bbox="603 721 1008 757">Nom latin : <i>Halopteris scoparia</i></p> <p data-bbox="603 763 1008 824">Description : Algue brune avec ramifications.</p> <p data-bbox="603 831 986 866">Milieu de vie: Fonds rocheux</p> <p data-bbox="603 873 1066 909">Saisonnière : Présente toute l'année,</p> <p data-bbox="603 916 954 952">Couleur du thalle : Marron blanchâtre,</p> <p data-bbox="603 958 1066 1019">Croissance du thalle : A partir d'une grosse cellule appelée sphacèle,</p> <p data-bbox="603 1025 1050 1086">Taille du thalle : Thalle jusqu'à 15 cm,</p>	<p data-bbox="1098 721 1305 757">Régne : Plantae.</p> <p data-bbox="1098 763 1391 799">Division : Phaeophyta.</p> <p data-bbox="1098 806 1385 842">Classe : Phéophycées.</p> <p data-bbox="1098 848 1391 884">Ordre : Sphacélariales.</p> <p data-bbox="1098 891 1465 927">Famille : Stypocaulonacées.</p> <p data-bbox="1098 934 1343 969">Genre : <i>Halopteris</i>.</p>

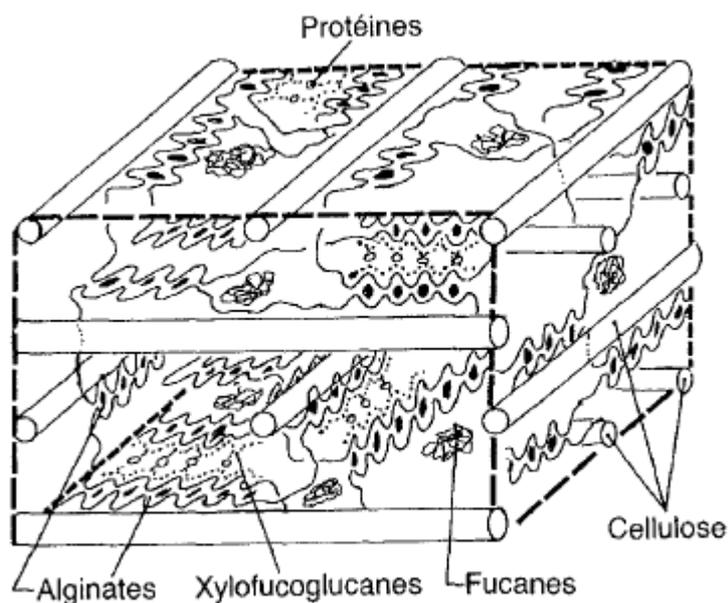


Figure II. 9 : Structure schématique de la paroi des algues brunes [58].

II.6.1. Composition chimique de *Halopteris scoparia*

Comme cité précédemment les algues contiennent des composés très variés en termes de composition chimique et les phycocolloïdes sont sûrement les plus importants en termes de quantités, situé entre 33 et 75 % du poids sec. Chez les algues brunes se sont les alginates [59]. Les alginates sont des polysaccharides structuraux capables non seulement d'apporter la rigidité à l'algue mais aussi d'en prévenir le dessèchement dû à l'exposition à l'air à marée basse [60]. On les trouve dans le mucilage des algues brunes, sous la forme d'un sel insoluble, constituant parfois jusqu'à 40% de l'extrait sec de ces algues. Ils sont constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du mannose, l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-gulonurique (noté G), qui sont liés par des liaisons glycosidiques.

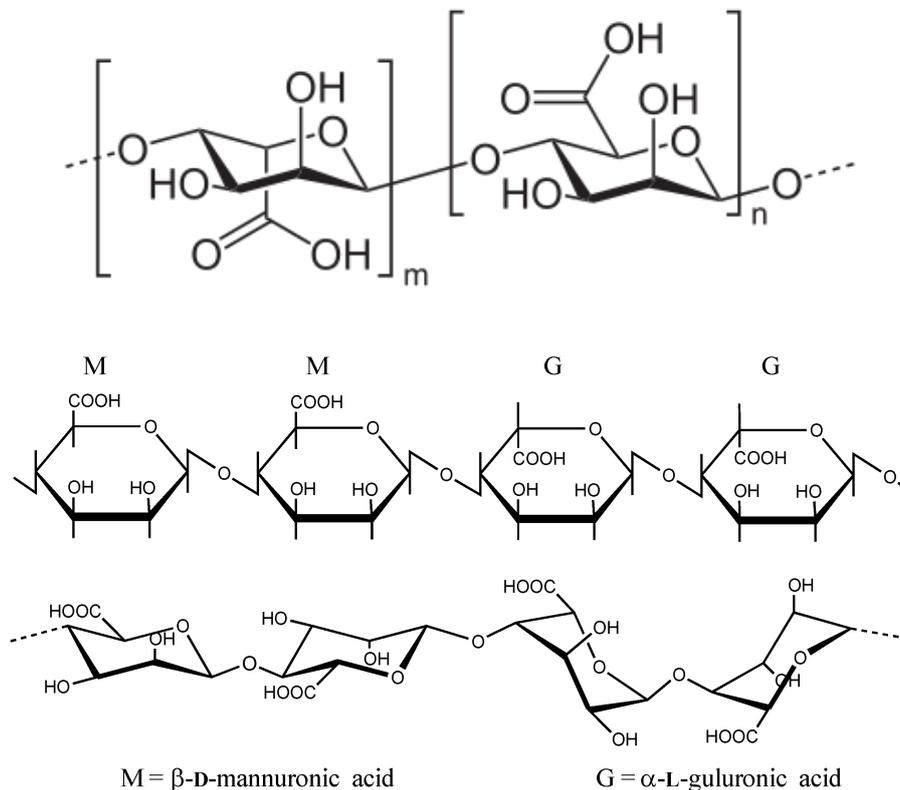


Figure II.10: Structure chimique des alginates [59].

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est dédié à la description d'une part aux matériaux utilisés dans le cadre de cette étude, d'autre part aux différentes méthodologies expérimentales suivies pour élaborer les composites PA/Algue, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation utilisées.

III. 1. Matériaux

III.1.1. Poly (acide lactique)

La matrice utilisée est le Poly (acide lactique) (PLA) fournie par *Nature Works* sous l'appellation commerciale Ingeo 7001D sous forme de granulé (figure III.1).



Figure III.1: Les granules du PLA vierge.

Les caractéristiques de ce bio-polymère sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III. 1: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA [61].

Propriétés	Unité
Apparence	Transparent
Indice de fluidité (210 °C, 2,16 Kg)	6 g/10 min
Température de fusion	145-160 °C
Température de transition vitreuse	55-60 °C
Taux d'humidité	0,375 g /m ² en 24h
Quantité d'isomère D	4,4 %

III.1.2. Les algues

Les algues brunes, correspondant à l'espèce *Halopteris scoparia* représenté sur la figure III.2, ont été collectées au bord de la mer au lieu dit Saket, sis à l'ouest de la commune de Béjaïa (Algérie).



Figure III.2 : L'espèce *Halopteris scoparia* (algue brune).

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

- **Tri :** Manuellement afin d'éliminer toute source de contamination (épiphytes, larves, crustacées, feuilles et autres espèces ...)
- **Lavage :** Successive à l'eau du robinet afin de les débarrasser de toutes impuretés et sables, puis un deuxième lavage à l'eau distillée.
- **Séchage :** Les algues ont subi un séchage préliminaire à l'air libre pendant trois jours puis dans une étuve à 80°C pendant 24h afin d'évaporer l'eau.
- **Broyage et tamisage :** Les algues ont été broyées dans un broyeur de laboratoire et calibrée à travers un tamis de 120 µm, ceci est plus approprié pour avoir une bonne dispersion de la charge dans la matrice thermoplastique. Puis conservés dans des sachets en plastique hermétiquement fermés.



Figure III.3: La poudre d'algue après broyage.

III.1.3. Produits chimiques

a. L'Anhydride Maléique (AM)

Le AM est fourni par la société Panreac Espagne, il est présenté sous forme de cristaux blanc possède des propriétés restitué dans le tableau III.2. Il a été utilisé pour le greffage in situ directement dans l'extrudeuse sur la chaîne du PLA afin d'obtenir le PLA-g-MA, que sera considéré comme un de agent comptabilisant dans le système PLA /Algue.

Tableau III. 2: Principales caractéristique physico-chimique de l'AM [62].

Propriétés	Unité
Formule brute	$C_4H_2O_3$
Apparence	Cristaux incolores ou blanc, d'odeur acre
Masse molaire	98,06 g/mol
Masse volumique	1,48 g/L
point de fusion	53 °C
point d'ébullition	202°C
Densité	1.5 à 20°C
Solubilité dans l'eau	400 g /L

b. Le peroxyde de benzoyle (POB)

Le peroxyde de benzoyle utilisé est fournit par Sigma Aldrich, il est utilisé comme amorceur pour la création de greffage in situ de l'AM sur le PLA. Ces principales caractéristiques sont rapportées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Principales caractéristique physico-chimiques du POB [63].

Propriétés	Unité
Formule brute	$C_{14}H_{10}O_4$
Apparence	Cristaux blanc ou poudre
Masse molaire	242,23 g/mol
Masse volumique	1.3 g/cm ³
point de fusion	105 °C
point d'ébullition	explose
Solubilité dans l'eau	9.1 m g /L a 25°C

III.2. Elaboration des biocomposites PLA /Algue

III.2.1. Formulations

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

Tableau III.4: Compositions des différentes formulations.

