

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER**  
**DÉPARTEMENT DU GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT**



**MEMOIRE**

**Réalisé par :**

**Monsieur MENIDJEL Abdelkrim**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN  
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

**THÈME**

**ÉTUDE DE LA DÉGRADATION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE  
PLA/PEBD/FIBRE DE JUTE DANS LE SOL**

**Soutenu le : 22/06/2014 devant le jury suivant :**

**Président : Mr A. CHERGUI -MCA, ENP**

**Promotrices : Mme. B. BOUBEKEUR - MAA, Université de Boumerdes  
Mme. N. BELHANECHÉ - Pr, ENP**

**Examineur: Mr. H. BALOUL - MAA, Université de Boumerdes**

## *Remerciements*

*Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance à mes deux directrices de mémoire, Mme N. BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP et Mme B. BOUBEKEUR, Maître assistante à l'Université de Boumerdes. Je ne peux que les remercier, non seulement de m'avoir encadré et assisté tout au long de ce travail, mais aussi, pour leurs compétences scientifiques, leur disponibilité et leurs précieux conseils.*

*Je remercie sincèrement, Mr A. CHERGUI, maître de conférences à l'ENP de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.*

*Je tiens à remercier, Mr H. BALOUL, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de donner une partie de son précieux temps en tant qu'examineur et d'avoir ainsi partagé une partie de son savoir.*

## *Dédicaces*

*Je remercie mes très chers parents, Alima et Hamid, qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes années d'études, «Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé, ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier». Je remercie aussi mes frères : Wassim, Elyes et Younes pour leurs encouragements et leurs soutiens.*

*Enfin, je remercie tous mes amis pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.*

*Abdelkrim MENIDJEL*

## **Résumé**

La consommation importante des thermoplastiques courants tels que le polyéthylène dans divers secteurs génère d'énormes quantités de déchets. Afin de réduire ce fléau, les nouvelles recherches s'orientent vers les polymères biodégradables issus de ressources naturelles renouvelables. Le but de ce travail consiste à élaborer de nouveaux matériaux composites biodégradables. Dans cette optique, la dégradation dans le sol d'un matériau composite constitué d'acide polylactique (PLA), de polyéthylène basse densité (PEbd) et de fibres de jute est étudiée. Le PLA est un polymère biodégradable. Le PEbd est un polymère thermoplastique non biodégradable. Le jute est une fibre naturelle biodégradable. A cet effet, plusieurs formulations ont été réalisées avec des pourcentages différents en jute. Les différents échantillons ont été enfouis dans le sol. Afin d'évaluer leur dégradation, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées : l'évolution de la masse des échantillons enfouis, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ainsi que l'évolution de la densité du matériau.

Cette étude a permis de montrer que la dégradation du matériau composite dans le sol dépend du pourcentage de fibres de jute.

Mots Clés : PEBD, PLA, Composite, fibres de Jute, vieillissement, sol, biodégradation.

## **Abstract**

The high consumption of common thermoplastics such as polyethylene in various areas generates huge amounts of waste. To reduce this problem, new research is directed towards biodegradable polymers from renewable resources. The aim of this work is to develop new biodegradable composite materials. In this context, the degradation in the soil of a composite material composed of polylactic acid (PLA), low density polyethylene (LDPE) and jute fibers is studied. PLA is a biodegradable polymer. LDPE is a non-biodegradable thermoplastic polymer. Jute is a biodegradable natural fiber. To this end, several formulations were made with different percentages of jute. The various samples were buried in the ground. To assess degradation, several experimental techniques were used: the evolution of the mass of the embedded samples, the infrared spectroscopic analysis to Fourier transform so that the evolution of the density of the material.

This study showed that the degradation of the composite material in the soil depends on the percentage of jute fibers.

Keywords: LDPE, PLA, Composite, Jute fiber, aging, soil biodegradation.

## ملخص

المشاكل المتعلقة بالبيئة من استهلاك كميات كبيرة من اللدائن الحرارية الحالية، مثل البولي إيثيلين في مختلف القطاعات تولد كميات هائلة من النفايات. للحد من هذه المشكلة، يتم توجيه البحث الجديد نحو البوليمرات القابلة للتحلل من الموارد المتجددة. والهدف من ذلك هو تطوير مواد جديدة قابلة للتحلل.

في هذا السياق نركز في هذا العمل علي دراسة تدهور في التربة من المواد المركبة مصنوعة من حمض البولي لاكتيك ، البولي إيثيلين المنخفض الكثافة وألياف الجوت. حمض البولي لاكتيك هو بوليمر قابلة للتحلل تستخدم أساسا تماما في تغليف المواد الغذائية. لبولي إيثيلين المنخفض الكثافة هو بوليمر لدن بالحرارة، وهذا يعني أن لديها الخصائص التي تعطي قابلية ساخنة واللدون بالحرارة. الجوت وفي الوقت نفسه، عبارة عن ألياف طبيعية مئة في المئة قابلة للتحلل الحيوي.

لهذه الغاية، وقد استخدمت عدة مستحضرات بنسب مختلفة الجوت. عدة عينات قد وضعت في التربة، وتقييم التدهور على مختلف العينات، واستخدمت عدة أساليب فنية تجريبية: التغيير في كتلة من التربة وتحليلها بواسطة تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وتطور كثافة المادة الموجودة في التربة ، تظهر لنا هذه الدراسة أن تدهور المواد المركبة في التربة يعتمد على نسبة ألياف الجوت في الواقع، إن فقدان الكتلة في التربة يتناسب مع نسبة الجوت في مركب.

**كلمات البحث:** حمض البولي لاكتيك ، البولي إيثيلين المنخفض الكثافة حمض البولي لاكتيك مركب، ألياف الجوت، والشيوخوخة، والأرض، والتحلل البيولوجي.

## Table des matières

Introduction.....	8
I. Les Matériaux Composites .....	11
I.1 Définition et Propriétés.....	11
I.2 Avantages et Limites.....	13
I.3 Les Constituants .....	16
a) La Matrice.....	16
b) Les Renforts.....	17
II. Le Jute .....	18
II.1 La plante .....	18
II.2 La fibre.....	19
II.3 La culture du Jute .....	19
II.4 Les usages du Jute .....	21
a) Les textiles.....	21
b) Emballage.....	22
c) Les sous-produits.....	22
III. L'Acide Polylactique.....	22
III.1 Le Monomère.....	22
III.2 Procédé de Synthèse de PLA .....	23
III.3 Propriétés .....	25
III.4 Applications .....	26
IV. Le Polyéthylène Basse Densité (PEbd) .....	26
IV.1 Introduction .....	26
IV.2 Procédés de Fabrication du PEbd.....	28
IV.2.1 Les polyéthylènes basse densité ramifiés (PEbdr) :.....	28
IV.2.2 Les polyéthylènes Basse Densité linéaires (PEbdl) :.....	28
IV.3 Propriétés du PEbd .....	29
IV.3.1 Propriétés Thermiques.....	29
IV.3.2 Propriétés Physiques.....	29
IV.3.3 Propriétés Chimiques.....	29
IV.3.4 Miscibilité et Réactivité.....	30
IV.3.5 Propriétés Mécaniques .....	30

IV.4 Applications .....	30
IV.5 Impact environnemental.....	30
V. Généralités sur le Sol.....	31
V.1 Définition .....	31
V.2 Dégradation chimique dans le Sol.....	32
V.2.1 Hydrolyse Enzymatique .....	33
V.2.2 Hydrolyse Chimique .....	33
VI. Matériels et Méthodes.....	36
VI.1 Matériaux utilisés.....	36
VI.2 Vieillessement dans le sol.....	36
VI.3 Appareillages et méthodes d'analyse.....	36
VI.3.1 Evolution du pH.....	36
VI.3.2 Evolution de l'humidité du sol .....	36
VI.3.3 Analyse du sol.....	37
III.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	37
VII. Résultats et Discussions.....	38
VII.1 Caractéristiques du sol.....	38
VII.2 Evolution de masse dans le sol.....	39
VII.3 Analyse des échantillons enfouis dans le sol par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	40
VII.3.1 Echantillon PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/0).....	40
VII.3.2 Echantillon PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/10) .....	40
IV.4 Evolution de la densité de matériau dans le sol.....	41
Conclusion .....	42
Références Bibliographiques.....	43

## Introduction

Tout d'abord, un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles, mais pouvant se combiner. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. En combinant deux phases différentes, par exemple un polymère tel que le polypropylène et de la fibre de verre, il est possible de créer un matériau beaucoup plus intéressant du point de vue mécanique que le polypropylène seul, mais à un coût moindre que la fibre de verre seule. Le matériau ajouté, souvent sous forme de fibre, est appelé le renfort, tandis que le matériau présent en plus grande quantité et qui assure la cohésion dans la structure est appelé la matrice [1].

Dans l'exemple précédent, le polypropylène est la matrice et la fibre de verre est le renfort. Les matrices les plus communes sont les polymères thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères (les caoutchoucs). Les renforts les plus utilisés sont les fibres de verre et de carbone, bien que les fibres naturelles gagnent en popularité. Les matériaux composites sont utilisés dans de nombreux domaines tels que le transport, le bâtiment, l'aérospatial et dans les sports et les loisirs [2].