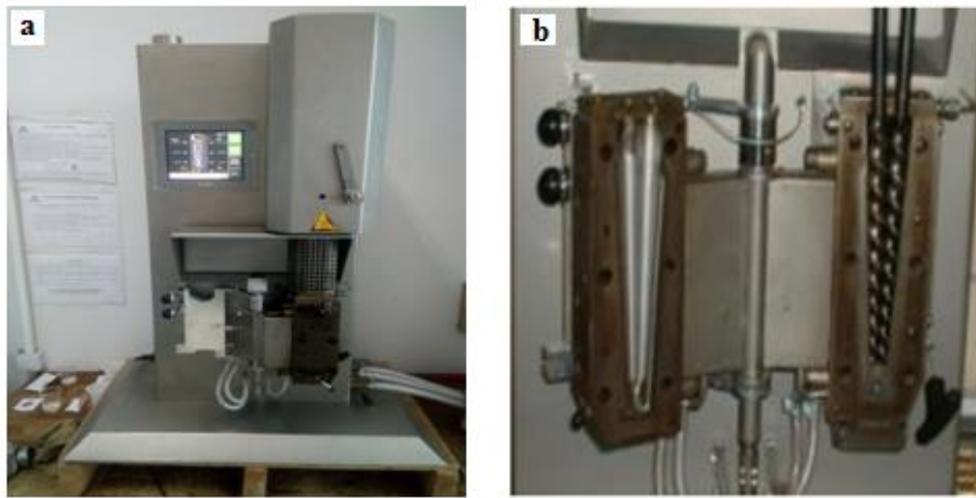
Formulations	PLA (% massique)	Poudre d'algue (% massique)	MA (% massique)	POB (% massique)
PLA	100	0	0	0
PLA /Algue10 NT	90	10	0	0
PLA /Algue20 NT	80	20	0	0
PLA /Algue30 NT	70	30	0	0
PLA /Algue10 T	85	10	3,5	1,5
PLA /Algue20 T	75	20	3,5	1,5
PLA /Algue30 T	65	30	3,5	1,5

NT : non traité

T : traité

III.2.2. Extrusion

Les formulations (PLA, PLA/Algue), sont introduits dans la trémie d'alimentation de la mini extrudeuse « Microcompounder DSM Xplore modèle 2005 » présenté dans la figure IV.6. Ce microcompounder est constitué d'une chambre de capacité de 15 ml au sein de laquelle se trouvent deux vis co-rotatives coniques. Les conditions expérimentales sont ajustées selon la nature du thermoplastique utilisé. La température de travail a été fixée à 180°C avec une vitesse de rotation de 50 tours/minutes et un temps de séjour de 6 minutes. A la sortie de filière, la matière est récupérée sous forme de joncs, refroidis puis découpé en petit morceaux (granulés) pour être utilisés dans le moulage par compression.



. **Figure III.4:** a) Photos de la mini extrudeuse, b) La chambre à four de l'extrudeuse

III.2.3. Moulage par compression

Le mélange obtenu par extrusion est introduit dans le moule carré entre deux feuilles de Téflon est compressé à l'aide d'une presse de marque « *CARVER* » au niveau de l'université de Sétif, à une température de 170°C, sous une pression de 80 KN et pendant un temps de séjour de 5 min. Un préchauffage de 8 minutes est réalisé jusqu'à une fusion préliminaire du mélange, afin d'éviter la présence des bulles d'air. Des plaques d'épaisseur de 2 mm sont obtenues. Elles sont par la suite découpées sous forme d'haltère.



Figure III.5: Photo d'une presse hydraulique utilisée pour la préparation des plaques

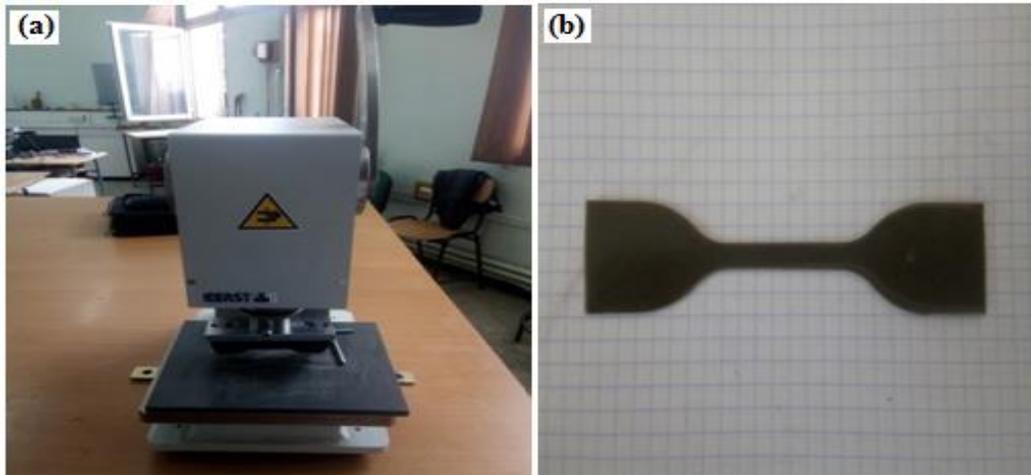


Figure III.6: (a) Machine de découpage des haltères, (b) Image de l'éprouvette sous forme d'haltère

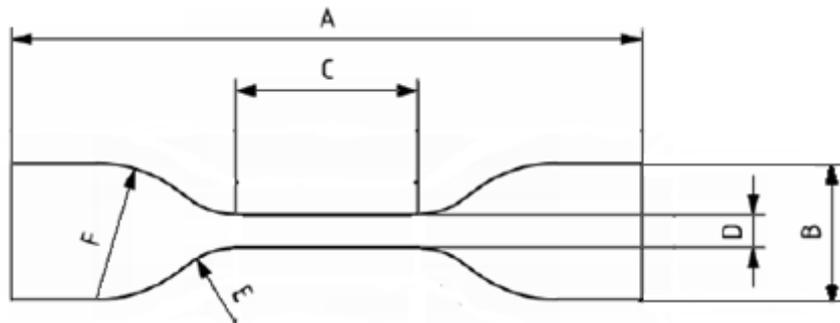


Figure III.7 : Schéma de l'éprouvette de traction (Norme ISO 527-3 Type 1).

Tableau III.5 : Dimensions de l'éprouvette de traction selon la norme ISO 527-3 type 1.

Dimensions de l'éprouvette		
A	Longueur total minimale (mm)	115
B	Largeur aux extrémités (mm)	25
C	Longueur de la partie étroite droite (mm)	35
D	Largeur de la partie étroite droite (mm)	6
E	Rayon de raccordement extérieur (mm)	15
F	Rayon de raccordement extérieur (mm)	25

III.3 Techniques de caractérisation

Dans cette partie on s'intéressera à la description des différentes méthodes de caractérisation des échantillons a savoir :

III.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température .Cette technique est couramment utilisé pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux [64]. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type *STA PT 1600 LINSEIS*, constitué d'un ATG/DTG/ATD couplé et piloté par un micro-ordinateur. Il est composé d'une nacelle à échantillon d'une pesée de 10 à 20 mg, mené d'une microbalance de grande précision. La nacelle est introduite dans un four dans un milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10 °C/min et dans un intervalle de températures allant de 25 à 600 °C.

III.3.2. Diffraction des de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive. Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction entre un faisceau de photons X et un échantillon cristallin. Le faisceau de rayon X monochromatique et parallèle frappe l'échantillon avec un angle d'incidence θ , un détecteur enregistre le signale diffracté réfléchié par l'échantillon en fonction de l'angle de déviation 2θ par rapport au faisceau incident, dont les valeurs sont directement reliées aux distances d entre plans atomiques par la formule de Bragg [65].

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

d : la distance inter-réticulaire caractéristique du matériau.

θ : l'angle de Bragg, est l'angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

n : l'ordre de diffraction (nombre entier).

λ : longueur d'onde du faisceau incident de rayon X.

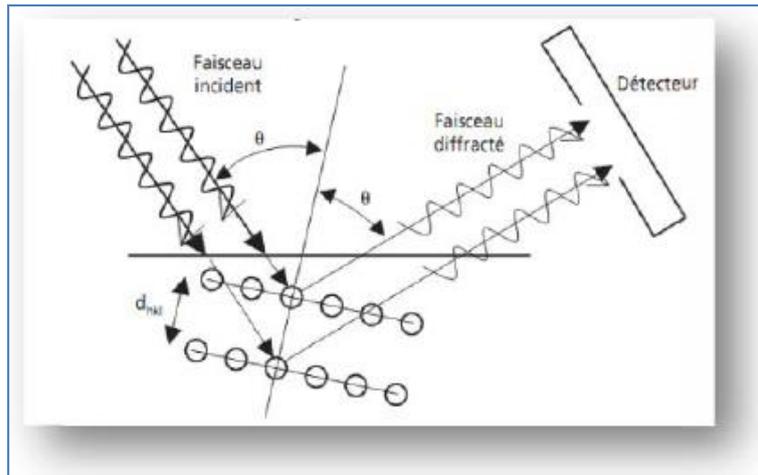


Figure III.8: Principe de la diffraction des rayons X [65]

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 70° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.



Figure III.9: Photographie de diffractomètre des rayons X (*PANalytical X'PertPRO*).

Le taux de cristallinité est calculé à partir du rapport de l'air de la phase cristalline à l'air total, selon l'équation suivante :

$$X_c \% = \frac{A_c}{A_c + A_a} * 100$$

Avec : X_c : le pourcentage de cristallinité

A_c : l'aire de la phase cristalline

A_a : l'aire de la phase amorphe

III.3.3. Test de traction

Les mesures de traction ont été effectuées au niveau de laboratoire de recherche de l'université de Sétif à température ambiante sur une machine de traction de marque « *MTS Criterion Model 45* » piloté par un logiciel. La vitesse de traction est maintenue constante à 5 mm/min. en moyenne 3 essais ont été réalisés pour chaque formulation. L'essai consiste à mesurer la force résultante en appliquant une contrainte (σ) à vitesse constante sur une éprouvette sous forme d'haltère à dimension normalisée jusqu'à rupture. Des courbes contrainte/déformation sont enregistrées, à partir desquelles on peut déterminer certaines caractéristiques mécaniques fondamentales d'un matériau :

- La contrainte (σ) exprimée en MPa: elle correspond à la force (F) rapportée à la section de l'éprouvette.

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Avec : F : force en newton (N). S : section de l'éprouvette = épaisseur x largeur (mm²)

- Le module de Young (E), ou module d'élasticité, exprimé en MPa : il correspond à la pente dans la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Avec : E : Module d'élasticité (MPa). σ : Contrainte (N/m²). ε : Déformation %.

- La déformation ε : elle correspond au rapport entre le déplacement et la longueur de déplacement.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

Avec : l : longueur instantanée (mm). l_0 : longueur initiale (mm). Δl : élongation.

L'allongement à la rupture $A\%$: est une caractéristique sans dimension, c'est la capacité d'un matériau à s'allonger avant de rompre, lorsqu'il est sollicité en traction.

$$A\% = 100 \cdot \frac{L_u - L_0}{L_0}$$

L_u : Longueur juste avant la rupture.