L'utilisation des matériaux composites dans les applications industrielles tend à augmenter depuis plusieurs années, et cela dans toutes les industries : automobile, aéronautique, spatiale, marine, ferroviaire ou encore sportive, médicale et nucléaire. Les performances en termes de gain massique, de propriétés mécaniques et de fabrication offrent de nombreuses possibilités d'applications, parfois très complexes [3].

Les activités de recherche propres à ces matériaux sont également très présentes dans les laboratoires du monde entier pour permettre de mieux comprendre le comportement des structures composites à travers de nombreux thèmes d'études, dans le but d'optimiser leur utilisation et leur adéquation avec l'application industrielle [4].

D'un point de vue historique, l'utilisation des végétaux a toujours existé, comme par exemple dans la construction ou bien dans le textile. Cet intérêt pour les matériaux agro-sourcés a doublé d'intensité ces dernières décennies dans l'industrie du composite grâce au protocole de Kyoto, qui a instauré les notions de développement durable et de protection de l'environnement. C'est pour cela que les fibres végétales ont commencé à



faire leur apparition en remplacement des fibres de verre afin de fabriquer des matériaux composites plus respectueux de l'environnement [5].

L'utilisation de fibres végétales (bois, jute, lin, chanvre) comme éléments de renfort dans les matériaux polymères, thermoplastiques ou thermodurcissables, en remplacement des fibres de verre, est un concept déjà industrialisé et commercialisé.

L'idée de remplacer les fibres de synthèse, comme les fibres de verre, le renfort dominant sur le marché, n'est pas nouvelle. Mais dans un contexte dit de développement durable où le recours à des ressources renouvelables est encouragé, ce remplacement est désormais considéré comme une voie sérieuse et prometteuse [6].

De plus, si ces ressources d'origine naturelle séduisent l'industrie des composites et les chercheurs aujourd'hui, c'est aussi à cause de leur abondante variété (donc disponibilité), leur légèreté et leur souplesse (par rapport aux fibres de verre). On trouve, en effet, des fibres végétales de toutes sortes dans diverses parties de la planète, et le fait que certaines d'entre elles font déjà l'objet d'une agriculture commerciale est en soi un atout majeur pour ces matériaux [7].

L'Algérie est parmi les pays, qui disposent d'extraordinaires ressources en fibres végétales (de palmier, Alfa Abaca, Chanvre, Coton ...), malheureusement, leur valorisation dans les domaines pratiques, entre autres, dans les matériaux de construction est encore peu exploitée.

Le présent travail porte sur l'étude d'un nouveau matériau composite en mélangeant l'acide polylactique (PLA), thermoplastique biodégradable, et le polyéthylène basse densité (PEBD), thermoplastique courant non biodégradable, renforcé par des fibres de jute.

# **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. Les Matériaux Composites

### I.1 Définition et Propriétés

Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux de nature différente permettant d'aboutir à un matériau dont les performances sont globalement supérieures à celles des composants pris séparément [1]. En développant les matériaux composites, les atouts visés sont :

- la légèreté
- L'amélioration de propriétés mécaniques,
- Une mise en œuvre plus simple et des finitions simplifiées par rapport aux matériaux métalliques (fonderie, chaudronnerie et usinage lourd),
- Les gains de coût de production, même si pour le moment cela constitue le principal frein,
- L'intégration d'insert pour augmenter la fonctionnalité.

Un matériau composite est toujours élaboré à partir de l'association de deux constituants de base, parfois complété par d'autres constituants :

- **Les renforts** dont le rôle est de fournir les principales propriétés mécaniques. Leur nature, la répartition, le taux, les longueurs et diamètres, et surtout l'orientation contribuent aux propriétés mécaniques de la structure.
- **La matrice** dont la principale fonction est d'assurer le transfert de charge entre les renforts et de les préserver des agressions extérieures. C'est également la matrice qui donne la forme finale de la pièce.
- **Les additifs** permettent de modifier l'aspect, les caractéristiques du matériau, l'adhérence entre les renforts et la matrice, la coloration, les propriétés anti-UV, les charges ignifugeantes, ou les agents améliorant l'isolation thermique ou acoustique [3] [4].

Les propriétés des matériaux composites résultent de celles de leurs constituants, de leur distribution et de leur répartition géométrique ainsi que de leur fraction volumique. A la différence des matériaux classiques, les caractéristiques mécaniques ne sont connues qu'après fabrication du produit.

Le produit est réalisé en même temps que le matériau. L'aspect anisotrope du matériau constitue l'une des singularités fondamentales des composites. Il est possible de contrôler les propriétés souhaitées par un arrangement des renforts lors de la conception de la pièce [2] [5].

Bien que les alliages métalliques aient des propriétés mécaniques élevées et que leur production soit bien maîtrisée, l'intérêt est grandissant pour les composites. Globalement, les composites sont plus coûteux que les matériaux traditionnels comme les aciers, l'aluminium ou les alliages. Les composites coûtent de 3 à 38 euros/kg pour les applications non spatiales qui elles encore plus chères, selon les performances requises contre 1 à 5 euros/kg pour les matériaux plus traditionnels [8].

Depuis les années 60, ils ont été introduits dans les avions civils et leurs taux de pénétration sont croissants dans l'automobile, l'aéronautique, la construction civile, les sports et loisirs, l'électricité et l'électronique, la construction industrielle, la construction nautique, le matériel médical, ferroviaire. En termes de tonnage, l'industrie automobile est le secteur utilisateur à terme qui devrait être le plus grand demandeur de composites [2]. La croissance des composites est rapide : entre 5 et 10% par an [8].

Le secteur aéronautique est plus prédisposé à l'emploi des matériaux, qui, bien que plus chers, présentent le point de rencontre entre la légèreté et la résistance. Notons qu'il existe une forte compétition entre les sociétés Airbus et Boeing dont les objectifs sont d'accroître la proportion de matériaux composites. A titre d'illustration [2], environ un quart de l'avion A380 est réalisé en matériaux composites : 22% de composites à base de fibres de carbone (Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP) et 3% de GLARE, un stratifié aluminium-verre, 61% alliage d'aluminium et 10% d'alliage d'acier et de titane.

Une des innovations de l'A380 a été l'utilisation de composites pour réaliser le caisson central de voilure (structure primaire essentielle reliant la voilure au fuselage). Le tronçon de fuselage arrière, derrière la cloison pressurisée arrière, est aussi réalisé en composites. Du côté de Boeing, on illustrera avec le B787 Dreamliner, composé de 50% de composites, 20% d'aluminium, 15% de titane, 10% d'acier et 5% d'autres matériaux. Il est principalement constitué de CFRP, avec un composite graphite/titane dans les ailes. La proportion est le double du Boeing 777 qui contient 50% d'aluminium et

seulement 12% de matériaux composites. L'engouement est, en particulier, pour les matériaux à matrice organique et à renfort à base de verre, de carbone et d'aramide qui ont des performances mécaniques élevées et surtout une faible masse. Le gain de masse est de 30% par rapport à une structure en alliage d'aluminium. C'est l'atout majeur qui contribue à des gains de vitesse ou des économies de carburant. Par rapport à la structure dans sa totalité, le gain de masse correspond à environ 5%. Sur un tonnage d'un avion de 20 tonnes, cela représente une tonne.

Les composites à matrice organique représentent la majeure partie (presque 95% d'après [9]) des matériaux composites. Les autres composites sont les composites à matrice métallique ou à matrice céramique. Les composites organiques sont constitués d'une matrice thermoplastique ou thermodurcissable et d'une structure de renforts qui peut être en fibre de verre, de carbone, d'aramide ou encore naturelle.

Les matériaux composites sont généralement scindés en deux catégories :

- les composites à **Grande Diffusion** (GD) allient des coûts faibles à des caractéristiques moyennes et s'emploient principalement pour des applications de grandes séries [10]. Ils possèdent des caractéristiques mécaniques spécifiques souvent inférieures à celles des matériaux de référence tel que l'acier. Ils conviennent aux grandes séries et sont généralement à base de fibres de verre. Ils sont employés essentiellement dans l'industrie des transports ou pour les biens d'équipement.

- les composites à **Hautes Performances** (HP) dont les propriétés de la structure autorisent leur emploi dans des structures travaillantes [10]. Ils se caractérisent par des propriétés mécaniques plus élevées que celles des composites GD en contrepartie d'un coût global plus important en raison du prix des matériaux utilisés et des moyens de fabrication associés (autoclave, RTM). Ces matériaux sont utilisés dans des applications de pointe tel que l'aéronautique [10].

## **I.2 Avantages et Limites**

Nous allons rappeler les principaux avantages des composites qui sont évoqués dans de nombreux travaux [11] [12] :

- une faible densité,
- des technologies de mise en œuvre par moulage qui :

- limitent la quantité de matière engagée à ce qui est juste nécessaire ;
  - offrent la possibilité d'obtenir des formes complexes avec un nombre limité d'outillages ;
  - suppriment les usinages de finition tels que découpes ou ébavurages.
- un excellent comportement vis-à-vis de la corrosion,
  - un bon comportement à l'indentation (malgré tout discutable),
  - un comportement acoustique et thermique souvent favorable,
  - une faculté d'anisotropie pouvant être mise à profit,
  - une bonne résistance en traction,
  - une meilleure tenue en fatigue du composite carbone par rapport à l'aluminium.

Les matériaux composites ont des masses volumiques comprises entre 1 et 3,5 g/cm<sup>3</sup> contre 7,8 pour l'acier. Ils sont 20 % plus légers que les alliages d'aluminium, mais présentent des résistances mécaniques plus élevées. Cette association de la légèreté aux propriétés anisotropes nous amène à définir un critère de comparaison essentiel dès qu'il s'agit de substitution des matériaux : les caractéristiques mécaniques spécifiques ou massiques c'est-à-dire les performances mécaniques des matériaux rapportées à la masse volumique.

Nous allons énumérer les principales limites et inconvénients des composites :

- Les procédés de fabrication : moins bien maîtrisés que pour les métaux ou les alliages métalliques.
- Bien que non corrosifs, les composites se dégradent par l'humidité.
- L'usinage (découpes, perçages) : difficile à réaliser notamment à cause du délaminage.
- Les structures : hétérogènes sur plusieurs points à savoir les dimensions et les propriétés.
- La tenue thermique : de l'ordre de 200°C, bien plus basse que celle des métaux (600°C) ou des céramiques (supérieure à 1000°C).

- Sensibilité aux trous : ils supportent peu le perçage et il faut les assembler par rivetage ou boulonnage ou encore collage.
- Sensibles aux chocs.
- Faibles conducteurs électriques : cela peut être un atout mais pour les avions, un bon conducteur électrique permet de supporter la foudre.
- Un prix au kilogramme souvent plus élevé : environ 3 euros/kg contre moins d'1 euros/kg d'acier.
- Des caractéristiques mécaniques intrinsèques plus faibles : module en flexion, résistance à la rupture, températures limites d'utilisation, etc.
- Des procédés de mise en œuvre des pièces finies : souvent lents (procédé avec drapage) à l'exception des procédés d'injection dont les cadences, le coût et la durée de vie des outillages sont voisins de ceux utilisés en métallurgie (2 000 à 3 000 pièces/jour), les autres procédés couramment utilisés, principalement la compression, ne permettent que des cadences faibles ou moyennes (de quelques pièces à 350-400/jour, par outillage).

En raison des contraintes de mise en forme, de liaison avec les autres pièces et de stabilité, le gain de masse par rapport aux alliages métalliques se réduit à quelques dizaines de pourcentage. Néanmoins, il reste avantageux pour toutes les applications où ce paramètre est très important, en particulier pour l'aéronautique, l'aérospatial, l'énergie et les transports. Lorsque plusieurs directions sont renforcées et sollicitées, les caractéristiques spécifiques diminuent fortement. Elles sont par exemple divisées par deux lorsque deux directions perpendiculaires sont renforcées. La présence de deux constituants conduit souvent à des problèmes d'homogénéité de la structure et à l'apparition de zones sèches responsables d'une dégradation des caractéristiques mécaniques. Enfin, elles conduisent à une faible résistance au délaminage entre les couches de renforts. L'apparition de ces zones sèches étant étroitement liée au procédé de fabrication, l'un des objectifs est aujourd'hui de mettre au point des procédés capables de les éliminer. Enfin, les températures de service des matériaux composites structuraux actuels ne peuvent dépasser les 200°C, voire les 300°C compte tenu de la nature organique de la matrice.

## **I.3 Les Constituants**

### **a) La Matrice**

La matrice maintient les fibres entre elles en jouant le rôle de liant dans le composite. Elle assure également le transfert de charge entre les renforts, tout en les maintenant dans leur position et leur orientation. Enfin, elle protège le composite des agressions extérieures et donne la forme désirée au produit final. Pour obtenir des caractéristiques d'imprégnation plus élevées, la résine doit, dans sa configuration finale, occuper tous les espaces inter-fibres et présenter le moins de bulles d'air possible.

Pour réaliser cette imprégnation, la viscosité de la résine est diminuée avec un apport thermique. Pour la matrice, d'après [12], quasiment tous les plastiques ont été introduits avec plus ou moins de succès. Ainsi, on peut citer les principales matrices plastiques : polyesters insaturés, vinylesters, polyépoxydes, polyuréthanes, formophénoliques, silicones, bismaléimides et enfin matrices thermoplastiques. Ces dernières s'opposent aux matrices thermodurcissables qui deviennent solides avec un cycle thermique approprié. Les métaux et les céramiques peuvent également être utilisés tant que matrice.

La réaction chimique permettant de passer de l'état liquide à solide nécessite une température d'activation. Il existe deux types de résine : les thermodurcissables et les thermoplastiques. Ces deux types se distinguent par le niveau d'énergie des liaisons créées : le faible niveau énergétique des liaisons créées au sein des thermoplastiques autorise la réversibilité de la structure polymère et donc le recyclage alors que les thermodurcissables présentent une réaction de réticulation irréversible.

Les résines thermoplastiques sont économiquement intéressantes mais leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques sont faibles. Ces résines thermoplastiques sont essentiellement utilisées pour les composites GD, mais actuellement, des développements sont en cours pour proposer de telles résines pour les composites HP. Parmi les résines thermodurcissables, les plus utilisées sont les résines polyesters. Les bonnes propriétés mécaniques des résines époxydes sont à l'origine de leur très large utilisation pour les composites HP.

La résine polyépoxyde (souvent appelée "époxyde" ou "époxy") est une résine thermodurcissable. A la différence des bi-composants, celle-ci contient le durcisseur



mais la réaction de transformation chimique est bloquée grâce à des additifs et une température basse.

### **b) Les Renforts**

Pour les renforts, sont employés des bobines de fils de longueurs variées (longs, broyés ou courts) ou encore des structures de fibres comme des tissus (taffetas, satins, serges), des nappes de fibres unidirectionnelles (en abrégé UD) ou encore des tresses, des tricots ou enfin des tissus 3D. . . En résumé, le domaine des renforts s'appuie sur les productions de l'industrie textile. Par définition, les fibres se distinguent des fils par leur aspect discontinu.

Les fibres de renforts les plus courantes :

- fibres de verre issues de l'industrie verrière, il s'agit du renfort le plus courant,
- fibres de carbone obtenues par la pyrolyse de matière organique, le plus utilisé est le PolyAcryloNitrile(PAN),
- fibres de polyamide aromatique ou aramide particulièrement connue sous l'appellation commerciale Kevlar®,
- autres fibres : bore, carbure de silicium et trichytes (connus sous le nom de *Whiskers*). Ces autres fibres ont de très hautes tenues thermomécaniques.

Il existe toute une variété de fibres de carbone que l'on peut classer selon trois types principaux :

- fibres à haute résistance (fibre HR),
- fibres à haut module (fibre HM),
- fibres à module intermédiaire (fibre IM).

Les renforts apportent aux matériaux composites leurs performances mécaniques (rigidité et résistance à la rupture) et une partie de leurs propriétés thermiques, électriques et chimiques tout en offrant un gain de masse avantageux vis-à-vis des métaux.

## **II. Le Jute**

Jute est le nom commun des plantes du genre *Corchorus*. Plusieurs espèces du genre peuvent être exploitées pour produire de la fibre de Jute, mais les deux espèces principalement cultivées à cet effet sont *Corchoruscapsularis* et *Corchorusolitorius* [13].



*Figure 1 : Le Jute*

Le Jute est une plante herbacée de la famille des Tiliacées, cultivée dans les régions tropicales pour ses fibres. Jute est aussi le nom donné à ces fibres textiles, appelées aussi chanvre de Calcutta.

### **II.1 La plante**

La plante, de type herbacée mesure 3 à 4 mètres de haut avec une tige de la grosseur d'un doigt humain. Les feuilles mesurent de 10 à 15 cm de long et 5 cm de large. Les fleurs sont de petites tailles et de couleur jaune. La fibre de Jute exploitable correspond aux vaisseaux de phloème situés sous l'écorce de la tige principale [13].

Le Jute pousse dans un climat chaud et humide, sur un sol de type alluvial ou argilo sableux. Il nécessite des précipitations moyennes de 75 à 100 mm pendant la phase de croissance. Les régions historiquement les plus prospères sont les vallées du Gange et du Brahmapoutre, mais le Jute peut pousser dans tout autre milieu satisfaisant à ces conditions [14].

## II.2 La fibre

La fibre de jute est longue, douce et brillante. Sa longueur va de 1 à 4 mètres et son diamètre de 17 à 20 microns. Elle est essentiellement composée de cellulose végétale et de lignine, qui sont respectivement les principaux composants de la fibre végétale et de la fibre de bois.



*Figure 2 : Les fibres de Jute*

Les méthodes de rouissage utilisées pour séparer l'écorce filamenteuse d'avec la tige peuvent être biologiques ou chimiques, mais les premières sont plus répandues compte tenu du coût des produits chimiques. Le rouissage biologique englobe plusieurs techniques consistant à lier les tiges en faisceaux avant de les faire tremper afin de séparer plus facilement les fibres de la tige. On gratte ensuite la matière non fibreuse, ce qui permet enfin d'arracher les fibres [14].