L_0 : Longueur initiale, longueur avant le début de l'essai de traction.



Figure III.10: Photographie de la machine de traction.

III.3.4. Test d'absorption d'eau

Pour éliminer la quantité d'eau retenue, il ya lieu de sécher des échantillons carrés de 2 cm de coté, dans une étuve pendant 24 h à 60°C, on les laisse refroidir dans un dessiccateur et on les pèse (m_0) sur une balance analytique. Ensuite on immerge les échantillons dans un récipient d'eau distillée à une température de 23°C, selon la norme *NF 51-002*. Chaque 24h, on fait un prélèvement, on enlève toute l'eau superficielle avec du papier absorbant. On pèse de nouveau les échantillons (m), l'opération continue pendant 21 jours.

La variation de masse (Δm) en (%) est donnée par la formule suivante

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

Avec : Δm % : La variation de masse.

m_0 : La masse de l'échantillon avant l'immersion (g).

m : La masse de l'échantillon après l'immersion (g).

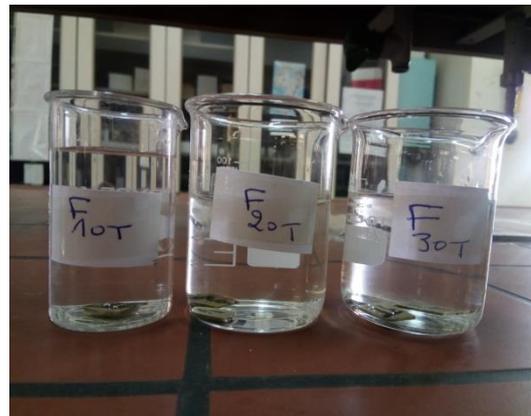


Figure III.11: Photos illustrant le test d'absorption d'eau

Chapitre IV
Résultats et discussion

Chapitre IV : Résultats et discussion

Ce dernier chapitre, est consacré à l'interprétation et discussion des résultats obtenus sur l'étude de l'effet du taux de charge (poudre d'algue) en absence et en présence de l'anhydride maléique sur les propriétés de la matrice PLA.

IV.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX du PLA et des biocomposites PLA/algue, ont été enregistrés pour évaluer le degré de cristallinité dans la plage d'angle comprise entre 0 et 70°.

IV.1.1. Effets de la charge

La figure IV.1 représente les spectres de diffraction des rayons X du PLA, poudre d'algue et des biocomposites PLA/Algue à différents taux de charge 10,20 et 30%.

Le spectre DRX de la poudre d'algue montre l'existence de 6 pics cristallins à $2\theta = 29.84^\circ$, 36.42° , 39.96° , 43.78° , 48.17° et 49.22° ce qui confirme un caractère semi cristallin de cette charge. Le diagramme de diffraction des rayons X du PLA, celui-ci ne dispose que d'un épaulement à $2\theta = 18^\circ$ attribué au plan réticulaire 110, qu'on peut attribuer à un caractère amorphe de ce biopolymère PLA [66]. Pour les composites non traités, on remarque l'apparition des 6 pics cristallins de la charge (poudre d'algue) et leurs intensités augmentent de plus en plus avec l'augmentation du taux de charge.

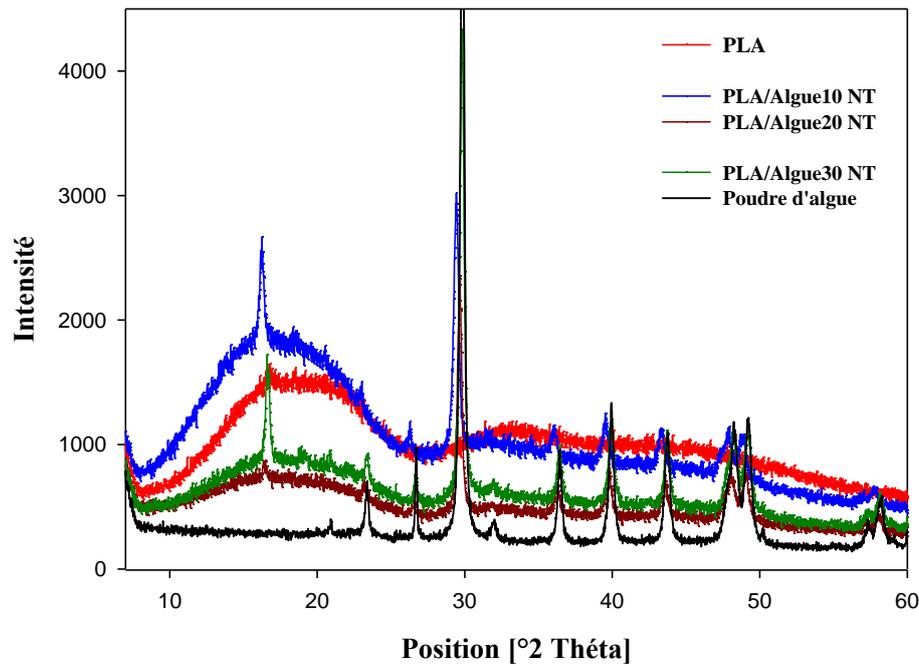


Figure IV. 1: Diagramme de diffraction des rayons X du PLA, poudre d'algue, et des biocomposites PLA /Algue non traités.

IV.1.2. Effets du traitement

Les figures IV. (2, 3 et 4) représentent les spectres DRX des biocomposites traités et non traités pour des taux de charge 10, 20 et 30% respectivement.

On remarque l'apparition des même pics pour les biocomposites traités et non traités, mais avec des intensités différentes. Car l'intensité des pics des échantillons traités est nettement inférieure aux pics des échantillons non traités.

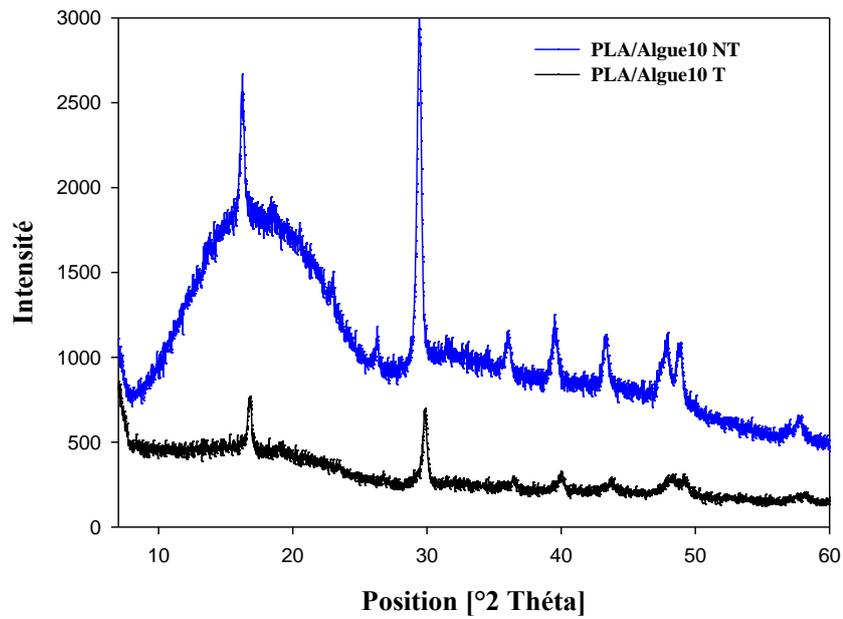


Figure IV.2: Spectres DRX des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 10% de charge.

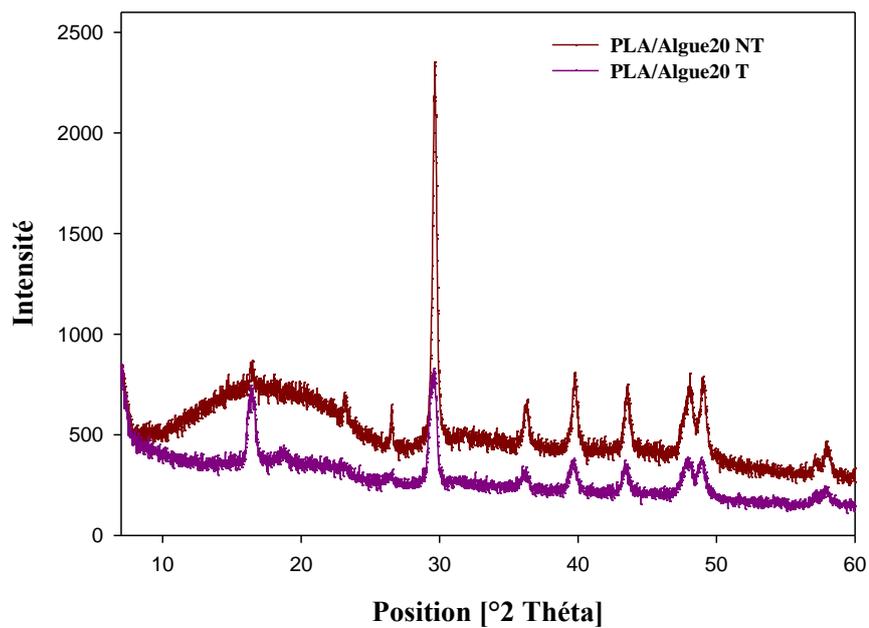


Figure IV.3: Spectres DRX des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 20% de charge.

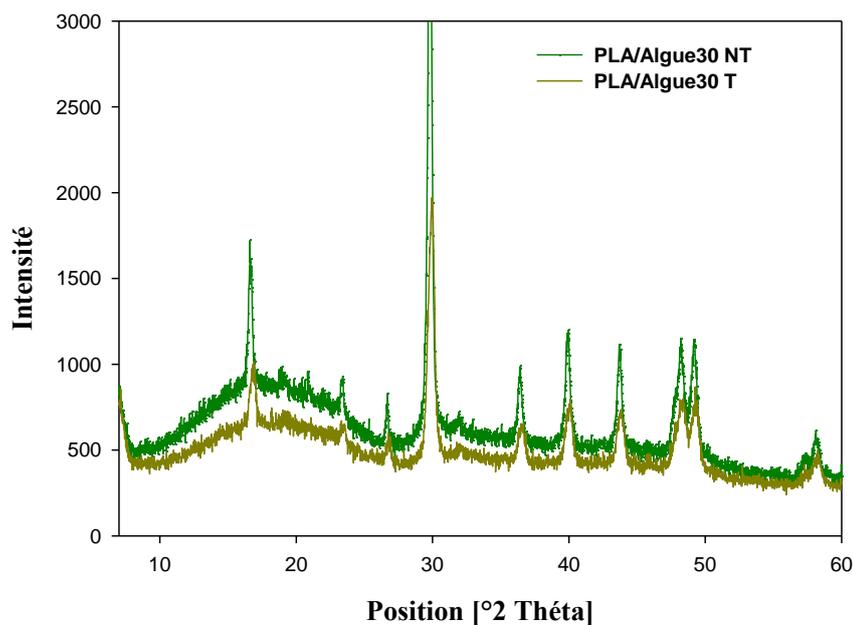


Figure IV.4: Spectres DRX des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 30% de charge.