## II.3 La culture du Jute

Le berceau de sa culture se situe en Inde, et dans le Bangladesh actuel, dans les vallées du Gange et du Brahmapoutre. Ces deux pays rassemblent 80 % des surfaces consacrées à cette culture.

Le Jute est cultivé depuis très longtemps dans la région du Golfe du Bengale. Les premières exportations vers l'Europe de l'Ouest datent des années 1790, la fibre était alors utilisée dans la fabrication de cordes. En 1822, la première manufacture de filage du Jute fut créée à Dundee en Ecosse. La ville devint rapidement le centre de cette industrie. Dès 1855, l'Inde développa sa propre capacité à transformer le jute, Calcutta devenant la capitale de cette activité. Lors de la partition de l'Inde en 1947, une partie de la production se retrouva alors localisée dans le Pakistan Est (aujourd'hui Bangladesh).

En Inde, les graines de jute sont semées entre Mars et Mai sur un sol très préparé, labouré 5 à 6 fois et amendé. Elles sont semées en semis direct, espacées de 10 à 15 cm et germent en 2 à 3 jours. Jusqu'à la taille de 8-25 cm, les plantules auront été désherbées 2 à 3 fois, et la surface du sol ratissé 3 à 4 fois [15].

Un rendement moyen obtenu sans apport d'engrais est de 1600 kg/hectare. La Culture du Jute est une Culture Pluviale.



*Figure 3 : La récolte du Jute.*

La plante est récoltée après la floraison, avant que les fruits ne soient mûrs, soit environ 4 à 5 mois après le semis. En Inde, la récolte a lieu d'août à septembre. La coupe et l'extraction des fibres se fait entièrement à la main. Les plantes sont coupées à la faux au niveau du sol, puis sont attachées en bottes et mises à sécher avant d'en retirer les feuilles.

La fibre représente environ 6% du poids de la masse verte. Les rendements sont en moyenne de 800 à 1600 kg/hectare en Inde, avec des maximums de 2400 kg/hectare. Sa complète biodégradabilité en fait un produit Ecologique et par la même occasion fertilisant (2 tonnes d'apport de matière organique par are en 2 ans).

Aujourd'hui, la production se situe principalement en Inde et au Bangladesh. Néanmoins de nombreux pays le cultivent : Bhutan, Brésil, Cambodge, Cameroun, Chine, Egypte,

Iran, Myanmar, Népal, Pakistan, Pérou, Thaïlande, Ouzbékistan et Viêtnam. Leur production est toutefois sans commune mesure avec celle de l'Inde et du Bangladesh.

#### **II.4 Les usages du Jute**

Totalement biodégradable et recyclable, la fibre de jute est respectueuse de l'environnement. Un hectare de jute consomme environ 15 tonnes de dioxyde de carbone et relâche 11 tonnes d'oxygène. La rotation des cultures permet par ailleurs d'améliorer la fertilité des sols au profit de la récolte suivante. De surcroît, le jute ne produit pas de gaz toxique lorsqu'il est brûlé.

Avec la Révolution industrielle, il a largement devancé le lin et le chanvre dans la fabrication des sacs, lesquels représentent aujourd'hui encore l'essentiel des produits issus de cette fibre. Le jute a comme caractéristique intéressante de pouvoir être utilisé indépendamment aussi bien qu'avec diverses fibres et matières. S'il est de plus en plus souvent remplacé par des matières synthétiques, certains fabricants tirent parti de sa biodégradabilité pour des usages où ces dernières seraient inadaptées. On le retrouve par exemple dans des toiles pour mottes, destinées à la plantation de jeunes arbres, ou encore dans les géotextiles, pour lutter contre l'érosion et maintenir les sols. Ces produits se désagrègent et il donc est inutile de les retirer du sol [13].

Le jute est une fibre polyvalente et présente d'autres avantages. Bon isolant, il est doté de propriétés antistatiques intéressantes et affiche une faible conductivité thermique; sa capacité de rétention de l'humidité est moyenne.

##### **a) Les textiles**

Les principaux produits à base de jute sont les fils et ficelles, les sacs et autres toiles et les dos de tapis. La fibre de jute est également utilisée dans des textiles mixtes. Elle présente une forte résistance à la traction, une faible extensibilité et permet d'améliorer la « respirabilité ».

Elle est tissée pour fabriquer des rideaux, des revêtements de chaises, des tapis et des carpettes, et se trouve souvent mélangée avec d'autres fibres synthétiques ou naturelles. De surcroît, les fils les plus fins peuvent être séparés pour imiter la soie. Il est également possible de mélanger le jute avec la laine, en le traitant auparavant avec de la soude caustique afin d'en améliorer l'ondulation, la douceur, la souplesse et l'apparence générale.

## b) Emballage

Le jute est souvent utilisé pour emballer les produits agricoles et, de plus en plus fréquemment, dans des emballages rigides et pour renforcer le plastique. Il remplace également le bois dans des pâtes et papiers.

## c) Les sous-produits

Les sous-produits du jute sont employés en cosmétique, dans des médicaments, dans des peintures et dans d'autres produits. Dans les zones rurales des pays producteurs, les tiges de jute sont utilisées comme combustible et pour fabriquer des clôtures. Elles remplacent avantageusement le bois de forêt et le bambou dans la production de panneaux de particules et de pâtes et papiers.

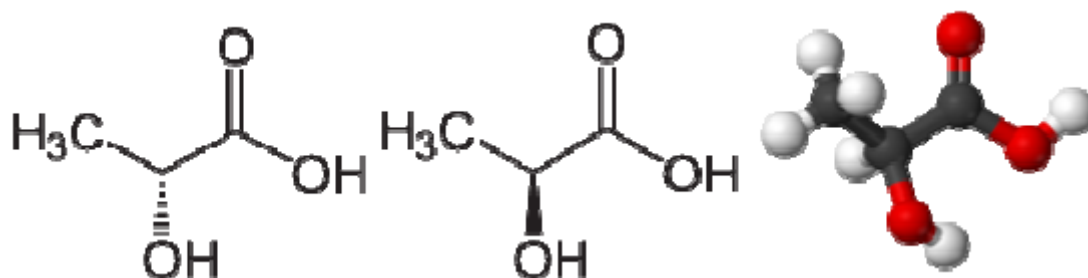
## III. L'Acide Polylactique

### III.1 Le Monomère

L'acide lactique, le monomère du PLA, est un acide carboxylique hydroxylé de formule  $C_3H_6O_3$ . L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères (molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables) :

D-(-)-acide lactique ou (R)-acide lactique (R pour « Rectus », droit);

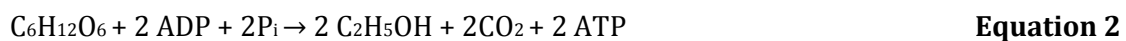
L-(+)-acide lactique ou (S)-acide lactique (S pour « Sinister », gauche) (Figure 4).



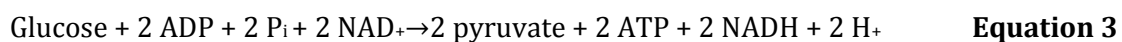
*Figure 4 : Structure de l'acide D-lactique (à gauche ; triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan) ; structure de l'acide L-lactique (au centre ; triangle plein pour montrer que la liaison se trouve en avant du plan) et structure tridimensionnelle de l'acide L-lactique (à droite)*

Les monomères nécessaires à la synthèse du PLA peuvent être obtenus selon deux voies. D'une part, on a l'acide lactique racémique optiquement inactif (un mélange 50/50 des formes optiquement actives, les énantiomères L- et D-) qui est obtenu par voie pétrochimique à partir de ressources non renouvelables. D'autre part, on a la voie fermentaire à partir de ressources renouvelables, telles que l'amidon et les sucres simples [16].

La fermentation lactique, qui partant de glucose et produit de l'acide lactique (Equation 1), ne génère pas d'émissions de CO<sub>2</sub>, contrairement à la fermentation éthylique, qui partant aussi de glucose produit de l'éthanol (Equation 2) :



Quand une molécule de glucose entre dans la cellule pour y fournir de l'énergie, elle subit une série de réactions appelées glycolyse.<sup>18</sup> Le procédé, qui ne nécessite pas d'oxygène, consiste à diviser la molécule de glucose en deux molécules de pyruvate (CH<sub>3</sub>-CO-COO<sup>-</sup>) en générant aussi 2 molécules d'ATP et 2 molécules de NADH (Equation 3) :



La glycolyse est un procédé de régénération de l'ATP. La fermentation lactique est le type le plus simple de fermentation. Essentiellement, c'est une réaction redox. Le NADH issu de la glycolyse donne ses électrons supplémentaires aux molécules de pyruvate formées en régénérant le NAD<sup>+</sup>, qui est à nouveau disponible pour la glycolyse. La réduction du pyruvate donne l'acide lactique [17].