La méthode de diffraction des rayons X nous a permis de déterminer le taux de cristallinité des biocomposites PLA/Algue à l'aide d'un logiciel approprié. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Valeurs du taux de cristallinité de la charge, du PLA et des biocomposites PLA /Algue à différent taux de charge 10,20 et 30%.

Formulations	Taux de cristallinité Xc (%)
PLA	2,13
Poudre d'algue	35
PLA /Algue 10 NT	11,08
PLA /Algue 20 NT	12,04
PLA /Algue 30 NT	20,85
PLA /Algue 10 T	10,02
PLA /Algue 20 T	11,38
PLA /Algue 30 T	19,98

D'après les résultats du tableau, on remarque que le taux de cristallinité du PLA vierge est de 2.1 %, indiquant que le type de PLA utilisé est amorphe. La composition stéréochimique du PLA a un effet significatif sur son point de fusion, la vitesse de cristallisation, l'étendue de sa cristallinité et ses propriétés mécaniques [67]. Généralement, L-plus élevé favorise la cristallisation du matériau, ceux qui sont riches en isomères D (15 %) sont amorphes [68].

Quant à la poudre d'algue, elle a un caractère semi cristallin avec un taux de cristallinité de 35%. Avec l'introduction de la charge dans la matrice on passe à un taux de cristallinité plus élevé et il augmente d'avantage avec l'augmentation de la teneur en charge. D'où la charge joue le rôle d'un agent de nucléation, qui accélère le processus de cristallisation. Avec le traitement le taux de cristallinité diminue légèrement par rapport aux composites non traités. car l'anhydride maléique (AM) rentre en liaison avec la charge et la matrice, et en raison de l'encombrement stérique du au volume important qu'occupe AM, il se produit un enchevêtrement des chaînes macromoléculaires et par conséquent augmentation de la phase amorphe.

IV.2. Test mécanique de traction

Le test de traction est fréquemment utilisé pour déterminer les performances des matériaux. Les mesures les plus courants sont : Le module de Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture.

IV.2.1. Module de Young

La figure IV.5 illustre l'évolution du module de Young (E) en fonction du taux de charge.

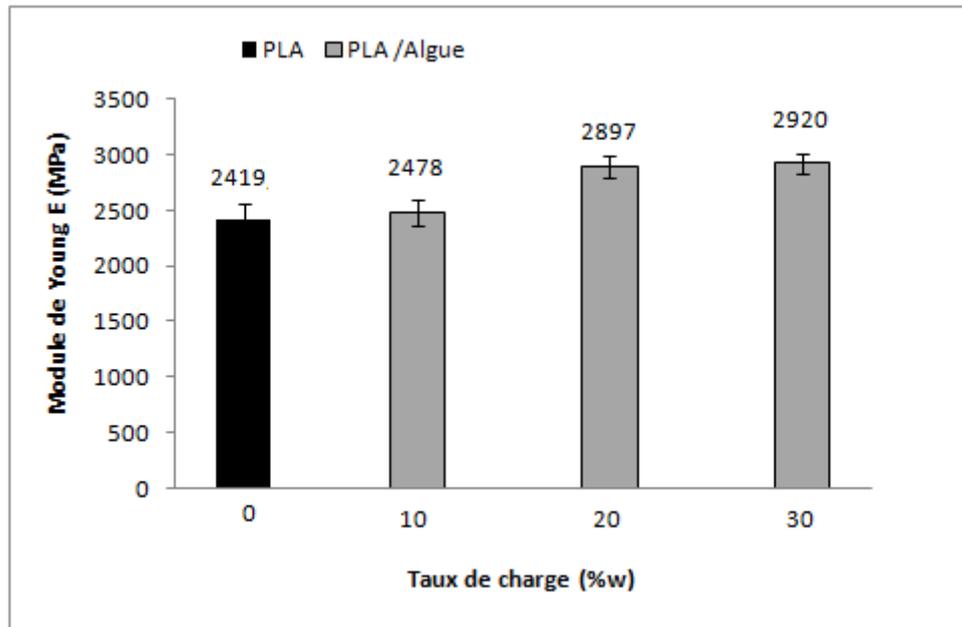


Figure IV.5: L'évolution du module de Young du PLA et des biocomposites PLA/ Algues en fonction de la teneur en charge.

On remarque que l'incorporation de la poudre d'algues dans la matrice PLA engendre une augmentation du module d'élasticité (rigidité) des biocomposites, et cette augmentation s'accroît avec l'augmentation du taux de la poudre d'algues. On enregistre 2419 MPa pour la matrice PLA et 2479, 2898 et 2920 MPa pour les formulations F10NT, F20NT et F30NT respectivement. Cela est dû à la rigidité et la composition chimique de la charge, car cette dernière contient du polyacide alginique, dont la cohésion des chaînes du polyacide alginique est assurée par un réseau de liaison hydrogène et l'encombrement stérique des composés cycliques qui ne permet pas aux chaînes de prendre plusieurs conformations et configurations ce qui produit une cristallinité et par conséquent les biocomposites deviennent plus rigides avec l'augmentation du taux de charge par rapport au PLA vierge [69].

IV.2.2. Résistance à la traction

La contrainte à la rupture (σ_r) du PLA et des biocomposites PLA/Algues en fonction du taux de charge est représentée sur la Figure IV.6.

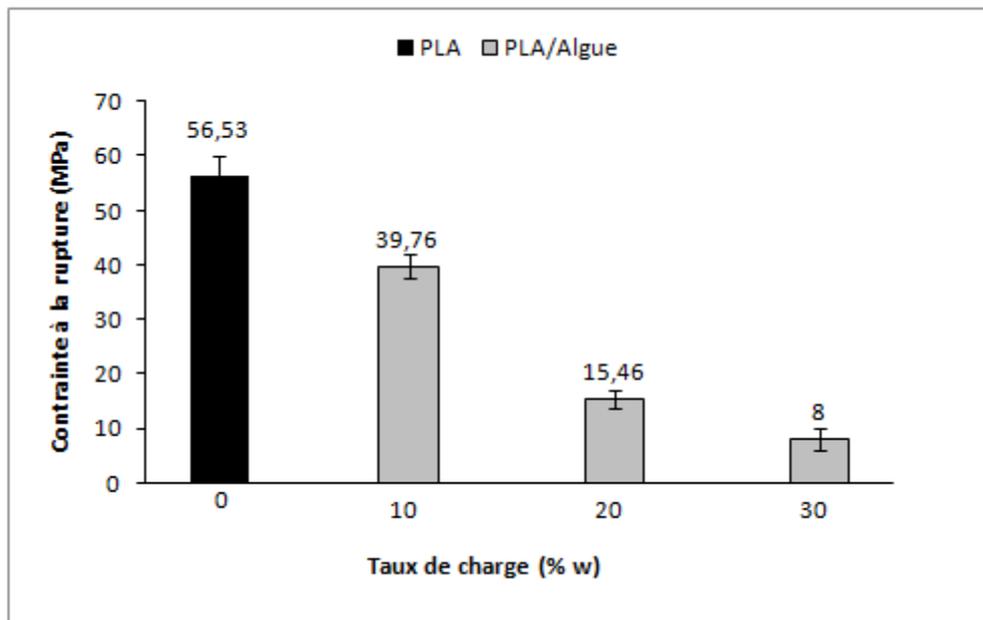


Figure IV.6: L'évolution de la contrainte à la rupture du PLA et des biocomposites PLA/Algue en fonction de la teneur en charge.

Les résultats de la contrainte à la rupture des biocomposites reflètent une perte considérable lors de l'ajout de la poudre d'algue dans la matrice PLA. La contrainte passe de 56.53MPa pour le PLA jusqu'à 8 MPa pour un taux de 30% de charge. Ces résultats montrent qu'à une teneur en charge de 10 % massique, la contrainte à la rupture diminue de 30 % par rapport à la matrice PLA et pour des taux de 20 et 30 % massique, la contrainte diminue d'environ 72 à 85 % respectivement par rapport au PLA vierge. Cette diminution peut être expliquée par l'insuffisance de l'interaction interfaciale entre la charge végétale et la matrice polymère, conduisant ainsi à la rupture du matériau [70]. Ces résultats sont prévisibles et sont en accord avec beaucoup de travaux, en particulier avec ceux de *Tomas J. Madera-Santana et al (2015)*, qui ont travaillé sur les composites PLA/Algue rouge [71] et les travaux de *Syed H. Imam et al (2010)* sur les composites à matrice biodégradables PCL et PHB renforcés par les fibres d'algue [72].

Ces auteurs ont attribué cette baisse à la diminution de la force de liaison entre la charge et la matrice, due à la tendance des particules de la poudre d'algue à se regrouper en formant des agglomérations, ce qui induit des hétérogénéités et un transfert de contrainte non uniforme au sein de la matrice, par conséquent il se produit une fragilisation du matériau composite.

IV.2.3. Allongement à la rupture

L'évolution de l'allongement à la rupture des biocomposites en fonction de la teneur en charge est représentée dans la figure IV.7.

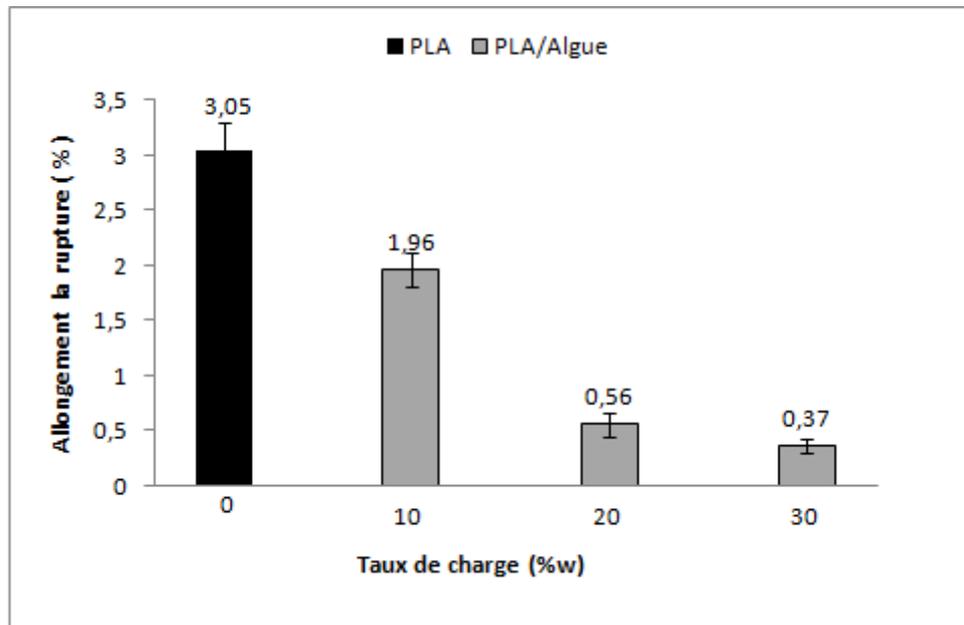


Figure IV.7 : L'évolution de l'allongement à la rupture du PLA et des biocomposites PLA/ Algue en fonction de la teneur en charge.

Il apparaît clairement que le PLA présente une très faible déformation à la rupture (près de 3,05%) en raison de sa nature rigide. Bien que la valeur de l'allongement à la rupture du PLA soit très faible, une diminution progressive est notée pour les échantillons biocomposites après l'ajout de la charge. Lorsque les particules d'algue ont été ajoutées à la matrice polymère, il y'a une amélioration de la rigidité (voir figure IV.5) des biocomposites qui limitent la déformation de la matrice et réduit considérablement le domaine de plasticité

Selon les données de littérature [70, 73], La diminution de l'allongement à la rupture est en raison de la raideur accrue des biocomposites lorsque le contenu des fibres d'algues a été augmenté, et ceci est une caractéristique commune de composites thermoplastiques renforcés par des charge végétales.

En conclusion, la rigidité des biocomposites PLA/algue a été augmentée tandis que la contrainte et la déformation à la rupture ont été diminuées. Ces résultats ont été attribués à la nature rigide de la charge et de la mauvaise interaction interfaciale entre la charge végétale et la matrice polymère. Pour palier à ce problème d'incompatibilité, un greffage in situ a été

effectué afin d'apporter une amélioration dans les propriétés mécaniques, ce qui a été prouvé dans plusieurs travaux ultérieurs. Mais malheureusement pour nos trois formulations traitées (F10T, F20T et F30T) avec MA, nous n'avons pas pu les faire passer sur la machine de traction du à leur mauvaise états (demi éprouvette) après avoir été retirés sur la presse hydraulique lors de la mise en ouvre.

IV.3. Test d'absorption d'eau

IV.3.1. Effets de la charge

Les résultats du test d'absorption d'eau du PLA et des biocomposites PLA /Algue à différentes taux de charge (10, 20 et 30 % en masse), sont représentés dans la figure IV.8.

On remarque un accroissement du taux d'absorption d'eau pour tous les échantillons en fonction du temps et quasiment une même cinétique d'absorption, caractérisée par une croissance accélérée de d'absorption d'eau pendant les 10 premiers jours, au-delà, le taux tend à se stabiliser. Pour la matrice PLA vierge en enregistre un tau d'absorption d'eau de 1,25% en 21 jours [74]. Cependant, l'addition de la poudre d'algue à la matrice PLA, entraine une augmentation significative de l'absorption d'eau pour atteindre 1.685, 2.698 et 4.047% Pour les taux 10, 20 et 30 % respectivement. Cette augmentation est attribuée à la structure chimique de la charge qui contient des polysaccharides (alginates) qui sont riche en groupements d'hydroxyle, ces dernières formes avec des molécules d'eau des liaisons hydrogènes jusqu'à saturation. Donc plus le taux la poudre d'algue est élevée, plus la concentration en OH s'accroît et par conséquent le taux d'absorption devient plus important [75]. Nous pouvons également attribuer ce phénomène à la mauvaise adhésion interfaciale charge-matrice, se traduisant par l'augmentation des microvides.

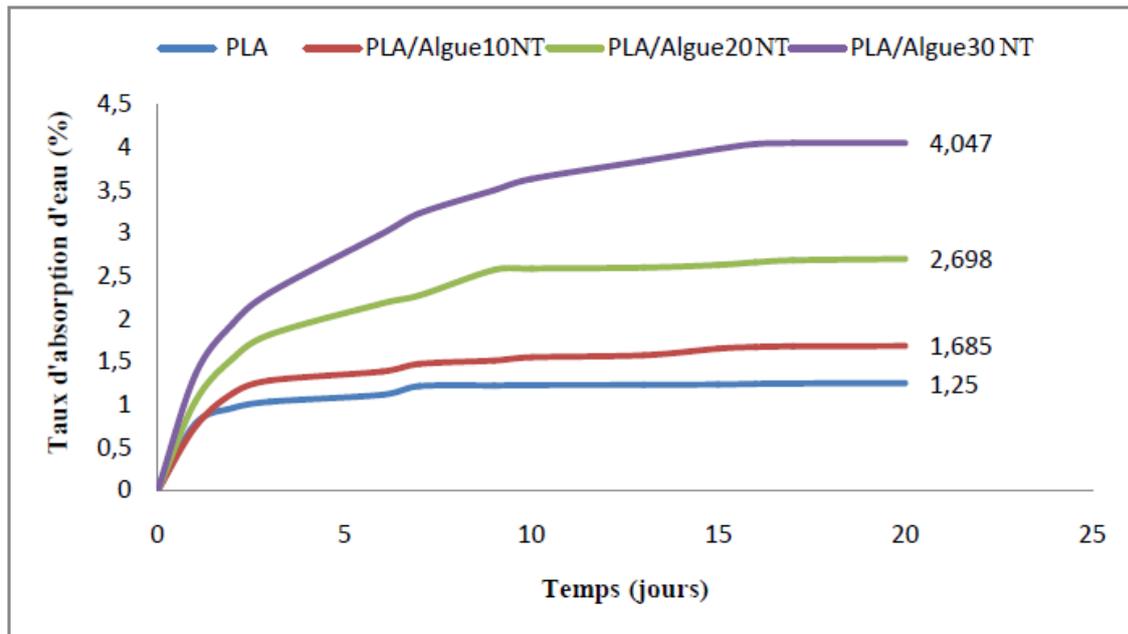


Figure IV.8: Evolution du taux d'absorption d'eau du PLA et des biocomposites PLA /Algue non traités en fonction du temps.

IV.3.2. Effets du traitement

Les figures IV (9, 10 et 11) présentent la variation du taux d'absorption d'eau en fonction du temps pour les composites traités et non traités avec 10, 20 et 30% de charge respectivement.

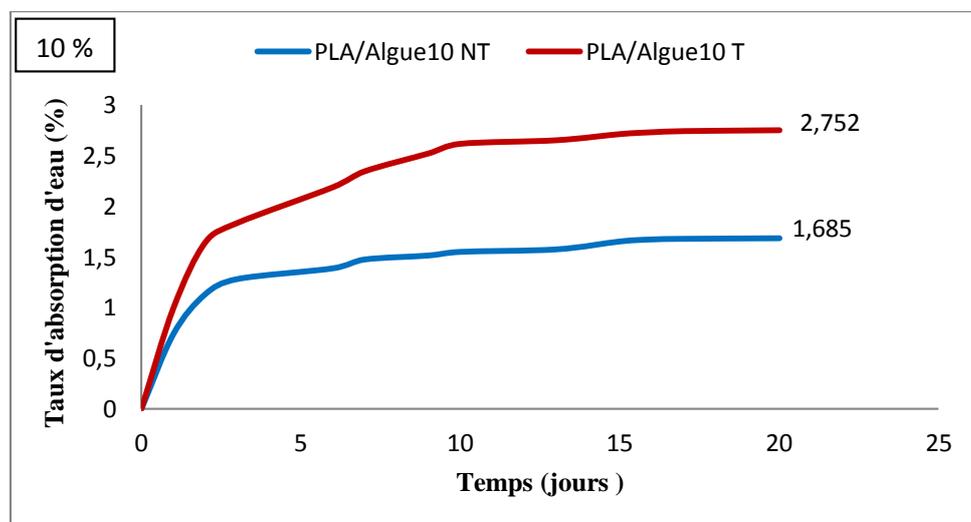


Figure IV.9: Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposites PLA /Algue traités et non traités à 10 % de charge en fonction du temps.

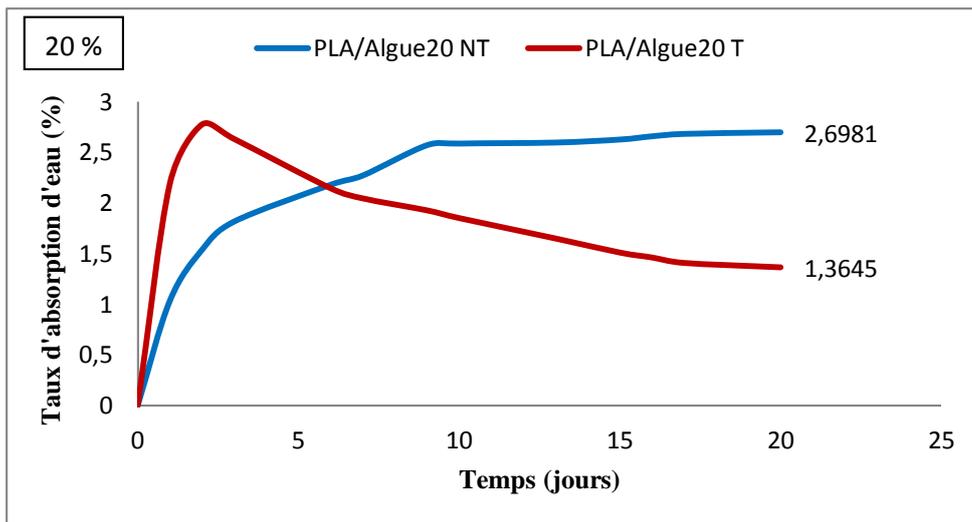


Figure IV.10 : Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposite PLA /Algue traités et non traités à 20 % de charge en fonction du temps.