Dans la fermentation lactique, le pyruvate sert comme accepteur d'électron final pour former l'acide lactique. Cette fermentation est réalisée par de nombreuses bactéries. La voie fermentaire conduit à 99,5 % d'acide L-lactique et 0,5 % d'acide D-lactique [18].

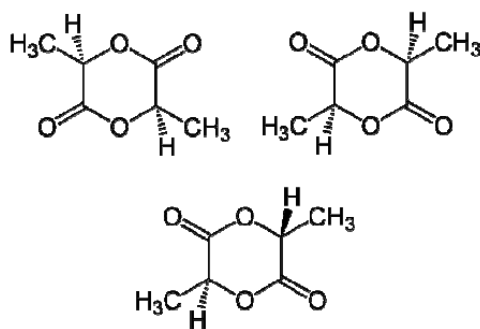
### III.2 Procédé de Synthèse de PLA

Au niveau industriel, la conversion de l'acide lactique en PLA de masse moléculaire élevée peut se réaliser suivant deux voies différentes.<sup>20</sup> Une difficulté intrinsèque du procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation dans la

polycondensation directe de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation.

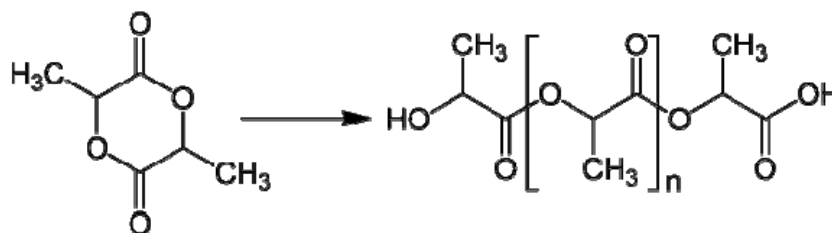
Nature Works, filiale de Cargill et principal producteur de PLA au niveau mondial, utilise un procédé sans solvant et un procédé de distillation pour obtenir différents types de polymère. La première étape du procédé consiste à produire à partir d'acide lactique le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide (Figure 5).<sup>21</sup> Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse :

oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en PLA [17].



*Figure 5 :D-Lactide (2 acides D-lactiques ; au-dessus, à gauche), L-Lactide (2 acides L-lactiques; au-dessus à droite) et Méso-Lactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique ; endessous)*

Dans une seconde étape, un PLA de haute masse moléculaire (Figure 6) est obtenu à partir du lactide par polymérisation à ouverture de cycle, avec généralement de l'octoate d'étain comme amorceur.



*Figure 6 : Obtention du PLA à partir du lactide*



Ce mécanisme permet de produire un PLA de masse moléculaire contrôlée. La production du dimère cyclique permet de définir l'architecture moléculaire du produit final. En contrôlant le temps de séjour, la température ainsi que le type et la concentration de l'amorceur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence des isomères D- et L- dans le polymère final.

Mitsui Toatsu emploie un procédé avec solvant pour obtenir un PLA de masse moléculaire élevée par condensation directe en utilisant une distillation azéotropique pour éliminer l'eau de condensation de manière continue. Le produit commercial est le Lacea qui peut être utilisé pour des applications diverses [18].

### **III.3 Propriétés**

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 la conjugaison de l'humidité et de 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 [19].

En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes de PLA existent : le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L-lactide. Le PLLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa.

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- une rigidité importante ;
- 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 qui permet d'avoir un
- niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
- des propriétés de barrière aux gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;

- une tension superficielle permettant une impression facile ;
- une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.

### III.4 Applications

Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans le domaine des applications médicales comme les fils de suture, les broches orthopédiques ou la galénique.<sup>24</sup> Ce secteur d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humain. Du fait des développements technologiques et des optimisations en terme de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc. De nouveaux développements, en termes de produits, sont en cours et devraient permettre, dans un avenir proche, au PLA d'être plus présent dans les applications durables comme le secteur automobile, les recouvrements de sol ou l'électronique [20].

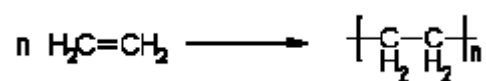
Les applications typiques du PLA<sup>20, 25</sup> incluent :

- ravers et pots ;
- bouteilles ;
- gobelets jetables ;
- emballages alimentaires
- fenêtres transparentes d'emballage
- films divers d'emballage
- blisters
- applications médicales
- applications électriques/électroniques
- fibres.

## IV. Le Polyéthylène Basse Densité (PEbd)

### IV.1 Introduction

Polyéthylène est un nom générique employé pour décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène

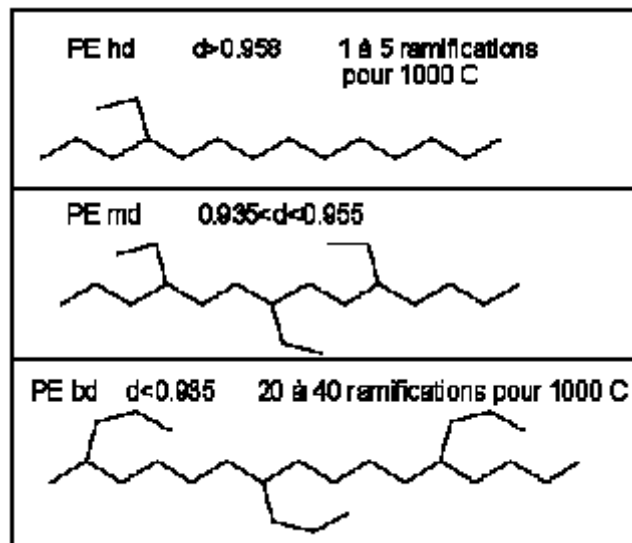


Les PE (polyéthylènes) font partie des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible [21].

Ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation :

- À partir d'une méthode à haute pression, on obtient un polymère très ramifié (Figure 7) appelé le polyéthylène basse-densité PEbd.
- À l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEhd (linéaire donc plus compact que le précédent d'où son nom).

Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEmd (moyenne densité), c'est un intermédiaire entre les deux formes et n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante. Il semble juste convenable de voir la répartition entre ces différentes formes sur la figure 7.



*Figure 7 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène*

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au polyéthylène basse densité PEbd qui est produit par polymérisation de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et des températures de 150 à 300 °C.

## **IV.2 Procédés de Fabrication du PEbd**

Les PEbd sont classés, en deux familles suivant le mode de fabrication :

### **IV.2.1 Les polyéthylènes basse densité ramifiés (PEbdr) :**

Polymérisés en présence d'un 'générateur-initiateur' de radicaux libres, ils sont obtenus par des procédés de fabrication à haute pression à des températures allant de 150 à 300°C. Ces procédés conduisent à des PE contenant des ramifications courtes (2 à 5 C) et longues (> 5 C)[22].

La réaction de polymérisation est très exothermique, l'enthalpie de polymérisation étant de l'ordre de  $3,6 \times 10^6$  J par kilogramme de polymère formé [21]. La proportion d'éthylène polymérisée est de 10 à 25 %. Le temps de séjour en réacteur est très court (environ 30 s)[22]. Deux types de réacteurs sont utilisés pour la production de PEbdr : soit un bac à agitation (procédé autoclave) ou réacteur tubulaire.

Le choix entre le réacteur tubulaire ou autoclave est principalement dicté par les propriétés du produit que l'industriel souhaite obtenir. En principe, le procédé tubulaire est préféré pour fabriquer des résines avec des bonnes propriétés optiques, alors que seul le procédé autoclave peut fabriquer de bonnes résines de revêtement par extrusion et des produits copolymères plus homogènes. Des produits d'utilisation générale peuvent être fabriqués par les deux technologies [23].

Le niveau de conversion de l'éthylène obtenu dans le procédé tubulaire est généralement supérieur à celui obtenu dans le procédé autoclave. Cependant, en raison du niveau de pression inférieur, qui caractérise ce dernier, la consommation énergétique finale par tonne de polyéthylène produite peut être la même pour les deux procédés.

### **IV.2.2 Les polyéthylènes Basse Densité linéaires (PEbdl) :**

Les principaux procédés de fabrication du PEbdl sont les procédés en phase gazeuse et en solution. En Europe, le rapport entre les procédés de fabrication du PEbdl en phase gazeuse et en solution est de l'ordre de 60 à 40 [21].

La sélection du procédé repose sur les facteurs suivants :

- propriétés du produit désiré
- choix des  $\alpha$  oléfines
- densité du produit
- distribution du poids moléculaire unimodale ou bimodale

- accès à la technologie
- aspects économiques généraux

Le procédé en phase gazeuse est le procédé préféré pour fabriquer les polymères constitués de butène-1 comme le comonomère, alors que le procédé en solution est préféré pour la transformation des produits basés sur l'octène-1 comme le comonomère. L'hexène-1 peut être facilement utilisé dans les deux procédés. Les résines d'hexène-1 et d'octène-1 ont des propriétés mécaniques meilleures que celles des résines à base de butène-1 [24].

### **IV.3 Propriétés du PEbd**

Blanchâtre, semi-opaque, souple, flexible et dur même à basses températures avec des propriétés électriques remarquables mais une faible résistance à la température. Il a également une très bonne résistance chimique mais à tendance à se rompre sous charge ; il a une faible résistance aux UV.