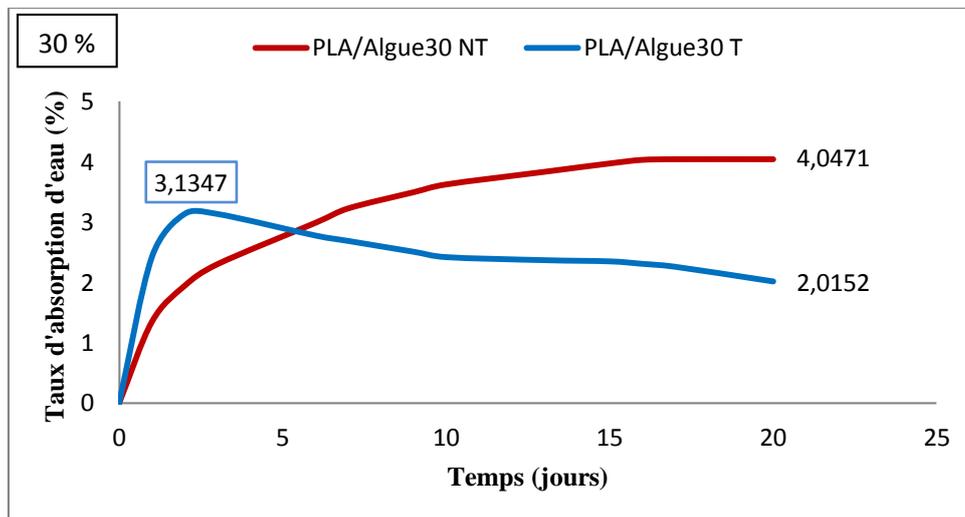


Figure IV.11 : Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 30 % de charge en fonction du temps.

Pour les composites chargés à 10%, on remarque clairement que le taux d'absorption du PLA /algue traité par MA est plus élevé que le taux d'absorption du biocomposite non traité. Un comportement inattendu, car habituellement l'ajout de MA réduit le taux d'absorption

d'eaux. Mais dans notre cas le phénomène contraire a été observé. Alors on peut suggérer plusieurs suppositions:

- Présence d'une quantité importante de groupement polaire (hétéroatomes en particulier l'oxygène) apporté par le PLA-g-MA.
- L'agent compatibilisant choisi et/ou la méthode de greffage ne convient pas à notre système
- Dégradation de cet agent, étant exposé continuellement à une température élevée (lors de la mise en œuvre).
- Formation des microvides ou des bulles d'air sur les plaques traitées, car il est généralement admis que l'eau pénètre et occupe les microvides existants sur la surface des échantillons
- Faible adhésion interfaciale entre la matrice et la charge

Pour des taux de charge plus élevés (20 et 30 %), deux phénomènes distincts ont été observés, le premier phénomène enregistré pendant les 5 premiers jours ou le taux d'absorption d'eau des composites traités est supérieur à celui des composites non traités pour les raisons citées déjà auparavant. Pour le deuxième phénomène enregistré au delà des 5 premiers jours, on remarque que le taux d'absorption d'eau des composites traités a diminué par rapport aux composites non traités autrement dit, les échantillons traités ont subi une absorption puis une désorption.

Explication

Lors de l'absorption les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau tridimensionnel en brisant les liaisons secondaires, type Van der Waals ou liaisons hydrogène, entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines [76]. La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. On parle dans ce cas de plastification. A une certaine limite (taux d'absorption maximal) les composites s'hydrolysent. Les conséquences de l'hydrolyse se traduisent par des coupures de chaînes du squelette, d'où une diminution de sa masse moléculaire. Cette mobilité accrue va permettre aux petites chaînes de s'organiser plus facilement, ce qui suggère que la structure amorphe régulière a été perturbée et provoque une augmentation de la cristallinité et généralement l'eau ne pénètre pas dans le réseau cristallin mais plutôt dans la structure amorphe ce qui explique la diminution du taux d'absorption [77].

D'un autre côté, il est important de signaler que l'absorption d'eau communément acceptée dans les matériaux est 25% d'humidité; cela représente le niveau minimum nécessaire pour provoquer une diminution des propriétés mécaniques et croissance bactérienne et moisissures [78]. Ainsi, l'absorption maximale d'eau pour nos composites PLA/ Algue est de 4% pour une teneur élevée en charges (30% en poids), garantit la stabilité dimensionnelle et la croissance des bactéries et les champignons pendant l'utilisation dans des applications extérieures.

IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure IV. (12 et 13) représentent le comportement thermogravimétrique ATG et DTG de la matrice PLA et des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à différent teneur en charge 10 et 30% massique.

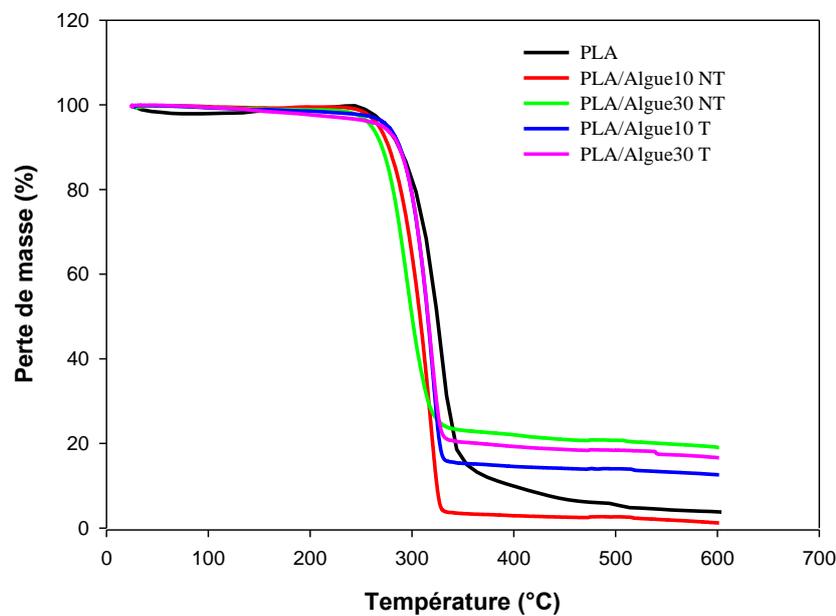


Figure IV.12: Thermogrammes ATG du PLA et des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 10 et 30 % de charge

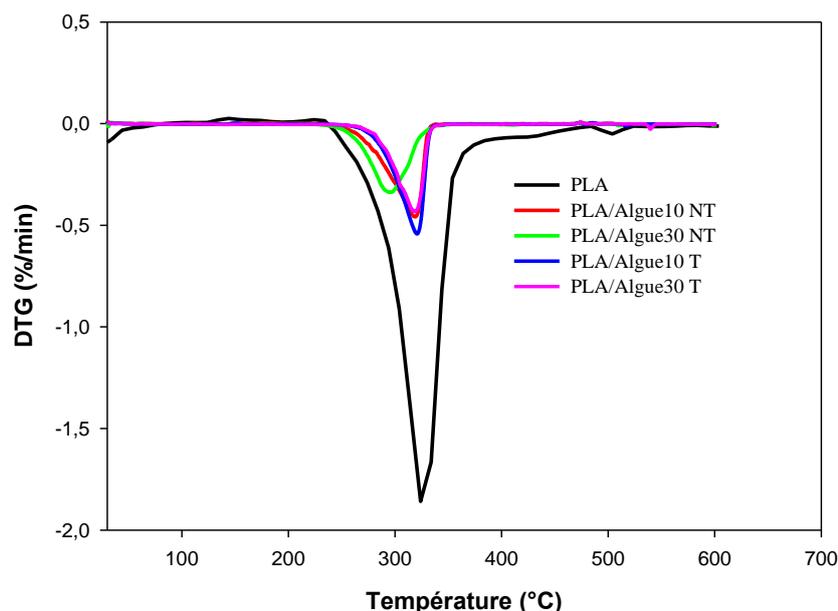


Figure IV.13: Thermogrammes DTG du PLA et des biocomposites PLA/Algue traités et non traités à 10 et 30 % de charge

Sur les thermogrammes TG, on remarque que tous les échantillons ont presque le même profil de dégradation, caractérisé par la présence de trois paliers. Le premier entre 25 à 280°C où les échantillons sont stables thermiquement. Le deuxième correspond à une perte de masse très importante entre 280 à 350 °C. Au-delà de 400°C, un troisième palier de stabilité est enregistré et il correspond à la formation du résidu qui varie en fonction du type d'échantillon. Sur les thermogrammes DTG représentés en figure IV.13, on remarque que le PLA fait apparaître un seul pic très intense, ce qui correspond à la dépolymérisation ou à la décomposition de ses chaînes. Par contre pour les biocomposites, on constate déjà la faible intensité des pics entre 250-350 °C par rapport à celui du PLA. Ces pics correspondent à la destruction thermique de la liaison glycosidique des alginates contenus dans ce type d'algue [79], mais, aussi l'absence de pics au voisinage de 100°C signalés dans la littérature pour ce type de biocomposite [80] et l'apparition d'autres pics de très faibles intensités dans la gamme 500 à 600°C. Pour une meilleure visibilité un zoom dans ces deux parties a été fait et il est représenté sur la figure IV.14.