#### **IV.3.1 Propriétés Thermiques**

Les températures de fusion et de ramollissement augmentent avec la masse volumique du PEbd<sub>r</sub> et des PEbd<sub>l</sub>. Pour les PEbd<sub>r</sub>, la température de fusion se situe entre 105 et 115 °C. À masses volumiques identiques, les PEbd<sub>l</sub> ont une température de fusion plus élevée que les PEbd<sub>r</sub>, de l'ordre de 115 à 125 °C.

#### **IV.3.2 Propriétés Physiques**

Les matériaux en polyéthylène sont opaques en forte épaisseur et transparent en films. La perméabilité varie à l'inverse de la masse volumique. Le PEbd est très peu perméable à la vapeur d'eau, par contre leurs propriétés barrières sont assez faibles pour d'autres gaz.

#### **IV.3.3 Propriétés Chimiques**

En général, les PEbd présentent une bonne résistance chimique ; ils sont :

- très résistants aux acides faibles ;
- résistants aux acides forts non oxydants ;
- très résistants aux bases faibles et fortes ;
- résistants aux solvants organiques au-dessous de 80 °C, mais perméables.

#### IV.3.4 Miscibilité et Réactivité

Les PEBD peuvent être mélangés à d'autres polymères; des mélanges à base de PEBDR et de PE linéaire sont utilisés pour augmenter les propriétés mécaniques et l'étirabilité des films des polymères.

#### IV.3.5 Propriétés Mécaniques

A la température ambiante ces matériaux semi cristallin sont au dessus de leur température de transition vitreuse; leur phase amorphe est caoutchoutique ; ce qui influe sur les propriétés mécanique.

*Tableau 1 : Propriétés mécanique des différents types duPEbd*

Propriétés	Unités	PEbd	PEbdI
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	0.918-0.935	0.915-0.940
Indice de fluidité (190°C)	g/10 min	0.2-6	0.9-4
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	8-15.5	9-20
Résistance rupture	MPa	9-23	20-30
Allongement rupture	%	150-1000	600-1200
Module d'élasticité en traction	MPa	200-500	200-600
Dureté shore D	—	40-47	46-63

#### IV.4 Applications

Les propriétés du PEbd déterminent ses applications. Grâce à sa bonne résistance chimique, on l'utilise sous forme de films pour les emballages alimentaires. Les principales applications du PEbd sont des produits souples : sacs, films, sachets, sacs poubelle, récipients souples (bouteilles de shampoing, tubes de crèmes cosmétiques.....).

#### IV.5 Impact environnemental

Les problèmes liés à l'environnement par la consommation importante de thermoplastiques courants, tels que le PEbd, issus du pétrole dans l'emballage génère

d'énormes quantités de déchets, stockées dans des décharges, occupant un grand espace.

Du fait de leur imperméabilité, les matières plastiques mises en décharges favorisent la formation de poches de gaz (par exemple, le méthane), ce qui augmente le risque d'incendies et d'explosions dans les décharges non contrôlées.

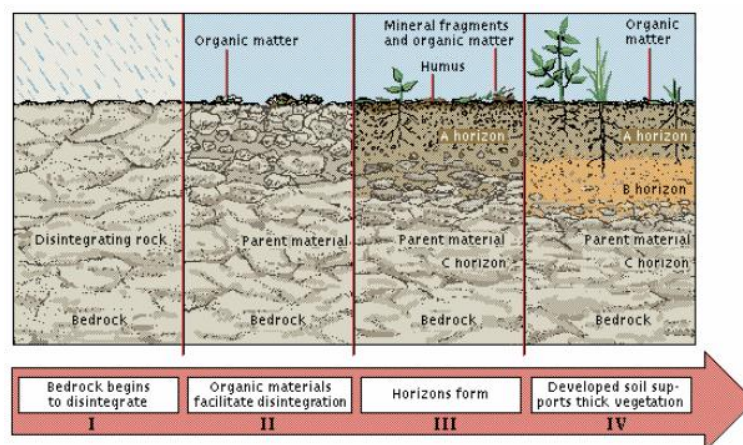
A la surface des décharges non contrôlées, ils sont emportés par le vent et s'accrochent aux plantes. Ils enlaidissent le paysage. C'est une pollution visuelle. Les matières plastiques n'étant pas biodégradables, elles restent dans l'environnement et prennent des années à se décomposer si elles ne sont pas traitées (valorisées).

Certains produits de combustion sont toxiques pour l'homme, d'autres peuvent jouer un rôle dans des pollutions de l'atmosphère comme les pluies acides.

## V. Généralités sur le Sol

### V.1 Définition

Couche superficielle, meuble, de la croûte terrestre d'épaisseur variable, qui résulte de l'altération des roches sous-jacentes (roche-mère) et de la dégradation des matières organiques, sous l'influence d'agents biologiques (végétation, faune du sol, etc.), chimiques et physiques (précipitations, variations de température, etc.) [25].



*Figure 8 : Les étapes de la formation du Sol*

Le sol est un milieu poreux et complexe, il constitué de trois phases :

- Phase solide : éléments minéraux et organiques

- Phase liquide : eau du sol
- Phase gazeuse : air du sol

Le sol abrite une multitude d'organismes qui jouent un rôle très important pour l'environnement.

## V.2 Dégradation chimique dans le Sol

Les polymères sont des macromolécules qui, sous l'influence d'un certain nombre de paramètres, peuvent changer d'apparence, de couleur, de forme, de poids moléculaire, ce qui entraîne une altération de leurs propriétés physico-mécaniques.

Les mécanismes de dégradation des polymères peuvent être de plusieurs ordres suivant les facteurs qui les initient :

- La dégradation chimique (par hydrolyse ou oxydation).
- La photo dégradation (action des UV et des radicaux libres).
- La dégradation thermique (action des radicaux libres et de la chaleur).
- La dégradation mécanique (cisaillement et coupure des chaînes par exemple le broyage).
- La biodégradation qui consiste à laisser se dégrader par l'action de micro-organismes.

La **dégradation chimique** qui consiste en une hydrolyse ou une oxydation constitue le principal mécanisme mis en jeu lors de la dégradation de polymères.

L'**oxydation** est généralement provoquée par le rayonnement UV (qui produit des radicaux) subi par le matériau lors d'une exposition plus ou moins prolongée à la lumière du soleil.

L'**hydrolyse** quant à elle peut être d'origine chimique ou enzymatique par les exoenzymes libérées par les micro-organismes du milieu. Les polyesters du fait de la présence des liaisons esters entre chaque monomère sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Les polyoléfines ne semblent pas être sensibles à ce type de réaction mais les sous-produits de réaction résultant d'une exposition plus ou moins longue à un rayonnement UV pourraient être minéralisés dans une faible mesure [26].



### V.2.1 Hydrolyse Enzymatique

Il existe de très nombreux micro-organismes produisant les enzymes susceptibles d'hydrolyser des polyesters dans le sol, le compost ou d'autres milieux aquatiques. Certains micro-organismes produisent naturellement les enzymes hydrolysant le Poly ( $\beta$ -hydroxyalcanoates), car c'est un polymère qu'ils accumulent naturellement comme réserve de carbone dans certaines conditions nutritives. Cependant il a été mis en évidence divers types d'enzymes pouvant hydrolyser le PLA ou d'autres copolyesters comme le Poly (butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA). Certaines enzymes seraient également capables de dégrader les sous-produits de dégradation de polyéthylène sensible aux peroxydations abiotiques après que celui-ci ait subi un vieillissement accélère [26].

L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de deux manières différentes. Dans le premier cas des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible, cela se traduit par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel.

Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères, la masse molaire moyenne du polymère n'en est que très peu affectée alors que l'on peut observer une perte de masse globale.

Ces premières ruptures de chaînes sont réalisées par des enzymes extracellulaires car les longues chaînes carbonées de polyesters ne sont pas solubles et trop importantes pour pénétrer dans la cellule. Ce ne sont que les sous-produits d'hydrolyse (enzymatique ou chimique) de tailles plus réduites et solubles qui sont incorporés dans la cellule pour être minéralisés sous forme de CO<sub>2</sub> (ou de méthane en absence d'oxygène) ou incorporés dans de la nouvelle biomasse [27].

### V.2.2 Hydrolyse Chimique

L'hydrolyse de manière générale est caractérisée par l'équation bilan suivante :



L'action de l'eau sur le polyester (en milieu basique) va entraîner des scissions aléatoires au niveau de la fonction ester de la chaîne hydrocarbonée, en produisant des groupements carboxyliques qui eux-mêmes agiront comme catalyseurs de la réaction. Ce phénomène dénommé autocatalyse a été mis en évidence par Li [26].

L'hydrolyse acide se fera préférentiellement en fin de chaîne. Dans le cas du PLA (et des poly ( $\alpha$ -esters) de manière générale, le mécanisme d'hydrolyse a été identifié et est clairement désigné comme une étape prépondérante de la dégradation. Le pourcentage de rupture de liaison esters déterminé par FTIR étant peu différent en présence ou en absence de micro-organismes.