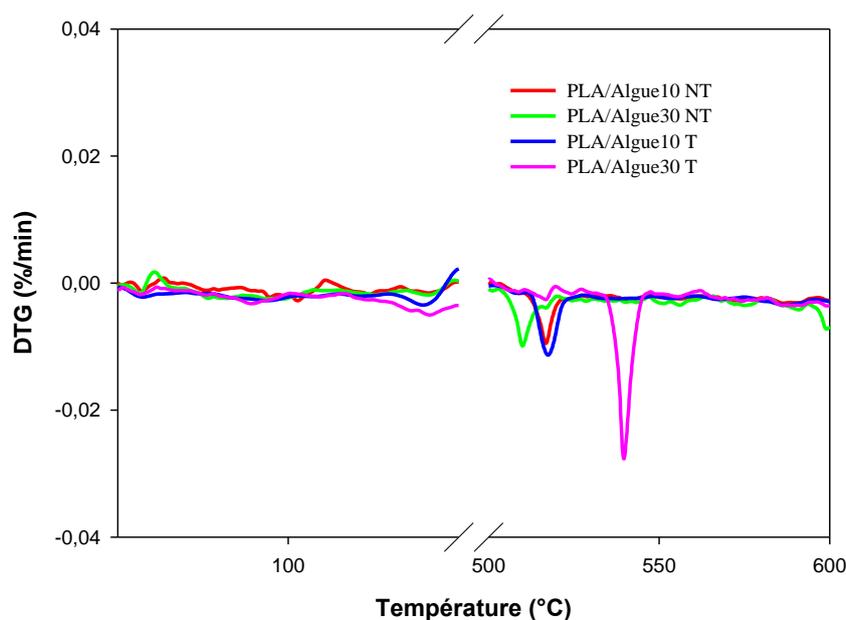


Figure IV.14: Zoom sur les thermogrammes DTG des biocomposites PLA/Algue dans les régions 50 à 150° et 500 à 600°C

L'absence de pic aux alentours de 100°C des échantillons PLA/Algue, est bien visible sur la figure IV.13, et indique que nos échantillons n'ont pas absorbé de l'eau à leur surface. Les pics enregistrés dans l'intervalle de température 500 à 600°C sont attribués à l'oxydation du matériau carboné précédemment formé. Selon la bibliographie [81], lorsque le processus d'oxydation est terminé pour les composites à base d'algue, une perte de masse est apparente dans la gamme de température de 770-900 °C, qui est associée à la décomposition partielle des carbonates et des minéraux. Sauf que dans notre cas l'analyse thermogravimétrique a été effectuée jusqu'à 600°C, raison pour laquelle nous n'avons pas enregistré cette perte de masse.

Les caractéristiques thermiques, notamment les températures de début de décomposition (T_d), les températures et les vitesses maximales de dégradation (V_{max} et T_{max}), les températures de décomposition à 50% de perte de masse ($T_{50\%}$) ainsi que le taux de résidu à 600°C sont déterminés à partir des thermogrammes TG et DTG et regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Résultats thermique de l'ATG/DTG du PLA et des biocomposites

Compositions	T_d (°C)	T_{50%} (°C)	T_{max} (°C)	V_{max} (%/min)	Résidus (%)
PLA	245	325	324	1,85	3,25
PLA /Algue10 NT	229	308	318	0,45	1,20
PLA /Algue30 NT	220	300	296	0,35	19
PLA /Algue10 T	240	315	320	0,55	12,58
PLA /Algue30 T	249	315	318,7	0,43	16,61

D'après les résultats du tableau on remarque que l'incorporation de la poudre d'algue dans la matrice PLA conduit à une diminution de la température de début de dégradation (T_d) et cette diminution s'accroît avec l'augmentation du taux de charge. Car on enregistre 245, 229 et 220°C pour le PLA, PLA/Algue 10 et PLA/Algue 30 respectivement. Ceci est attribué à la mauvaise adhésion interfaciale entre les deux constituants du composite reliés par des liaisons physiques. L'énergie de liaison pour rompre une liaison physique est moindre que celle d'une liaison chimique ce qui explique cette diminution qui généralement, est attribuée aussi à la faible stabilité thermique des constituants de la charge. Cette dernière possède une température de décomposition très inférieure à celle du PLA [82]. Avec le traitement la température de début de dégradation a augmenté par rapport aux non traités signature d'une meilleure stabilité thermique. En comparant les vitesses maximales de dégradation, on constate que ces dernières diminuent avec la charge et augmentent avec le traitement et un décalage des pics vers des températures plus élevées, en particulier pour un taux de 30%, où l'on enregistre un gain de 22°C par rapport non compatibilisés, signifiant que le traitement a retardé la dégradation thermique. On remarque aussi que les biocomposites PLA/Algue génèrent plus de résidus. Des résultats similaires ont été observés [83].

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail, porte sur l'étude des propriétés d'un nouveau matériau bicomposite à base d'algue et de l'acide poly (lactique) (PLA) préparé par mélange à l'état fondu. Les différents composites élaborés ont été caractérisés par le test de traction, le test d'absorption d'eau, la diffraction aux rayons X, et l'analyse thermogravimétrique.

Au terme de cette étude, les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

✚ Les propriétés mécaniques ont été étudiées à travers l'essai de traction. Cette étude révèle que l'incorporation de la poudre d'algue dans la matrice PLA accroît la rigidité des biocomposites (module de Young) dont l'augmentation est proportionnelle aux taux de charge. En revanche la contrainte et l'allongement à la rupture ont diminué par rapport au PLA pur.

✚ Le taux d'absorption d'eau augmente avec l'accroissement de la teneur en poudre, cela est dû à l'augmentation des concentrations en OH. Avec l'ajout de l'anhydride maléique, le taux d'absorption a augmenté par rapport au biocomposites non traités, ce qui est dû probablement soit : à la dégradation de AM, étant exposée continuellement à une température élevée ou à la formation des microvides ou des bulles d'air sur les plaques traités.

✚ L'analyse DRX a confirmé l'état amorphe du PLA, comme c'est indiqué dans la fiche technique de ce dernier. Le taux de cristallinité augmente avec le taux de charge, due à l'effet de nucléation qui perturbe la structure cristallographique de la matrice. Avec le traitement ce dernier diminue, car l'AM rentre en liaison avec la charge et la matrice, et en raison de l'encombrement stérique du au volume important qu'occupe cet agent, il se produit un enchevêtrement des chaînes macromoléculaires et par conséquent augmentation de la phase amorphe.

✚ L'analyse thermogravimétrique a montré que l'introduction de la poudre d'algue dans la matrice polymère non traité a conduit à une diminution de la température de début de décomposition, d'autre part les composites traités présentent une meilleure stabilité thermique que celle des composites non traités.

Perspectives

En conclusion, la présence des charges à base d'algue conduit à une amélioration de certaines propriétés des biocomposites. Mais il serait également intéressant d'effectuer une série d'essais :

- Elaboration des biocomposites PLA /Algue avec des plastifiants en particulier du glycérol.
- Faire un traitement de surface de la charge afin de minimiser les groupements hydroxyles.
- Faire d'autres essais avec d'autres agents comptabilisant.
- Faire d'autres analyses pour la caractérisation de ces biocomposite comme : DSC, MEB, l'indice de fluidité.....etc.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : Boudjema Hayet Latifa,Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables,Thèse,université d'Oran 2 ,Algerie,2007.
- [2] : 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.
- [3] : Fatma Zohra Foudil. Valorisation des algues. Extrait du Portail Algérie, Jounal El Watan.<http://portail.cder.dz/spip.php?article4409>
- [4] : Berthelot. J.M, composite Materials .Mechanical Behavior and Structural Analysis, spring, New York 1999.
- [5]:<https://fr.wikipedia.org/wiki/Biocomposite>.
- [6] :Berthelot JM. Matériaux composites / comportement mécanique et analyse des structures.4ème édition. Paris : Lavoisier ; 2005.
- [7] :Sandali A, Rabhi N. comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des fibres naturelles, mémoire de master, université KasdiMarbah de Ouargla, 2013.
- [8] : Gornet L. Généralités sur les matériaux composites. cel-00470296, version 1 - 6 Apr 2010.
- [9] : Vijay I.R., Palmese G.R., « Influence of TetraHydrofuran on Epoxy–Amine Polymerization », *Macromolecules*, vol. 38, (2005), pp. 6923-6930.
- [10] : El Hadji Babacar LY. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres decellulose, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.
- [11] : A.Richard ,Gross and BhanuKalra, *Biodegradable Polymers for the Environment*, Science vol 297, p 803-807, 2002.
- [12] : A. P. Gupta and V. Kumar, “New emerging trends in synthetic biodegradable polymers– Polylactide: A critique,” *European Polymer Journal*, 43, 4053–4074, 2007.
- [13] : ADEME. Identification des gisements et valorisation des matériaux biosourcés en fin de vie en France. Rapport d'étude, 2014, 169 p.
- [14]: J.M. Berthelot. *Composite Materials. Mechanical Behavior and Structural Analysis*, New York, 1999.
- [15] : Fouzia Jbilou, Pascal Degraeve, Issam Sebti, « Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables », Université Claude Bernard Lyon 1.
- [16] : Avérous.L Biodégradable polymers .Chapter 2, 2012, p 15-16.

- [17] : Lee.S ,J.W ,(2005).Characterization and processing of biodegradable polymer blends of (poly lactic acid with poly(butylenes succinate adipate)).Korea-Australia Rheology journal,17(2),71-77.
- [18] : R. Datta, S-P. Tsai, P. Bonsignore, S-H. Moon, J-R. Frank, Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives, FEMS Microbiology Reviews, 16, 1995, 221-231.
- [19] : D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid) , Journal of Polymers and the Environment, 9, 2, 2001
- [20] : K-M. Nampoothiri, N-R. Nair, R-P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology, 101, 2010, 8493-8501.
- [21] : Rudnik. E. (2010). Compostable Polymer Materials. Oxford, Elsevier.
- [22] : Erwin T.H. Vink, Karl R. Rabago, David A. Glassner, Patrick R. Gruber. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™polylactide (PLA) production, Polymer Degradation and Stability 80, 403–419, 2003.
- [23] : W. H. Carothers, G. L. Dorough, and F. J. van Natta, “Studies of polymerization and ring formation - The reversible polymerization of six-membered cyclic esters.,” J. Am. Chem. Soc., 54, 2, 761–772, 1932.
- [24] : S.-H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, “Synthesis of polylactides with different molecular weights,” Biomaterials, 18, 22, 1503–1508, 1997.
- [25] : Ulery,B.D., Nair L.S.,Laurencin ,C.T. (2011) .Biomedical application of Biodégradable polymers .journal of polymer Science part B:polymer physics 49(12),832-864.
- [26]: Auras R,Lim LT,Selk SEM,Tsuji H.(2010). Poly (lactic acid): synthesis ,structures,properties ,processing and application .Jhon Wiley and Sons ,New jersey .
- [27] : Christian PENU, Marion HELOU (2017).Acide polylactique (PLA).
- [28] : Quentin JP, Polycondensation des polyesters saturés. Techniques de l'ingénieur juin 2004, J5850, 12 p.
- [29] :Tsuji,H.(2005).Poly(lactide).Steriocomplexes:formation,structure,properties,degradation and applications. Macromolecular bioscience 5(7),569-597.
- [30] : Gupta B. Poly (lactic acid) fiber: an overview. Progress in Polymer Science 2007; 32:455–482.
- [31] : K-M. Nampoothiri, N-R. Nair, R-P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology, 101, 2010, 8493-8501.