L'hydrolyse libère des oligomères de plus petites tailles qui peuvent catalyser l'hydrolyse et migrer dans le milieu extérieur où ils pourront à leur tour être dégradés par les microorganismes [26].

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

## VI. Matériels et Méthodes

### VI.1 Matériaux utilisés

Nous avons utilisé trois formulations PEbd/PLA/Fibre de jute (20/80/0 ; 20/80/10 ; 20/80/40).L'évolution de la perte de masse dans le sol a été suivie en fonction du temps.

Des éprouvettes du matériau élaboré aux dimensions : (15 × 10 ×5) mm<sup>3</sup> avec une masse allant de 0,3 à 0,5g ont été utilisées.

### VI.2 Vieillessement dans le sol

Le sol choisi est un sol de la décharge d'OULED FAYET (ouest d'Alger).Il a été séché à l'air libre pendant 48h, puis passé au tamis de 2mm.

12 échantillons de chaque formulation ont été enfouis, la masse de sol est de 5 Kg.

Le vieillissement s'est effectué sur une durée de 1 mois, à température ambiante, avec un arrosage toutes les semaines avec une eau de forage.

### VI.3 Appareillages et méthodes d'analyse

Les échantillons sont pesés avant enfouissement dans le sol afin de noter la masse moyenne initiale ( $m_0$ ). Après le prélèvement, les échantillons sont essuyés, puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h, ensuite ils sont pesés pour avoir la masse moyenne ( $m_t$ ).

La perte de masse est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

$\Delta m$  : la perte de masse en grammes.

$m_0$  : la masse initiale de l'éprouvette avant enfouissement dans le sol.

$m_t$  : la masse de l'éprouvette prélevée au temps t.

#### VI.3.1 Evolution du pH

Le pH du sol est déterminé à l'aide d'un pH-mètre selon la norme (NF X 31 103). 50mL d'eau distillée sont mélangés à 5g d'échantillon de sol avec une agitation de 30mn. La lecture du pH est ensuite effectuée.

#### VI.3.2 Evolution de l'humidité du sol

L'humidité a été déterminée selon la norme (NF ISO 11465), le principe repose sur un séchage à l'étuve à 105°C d'une masse connue d'un échantillon de sol jusqu'à une

masse constante. L'humidité exprimée en pourcentage est égale à :

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

$m_0$  : masse de la prise d'essai avant séchage (g) ;

$m_1$  : masse de la prise d'essai après séchage (g) ;

H : taux d'humidité (%) (kg eau/ kg de matière humide).

### **VI.3.3 Analyse du sol**

Selon la norme (NF X 31 071), l'échantillon de sol d'une masse donnée est introduit dans une étuve pendant une heure à la température de 105°C puis dans un four à 550°C pendant vingt minutes. La matière organique est déterminée comme suit :

$$MO = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \dots$$

$m_0$  : masse de la prise d'essai avant séchage (g) ;

$m_1$  : masse de la prise d'essai après séchage à l'étuve (g) ;

$m_2$  : masse de la prise d'essai après calcination (g) ;

MO : taux de la matière organique (%) (kg de MO/ kg solide).

L'analyse du taux de carbone et de l'azote du sol a été réalisée à l'Ecole National Supérieure d'Agronomie (ENSA), selon la norme (NF X 31 071).

### **III.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence ou l'absence d'une liaison particulière.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- Vibrations de valence ou d'élongation ;
- Vibrations de déformation angulaire.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR [26].

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les

modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [26].

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Thermo-Nicolet « Nexus » 670; les mesures sont effectuées avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et 32 balayages. Le logiciel ESSENTIAL FTIR est utilisé pour les traitements des spectres (correction de ligne de base, normalisation,..) et les déconvolutions.

Pour l'analyse spectrale infrarouge, nous avons préparé des films

On fait fondre d'abord l'échantillon (PEbd/PLA/jute (20/80/0),(20/80/10)) dans du p-xylène sous agitation pendant 1h, puis on ajoute le THF. On étale le mélange obtenu sur des verres de montre qu'on laissera quelques minutes à l'air libre pour sécher.

## VII. Résultats et Discussions

### VII.1 Caractéristiques du sol

Le taux de la matière organique est de l'ordre de 10,05%.

Les teneurs en carbone et azote sont les suivantes :

- Carbone (C) : 25,6 ‰
- Azote (N) : 2,06 ‰

Le rapport C/N est égal à 12,427. Il est considéré comme suffisant. Le sol de la décharge riche en matière organique (C).

L'évolution du pH du sol avant et après l'enfouissement est indiquée dans le tableau 2.

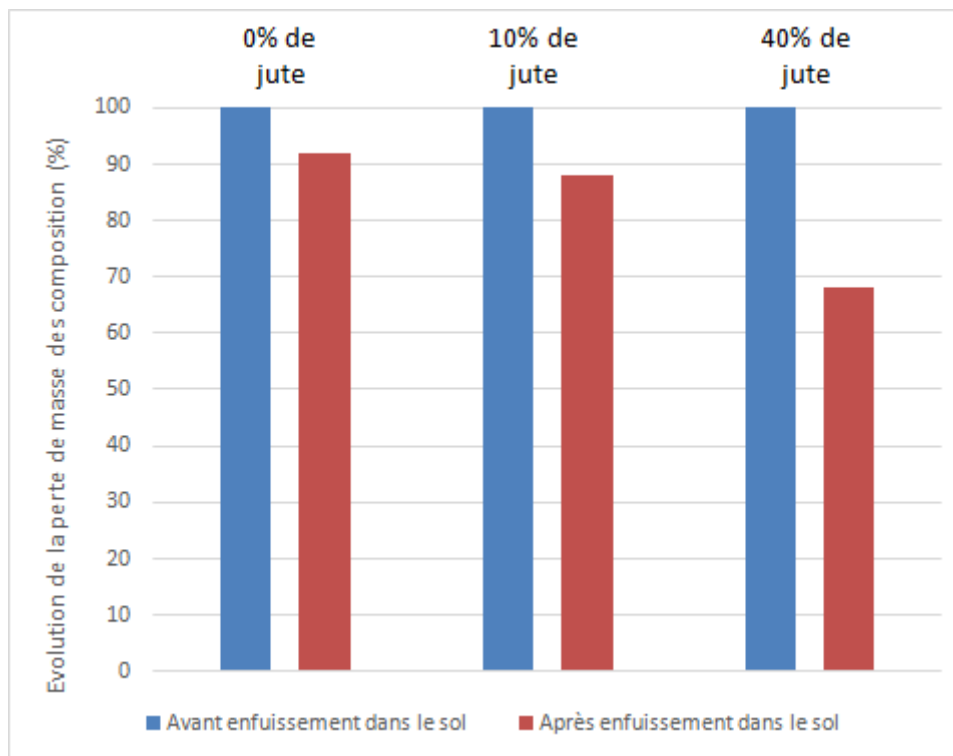
*Tableau 2 : Evolution du pH de sol*

pH de sol avant l'enfouissement	pH de sol après l'enfouissement
8,64	8,66

L'humidité du sol est contrôlée chaque semaine par un arrosage à l'eau de forage et elle varie de 20 à 30%.

### VII.2 Evolution de masse dans le sol

Nous avons utilisé trois formulations PEbd/PLA/Fibre de jute (20/80/0 ; 20/80/10 ; 20/80/40) notées (0% ; 10% ; 40%) respectivement par rapport au jute. L'évolution de la perte de masse dans le sol a été suivie en fonction du temps.



*Figure 9 : Evolution de masse lors de la dégradation de chaque composite*

Le graphe ci-dessus, montre les résultats obtenus avec les formulations (20/80/0 ; 20/80/10 ; 20/80/40). Nous constatons que la perte de masse en fonction du temps diminue avec l'augmentation du % de jute de 0% à 40%.

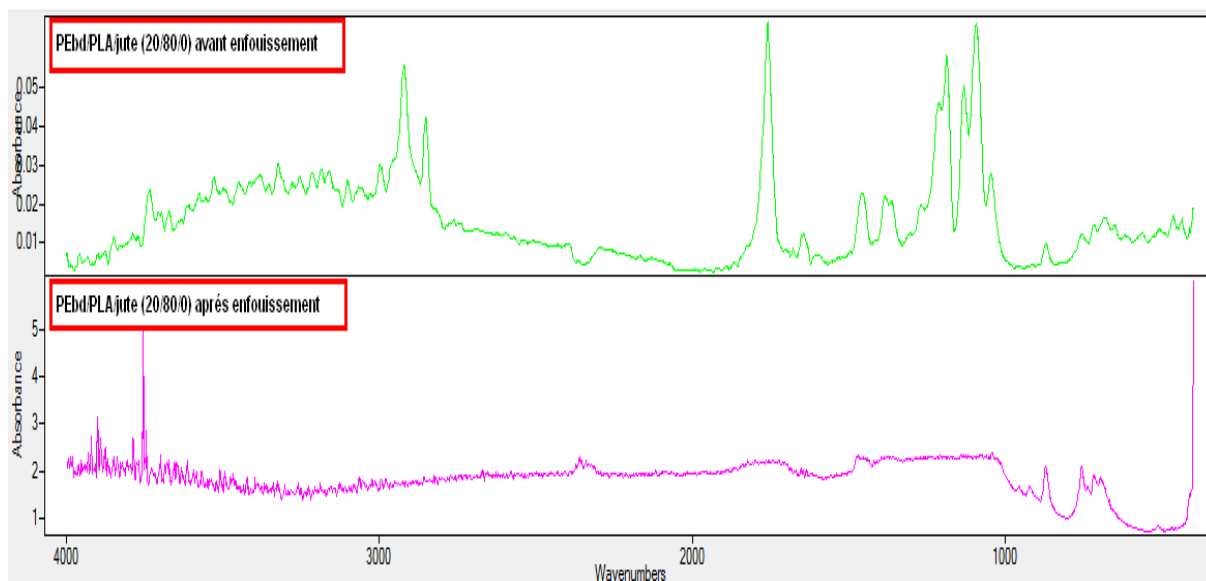
L'étude de l'évolution de la masse dans le sol a montré que la formule avec 40% de jute donne de meilleurs résultats ; la perte de masse a été de l'ordre de 32 % en 1 mois lors de l'enfouissement dans le sol. Cependant, l'échantillon PEbd/PLA/Fibre de jute (20/80/0), n'a donné que 5 % de perte de masse.