- [32]: Dorgan JR, Lehermeier H, Mang M. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. *Journal of Polymers and the Environment* 2000 ; 8 (1): 1-9.
- [33] : Jean-Luc WERTZ L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4 Réf .2010_xx_xx année 2011.
- [34]: Anderson KS, Schreck KM, Hillmyer MA, Toughening polylactide, *Polymer Reviews*, 2008; 48(1):85-108.
- [35]: L-T. Lima, R. Aurasb, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in polymer science*, 33, 2008, 820-852.
- [36]: Dimitriu S., Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, (1998).
- [37]: Glasser W. G., Sarkanen S. L., Properties and Materials, American Chemical Society, Washington, (1989).
- [38] : Godon B., Valorisation non alimentaire (hors biocarburants) des produits agricoles, Académie des sciences-CADAS, Paris, (1996).
- [39] : Reyne M., Technologie des composites, Hermès, (1998).
- [40] : Fritz H.G., Seidenstücker T., Bölz U., Juza M., Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials, Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart, (1994).
- [41] : Durand. JR et Lévêque. C. (1980). Flore et Faune aquatiques de l'Afrique Sahélo-Soudanienne.
- [42] : Kornprobst. J.M (2005). Substances naturelles d'origine marine : chimio diversité, pharmacodiversité, bio : inséparables. Ed : Tec et Doc Lavoisier .Vol 1-2. 1830 pages.
- [43] : Memory. T. (2006). Biologie Module I, Diversité des algues et des plantes , p 45.
- [44] : Garond Lardiere, (2004). Etude structural des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* . université de Bretagne occidentale.
- [45] : H. Riadi. « Biodiversité des algues marines », Rapport étude nationale de biodiversité, Faculté des sciences Tetouan Maroc, Projet GEF/6105 – 92, pp 96. (1998)
- [46] : Breizh'alg. "Etude de marché et d'opportunité économique relative au secteur de l'algue alimentaire en France, en Europe et à l'international." Bretagne Développement Innovation. 2012.

- [47]: Jung.H, Jong-Ki.J,Sung.H P,Dong.J S,Young-Kwon. P.(2013). Removal characteristics of copper by marine macro-algae-derived chars .Chemical engineering journal, volume 217,1 February,pages 205-211.
- [48]: Hervé Balusson.(2012). Ulves Valorisation Nutrition Santé (ULVANS), présentation Gen2Bio Lorient,29 Mars.
- [49] : FAO. (2010). Annuaire statistique des pêches et de l'aquaculture 2008.Service des statistiques et de l'information du département des pêches et d'aquaculture,Rome,72 p
- [50] : Cosanday.C, Bigot.S,Dacchary.M, Gille.E,Laganier.R et Salvador.P.(2003).Les eaux courantes :géographie et environnement.Collection Belin sup Géographi.
- [51] : Dhargalkar VK et Pereira N.(2005). Seaweed : promising plant of the millennium.Science and culture.
- [52]:Person.J. (2010), Algues, filières du futur livre turquoise Ed :Adebiotech,Romainville.p160.
- [53] : Premila JC, Raviraja NS et Sridhar KR. (1996). Antimicrobial activity of some marine algae of southwest coast of India.
- [54] : Poirier R. (2012).Des données disponibles relatives aux dangers et à l'exploitation éventuelle de la baignade et la consommation touchées par des proliférations d'algues vertes. Ed : Anses.France.P45.
- [55] : Dabouineau L. (2004).un autre regard sur les algues marines. Le rôle d'eau. Vol 118.
- [56] : Bastide T A. (2006). Savoir faire ancien et exploitation des algues en Bretagne.Ed :FRCIVAM.Bretagne.P17.
- [57] : Article de Données d'Observations pour la Reconnaissance et l'Identification de la faune et la flore Subaquatique (DORIS).
- [58] :Kloareg B et Quatrano R.S.(1988).Structure of the cell walls of marine.
- [59] : Phillipe P et Laetitia L.(2013). Les algues brunes. Communiqué de presse Paris,13 Aout.
- [60]: I.L. Andresen, O. Skipnes, O. Smidsrød, K. Østgaard, P.C. Hemmer, Some biological functions of matrix components in entic algae in relation to their chemistry and the composition of seawater. ACS Symp. Ser. 48, 361-224.
- [61] : Fiche technique du PLA.
- [62] : Fiche technique de l'Anhydride Maléique établie par Bartek Ingredients Inc.421 Seamam St,Stoney Creek,Ont Canada L8E3J4.
- [63]: Fiche technique du Peroxyde de benzoyl

- [64]: T.Nguyen ,E.Zavarin ,M.Edward ,Barall II,«Thermal analysis of lignocellulosic materials. PartI:Unmodified materials,journal of macromolecular science ,1981,N°20,5.
- [65] :Dupeux ,M ., aide mémoire Science des Matériaux, Dunode, paris, 2005.
- [66]: S .Ghosh, N .Vasanthan. Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. J Appl Polym Sci , 101:1210–1216,2006.
- [67] : Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. Polylactic acid technology. Adv. Mater;12:1841–6, 2000.
- [68]: Hans J. Lehermeier, John R. Dorgan, J. Douglas Way H.J., Gas permeation properties of poly(lactic acid), Journal of Membrane Science, 190, 2001, 243-251.
- [69] : L. Danyadi, J. Moczó, and B. Pukanszky, « Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of pp/ wood composites, « composites Part A, vol. 41, pp. 199-
- [70]:Norajit, K., K. M. Kim, and G. H. Ryu. 2010. Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract.J. Food. Eng. 98: 377–384. 206, 2010.
- [71]: Tomas J. Madera-Santana, Yolanda Freile-Pelegrin, Jose C. Encinas, Carlos R. Ríos-Soberanis, Patricia Quintana-Owen. Biocomposites based on poly(lactic acid) and seaweed wastes from agar extraction: Evaluation of physicochemical properties. J. APPL. POLYM. SCI. 2015, DOI: 10.1002/APP.42320.
- [72]: Syed H. Imam, Arianna Barghini, Vassilka I. Ivanova, Emo Chiellini. Poly-(ε-caprolactone) (PCL) and poly(hydroxy-butyrates) (PHB) blends containing seaweed fibers: morphology and thermal-mechanical properties. Journal of polymer science: part a: polymer chemistry, vol. 48, 5282–5288 (2010).
- [73] : Ayrlmis, N.; Kaymakci, A.; Ozdemir, F. Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour Physical, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, (2013) 908–914.
- [74] : Dalga A .(1975).Les thermoplastiques CDD-158-F,IRC.Canada.
- [75] : Ndazi BS, Karlsson S, Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures, EXPRESS Polymer Letters.2011;5.(2):119–131.
- [76] : K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrosman. Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy. Polymer, vol.41, p.6787-6796, 2000.
- [77] : Julien Mercier. Thèse doctorat. Ecole des Mines de Paris, 2006.

- [78]: R.A. Zabel and J.J. Morrell, *Wood Microbiology: Decay and its Prevention*, Academic Press, 498, (1992).
- [79]: Yanzhi Xia, Xihui Zhao, Qun Li, Xiaomei Ma, Fengyu Quan, Jianping Wang. The preparation of alginate–AgNPs composite fiber with green approach and its antibacterial activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 24 (2015) 188–195
- [80]: H.S. Barud, C. Barrios, T. Regiani, R.F.C. Marques, M. Verelst, J. Dexpertghys, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Mater. Sci. Eng. C-Mater.* 28 (2008) 515.
- [81]: S.M. Li, N. Jia, M.G. Ma, Z. Zhang, Q.H. Liu, R.C. Sun, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 441.
- [82]: Xie, F., Pollet, E., Halley, P. J., & Avérous, L, 2013. Starch-based nano-biocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38 (10-11), 1590-1628
- [83]: Suman Singh, Kirtiraj K. Gaikwad, Youn Suk Lee. Antimicrobial and antioxidant properties of polyvinyl alcohol biocomposite films containing seaweed extracted cellulose nano-crystal and basil leaves extract. *International Journal of Biological Macromolecules* 107 (2018) 1879–1887.

Résumé

Une des meilleures alternatives actuellement pour réduire les déchets plastique est le recours aux polymères et composites biodégradables. C'est dans cette optique que notre travail s'inscrit. Il porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés des composites biodégradables à base d'algue et d'une matrice biodégradable poly (acide lactique) PLA. La première partie est consacré à la mise en œuvre par extrusion des biocomposites PLA/Algue traité et non traité par l'Anhydride maléique (MA) à différent taux de charge 10, 20 et 30% en poids. Les biocomposites PLA/Algue ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), test mécanique de traction, test d'absorption d'eau, et par analyse thermogravimétrique (ATG/DTG). L'étude a révélé que l'incorporation de la poudre d'algue dans la matrice PLA a amélioré la rigidité et la cristallinité des composites biodégradables, la stabilité thermique à été amélioré avec le traitement. En revanche, les biocomposites traités absorbent plus d'humidité par rapport aux biocomposites non traités.

Mots clés: biodegradables , biocomposites, PLA, poudre d'algue.

Abstract

One of the best alternatives currently for reducing plastic waste is the use of biodegradable polymers and composites. It is in this perspective that our work fits. It focuses on the development and study of the properties of biodegradable composites based on seaweed and a biodegradable matrix poly (lactic acid) PLA. The first part is devoted to the extrusion processing of PLA / Alga biocomposites treated and untreated with Maleic Anhydride (MA) at different loading rates of 10, 20 and 30% by weight. The PLA / Alga biocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), mechanical tensile test, water absorption test, and thermogravimetric analysis (TGA / DTG). The study revealed that the incorporation of algae powder into the PLA matrix in the absence of the compatibilizer improved the rigidity and crystallinity of the biodegradable composites, the thermal stability has been improved with the treatment. In contrast, treated biocomposites absorb more moisture than untreated biocomposites.

Key words: biodegradable, biocomposites, PLA, seaweed powder.