## VII.3 Analyse des échantillons enfouis dans le sol par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

### VII.3.1 Echantillon PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/0)

Les spectres IR des échantillons enfouis dans le sol ont regroupés dans les figures

- PEbd/PLA /jute (20/80/0) avant l'enfouissement (témoin) ;
- PEbd/PLA /jute (20/80/0) après l'enfouissement pendant 30 jours.



*Figure 10 : Spectres IR du mélange PEbd/PLA/jute (20/80/0) enfouis dans le sol*

Disparition de la bande  $2919\text{ cm}^{-1}$  indiquant une fragmentation de la liaison C-H.

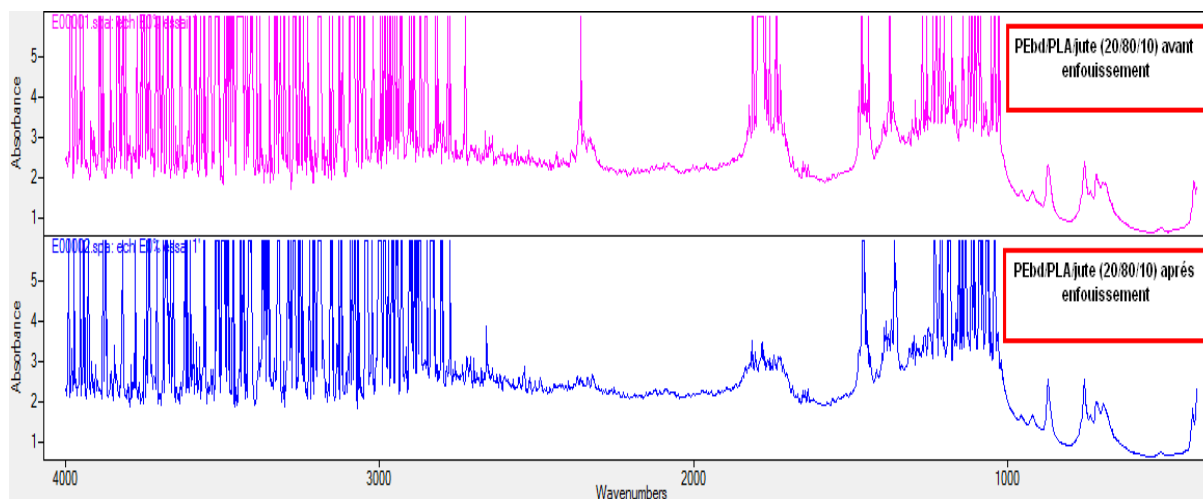
Disparition de la bande à  $1755\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C=O et l'apparition de la bande à  $3760\text{ cm}^{-1}$  (OH) indiquant ainsi la rupture de la liaison acide (COOH) de l'acide polylactique.

### VII.3.2 Echantillon PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/10)

Les spectres IR des échantillons enfouis dans le sol ont regroupés dans les figures

- PEbd/PLA /jute (20/80/10) avant l'enfouissement ;
- PEbd/PLA /jute (20/80/10) après l'enfouissement pendant 30 jours.





*Figure 11 : Spectres IR du mélange PEbd/PLA/jute (20/80/10) enfouis dans le sol*

Disparition de l'intensité de la bande  $2730\text{ cm}^{-1}$  indiquant une élongation de la liaison C-H.

Disparition de l'intensité de la bande  $1730\text{ cm}^{-1}$  indiquant une élongation de la liaison C=O cette bande est correspondante au xylane (hémicellulose).

#### IV.4 Evolution de la densité de matériau dans le sol

*Tableau 3 : densités de chaque échantillon avant et après l'enfouissement dans le sol*

Composite (PLA/PEbd/jute) (20/80/ ) les nombres sont par rapport au fibre de jute	Densité avant l'enfouissement dans le sol	Densité après l'enfouissement dans le sol pendant 1 mois
0	1,1	1,2
10	1,20	1,18
40	1,28	1,17

Le tableau 3 montre que la densité diminue avec l'augmentation du % de jute. Le jute est une fibre biodégradable qui se fragmente et permet ainsi la détérioration du matériau composite.

## **Conclusion**

Les résultats obtenus permettent de porter les conclusions suivantes :

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de PEbd/PLA/Fibre de jute ont été considérées. Différentes compositions (20/80/0, 20/80/10, 20/80/40) ont été testées.

L'analyse du sol a montré qu'il appartient au type de sol argileux-sableux. Avec un pH basique, une humidité de 20-30%, et un rapport C/N=12,427 ce qui signifie une bonne activité biologique dans le sol.

La biodégradation du matériau composite dans le sol dépend du % de fibre de jute végétale. L'échantillon à 40 % de jute à présenter la perte de masse la plus importante de l'ordre de 32 %.

Les résultats de la biodégradation ont été confirmés par l'analyse spectroscopique infrarouge.

## Références Bibliographiques

1. J.L. Billoët, 'Introduction aux matériaux composites à hautes performances', Edition Broché, 1993.
2. A. Giocosa. 'Les composites dans l'industrie automobile'. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, no. AM5600.
3. J. Bréard, 'Matériaux composites à matrice polymère, modélisation numérique de la phase de remplissage du procédé R.T.M. et détermination expérimentale de la perméabilité d'un renfort fibreux', 1997.
4. G. Chrétien, 'Matériaux composites', Edition Technique et Documentation (Lavoisier), ISBN 2 85206 325 5, 1986.
5. P. Olesen. 'Perspectives on the performance of natural plant fibres'. The Royal Veterinary and Agricultural University, 1999.
6. C. Price. 'Fiber vegetable Comprehensive polymer science', 1989.
7. Intégration agriculture-aquaculture. Principes de base et exemples par FAO 2003. ISBN : 92-5-204599-6.
8. D. GITIP. 'Les matériaux composites, Dynamisme et innovation'. Rapport technique, 2002.
9. L. Caramaro. 'Fibres et fils à usage technique'. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, no. AM 5118.
10. F. Berbain, A. Chevalier & C. Choudin. 'Mise en œuvre des composites : Méthodes et Matériels'. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et Composites, 1997.
11. S. Vacher. 'Capteurs à fibres optiques pour le contrôle de l'élaboration et la caractérisation mécanique des matériaux composites', 2004.
12. M. Chatain. 'Matériaux composites : présentation générale'. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, no. AM 5000, 2001.
13. Z. Ahmed & S. Nizam, 'Jute - Microbiological and Biochemical Research, Plant Tissue Cult. & Biotech'. 2008.
14. J. Fortin. 'Les plantes: comprendre la diversité du monde végétal'. 2005.
15. P. Fao. 'Perspectives a moyen terme des produits agricoles: projections a l'horizon, 2005.
16. M. Harwoko, & T. Gries, 'Polylactide fibers (PLA). Chemical Fibers International, 2003.

17. J. Lunt, & L. Bone, 'properties and Dyeability of fibers and Fabrics Produced from polylactide (PLA) Polymers', 2001.
18. D. Garlotta. 'Littérature review of poly (lactic acide)'. Journal of Polymers and the environment, 2001.
19. D. Wyart, D. 'Les polymères biodégradables', techniques de l'ingénieur, 2007.
20. H. RABETAFIKA, 'Biotechnol Agron'. Soc, 2006
21. N. Schultz, 'Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEhd et PEbd', 2000.
22. L. Douminge, 'Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolet ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence', 2010.
23. A. BOUDENNE, "Etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère," 2003
24. L. Berreur, & S. Nösperger, "L'industrie française des matériaux Composites," 2002.
25. A. DEME, 'Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés.
26. S. Rashkov, & M. Vert, 'Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of PLA/PEO/PLA Triblock Copolymers with Long Poly (l-lactic acid) Blocks, Macromolecules', 1996.
27. B. Hilaire. 'Matériaux polymères biodégradables et applications ; Note de Synthèse II', 2006.

